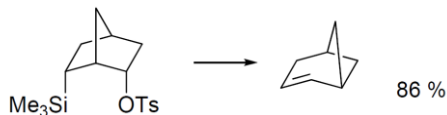
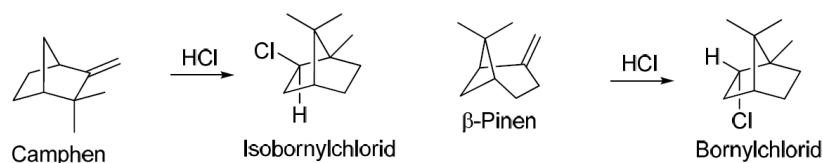


Übung 3

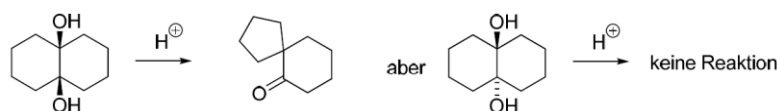
1. **Umlagerungen** am Norbornylkation: Erklären Sie die nachfolgende Umlagerung. Was ist das Erstaunliche daran?



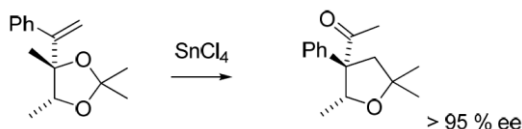
2. **Umlagerungen** am Norbornylkation: Erklären Sie die stereospezifische Bildung von Isobornylchlorid bzw. Bornylchlorid ausgehend von Camphen und β -Pinen.



3. Erklären Sie das unterschiedliche Reaktionsverhalten der beiden diastereomeren Diole in der **Pinakolumlagerung**.



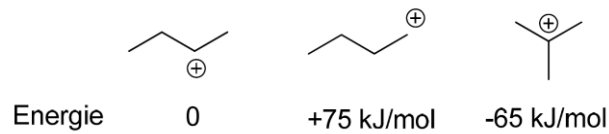
4. Erklären Sie die nachfolgend gezeigte Reaktion (L. Overmann et al., *JACS* **2000**, 122, 8672; *Org.Lett.* **2001**, 3, 1225): Es handelt sich um eine weitere Anwendung der Prins-Reaktion, nämlich um die **Prins-Pinacol Synthese** von Acyltetrahydrofuranen aus Acetalen von Allyldiolen, welche hoch stereoselektiv verläuft.



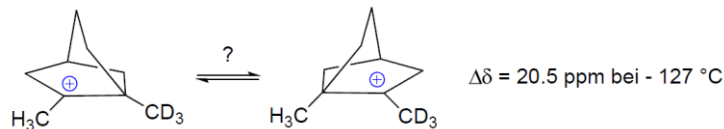
- Wie synthetisiert die Natur **Steroide** aus Terpenvorläufern? Vervollständigen Sie die Biosynthese vom Lanosterol aus Squalenepoxid.
- Synthetisieren Sie durch **Polyen-Cyclisierung** einen Vorläufer des Progesterons.
- Stellt man das 2-Butylkation in supersauren Lösungen her, so beobachtet man im NMR-Spektrum schnelle **Umlagerungsprozesse**. Interpretieren Sie die folgenden Informationen im Hinblick auf die möglichen Umlagerungen und die beteiligten Intermediate bzw. ÜZ.
 - Auch bei sehr tiefen Temperaturen entspricht das NMR-Spektrum einer symmetrischen Spezies, $E_a < 6 \text{ kcal/mol}$.
 - Zwischen -100°C und -40°C werden alle H-Atome mit $E_a = 7.4 \text{ kcal/mol}$ vertauscht.

- Oberhalb von $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ lagert das Kation irreversibel in das tert-Butylkation um ($E_a = 17.9\text{ kcal/mol}$)

Zusatzinformationen: relative Energien einiger möglicher Strukturen für C_4H_7^+ :



8. Im Tieftemperatur- ^{13}C -NMR-Spektrum des nachfolgend gezeigten Carbeniumions beobachtet man getrennte Signalsätze für die C-Atome der beiden Methylgruppen mit einer Aufspaltung von $\Delta\delta = 20.5\text{ ppm}$. Spricht dies für ein klassisches oder **nichtklassisches Ion**? Falls es sich um ein Gleichgewicht handelt, auf welcher Seite liegt es und berechnen Sie die Gleichgewichtszusammensetzung. (Hinweis: Zwischen einem quaternären C-Atom und dem positiv geladenen C-Atom eines tert-Kations beobachtet man eine Verschiebungsdifferenz von etwa 200 ppm)



9. Verwenden Sie die gezielte Monodeuterierung zur **Isotopen-Störungsmethode**, und beweisen Sie, daß das Cyclopentylcarbeniumion durch ein schnelles Gleichgewicht klassischer Carbeniumionen zu beschreiben ist. Wo müßten Sie das Deuterium einführen? Die chemische Verschiebung der Methylengruppen a und b zum Carbeniumion sei 5.0 ppm und 2.0 ppm.