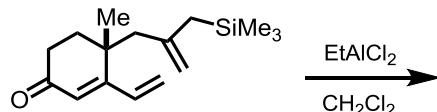
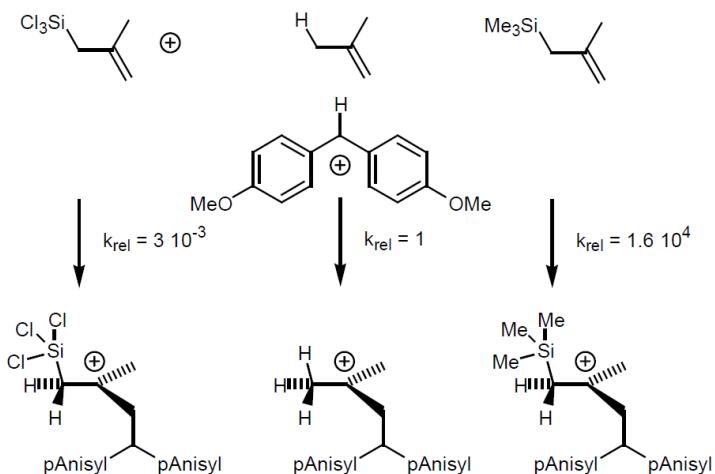


Übung 2

1. Welche spektroskopischen Größen im ^{13}C -NMR-Spektrum charakterisieren ein **klassisches Carbeniumion**? Womit hängen Sie physikalisch zusammen? Nennen Sie typische Größen für das t-Butylkation, das Benzylkation und das Tropyliumkation.
2. Welche **Effekte** stabilisieren Carbeniumionen? Zeigen Sie dabei schematisch den fast stufenlosen Übergang vom klassischen Carbeniumion zum verbrückten nichtklassischen Carboniumion.
3. **Donoratome**: Wie ändern sich Reaktivität und Stabilität beim Übergang vom **Oxonium**- über **Iminium**- zum **Halogenonium-Ion**? Welchen Hinweis geben HOMO, LUMO und Orbitalkoeffizienten?
4. **Donoratome**: Was ist die **Prins-Reaktion** bzw. Prins-Cyclisierung? Wo findet sich hier ein stabilisiertes Carbeniumion? Vervollständigen Sie das Syntheseschema zum (-)-Centrolobin (umseitig).
5. Stellen Sie mit Supersäure aus Adamantylbromid das entsprechende Kation her. Erläutern Sie die exzellenten Voraussetzungen für hochwirksame Carbeniumstabilisierung über **Hyperkonjugation**. An welchen spektroskopischen Parametern kann man das nachweisen?
6. **β -Effekt** von Si: Geben Sie das Produkt der nachfolgend gezeigten Umsetzung an. Tipp: Dahinter verbirgt sich eine Sakurai-Reaktion; sie wird hier zur Herstellung des AB-Ringsystems von Steroiden ausgenutzt:



7. **β -Effekt** von Si: Erklären Sie die Geschwindigkeitsunterschiede.



Totalsynthese von Centrolobin als Beispiel einer Prins-Cyclisierung:

