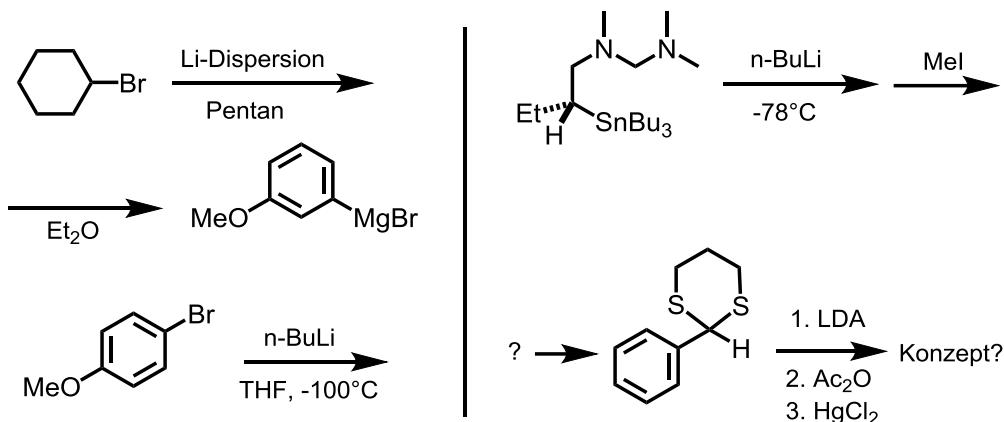
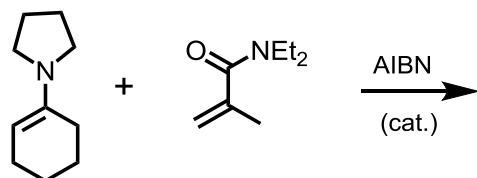


Probeklausur

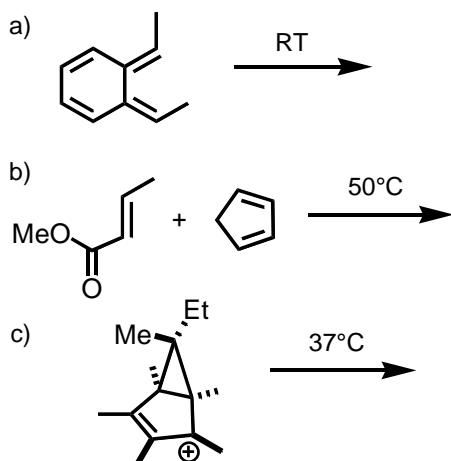
- Stellen Sie aus Adamantanol das Adamantylkation her (Reaktionsgleichung). Durch welchen Effekt wird es stabilisiert, und an welchen messbaren Größen kann man das ablesen? (10 Punkte)
- Vervollständigen Sie die folgenden Carbanion-Synthesen: Welches generelle Verfahren liegt jeweils vor? Zeigen Sie die Mechanismen. (20 Punkte)



- Zeigen Sie den Mechanismus der folgenden Polymerisation. Stellen Sie anschließend die beiden Kettenfortpflanzungsreaktionen mit Hilfe von Grenzorbitalen dar. (15 Punkte)

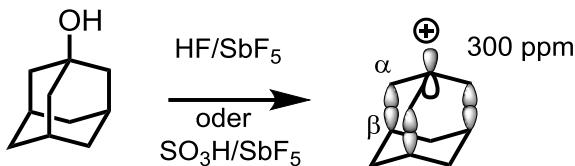


- Lösen Sie folgende Reaktionsgleichungen mit Hilfe der Woodward-Hoffmann-Regeln. Verwenden Sie für a) die Korrelation der Orbitalsymmetrien, für b) die HOMO/LUMO-Methode und für c) den Weg über einen aromatischen Übergangszustand. (35 Punkte)

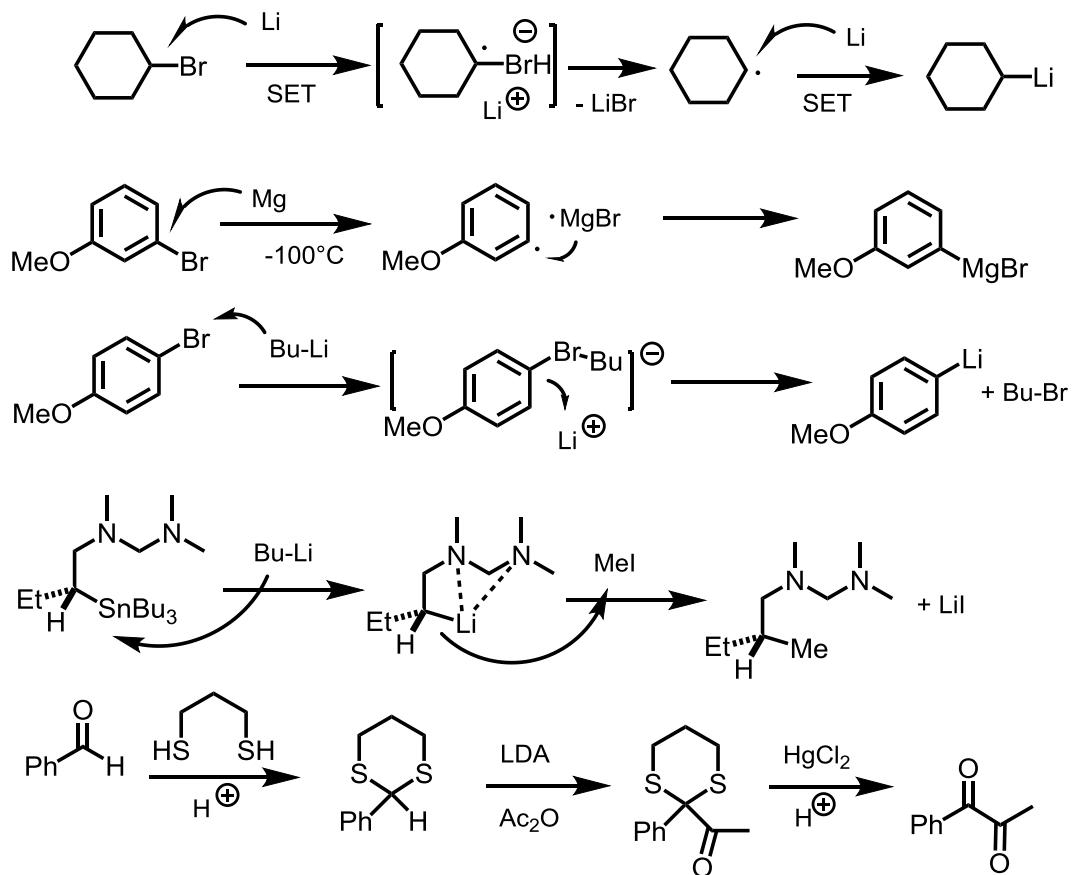


Lösungen

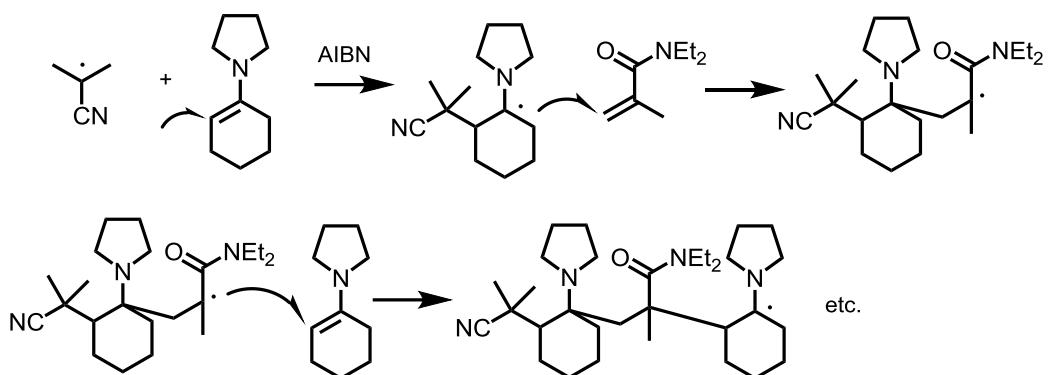
1. Herstellung des Adamantylkations aus Adamantol mit Supersäuren. Stabilisierung des Adamantylkations durch 3-fache Hyperkonjugation, sichtbar an ^1H -NMR-Verschiebungen (^{13}C -NMR: 300 ppm) und an Bindungslängen (X-ray: C $^+$ - α kurz, α - β lang).



2. a) Halogen-Metallaustausch (Direktmetallierung); b) dito; c) Halogen-metallaustausch über At-Komplex; d) Metall-Metall-Austausch: Retention durch Chelatisierung kein Durchschwingen am C * -Li; e) Deprotonierung einer CH-acider Verbindung: Konzept der Umpolung (Corey-Seebach).



3. Streng alternierende Copolymerisation über elektrophile und nucleophile Radikale: Kettenstart durch Angriff des elektronenarmen Isobutyronitril-Radikals am Enamin; danach Angriff des gebildeten elektronenreichen Radikals am elektronenarmen Methacrylamid, gefolgt von Angriff des nun gebildeten elektrophilen Radikals am Enamin etc. Fortpflanzung 1 durch SOMO/LUMO-Wechselwirkung; Fortpflanzungsschritt 2 durch SOMO/HOMO-Wechselwirkung.



3. a) conrotatorischer Dien-Ringschluss zum *cis*-Dimethylbenzocyclobuten-Produkt; b) HOMO Dien mit LUMO Dienophil, endo-Produkt; c) entartete 4π-elektrozyklische 1,4-C-Wanderung unter Inversion. Methylgruppe bleibt stets über dem π-System.

