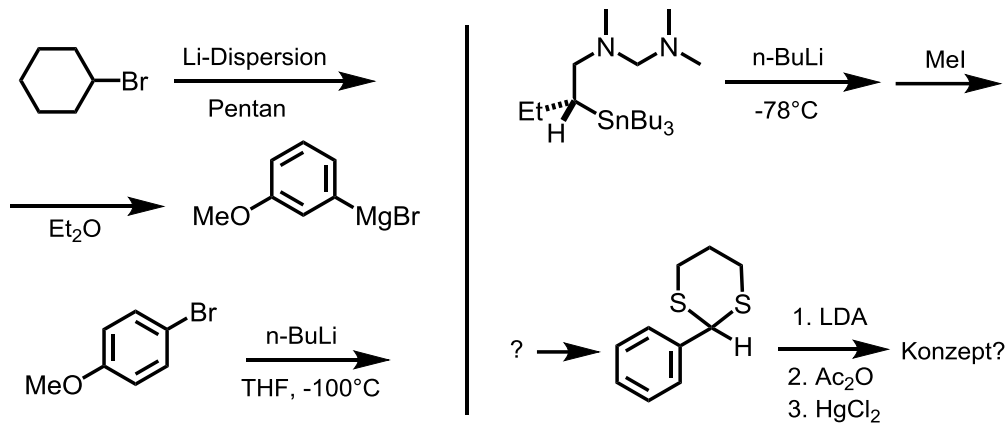
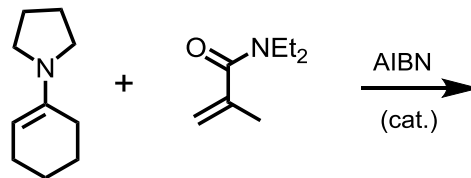


Probeklausur

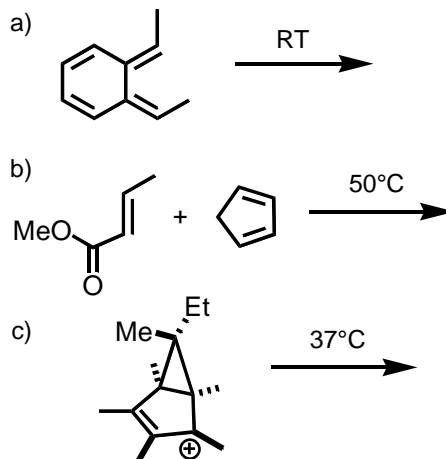
1. Stellen Sie aus Adamantanol das Adamantylkation her (Reaktionsgleichung). Durch welchen Effekt wird es stabilisiert, und an welchen messbaren Größen kann man das ablesen? (10 Punkte)
2. Vervollständigen Sie die folgenden Carbanion-Synthesen: Welches generelle Verfahren liegt jeweils vor? Zeigen Sie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



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

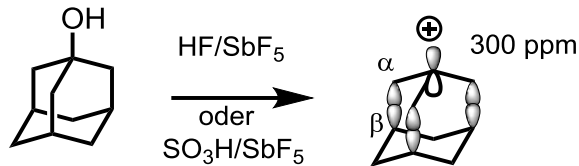


4. Lösen Sie folgende Reaktionsgleichungen mit Hilfe der Woodward-Hoffmann-Regeln. Verwenden Sie für a) die Korrelation der Orbitalsymmetrien, für b) die HOMO/LUMO-Methode und für c) den Weg über einen aromatischen Übergangszustand. (35 Punkte)

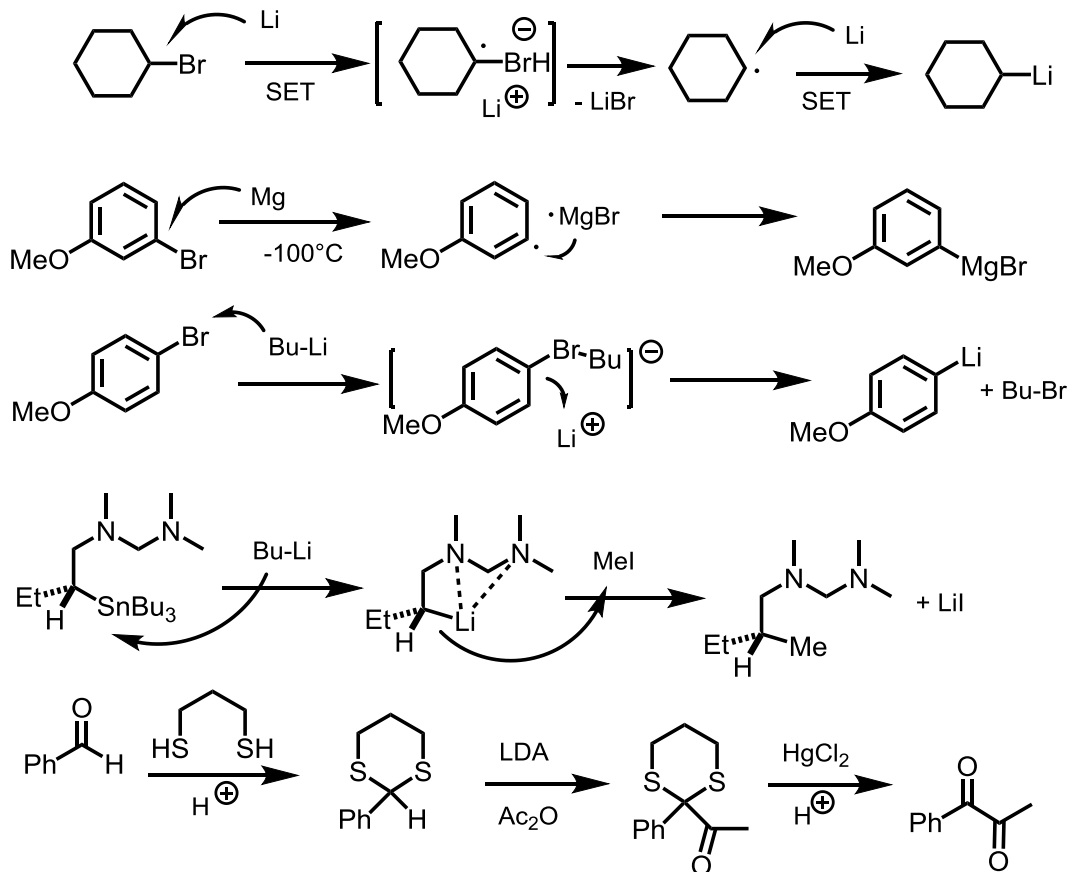


Lösungen

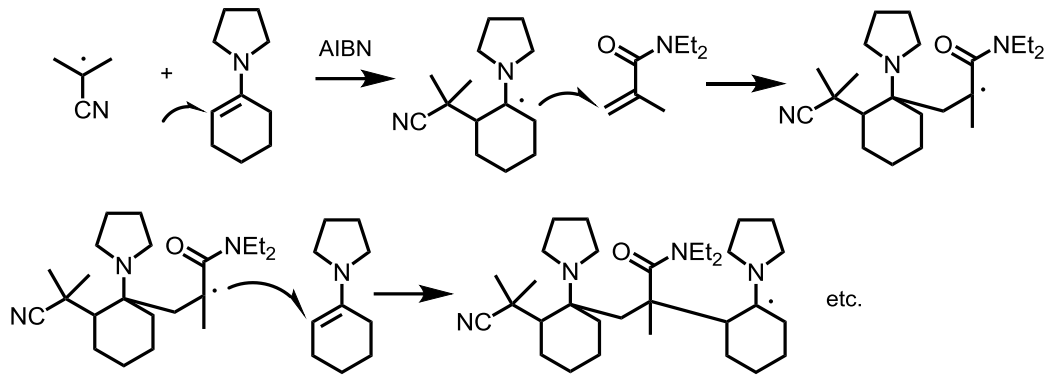
1. Herstellung des Adamantylkations aus Adamantol mit Supersäuren. Stabilisierung des Adamantylkations durch 3-fache Hyperkonjugation, sichtbar an $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen ($^{13}\text{C-NMR}$: 300 ppm) und an Bindungslängen (X-ray: $\text{C}^+-\alpha$ kurz, $\alpha-\beta$ lang).



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.

