

1.) MO-Theorie

- a) Beschreiben Sie kurz die Grundzüge der MO-Theorie
- b) Was versteht man unter Coulomb-, Resonanz- und Überlappungsintegral?
- c) Wie lauten die Definitionen für π -Bindungsordnung, π -Ladungsdichte und freie Valenz?
- d) Skizzieren Sie die lokalisierten Gruppenorbitale σ , σ^* , π und π^* einer CH_2 -Gruppe.

3 P

2.) Elektrocyclische Reaktionen

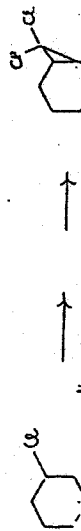
- a) Diskutieren Sie anhand der Grenzorbitale den Ringschluss bei (E)-2,4-Hexadien
- b) bei photochemischer Reaktionsführung
- c) bei thermischer Reaktionsführung
- d) Welche elektrocyclischen Reaktionen sind bei 1,3,5-Cyclo-octatrien-Systemen möglich?

P

3.) Synthese

Wie würden Sie folgende mehrstufigen Synthesen durchführen?

a)



b)



c)



(Ableitung: Retrosynthese-Konzept beginnend mit den Dreiring-Synthetons!)

4 P

4.) Umlagerungen

4 + 2 P

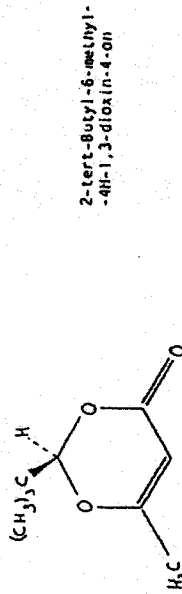
Formulieren Sie die Di- π -Methan-Umlagerung

- a) an 3,3-Dimethyl-1,1,5,5-tetraäthyl-1,4-pentadien
- b) an Barrelen
- c) Welche Reaktionsprodukte erwarten Sie bei der Belichtung von 1,1-Diphenyl-1,4-pentadien
Spiro[5,5]undeca-1,7-dien?
- d) Wovon müßte man ausgehen, um Bullvalen mit dieser Umlagerung herzustellen (Strukturformel und systematischer Name)?

5.) Stereochemie

10 P

Neben dem Mann des Jahres, dem Pferd des Jahres und anderen "Attributen" des Jahres gibt es seit einiger Zeit das "Regens des Jahres". 1987 erhielt D. Seebach an der ETH Zürich diesen Preis für folgende Verbindung



Diskutieren Sie

- a) die R,S-Nomenklatur am Chiralitätszentrum
- b) die Re/Si-Nomenklatur an den trigonalen Zentren
- c) den diastereoselektiven Angriff eines Alkylrestes R in 6-Stellung (unter den Bedingungen der Michaeladdition).
- d) Zeichnen Sie die bevorzugte (Sessel)Konformation des Produkts mit R = C_6H_5 und charakterisieren Sie das neue Chiralitätszentrum mit der R,S-Nomenklatur.

2
3
2
3