



Universidad de Chile
Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas
Departamento de Química Orgánica y
Fisicoquímica

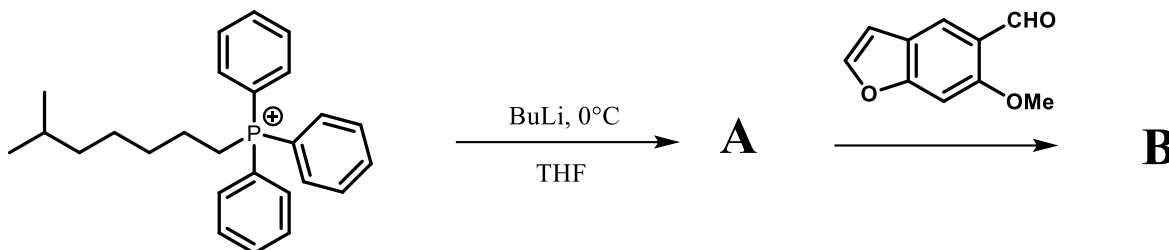


A₁ SÍNTESIS ORGÁNICA

Nombre: _____

Nota: _____

I. Analizando el siguiente esquema de reacción: (10 pts totales)

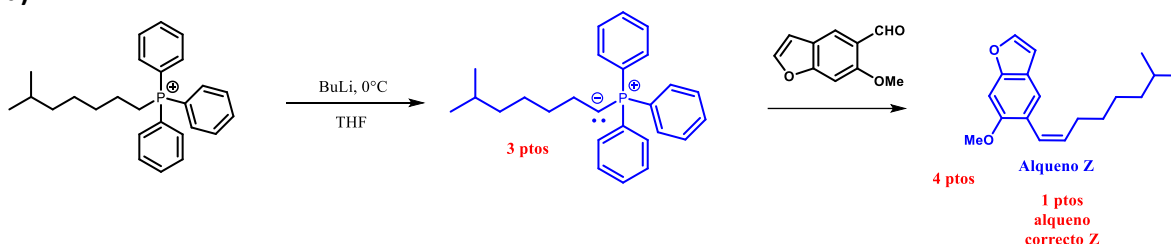


a) Defina las estructuras químicas de A y B. (8 pts)

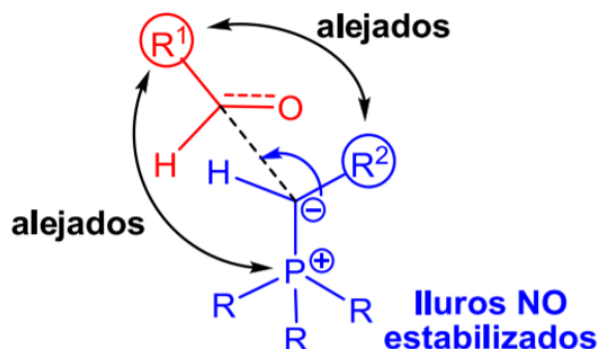
b) De una breve explicación del porqué de la estereoquímica obtenida en el producto B. (2 pts)

Desarrollo

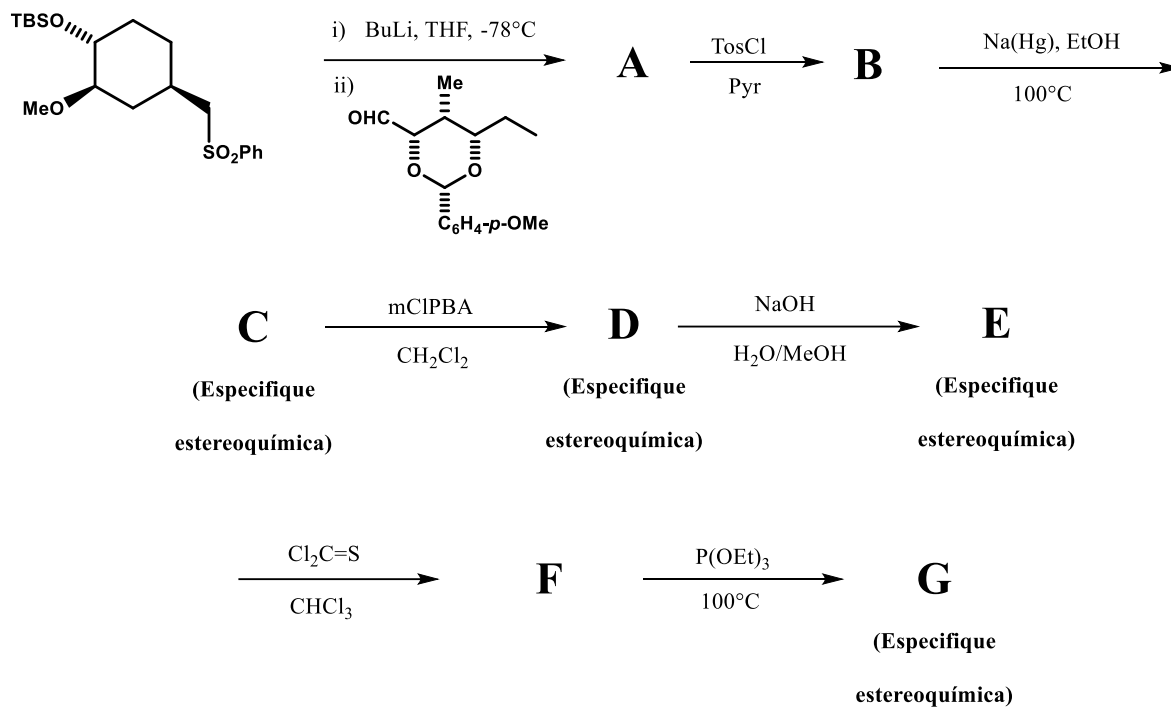
a)



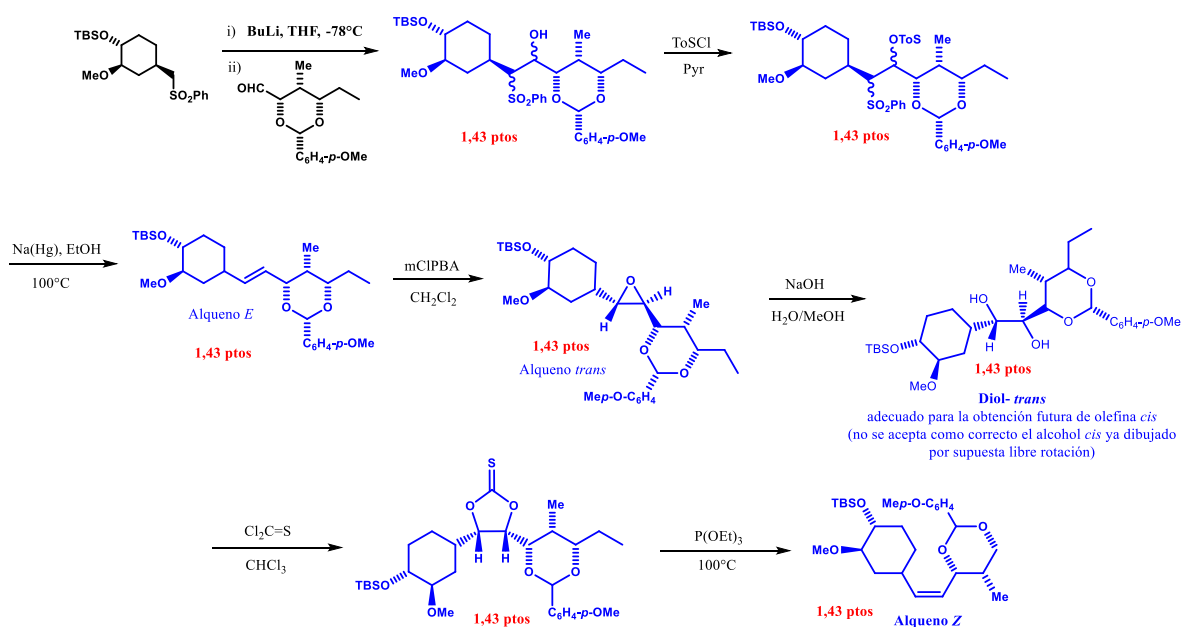
b) La estereoquímica del producto B corresponde a un alqueno Z. El predominio de la conformación Z se debe a que el iluro de fósforo empleado no se encuentra estabilizado por un grupo electroattractor, por tanto, se genera el *cis*-fosfetano irreversible, de acuerdo al estado de transición ortogonal que mantiene las menores interacciones estéricas y es anterior a la formación del *cis*-fosfetano. (2 pts)



II. Determine los intermediarios y el producto de reacción que se obtendría al tratar el reactivo adjunto bajo la ruta sintética planteada (10 ptos).



Desarrollo



CCOC(=O)CC(=O)Cl + $(\text{CH}_3)_2\text{CuLi}$ $\xrightarrow{\text{THF}}$ **A** $\xrightarrow[2) \text{ 2-bromo-4-(2-(4-methoxy-4-methyl-1,2,3,4-tetrahydropyridin-2-yl)-2-methyl-1,3-dithiolan-5-yl)-5-methyl-1,3,4-oxadiazole}]{1) 1 \text{ eq LDA, } -78^\circ\text{C, THF}}$ **B** $\xrightarrow[\text{reflux}]{\text{HCl}}$ **C** $\xrightarrow{\text{d}}$ CCOC(=O)C1CCC(CC1)OC + **E** $\xrightarrow[2) \text{ H}^+]{1) \text{ KMnO}_4/\text{acetone}}$ CCOC(=O)C1CCC(CC1)OC + **E** $\xrightarrow[\text{CaCO}_3/\text{CH}_3\text{CN}]{\text{HgCl}_2/\text{H}_2\text{O}}$ **F** $\xrightarrow[\text{EtOH}]{\text{NaBH}_4}$ **G** $\xrightarrow[\text{THF}]{\text{DCC, DMAP}}$ **H**

Reaction scheme for the synthesis of compound **H** (1,25 pts):

Starting material: Ethyl 3-chloro-2-oxopropionate + $(\text{CH}_3)_2\text{CuLi}$ (1.25 pts)

Reaction conditions: THF

Intermediate **A** (1,25 pts): Ethyl 3-oxopropionate

Reaction conditions: 1) 1 eq. LDA, -78°C , THF; 2) Bromide reagent

Intermediate **B** (1,25 pts): Ethyl 3-oxopropionate derivative

Reaction conditions: HCl, reflux

Intermediate **C** (1,25 pts): Ethyl 3-oxopropionate derivative

Reaction conditions: Zn(Hg)/HCl

Intermediate **D** (1,25 pts): Ethyl 3-oxopropionate derivative

Reaction conditions: 1) $\text{KMnO}_4/\text{acetone}$; 2) H^+

Intermediate **E** (1,25 pts): Ethyl 3-oxopropionate derivative

Reaction conditions: $\text{HgCl}_2/\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCO}_3/\text{CH}_3\text{CN}$

Intermediate **F** (1,25 pts): Ethyl 3-oxopropionate derivative

Reaction conditions: NaBH_4 , EtOH

Intermediate **G** (1,25 pts): Ethyl 3-oxopropionate derivative

Reaction conditions: DCC, DMAP, THF

Final product **H** (1,25 pts): Ethyl 3-oxopropionate derivative