

# Synthèse Asymétrique: Examen 2014

Cours	Synthèse Asymétrique
Professeur	Prof. Jérôme Waser
Assistante	Mr. Yifan Li
Date	25.06.2014
Candidat	
Numéro de place	
Numéro d'étudiant	
Note:	Total points:
Exercice 1:	Exercice 2:
Exercice 3:	Exercice 4:
Exercice 5:	

Informations générales (English translation on the back):

- L'examen commence à **8h15** par une période de **10 minutes de réflexion/contrôle, durant laquelle il n'est pas autorisé d'écrire** (avant 8h15, prière de ne pas ouvrir le dossier d'examen). Cet examen contient **5 exercices**. Veuillez contrôler que votre version est complète. La durée de l'examen est de **120 minutes** à partir du moment où le professeur donnera le signal de départ. Veuillez commencer par compléter et signer la première feuille.
- Chaque exercice a la même valeur de 10 points, 40 points au maximum correspondent au 6. Il est donc fortement conseillé d'essayer de collecter des points dans chaque exercice.
- **Aucune aide** extérieure n'est acceptée, **excepté un modèle moléculaire** en plastique.
- Pour chaque exercice, 4 feuilles A4 sont à disposition. Des feuilles supplémentaires peuvent être demandées si vraiment nécessaires.
- Pour chaque exercice, il est possible de répondre simultanément à plusieurs questions (typiquement mécanisme et stéréosélectivité), à condition que tous les éléments importants soient clairement expliqués. Cela représente cependant un plus grand risque d'imprécisions.
- Si vous considérez une partie de votre réponse comme incorrecte, **il est essentiel de la tracer clairement**, sinon elle sera considérée pour la note de l'exercice. Les réponses illisibles ne seront pas considérées. De même **les réponses données au crayon ne seront pas acceptées**.
- **Les réponses doivent être justifiées sous la forme de mots-clés et de dessins**. Des phrases complètes ne sont pas nécessaires.
- Lorsque plusieurs états de transition sont possibles, il est important de comparer les différentes possibilités, mais cela peut se faire sur un seul dessin si cela suffit pour une argumentation claire. Par contre, si une alternative importante n'est pas mentionnée, cela entraînera une perte de points.
- Les réponses en Anglais, Français ou Allemand sont acceptées.

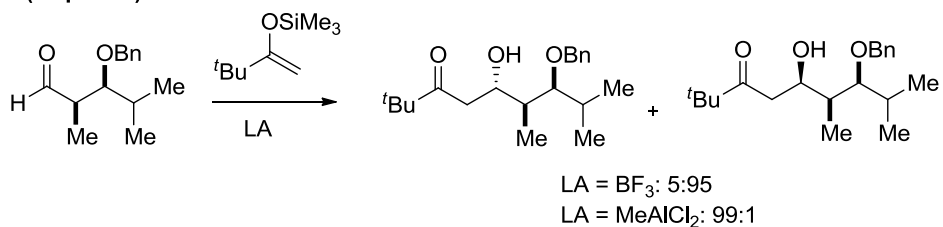
Date:  
Lausanne, le 25.06.2014

Signature

## General Information

- The exam begins at **8h15** with a **10 min thinking/controlling period** (please do not open the exam before 8h15). During this time, it is **not allowed to write**. This exam contains **5 exercises**. Please check if it is complete. The exam will then last **120 minutes** after the professor has indicated you can begin to write. Please start by completing and signing the first page.
- Each exercise has the same value of 10 points. 40 points are needed for the 6. It is consequently a good idea to try to collect points in all exercises.
- **No auxiliary help** is allowed, except plastic **molecular models**.
- For each exercise, four A4 pages are given. More can be asked if necessary.
- You can answer simultaneously to several questions (like mechanism and stereoselectivity), but it is essential that your answer remains clear, else you will lose points.
- If you find out that part of your answer is incorrect, please **cross/erase it clearly**, else it will be considered for the grade. Unreadable answer will be considered as incorrect. Also, **answer written with a pencil will not be accepted**.
- All answers have to be justified **both by drawings and key words**. Full sentences are not required.
- If several transition states are possible, it is important to compare the different possibilities, but you can do it on a single drawing as long as the argumentation can be easily followed. If you do not speak about an important possible alternative, you will lose points.
- It is possible to answer in French, English or German.

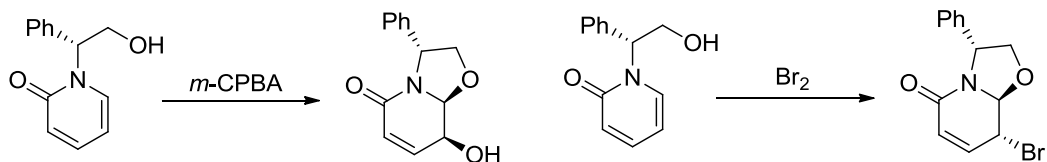
**Exercice 1 (10 points)**



a) Proposez un mécanisme détaillé pour cette réaction sans considération de stéréosélectivité. /Propose a detailed mechanism without consideration of stereoselectivity. (2 points)

b) Discutez les problèmes de stéréosélectivité en utilisant des modèles en 3 dimensions appropriés. Justifiez votre réponse en comparant les différentes possibilités pour les états de transition. Expliquez la différence de sélectivité observée en dépendance de l'acide de Lewis/Discuss the stereoselectivity using three-dimensional models. Justify your answer by comparing the different transition states. Rationalize the different selectivity observed in dependence of the acid of Lewis. (8 points)

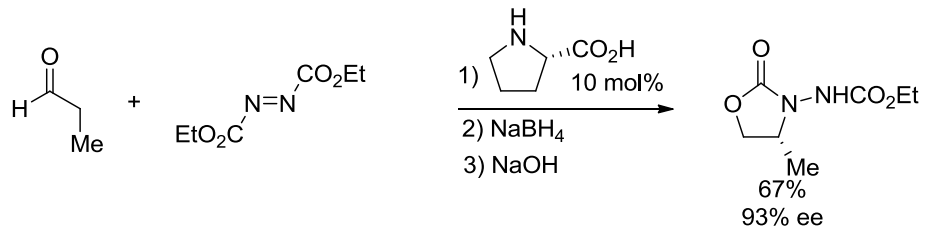
**Exercice 2 (10 points)**



a) Proposez un mécanisme détaillé pour ces réactions sans considération de stéréosélectivité. /Propose a detailed mechanism without consideration of stereoselectivity. (5 points)

b) Discutez les problèmes de stéréosélectivité en utilisant des modèles en 3 dimensions appropriés. Justifiez votre réponse en comparant les différentes possibilités pour les états de transition. Expliquez la différence de sélectivité observée en dépendance du réactif employé/Discuss the stereoselectivity using three-dimensional models. Justify your answer by comparing the different transition states. Rationalize the different selectivity observed in dependance of the used reagent. (5 points)

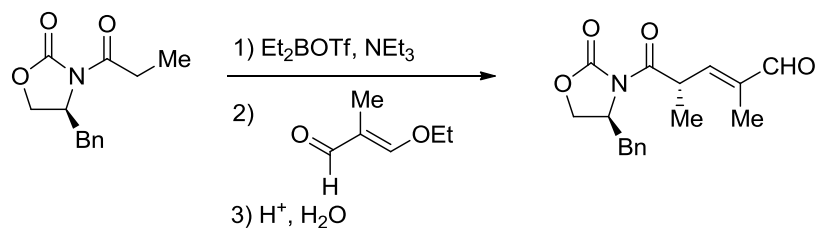
**Exercice 3 (10 points)**



a) Proposez un mécanisme détaillé pour cette réaction sans considération de stéréosélectivité. /Propose a detailed mechanism without consideration of stereoselectivity. (5 points)

b) Discutez les problèmes de stéréosélectivité en utilisant des modèles en 3 dimensions appropriés. /Discuss the stereoselectivity using three-dimensional models. (5 points)

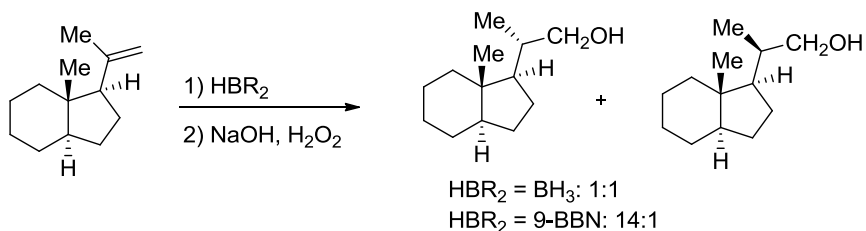
**Exercice 4 (10 points)**



a) Proposez un mécanisme détaillé pour cette réaction sans considération de stéréosélectivité. /Propose a detailed mechanism without consideration of stereoselectivity. (3 points)

b) Discutez les problèmes de stéréosélectivité en utilisant des modèles en 3 dimensions appropriés/Discuss the stereoselectivity using three-dimensional models. (7 points)

**Exercice 5 (10 points)**



a) Proposez un mécanisme détaillé pour cette réaction sans considération de stéréo- ou régiosélectivité. /Propose a detailed mechanism without consideration of stereo- or regio- selectivity. (3 points)

b) Discutez les problèmes de régiosélectivité et stéréosélectivité en utilisant des modèles en 3 dimensions appropriés. Justifiez votre réponse en comparant les différentes possibilités pour les états de transition. Expliquez la différence de sélectivité observée en dépendance du réactif/Discuss the regioselectivity and stereoselectivity using three-dimensional models. Justify your answer by comparing the different transition states. Rationalize the different selectivity observed in dependance of the reagent. (7 points)

## Synthèse Asymétrique: Examen 2014: solutions

Cours	Synthèse Asymétrique
Professeur	Prof. Jérôme Waser
Assistante	Mr. Yifan Li
Date	25.06.2014
Candidat	
Numéro de place	
Numéro d'étudiant	
Note:	Total points:
Exercice 1:	Exercice 2:
Exercice 3:	Exercice 4:
Exercice 5:	

Informations générales (English translation on the back):

- L'examen commence à **8h15** par une période de **10 minutes de réflexion/contrôle, durant laquelle il n'est pas autorisé d'écrire** (avant 8h15, prière de ne pas ouvrir le dossier d'examen). Cet examen contient **5 exercices**. Veuillez contrôler que votre version est complète. La durée de l'examen est de **120 minutes** à partir du moment où le professeur donnera le signal de départ. Veuillez commencer par compléter et signer la première feuille.
- Chaque exercice a la même valeur de 10 points, 40 points au maximum correspondent au 6. Il est donc fortement conseillé d'essayer de collecter des points dans chaque exercice.
- **Aucune aide** extérieure n'est acceptée, **excepté un modèle moléculaire** en plastique.
- Pour chaque exercice, 4 feuilles A4 sont à disposition. Des feuilles supplémentaires peuvent être demandées si vraiment nécessaires.
- Pour chaque exercice, il est possible de répondre simultanément à plusieurs questions (typiquement mécanisme et stéréosélectivité), à condition que tous les éléments importants soient clairement expliqués. Cela représente cependant un plus grand risque d'imprécisions.
- Si vous considérez une partie de votre réponse comme incorrecte, **il est essentiel de la tracer clairement**, sinon elle sera considérée pour la note de l'exercice. Les réponses illisibles ne seront pas considérées. De même **les réponses données au crayon ne seront pas acceptées**.
- **Les réponses doivent être justifiées sous la forme de mots-clés et de dessins**. Des phrases complètes ne sont pas nécessaires.
- Lorsque plusieurs états de transition sont possibles, il est important de comparer les différentes possibilités, mais cela peut se faire sur un seul dessin si cela suffit pour une argumentation claire. Par contre, si une alternative importante n'est pas mentionnée, cela entraînera une perte de points.
- Les réponses en Anglais, Français ou Allemand sont acceptées.

Date:  
Lausanne, le 25.06.2014

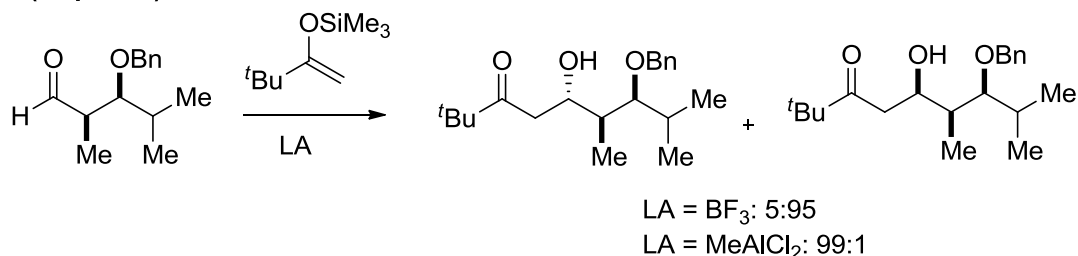
Signature



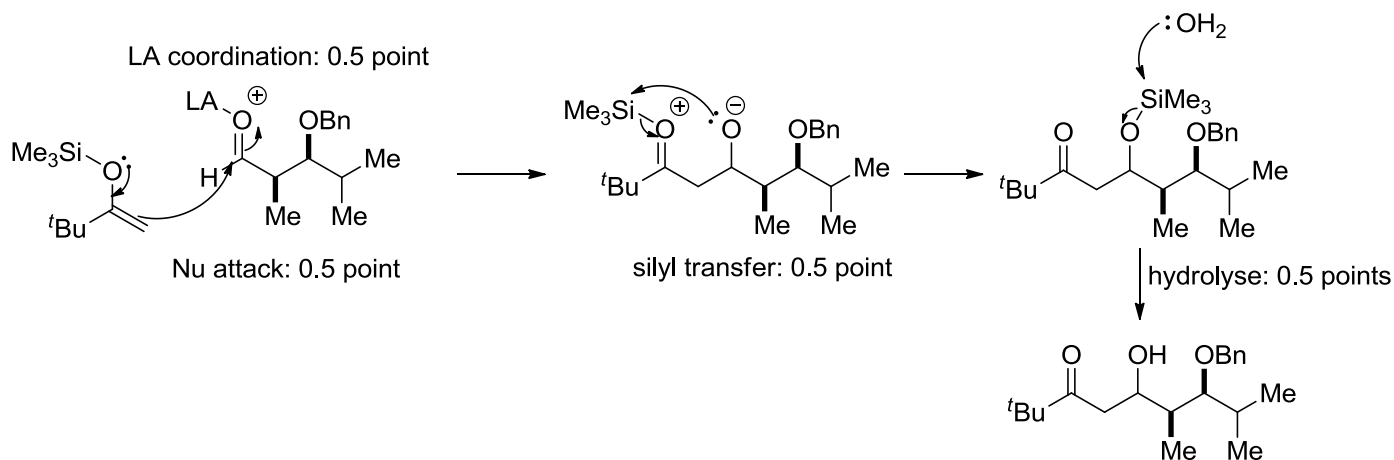
## General Information

- The exam begins at **8h15** with a **10 min thinking/controlling period** (please do not open the exam before 8h15). During this time, it is **not allowed to write**. This exam contains **5 exercises**. Please check if it is complete. The exam will then last **120 minutes** after the professor has indicated you can begin to write. Please start by signing and completing the first page.
- Each exercise has the same value of 10 points. 40 points are needed for the 6. It is consequently a good idea to try to collect points in all exercises.
- **No auxiliary help** is allowed, except plastic **molecular models**.
- For each exercise, four A4 pages are given. More can be asked if necessary.
- You can answer simultaneously to several questions (like mechanism and stereoselectivity), but it is essential that your answer remains clear, else you will lose points.
- If you find out that part of your answer is incorrect, please **cross/erase it clearly**, else it will be considered for the grade. Unreadable answer will be considered as incorrect. Also, **answer written with a pencil will not be accepted**.
- All answers have to be justified **both by drawings and key words**. Full sentences are not required.
- If several transition states are possible, it is important to compare the different possibilities, but you can do it on a single drawing as long as the argumentation can be easily followed. If you do not speak about an important possible alternative, you will lose points.
- It is possible to answer in French, English or German.

### Exercise 1 (10 points)

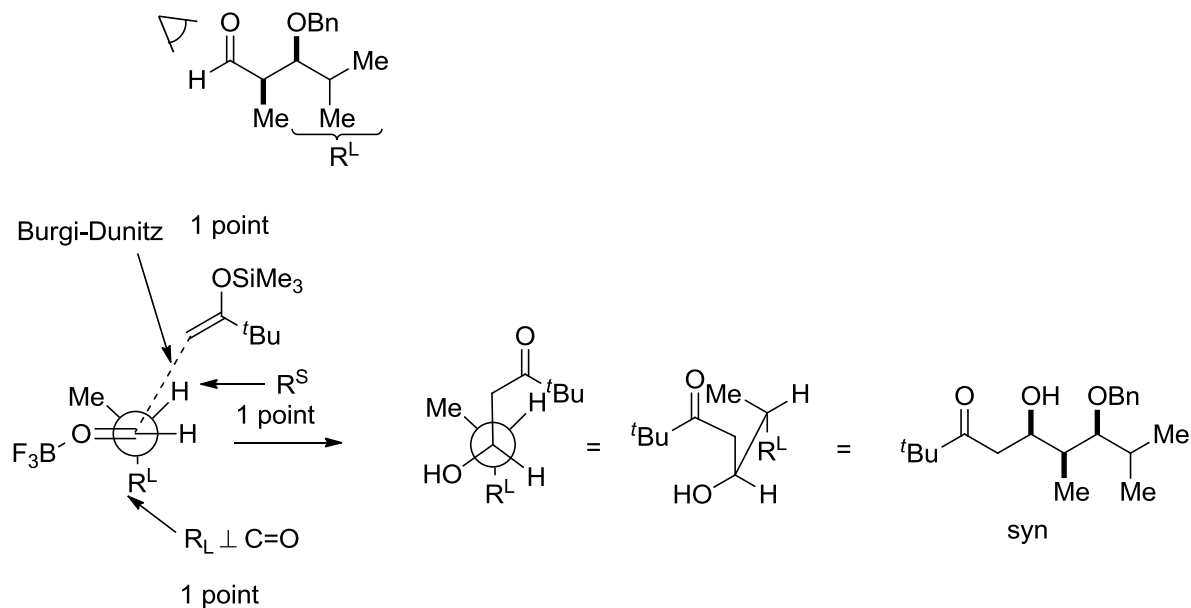


a) Proposez un mécanisme détaillé pour cette réaction sans considération de stéréosélectivité. /Propose a detailed mechanism without consideration of stereoselectivity. (2 points)



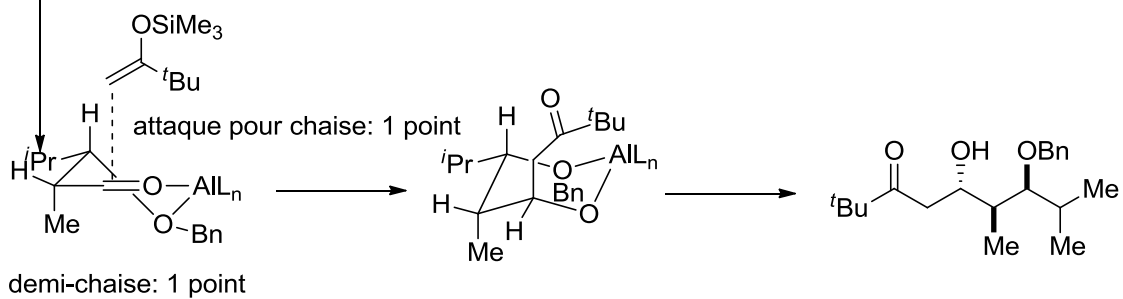
b) Discutez les problèmes de stéréosélectivité en utilisant des modèles en 3 dimensions appropriés. Justifiez votre réponse en comparant les différentes possibilités pour les états de transition. Expliquez la différence de sélectivité observée en dépendance de l'acide de Lewis/Discuss the stereoselectivity using three-dimensional models. Justify your answer by comparing the different transition states. Rationalize the different selectivity observed in dependence of the Lewis acid. (8 points)

Avec  $\text{BF}_3$ : une seule coordination, modèle de Felkin-Ahn (1 point)

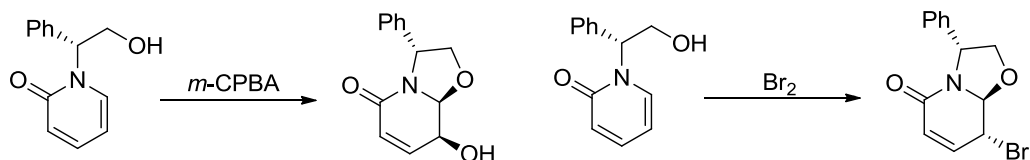


Avec  $\text{AlMeCl}_2$  plusieurs coordinations, chélate (1 point)

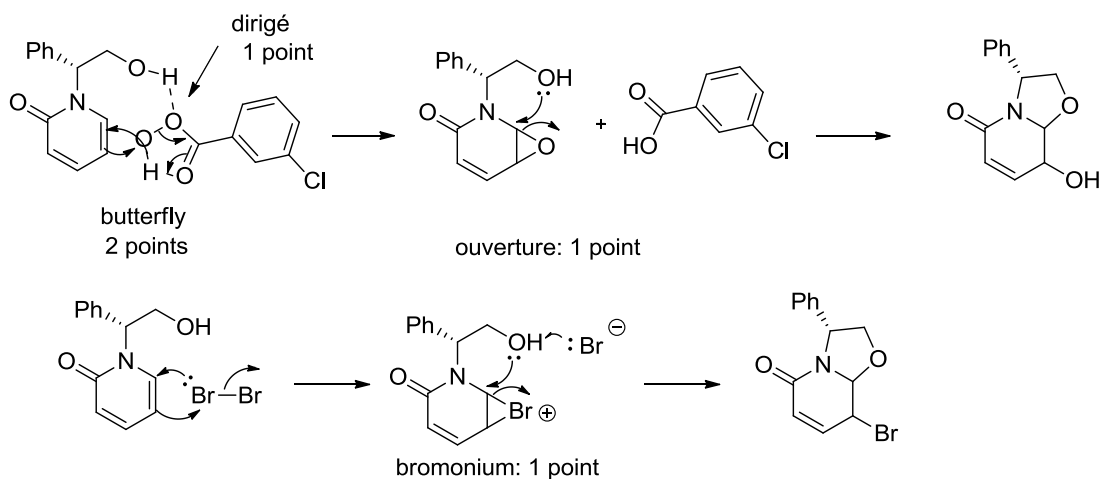
$\text{R}^{\text{L}}$  equatorial: 1 point



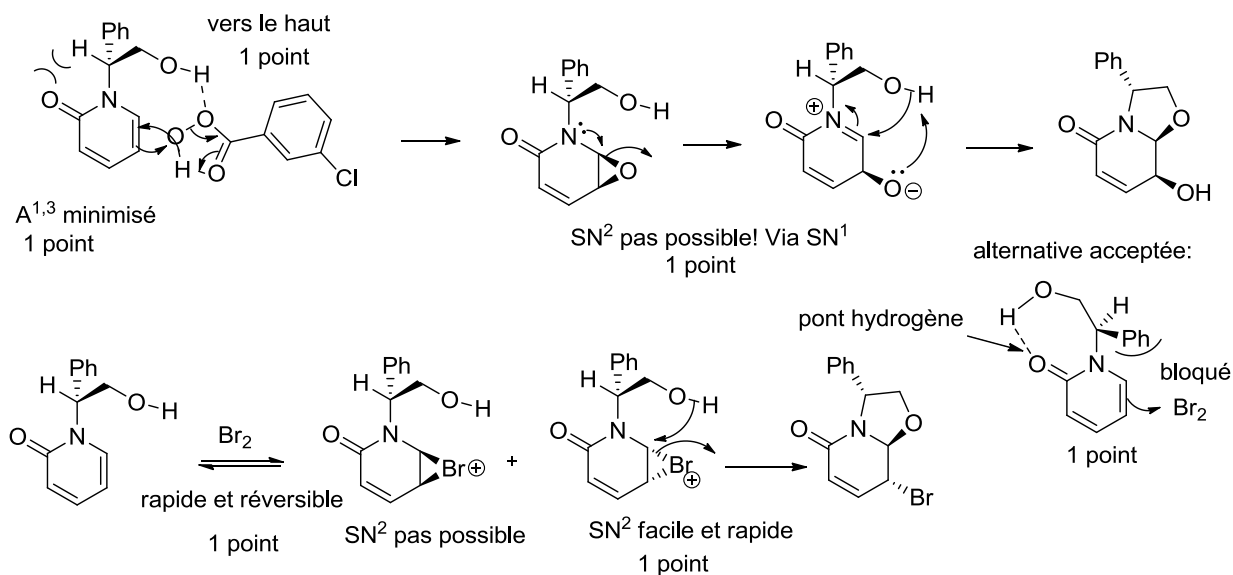
## Exercice 2 (10 points)



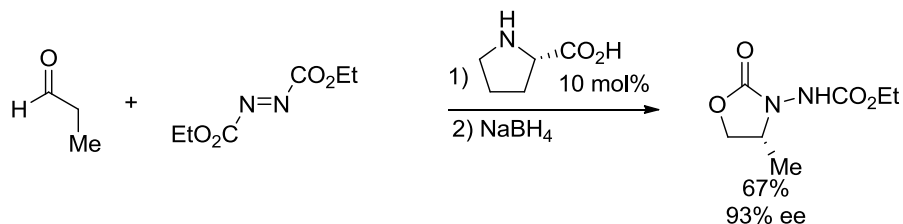
a) Proposez un mécanisme détaillé pour ces réactions sans considération de stéréosélectivité. /Propose a detailed mechanism without consideration of stereoselectivity. (5 points)



b) Discutez les problèmes de stéréosélectivité en utilisant des modèles en 3 dimensions appropriés. Justifiez votre réponse en comparant les différentes possibilités pour les états de transition. Expliquez la différence de sélectivité observée en dépendance du réactif employé/Discuss the stereoselectivity using three-dimensional models. Justify your answer by comparing the different transition states. Rationalize the different selectivity observed in dependence of the used reagent. (5 points)

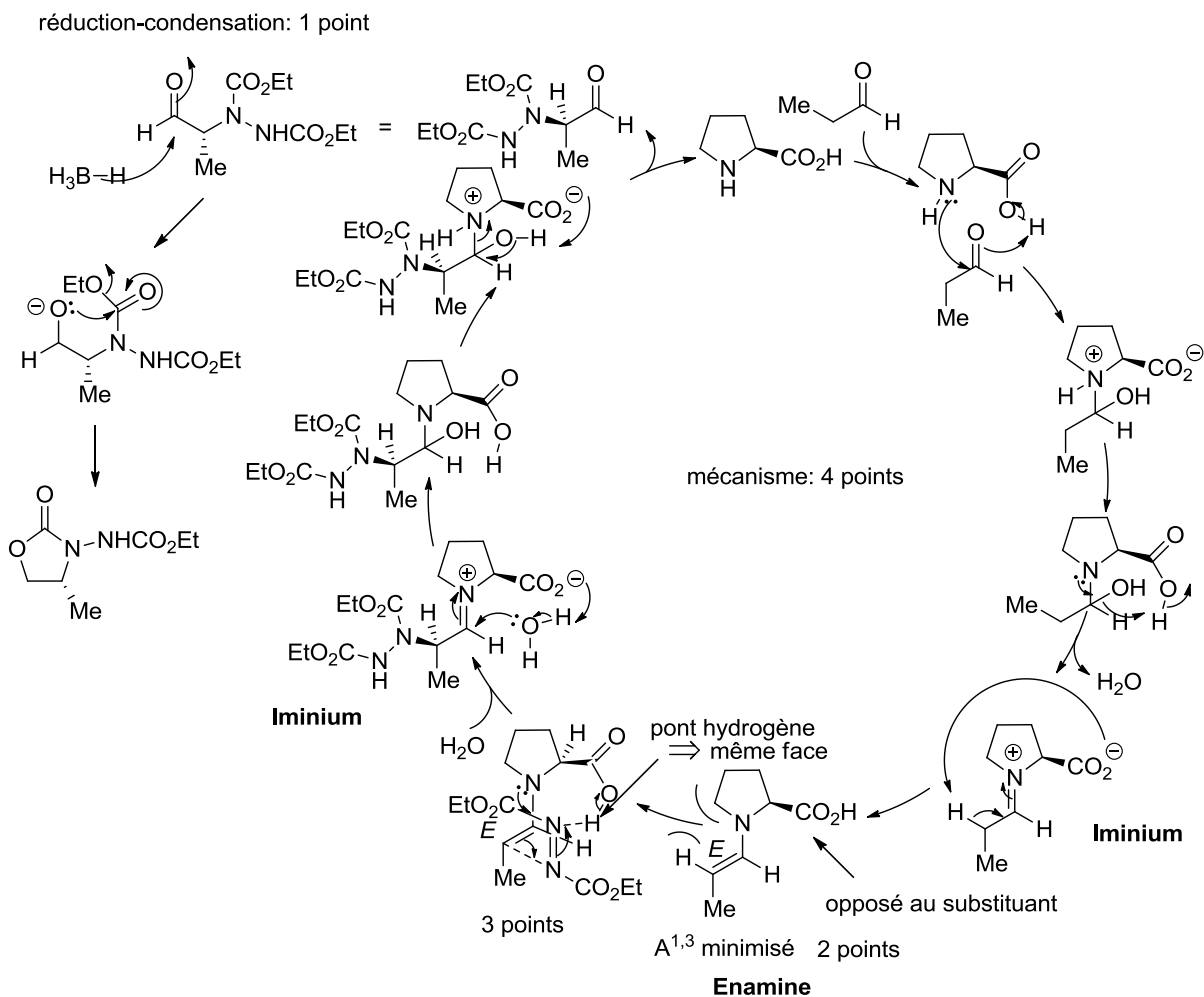


**Exercice 3 (10 points)**

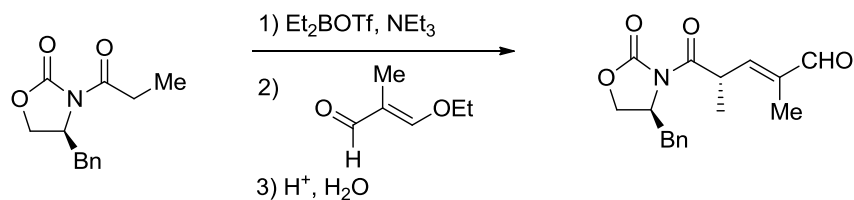


a) Proposez un mécanisme détaillé pour cette réaction sans considération de stéréosélectivité. /Propose a detailed mechanism without consideration of stereoselectivity. (5 points)

b) Discutez les problèmes de stéréosélectivité en utilisant des modèles en 3 dimensions appropriés. /Discuss the stereoselectivity using three-dimensional models. (5 points)

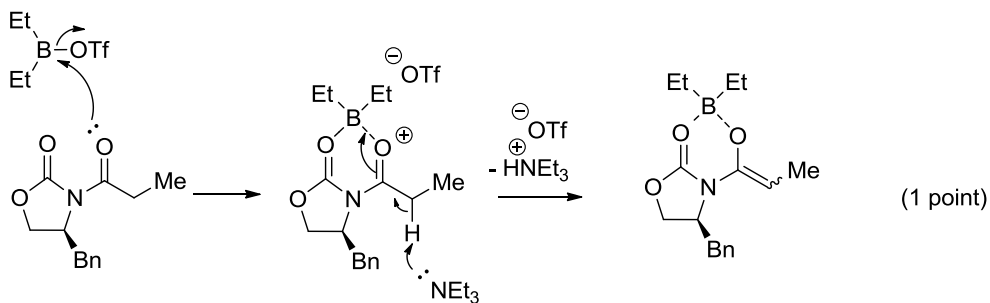


#### Exercise 4 (10 points)



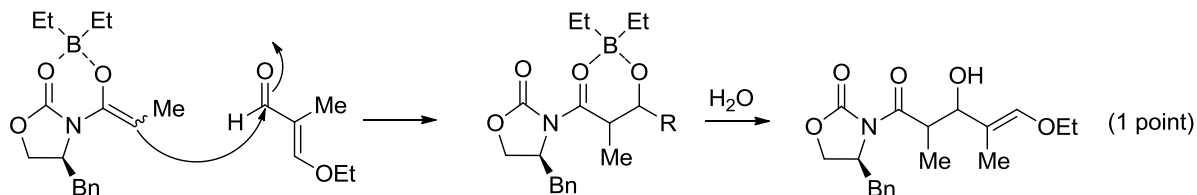
a) Proposez un mécanisme détaillé pour cette réaction sans considération de stéréosélectivité. /Propose a detailed mechanism without consideration of stereoselectivity. (3 points)

1) formation d'énolate

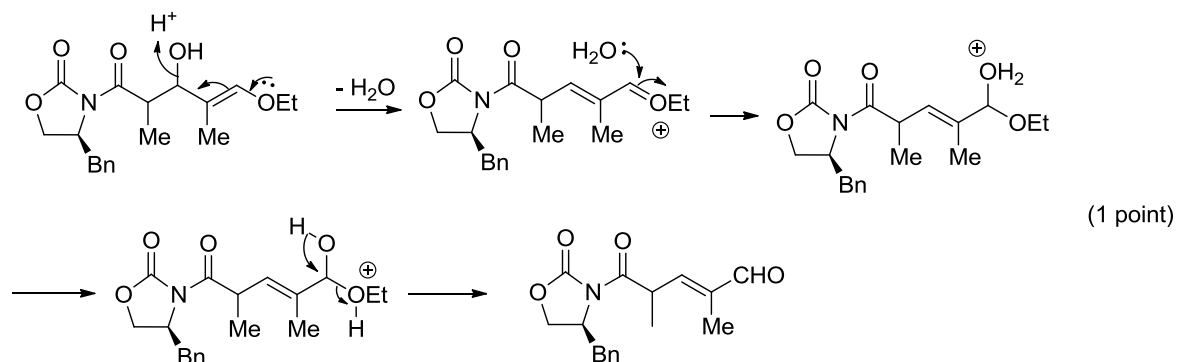


2) aldol

plus acide par complexation

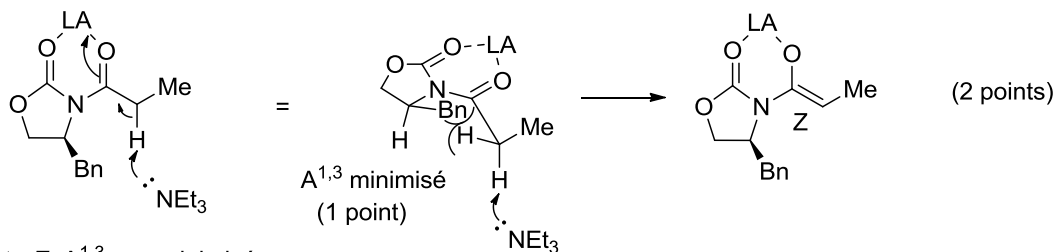


3) hydrolyse



b) Discutez les problèmes de stéréosélectivité en utilisant des modèles en 3 dimensions appropriés/Discuss the stereoselectivity using three-dimensional models. (7 points)

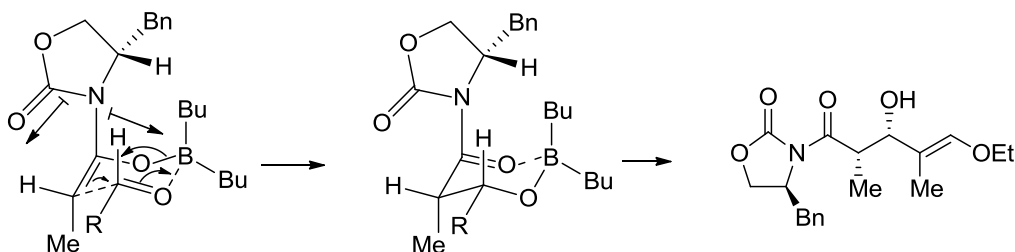
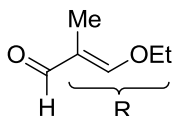
1) énoate: Z (2 points)



énoate *E*: A<sup>1,3</sup> non minimisé, donc défavorable!

C-H perpendiculaire au système pi (1 point)

2) Aldol (5 points)



chaise (1 point)

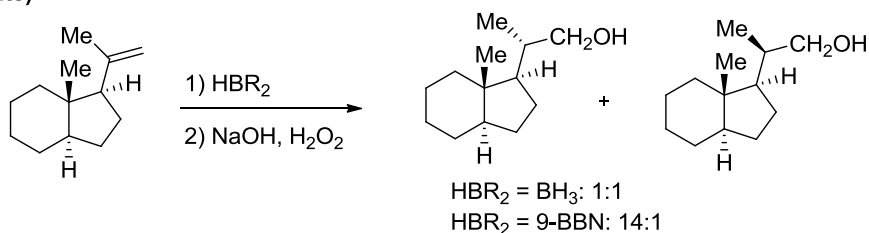
géométrie *Z* de l'énoate (1 point)

Attaque opposé à Bn (1 point)

R équatorial (1 point)

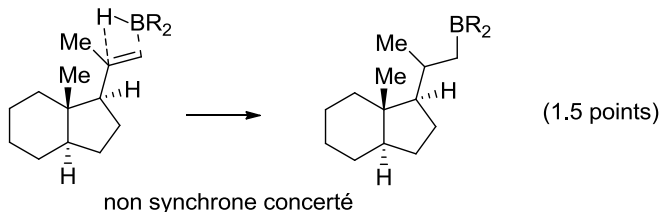
dipôles minimisés (1 point)

### Exercice 5 (10 points)

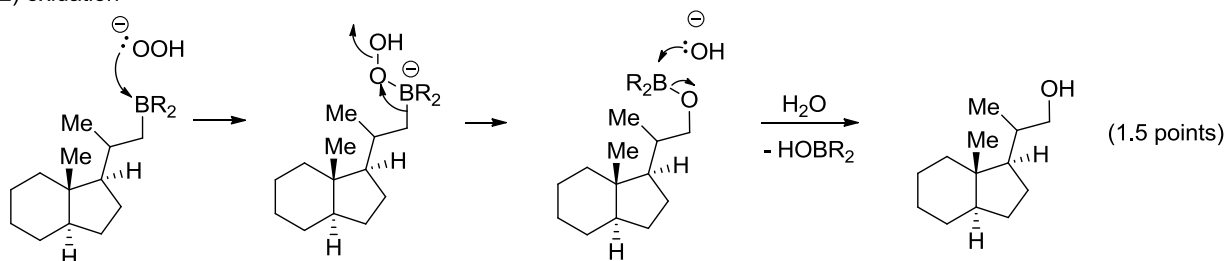


a) Proposez un mécanisme détaillé pour cette réaction sans considération de stéréo- ou régiosélectivité. /Propose a detailed mechanism without consideration of stereo- or regio- selectivity. (3 points)

1) hydroboration



2) oxidation



b) Discutez les problèmes de régiosélectivité et stéréosélectivité en utilisant des modèles en 3 dimensions appropriés. Justifiez votre réponse en comparant les différentes possibilités pour les états de transition. Expliquez la différence de sélectivité observée en dépendance du réactif/Discuss the regioselectivity and stereoselectivity using three-dimensional models. Justify your answer by comparing the different transition states. Rationalize the different selectivity observed in dependance of the reagent. (7 points)

