

# ***BÖLÜM 2***

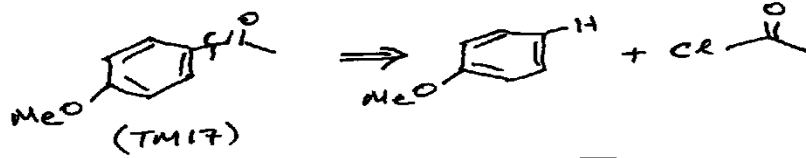
## **TEK GRUP PARÇALANMALARI (ONE GROUP DISCONNECTION)**

## 5. ARIL KETONLARIN PARÇALANMASI

Wittig reaksiyonu, tek grup parçalanmalarında ikinci büyük öneme sahiptir. Birincisi, alkollerin Grignard reaktifleri ve karbonil bileşikleri vermek üzere parçalanma-

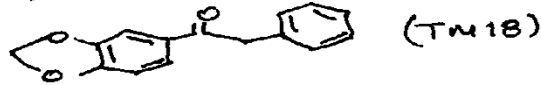
sıdır. üçüncü önemdeki tek grup parçalanmaları, aromatik bir halkaya bağlanmış alifatik yan zincir parçalanmalarıdır.

örneğin, (TM17)'yi asetil klorür ve  $AlCl_3$  kullanarak benzenle reaksiyonu yoluyla elde edebiliriz.

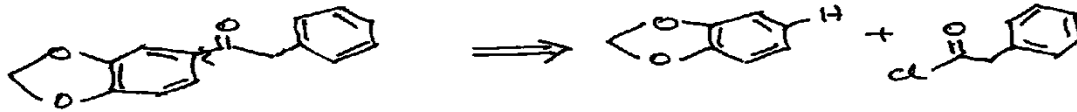


Genel olarak, hiç bir zaman pratik olmamasına karşın aromatik halkaya bağlı herhangi bir bağı parçalayabiliriz.

- (TM18) molekülünü nasıl yaparsınız?



Yukarıdaki açıklamaya göre, parçalanma;

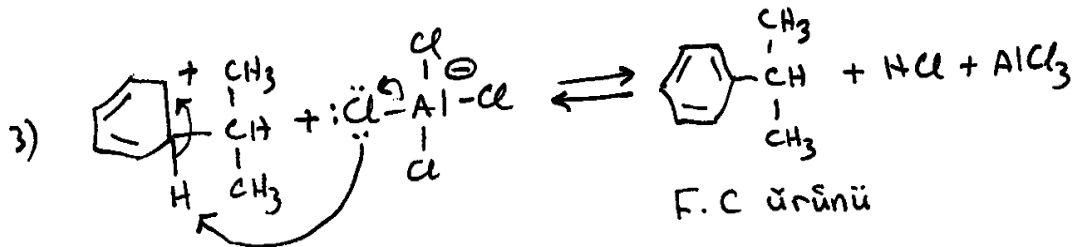
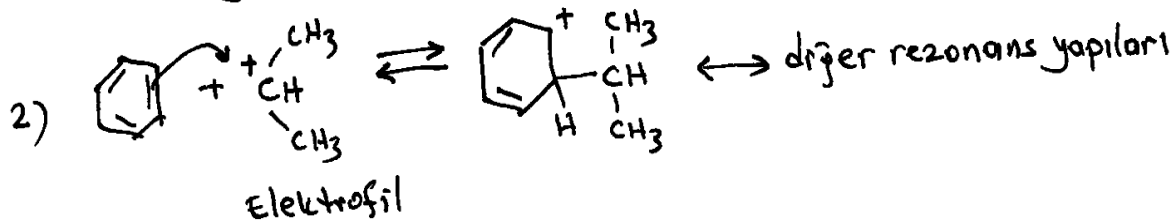
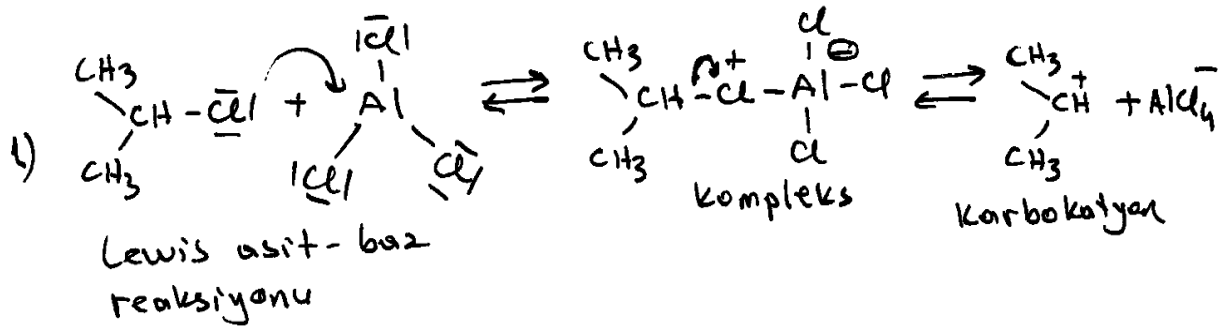


şeklinde yazılabilir.

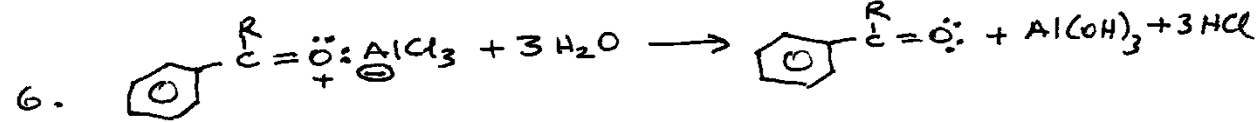
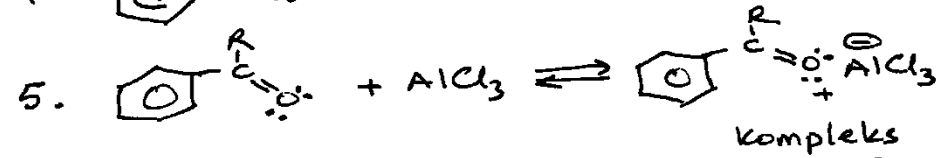
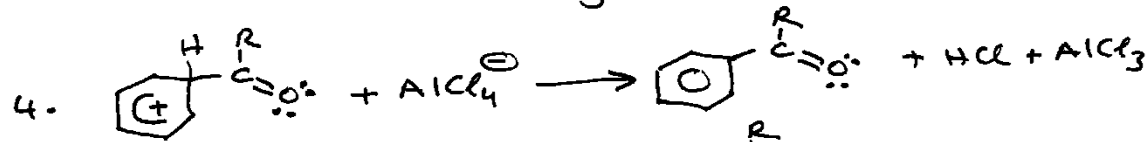
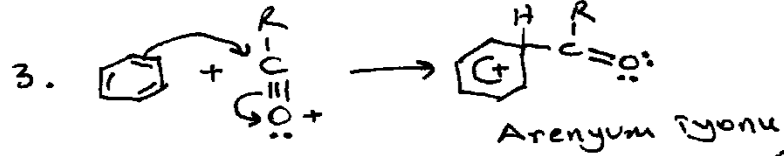
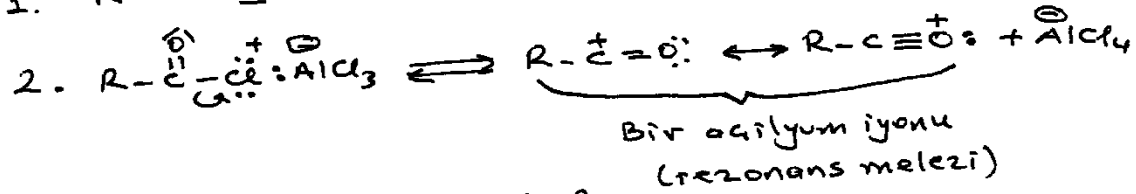
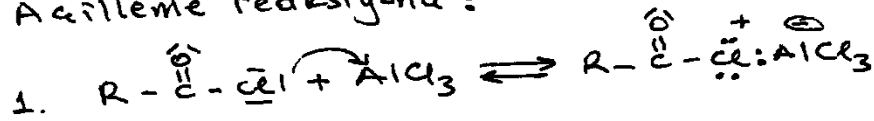
## Hatırlatma (Friedel-Crafts Reaksiyonu) :

1877 yılında Fransız Kimyacı Charles Friedel ve Amerikalı çalışmaları arkadaşları James M. Crafts alkil benzenlerin (ArR) ve acil benzenlerin (ArCOR) hazırlanması için yeni yöntemler buldu.

Alkilleme için genel eşitlik aşağıdaki gibidir:

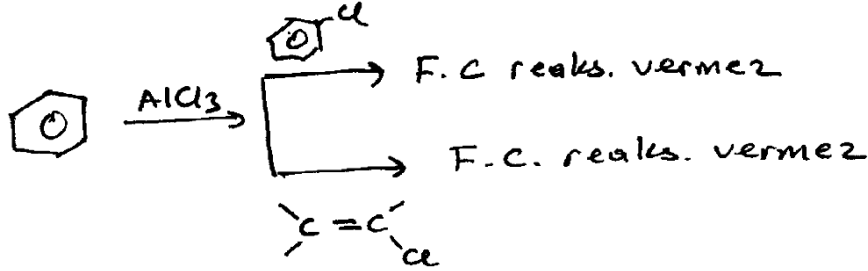
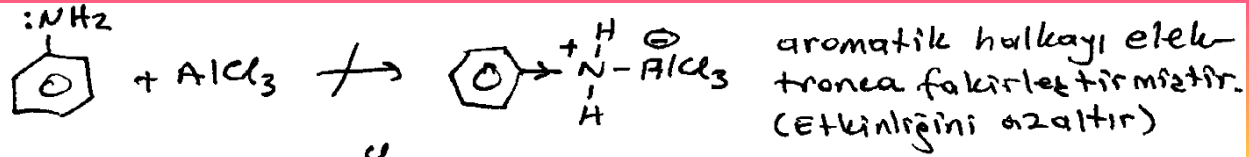


• Acilleme reaksiyonu :



• Kısıtlamalar :

- Reaksiyonda oluşan karbokatyon ( $R-X$ ,  $C=C$  veya  $R-OH$ 'den) daha kararlı karbokatyona dönüşebilir. Beklenen ürün, daha kararlı karbokatyondan elde edilen üründür.
- Aromatik haldede, kuvvetli elektron çekici grup veya  $-NH_2$ ,  $-NHR$  veya  $-NR_2$  ( $e^-$  salıcı) gruplar bulunduğunda, verimler genellikle çok düşüktür.



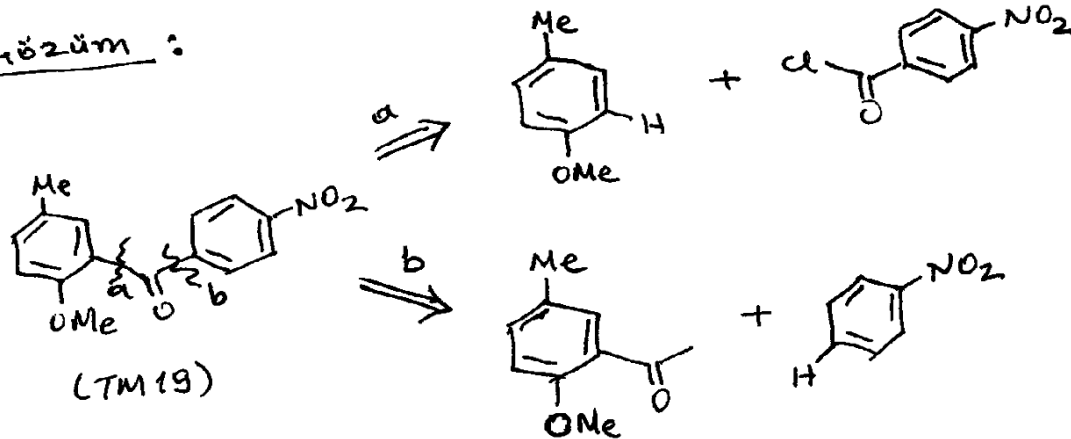
Aril ve vinilik halojenürler, kolay karbokatyon oluşturmamaları nedeniyle, halojenür bileşeni olarak kullanılamaz.

- Sıklıkla polialkilleme olur. Ancak, acillemede poli-acilleme olmaz.

örnekler :

- (TM19) bileşiğinin nasıl sentezleneceğini tasarlayınız.

Çözüm :

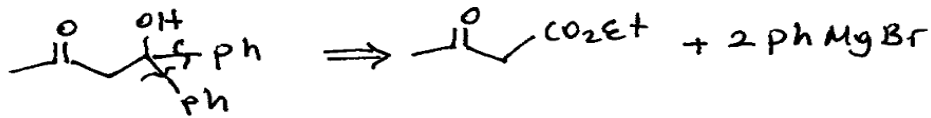


b parçalanması olamaz çünkü, nitro grubu meta yönettiricidir hem de F.C reaksiyonu vermez. Bu sebeple, a yolu uygundur (MeO grubu oldukça güçlü bir orto-yönlendirici gruptur - Me grubuna göre-).

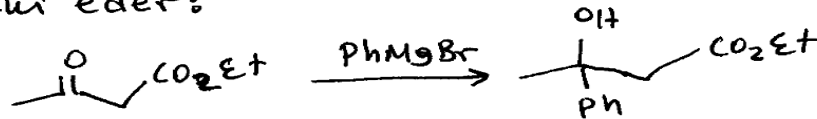
## 6. KONTROL

parçalanmayı tamamlamadan önce, (karbonil bileşiklerinin) parçalanmaların sentezlerinde uygun olup olmadığına da bakmalıyız.

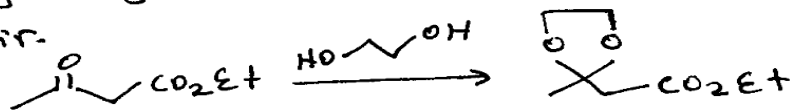
- (Tm 20) bileşiminde yapılması belli olan parçalanma yolları için denenmiş gerçek reaksiyonuna vımar?



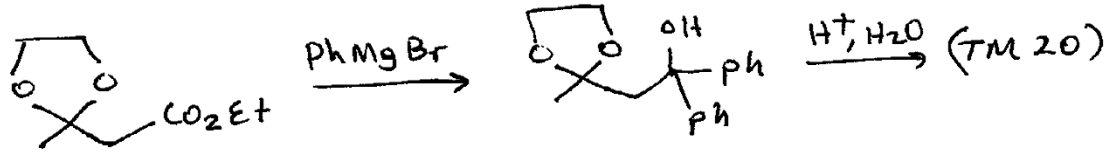
Bu parçalanmada oluşan Grignard reaktifi yanlış ürün vermek üzere karbonil bileşenine (ketona) etki eder:



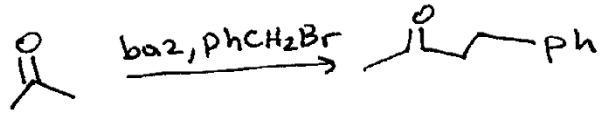
Bunu önlemek için, keton grubu korunmalıdır. Bunun için genel yöntem, ketonu siklik ketal oluştur-mektir.



Şimdi sentezi tamamlayalım:

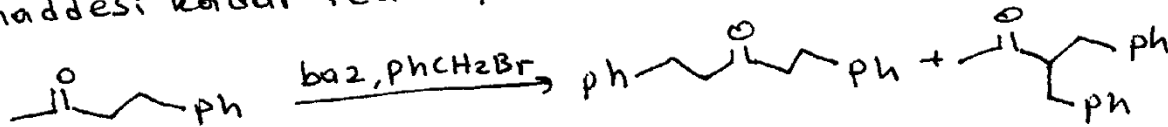


- Bazen, molekülün bir bölümünü korumak yerine başka tarafını aktifleştirmek tercih edilir.

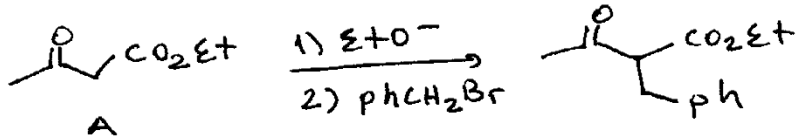


Bu reaksiyonda ürün verimi çok azdır, niçin?

Çünkü, enolizasyon vardır. Yani, hedef molekül bazıları maddesi kadar reaktiftir ve ileri reaksiyonlar olur:

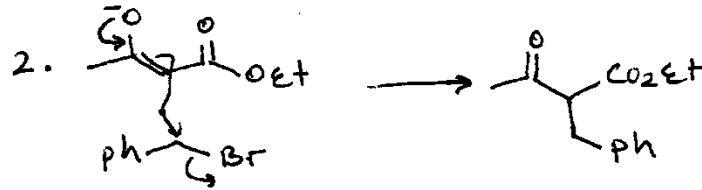
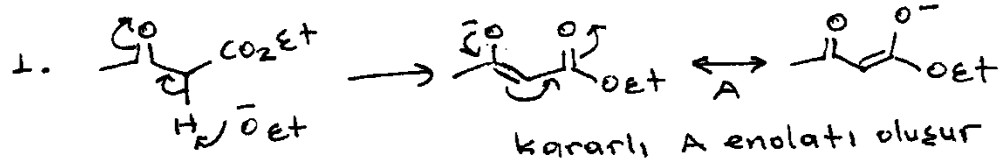


Reaksiyonu durdurmadan, karbonil grubunu korumak mümkün olmaz. Bunu yapmak için,  $\text{CO}_2\text{Et}$  grubu eklenerek elde edilen aşağıdaki ester (A) kullanılır:

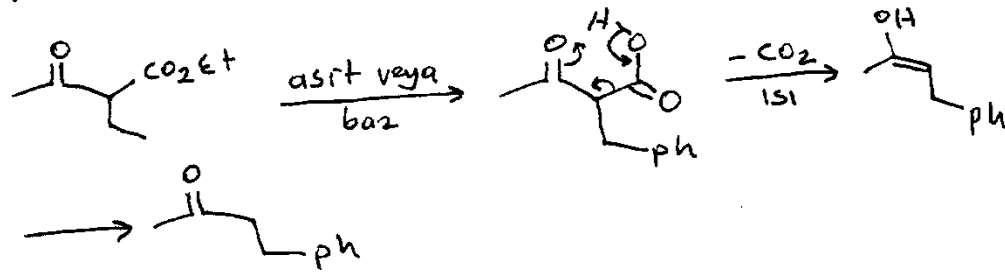


Burada A esteri, asetonun sentetik eşdeğeriştir.

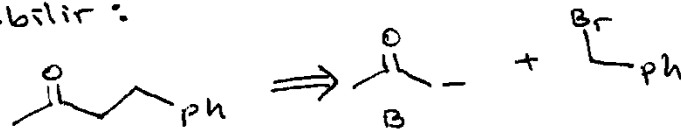
• Reaksiyonun mekanizmasını yazalım:



Hedef molekülü elde etmek için, aktifleştirici grubu uzaklaştırmak gerekecektir: Bunu nasıl yapabiliriz?  
Hidroлиз ve dekarboksilasyon ile:



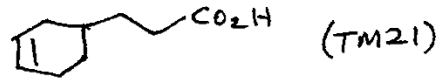
Bu açıklamalardan sonra, ketonların genel sentezine ve karşı gelen parçalanmalar için aşağıdaki reaksiyon yazılabilir:



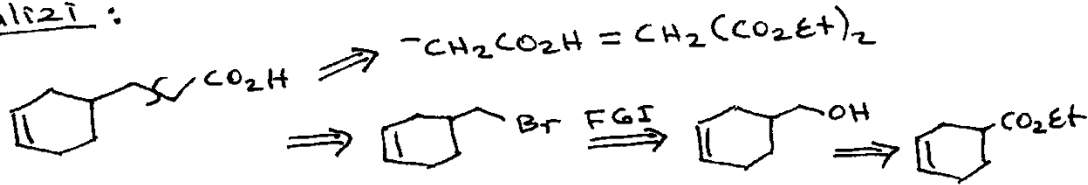


B synthonu (aseton anyonu) için, reaktif olarak asetoasetat enolat iyonu kullanılır (sayfa 24, 1.(A)).

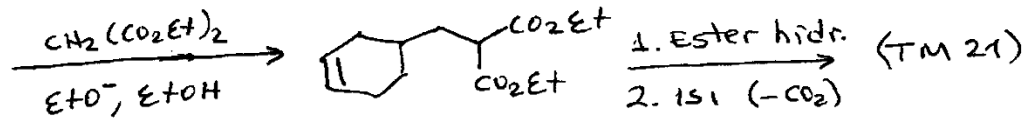
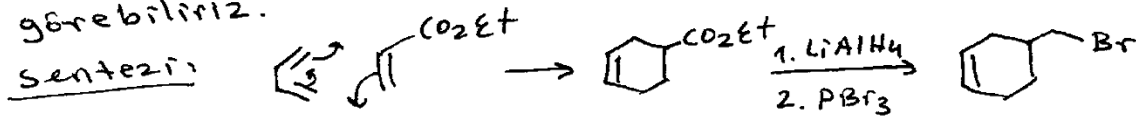
- Asit grubunu bir ester olarak koruyabiliriz. Aktifletirmek için diğer bir ester grubu ilave ederiz.  
 $-CH_2CO_2H$  synthonu için koruma ve aktifleştirme bize bir reaktif verir; malonik ester;  $CH_2(CO_2Et)_2$ .
- örnekler: (TM21) molekülünü nasıl yaparsınız?



Analizi:

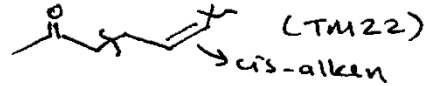


Bu parçalanmayı seçebiliriz çünkü, başlangıç maddesinin Diels-Alder reaksiyonu ile kolaylıkla elde edilebileceğini görebiliriz.



- Şimdi zor bir problem soralım : Bu problemi çözmek için, hem koruma hem de aktifleştirme kullanmak gerekecektir. Bu problemi çözmeye yardımcı olması için molekülde, bölünmenin/parçalanmanın yapılacağı yer belirtilmiştir. Buna göre, (TM22) molekülünü nasıl yapacağımızı düşününüz. Çözümde; diğer önemli bir ipucu, cis-alkenin nasıl yapılacağını düşünmektir.

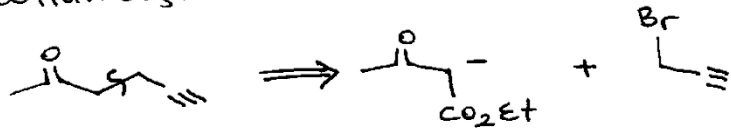
Analiz :



Bu cis-alken büyük bir olasılıkla bir asetilenden gelmiştir. Buradan, bir asetilenür anyonu kullanmamız gerekir.



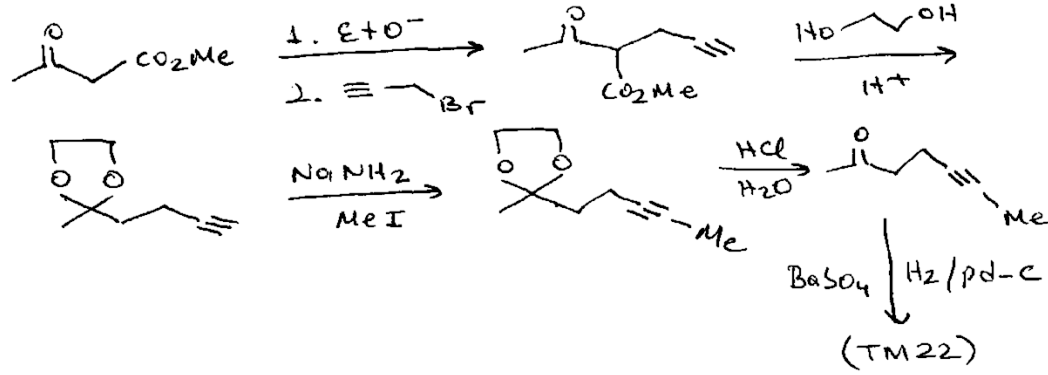
Şimdi, aseton anyonu için sentetik eşdeğeri olarak kullandığımız ketonu parçalarız.



Sentezi : (Crombie, J.chem.Soc. (C), 1969, 1016).

Allil bromüre karşı gelen asetilenik bromür "propargil bromür" olarak adlandırılır, çok reaktiftir ve kolayca hazırlanır. Asetilen anyonunu elde etmeden önce

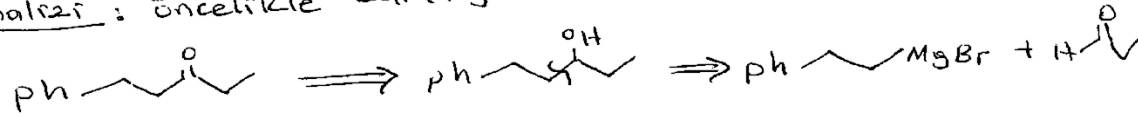
Keton grubunu korumamız gerekir. Koruma ve dekarboksilasyon bir basamakta yapılabilir.



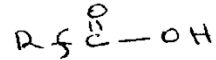
## 7. BASIT KETONLAR VE ASİTLERİN PARÇALANMASI

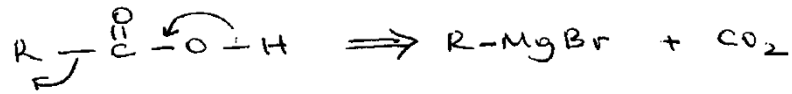
CC(=O)CCc1ccccc1 (TM23) ketonunun, görülen yerden parçalayarak nasıl yaparsınız?

Analizi: öncelikle karşı gelen alkole dönüştürülür:

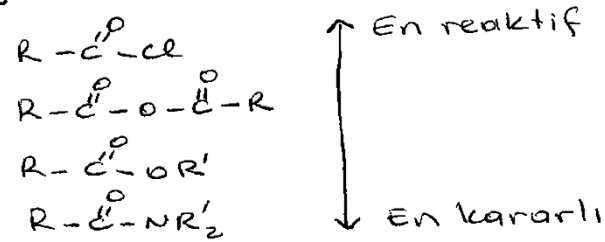


FBI ile primer alkolden nasıl asit yapılacağını biliyoruz. Fakat, asidin kendisi bir hidroksi bileşendir olduğundan, alkollerdeki gibi parçalanma yolu izlenir. Bunu yaptığımızda, aşağıda görülen asitten ne elde ederiz?





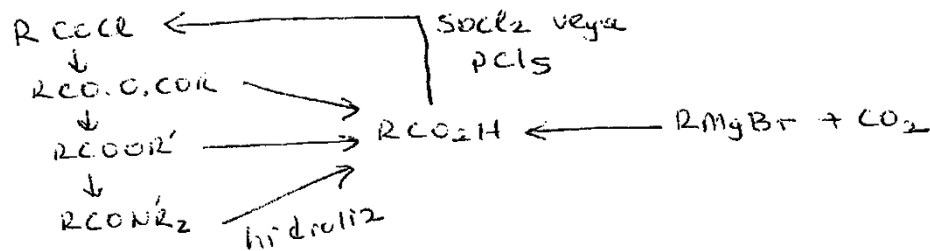
Asit türevleri, doğrudan asitlerden veya kararlılığına bağlı olarak diğer asit türevlerinden dönüştürme ile yapılabilmektedir. Bunların en önemlileri, esterler ( $RCO_2Et$ ), amitler ( $RCO_2NR_2$ ), anhidritler ( $RCO.O.CO$ ) ve asit klorürlerdir ( $RCOCl$ ). Bunları kararlılıklarına göre sıraladığımızda;



Dönüşüm, listenin altında kolay olur. Sadece uygun bir nükleofil kullanmak yeterlidir.

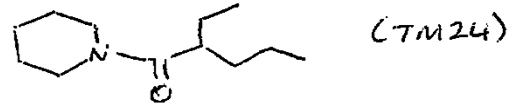


Hepsi aside hidroliz edilebilir.

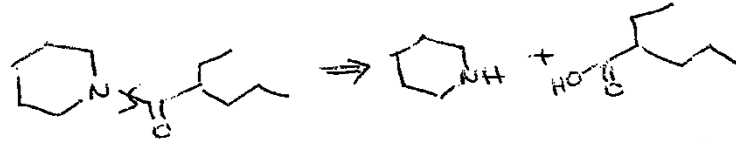


## Örnekler :

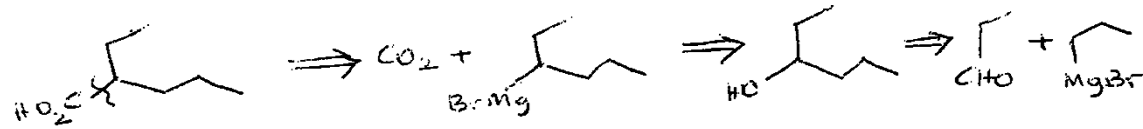
1. Aşağıdaki asit türevini nasıl yaparsınız?



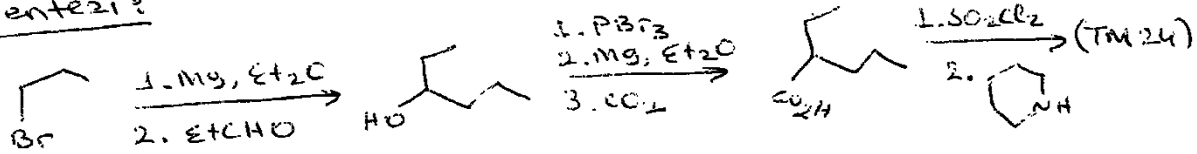
Analizi : Amid,  $\text{FGI}$  ile karboksilik aside geri dönüş-  
türdür.



$\alpha$ -C'ünü üzerinden dallanmış asit,  $\alpha$  bağı parçalanır:

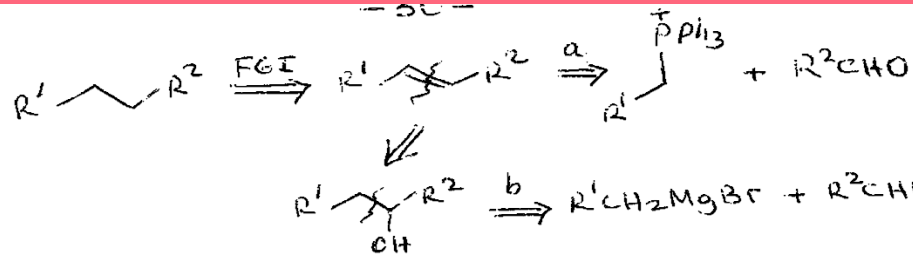


## Sentezi :



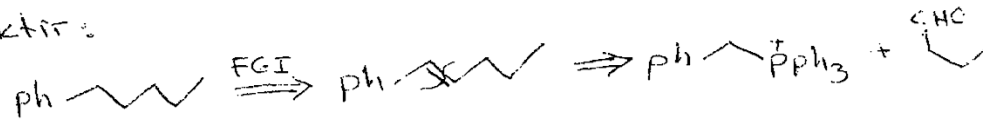
- Son olarak, hiç fonksiyonlu grup (FG) olmayan (doymuş hidrokarbonlar) bileşiklerin sentezini nasıl yapılacağını inceleyeceğiz.

Doymuş hidrokarbonlar, sıklıkla bir çift bağı hidro-  
jenlenmesi ve parçalanması ile elde edilmektedir.

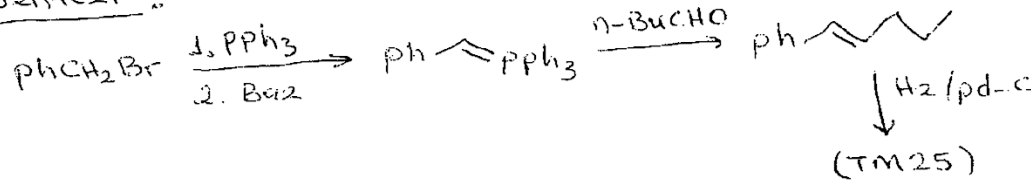


Örnekler : Ph-CH\_2-CH\_2-CH\_2-CH\_3 (TM25)'i nasıl yaparsınız?

Analiz : Çözüm için bir çok yol vardır. Bunlardan bir tane başta benzer halkasına yakın bir konuma yerleştirilmektir :

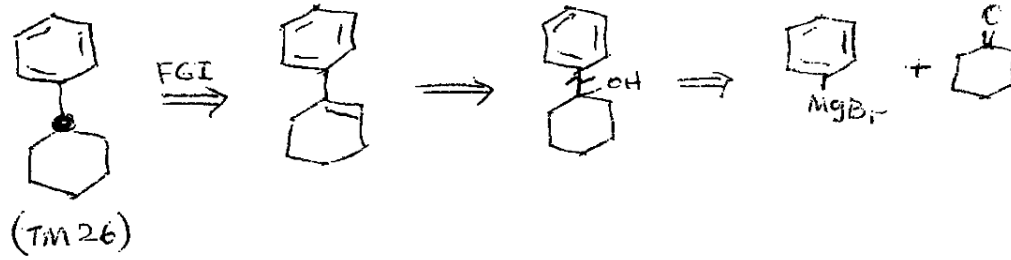


Sentezi :



- Hidrokarbonların sentezini tasarlarken bu yoldan dışında bazen b yolunu da kullanırız. Bunu yaparken, molekülün ki dallanma noktasına -OH grubu yerleştiririz. Örneğin; aşağıda dallanma noktası belirtilmiş molekül için analizi ve sentezi buna göre yapalım:

analizi:

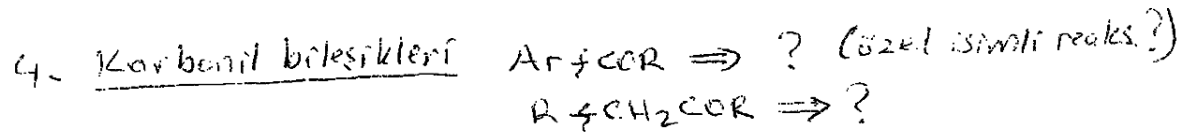
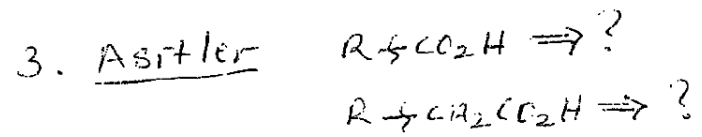
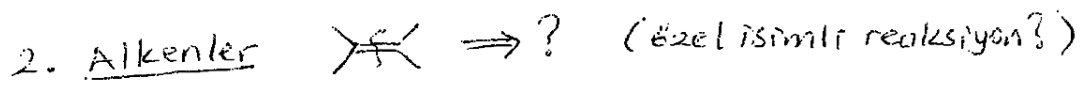
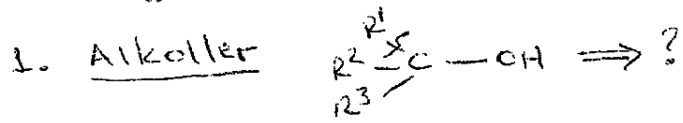


Sentezi:



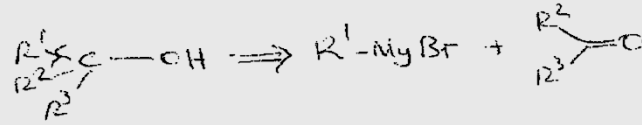
8. ÖZET

Tek grup parçalanmaları ile ilgili olarak aşağıdaki fonksiyonlu gruplar için boşlukları doldurunuz.

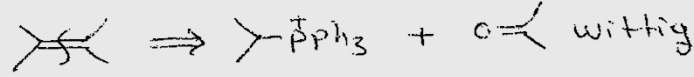


## Gözüm :

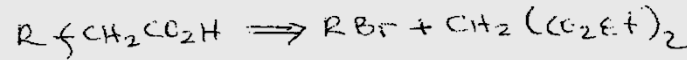
### 1. Alkoller



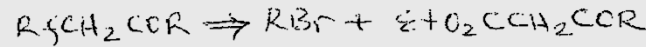
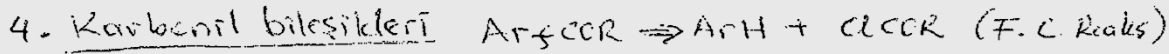
### 2. Alkenler



### 3. Asitler



### 4. Karbonil bileşikleri



İyi bir parçalanma yapabilmek için

1. İyi bir mekanizma
2. Mümkün olduğunca basit
3. Bilinen çıkış maddeleri

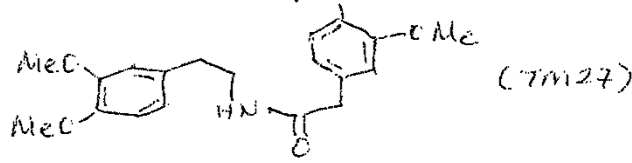
Şeklinde bu üç maddeye dikkat etmek gerekir.

## 9. PROBLEMLER

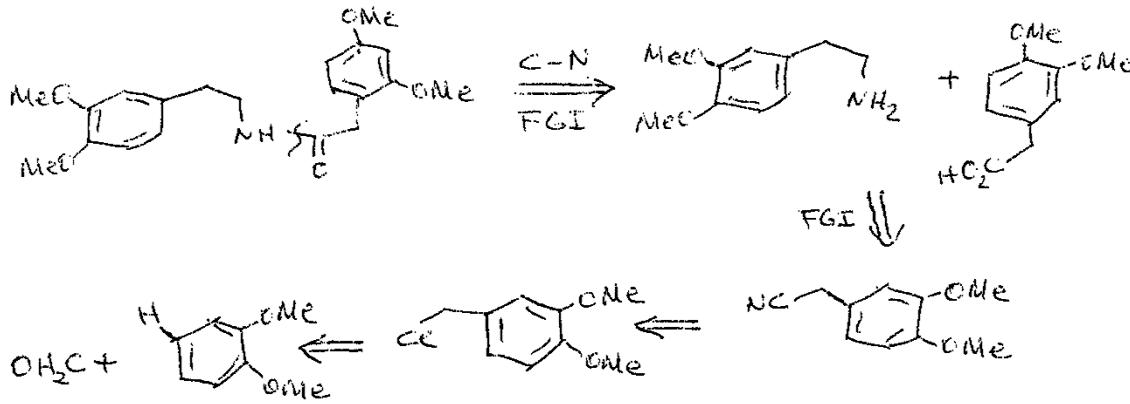
Problem 1. Aşağıdaki bileşik (TM27) alkaloitlerin sentezinde kullanılan önemli bir ara üründür.  $POCl_3$  ile etkilendiğinde bir haşhaş tohumu alkaloiti olan papaverin adlı bileşiği verir. Papaverin, astım tedavisinde (ve kas spazmi giderici) ilaç olarak kullanılır.



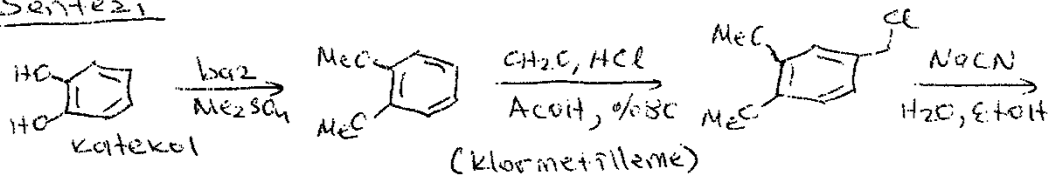
Basit çıkış maddelerinden çıkarak bu bileşiği nasıl elde edersiniz? CCc1ccc(C)cc1NC(=O)Cc2cc(OC)c(OC)c2

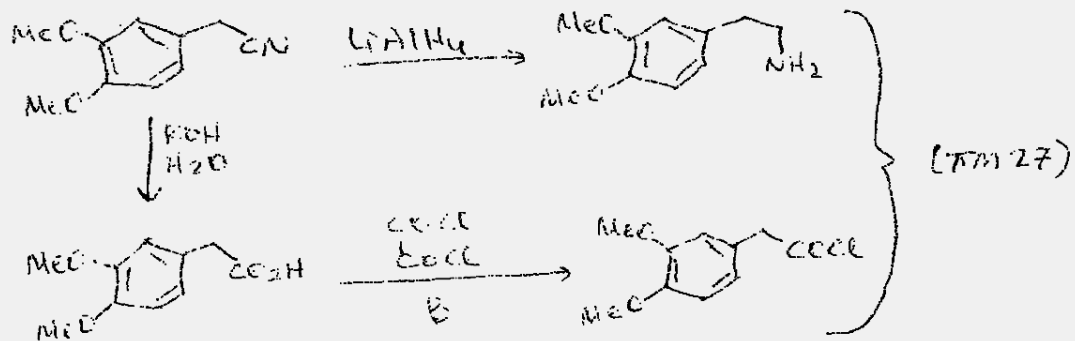


Analizi: Yapıda dört tane eter grubu vardır. Ancak, bunlar sübstitütür ve kolayca yapılabilir. Anahtar FG (fonksiyonlu grup), amittir. C-N bağına parçaladığımızda, amin ve asit oluşur ki, bunların her ikisi de aynı nitrilden yapılabilir.



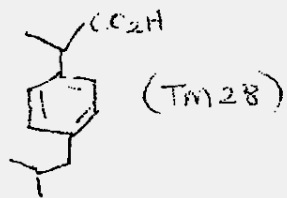
Sentezi



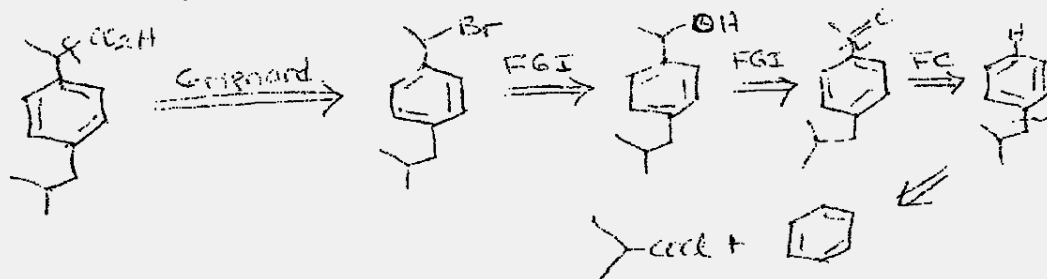


B'de kullanılan reaktif (okzalatil klorür), saf asit klorürleri elde edilmek istendiğinde kullanılır.

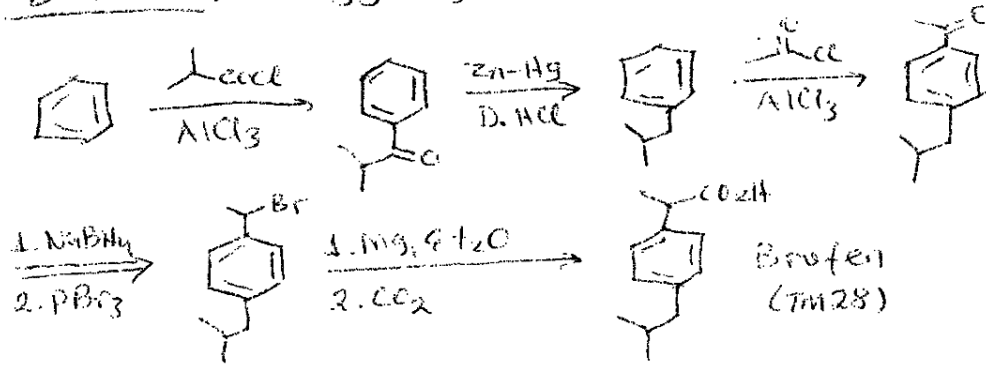
Problem 2 : "Brufen" (Tm 28) İngilterede en çok kullanılan beş ilağdan biridir. Anti-romatizma ilacıdır.



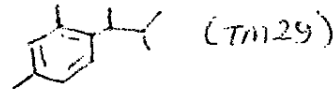
Analizi : Yapıdaki tek fonksiyonel grup (FG) karboksilik asit grubudur. Bu sebeple, buradan başlayabiliriz.



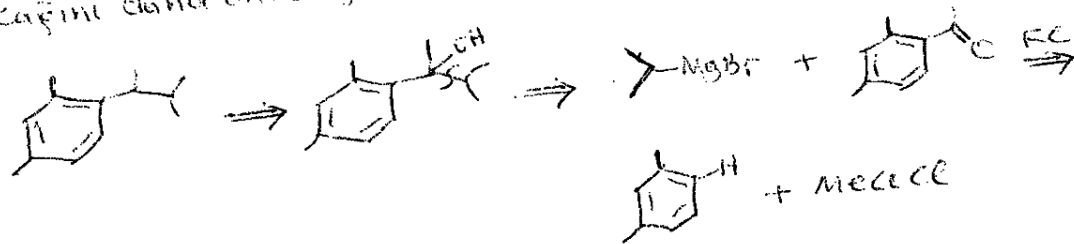
Sentezi : En uygun yaklaşımları,



Problem 3 : Aşağıdaki molekülü nasıl yaparsınız?

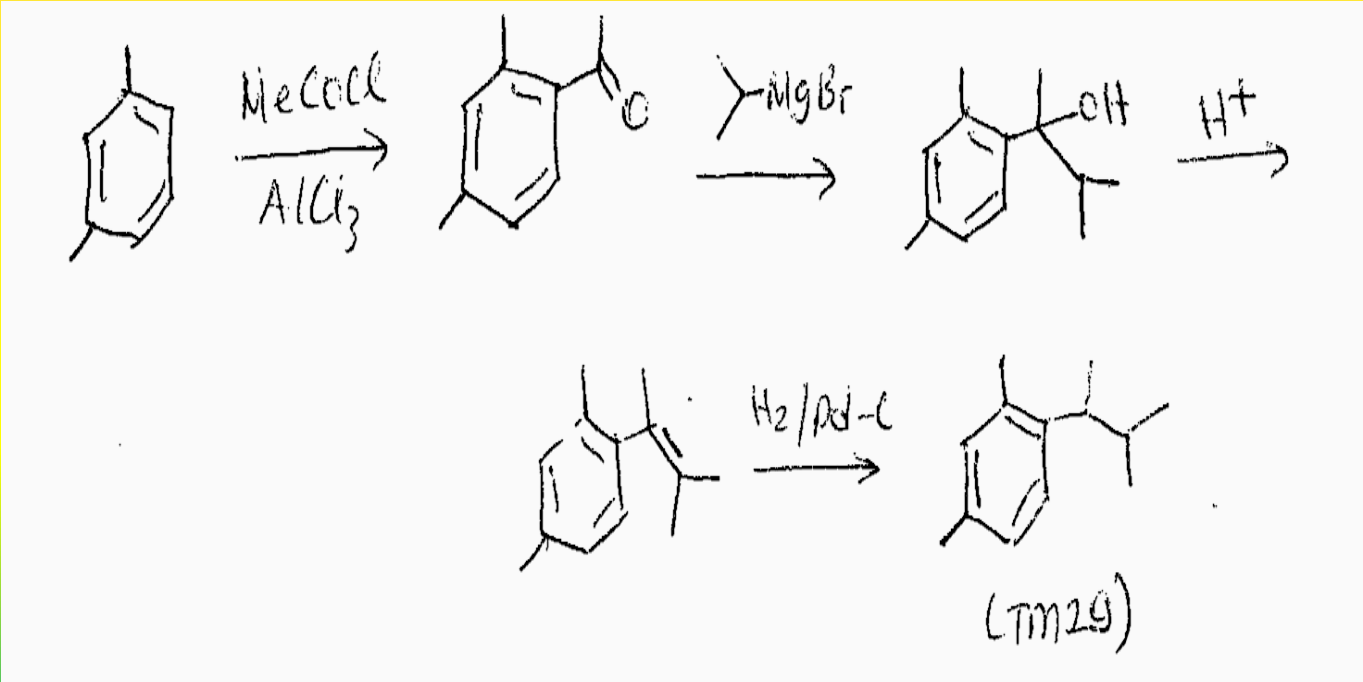


Analizi : Aromatik halkaya bağlı büyük dallanmış grubun dallanma noktasından parçalanacağını ve OH grubu takilacağını dahar önce öğrenmiştik:

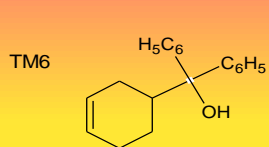


Sentezi :

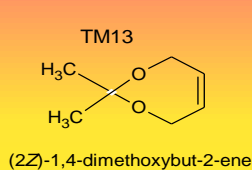
F.C reaksiyonlarında, aromatik halkada o-w,p- yerleri aktiftir. Moleküde iki metil grubu arasındakiler o- yeridir, ancak sterik engelden doğu Et buraya bağlanamaz.



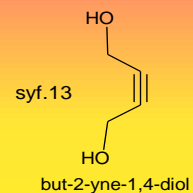
BÖLÜM 2: ANALİZİ YAPILAN BİLEŞİKLERİN ADLANDIRILMASI



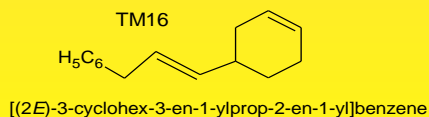
phenol - cyclohex-3-en-1-ylbenzene (1:1)



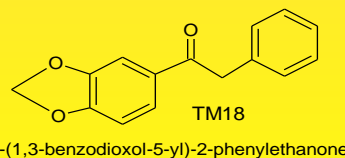
(2Z)-1,4-dimethoxybut-2-ene



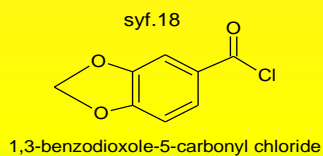
but-2-yne-1,4-diol



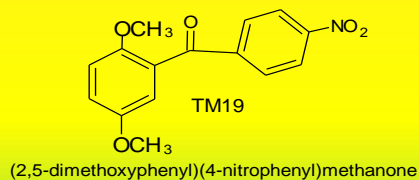
[(2E)-3-cyclohex-3-en-1-ylprop-2-en-1-yl]benzene



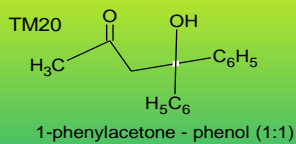
1-(1,3-benzodioxol-5-yl)-2-phenylethanone



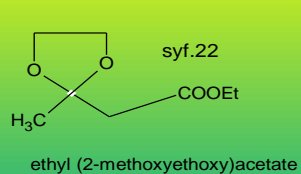
1,3-benzodioxole-5-carbonyl chloride



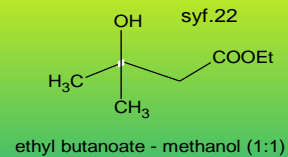
(2,5-dimethoxyphenyl)(4-nitrophenyl)methanone



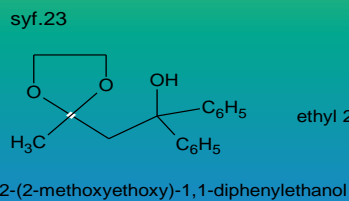
1-phenylacetone - phenol (1:1)



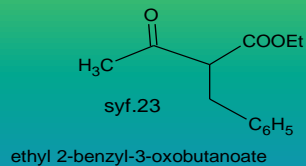
ethyl (2-methoxyethoxy)acetate



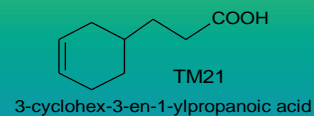
ethyl butanoate - methanol (1:1)



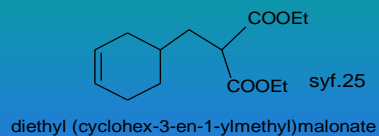
2-(2-methoxyethoxy)-1,1-diphenylethanol



ethyl 2-benzyl-3-oxobutanoate

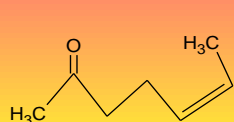


3-cyclohex-3-en-1-ylpropanoic acid



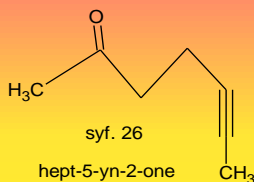
diethyl (cyclohex-3-en-1-ylmethyl)malonate

BÖLÜM 2: ANALİZİ YAPILAN BİLEŞİKLERİN ADLANDIRILMASI



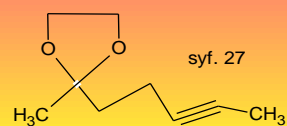
(5Z)-hept-5-en-2-one

syf. 22



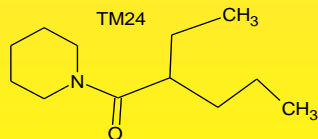
syf. 26

hept-5-yn-2-one



syf. 27

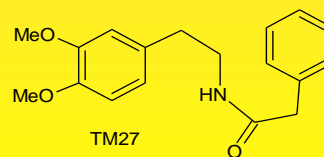
5-(2-methoxyethoxy)pent-2-yne



1-(2-ethylpentanoyl)piperidine

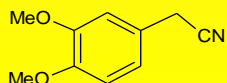


cyclohexylbenzene



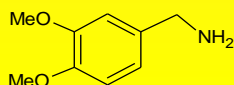
TM27

N-[2-(3,4-dimethoxyphenyl)ethyl]-2-phenylacetamide



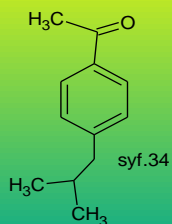
(3,4-dimethoxyphenyl)acetonitrile

syf.34

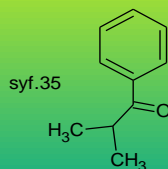


1-(3,4-dimethoxyphenyl)methanamine

syf.34

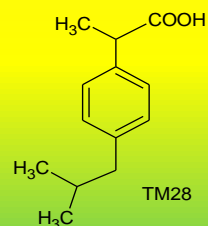


1-(4-isobutylphenyl)ethanone

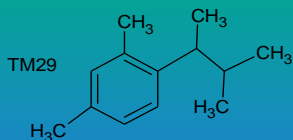


syf.35

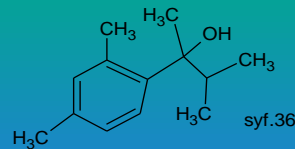
2-methyl-1-phenylpropan-1-one



2-(4-isobutylphenyl)propanoic acid



1-(1,2-dimethylpropyl)-2,4-dimethylbenzene



2-(2,4-dimethylphenyl)-3-methylbutan-2-ol