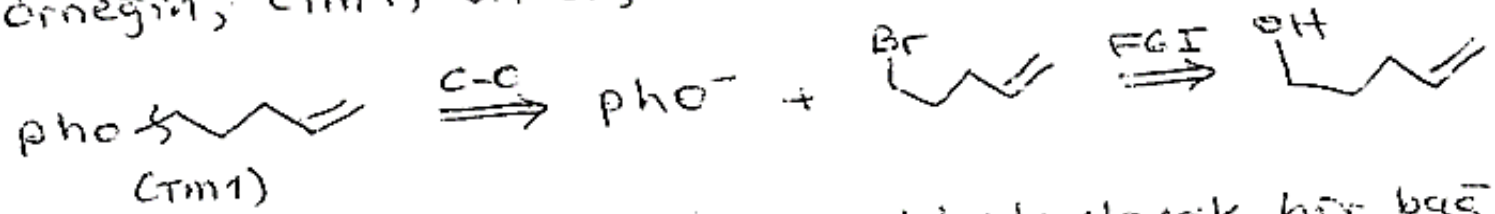
BÖLÜM 8

HETEROATOMLAR VE HETEROHALKALI (HETEROSİKLİK) BİLEŞİKLER

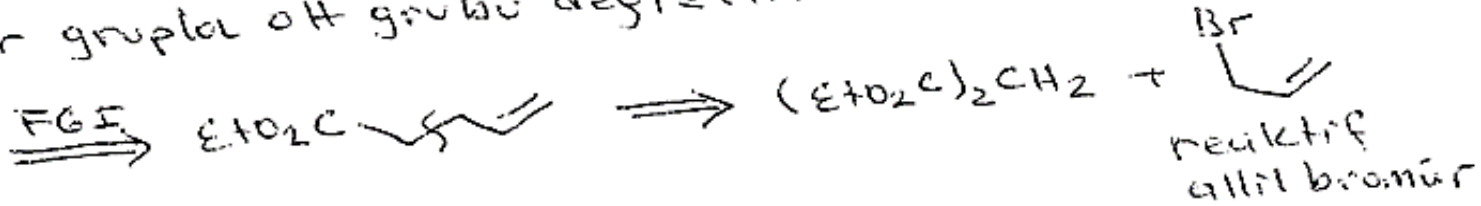
1. HETEROATOMLAR, ETERLER VE AMİNLER

Karbon zinciri ucundaki herhangi bir heteroatom (genellikle O, N veya S), parçalanma için iyi bir nokta oluşturur. Örneğin, (TM1) bileşiğinin analizini düşünelim;

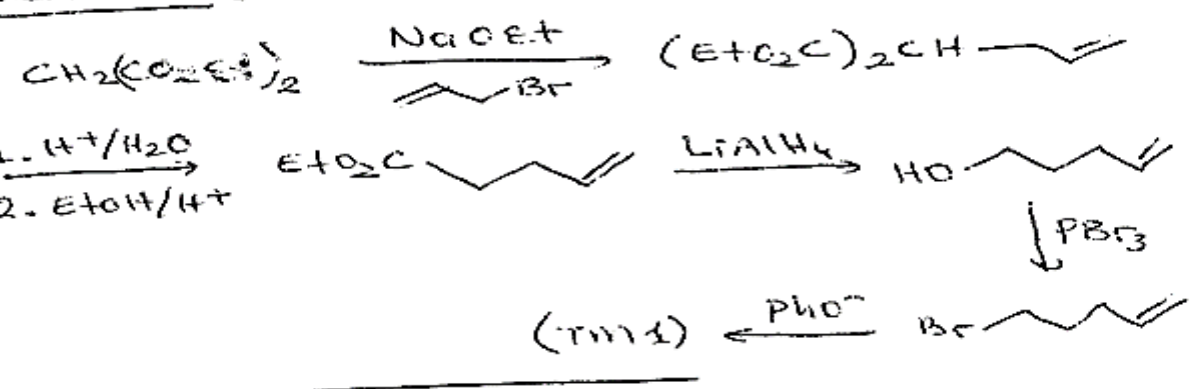


(TM1)

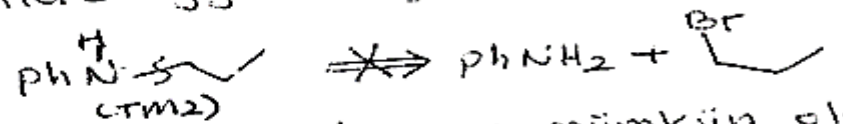
Burada, aromatik halkadan uzaklaştırılacak bir bağ seçmeliyiz. Aromatik halkaya, ph Br şeklinde değişim yaparak ayırmak hemen hemen imkansızdır. Enol yapısında; çift bağ hidroksil grubundan oldukça uzakta olduğu için, analize devam edebilmek için etkin bir grupla OH grubu değiştirilmelidir.



Sentezi :

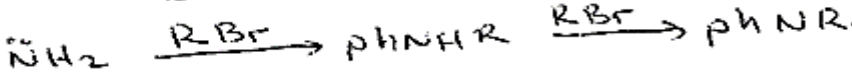


Örnek 2 : Örnek 1 'dekine benzeyen bir parçalanma Aminlere uygulandığında, bir takım problemler doğar.

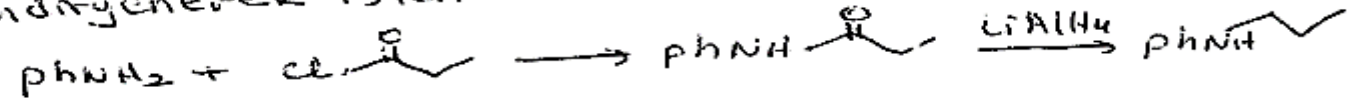


Neden bu parçalanma mümkün olmaz?

Çünkü, $PhNH_2$ (ürün) başlangıç maddesinden daha çok nükleofilik güce sahiptir. Bundan dolayı, poli-alkillemeyi önlemek mümkün olmaz.

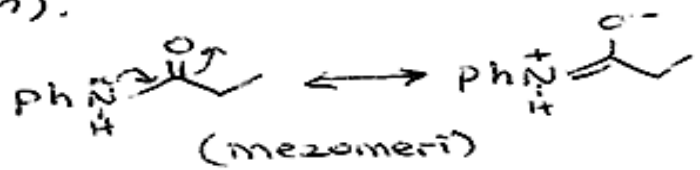


Bunu önlemek için, amin açillenir. oluşan amit $LiAlH_4$ ile indirgenerek istenilen ürün elde edilir:



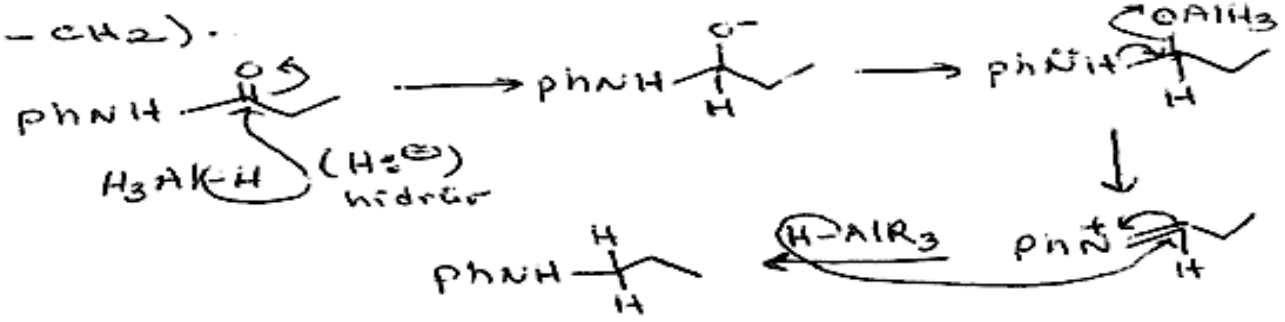
Burada şu soru akla gelebilir: Açilleme yapildiğinda nasil alkillemede olduğu gibi arda arda katilmalar olmuyor?

Çünkü, açillenmiş ürün delokalize elektron çiftlerine sahiptir. Bundan dolayı, daha az reaktiftir ($PhNH_2$'den).

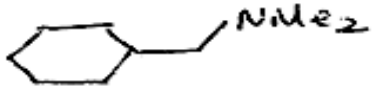


(mezomeri)

$LiAlH_4$; karbonil oksijen atomunu uzaklaştırarak $-C=O$ grubunu tamamen indirger (hidrokarbona; $-CH_2$).

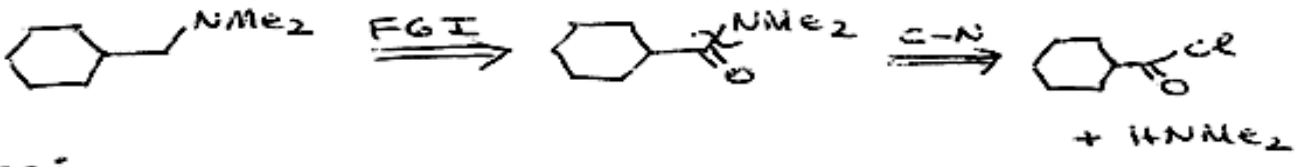


Örnek 3: (TM3) bileşiğinin sentez tasarımını yapınız.



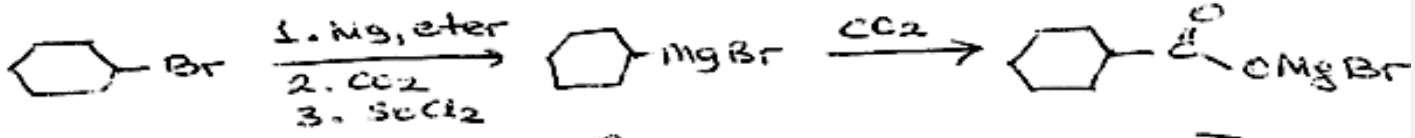
(TM3)

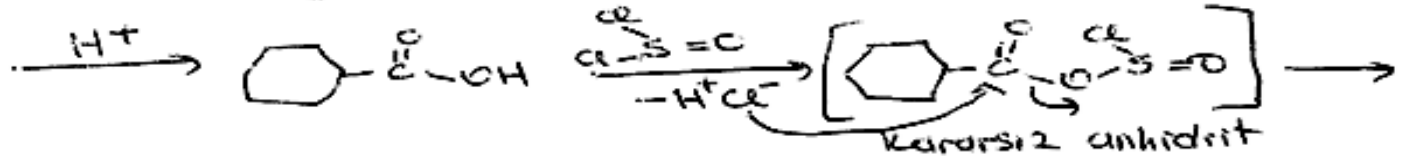
Analizi: Örnek 2 ve 3'de sebeplerini açıkladığımız durumdan dolayı, öncelikle N atomuna komşu bir karbonil grubu konulmalıdır:

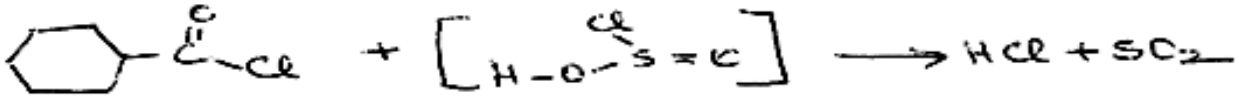


Sentezi:

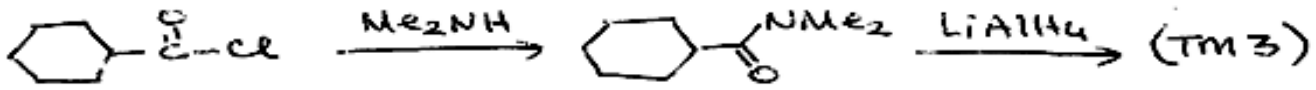
1)





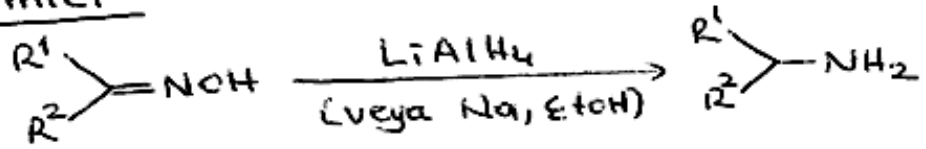


2)

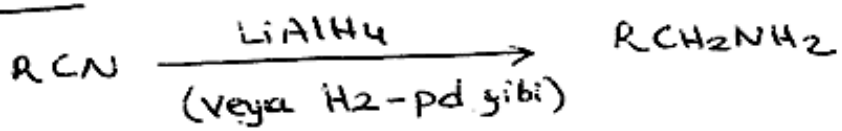


İndirgeme, amin sentezlerinde anahtar olarak görülmektedir. Aşağıda, çeşitli fonksiyonlu grupların $LiAlH_4$ ile amine indirgenme reaksiyonları görülmektedir:

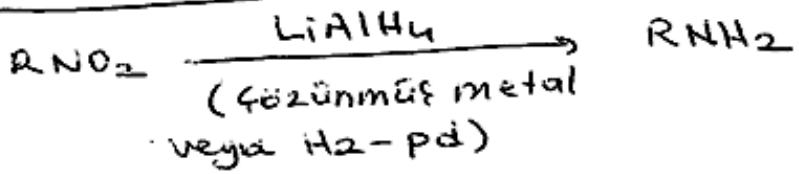
Oksimler



Nitriller

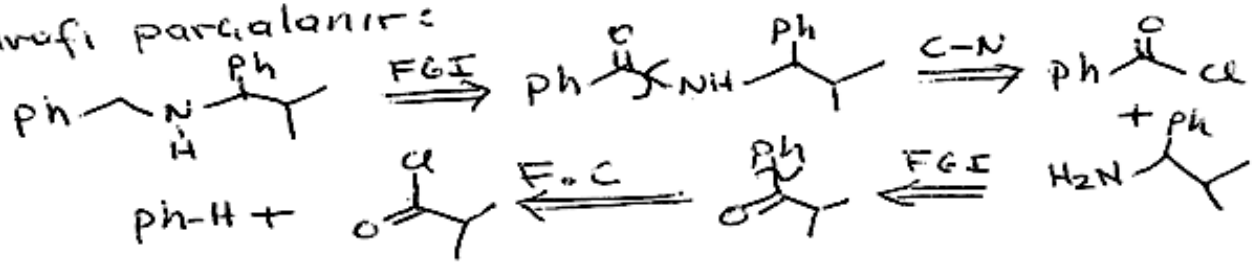


Nitro bileşikleri

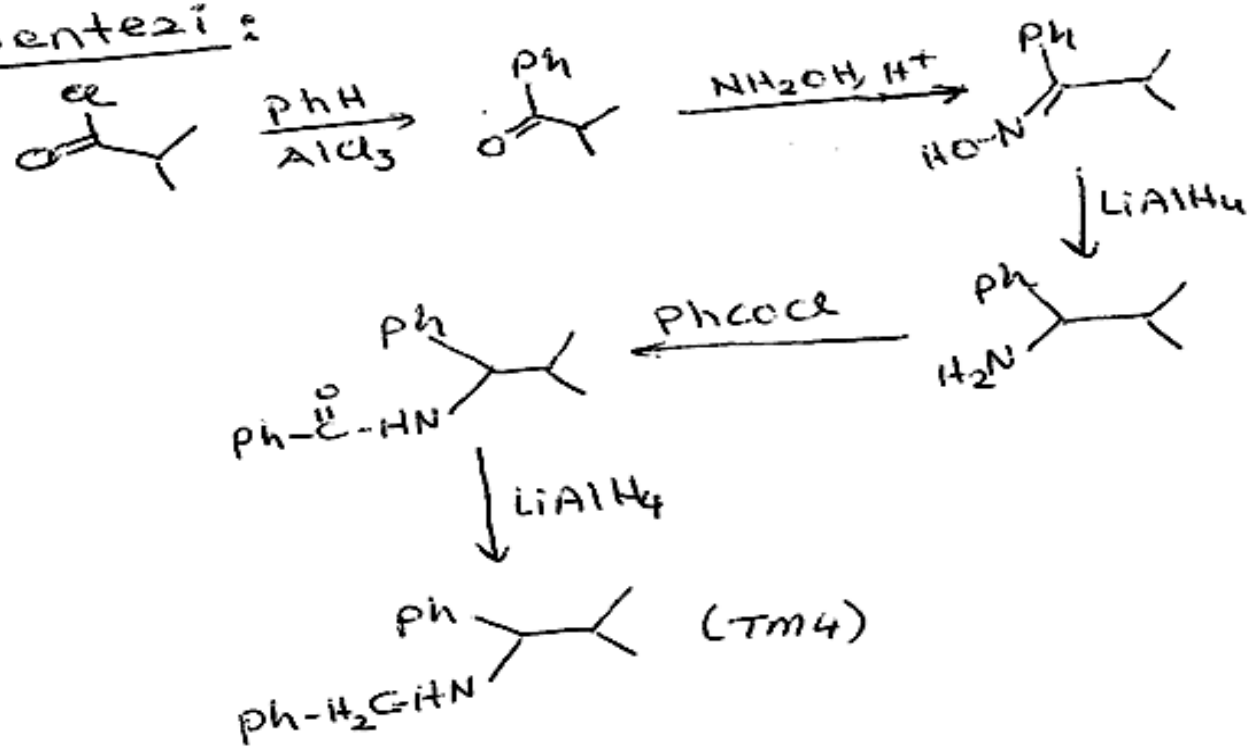


Örnek 4: (TM4) bileşiğinin sentez tasarımını yapınız.

Analiz: Dallanmış zincir, yalnızca bir oksimin indirgenmesi ile elde edilebilir. Bundan dolayı, benzil tarafı parçalanır:



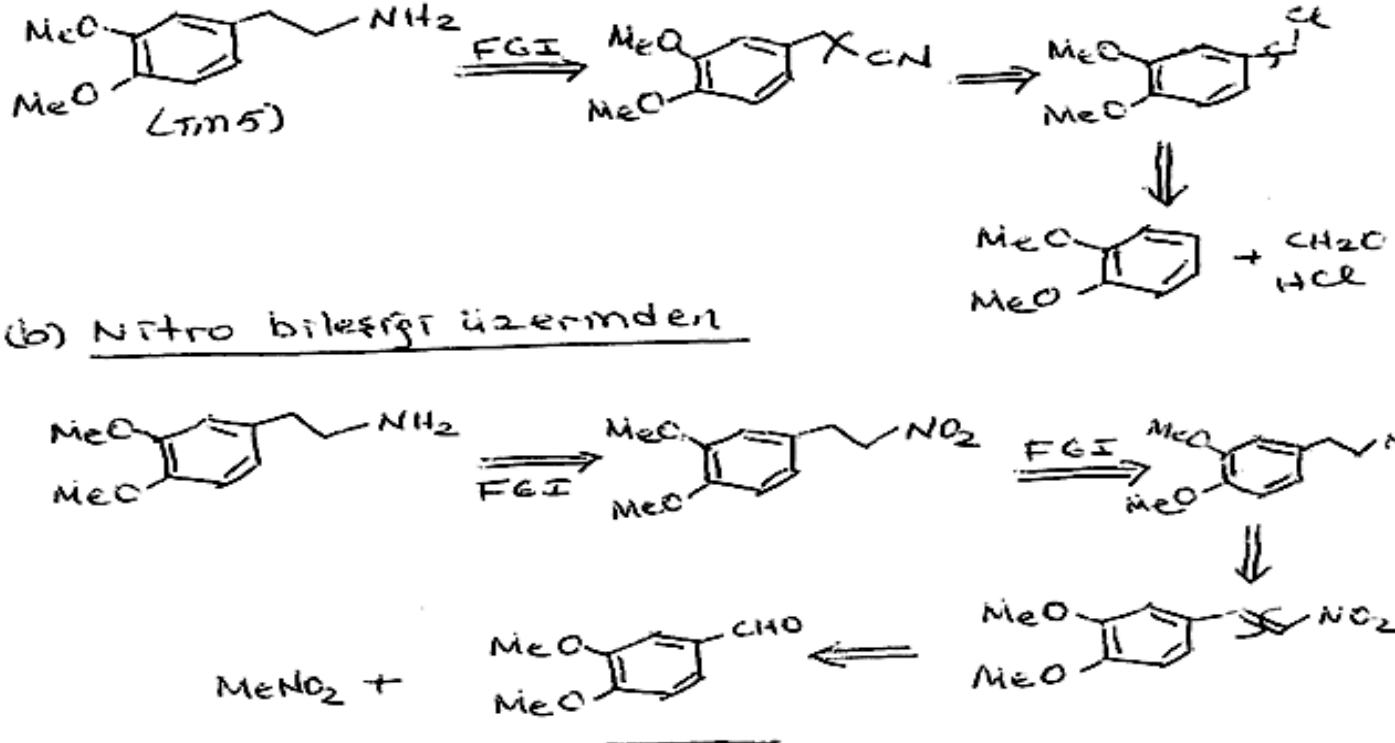
Sentezi:



Örnek 5: 2-Ariletilaminler (TM5) alkoloidlerin sentezinde kullanılan önemli ara ürünlerdir. TM(5) için bir yaklaşım öneriniz.

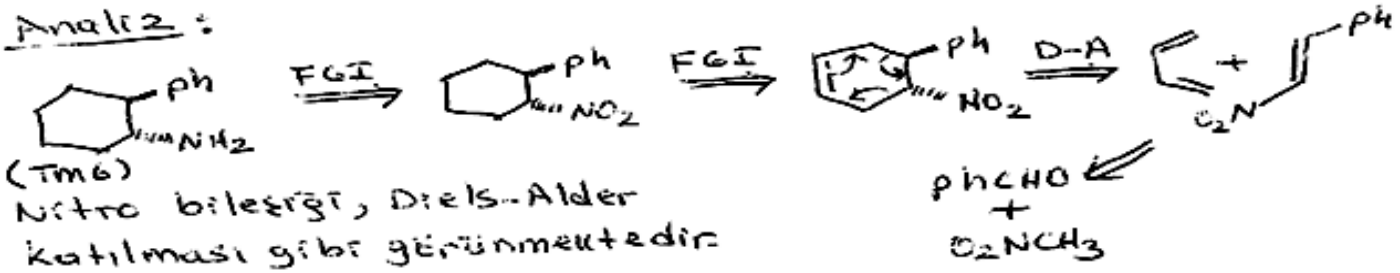
Analiz: İki genel yol düşünülebilir; nitril veya nitro bileşikleri üzerinden indirgenme ile;

(a) Nitril yolu



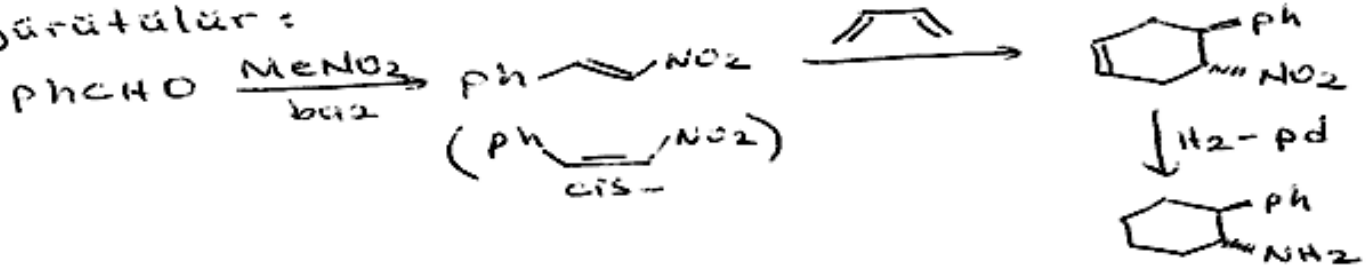
Örnek 6: Tm (6) bileşiğini nasıl yaparsınız?

Analiz:



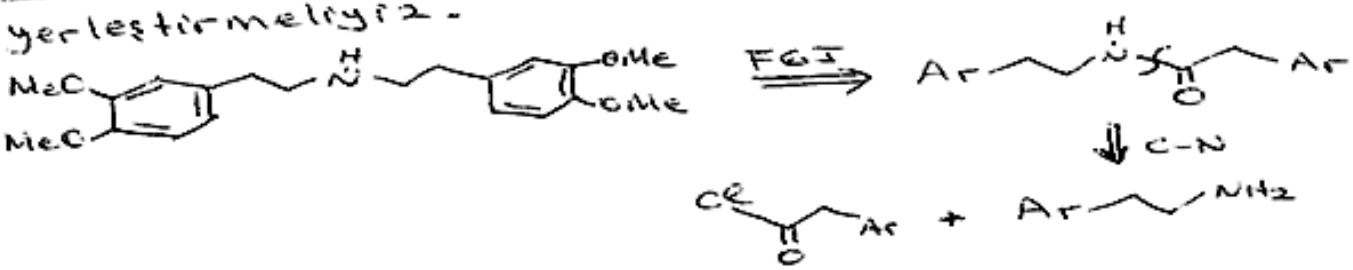
Nitro bileşiği, Diels-Alder katılması gibi görünmektedir.

Sentezi : Trans nitrobileşiği, cis-izomerinden daha kararlı olduğu için kondenzasyon ürünü olarak alınır ve reaksiyon bu izomer üzerinden yürütülür :



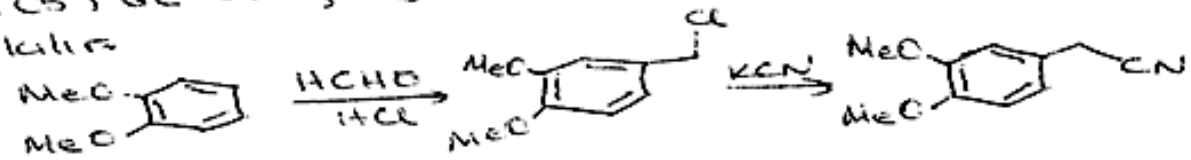
Örnek 7 : TM(7) bileşiğinin sentez analizini yapınız.

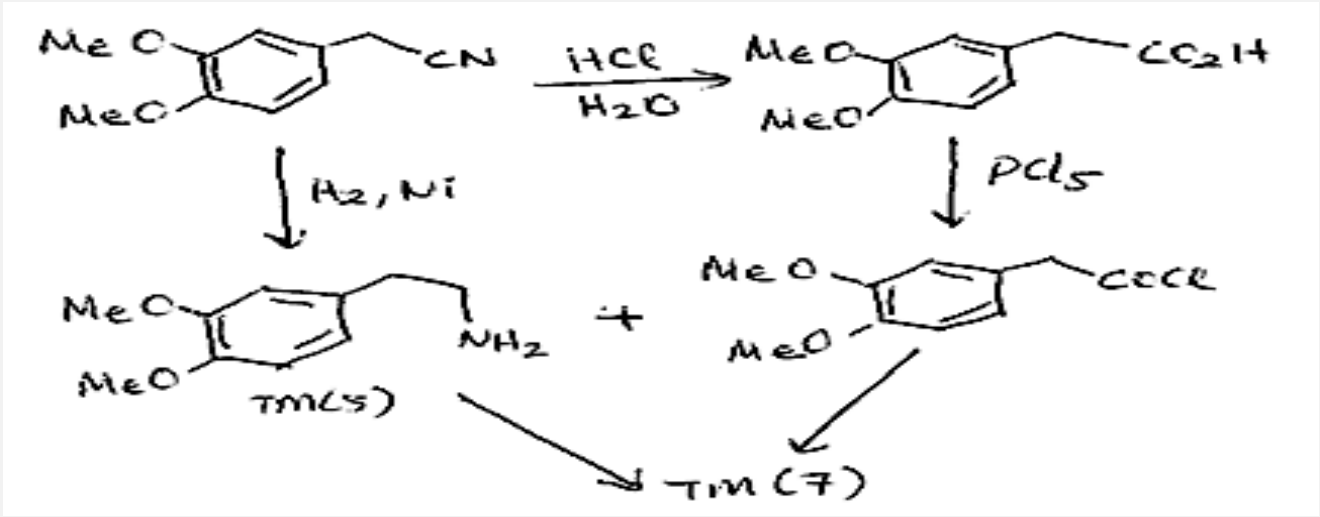
Analiz : Yine, N atomuna komşu bir karbonil grubu yerleştirmeliyiz.



Sentezi :

TM(5) de olduğu gibi nitriden ve asitklorürden çıkılır




MeO
MeO
CN
HCl
H2O
MeO
MeO
CO2H
H2, Ni
PCl5
MeO
MeO
NH2
TM(5)
+
MeO
MeO
COCl
TM(7)