

BÖLÜM 8

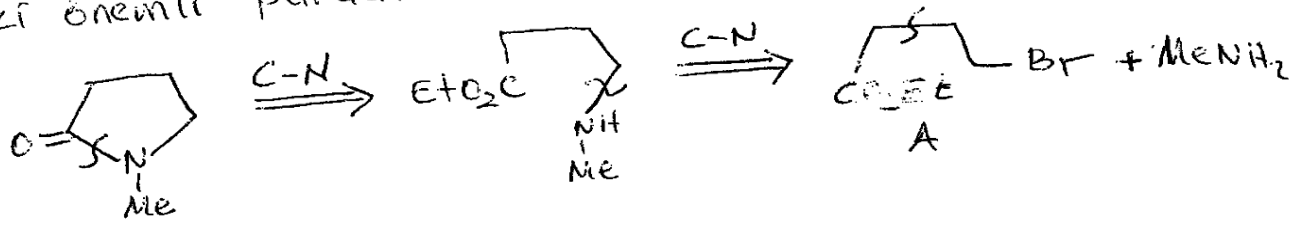
HETEROATOMLAR VE HETEROSİKLLİK BİLEŞİKLER

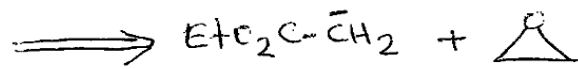
1

2. HETEROSİKLİK BİLEŞİKLER

Intramoleküler (moleküller arası) reaksiyonlar, intermoleküler (moleküller arası) reaksiyonlardan hem daha hızlı hem de daha ağıldır (basittir). Örneğin, bir halkada C-N bağı oluşturmak istediğimizde, her bir özel önlem almaya gerek olmadan; herhangi bir karbon elektrofili ile azot nükleofili kullanmak yeterlidir.

iki önemli parçalanma vardır:

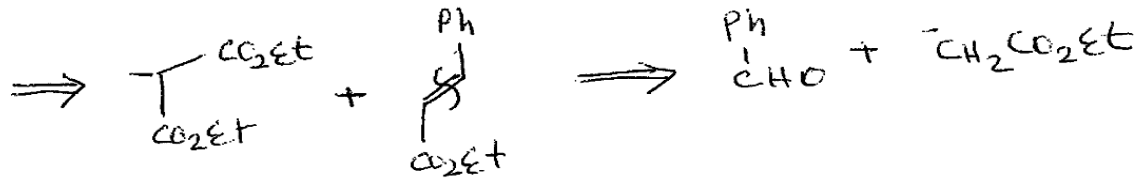
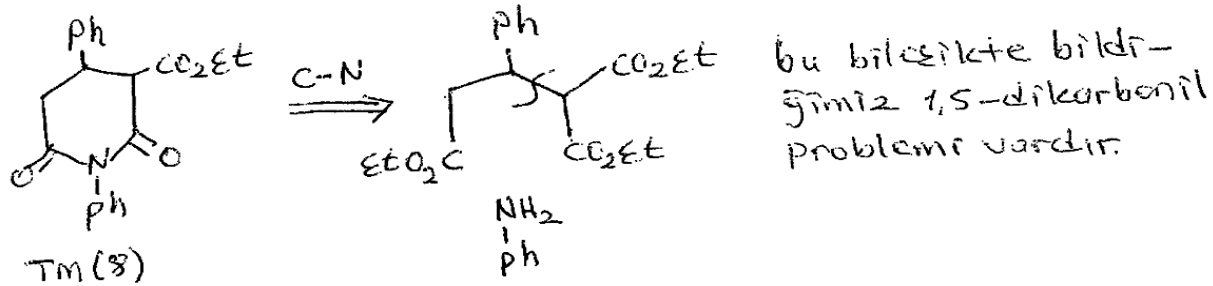




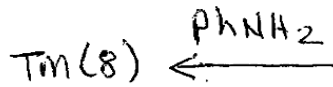
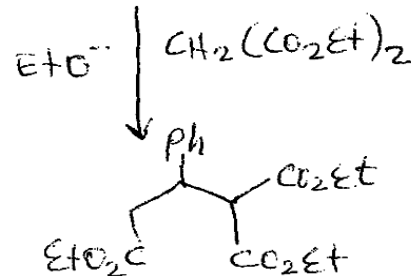
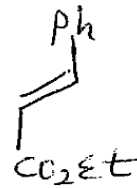
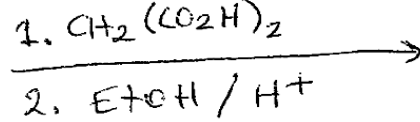
Örnekler

1. TM(8) bileşiğini analiz ediniz.

Analiz: Önce, her iki C-N bağı parçalanır

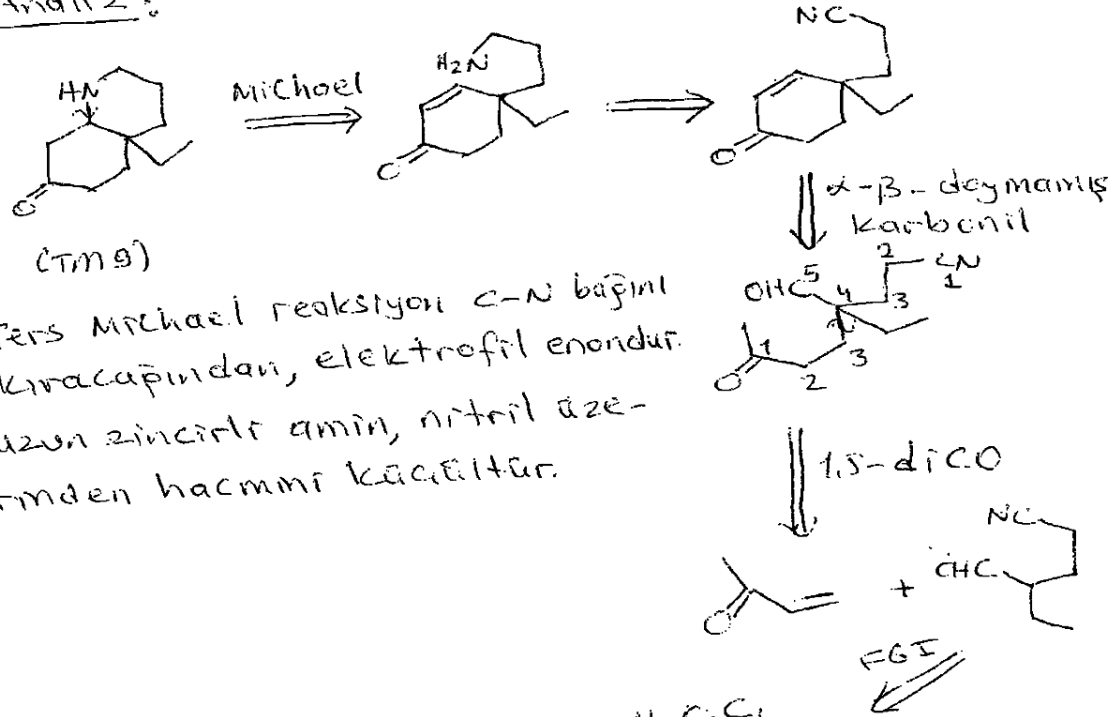


Sentezi:

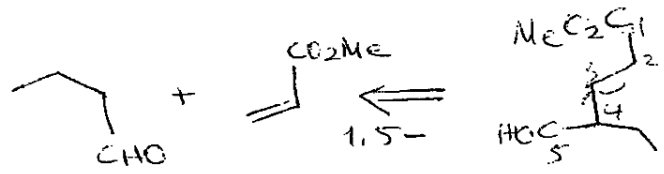


Örnek 2. TM (9) bileşiminin sentez tasarımı yapınız.

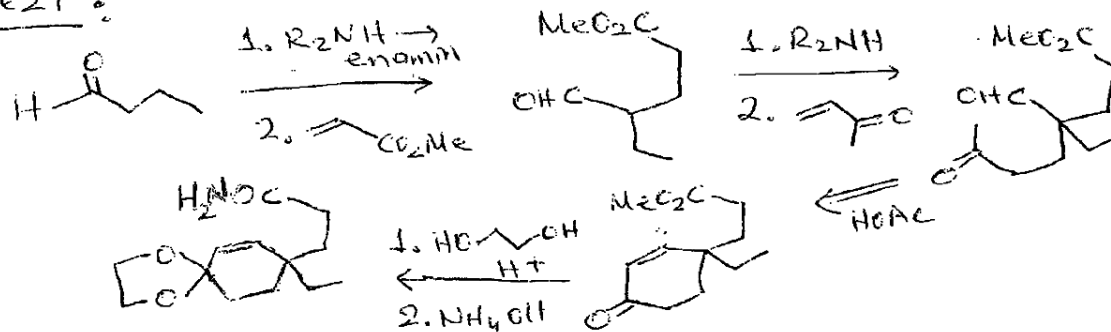
Analiz:



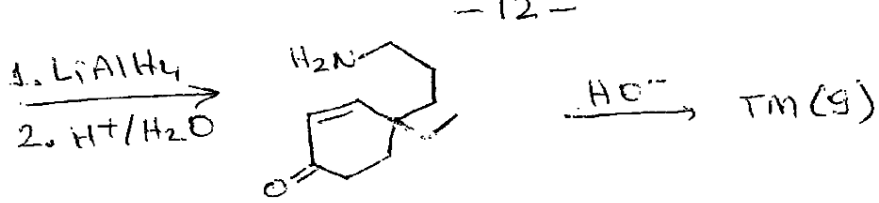
Ters Michael reaksiyonu α -N bağımlı kıracağından, elektrofil enondur. uzun zincirli amin, nitril üzerinden hacimli küçültür.



Sentezi:

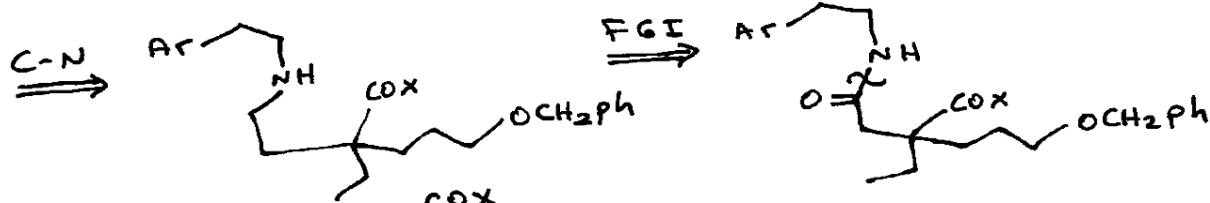
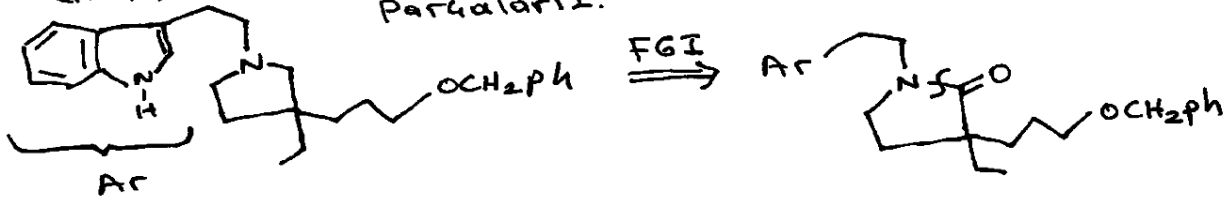


(T. J. Amos, J. Org. Chem., 1963, 28, 2877)

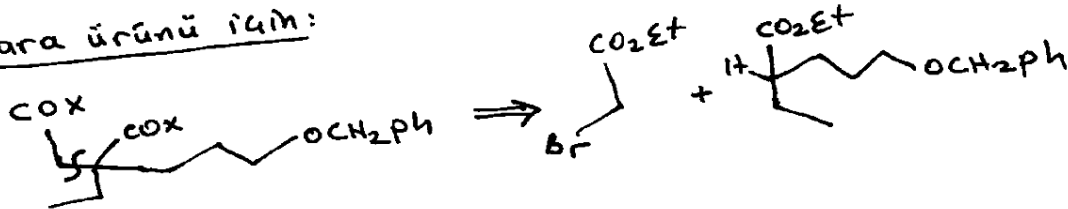


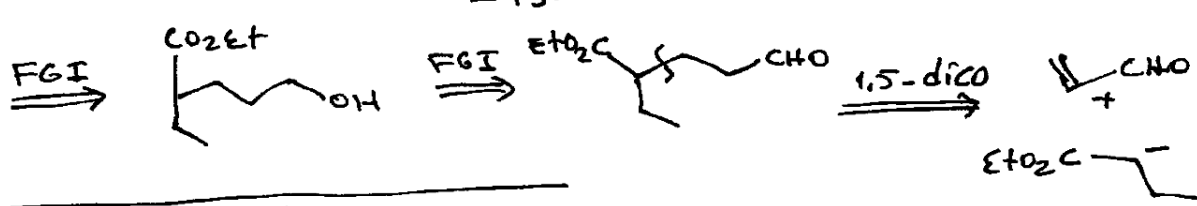
Örnek 3: Halkalaşma reaksiyonun oluşması sırasında, çok karmaşık yapılarda çok karmaşık parçalanmalar olacaktır anlamı çıkmamalıdır. Aşağıdaki bileşiğin sentez tasarımını yapınız.

Analizi: 5 üyeli halkada (pirolidin) N atomunun her iki tarafına karbonil grubu yerleştirip, bağı parçalarız.

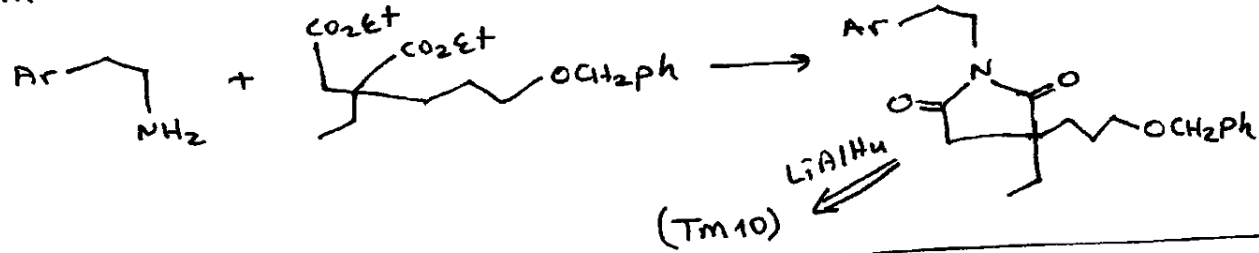


A ara ürünü için:

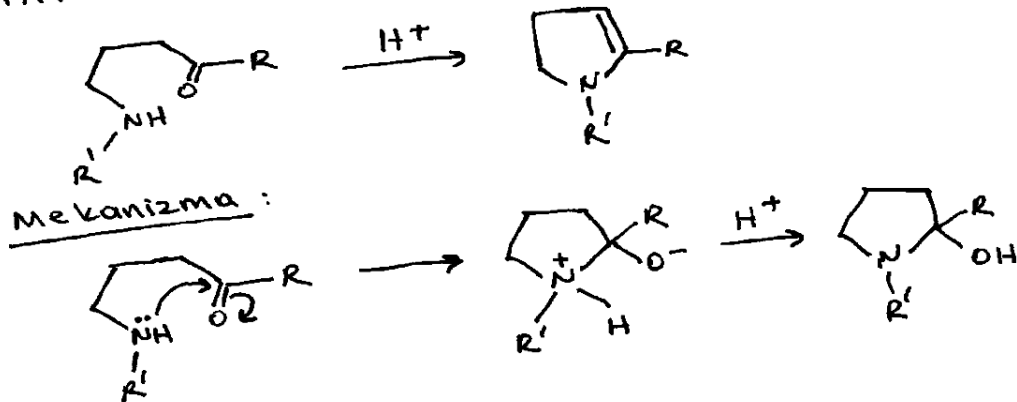


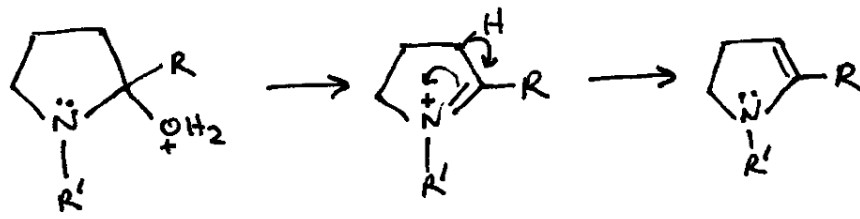


Sentezi : $X = OEt$, olduğunda her iki C-N bağı oluşturma işleminin bir basamakta gerçekleştirildiği literatürde (J. Amer. Chem. Soc, 1966, 88, 3656) belirtilmektedir. Aslında sentez, umulduğundan daha basittir:

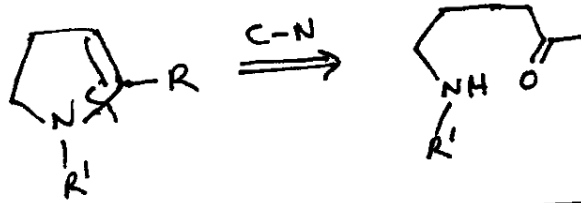


- Doymamış heterosiklik bileşiklerde uygulanabilen yararlı bir parçalanma daha vardır. Eğer, N (azot) atomu halkada bir çift bağa bağlı ise, siklik bir enamine sahip oluruz. Enamin, bir amin ve karbonil bileşiminden elde edilebilir.



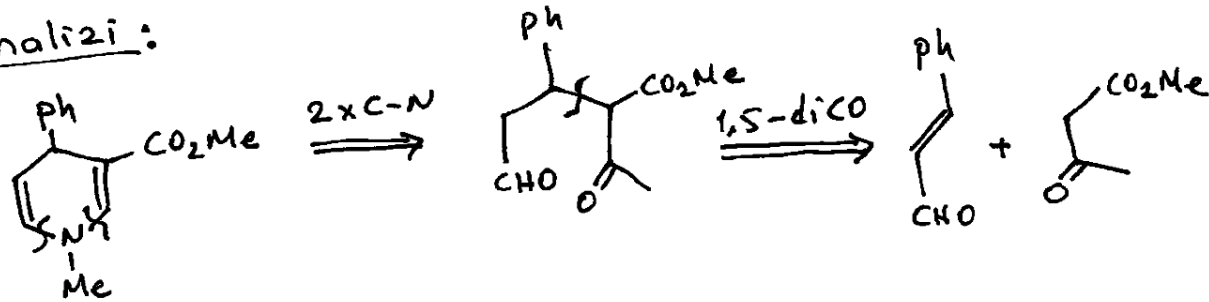


Bu reaksiyon ürününe karşı gelen parçalanma türü, C-N bağının koparılmasıdır.



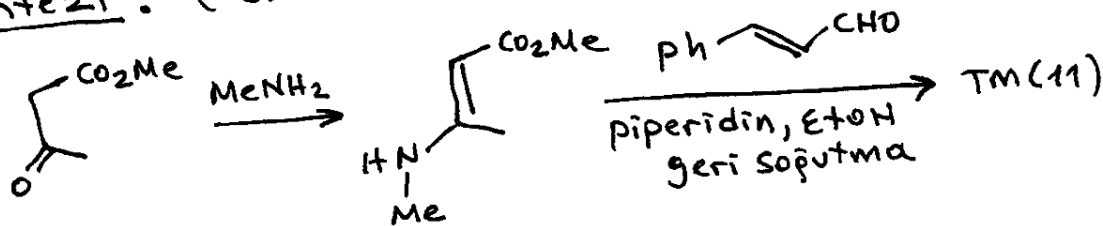
Örnek 4 : TM(11) bileşiğini nasıl sentezlersiniz ?

Analizi :



(TM11)

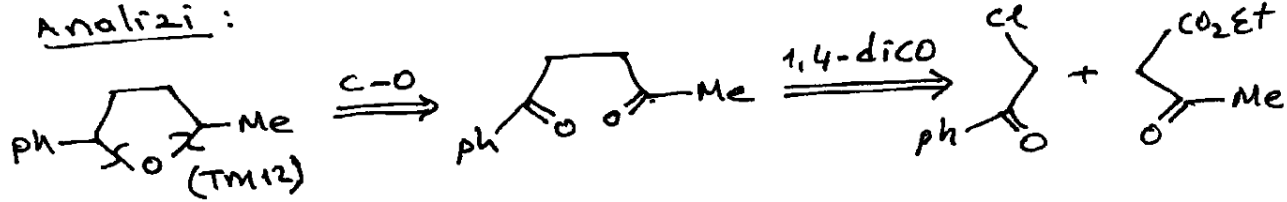
Sentezi : (J. Amer. Chem. Soc., 1976, 98, 6650)



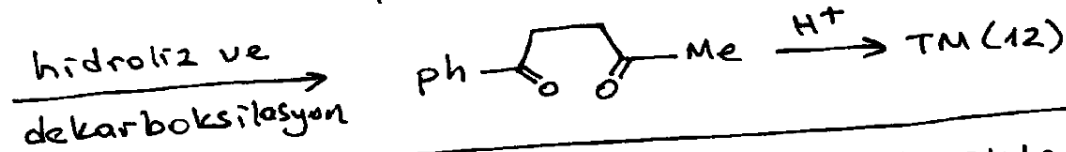
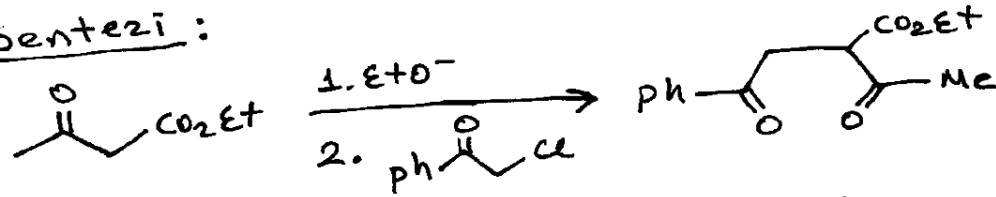
- Doymamış heterosiklik bileşiklerden çoğu, doğrudan dikarbonil bileşiklerinden elde edilebilir.

Örnek 5: TM(12) bileşiğini nasıl yaparsınız?

Analizi:

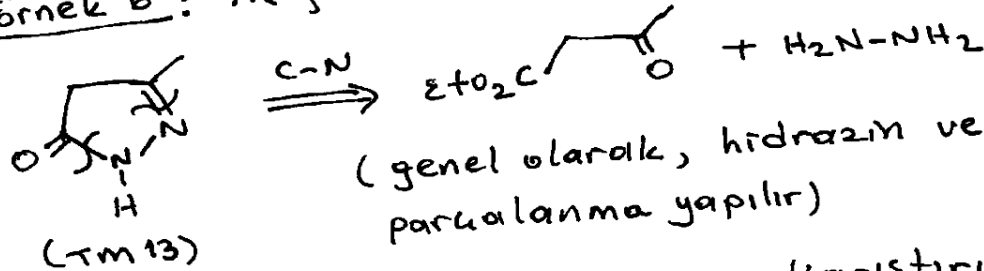


Sentezi:



- İki hetero atom içeren heterosiklik bileşiklerin parçalanması için çeşitli yollar vardır.

örnek 6: Aşağıdaki bileşiğin analizini yapınız.

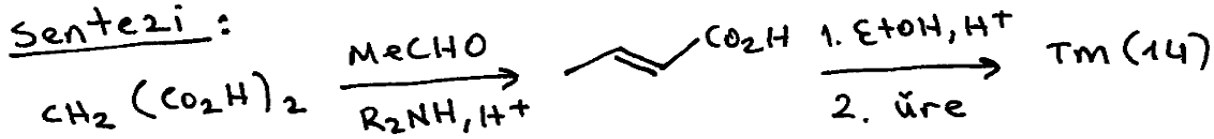
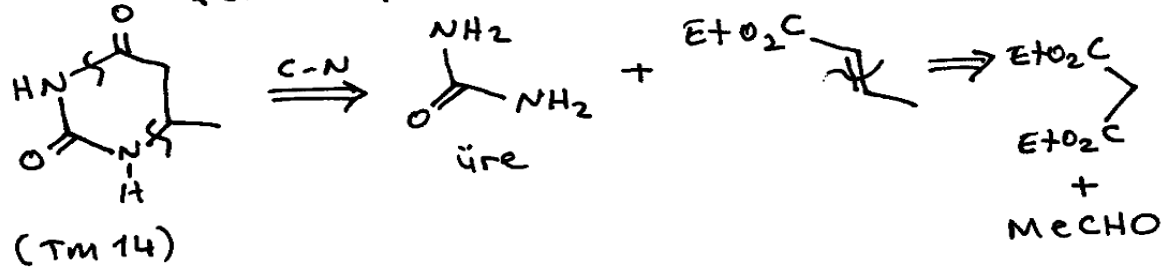


(genel olarak, hidrazin verecek parçalanma yapılır)

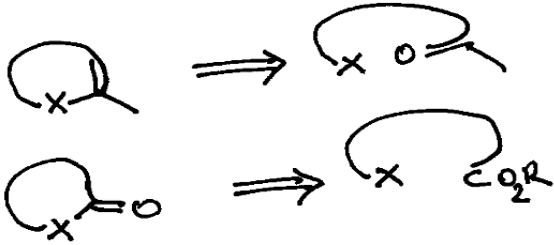
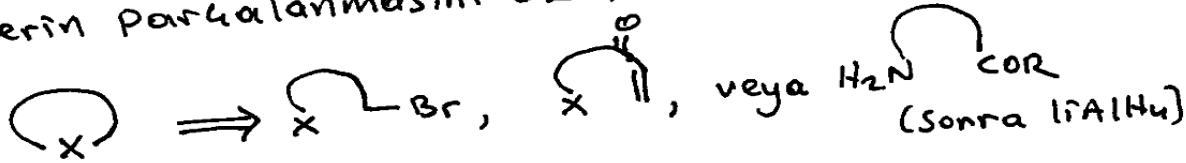
Sentezi: parçalanma ürünleri karıştırılarak elde edilir.

örnek 7: TM (14) bileşiğinin sentez tasarımını yapınız.

Analizi: Basit elektrofilik parçalar oluşturu şekilde parçalanmalıdır.



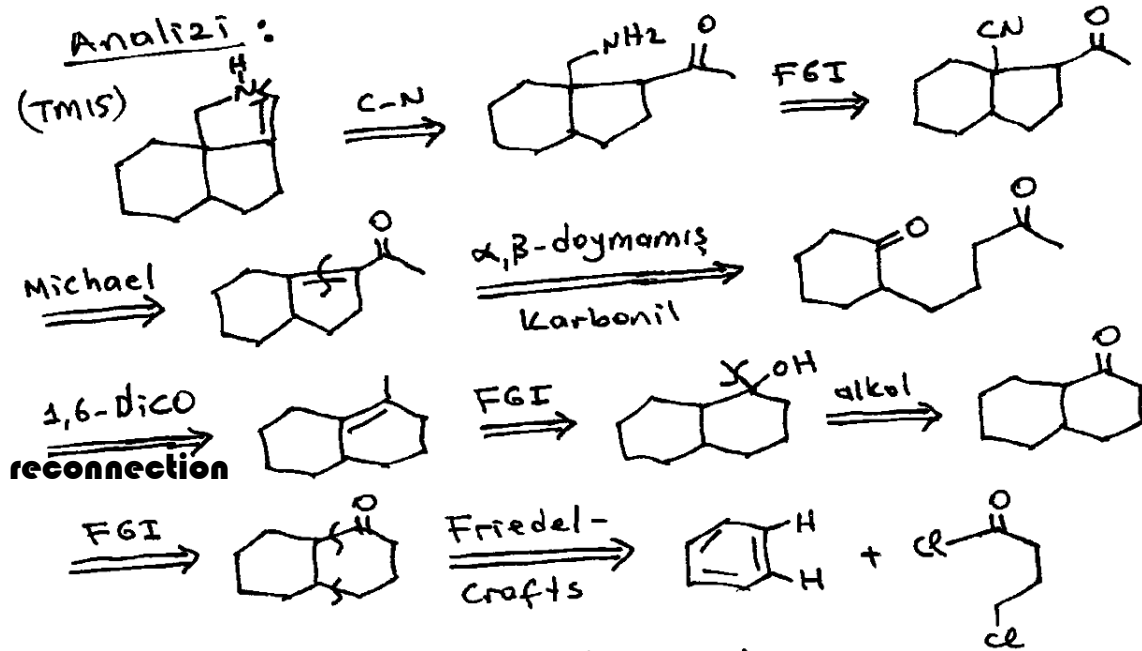
• Buraya kadar olan kısım için heterosiklik bileşiklerin parçalanmasını özetlersek:



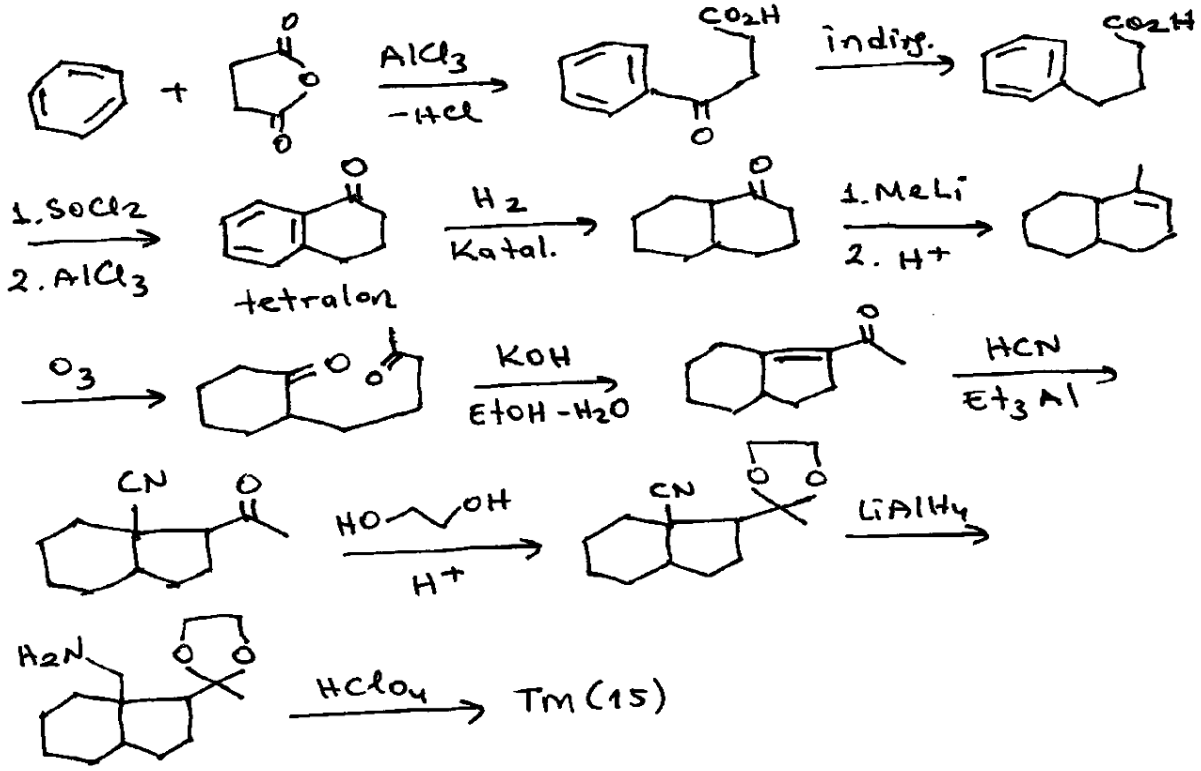
Bu reaksiyonların hepsinde heteroatomlar nükleofilidir. Bunlara uygun elektrofiller seçilmelidir.

Heterosikliklerin sentezi için bir çok özel yöntemler vardır. Şimdi, heterosiklik halkada problem olabilecek moleküllerdeki parçalanmalarını gözönüne alarak örnekler üzerinde inceleyelim

örnek 8: Basit başlangıç maddelerinden çıkarak TM(15) bileşiğinin sentez tasarımını yapınız.

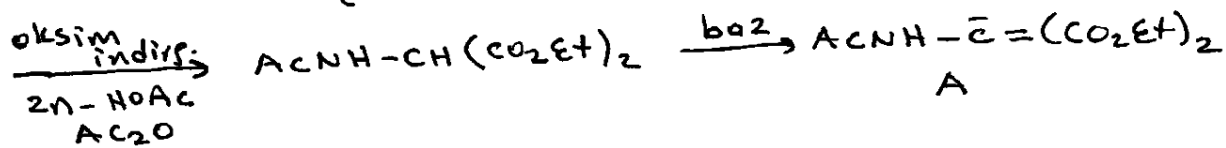
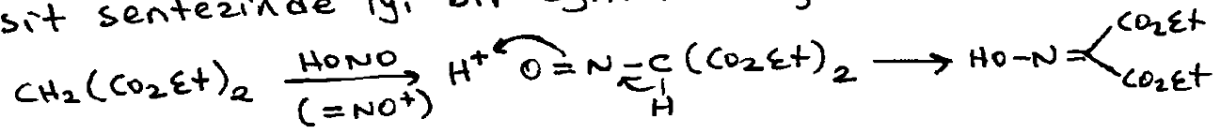


Sentezi: Sentezde ilk basamak; Sikloheksanon oluşması basamağıdır. Daha sonraki basamak; Johnson'un conessine sentezinden adapte edilmiş reaksiyonları içerir (J. Amer. Chem. Soc., 1962, 84, 1485):



3. AMİNO ASİTLER

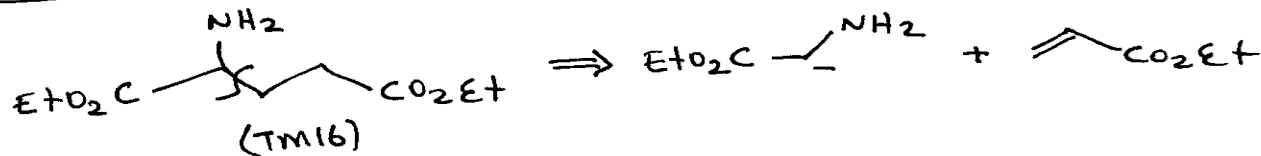
Daha önce, heteroatomun her zaman nükleofil olarak davrandığını söylemiştik. Ancak, N'un elektrofil olarak kullanıldığı bir durum vardır. Bu, amino asit sentezinde iyi bir synthon sağlar.



A anyonu, amino asit sentezinde (synthon) reaktif olarak kullanılmaktadır.

örnek 9: Aşağıdaki aminoasidi (TM16) nasıl yaparsınız?

Analizi:



Sentezi:

