

# BÖLÜM 8

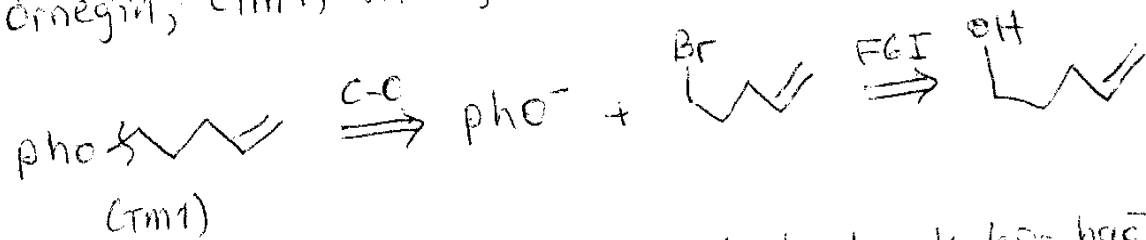
## HETEROATOMLAR VE HETEROSİKLLİK BİLEŞİKLER

1

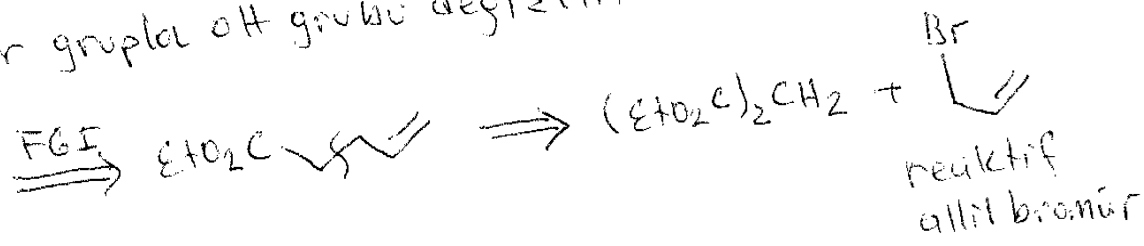
# 1. HETEROATOMLAR, ETERLER. VE AMİNLER

Karbon zinciri ucundaki herhangi bir heteroatom (genellikle O, N veya S), parçalanması için iyi bir nokta oluşturu

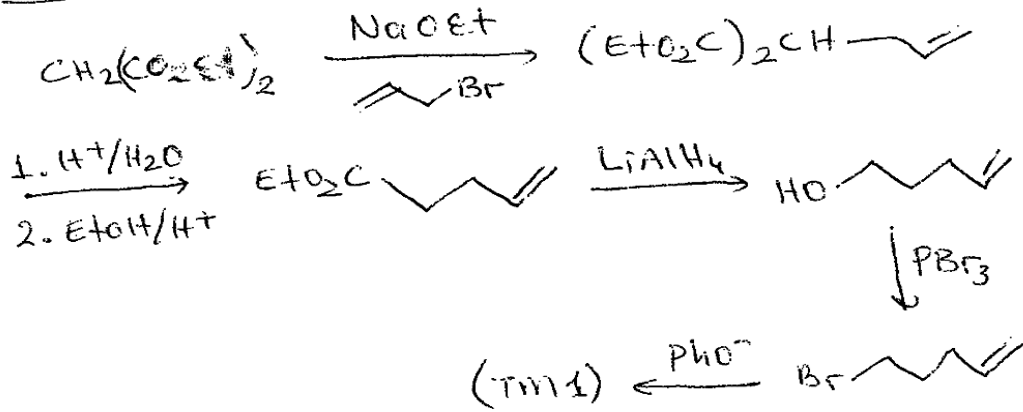
örneğin; (TM1) bileşiğinin analizini düşünelim;



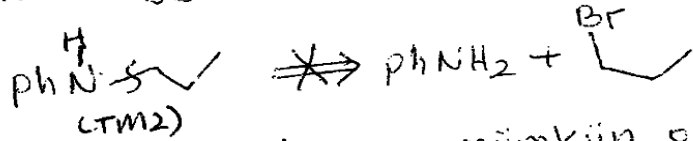
Burada, aromatik halkadan uzaklaştırılacak bir bağ seçmeliyiz. Aromatik halkaya, phBr seçkinde değişim yaparak ayırmak hemen hemen imkansızdır. Enol yapılarında, çift bağ hidroksil grubundan oldukça uzakta olduğu için, analize devam edebilmek için etkin bir grupla OH grubu değiştirilmelidir.



## Sentezi :

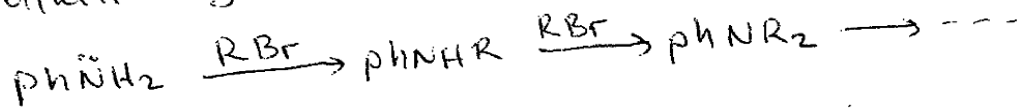


örnek 2 : örnek 1'dekine benzeyen bir parçalamaya  
Aminlere uygulandığında, bir takım problemler doğar.

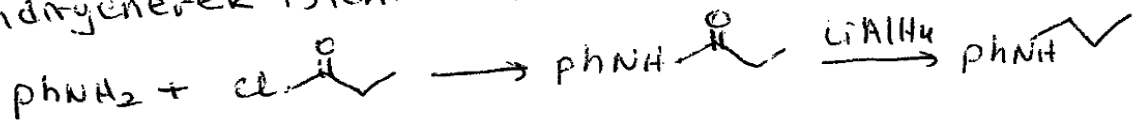


Nasıl bu parçalamaya mümkün olmaz?

Çünkü,  $\text{PhNH}_2$  (ürün) başlangıç maddesinden daha  
çok nükleofilik güce sahiptir. Bundan dolayı, polimer-  
leştirilmesini önlemek mümkün olmaz.

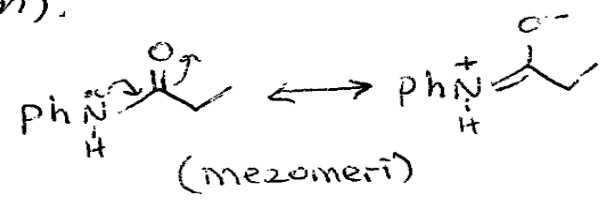


Bunu önlemek için, amin acillenir. oluşan amit  $\text{LiAlH}_4$   
ile indirgenerek istenilen ürün elde edilir:

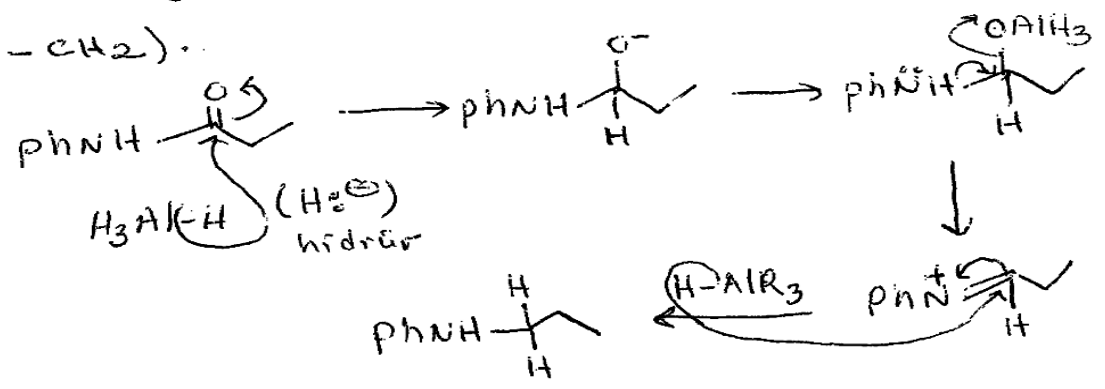


Burada şu soru akla gelebilir: Acilleme yapıldığında narin alkillemede olduğu gibi arda arda katılmalar olmuyor?

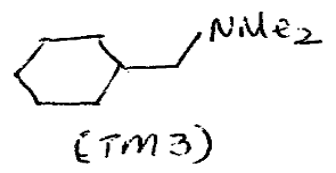
Çünkü, acillenmiş ürün delokalize elektron çiftlerime sahiptir. Bundan dolayı, daha az reaktiftir (PhNH<sub>2</sub>'den).



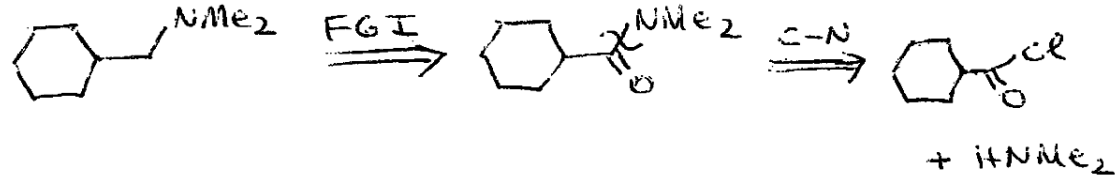
LiAlH<sub>4</sub>, karbonil oksijen atomunu uzaklaştırarak -C=O grubunu tamamen indirger (hidrokarbona, -CH<sub>2</sub>).



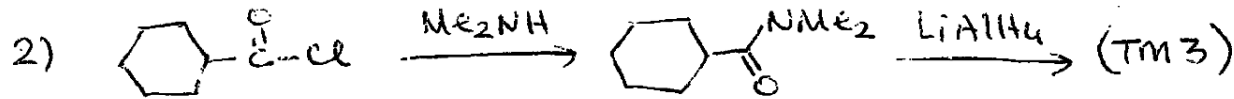
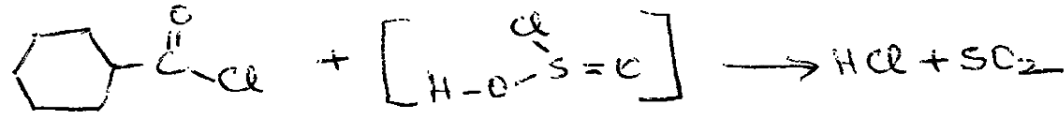
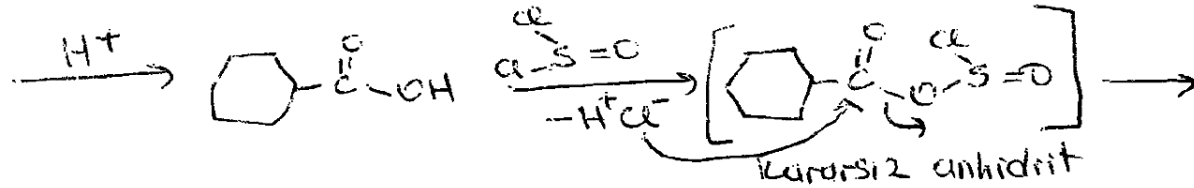
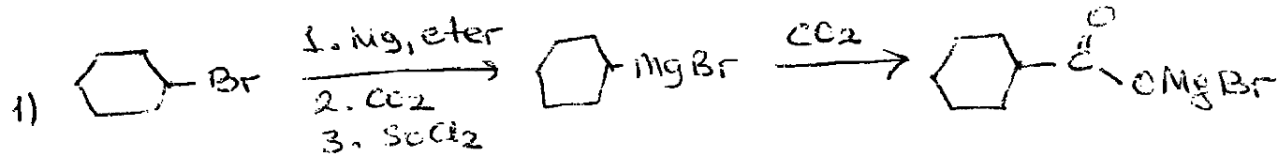
Örnek 3: (TM3) bileşiminin sentez tasarımını yapınız.



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

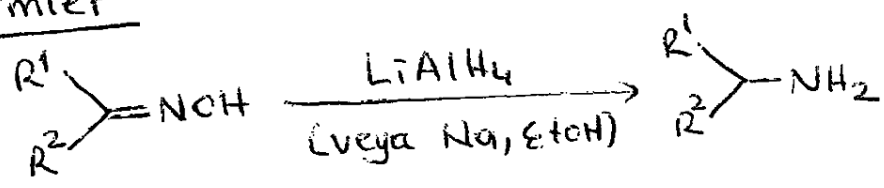


Sentezi:

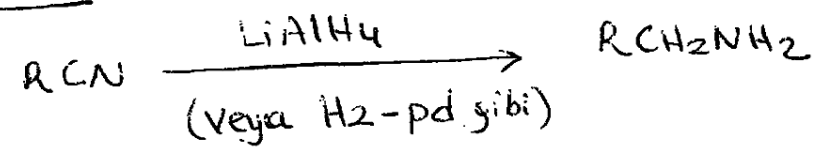


İndirgeme, amin sentezlerinde anahtar olarak görülmektedir. Aşağıda, çeşitli fonksiyonlu grupların  $\text{LiAlH}_4$  ile amine indirgeme reaksiyonları görülmektedir.

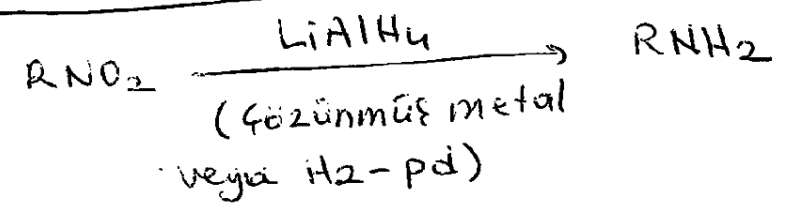
Oksimler



Nitriller

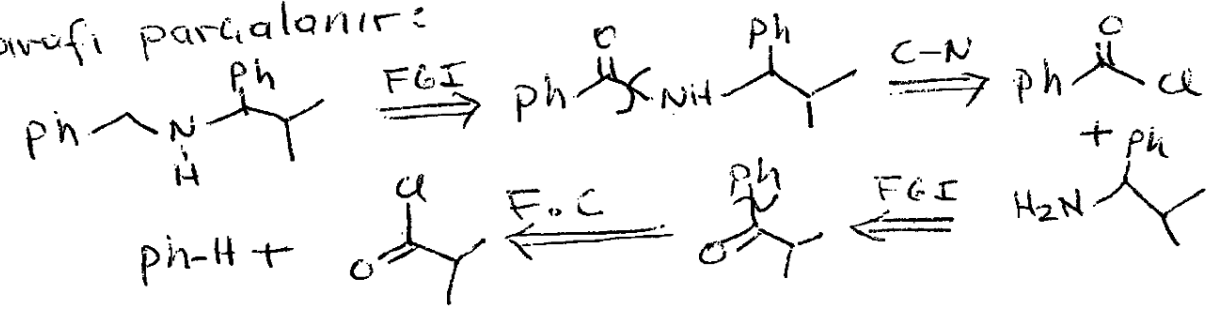


Nitro bileşikleri

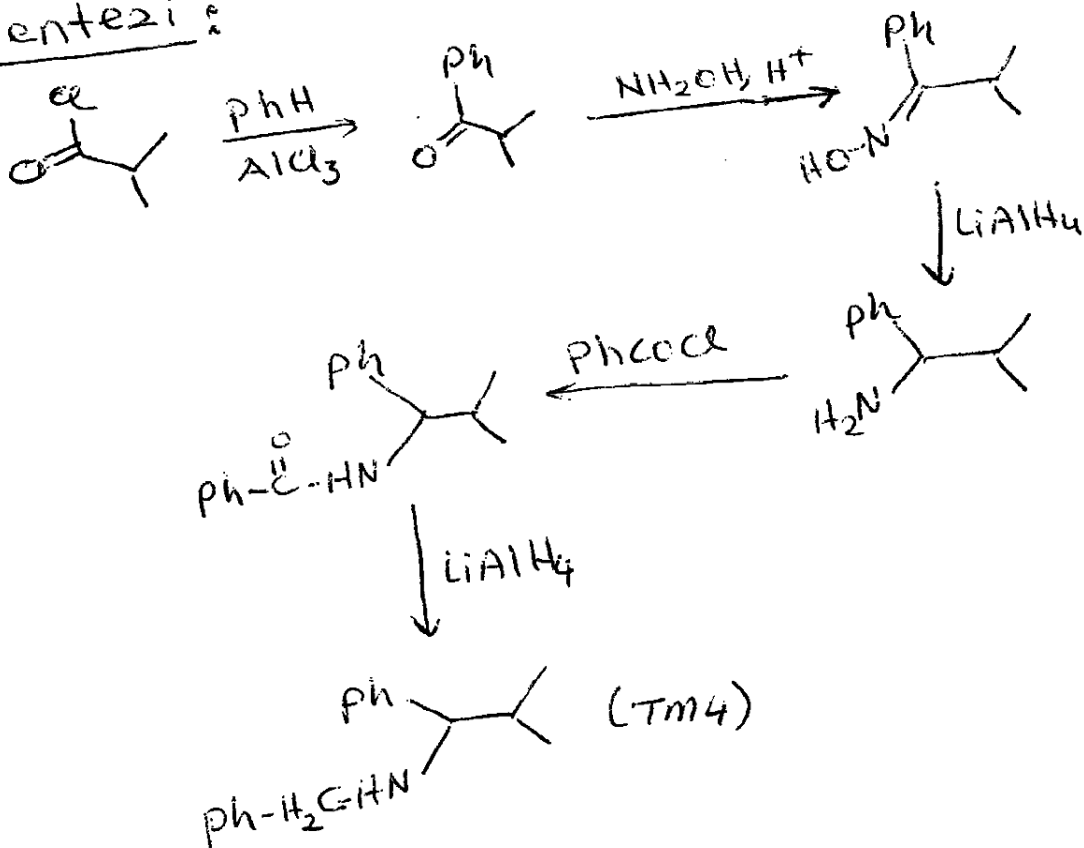


Örnek 4 : (TM4) bileşiğinin sentez tasarımını yapınız.

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



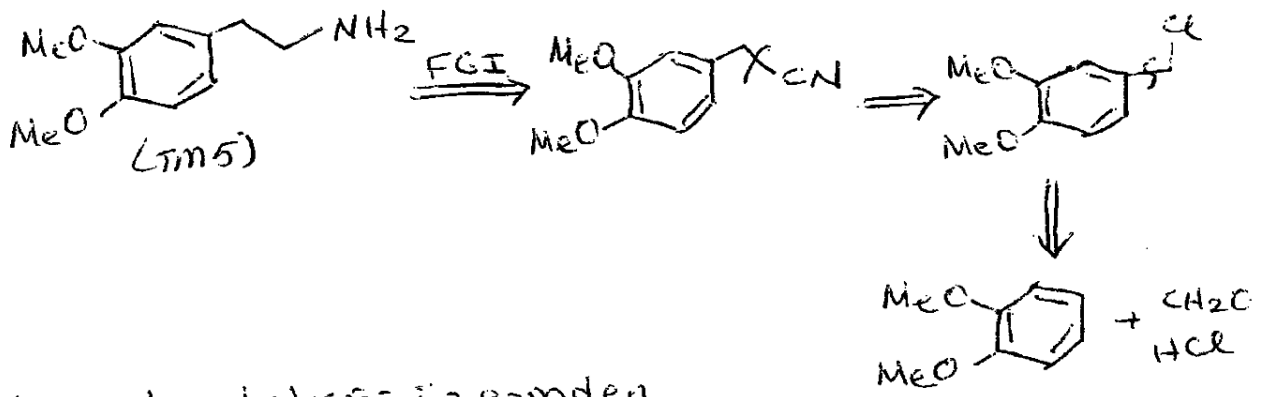
## Sentezi :



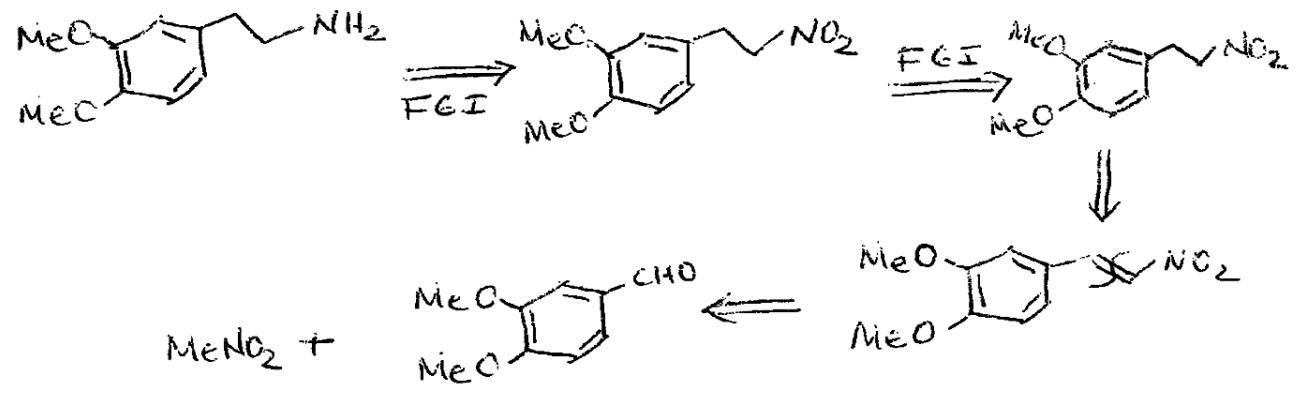
Örnek 5 : 2-Ariletilaminler (TM5) alkaloidlerin sentezinde kullanılan önemli ara ürünlerdir. TM5 için bir yaklaşımlar öneriniz.

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

(a) Nitril yolu

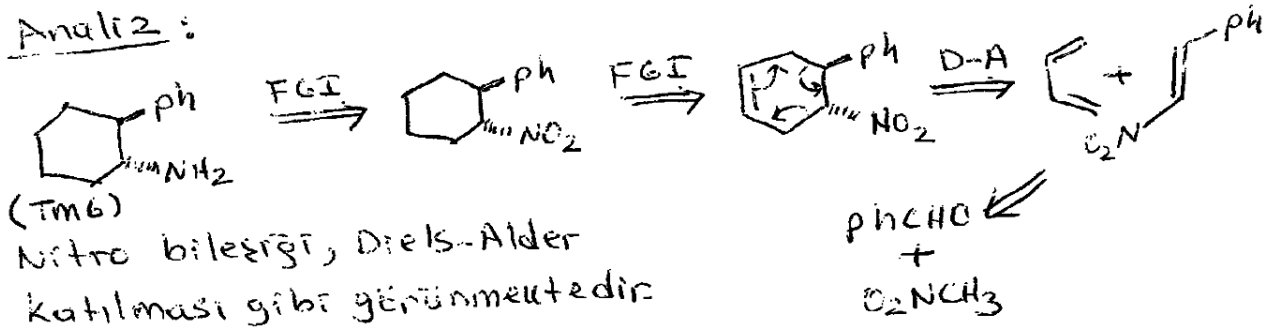


(b) Nitro bileşgi üzerinden



Örnek 6: Tm (6) bileşğini nasıl yaparsınız?

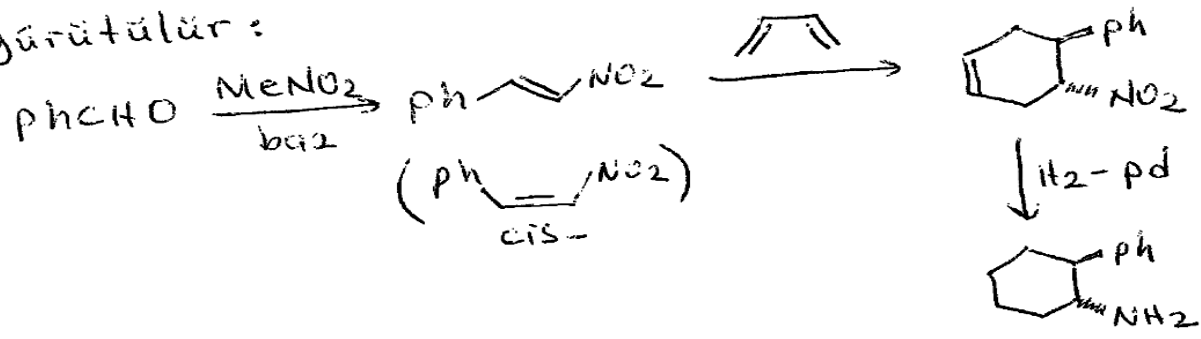
Analiz:



Nitro bileşgi, Diels-Alder katılması gibi görünmektedir.

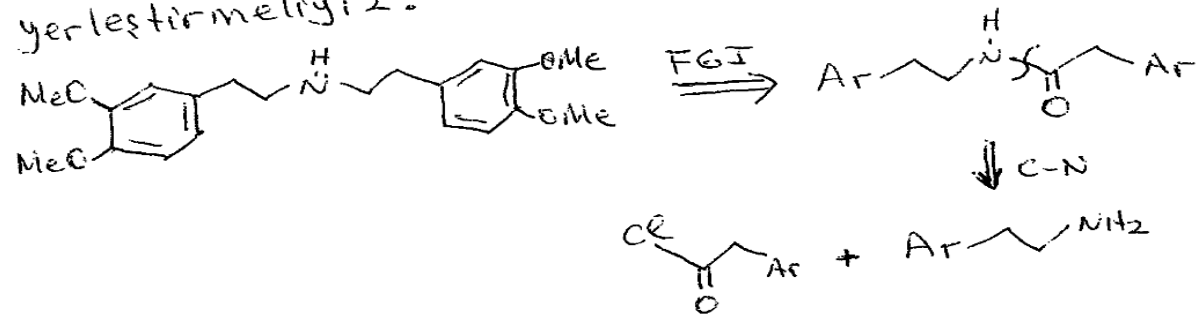


Sentezi: Trans nitrobileşiği, cis-izomerinden daha kararlı olduğu için kondenzasyon ürünü olarak alınır ve reaksiyon bu izomer üzerinden yürütülür:



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

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



Sentezi:

Tm(5) de olduğu gibi nitrilden ve asitklorürden çıkarılır.

