

# واکنش‌های هتروسیکلی‌های سه عضوی

1. Nucleophilic ring opening
2. Electrophilic ring opening
3. Other ring opening processes
4. Reactions involving Entrusion of the heteroatom
5. Rearrangements

به طور کلی ترکیبات هتروسیکلی سه عضوی چون فشار زیادی را تحمل می‌کنند، مستعد انجام واکنش‌هایی هستند که این حلقه را کجاست بید و فرآورده‌های استخلاف دار مستوی را حاصل کنند. در ادامه به این واکنش‌های برداریم:

الکتروفیل  
نوکلیوفیل

۱- باز شدن حلقه به وسیله هسته دوست:

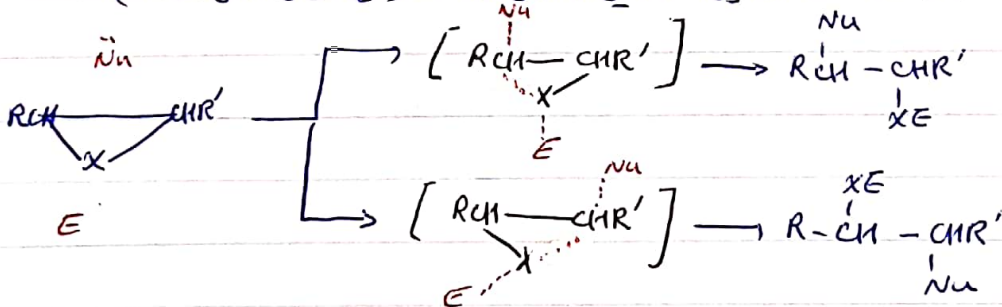
کمیسیون  
رانش

در واقع این واکنش‌ها را می‌توان در سه مرحله با مکانیسم (push-pull mechanism) خلاصه کرد:

۱- حمله هسته دوست

۲- شکستن پیوند C-X و خروج E

۳- اثر هورف آکترونیل (در این واکنش‌ها آکترونیل همان حلال است.)



نکات:

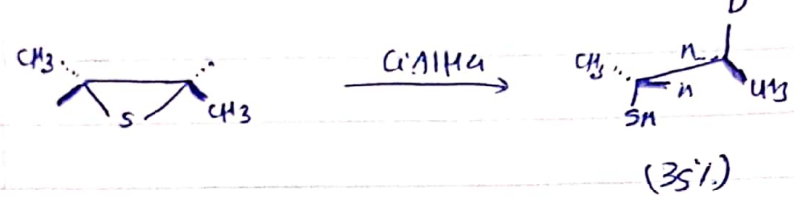
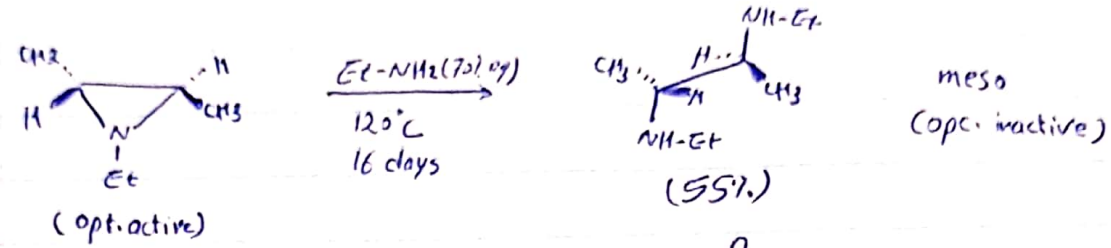
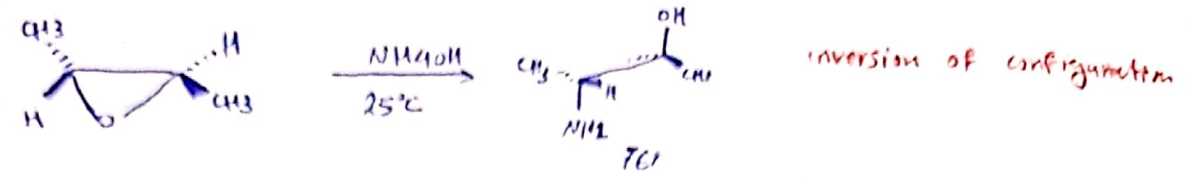
۱- در این واکنش‌ها، اغلب روی کربن شامل E و وارونگی (Inversion of conf.) اتفاق می‌افتد.

اتفاق می‌افتد

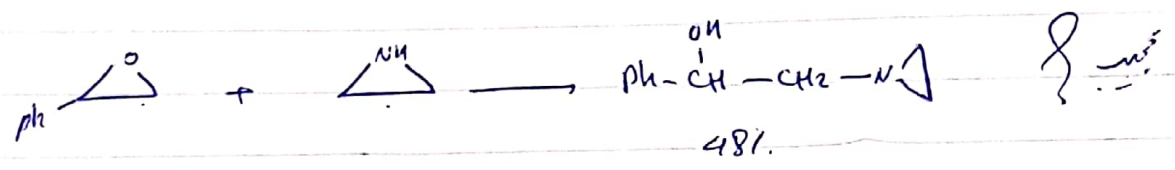
۲- حمله هسته دوست به ایوکیدهای نامستقر - در جایی که روی میان حلقه‌ها اتفاق می‌افتد.

این واکنش‌ها در حلال‌های آبی و الکل‌ها رخ می‌دهد.

در زیر مثالهایی از بازسازن ها که های استراتی آورده می شود :



نکته اول: وقتی این کید نامشروع باشد، ترجیحاً جهت درست از میان خلوت نتیجه می کند



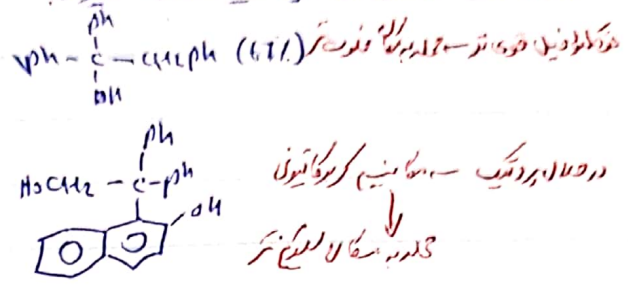
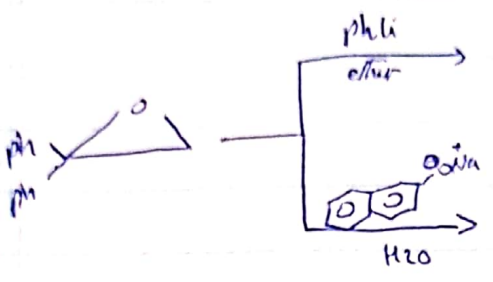
نکته دوم: باید توجه داشت که در این واکنش ها تاثيرات حلال، رزونانس و جوهر استخوان های الکترون دهنده بسیار مهم تر از اثرات ازدهام هفتایی است.

اثر حلال: حلال های با قدرت یونیسیون بالا  $\longrightarrow$  امکان تشکیل کربوکاتیون را افزایش می دهند لذا حمله به میان سلوک تر که اغلب کربوکاتیون پایدارتری را می دهد صورت می گیرد.

اثر رزونانس  $\longrightarrow$  محله آنتون را تشکیل کربوکاتیون پایدارتر کنترل می کند  
 استفاده از الکترون دهنده نیز  $\uparrow$

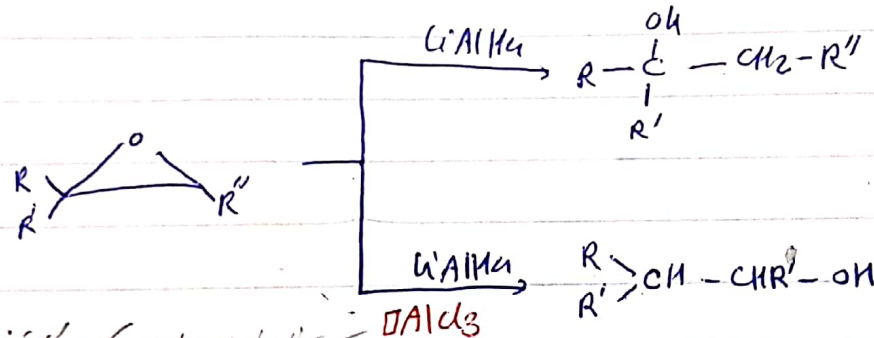
برازدهام

برای مثال،  $LiAlH_4$  در فنیل ایدید، یک ایدید نامتقارن است ولی به علت وجود استخلاف فنیل قادر به پایداری گروه کاتیون از طریق رزونانس می باشد. همیشه در شرایط اکتیو می تواند حاصل به حرکت از استوهای ایدید صورت گیرد:



مثال دیگر:

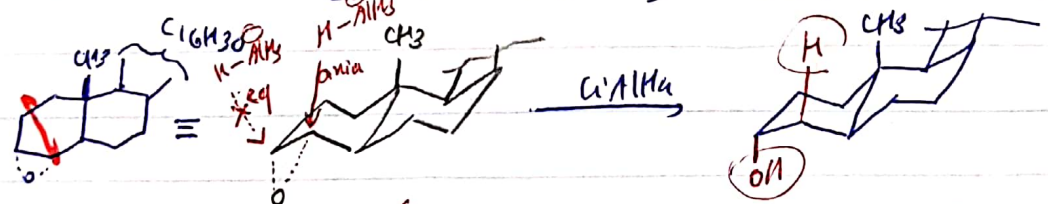
ایدیدهای نامتقارن وقتی با  $LiAlH_4$  احیاء می شوند - اغلب به استخلاف می دهند.  
 ولی وقتی در جارت اسید لوئیس  $AlCl_3$  احیاء صورت گیرد - اغلب کم اکتیو حاصل می شود



ایندولین از میکروکاتیونی  
 پس می برد

سیستمی فنای

در سیستم های صلب (rigid) مثلاً در استروئیدها، عملدهته درست از موقعیت axial برجست دارد و فرارده اتراییسی  $trans$ -dianial addition به دست می آید.  
 ولی برای سیستم هایی که rigid نباشد مثلاً در مورد حلقه شش تایی چون بتادن کانترواستیون سریع اتفاق می افتد بین سیستمی فنای فرارده بر اساس اول axial غیر ممکن است زیرا هر دو محل مستقل به هم هندواتم می تواند موقعیت اکتیال داشته باشد

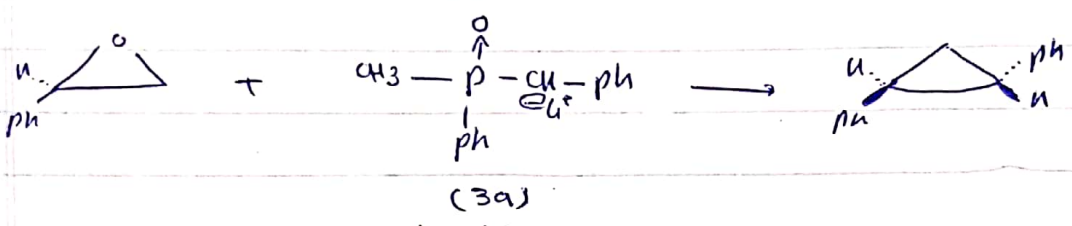
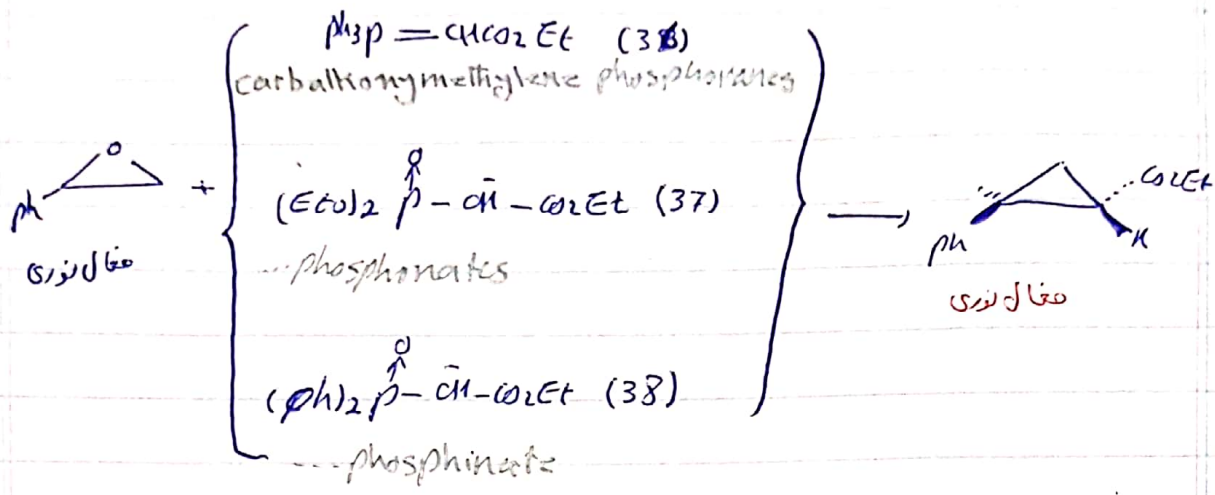


فرارده  $trans$ -dianial ۱۰۲  
 به دست آید

۴ واکنش آلکیل های فسفر با آلکیل ها

که دارای کربن متسی اند

آلکیل های فسفر قلیی ۳۴، ۳۷، ۳۸، ۳۹، ۴۰، ۴۱، ۴۲، ۴۳، ۴۴، ۴۵، ۴۶، ۴۷، ۴۸، ۴۹، ۵۰، ۵۱، ۵۲، ۵۳، ۵۴، ۵۵، ۵۶، ۵۷، ۵۸، ۵۹، ۶۰، ۶۱، ۶۲، ۶۳، ۶۴، ۶۵، ۶۶، ۶۷، ۶۸، ۶۹، ۷۰، ۷۱، ۷۲، ۷۳، ۷۴، ۷۵، ۷۶، ۷۷، ۷۸، ۷۹، ۸۰، ۸۱، ۸۲، ۸۳، ۸۴، ۸۵، ۸۶، ۸۷، ۸۸، ۸۹، ۹۰، ۹۱، ۹۲، ۹۳، ۹۴، ۹۵، ۹۶، ۹۷، ۹۸، ۹۹، ۱۰۰، ۱۰۱، ۱۰۲، ۱۰۳، ۱۰۴، ۱۰۵، ۱۰۶، ۱۰۷، ۱۰۸، ۱۰۹، ۱۱۰، ۱۱۱، ۱۱۲، ۱۱۳، ۱۱۴، ۱۱۵، ۱۱۶، ۱۱۷، ۱۱۸، ۱۱۹، ۱۲۰، ۱۲۱، ۱۲۲، ۱۲۳، ۱۲۴، ۱۲۵، ۱۲۶، ۱۲۷، ۱۲۸، ۱۲۹، ۱۳۰، ۱۳۱، ۱۳۲، ۱۳۳، ۱۳۴، ۱۳۵، ۱۳۶، ۱۳۷، ۱۳۸، ۱۳۹، ۱۴۰، ۱۴۱، ۱۴۲، ۱۴۳، ۱۴۴، ۱۴۵، ۱۴۶، ۱۴۷، ۱۴۸، ۱۴۹، ۱۵۰، ۱۵۱، ۱۵۲، ۱۵۳، ۱۵۴، ۱۵۵، ۱۵۶، ۱۵۷، ۱۵۸، ۱۵۹، ۱۶۰، ۱۶۱، ۱۶۲، ۱۶۳، ۱۶۴، ۱۶۵، ۱۶۶، ۱۶۷، ۱۶۸، ۱۶۹، ۱۷۰، ۱۷۱، ۱۷۲، ۱۷۳، ۱۷۴، ۱۷۵، ۱۷۶، ۱۷۷، ۱۷۸، ۱۷۹، ۱۸۰، ۱۸۱، ۱۸۲، ۱۸۳، ۱۸۴، ۱۸۵، ۱۸۶، ۱۸۷، ۱۸۸، ۱۸۹، ۱۹۰، ۱۹۱، ۱۹۲، ۱۹۳، ۱۹۴، ۱۹۵، ۱۹۶، ۱۹۷، ۱۹۸، ۱۹۹، ۲۰۰، ۲۰۱، ۲۰۲، ۲۰۳، ۲۰۴، ۲۰۵، ۲۰۶، ۲۰۷، ۲۰۸، ۲۰۹، ۲۱۰، ۲۱۱، ۲۱۲، ۲۱۳، ۲۱۴، ۲۱۵، ۲۱۶، ۲۱۷، ۲۱۸، ۲۱۹، ۲۲۰، ۲۲۱، ۲۲۲، ۲۲۳، ۲۲۴، ۲۲۵، ۲۲۶، ۲۲۷، ۲۲۸، ۲۲۹، ۲۳۰، ۲۳۱، ۲۳۲، ۲۳۳، ۲۳۴، ۲۳۵، ۲۳۶، ۲۳۷، ۲۳۸، ۲۳۹، ۲۴۰، ۲۴۱، ۲۴۲، ۲۴۳، ۲۴۴، ۲۴۵، ۲۴۶، ۲۴۷، ۲۴۸، ۲۴۹، ۲۵۰، ۲۵۱، ۲۵۲، ۲۵۳، ۲۵۴، ۲۵۵، ۲۵۶، ۲۵۷، ۲۵۸، ۲۵۹، ۲۶۰، ۲۶۱، ۲۶۲، ۲۶۳، ۲۶۴، ۲۶۵، ۲۶۶، ۲۶۷، ۲۶۸، ۲۶۹، ۲۷۰، ۲۷۱، ۲۷۲، ۲۷۳، ۲۷۴، ۲۷۵، ۲۷۶، ۲۷۷، ۲۷۸، ۲۷۹، ۲۸۰، ۲۸۱، ۲۸۲، ۲۸۳، ۲۸۴، ۲۸۵، ۲۸۶، ۲۸۷، ۲۸۸، ۲۸۹، ۲۹۰، ۲۹۱، ۲۹۲، ۲۹۳، ۲۹۴، ۲۹۵، ۲۹۶، ۲۹۷، ۲۹۸، ۲۹۹، ۳۰۰، ۳۰۱، ۳۰۲، ۳۰۳، ۳۰۴، ۳۰۵، ۳۰۶، ۳۰۷، ۳۰۸، ۳۰۹، ۳۱۰، ۳۱۱، ۳۱۲، ۳۱۳، ۳۱۴، ۳۱۵، ۳۱۶، ۳۱۷، ۳۱۸، ۳۱۹، ۳۲۰، ۳۲۱، ۳۲۲، ۳۲۳، ۳۲۴، ۳۲۵، ۳۲۶، ۳۲۷، ۳۲۸، ۳۲۹، ۳۳۰، ۳۳۱، ۳۳۲، ۳۳۳، ۳۳۴، ۳۳۵، ۳۳۶، ۳۳۷، ۳۳۸، ۳۳۹، ۳۴۰، ۳۴۱، ۳۴۲، ۳۴۳، ۳۴۴، ۳۴۵، ۳۴۶، ۳۴۷، ۳۴۸، ۳۴۹، ۳۵۰، ۳۵۱، ۳۵۲، ۳۵۳، ۳۵۴، ۳۵۵، ۳۵۶، ۳۵۷، ۳۵۸، ۳۵۹، ۳۶۰، ۳۶۱، ۳۶۲، ۳۶۳، ۳۶۴، ۳۶۵، ۳۶۶، ۳۶۷، ۳۶۸، ۳۶۹، ۳۷۰، ۳۷۱، ۳۷۲، ۳۷۳، ۳۷۴، ۳۷۵، ۳۷۶، ۳۷۷، ۳۷۸، ۳۷۹، ۳۸۰، ۳۸۱، ۳۸۲، ۳۸۳، ۳۸۴، ۳۸۵، ۳۸۶، ۳۸۷، ۳۸۸، ۳۸۹، ۳۹۰، ۳۹۱، ۳۹۲، ۳۹۳، ۳۹۴، ۳۹۵، ۳۹۶، ۳۹۷، ۳۹۸، ۳۹۹، ۴۰۰، ۴۰۱، ۴۰۲، ۴۰۳، ۴۰۴، ۴۰۵، ۴۰۶، ۴۰۷، ۴۰۸، ۴۰۹، ۴۱۰، ۴۱۱، ۴۱۲، ۴۱۳، ۴۱۴، ۴۱۵، ۴۱۶، ۴۱۷، ۴۱۸، ۴۱۹، ۴۲۰، ۴۲۱، ۴۲۲، ۴۲۳، ۴۲۴، ۴۲۵، ۴۲۶، ۴۲۷، ۴۲۸، ۴۲۹، ۴۳۰، ۴۳۱، ۴۳۲، ۴۳۳، ۴۳۴، ۴۳۵، ۴۳۶، ۴۳۷، ۴۳۸، ۴۳۹، ۴۴۰، ۴۴۱، ۴۴۲، ۴۴۳، ۴۴۴، ۴۴۵، ۴۴۶، ۴۴۷، ۴۴۸، ۴۴۹، ۴۵۰، ۴۵۱، ۴۵۲، ۴۵۳، ۴۵۴، ۴۵۵، ۴۵۶، ۴۵۷، ۴۵۸، ۴۵۹، ۴۶۰، ۴۶۱، ۴۶۲، ۴۶۳، ۴۶۴، ۴۶۵، ۴۶۶، ۴۶۷، ۴۶۸، ۴۶۹، ۴۷۰، ۴۷۱، ۴۷۲، ۴۷۳، ۴۷۴، ۴۷۵، ۴۷۶، ۴۷۷، ۴۷۸، ۴۷۹، ۴۸۰، ۴۸۱، ۴۸۲، ۴۸۳، ۴۸۴، ۴۸۵، ۴۸۶، ۴۸۷، ۴۸۸، ۴۸۹، ۴۹۰، ۴۹۱، ۴۹۲، ۴۹۳، ۴۹۴، ۴۹۵، ۴۹۶، ۴۹۷، ۴۹۸، ۴۹۹، ۵۰۰، ۵۰۱، ۵۰۲، ۵۰۳، ۵۰۴، ۵۰۵، ۵۰۶، ۵۰۷، ۵۰۸، ۵۰۹، ۵۱۰، ۵۱۱، ۵۱۲، ۵۱۳، ۵۱۴، ۵۱۵، ۵۱۶، ۵۱۷، ۵۱۸، ۵۱۹، ۵۲۰، ۵۲۱، ۵۲۲، ۵۲۳، ۵۲۴، ۵۲۵، ۵۲۶، ۵۲۷، ۵۲۸، ۵۲۹، ۵۳۰، ۵۳۱، ۵۳۲، ۵۳۳، ۵۳۴، ۵۳۵، ۵۳۶، ۵۳۷، ۵۳۸، ۵۳۹، ۵۴۰، ۵۴۱، ۵۴۲، ۵۴۳، ۵۴۴، ۵۴۵، ۵۴۶، ۵۴۷، ۵۴۸، ۵۴۹، ۵۵۰، ۵۵۱، ۵۵۲، ۵۵۳، ۵۵۴، ۵۵۵، ۵۵۶، ۵۵۷، ۵۵۸، ۵۵۹، ۵۶۰، ۵۶۱، ۵۶۲، ۵۶۳، ۵۶۴، ۵۶۵، ۵۶۶، ۵۶۷، ۵۶۸، ۵۶۹، ۵۷۰، ۵۷۱، ۵۷۲، ۵۷۳، ۵۷۴، ۵۷۵، ۵۷۶، ۵۷۷، ۵۷۸، ۵۷۹، ۵۸۰، ۵۸۱، ۵۸۲، ۵۸۳، ۵۸۴، ۵۸۵، ۵۸۶، ۵۸۷، ۵۸۸، ۵۸۹، ۵۹۰، ۵۹۱، ۵۹۲، ۵۹۳، ۵۹۴، ۵۹۵، ۵۹۶، ۵۹۷، ۵۹۸، ۵۹۹، ۶۰۰، ۶۰۱، ۶۰۲، ۶۰۳، ۶۰۴، ۶۰۵، ۶۰۶، ۶۰۷، ۶۰۸، ۶۰۹، ۶۱۰، ۶۱۱، ۶۱۲، ۶۱۳، ۶۱۴، ۶۱۵، ۶۱۶، ۶۱۷، ۶۱۸، ۶۱۹، ۶۲۰، ۶۲۱، ۶۲۲، ۶۲۳، ۶۲۴، ۶۲۵، ۶۲۶، ۶۲۷، ۶۲۸، ۶۲۹، ۶۳۰، ۶۳۱، ۶۳۲، ۶۳۳، ۶۳۴، ۶۳۵، ۶۳۶، ۶۳۷، ۶۳۸، ۶۳۹، ۶۴۰، ۶۴۱، ۶۴۲، ۶۴۳، ۶۴۴، ۶۴۵، ۶۴۶، ۶۴۷، ۶۴۸، ۶۴۹، ۶۵۰، ۶۵۱، ۶۵۲، ۶۵۳، ۶۵۴، ۶۵۵، ۶۵۶، ۶۵۷، ۶۵۸، ۶۵۹، ۶۶۰، ۶۶۱، ۶۶۲، ۶۶۳، ۶۶۴، ۶۶۵، ۶۶۶، ۶۶۷، ۶۶۸، ۶۶۹، ۶۷۰، ۶۷۱، ۶۷۲، ۶۷۳، ۶۷۴، ۶۷۵، ۶۷۶، ۶۷۷، ۶۷۸، ۶۷۹، ۶۸۰، ۶۸۱، ۶۸۲، ۶۸۳، ۶۸۴، ۶۸۵، ۶۸۶، ۶۸۷، ۶۸۸، ۶۸۹، ۶۹۰، ۶۹۱، ۶۹۲، ۶۹۳، ۶۹۴، ۶۹۵، ۶۹۶، ۶۹۷، ۶۹۸، ۶۹۹، ۷۰۰، ۷۰۱، ۷۰۲، ۷۰۳، ۷۰۴، ۷۰۵، ۷۰۶، ۷۰۷، ۷۰۸، ۷۰۹، ۷۱۰، ۷۱۱، ۷۱۲، ۷۱۳، ۷۱۴، ۷۱۵، ۷۱۶، ۷۱۷، ۷۱۸، ۷۱۹، ۷۲۰، ۷۲۱، ۷۲۲، ۷۲۳، ۷۲۴، ۷۲۵، ۷۲۶، ۷۲۷، ۷۲۸، ۷۲۹، ۷۳۰، ۷۳۱، ۷۳۲، ۷۳۳، ۷۳۴، ۷۳۵، ۷۳۶، ۷۳۷، ۷۳۸، ۷۳۹، ۷۴۰، ۷۴۱، ۷۴۲، ۷۴۳، ۷۴۴، ۷۴۵، ۷۴۶، ۷۴۷، ۷۴۸، ۷۴۹، ۷۵۰، ۷۵۱، ۷۵۲، ۷۵۳، ۷۵۴، ۷۵۵، ۷۵۶، ۷۵۷، ۷۵۸، ۷۵۹، ۷۶۰، ۷۶۱، ۷۶۲، ۷۶۳، ۷۶۴، ۷۶۵، ۷۶۶، ۷۶۷، ۷۶۸، ۷۶۹، ۷۷۰، ۷۷۱، ۷۷۲، ۷۷۳، ۷۷۴، ۷۷۵، ۷۷۶، ۷۷۷، ۷۷۸، ۷۷۹، ۷۸۰، ۷۸۱، ۷۸۲، ۷۸۳، ۷۸۴، ۷۸۵، ۷۸۶، ۷۸۷، ۷۸۸، ۷۸۹، ۷۹۰، ۷۹۱، ۷۹۲، ۷۹۳، ۷۹۴، ۷۹۵، ۷۹۶، ۷۹۷، ۷۹۸، ۷۹۹، ۸۰۰، ۸۰۱، ۸۰۲، ۸۰۳، ۸۰۴، ۸۰۵، ۸۰۶، ۸۰۷، ۸۰۸، ۸۰۹، ۸۱۰، ۸۱۱، ۸۱۲، ۸۱۳، ۸۱۴، ۸۱۵، ۸۱۶، ۸۱۷، ۸۱۸، ۸۱۹، ۸۲۰، ۸۲۱، ۸۲۲، ۸۲۳، ۸۲۴، ۸۲۵، ۸۲۶، ۸۲۷، ۸۲۸، ۸۲۹، ۸۳۰، ۸۳۱، ۸۳۲، ۸۳۳، ۸۳۴، ۸۳۵، ۸۳۶، ۸۳۷، ۸۳۸، ۸۳۹، ۸۴۰، ۸۴۱، ۸۴۲، ۸۴۳، ۸۴۴، ۸۴۵، ۸۴۶، ۸۴۷، ۸۴۸، ۸۴۹، ۸۵۰، ۸۵۱، ۸۵۲، ۸۵۳، ۸۵۴، ۸۵۵، ۸۵۶، ۸۵۷، ۸۵۸، ۸۵۹، ۸۶۰، ۸۶۱، ۸۶۲، ۸۶۳، ۸۶۴، ۸۶۵، ۸۶۶، ۸۶۷، ۸۶۸، ۸۶۹، ۸۷۰، ۸۷۱، ۸۷۲، ۸۷۳، ۸۷۴، ۸۷۵، ۸۷۶، ۸۷۷، ۸۷۸، ۸۷۹، ۸۸۰، ۸۸۱، ۸۸۲، ۸۸۳، ۸۸۴، ۸۸۵، ۸۸۶، ۸۸۷، ۸۸۸، ۸۸۹، ۸۹۰، ۸۹۱، ۸۹۲، ۸۹۳، ۸۹۴، ۸۹۵، ۸۹۶، ۸۹۷، ۸۹۸، ۸۹۹، ۹۰۰، ۹۰۱، ۹۰۲، ۹۰۳، ۹۰۴، ۹۰۵، ۹۰۶، ۹۰۷، ۹۰۸، ۹۰۹، ۹۱۰، ۹۱۱، ۹۱۲، ۹۱۳، ۹۱۴، ۹۱۵، ۹۱۶، ۹۱۷، ۹۱۸، ۹۱۹، ۹۲۰، ۹۲۱، ۹۲۲، ۹۲۳، ۹۲۴، ۹۲۵، ۹۲۶، ۹۲۷، ۹۲۸، ۹۲۹، ۹۳۰، ۹۳۱، ۹۳۲، ۹۳۳، ۹۳۴، ۹۳۵، ۹۳۶، ۹۳۷، ۹۳۸، ۹۳۹، ۹۴۰، ۹۴۱، ۹۴۲، ۹۴۳، ۹۴۴، ۹۴۵، ۹۴۶، ۹۴۷، ۹۴۸، ۹۴۹، ۹۵۰، ۹۵۱، ۹۵۲، ۹۵۳، ۹۵۴، ۹۵۵، ۹۵۶، ۹۵۷، ۹۵۸، ۹۵۹، ۹۶۰، ۹۶۱، ۹۶۲، ۹۶۳، ۹۶۴، ۹۶۵، ۹۶۶، ۹۶۷، ۹۶۸، ۹۶۹، ۹۷۰، ۹۷۱، ۹۷۲، ۹۷۳، ۹۷۴، ۹۷۵، ۹۷۶، ۹۷۷، ۹۷۸، ۹۷۹، ۹۸۰، ۹۸۱، ۹۸۲، ۹۸۳، ۹۸۴، ۹۸۵، ۹۸۶، ۹۸۷، ۹۸۸، ۹۸۹، ۹۹۰، ۹۹۱، ۹۹۲، ۹۹۳، ۹۹۴، ۹۹۵، ۹۹۶، ۹۹۷، ۹۹۸، ۹۹۹، ۱۰۰۰

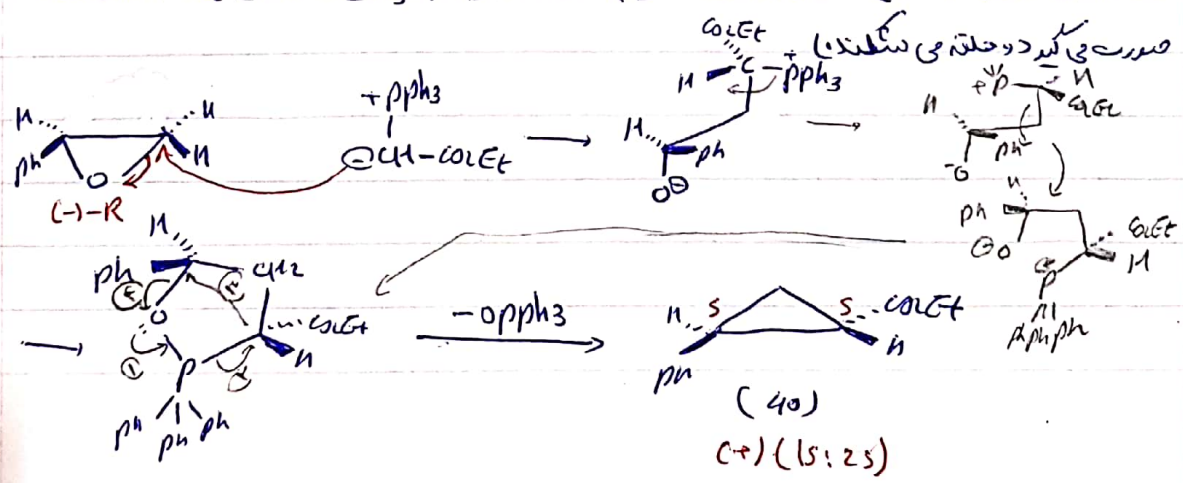


phosphine oxide carbocation

محدودیتی که همه دوست هایی قلیی ۳۴-۴۸ دارند این است که همه آنها یک استخلاف پایداری کرده کربانیون قلیی سیانور (CN) و کربوکسی (CO<sub>2</sub>R) دارند ولی کربانیون سفید کبک (۳۹)، همین موردی ندارد.

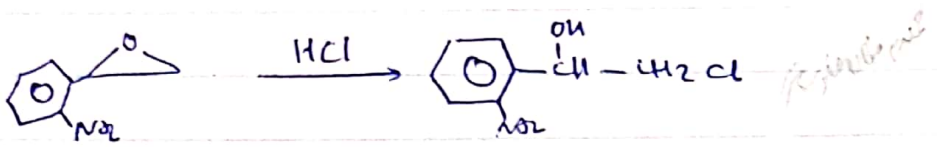
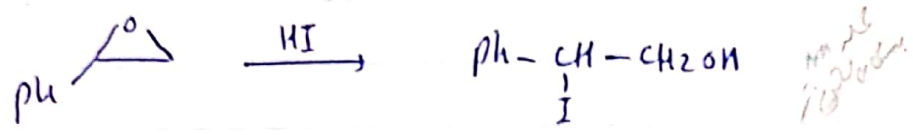
\* نکته

مکته هم در این واکنش ها این است که آلکیل فعال نوری، سکلو پروپان فعال نوری می دهد. از طرف دیگر خواهیم دید که در اغلب این واکنش ها، در مرحله که مورد جمله هسته درست واقع می شود، واکنش مشابهی می شود. در واقع در مرحله اول مکانیسم حمله کربانیون به آلکیل با مکانیسم S<sub>N</sub>2 در مکان خلوت تر صورت می گیرد و حلقه می شکند.

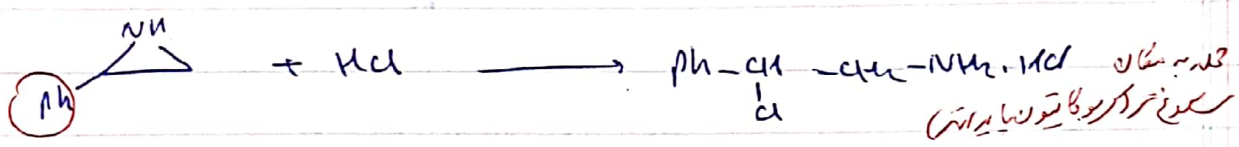
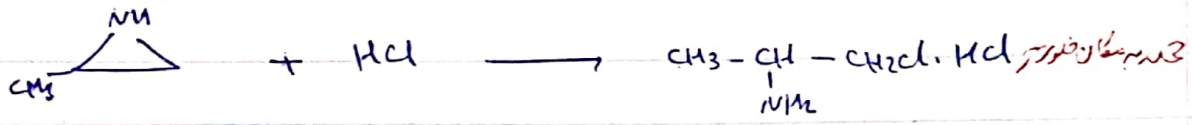




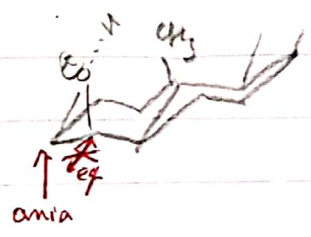
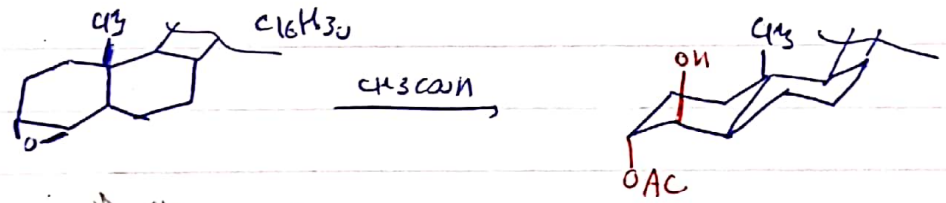
۲- آنزیم اکسیدازها به وسیله استخلاف های روی حلقه



\* همین امر در بازساز حلقه های آنزیم های دیگر نیز میسر است.

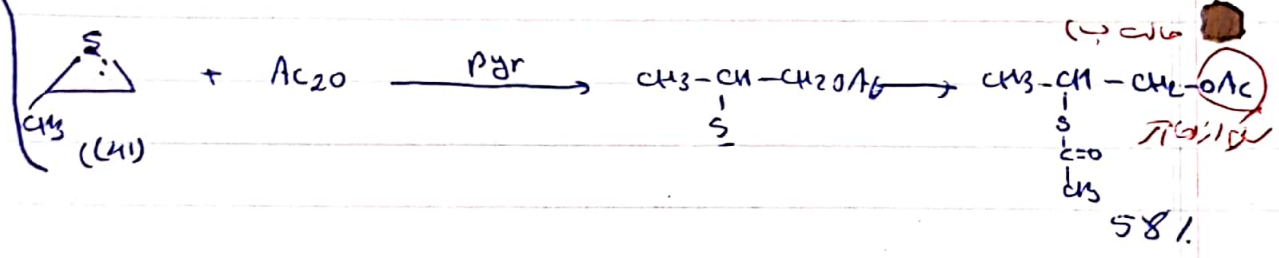
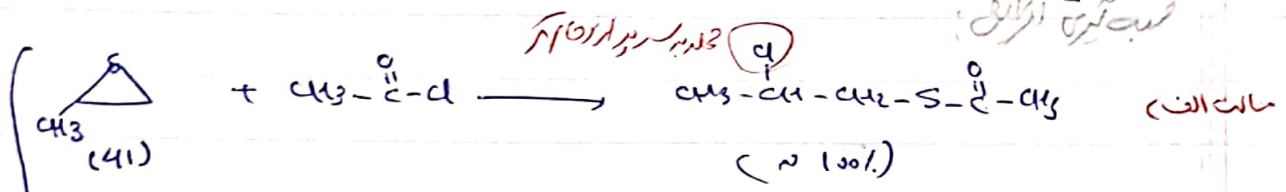
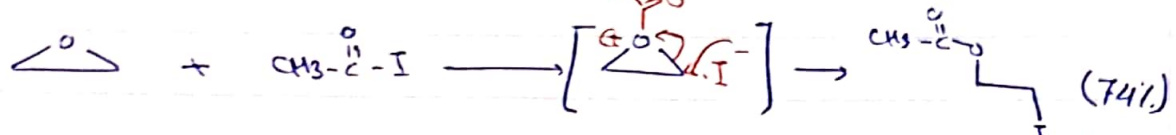


\* همین حلقه از جهت amia در فرآیند بازساز حلقه به وسیله اکسیداسیون نیز میسر است.



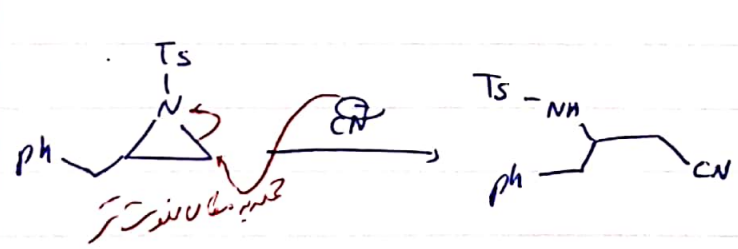
حلال دانه و

واکنش اپوکسیدها با اسید کربوکسیک، منحصراً به تک‌های اونیوم (onium salts) می‌شود که به نسبت فراوانیت زیاد آن، به آسانی و به سرعت با آکسیژن موجود در محیط وارد عمل می‌شود (در حلقه باز می‌شود). در این واکنش نیز افزودنی معمول *trans addition* مشاهده می‌شود.



در حالت الف - چون ابتدایون اونیوم حاصل می‌شود - در نتیجه روی کربن پیرا-تولوفیلتر صورت می‌گیرد.

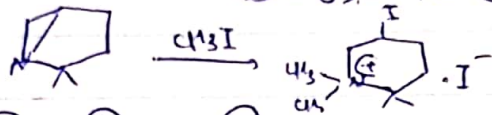
در حالت ب - حمله مستقیم یون اسیات روی اپی لوله‌سید آزاد (Free epoxide) صورت می‌گیرد و از تمام مشتاقین بهینه‌تر است و لذا حمله به توکلوکسین به کربن که از تمام تر صورت می‌گیرد.



۳- واکنش‌های دیگر بازساز حلقه‌های هتروسیکلیک

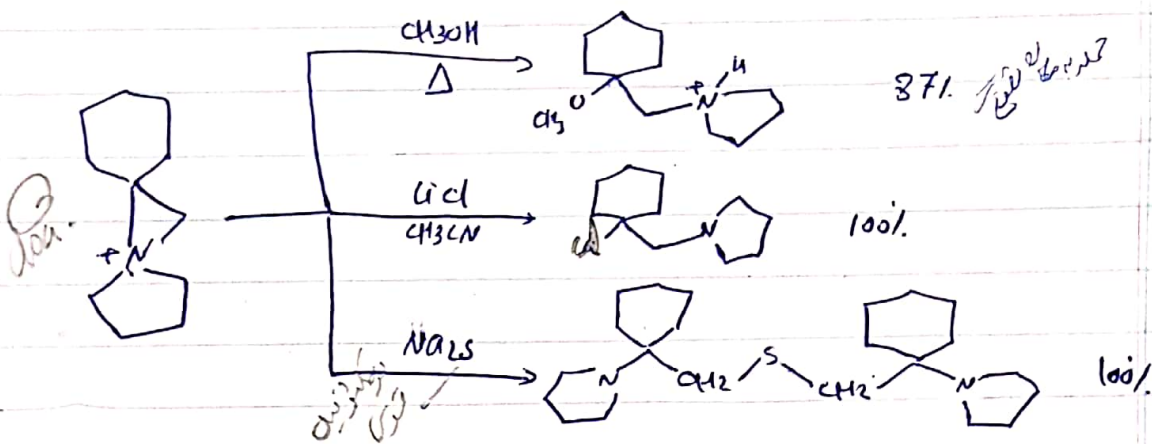
نمک‌های آزیدیدینیم و یا آزیدیدی‌های پروتونه، ترکیبات بسیار فعال در مقابل حمله نوکلئوفیل

هایی دارند و معمولاً تگاسی برای سنتز آنتی‌تکامل به سنگسین حلقه منبصر می‌شود.



↓ راه حل

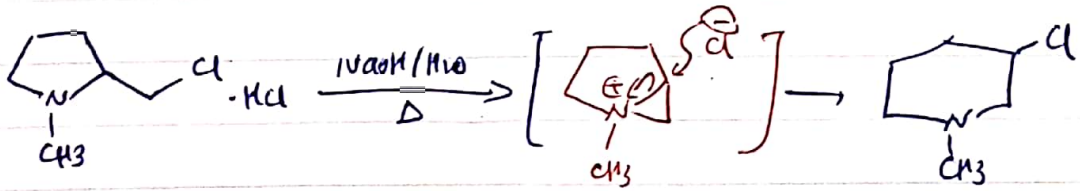
ولی اگر آن‌ها بتوانند با این کاتیون‌ها، نوکلئوفیل‌های بسیار ضعیف یعنی Cl<sup>-</sup> یا BF<sub>4</sub><sup>-</sup> و OTf<sup>-</sup> باشند، باید آورده و قابل جبران از آن‌ها می‌توانند. حومی نوزاد از دانش آن‌ها با نوکلئوفیل‌های ضعیف، فرارهای متنوعی حاصل کرد.



کته:

حلقه‌ها: صفراوند مرکب است نیز، β- هالوآمین‌ها - کاتیون‌های آزیدیدینیم/آزید (همه) که در آن‌ها سولونایز می‌شوند آسان‌تر هستند.

\* گاهی اوقات β- هالوآمین‌ها با سنگسین خود اسطاً آزیدیدینیم حلقه‌ای و پسین حلقه گسائی در سبب این واکنش، β- هالوآمین‌های جدیدی حاصل می‌کنند.



70%

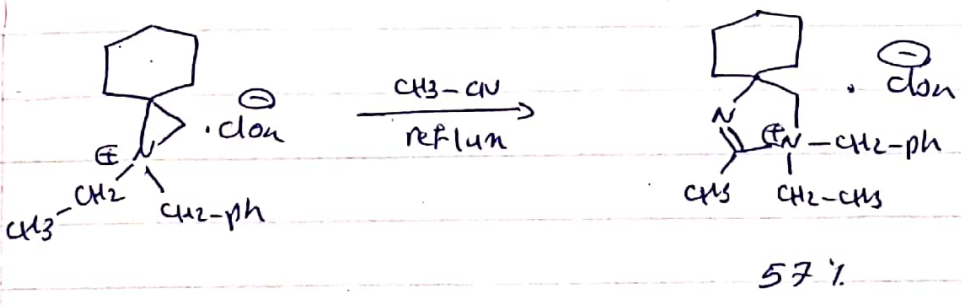
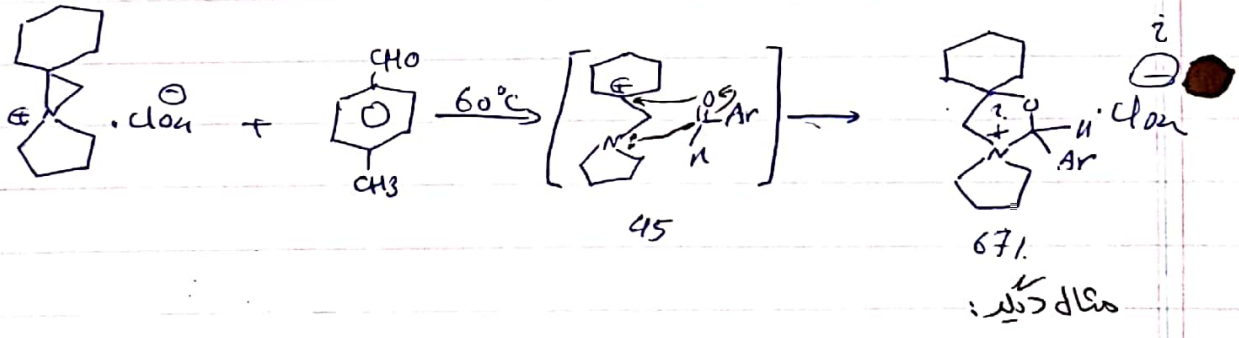
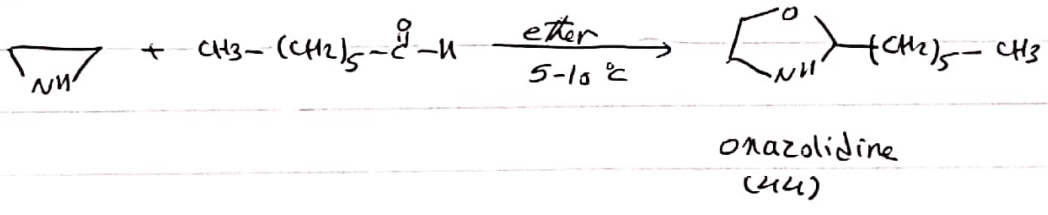
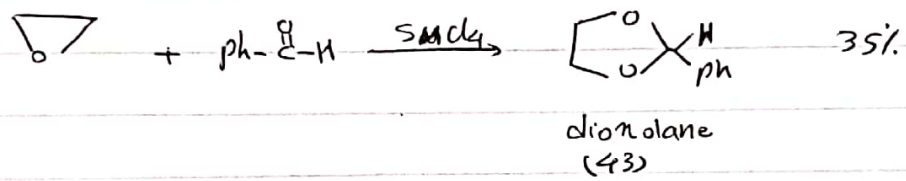
β- کلروآمین (جدید)



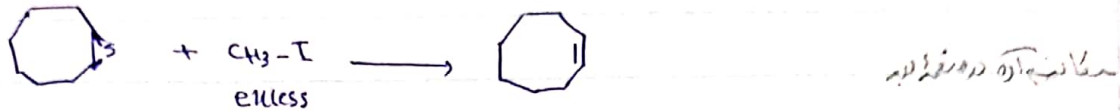
ایوکسیدها و آزیریدین ها با ترکیبات کربونیل دار متراکم می شوند و محصول دی اکسولان ها (43) و اکسازولیدین (44) به دست می آیند. همچنین تک های آزیریدینوم در دمای متوسط با آلدهید، کتون و نیتریل ها واکنش داده و حلقه آزیریدینوم بزرگی شود.

(expansion of the aziridinium ring)

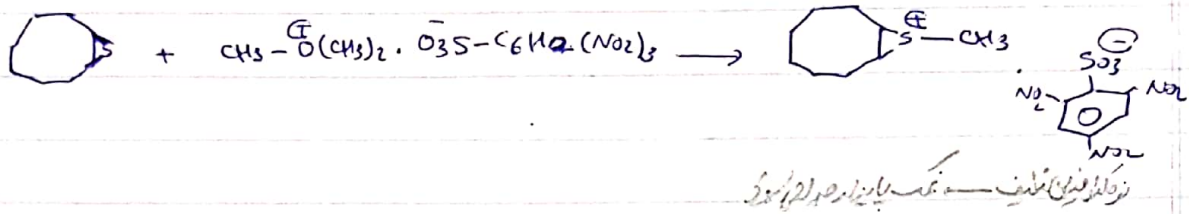
واکنش های تک های آزیریدینوم به قدرت نوکلئوفیل حاسبتگی دارد. اگر نوکلئوفیل قوی باشد محصول از شکسته شدن پیوند C-N از دست کردن کم استفاده می شود. ولی اگر نوکلئوفیل ضعیف باشد به تندی رسد این فرایند از طریق یونیناسیون دسیپی رود و کربوکاتیون یا یون اتر حاصل شود (مثل مورد 45)



از واکنش این سولونیدها با اکسید هالیدها، محصول الفین حاصل می شود.

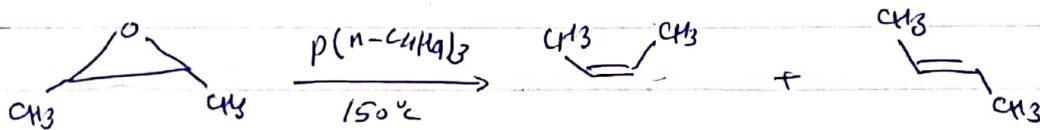


ولی اگر در محیط دیوالکونیل هیدروکسید وجود داشته باشد، تک این سولونید جبرایی شود:



۴ واکنش های شامل خروج هندوانه

اکسیدها در مهارت هسته های نوع سوم، در دمای ۱۵۰-۲۰۰°C به آرائی اکسیرن خود را از دست می دهند و فرآورده الفین به دست می آید.



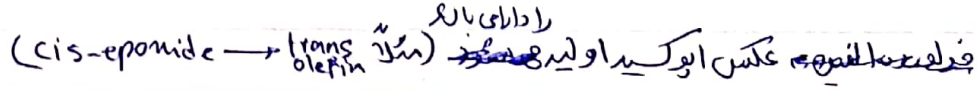
cis-epoxide	19%	81%
trans-epoxide	72%	28%

مکانیسم عمل:

احتمالاً تری فسفین ابتدا به عنوان هسته دوست به یکی از کربن های اکسید پیوسته و حلقه باز

می شود و در واسطه بتائینی (۲/۶) حاصل می شود که با جرخش حدود ۱۸۰° حول پیوند C-C، فلورید غیر الفین

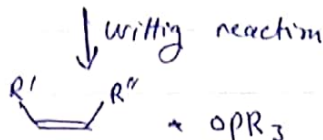
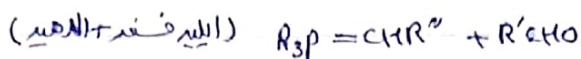
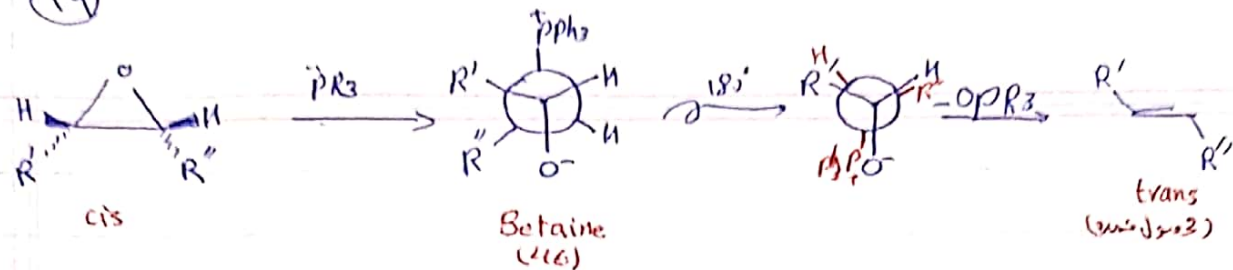
و جدا شده خروج فسفین اکسید، فرآورده الفین حاصل می شود. با این جرخش ۶ مسطحی فضایی



فرآورده الفینی با بازده کمتر - احتمالاً از بتائینی که به فلورید گسست پذیر حاصل می شود، به دست می آید.

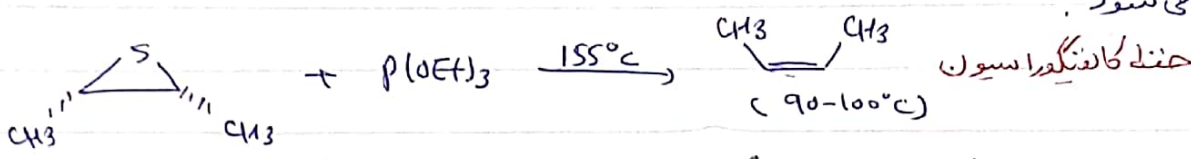
بنابراین ترکیب C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> انتخابی با الیدر و الیدر سگست می شود که واکنش و تثبیت بر این در جزیره به

محصول الفین سین (بازده کمتر) منجر می شود.



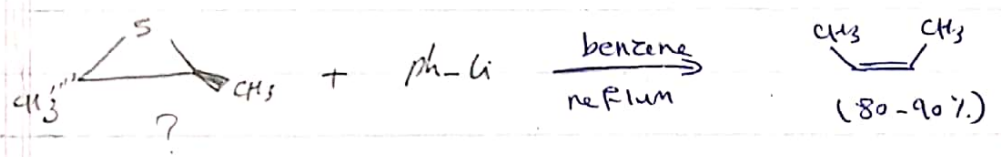
در خلاف ابرو کیده ها — ای سولفیدها در واکنش با سفین ها و سفینیت ها،  
 به سرعت فضاویزه با حفظ کافیگراسیون هادناولیه هندرسون ، ذلوره الفین حاصل

می شود



حفظ کافیگراسیون

همان حفظیگی بالا — در واکنش ای سولفیدها با فینیل لیتم مشابه شده است. (تقریباً)



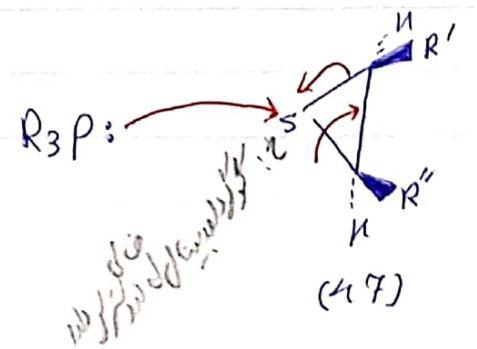
علت:

واکنش سفین ها با ای سولفیدها ، مولکولاریته ۲ دارد (نسبت به هدیگ از واکنشگرها و تریلین  
 است) چون سرعت واکنش با تغییر حلال با ثابت دی الکتریک مختلف ، تغییر نمی کند

$\downarrow$   
 نتیجه گرفته می شود که حالت گذار مرحله RDS ، مشابه بارهای جداگانه نمی شود

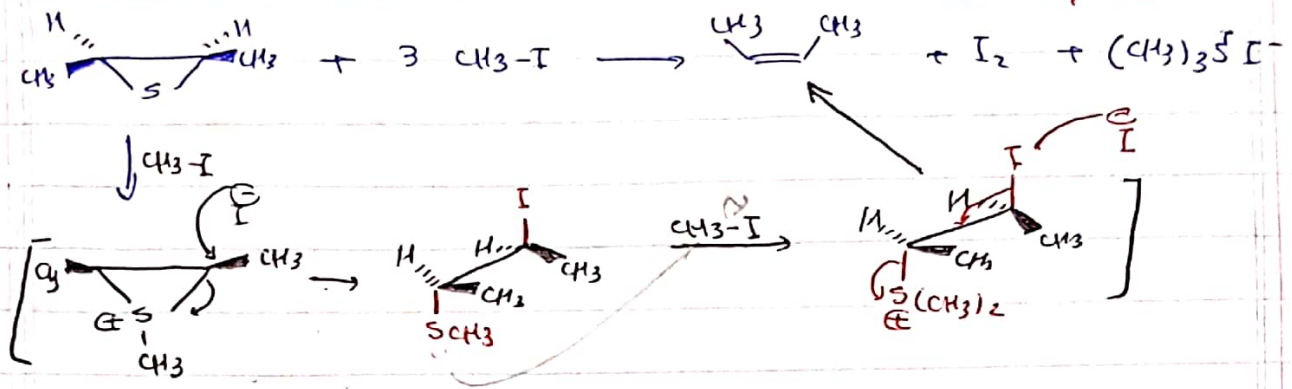
$\downarrow$   
 لذا این مفاد می شود در این واکنش ، سفید مستقیماً کوگردد می کند و از طریق خود اسط (FV)

بسی می رود



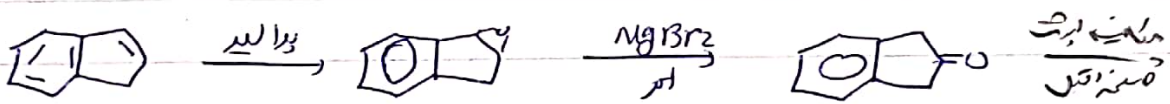
(10)

ای سولفیدها با  $\text{CH}_3\text{-I}$  وارد عمل می شود و باعث کربنی 197 c منحنی حقا کافیکو را می  
محصول اونی به دست می دهد.  
مکانیسم پیشنهادی



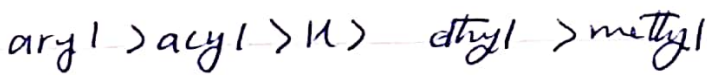
(5) ذراتی ها

هر چند معلوم شده است که اینکیدهای ساده در آنکرمایه ترکیبات کربنیل دار  
ایزومریزه می شوند، ولی به طور کلی در محاربت اسید (اسیدهای معدنی مثل نیتریک و کلرونیتریک) اثرات ایزومریز  
یا  $\text{MgBr}_2$  خشک) به آسانی ایزومریزه می شوند. مثال:



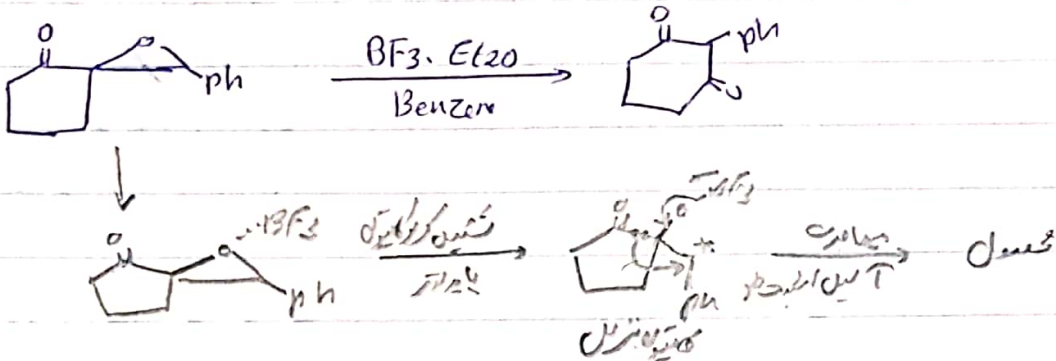
کلمه \* کلمه قابل توجه در این ذراتی ها آن است که احتمالاً سنگینی پیوند  $\text{C-O}$  از سمتی صورت  
ترجمه  
می گیرد که جارجینی در حال تشکیل را بقدر توان پذیرد.  
100% 2-Undecanone

کلمه \* در مورد نتایج گروههای مختلف برای مهاجرت می توان ترتیب زیر را ارائه داد:



مثلاً در سال فوق آن پیوند را بوی که ترجیحی می دهند که منقبضه کانون پذیرد در بنزینی شود:

فشاری زیر منجر به بزرگ شدن حلقه (ring expansion) می شود.

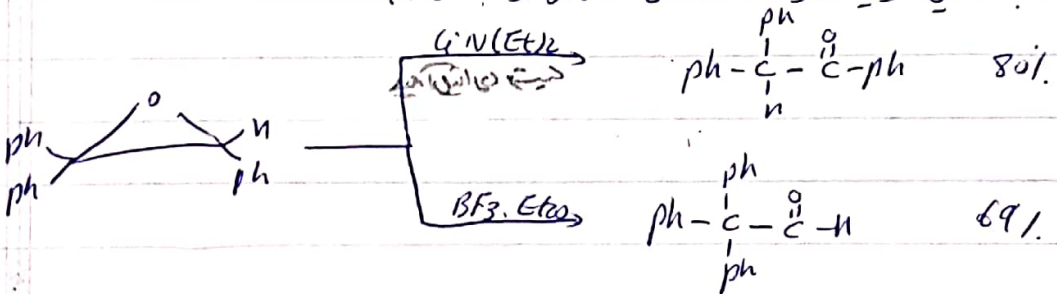


حکایتی دیگر از اثر فورد در ring construction

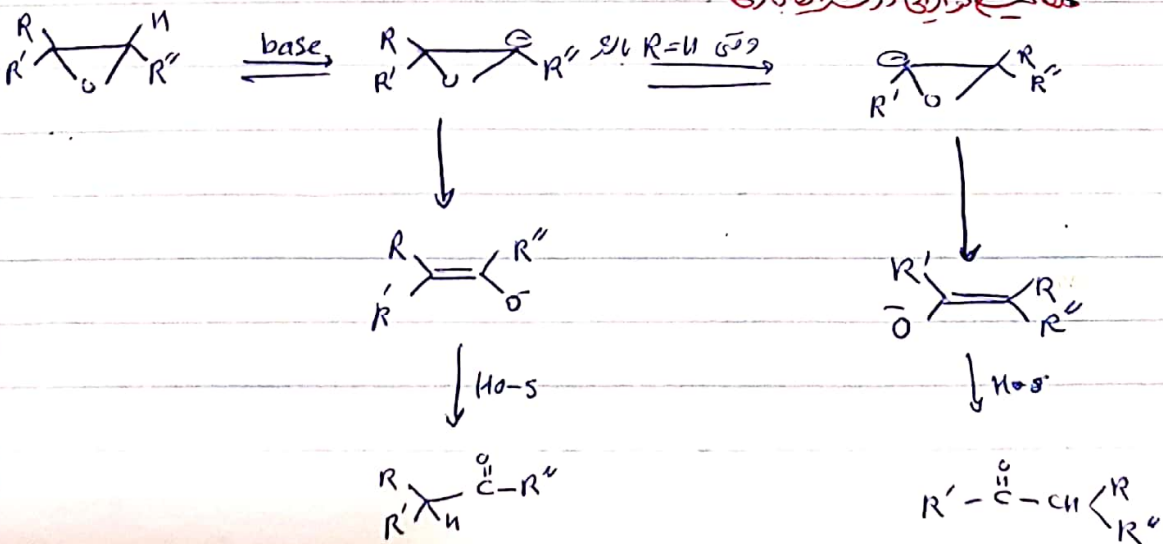
این واکنشها در حیطه الیدی Stereospecific هستند. (یعنی ترکیب A)

فشاری در جابجایی بازهای قوی

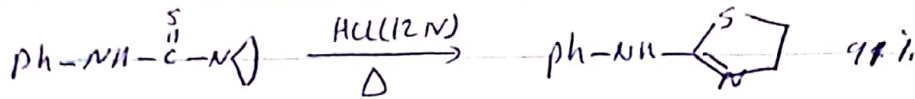
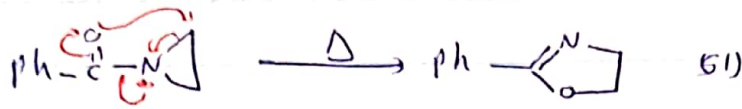
بازها به شیوه ای خاص (متفاوت از فشاری در آلیدی) موجب فشاری انوکسیدها می شوند. اغلب در این واکنشها متغیاتی حاصل می شود. جدول



حکایتی دیگر از اثر فورد



\* مشتقات N-آمین ها (امین آمین) به اسان به ترکیب ده  
(2-substituted 2-oxazoline) تبدیل می شود.



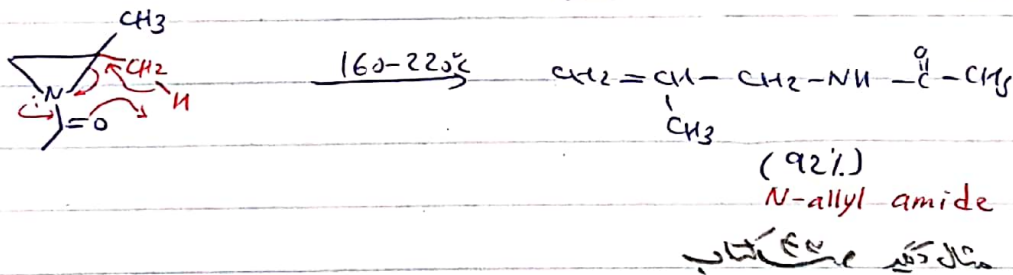
\* این ترازایی از طریق NE در درجه مولکولی آکسید کرده که منجر به حلقه سه تایی که منجر به شکستن حلقه می شود، پس می رود.

↓  
\* عامل جینی برنده این واکنشی، از بین رفتن حلقه سه تایی می باشد.

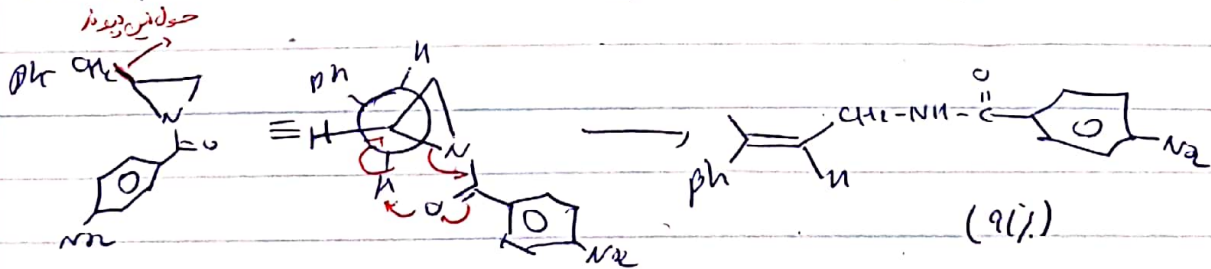
\* اگر مشتقات آمین دار N-آمین آمین ها، حرارت داده شود طی شکستن حلقه به محصول N-آلکیل آمید تبدیل می شوند.

↓  
این ترازایی ها از طریق حالت گذار حایی که در آن انتقال پروتون از کربن زنجیر جانبی روی حلقه سه تایی انجام می گیرد منجر به صورت می گیرد، پس می رود. این واکنش به صورت فضائوپاره با حذف پس

(cis-Elimination) صورت می گیرد.



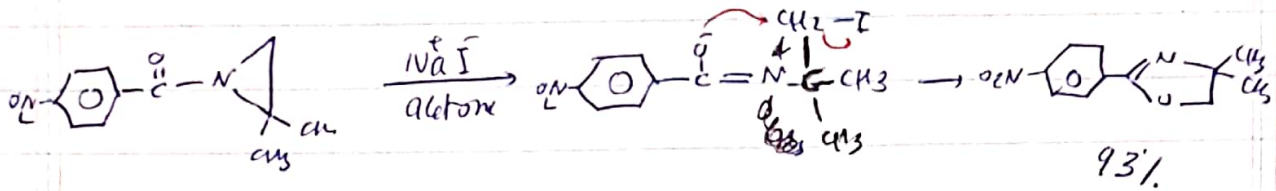
stereospecific cis-elimination : مکانیسم عمل



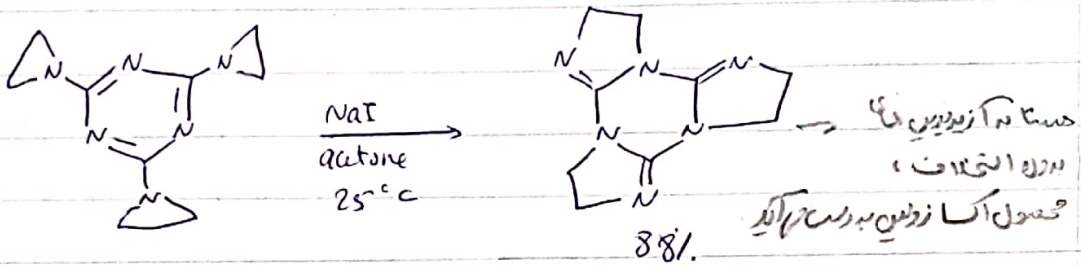
\* جرد ددر و نیز جرد قوسانات (SCN) کاتالیزور مناسبی در این زمینه است و آنزیمها می دانند.

در این زمینه گزارشی ها آمده است دست (مثلاً I<sup>-</sup>) به خود اثر می کند و

حدوداً ۱۰۰٪ yield از Iodoethyl نظر ۵۳ حاصل می شود که مانده نیز به فرارده زیر تبدیل می شود.



مثال دیگر



مثال دیگر:

