

PYRROLE ΠΥΡΡΟΛΗ η ΠΥΡΡΟΛΙΟ

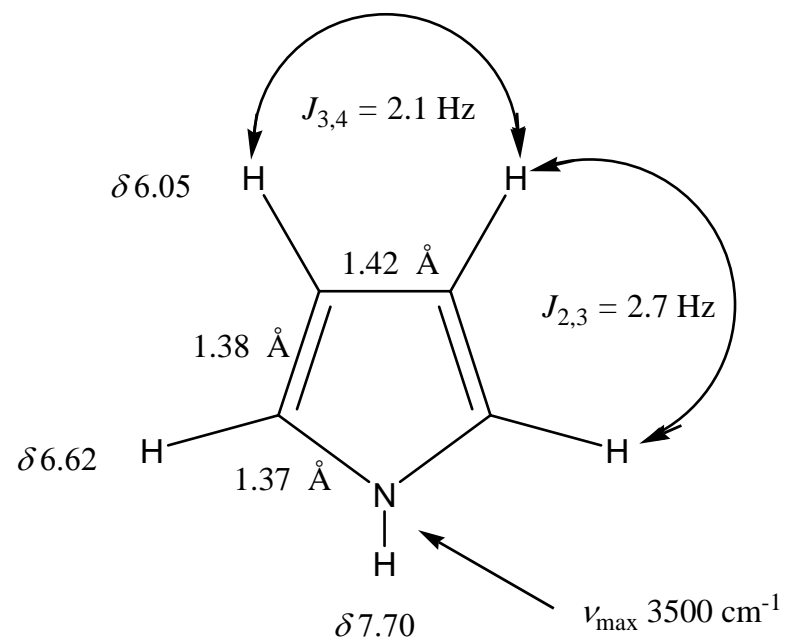
HEΓ 025

PHYSICAL AND SPECTROSCOPIC PROPERTIES

ΦΥΣΙΚΕΣ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

COLOURLESS LIQUID, BP 129.8 °C  
PLANAR, BURNT ODOUR

ΑΧΡΩΜΟ ΥΓΡΟ, Σ.Ζ. 129 °C  
ΕΠΙΠΕΔΟ, ΚΑΥΣΤΙΚΗ ΜΥΡΩΔΙΑ



ΥΨΗΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗ  
ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΣΤΟΝ ΔΑΚΤΥΛΙΟ

high e density on ring  
very much like furan

ΣΑΝ ΤΟ ΦΟΥΡΑΝΙΟ

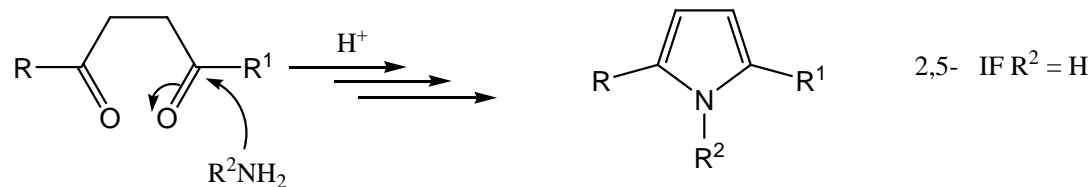
**SYNTHESIS ΣΥΝΘΕΣΗ**

**HET 026**

**PAAL-KNORR SYNTHESIS (TYPE I)**

1,2,5- TRI & 2,5-DI- SUBSTITUTED PYRROLES  
1,2,5-ΤΡΙ & 2,5-ΔΙΥΠΟΚΑΤΕΣΤΗΜΕΝΑ ΠΥΡΡΟΛΙΑ

1,4-DIKETONES  
1,4-ΔΙΚΕΤΟΝΕΣ

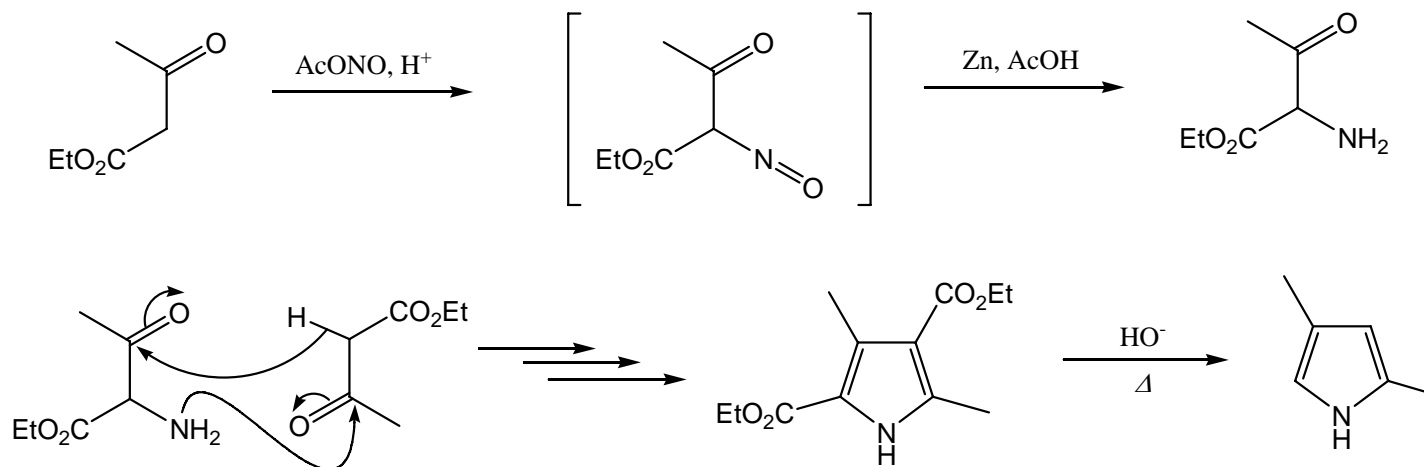


**KNORR SYNTHESIS (TYPE II)**

2,4-DISUBSTITUTION  
2,4-ΔΙΥΠΟΚΑΤΕΣΤΗΜΕΝΑ ΠΥΡΡΟΛΙΑ

GENERATE AMINO KETONE [C<sub>2</sub>N UNIT]  
ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΜΙΝΟΚΕΤΟΝΗΣ [C<sub>2</sub>N ΜΟΝΑΔΑ]

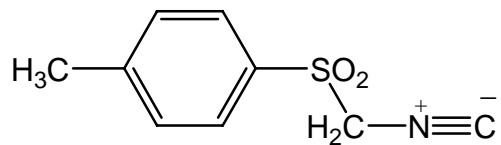
ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ



**SYNTHESIS ΣΥΝΘΕΣΗ**

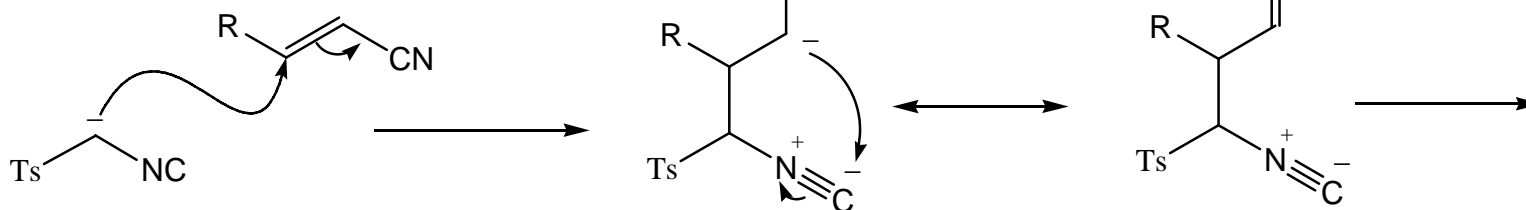
**HET 027**

**TOSMIC (MODERN) SYNTHESIS (MODIFIED TYPE II)**  
(ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΟΣ ΤΥΠΟΣ II)

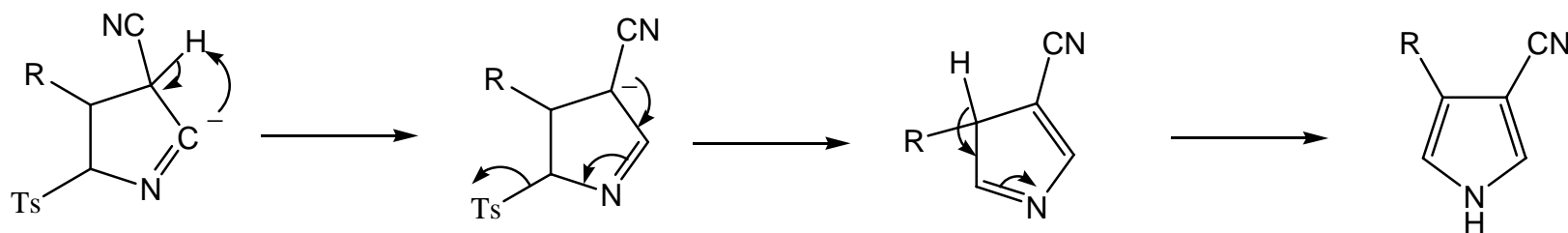


**3,4-DISUBSTITUTED PYRROLES**  
**3,4-ΔΙΥΠΟΚΑΤΕΣΤΗΜΕΝΑ ΠΥΡΡΟΛΙΑ**

TosMIC = 4-toluenesulfonylisocyanide  
ΙΣΟΚΥΑΝΙΟΥΧΟΣ



TosMIC ANION



## SYNTHESIS ΣΥΝΘΕΣΗ

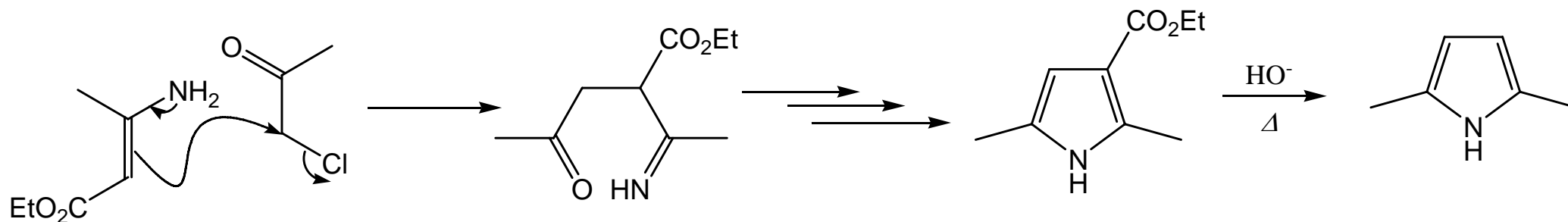
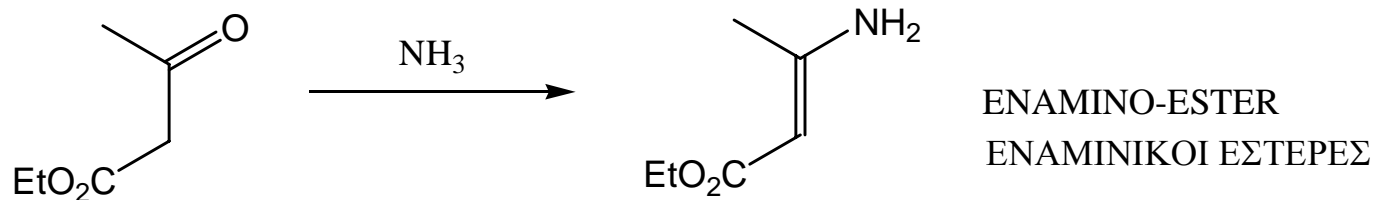
2,5-DISUBSTITUTED PYRROLES  
2,5-ΔΙΥΠΙΟΚΑΤΕΣΤΗΜΕΝΑ ΠΥΡΡΟΛΙΑ

HET 028

### HANTZSCH SYNTHESIS (TYPE II)

ENAMINO-ESTER /  $\alpha$ -CHLOROKETONE REACTION

ΕΝΑΜΙΝΙΚΟΙ ΕΣΤΕΡΕΣ / ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ  $\alpha$ -ΧΛΩΡΟΚΕΤΟΝΗΣ



MORE LIKE FURAN THAN BENZENE

ΠΕΡΙΣΣΟΤΕΡΟ ΟΠΩΣ ΤΟ ΦΟΥΡΑΝΙΟ ΠΑΡΑ ΤΟ ΒΕΝΖΟΛΙΟ

PRESENCE OF NH GROUP PROVIDES ADDITIONAL SCOPE FOR REACTIVITY!

Η ΟΜΑΔΑ "NH" ΠΡΟΣΦΕΡΕΙ ΠΕΡΙΣΣΟΤΕΡΕΣ ΕΥΚΑΙΡΙΕΣ ΓΙΑ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ

ELECTROPHILIC SUBSTITUTION

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΟΦΙΛΗ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ

VERY MILD REAGENTS WITH ACIDITY AS LOW AS POSSIBLE!!!!

ΠΟΛΥ ΜΑΛΑΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ ΜΕ ΧΑΜΗΛΗ ΟΞΥΤΗΤΑ

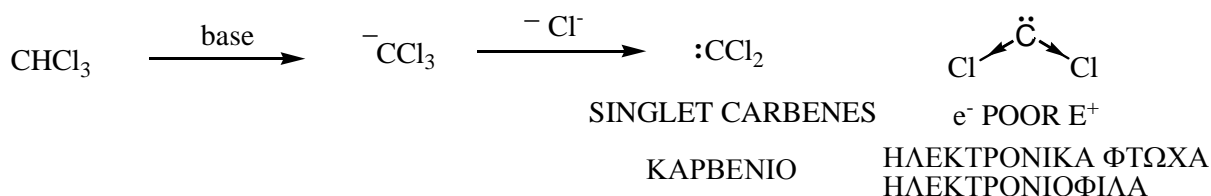
2-SUBSTITUTED ISOMER ALWAYS THE MAJOR PRODUCT

ΤΟ 2 ΥΠΟΚΑΤΕΣΤΗΜΕΝΟ ΙΣΟΜΕΡΕΣ ΕΙΝΑΙ ΠΑΝΤΑ ΤΟ ΚΥΡΙΟ ΠΡΟΙΟΝ

ELECTROPHILIC CARBENE REACTIONS, eg REIMER-TIEMANN REACTION

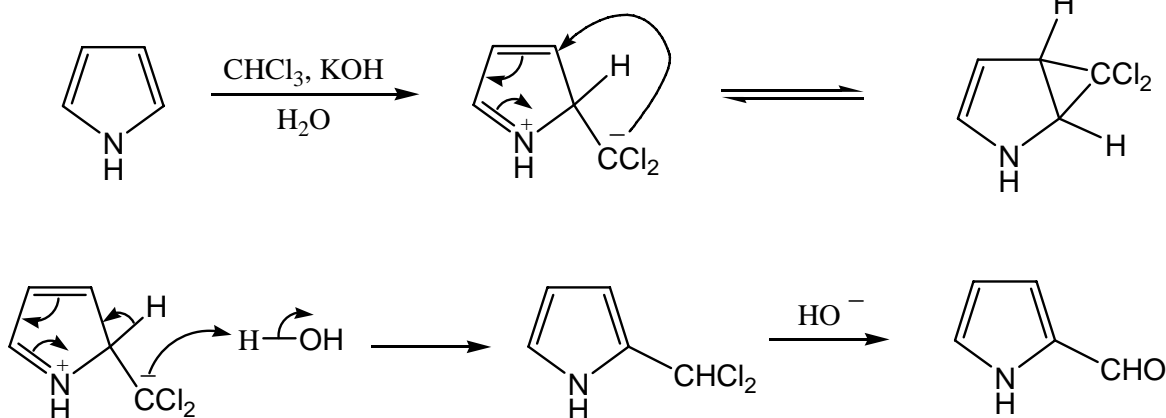
ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΟΦΙΛΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΚΑΡΒΕΝΙΩΝ

ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ REIMER-TIEMANN



AQUEOUS (PROTIC) CONDITIONS  
ΥΔΑΤΙΚΕΣ (ΠΡΩΤΙΚΕΣ) ΣΥΝΘΗΚΕΣ

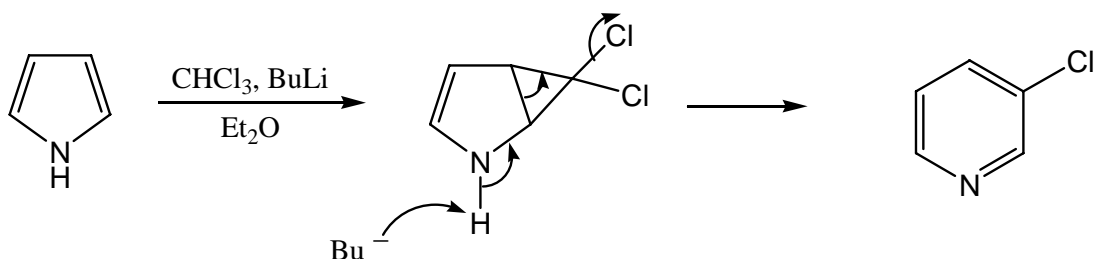
2-FORMYLPYRROLES  
2-ΦΟΡΜΥΛΠΥΡΡΟΛΕΣ



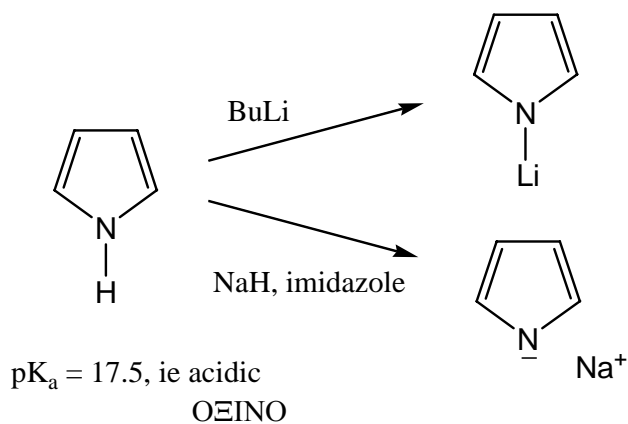
NON-AQUEOUS (APROTIC) CONDITIONS

ΜΗ-ΥΔΑΤΙΚΕΣ (ΑΠΡΩΤΙΚΕΣ) ΣΥΝΘΗΚΕΣ

3-CHLOROPYRIDINES  
3-ΧΛΩΡΟΠΥΡΙΔΙΝΕΣ



METALLATION ΜΕΤΑΛΛΩΣΗ

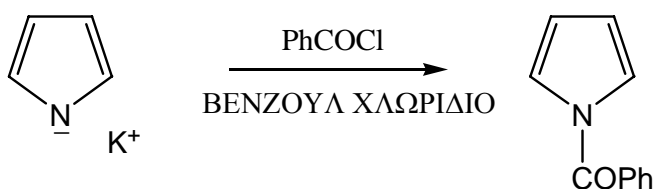


REACTION DEPENDS ON BONDING OF  $M^+$

ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΕΞΑΡΤΑΤΑΙ ΑΠΟ ΤΟΝ ΔΕΣΜΟ ΤΟΥ ΜΕΤΑΛΛΟΥ

IONIC SALTS GIVE N-SUBSTITUTION

ΙΟΝΤΙΚΑ ΑΛΑΤΑ ΔΙΝΟΥΝ Ν-ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ



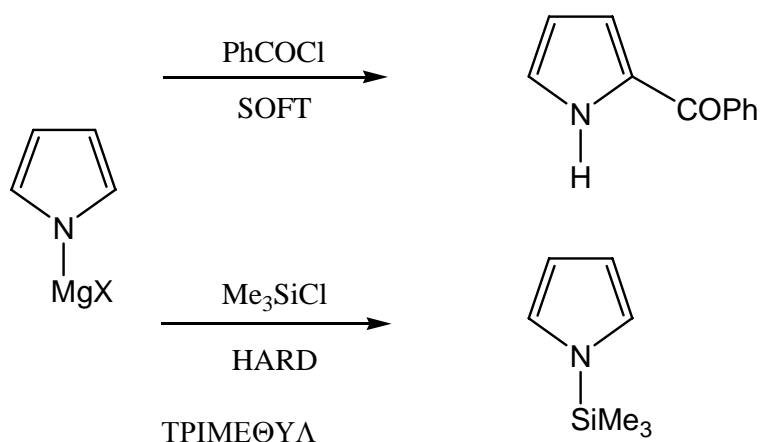
COVALENT SALTS ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{MgX}^+$ , etc) GIVE

2-SUBSTITUTION FOR SOFT  $E^+$  ( $\text{C}^+$ ,  $\text{S}^+$ ,  $\text{Hal}^+$ )  
N-SUBSTITUTION FOR HARD  $E^+$  (Si)

ΠΥΡΙΤΙΟ

ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΑ ΑΛΑΤΑ ΔΙΝΟΥΝ:

2-ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΓΙΑ ΜΑΛΑΚΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΟΦΙΛΑ  
N-ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΜΕ ΣΚΛΗΡΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΟΦΙΛΑ



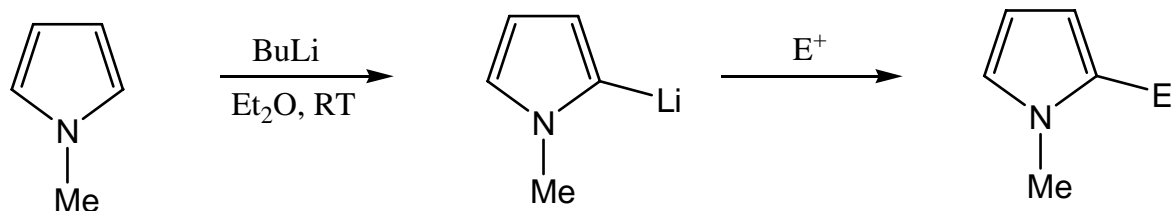
N-SUBSTITUTED PYRROLES BEHAVE LIKE FURAN/THIOPHENE

N-ΥΠΟΚΑΤΕΣΤΗΜΕΝΕΣ ΠΥΡΡΟΛΕΣ ΑΝΤΙΔΡΟΥΝ ΣΑΝ ΤΑ ΦΟΥΡΑΝΙΑ/ΘΕΙΟΦΕΝΙΑ

METALLATION ΜΕΤΑΛΛΩΣΗ

N-SUBSTITUTED PYRROLES BEHAVE LIKE FURAN/THIOPHENE

N-ΥΠΟΚΑΤΕΣΤΗΜΕΝΕΣ ΠΥΡΡΟΛΕΣ ΑΝΤΙΔΡΟΥΝ ΣΑΝ ΦΟΥΡΑΝΙΑ/ΘΕΙΟΦΕΝΙΑ

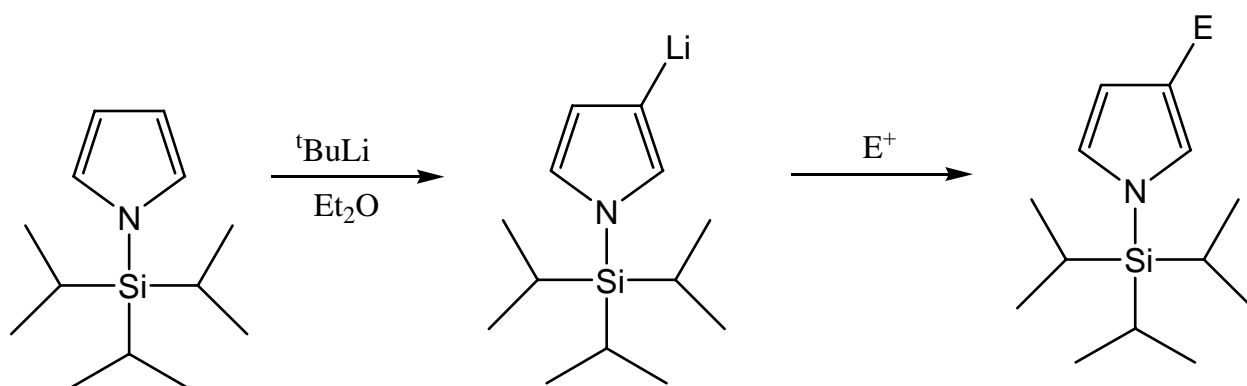


most stable anion

ΤΟ ΠΙΟ ΣΤΑΘΕΡΟ ΑΝΙΟΝ

IF N-SUBSTITUENT IS LARGE

ΑΛΛΑ ΑΝ Ο Ν-ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗΣ ΕΙΝΑΙ ΜΕΓΑΛΟΣ

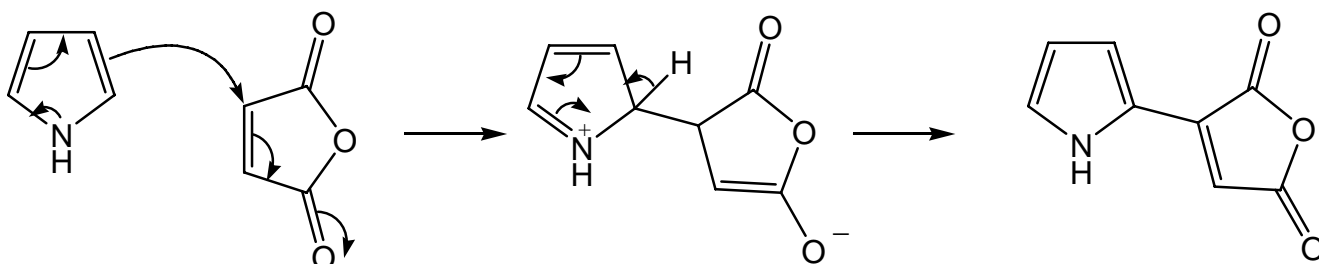


2 position blocked

2 ΘΕΣΗ ΕΙΝΑΙ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΜΕΝΗ

DIENOPHILE REACTION ΔΙΕΝΟΦΙΛΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ

USUALLY 2-SUBSTITUTION NOT CYCLOADDITION  
 ΚΑΝΟΝΙΚΑ 2-ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΟΧΙ ΚΥΚΛΟΠΡΟΣΘΗΚΗ

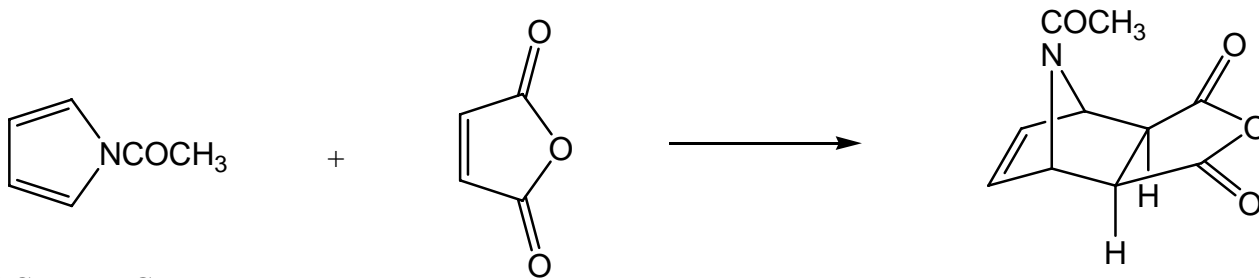


ACTS AS ELECTROPHILE  
 NOT DIENOPHILE

ΑΝΤΙΔΡΑΣΑΝ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΟΦΙΛΟ  
 ΟΧΙ ΣΑΝ ΔΙΕΝΟΦΙΛΟ

BUT *N*-ACYL UNDERGOES **DIELS ALDER** REACTION!

ΑΛΛΑ *N*-ΑΚΥΛ ΥΦΙΣΤΑΝΑΙ **DIELS ALDER** ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ



ACYL EWG  
 LESS ELECTRON RICH  
 LESS AROMATIC

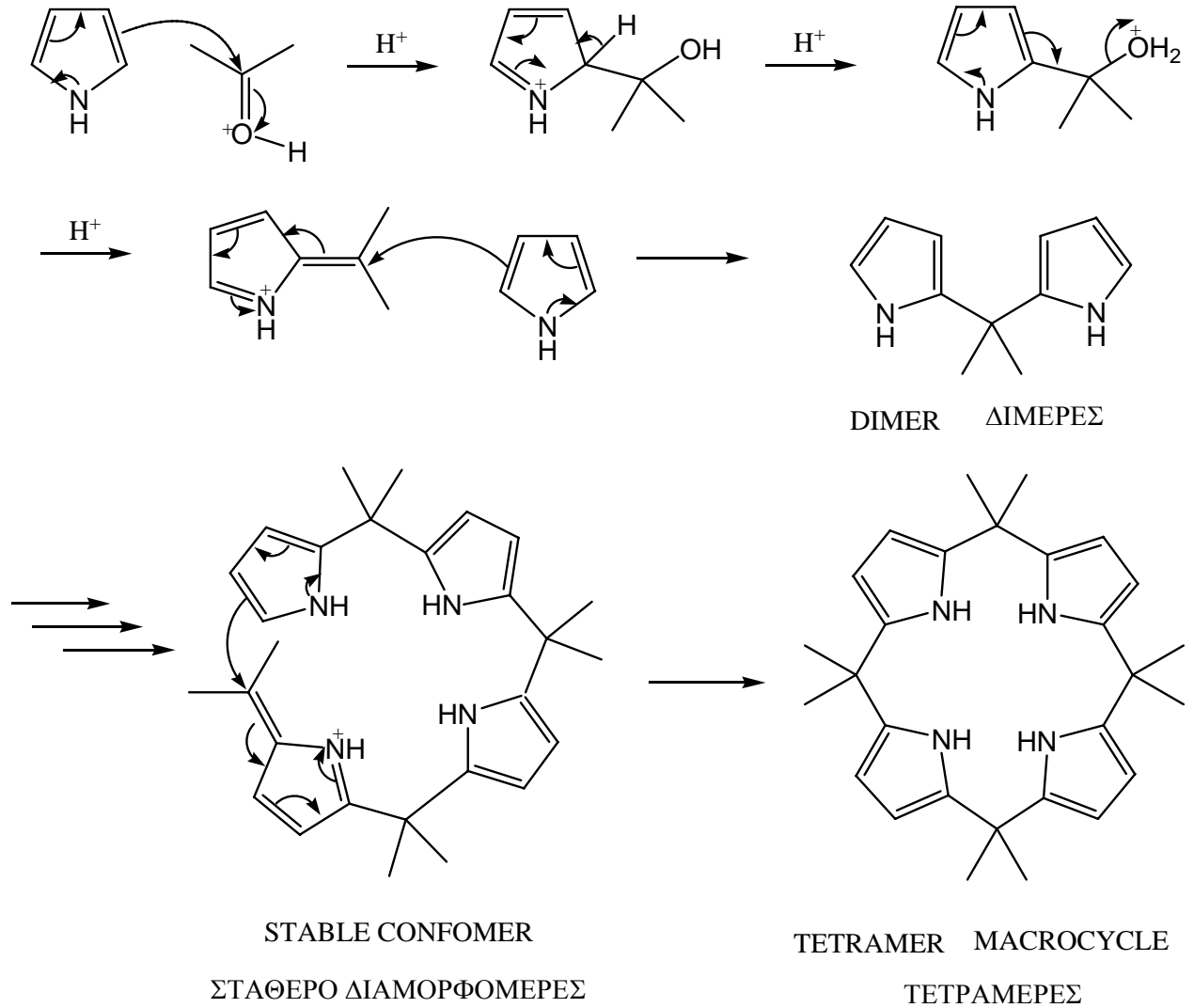
ΜΙΚΡΟΤΕΡΟΣ ΑΠΕΝΤΟΠΙΣΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ  
 ΛΙΓΟΤΕΡΗ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ

MAINLY EXO  
 ΚΥΡΙΩΣ EXO



CONDENSATION REACTIONS WITH ALDEHYDES & KETONES WITH ACID CATALYSIS

ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗΣ ΜΕ ΑΛΔΕΥΔΕΣ & ΚΕΤΟΝΕΣ ΜΕ ΟΞΙΝΗ ΚΑΤΑΛΥΣΗ



ΣΥΜΒΑΙΝΕΙ ΣΤΗ ΦΥΣΗ

OCCURS IN NATURE

EG. HAEMIN

CORRIN IN VITAMIN B<sub>12</sub>

