

Органическая химия

Тема лекции:

АМИНЫ, АЗО- И ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ (продолжение)

ФИО преподавателя: Коновалова Надежда
Валерьевна

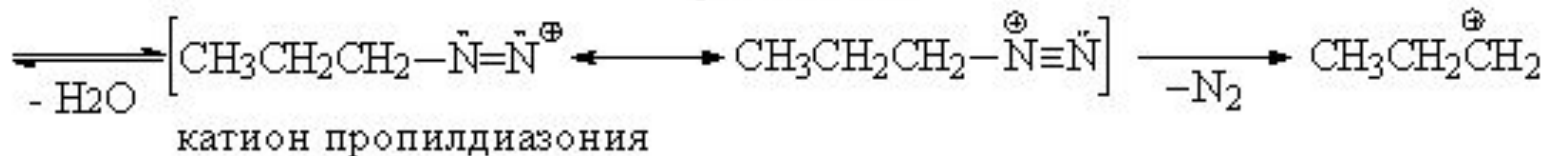
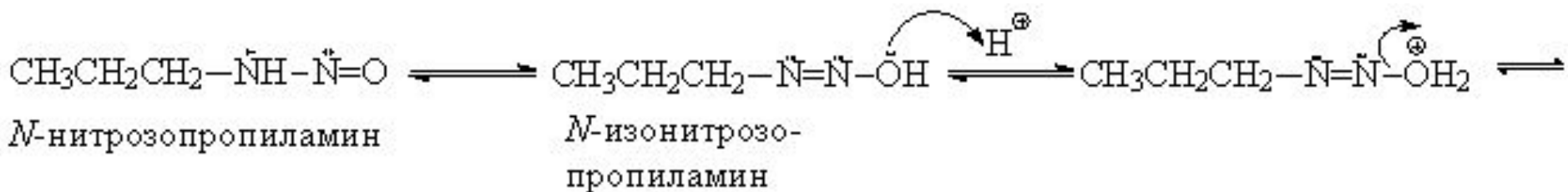
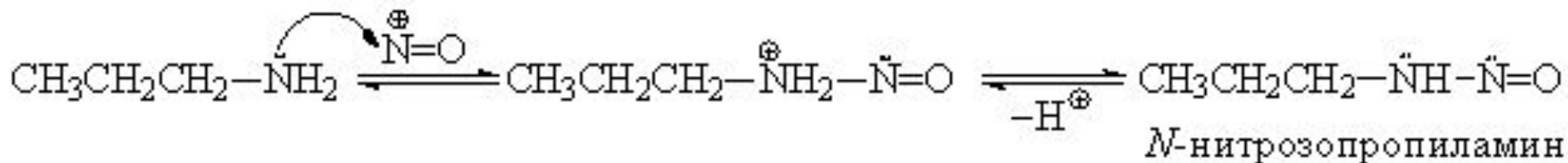
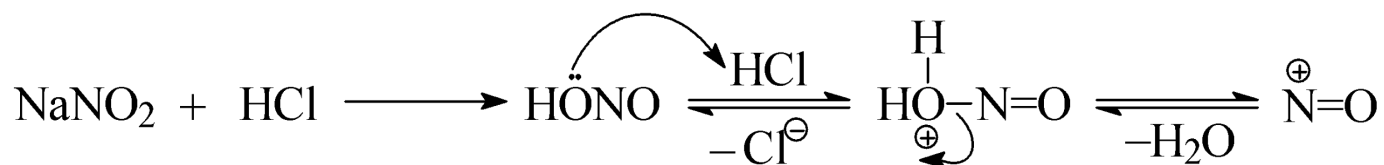
e-mail: nadejda_73@mail.ru

Online-edu.mirea.ru

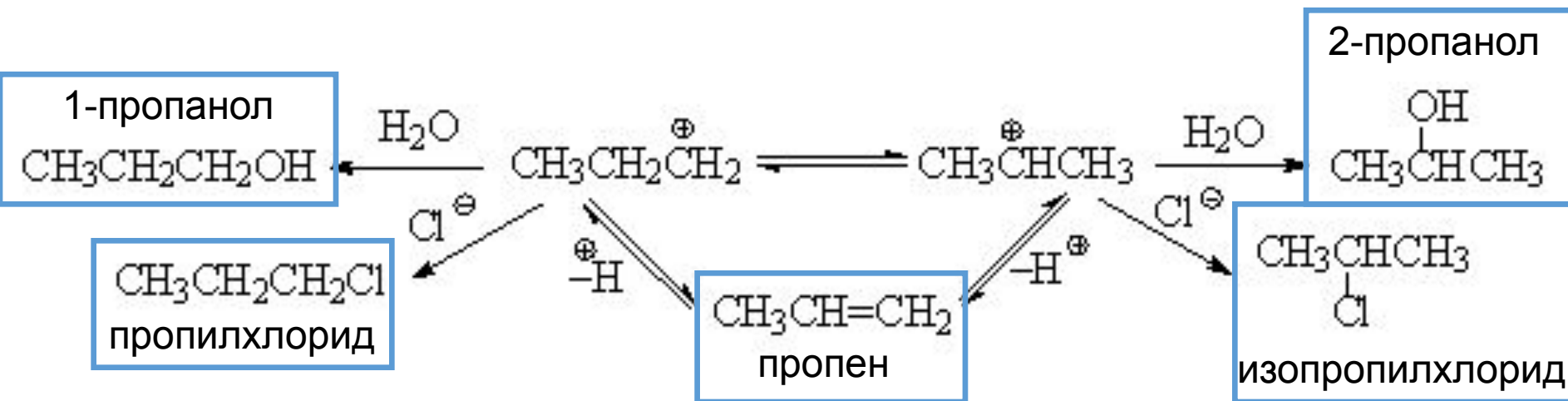
online.mirea.ru

3.3.5. Взаимодействие аминов с азотистой кислотой

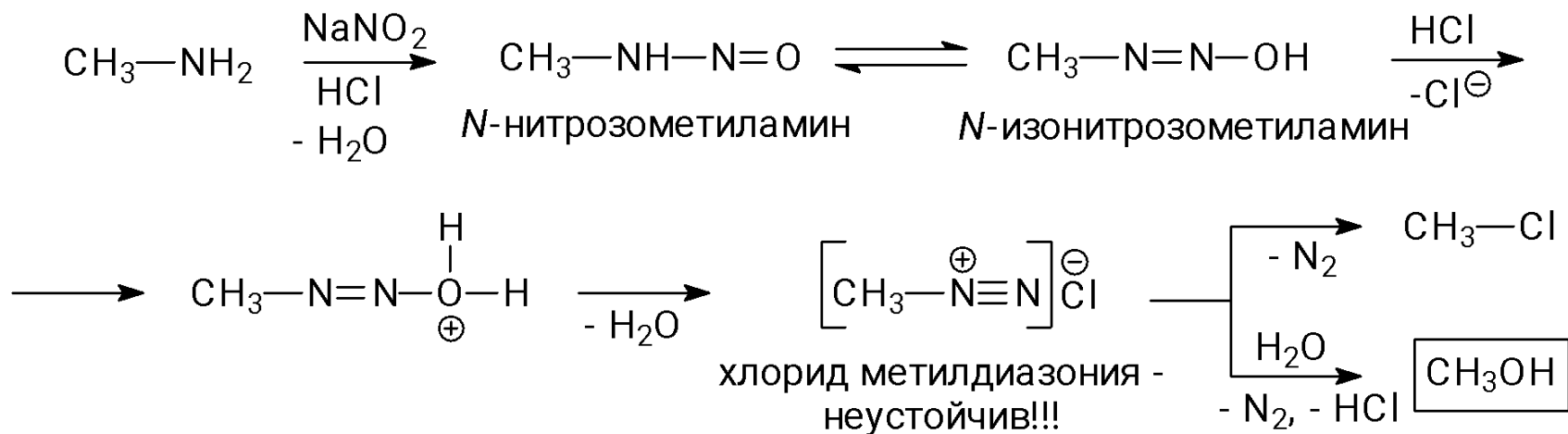
• Первичные алифатические амины



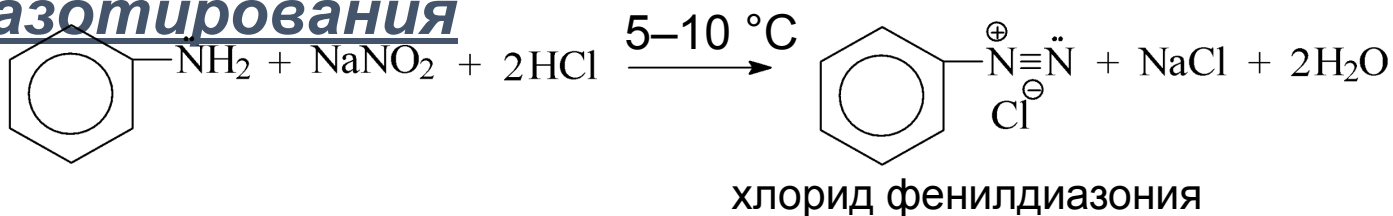
Дальнейшие превращения карбкатиона и состав образующихся продуктов:



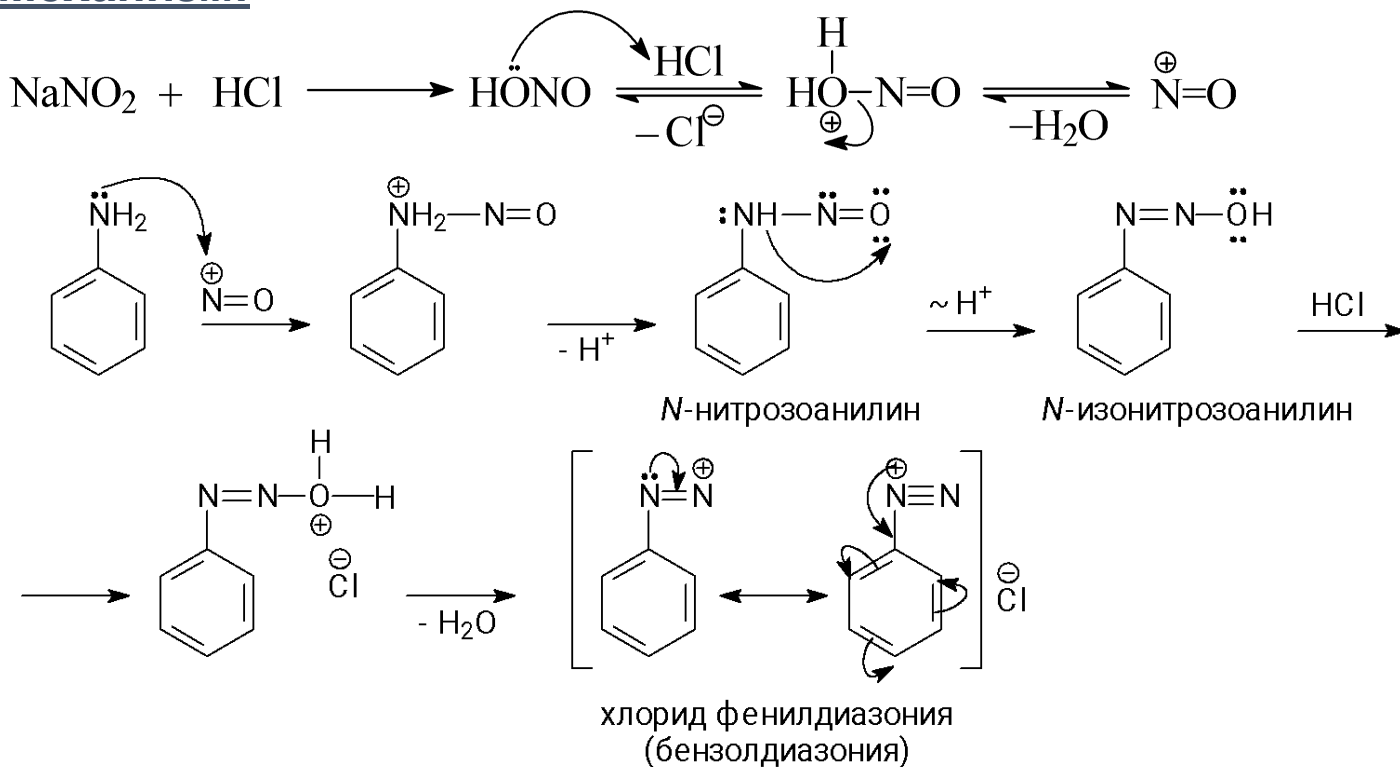
- Пример: реакция метиламина с нитритом натрия и соляной кислотой при 0°C



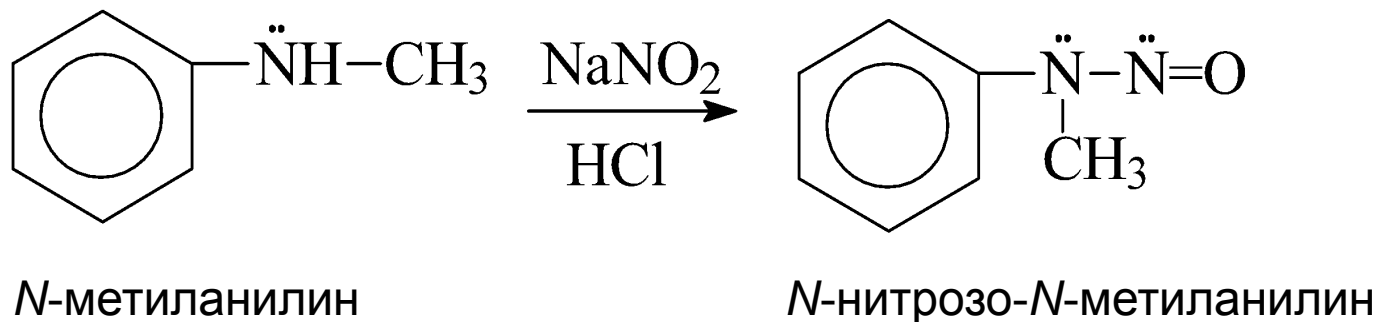
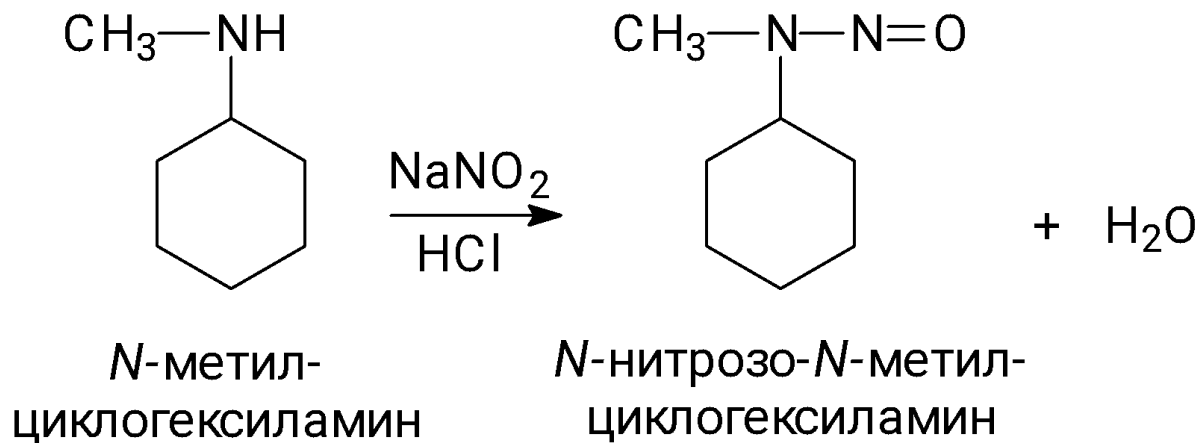
• **Первичные ароматические амины - реакция
диазотирования**



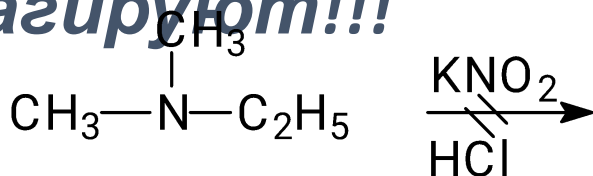
Механизм:



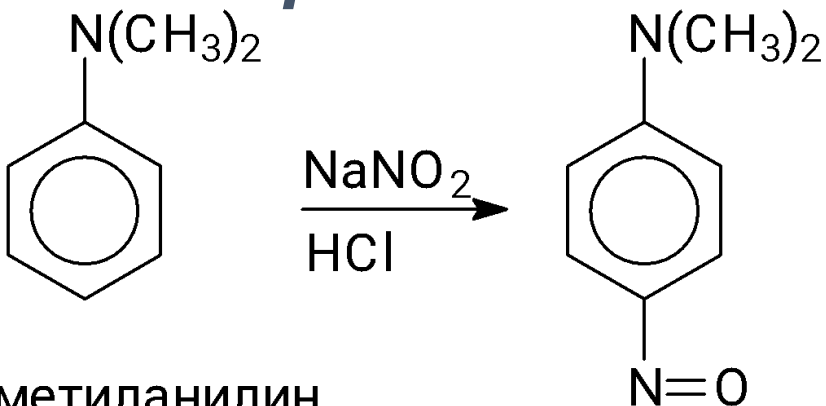
• Вторичные амины



- **Третичные алифатические амины – не реагируют!!!**



- **Третичные ароматические амины**

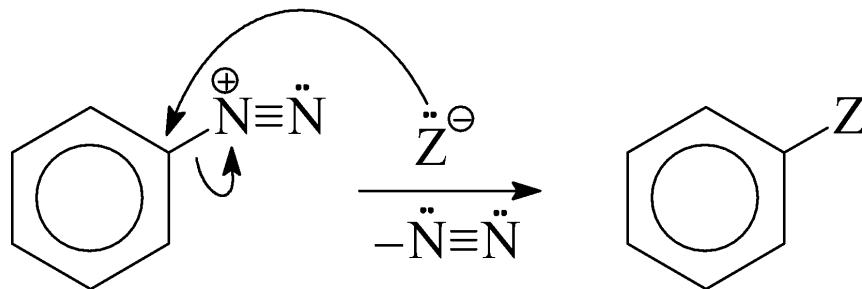


N,N-диметиланилин

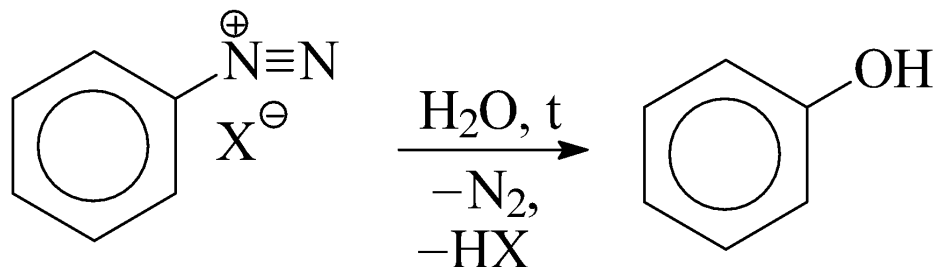
пара-нитрозо-*N,N*-диметиланилин

Ароматические

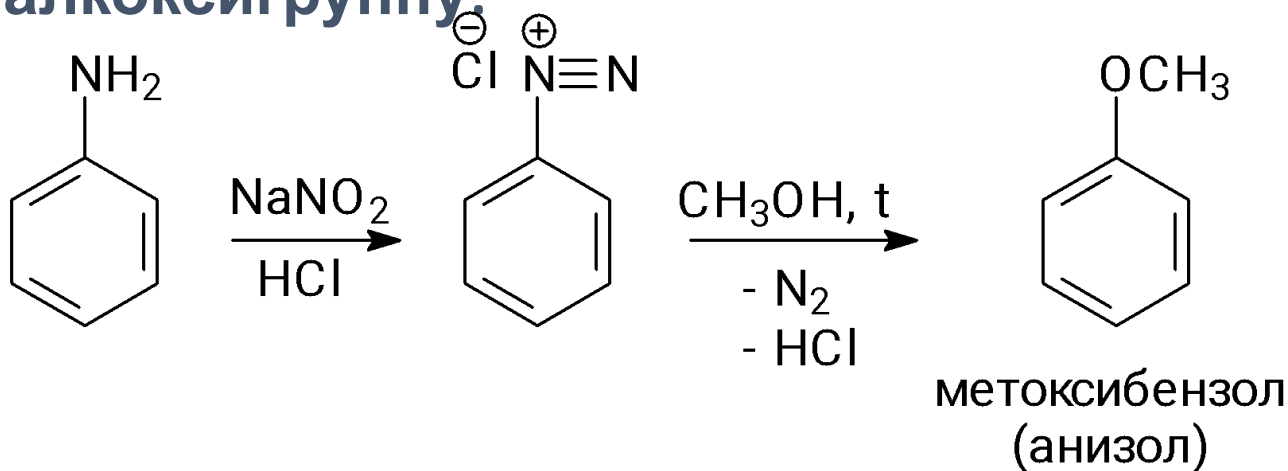
а) **Реакции солей арилодiazония с выделением азота – нуклеофильное замещение диазогруппы (S_N1)**



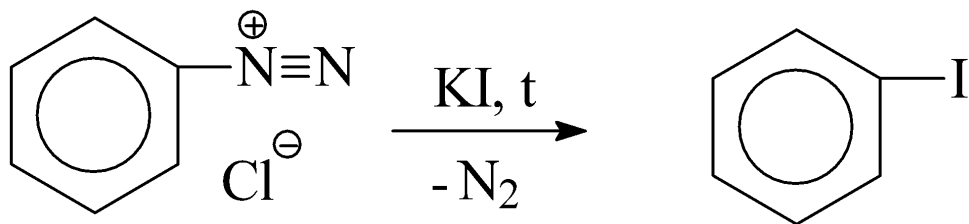
- Замещение диазогруппы на гидроксильную с образованием фенолов:



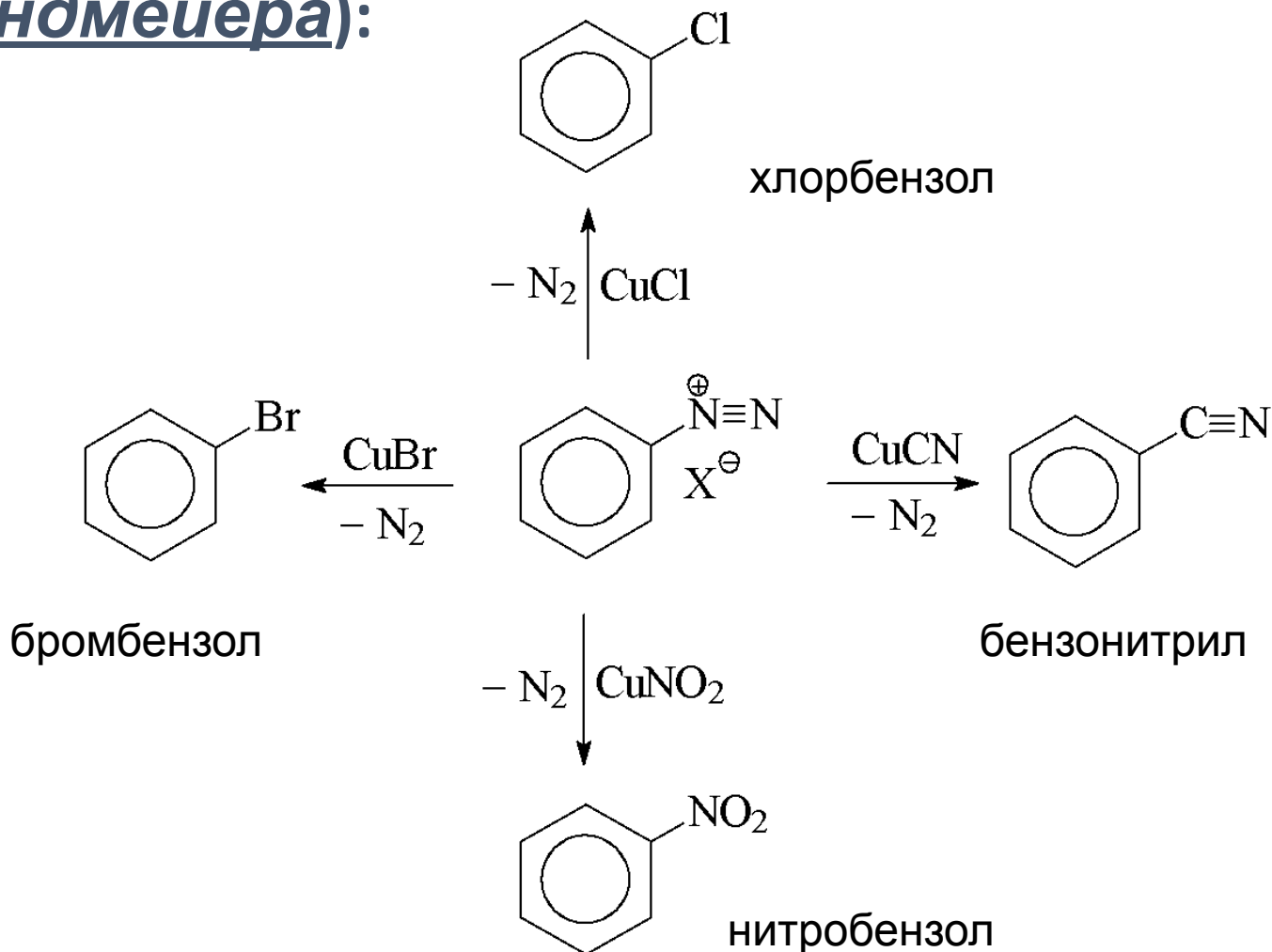
- Замещение диазониевой группы на алкоксигруппу:



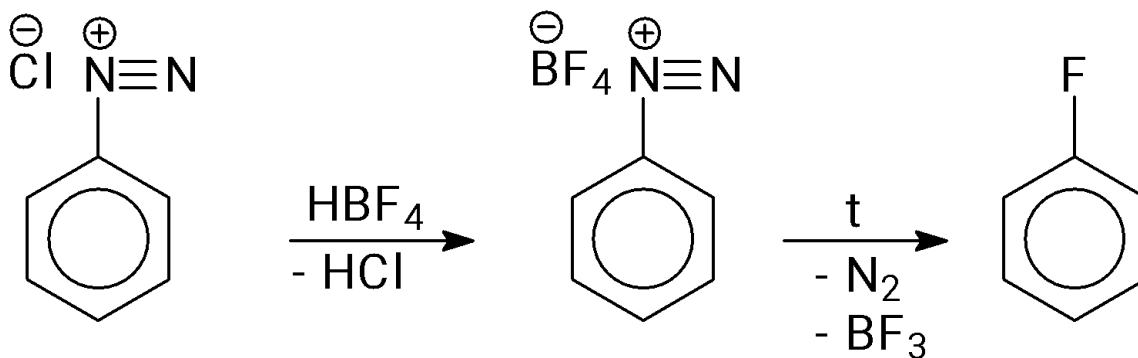
- Замещение диазониевой группы на йод:



- **Замещение диазогруппы на хлор, бром, циано- или нитрогруппу (реакция Зандмейера):**

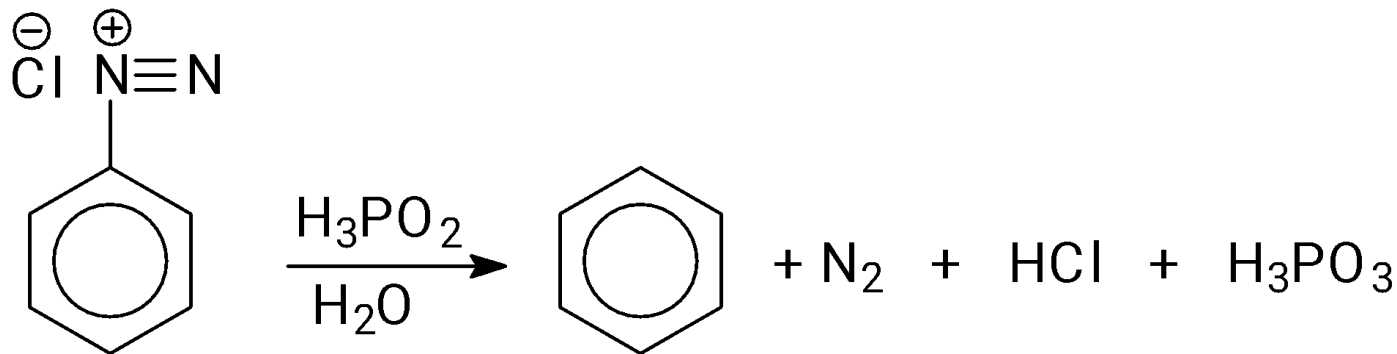


- получение арилфторидов через соли диазония с использованием реакции Шимана:



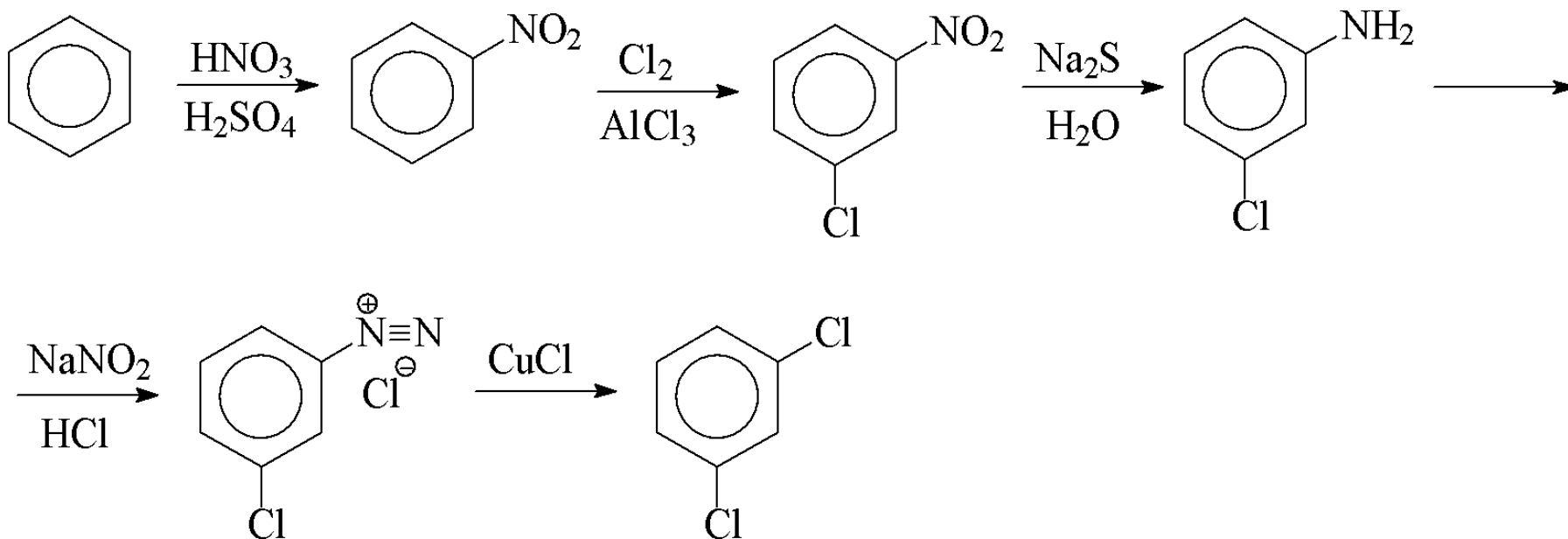
тетрафторборат
фенилдиазония

- Восстановление солей арилдиазония под действием фосфорноватистой кислоты (H_2PO_3)

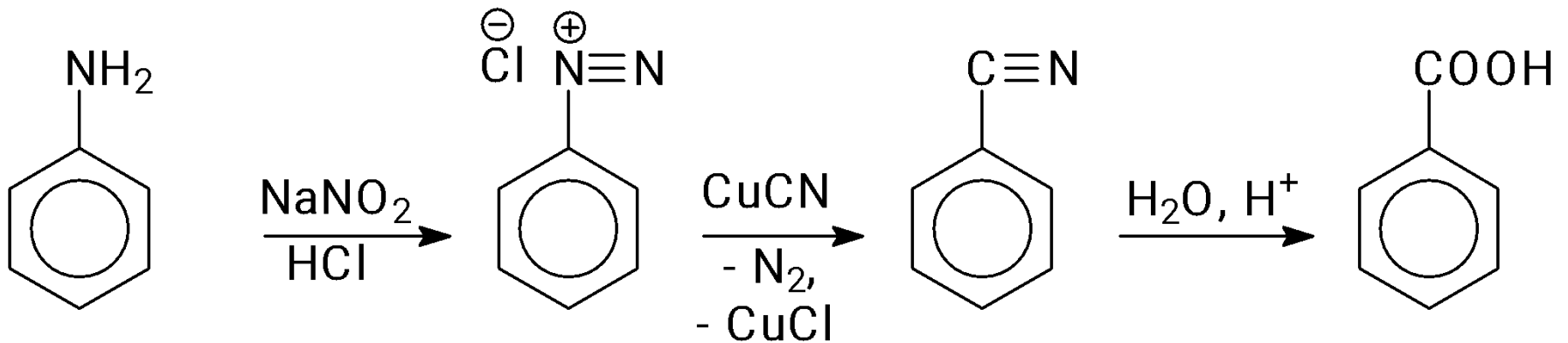


Примеры использования солей дiazония в органическом синтезе

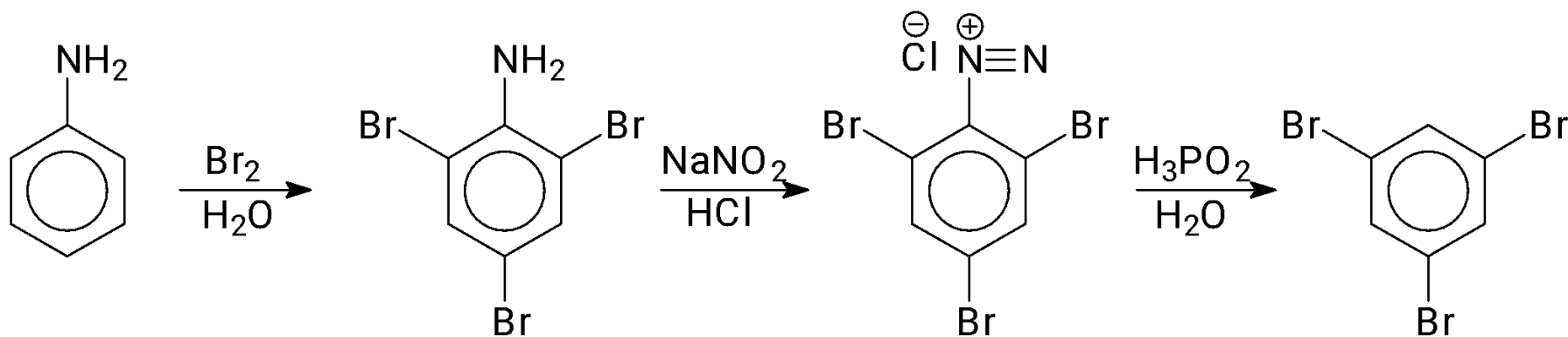
- получение *мета*-дихлорбензола из бензола



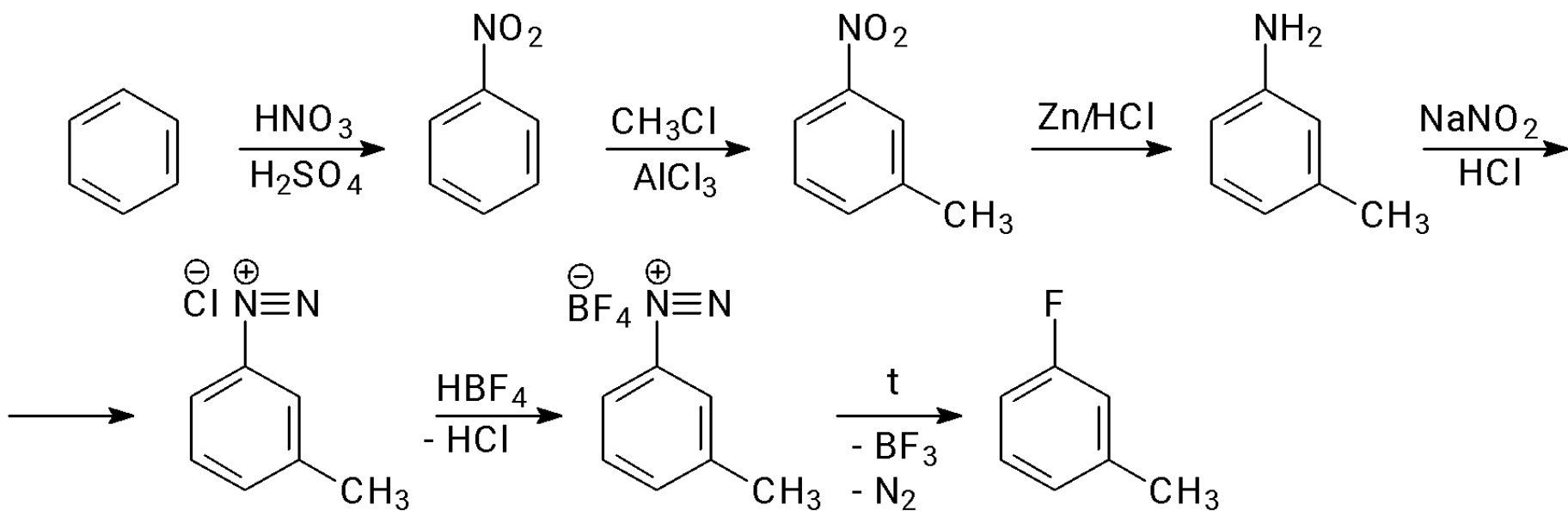
- получение бензойной кислоты из анилина



- синтез 1,3,5-трибромбензола исходя из анилина

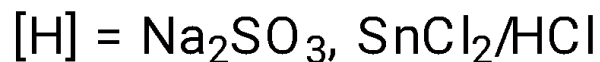
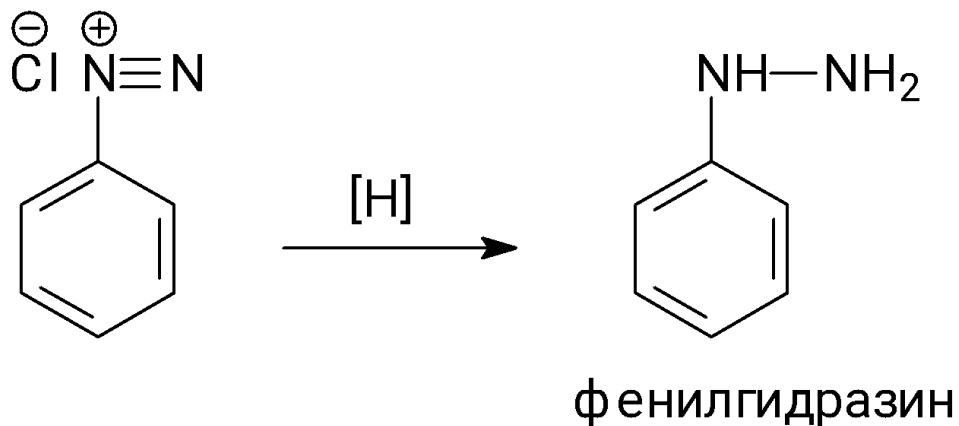


• синтез *мета*-фтортолуола исходя из бензола



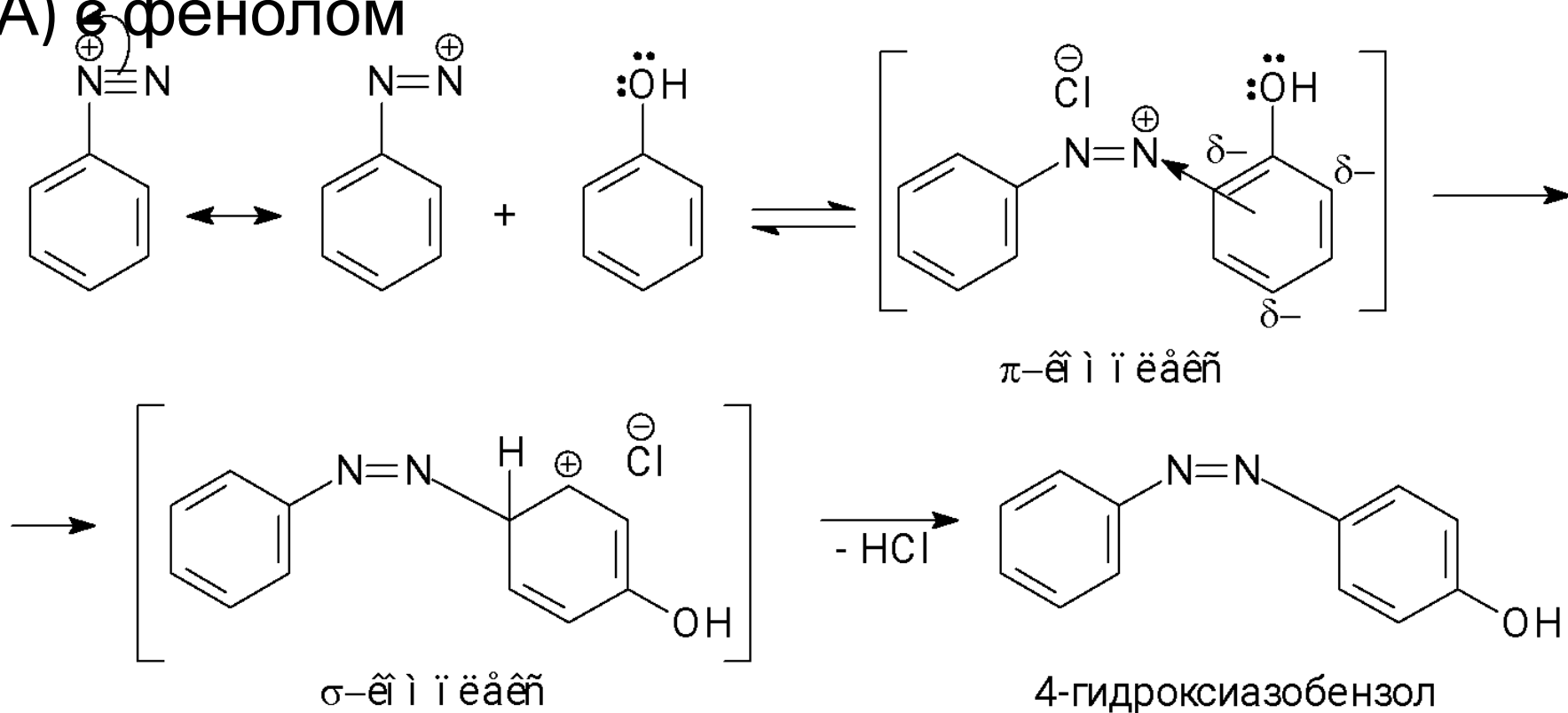
б) Реакции солей арилдiazония без выделения азота

- Восстановление солей diaзония с помощью сульфита натрия или дихлорида олова в соляной кислоте:

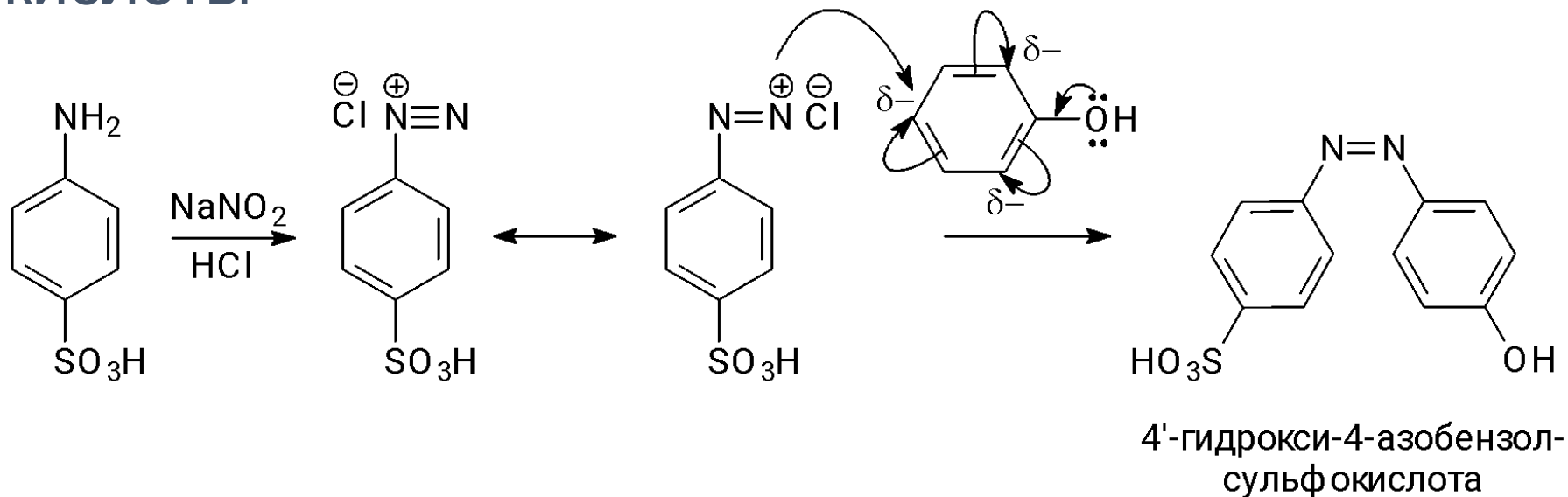


• Реакции **азосочетания** – взаимодействие солей диазония с фенолами и ароматическими аминами (S_E)

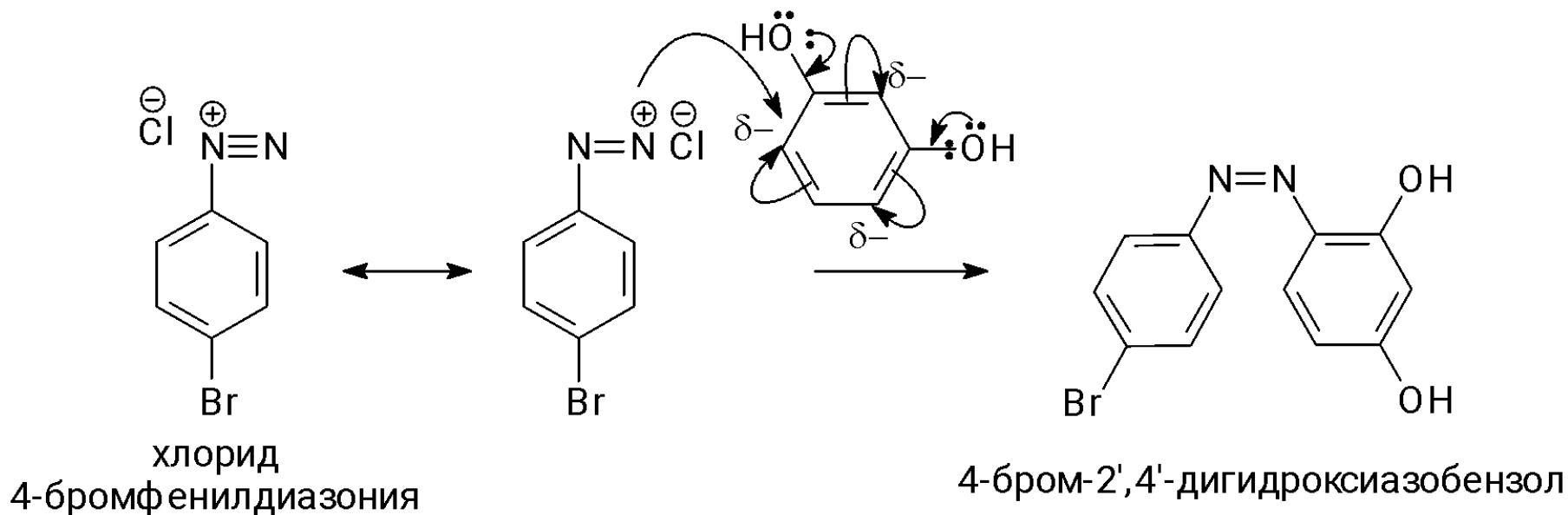
А) с фенолом



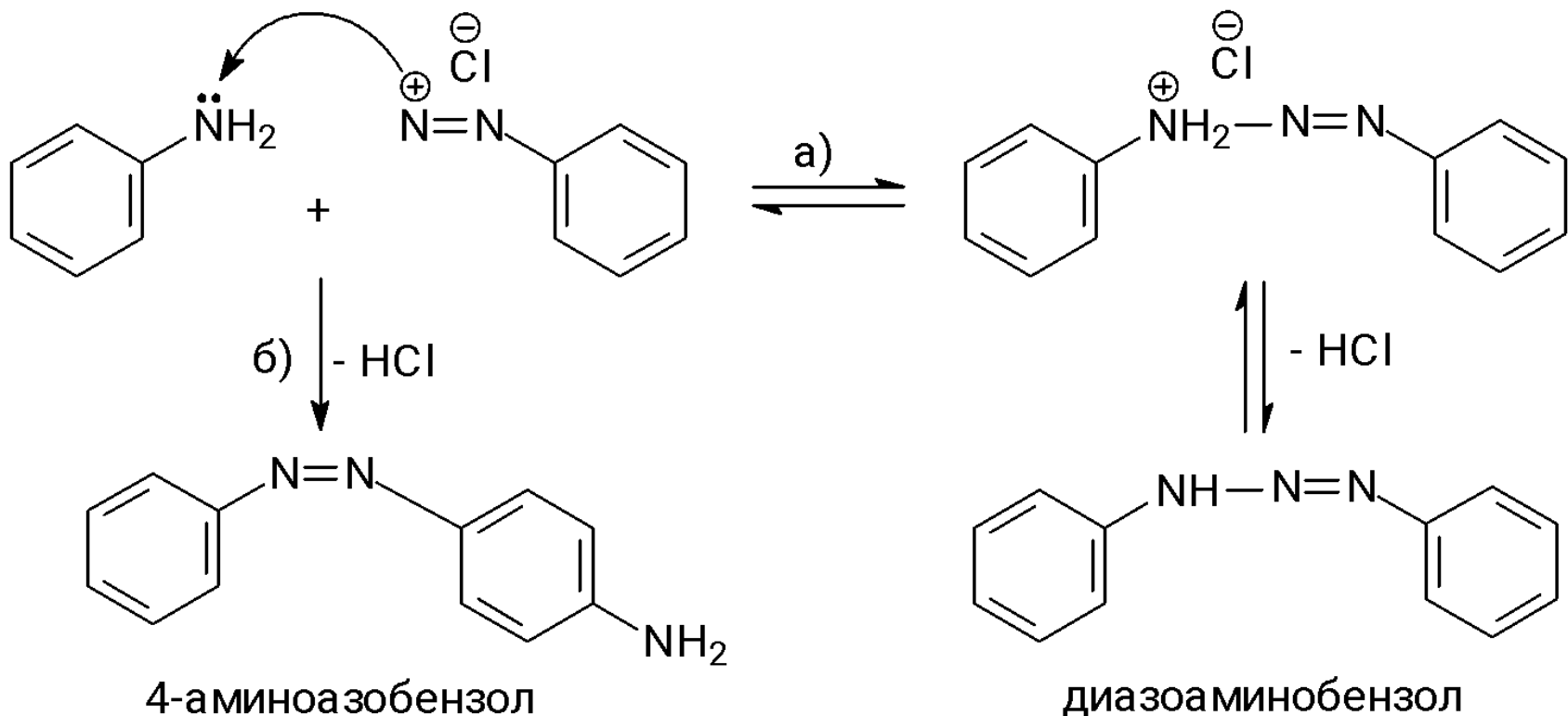
- Пример: синтез 4'-гидрокси-4-азобензолсульфокислоты на основе сульфаниловой кислоты



Пример: реакция хлорида 4-бромфенилдиазония с резорцином (1,3-дигидроксибензолом)

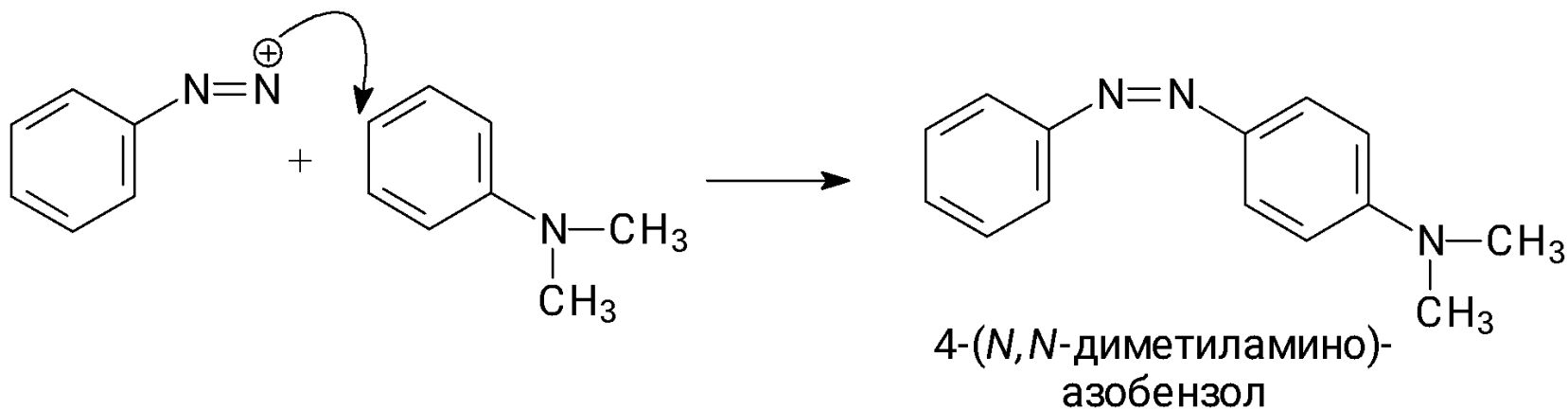


С первичными и вторичными ароматическими аминами:

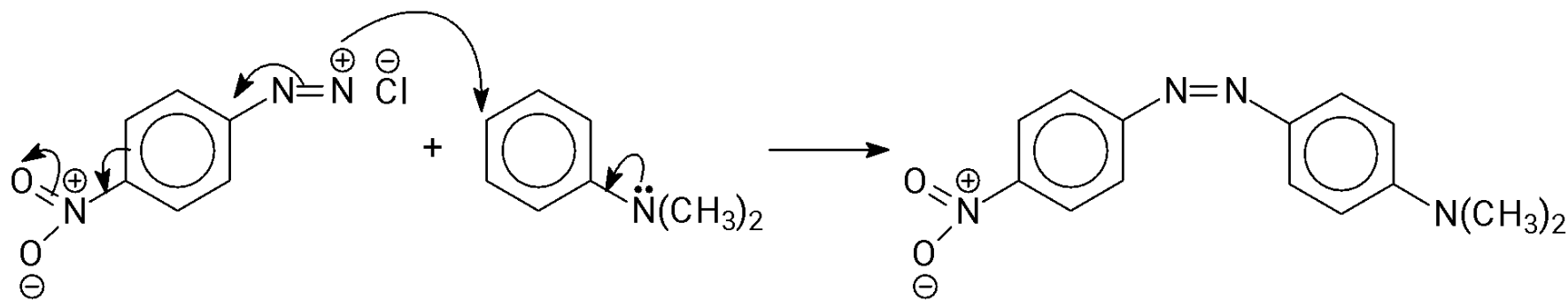
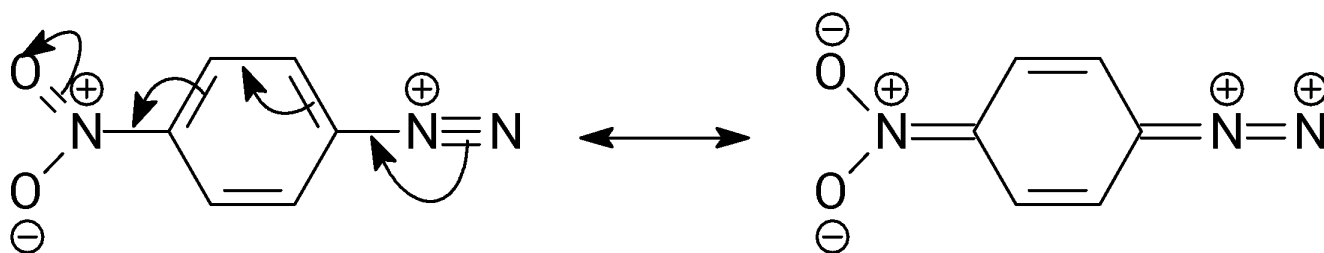


• С третичными аминами

Взаимодействие хлорида фенилдиазония с *N,N*-диметиланилином при 0°C:



- Введение электроноакцепторных групп в *орто*- и *пара*-положения к диазогруппе повышает электрофильность катиона арилдiazония:

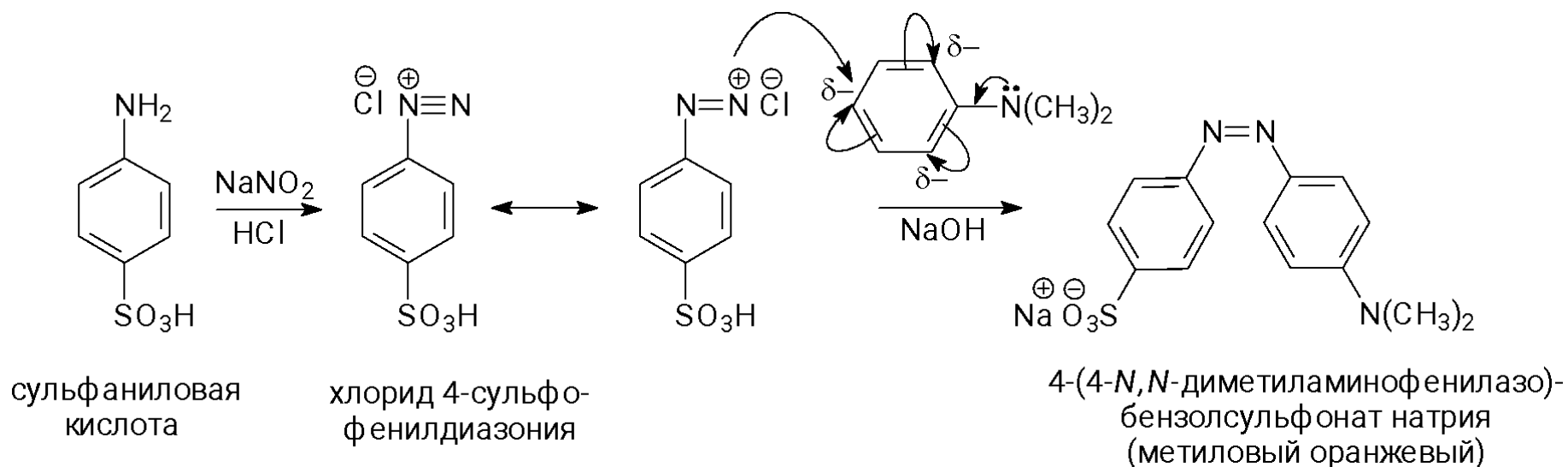


хлорид 4-нитрофенил-
дiazония

N,N-диметиланилин

4-(*N,N*-диметиламино)-
4'-нитроазобензол

• Применение реакций азосочетания для синтеза азокрасителей



Список литературы

- Электронный конспект лекции на сайте учебного портала МИРЭА <https://online-edu.mirea.ru>
- Реутов, О. А. Органическая химия : учебник : в 4 частях / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин. — 6-е изд. — Москва : Лаборатория знаний, [б. г.]. — Часть 3 — 2017. — 547 с. — ISBN 978-5-00101-508-6. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/94166>

**Спасибо за
внимание!**