

***Copyright* Stefan E. Boiadjev, PhD**
© 2018

31. Диазоалкани и арендиазониеви соли. Синтез на диазониеви соли. Внедряване и присъединяване на карбен. Нуклеофилно и радикалово заместване в арендиазониеви соли: реакции на Зандмайер и Шиман. Азокупелуване. Азосъединения (азобагрила) и хидразосъединения. Бензидинова прегрупировка. Азиди, реакция на Курциус и на Щаудингер. Нитрозо- и нитросъединения.

Характеристика:
съдържат групите



диазо съединения



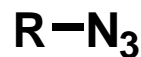
арендиазо соли



азо съединения



хидразо съединения



азиди



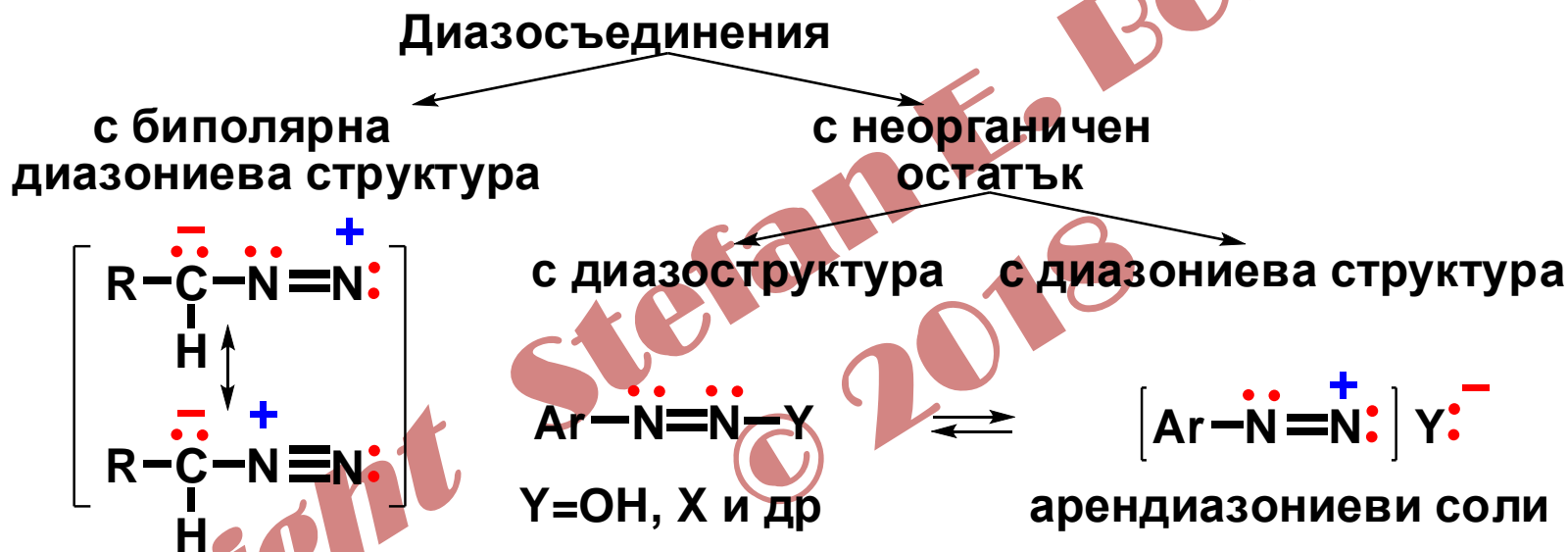
нитрозо съединения



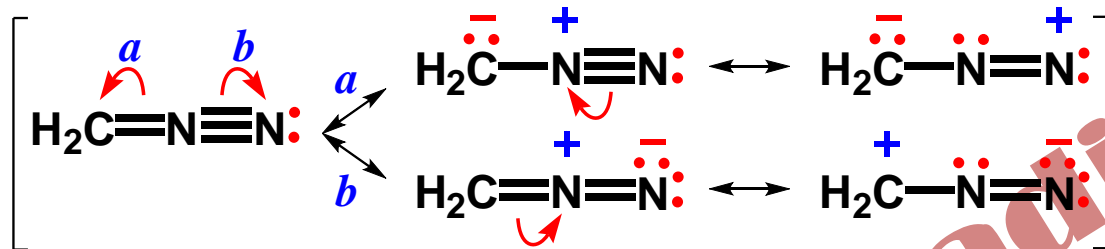
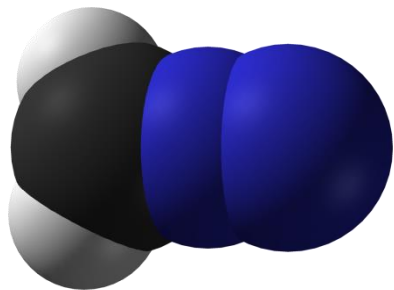
нитро съединения

Диазоалкани и арендиазониеви соли

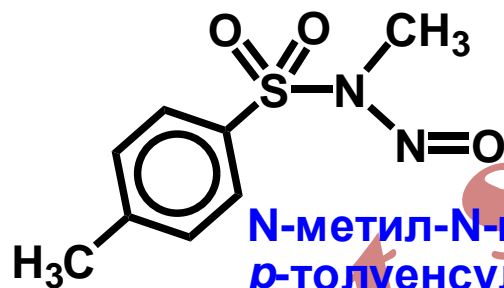
Диазо съединенията съдържат функционалната ($=N=N$; $=N\equiv N$) група. Те се подразделят на съединения с биполярна структура и съединения съдържащи неорганичен остатък (диазониеви соли).



Наименованията на диазоалканите се образуват като след **представката диазо-** се постави името на съответния алкан. Най-простият диазоалкан е diaзoметанът, CH_2N_2 , с условна формула $\text{H}_2\text{C}=\text{N}\equiv\text{N}$. Молекулата е биполярна, електронеутрална и се изразява с няколко гранични структури.

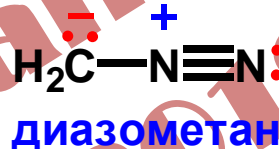


В граничните структури по **a** въглеродният атом е карбанионен център, а по направление **b** – карбениев център, което определя разнообразната реактивност на diazometana, в частност, и на повисшите diazoalkani.



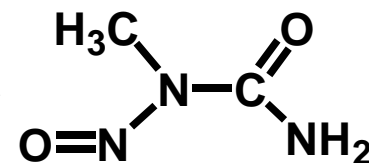
N-метил-N-нитрозо-*p*-толуенсулфонамид
(Diazald; препоръчван)

NaOH

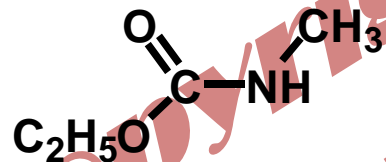


diazometan

NaOH

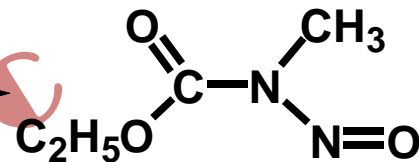


N-метил-N-нитрозоуреа



N-метилетилкарбамат

HNO₂

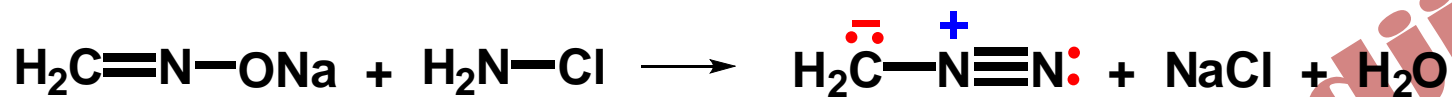


NaOH

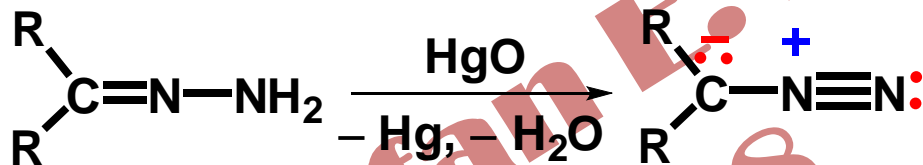
- NaHCO₃, - C₂H₅OH

Diazometan се синтезира по няколко начина. Въпреки удобството, N-метил-N-нитрозоуреата не се предпочита защото е настабилно и канцерогенно съединение.

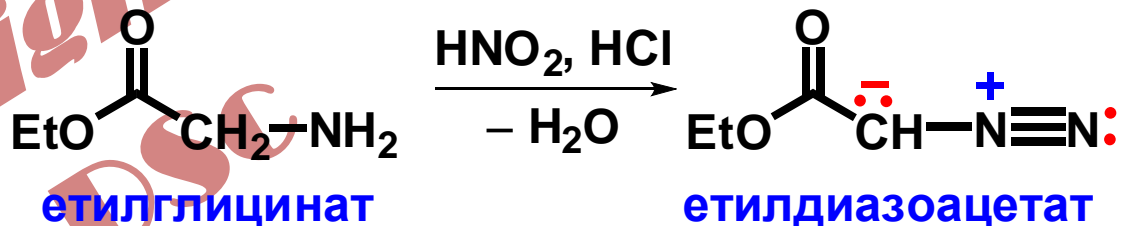
В по-редки случаи, диазоалкани може да се получат от соли на алдоксими и хлорамини:



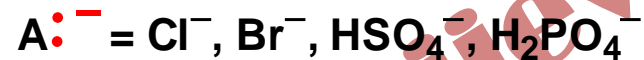
или чрез окисление и следващо дехидратиране на кетохидразони (по Курциус):



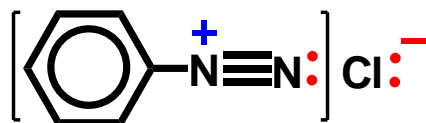
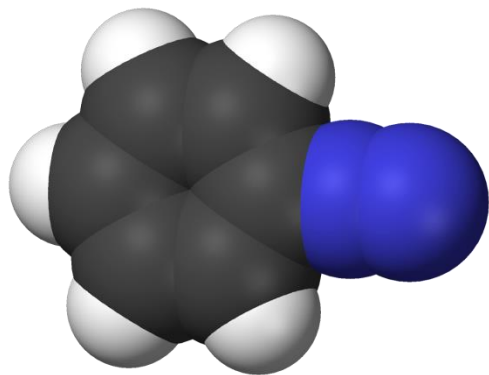
Амини с електронакцепторен заместител могат да дадат сравнително стабилни диазоалкани след diazotization, напр.:



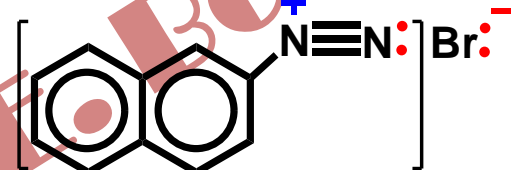
Арендiazониевите соли са изградени от йонни двойки – арендiazониев катион и обикновено неорганичен анион.



Наименованията се образуват като след названието на арена се постави думата –дiazониев и името на аниона.

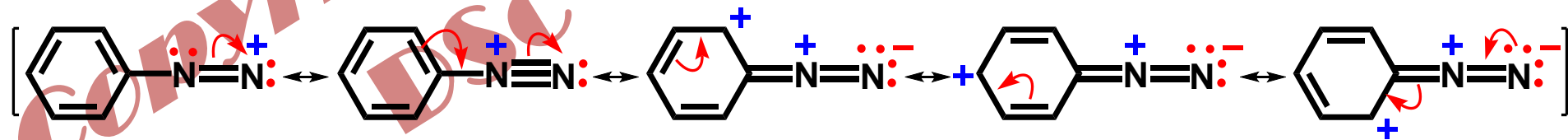


бензенадiazониев
хлорид



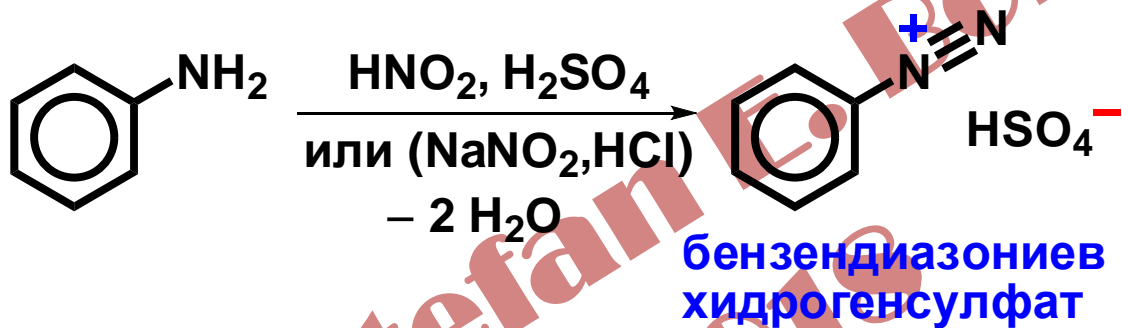
2-нафтаденадiazониев
бромид

Арендiazониевият катион се описва с няколко гранични структури, в които положителният заряд е делокализиран по ароматната система. Поради това арендiazониевите йони са много по-стабилни от алканадiazониевите йони.



Синтез на диазониеви соли

Арендиазониеви соли се синтезират лесно по **реакция на диазотиране**. Тя се провежда с ароматен амин и, най-често, натриев нитрит и разредена солна киселина (те дават азотиста киселина) при $< 5^{\circ}\text{C}$.



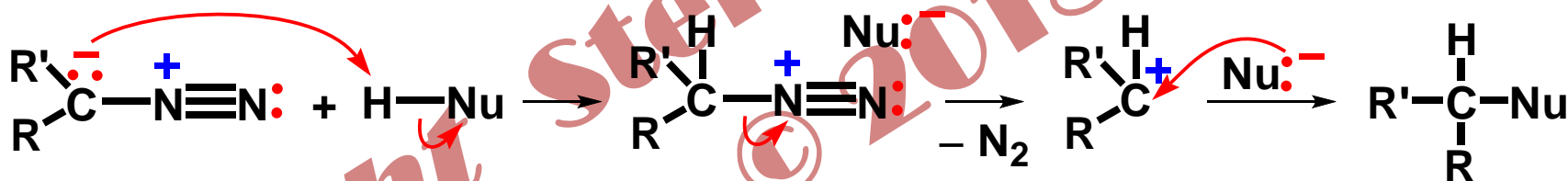
Алкандиазониевите соли не могат да се изолират, защото спонтанно губят N_2 до карбокатион. Аналогично разпадане в арендиазониева сол не е предпочетено поради нестабилността на катиона.

Реакционна способност Внедряване и присъединяване на карбен

Поради нуклеофилния характер на С атома свързан с диазо група в диазоалкани, те реагират по следните начини:

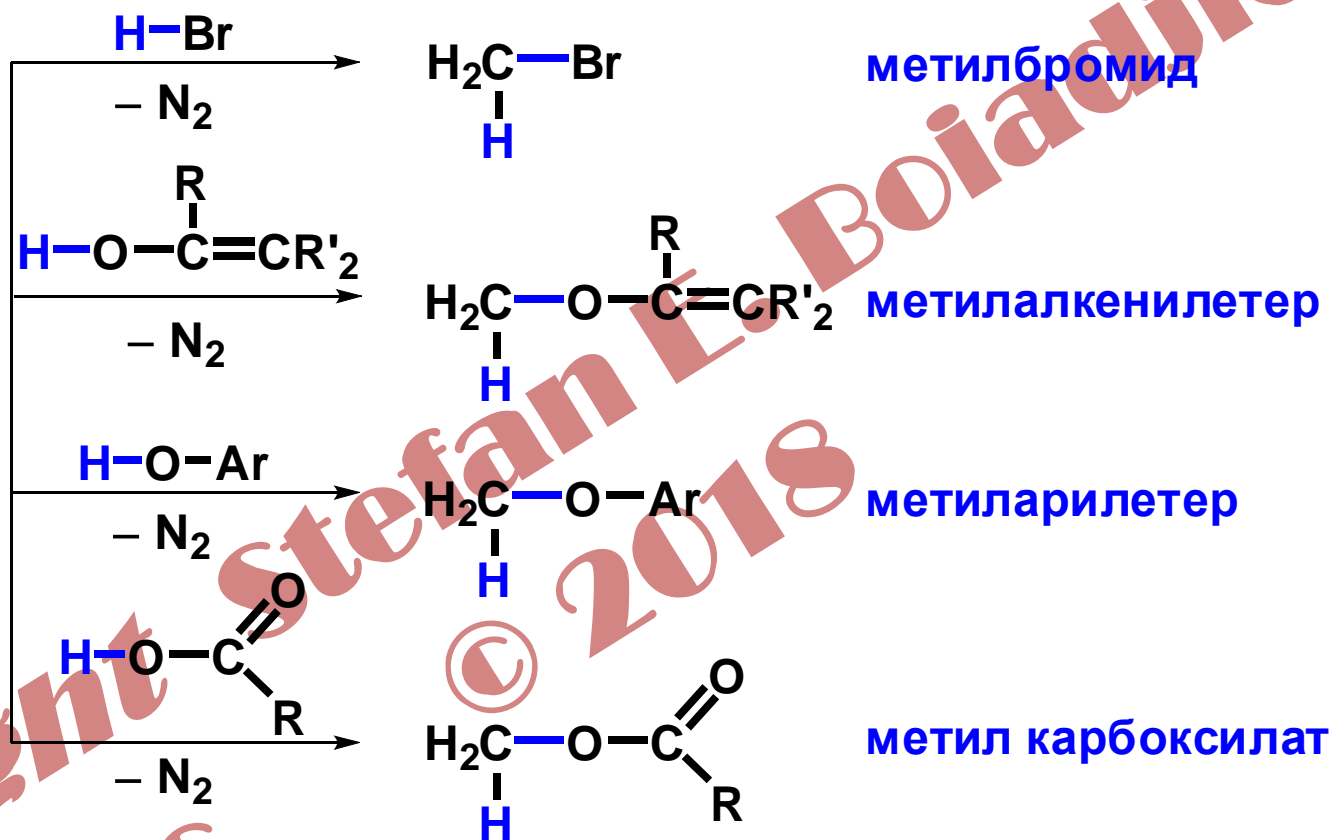
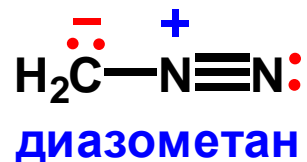
- 1) реакции с отделяне на азот и формиране на много активни карбениеви йони или карбени;
- 2) присъединителни реакции към ненаситени съединения;
- 3) заместителни реакции.

Реакциите по 1) са: а) след протониране се отцепва N_2 и карбениевият йон се атакува от нуклеофил.

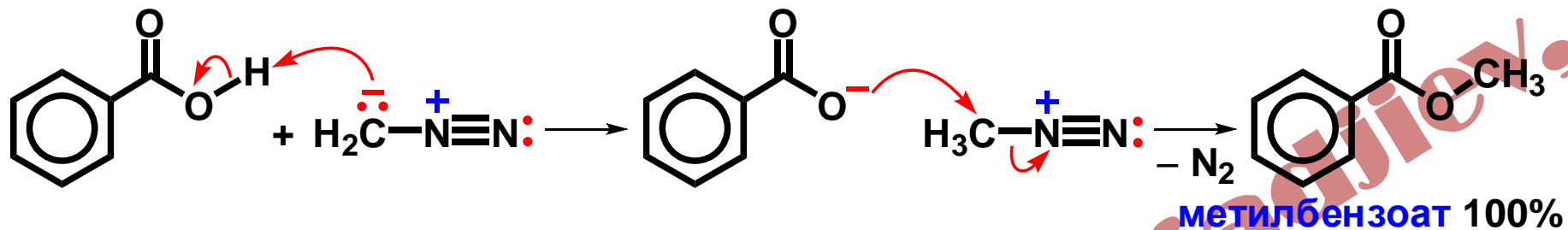


Формално, реакцията е внедряване на R_2C частта от диазоалкана в $H-Nu$ връзка, след нейното разкъсване.

Илюстративни примери за внедряване на CH_2 от диазометан към протонодонорни киселини:

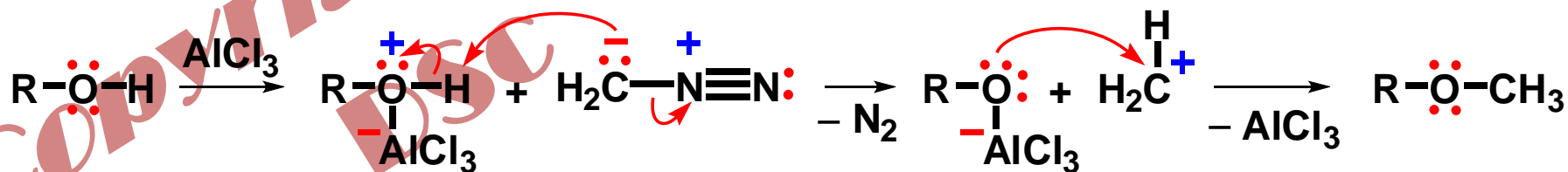


Особено полезно е чистото и бързо получаване на метилови естери на карбоксилни киселини, но работата трябва да е много внимателна, тъй като CH_2N_2 , като мощен алкилиращ агент, е силно токсичен (известни са смъртни случаи от вдишването му) и експлозивен.

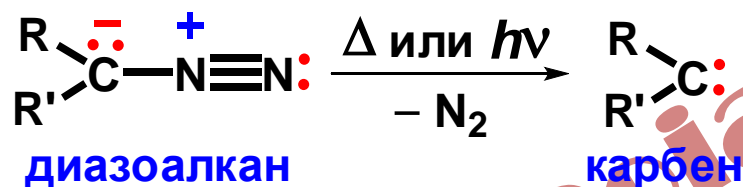


Механизмът на **естерификация с диазометан** е сходен с този на нуклеофилно ацилно заместване. Нуклеофилът, карбоксилатен йон, замества азотна молекула от електрофилен С атом, свързан с $-\text{N}\equiv\text{N}$.

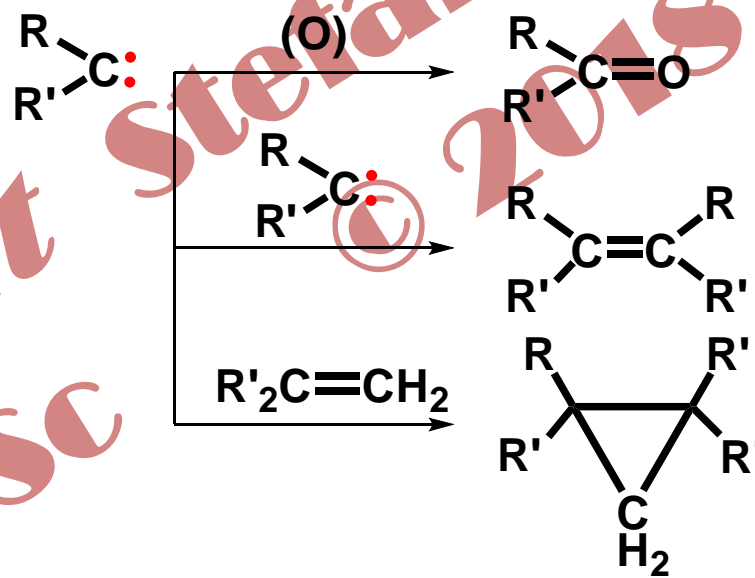
Тъй като алкохолите са слаби протонни киселини, те се активират в подобна реакция с използване на Люисова киселина (BF_3 , AlCl_3 , ZnCl_2), която спомага за проява на протонодонорните свойства на алкохолите. **С диазометан се получават метилови етери от алкохоли.**



Реакциите по 1) б) се осъществяват след термично или фотохимично отцепване на молекула азот от диазоалкан и формиране на карбен.



Карбенът може да реагира с различни реагенти, като присъединяването му към алкен дава циклопропани.



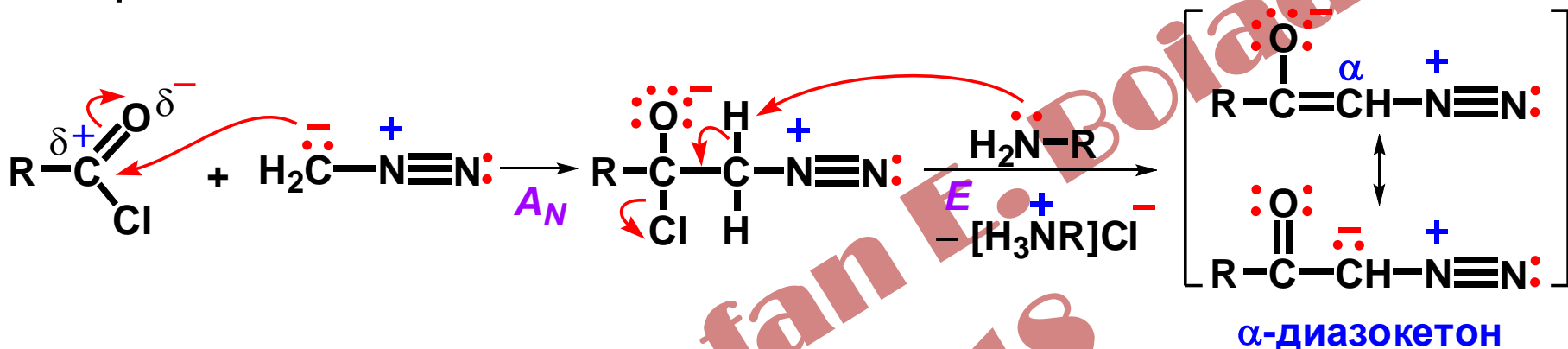
2) Присъединителните реакции на диазоалкани към съединения с π -връзка могат да се извършат със запазване на диазоструктурата до интересни хетероциклени съединение с C–N=N част или със следващо отделяне на N_2 , както е показано:



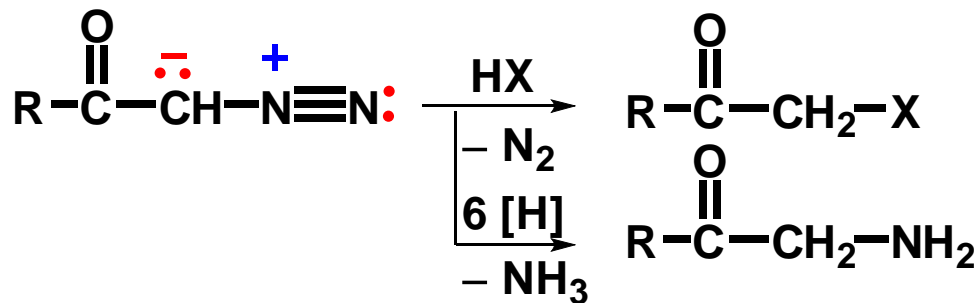
Присъединяването към алдехидна или кето група може да доведе до метилкетон (от алдехид, след миграция на H , **a**), до хомологирано карбонилно съединение (след миграция на R , **b**) или до оксиран (след атака на O върху карбениевия център, **c**).

С диазометан от алдехиди се получават главно метилкетони, а от кетони – техни хомолози.

3) **Заместителните реакции** с участието на диазоалкани са по същество вид нуклеофилно заместване с различни електрофилни реагенти. Те протичат по $A_N - E$ механизъм, както в ацилното заместване.

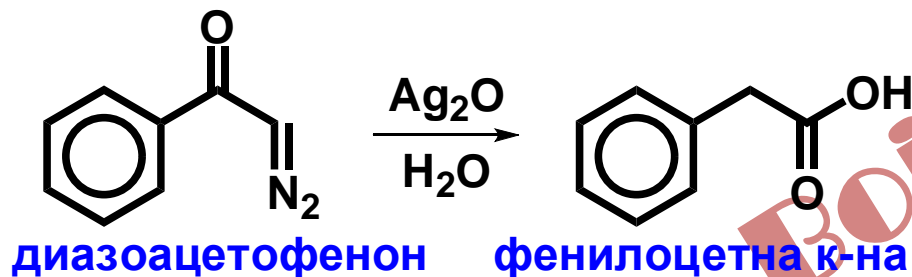


От ацилхлорид и диазометан, в присъствие на амин като акцептор на отделение HCl , се получава α -дiazокетон. Продуктът е високо реакционноспособно съединение с различни приложения:

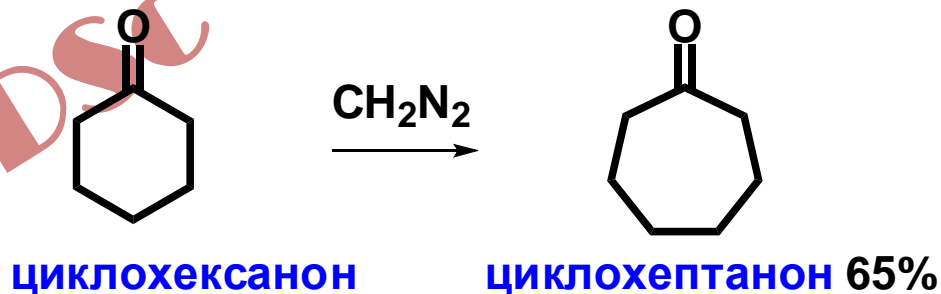


(От ацилхлорид може да се синтезира халогенометил кетон или аминометил кетон.)

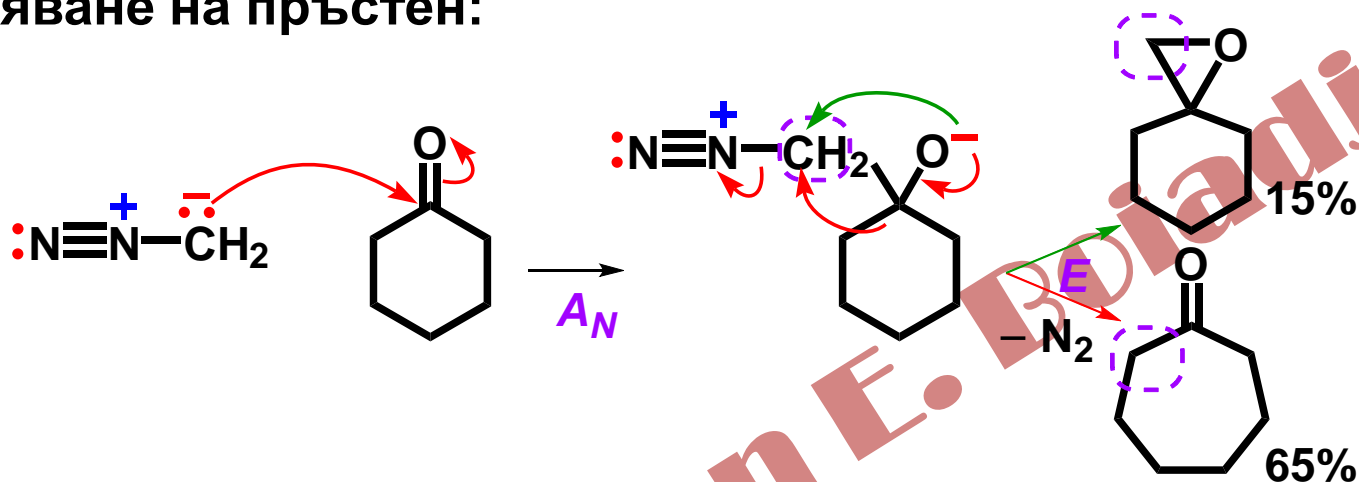
α -Диазокетони се превръщат в кетени при нагряване със сребърен оксид – прегрупировка на Волф, 1902 г.



Тя се основава на миграция на алкилова група (σ -връзка) към карбениев, електрофилен център. Тази прегрупировка се прилага за разширяване пръстена на циклоалканони.

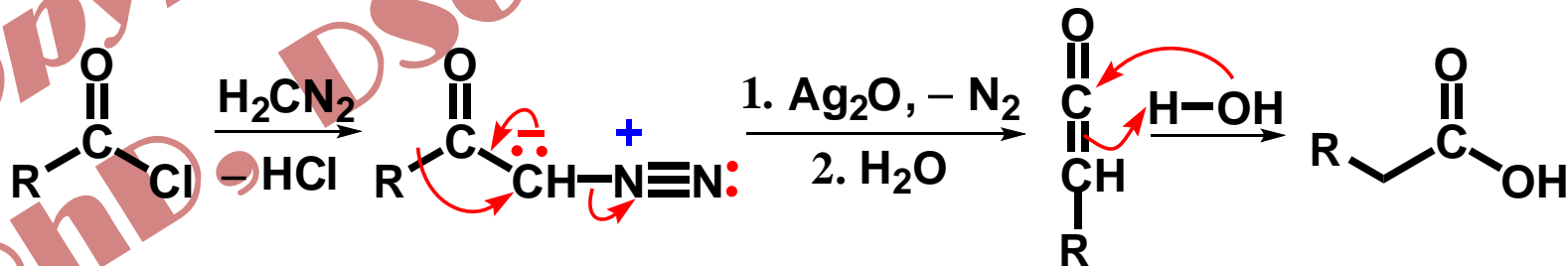


Механизъм на прегрупирането на Волф приложена към разширяване на пръстен:

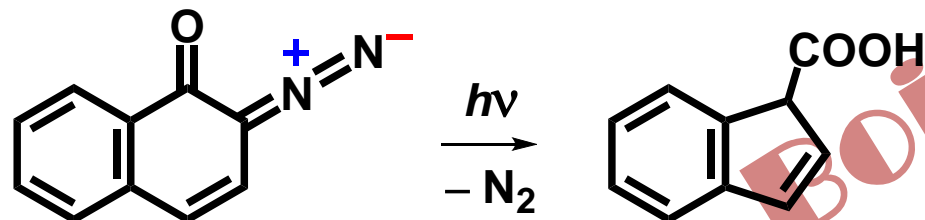


Хомологиране по Арндт-Айстерт

Когато прегрупирането се извърши в присъствие на вода, кетенът образува с нея карбоксилна киселина с една CH_2 група повече от изходния ацилхлорид, от който е получен α -дiazокетонът.

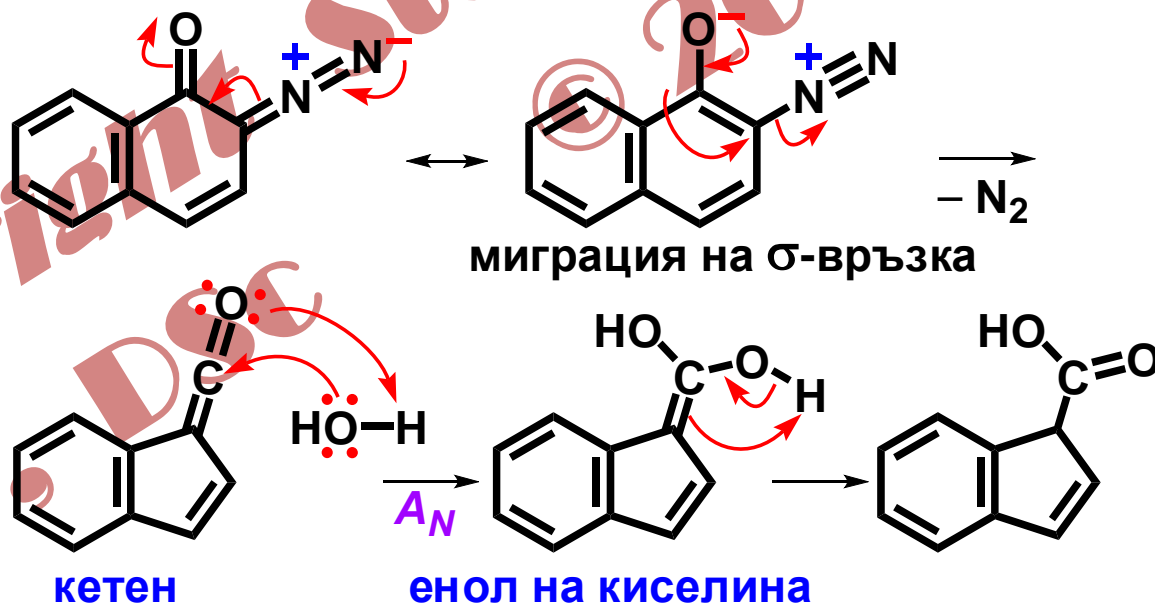


Прегрупирането на α -дiazокетон до кетен намира любопитно, модерно приложение във фотолиитографията за производство на полупроводникови микроелементи.



дiazонафтохинон

Дiazонафтохинонът е неразтворим във вода. След облъчване той се прегрупира до кетен, който с вода дава карбоксилна киселина. Тя се отмива от материала с разредена NaOH.



Нуклеофилно и радикалово заместване в арендиазониеви соли. Реакция на Зандмайер

Арендиазониевите соли реагират по три основни типа реакции:

- 1) образуване на нитрозоаминова или арендиазотатна структура;
- 2) заместване на diazonиевата група с отделяне на азотна молекула;
- 3) електрофилна заместителна реакция с участие на арендиазониевия катион; азокупелуване.

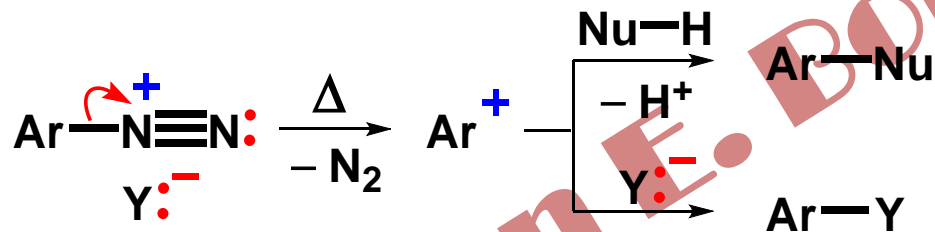
Първият тип реакции се реализират в неутрална или алкална среда, след йонен обмен до арендиазониев хидроксид. Той присъединява OH^- до арендиазониева киселина, която изомеризира в N-нитрозоариламин.

Арендiazониевата киселина може да образува соли – арендiazотати, които са по-стабилни от изходните арендiazониеви соли. Реакцията е обратима, а в кисела среда арендiazотатите се връщат обратно до diaзониеви соли.

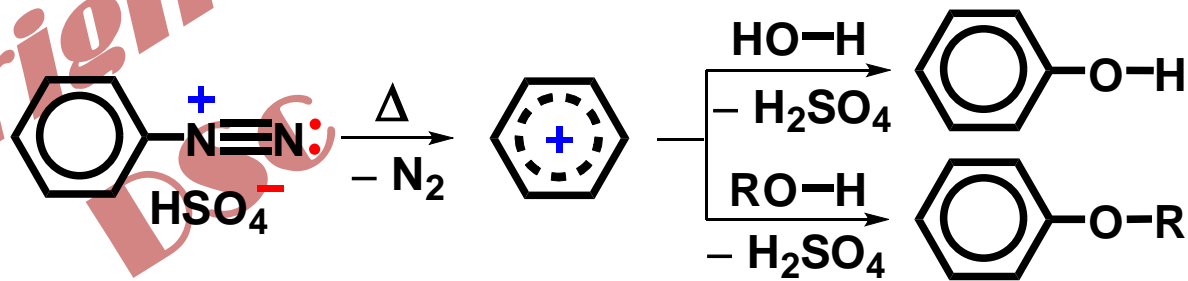


Вторият тип реакции може да протичат по S_N1 или S_R механизъм в зависимост от вида на заместващия реагент, присъствие на катализатор, температура и реакционна среда.

Обобщената реакционна схема по S_N1 механизъм е:



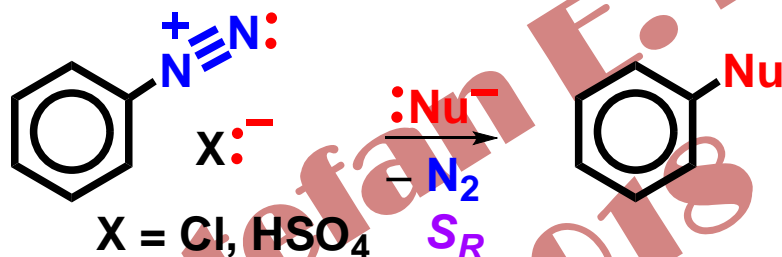
където първо се формира арениев йон от загуба на N_2 , който реагира конкурентно с разтворителя (H_2O или ROH) или с противойона, Y^- . Когато противойонът е слабоактивен нуклеофил, реакцията с разтворителя преобладава.



Реакция на Шиман

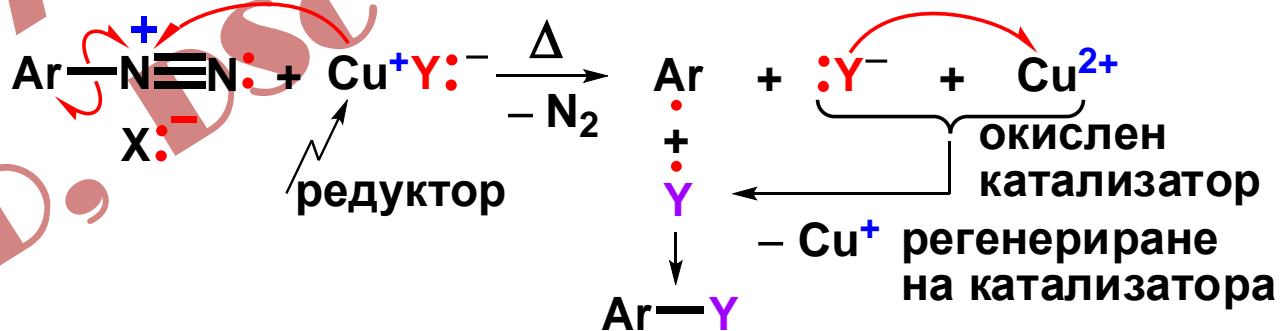
Когато противойонът е с повишена нуклеофилност, той реагира преференциално, напр. I^- , F^- , N_3^- . Те се внасят допълнително в реакционната смес. Реакцията с флуориден анион се нарича реакция на Шиман.

Общата схема за реакции по S_R механизъм е:

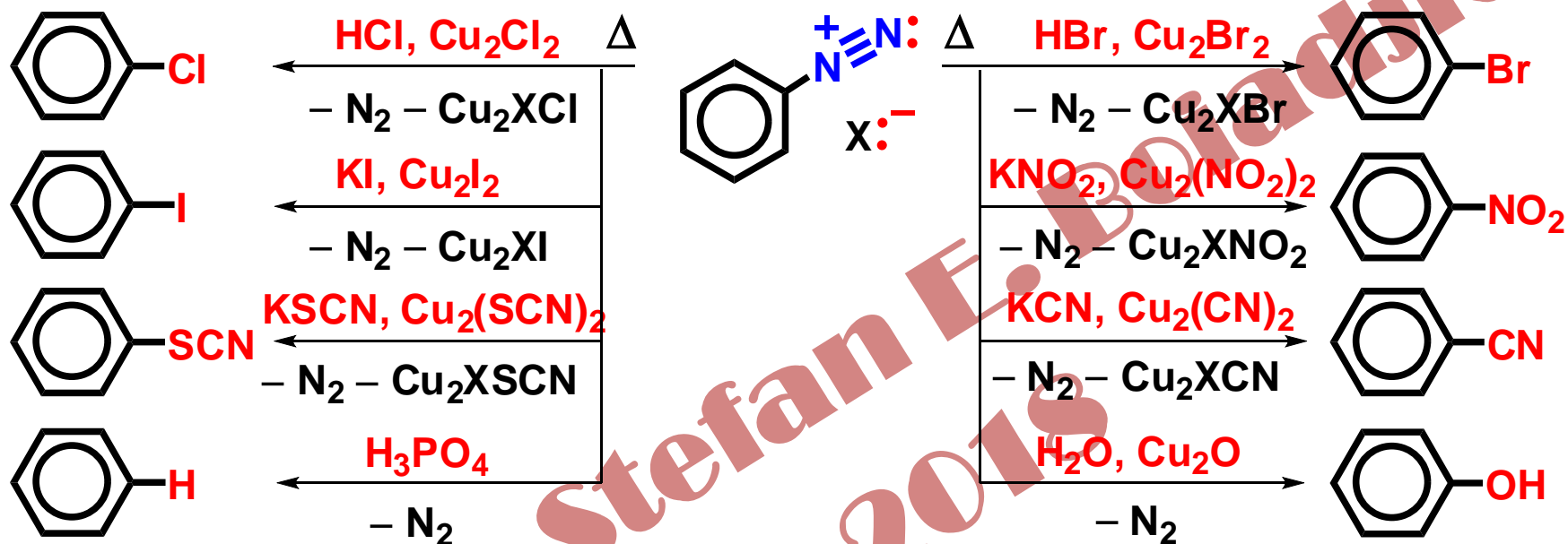


където нуклеофилът се внася заедно с **Cu(I)** катализатор.

Множество разнообразни заместени бензени могат да се синтезират по тази **реакция на Зандмайер**. Тя протича по общия механизъм:



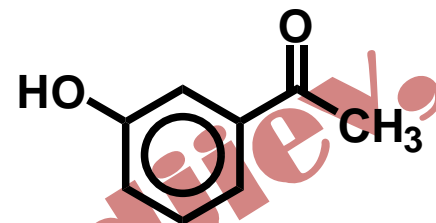
Примери за използване реакцията на Зандмайер:



Всъщност, преходът на функционалните групи в един арен може схематично да се представи:

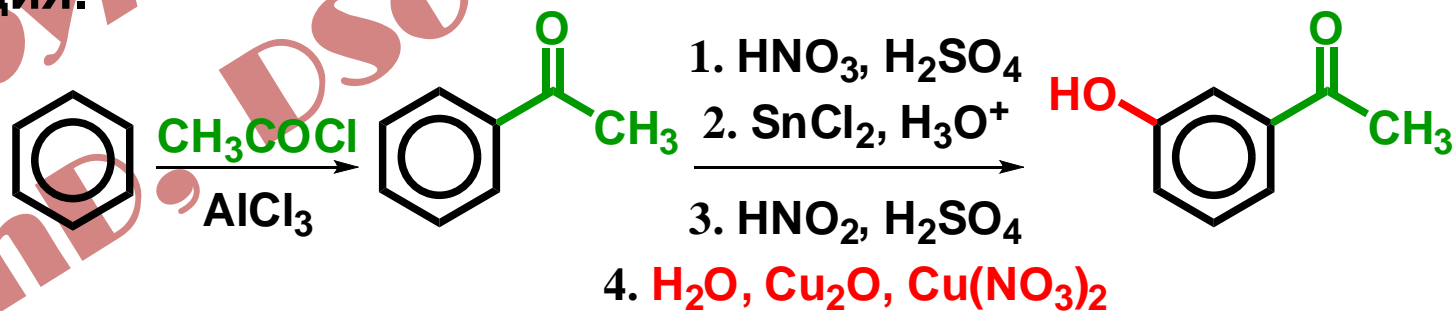
(нитро) \rightarrow amino \rightarrow диазо \rightarrow халоген; циано; тиоциано

Проблем: Да се синтезира *m*-хидроксиацетофенон от бензен използвайки диазониева заместителна реакция.



Анализира се ретросинтетично – кой от двата заместителя, *мета*-разположените $-OH$ и $-COCH_3$, трябва да се въведе първи? Ацетилната група (като втора) може да се въведе във фенол чрез реакция на Фридел-Крафтс, но $-OH$ групата ориентира на *орто*- и *пара*-място. Следователно, такъв подход е обречен на неуспех.

Хидроксилната група може да се въведе с поредица от 4 стъпки: нитриране, редукция, диазотиране и заместване на диазо групата с $-OH$. Този подход, приложен към ацетофенон, е успешен защото ацетилната група (първата въведена в бензен чрез реакция на Фридел-Крафтс) ориентира нитрирането на *мета*-позиция.

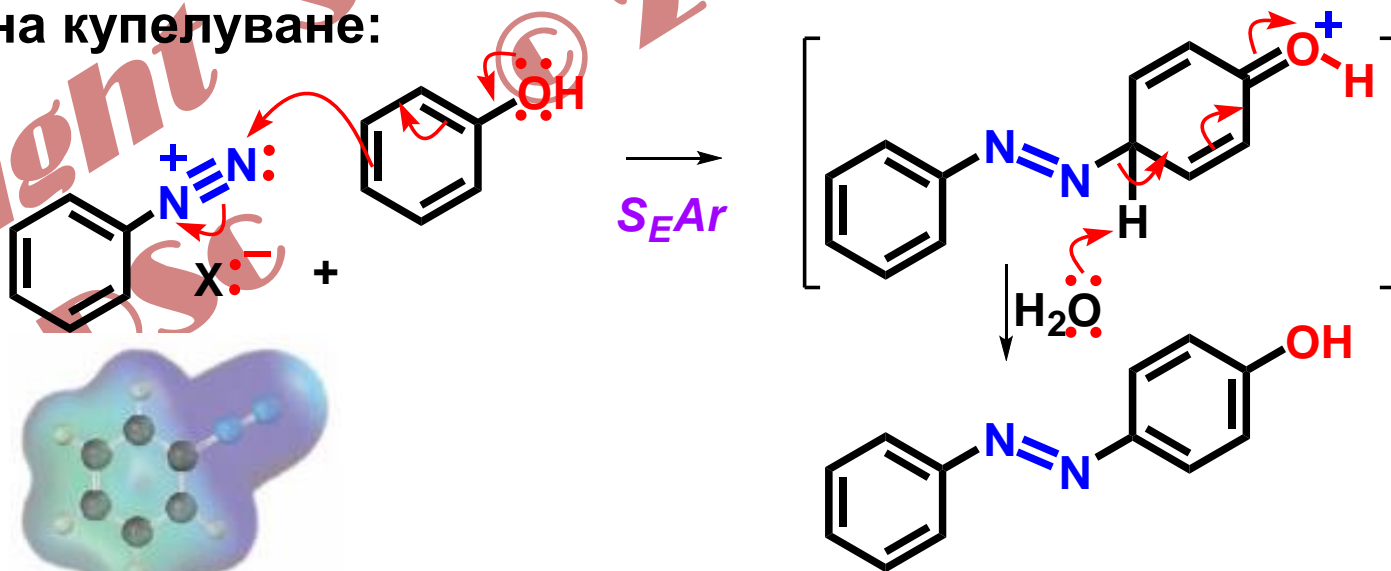


Азокупелуване. Азосъединения (азобагрила) и хидразосъединения.

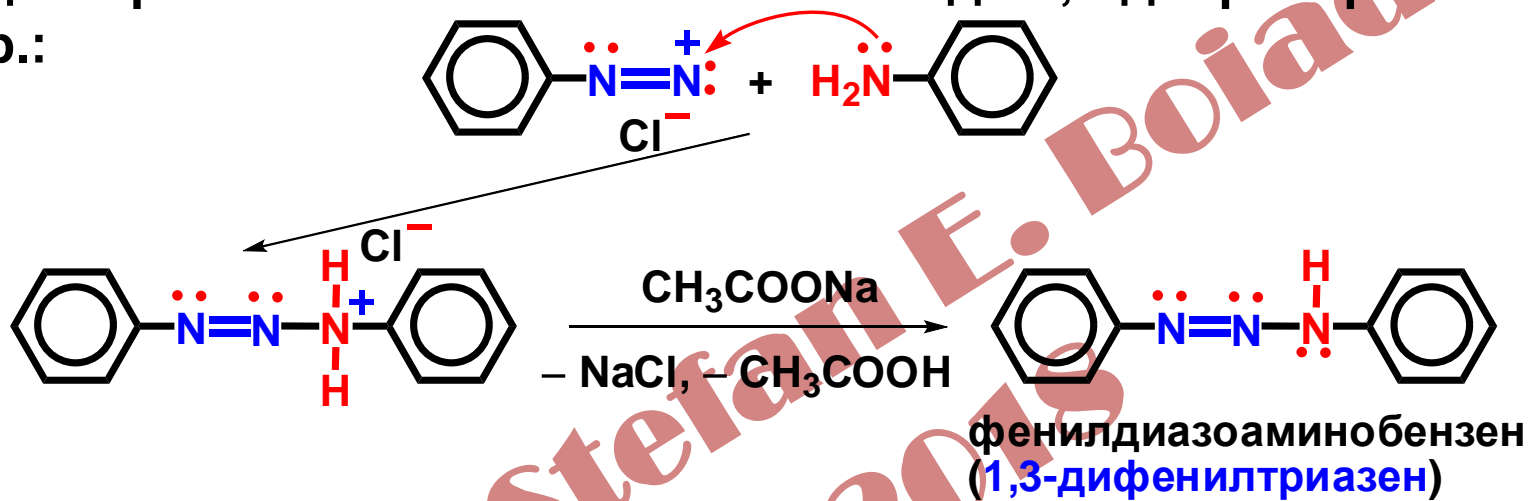
Най-често използваната реакция на diazonиеви соли е азокупелуване. Тя спада към третия споменат тип реакции, в които diazonиевият йон е електрофил в заместителна трансформация. Главният реакционен център на йона е крайният N атом, но неговата потентност като електрофил е модулирана поради делокализацията на заряда.

Типичното азокупелуване протича като S_EAr , (Тема 11), най-добре с активирани с електронодонорен заместител ароматни системи (с $-OH$, $-NH_2$ и др.). Други заместителни реакции са със силно нуклеофилни, карбанионни субстрати от CN киселини.

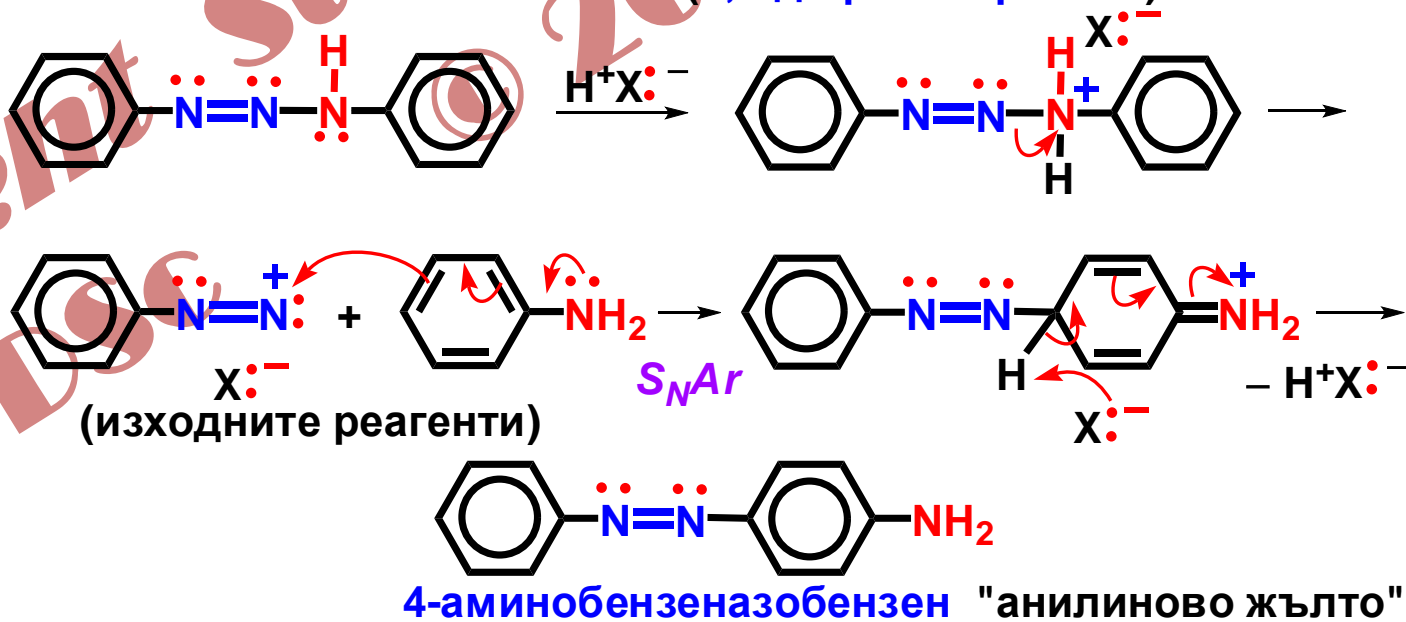
Механизъм на купелуване:

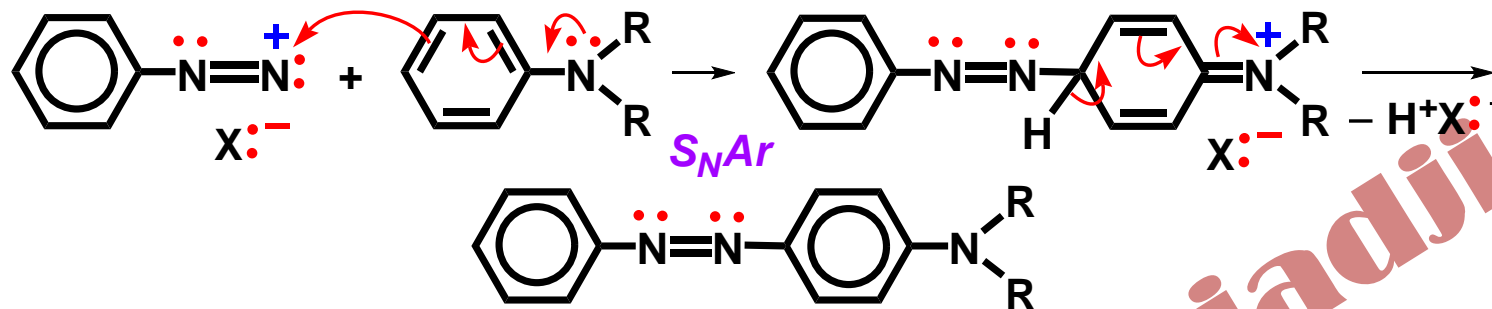


В зависимост от рН на средата и вида на участващия субстрат се уточняват частни случаи на взаимодействие на първични и вторични ариламици. Те реагират в неутрална или слабо кисела среда първоначално с азотния си атом до 1,3-диарилтриазен, напр.:



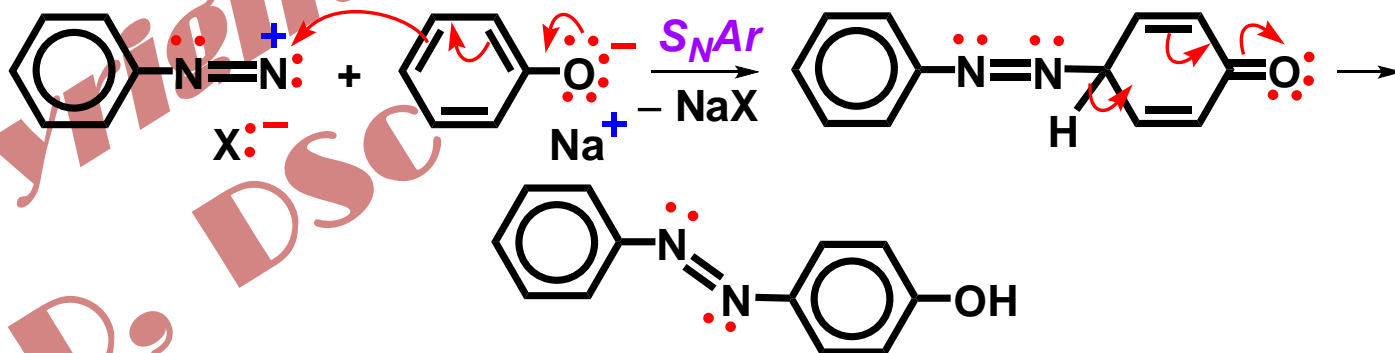
В кисела среда триазенът се разпада и протича S_NAr в анилина до азо багрило.





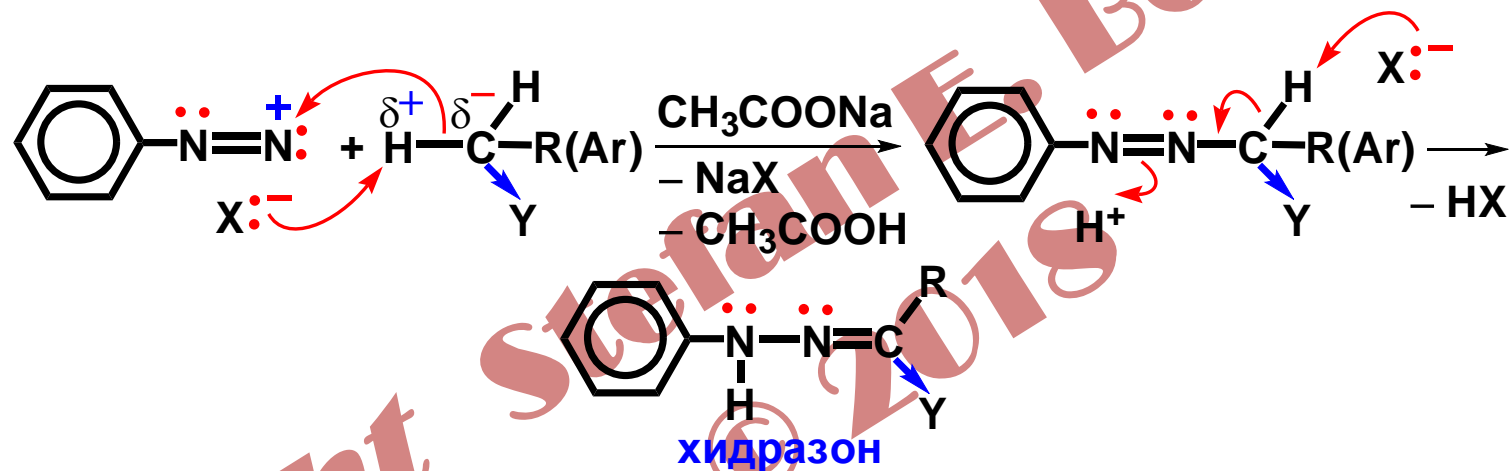
Третичните арилами́ни купелуват в слабо алкална среда, рН 9-10, направо до азосъединения.

Друга силно активираща азокупелуването група е фенолната хидроксилна група, която при рН 9-10 е депротонирана. Феноксидният йон повишава значително електронната плътност на ядрото и, както амино групата, ориентира атаката на диазониевата сол предимно на *пара*- място.

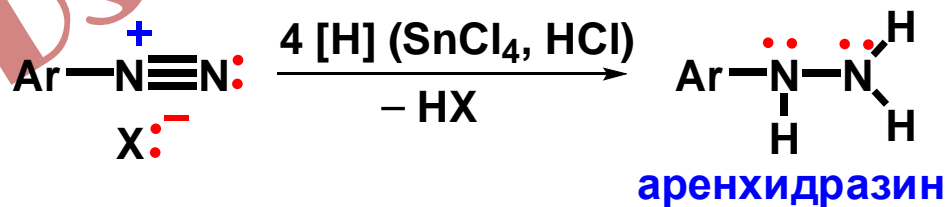


жълто-оранжево багрило

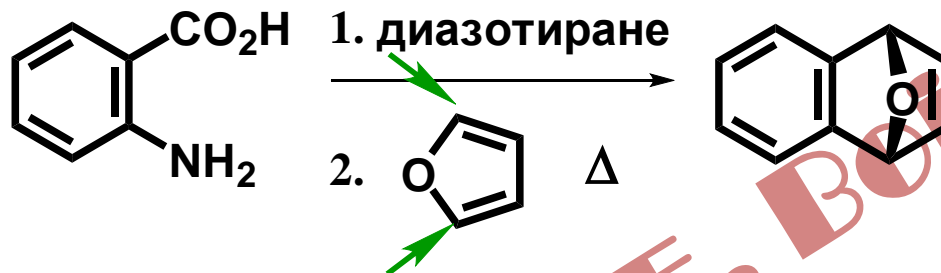
Реактантността на арендиазониева сол като електрофил се проявява в заместителна реакция с С–Н кисело съединение, съдържащо обикновено две активиращи групи $Y = -COOR$; $-CONH_2$; $-CN$; $-CO(R)$; $-NO_2$. Когато С–Н киселото съединение съдържа втори Н атом, протича прегрупировка, катализирана от киселина НХ, на полученото азосъединение до хидразон.



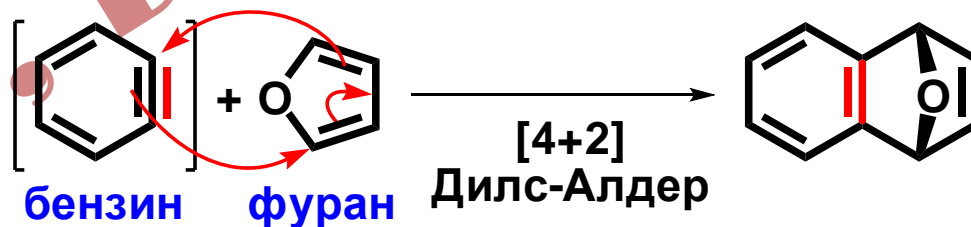
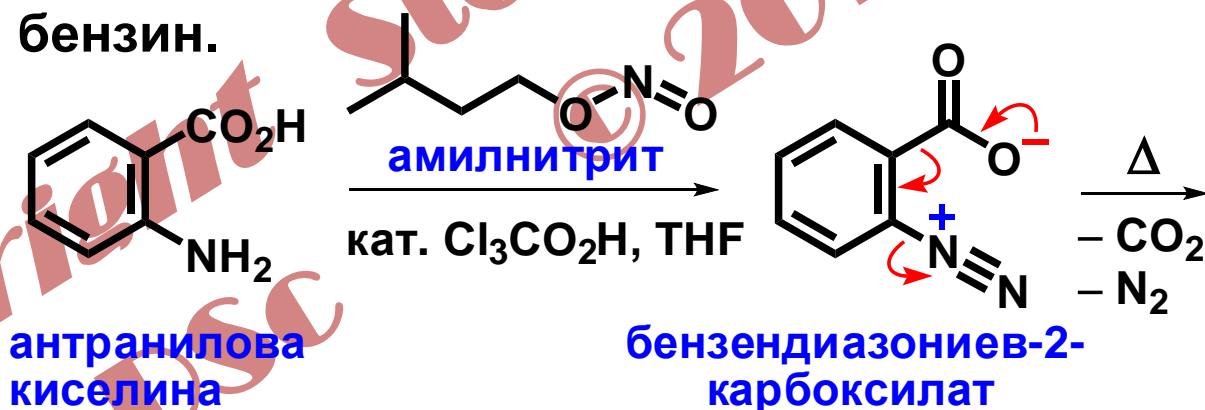
Арендиазониева сол може да се хидрогенира до аренхидразин.



Проблем: Когато 2-аминобензоена киселина се диазотира и след това се загрева в присъствие на фуран се наблюдава следната реакция, без изолиране на интермедиат. Предложете механизъм.



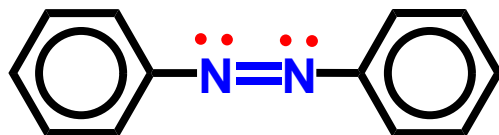
От структурата на продукта е видно, че фуранът е участвал като диен в [4+2] циклоприсъединяване по Дилс-Алдер. Следователно, диенофилът произхожда от бензендиазониев-2-карбоксилат, който след декарбоксилиране и деазотиране е генерирал бензин.



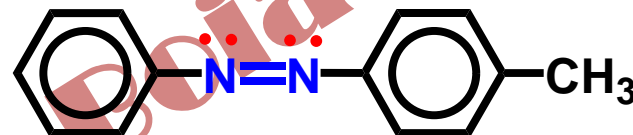
От наименованията на продуктите от купелуване стана ясно, че те се наричат общо **азосъединения**. Те съдържат функционалната **азо група** $-\text{NH}=\text{NH}-$, свързана с два въглеродородни остатъка $(\text{Ar}) \text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{R} (\text{Ar})$, напр.:



азометан



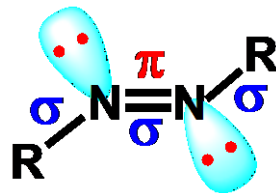
азобензен



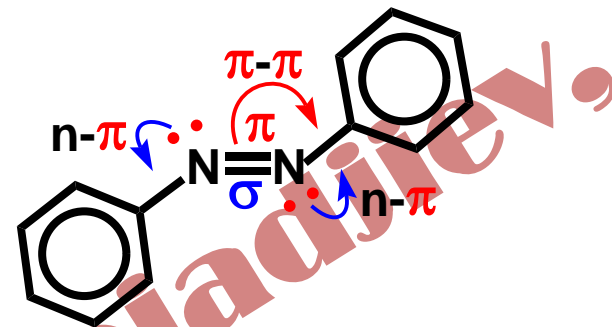
4-фенилазотолуен

Когато остатъците са еднакви, азо- е представка пред името на въглеродорода. Когато остатъците са различни, техните наименования се изписват пред и след -азо-.

Двойната $\text{N}=\text{N}$ връзка е изградена от σ - и π -връзки, което обуславя плоска конфигурация на σ -скелета и ъглово разположени R групи.

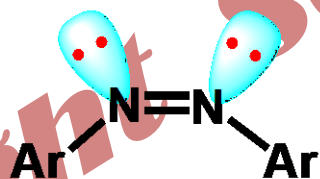


Азоалканите са сравнително нестабилни съединения, но азоарените са значително по-стабилни поради n, π - и π, π -спрежение.

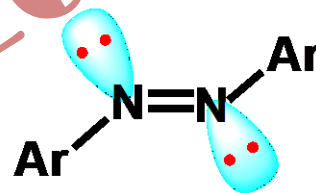


Именно на тази делокализация се дължи цветът на азоарените. **Азо групата е хромофор** с поглъщане $\sim 360\text{-}400\text{ nm}$.

Поради наличие на π -връзка възниква *Z*- / *E*- диастереоизомерия, която се означава с *син*- / *анти*-.



Z- или *син*-
диастереомер

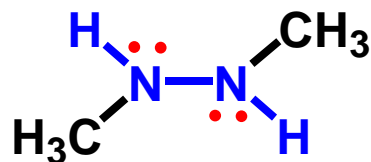


E- или *анти*-
диастереомер

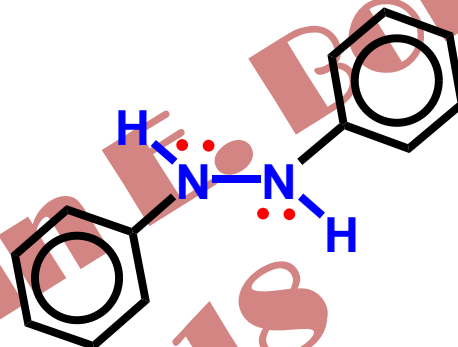
E-Диастереомерите са по-стабилни по електронни и стерични причини.

Хидразо съединения може да се разглеждат като хидрирани азо съединения (оттук наименованието им) или като дизаместени по всеки N атом хидразини, $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$.

Наименованията на хидразо съединенията се формират подобно на азо, като се използва думата "хидразо" или като производни на хидразина.



N,N'-диметилхидразин
(хидразометан)

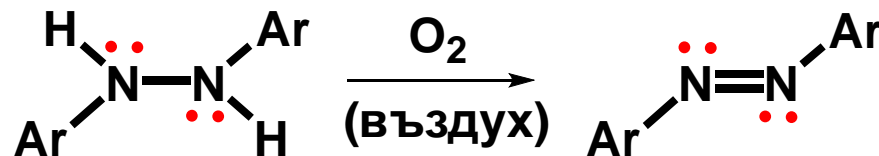


N,N'-дифенилхидразин
(хидразобензен)

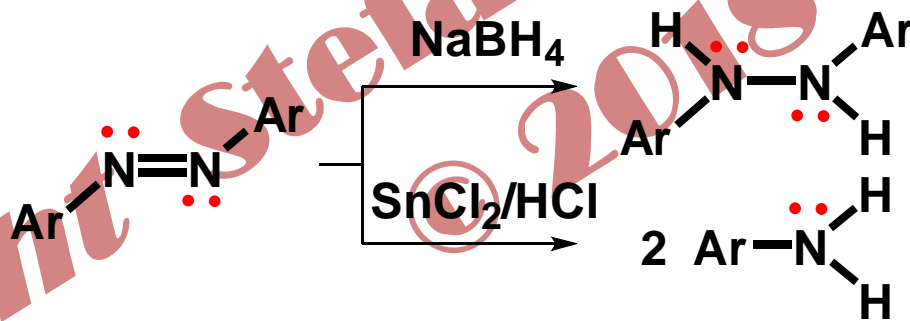
Всеки един N атом в хидразо съединенията е с пирамидална конфигурация и могат да съществуват редица конформации от въртене около σ -връзките.

Известни са редица циклени азо и хидразо съединения, които се причисляват към класове хетероциклени съединения.

Хидразо съединенията се окисляват лесно до азо съединения.



Обратната трансформация, редукция на азо до хидразо съединения, също се осъществява със сравнително слаби редуктори, като Zn/NaOH или NaBH₄, но по-активни редуктори, като SnCl₂ и TiCl₃/HCl може да разкъсат азот-азотната връзка до амин.



Вероятно, най-известното приложение на азо-купелуването е производството на **азобагрила**. В началото на 20^{ТИ} век, IG Farben, конгломерат от основните компании AGFA, BASF, Bayer и Sanofi в Германия, е доминирала световния пазар на синтетични багрила (в 1913 г. – 90% от световното производство). Няколко хиляди са познатите азобагрила с най-разнообразно приложение – най-вече за тъкани, кожа, бои, лакове, хартия, материали и др. Свойствата и приложението на азобагрилата зависят от наличните функционални групи, които променят също областта на поглъщане на видима светлина и, съответно, цвета.

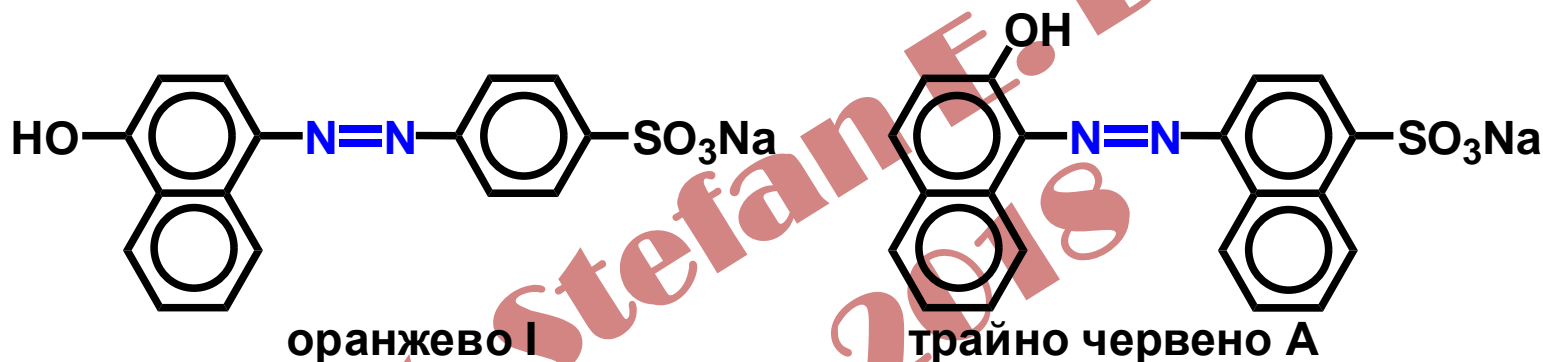


Колекция оцветени конци
ТУ Дрезден

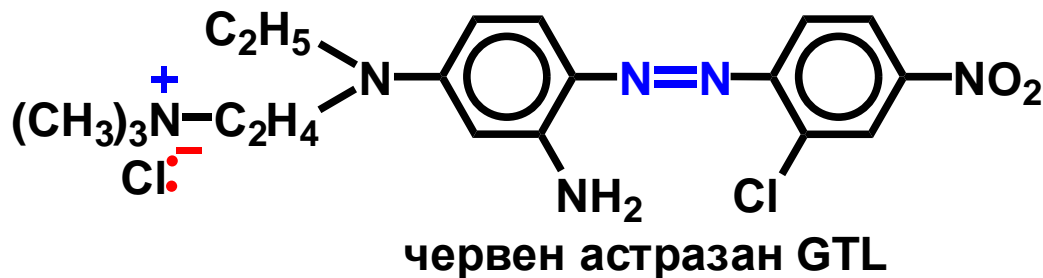
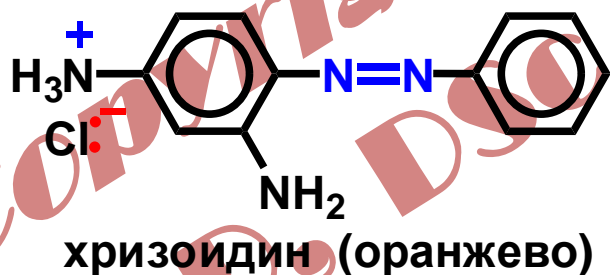


Разработването на индустриални методи за синтез на азобагрила е важна стъпка от развитието на химичната промишленост. Те имат и съвременно приложение, напр. в записващия слой на някои DVD-R/+R и CD-R дискове се използва синьо азобагрило.

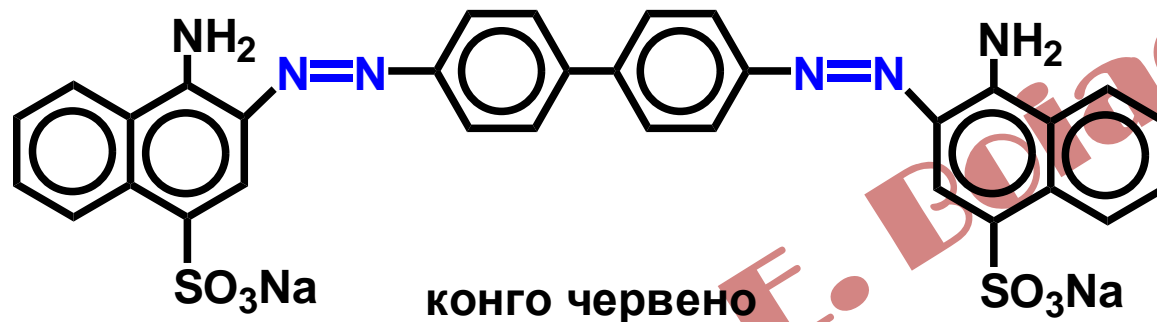
Редица кисели азобагрила намират широко приложение. Такива са:



Основните азобагрила имат по-ограничено приложение, напр.:



Директните азобагрила се извличат направо от тъканта от оцветяващата баня. Най-старото багрило от този тип е конго червено.

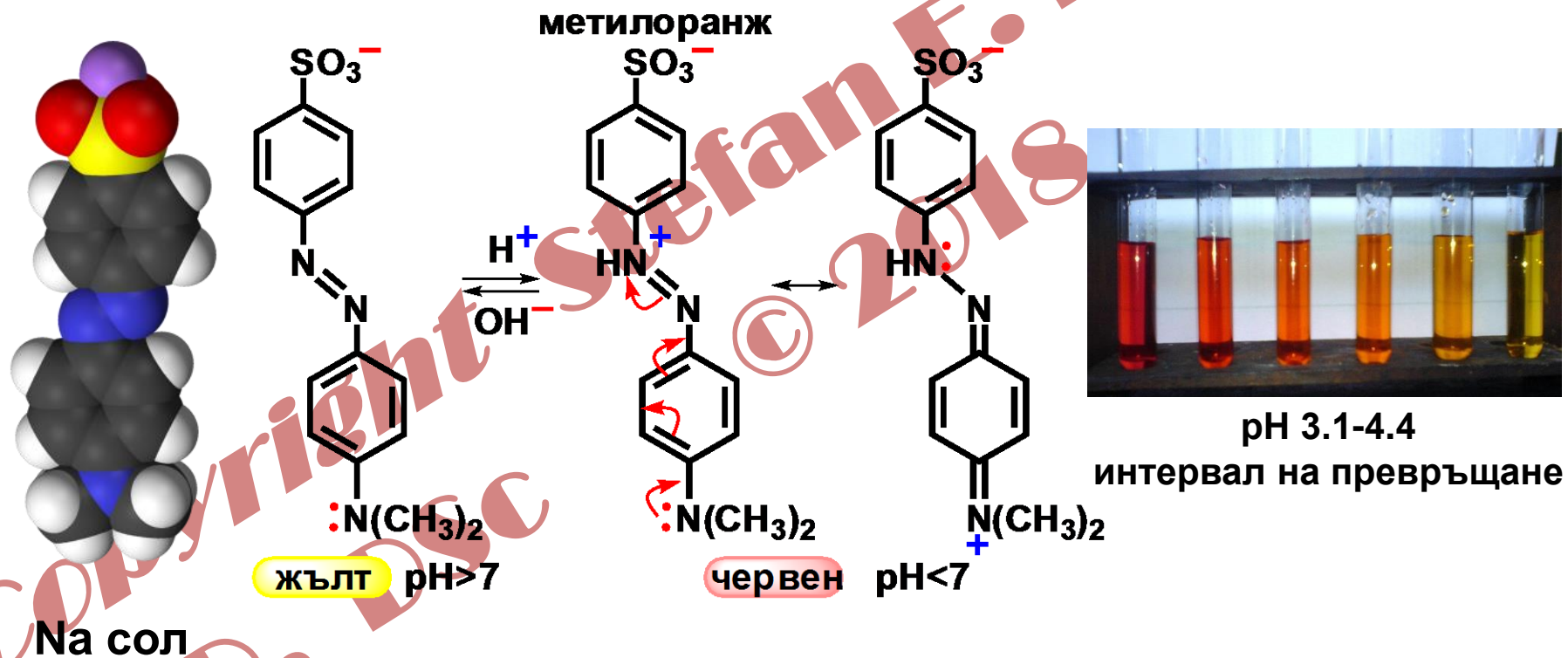


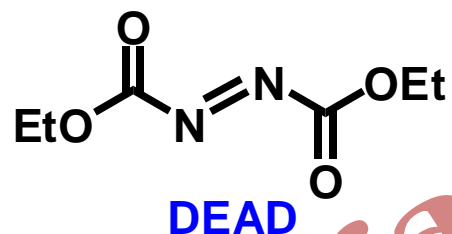
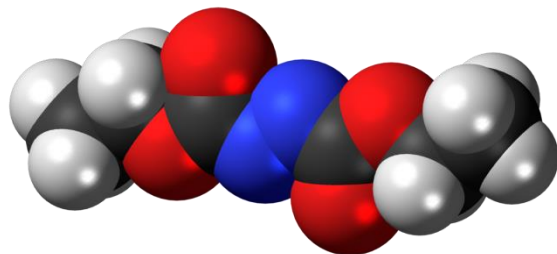
Друг главен тип багрила изискват предварителна обработка на тъканта с киселинно или основно действащи вещества.

Copyright
PhD, DSC

Stefan E. Donadjiiev,
© 2019

Някои *p*-амино азосъединения променят цвета си с изменение на рН на средата и затова се използват като киселинно-основни индикатори. Добре известният Ви метилоранж (натриев 4-[[4-(диметиламино)фенил]дiazенил]бензен-1-сулфонат) е такъв популярен индикатор. След протониране на единия N атом от азо групата става структурна промяна до хиноидна структура с друг цвят.



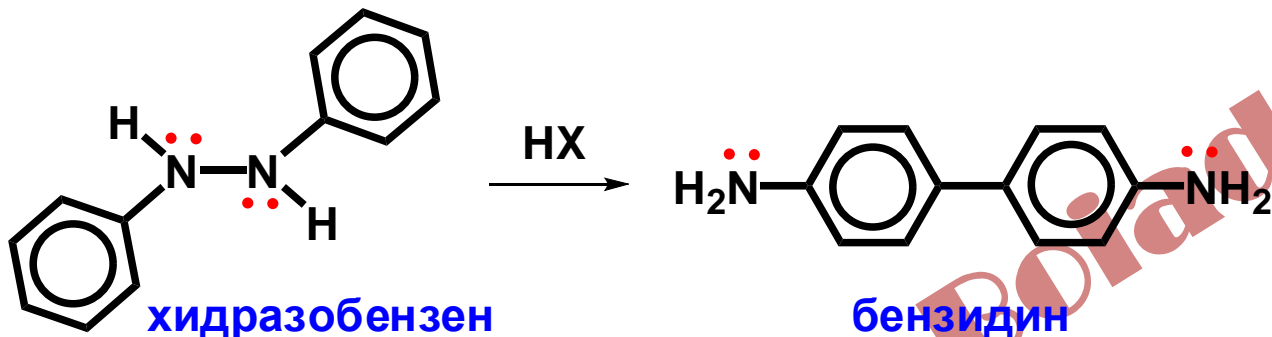


Диетил азодикарбоксилат (DEAD) е важен реагент в синтеза. Той е отличен електронен акцептор, който асистира (като комплекс с Ph_3P) в синтеза на естери, етери, тиоетери и амини от алкохоли. Реакцията протича с обръщане на конфигурацията. Съединението е аза-диенофил в реакцията на Дилс–Алдер. DEAD е мощен дехидрогениращ агент (окислител) за алкохоли до алдехиди, тиоли до дисулфиди и хидразо- до азо-съединения.

Copyright
PhD, DSC

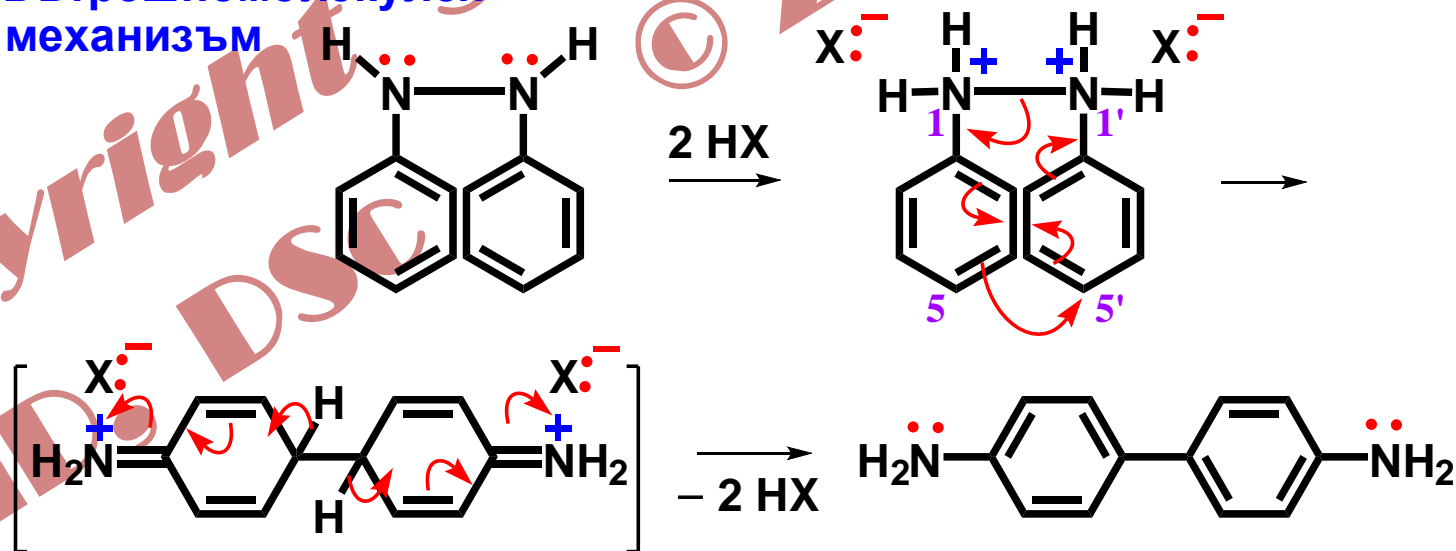
Stefan E. Boiadjiev, © 2019

Бензидинова прегрупировка

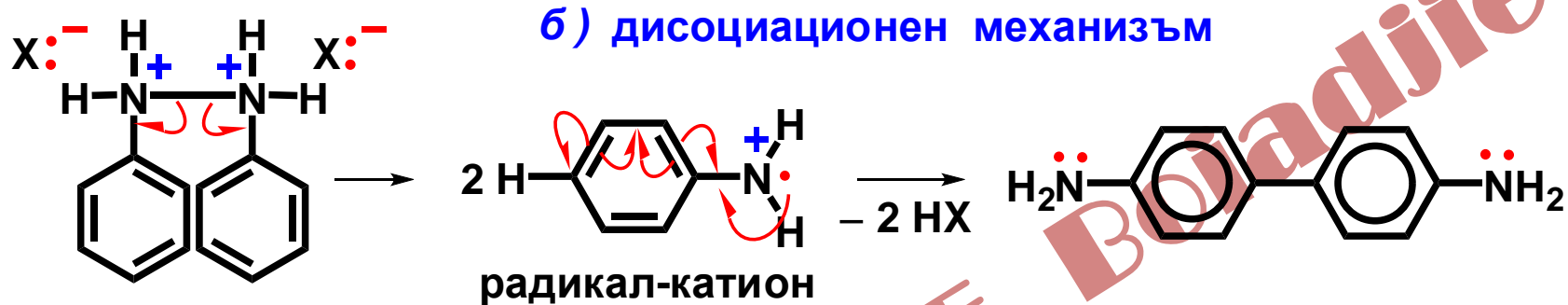


Хидразоарени (напр. 1,2-дифенилхидразин или хидразобензен) се прегрупират с кисела среда. Реакцията се описва като [5,5]-сигматропна прегрупировка. Доказаният механизъм е вътрешно-молекулен. Конго червено се получава от бензидин.

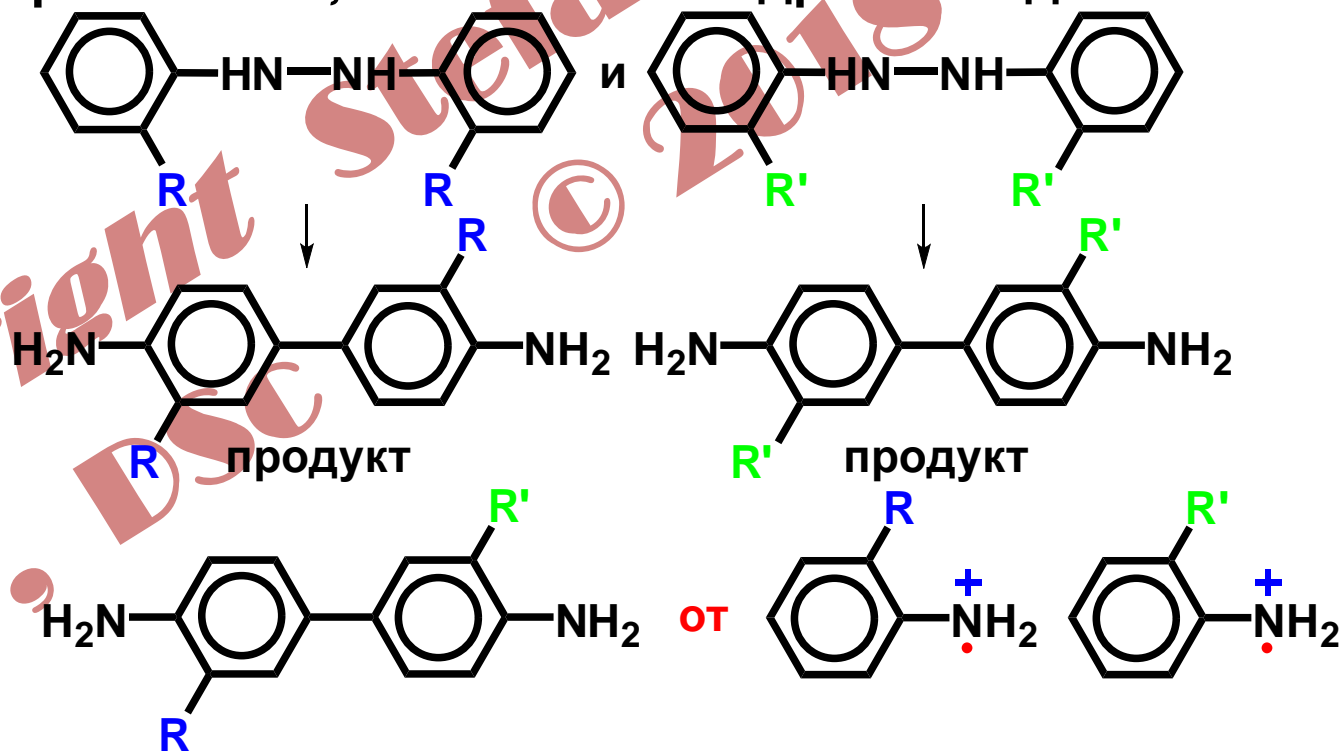
а) вътрешномолекулен механизъм



Алтернативният възможен механизъм е дисоциационен, който преминава през радикал-катион.

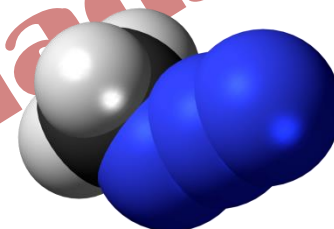
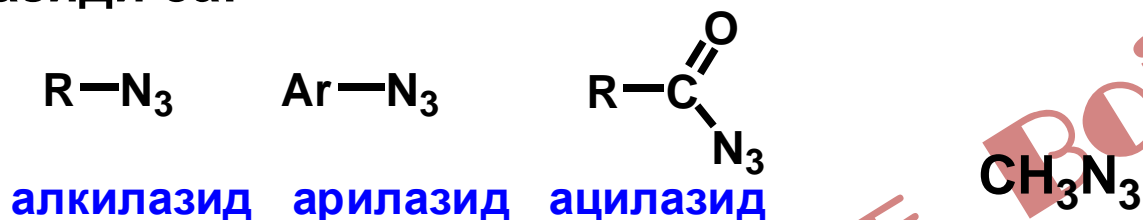


Той е бил отхвърлен след провеждане на прегрупирането в смес от две различни о,о'-заместени хидразо съединения.



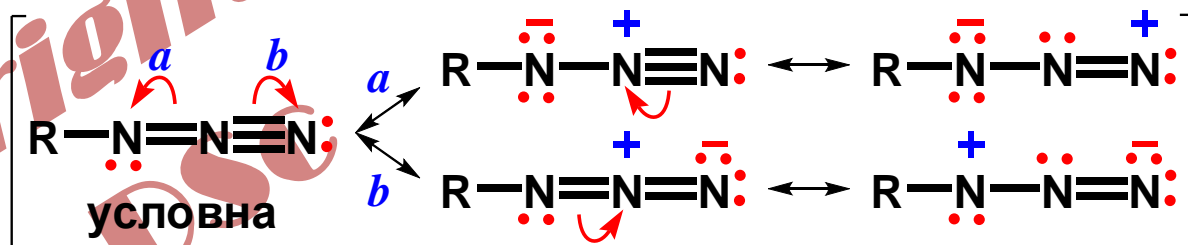
Азиди, реакция на Курциус и на Щаудингер

Органични азиди съдържат $-N_3$ група и могат да се разглеждат като произлезли от азотоводородна киселина, $H-N_3$. По-важните групи азиди са:



например: етилазид; фенилазид; ацетилазид.

Функционалната азидо група може да се изрази с няколко гранични структури, подобно на диазоалканите.

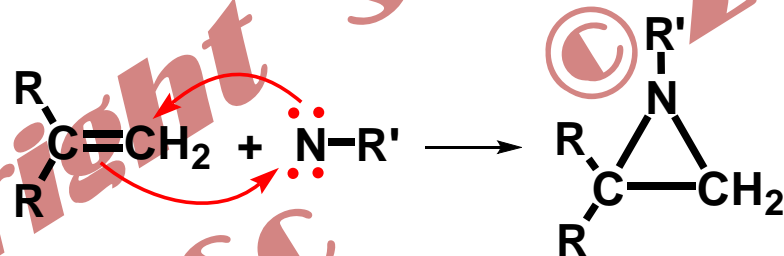


Реакционна способност на азиди:

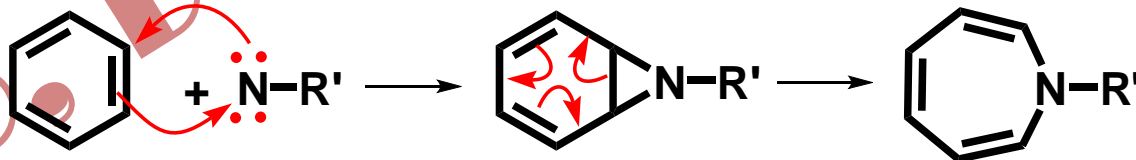
- Нуклеофилно заместване на цялата азидна група от активни нуклеофили, напр. хидролиза в алкална среда, от която се получава алкохол;
- Реакции с отделяне на молекула азот и термично или фотохимично формиране на нитрен.



Нитренът е много реакционно активна частица и може да се внедри в двойна връзка или ароматно ядро.

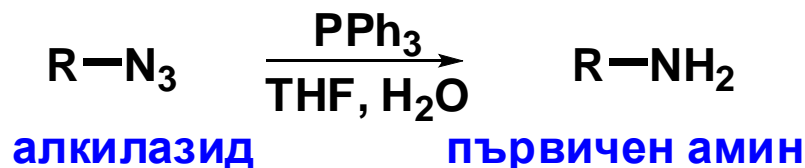


производно на азиридин

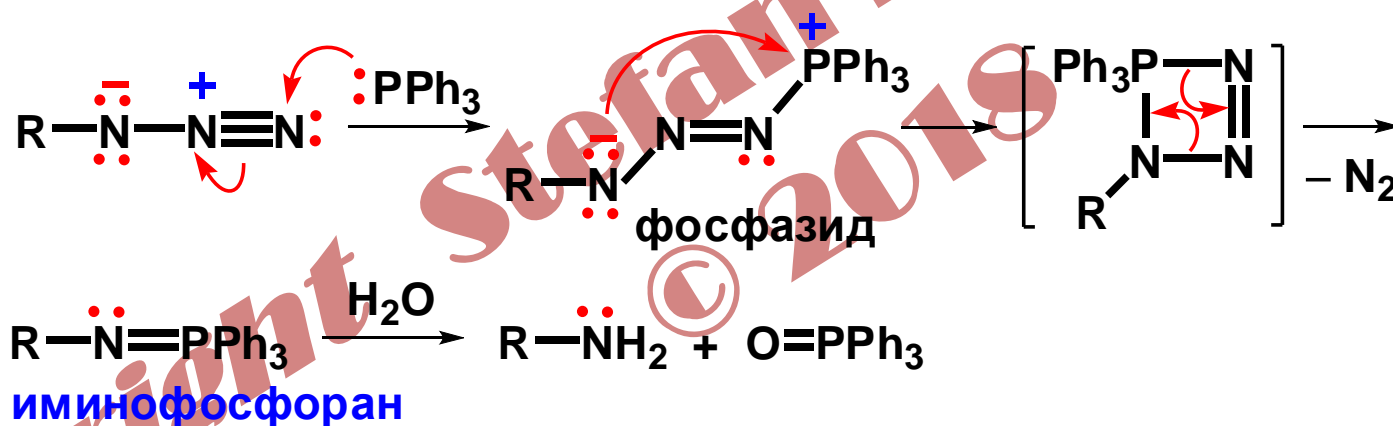


производно на азепин

Реакцията на Щаудингер е редукция на алкилазид до алкиламин с помощта на фосфин, най-често – трифенилфосфин.



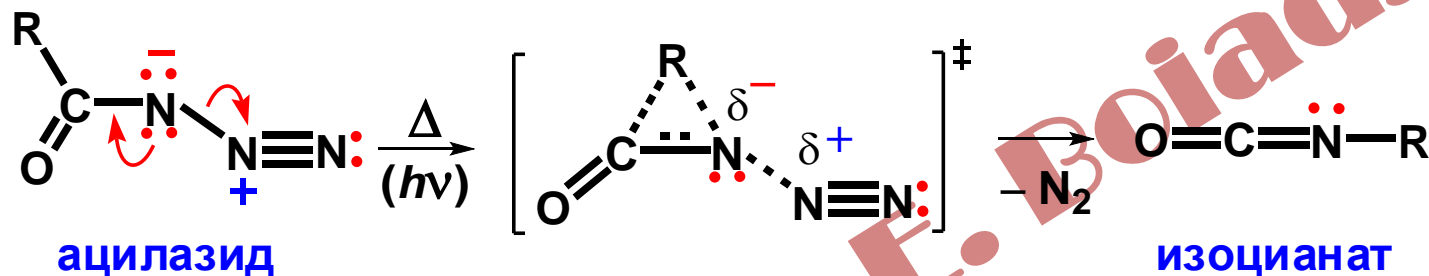
Механизмът преминава през иминофосфоран от нуклеофилно присъединяване на фосфина и елиминиране на молекула N_2 . Следваща хидролиза на иминофосфорана дава амин.



Тъй като азидният анион може да замести халоген, методът е подходящ за превръщане на халогенопроизводни в амини.

(Херман Щаудингер е доказал съществуването на макромолекули – полимери и за работата му по тях е удостоен с Нобелова награда, 1953 г.)

Прегрупирането на Курциус е термично превръщане на ацилазид (получен от киселинен хлорид и NaN_3) в изоцианат със загуба на N_2 .

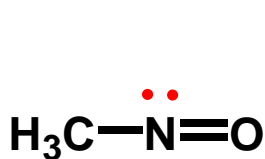


Изоцианатът търпи атака от редица нуклеофили: от вода до амин; от алкохол до карбамат; от амин до $\text{N,N}'$ -дизаместена уреа.

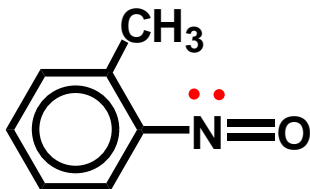
Copyright
PhD, DSC

Stefan L. Boiadjiev
© 2019

Нитрозосъединения и нитросъединения



нитрозометан



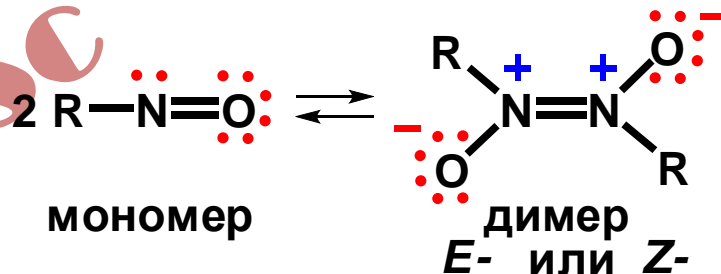
2-нитрозотолуен

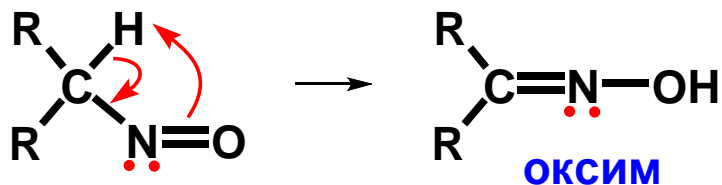


3-нитрозобутен

Нитрозосъединенията имат функционалната $-\text{N}=\text{O}$ група. Наименованията им се формират като групата се счита за заместител и се използва представката нитрозо- пред името на съединението.

В разрежено състояние, газообразно или разтвор, тези съединения са мономерни, с зелен или син цвят. В твърдо състояние са безцветни поради образуване на димери N,N'-диоксиазосъединения.

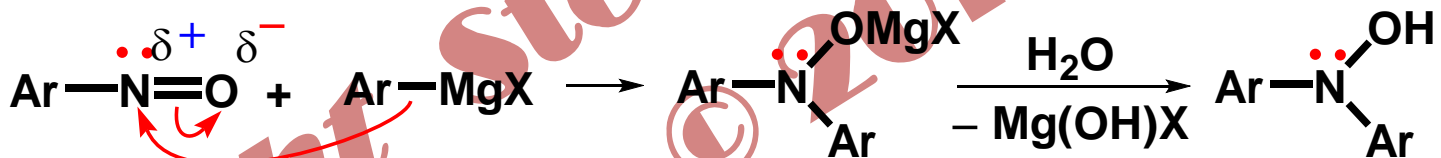




Нитрозоалкани с първични и вторични алкилови групи изомеризират необратимо в разтвор и стопилка до оксими.

Подобно на C=O групата, полярната N=O група може да участва в присъединителни и кондензационни реакции.

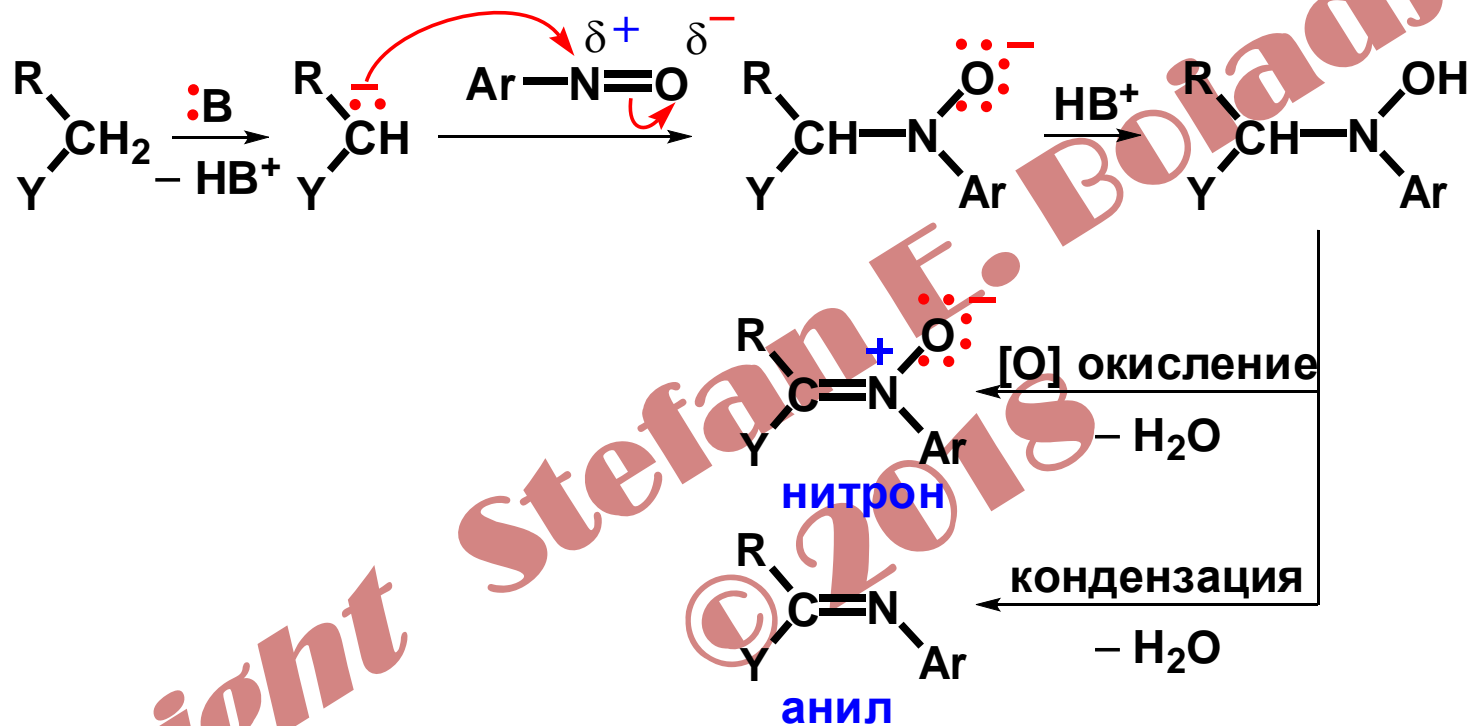
Присъединяването на арил Гринярови реагенти е лесно.



Copyright
PhD, DSC

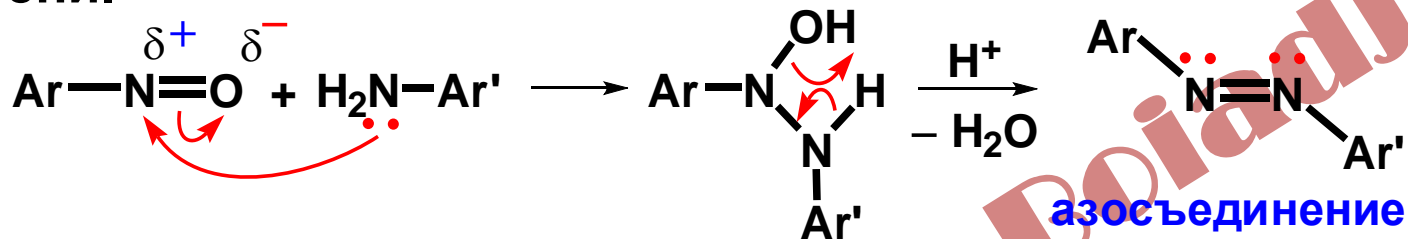
Steliana Boradjiev, 2019

Аналогично на алдехиди и кетони, нитрозосъединенията могат да реагират с анион от C-H киселина (катализатор В може да е Na_2CO_3 , пиридин и др.).

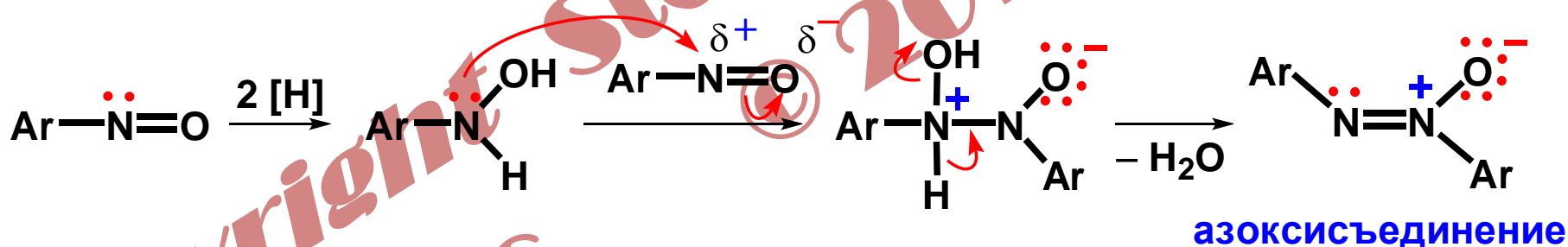


Съдбата на адукта (производно на хидроксиламин) може да е окисление до нитрон или обезводняване до анил (N-заместено азосъединение).

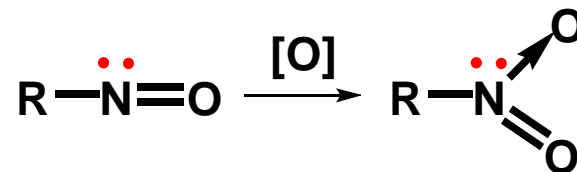
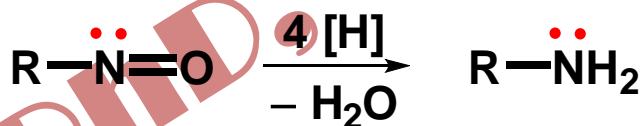
Кондензацията с първични амини, главно ароматни, дава лесно азосъединения – силно стабилизирани когато за N,N'-диарил заместени.



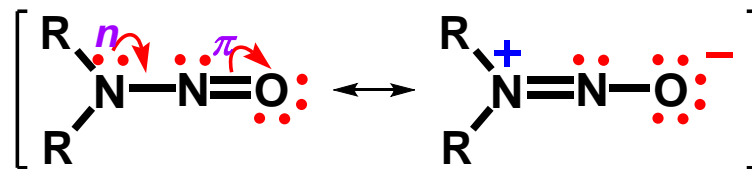
Нитрозосъединения се редуцират до различни продукти в зависимост от активността на редуктора. По-слаби редуктори ги превръщат в хидроксиламин, който кондензира с друга молекула нитрозосъединение до азоксисъединение.



По-силни редуктори водят до амин. Нитрозосъединенията се окисляват до нитросъединения.

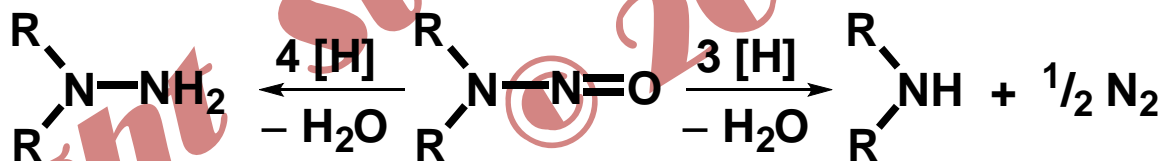


Когато $-N=O$ е свързана с N атом, съединенията се наричат N-нитрозамини. В тях се реализира n,π -делокализация.



Йонната гранична структура има значителен принос към реалната структура и реактантност.

Характерна реакция за N-нитрозамини е редукцията им до хидразини или амини.

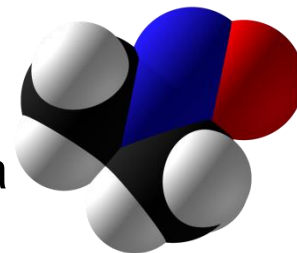


диалкилхидразин

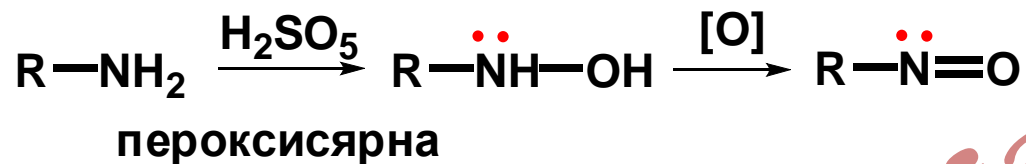
диалкиламин

Нуклеофилни субстрати директно се нитрозира от N-нитрозамини и това е причината за канцерогенното действие на тези съединения.

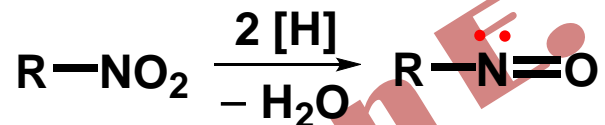
N-Нитрозодиметиламин – токсичен, канцероген в риба консервирана с NaNO_2 .



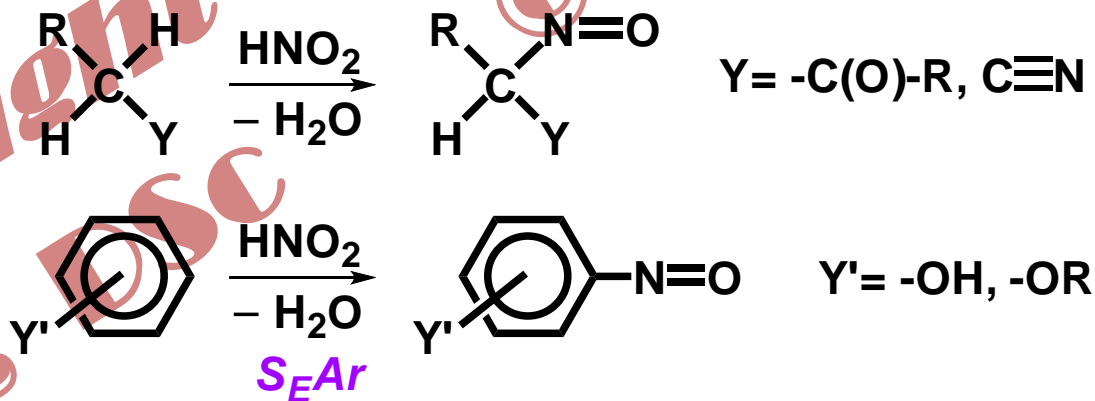
Нитрозосъединения се синтезират чрез окисление на амини;



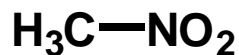
чрез редукция на нитросъединения;



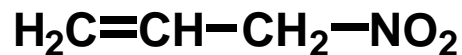
чрез нитрозиране с HNO_2 на алкани и арени (S_{EAr} с електрофил NO^+)



Нитросъединения Те съдържат функционална **нитро група, $-\text{NO}_2$** .
 Наименованията им се образуват винаги с представката нитро-
 пред името на въглеродорода; групата винаги се счита
 заместител.



нитрометан

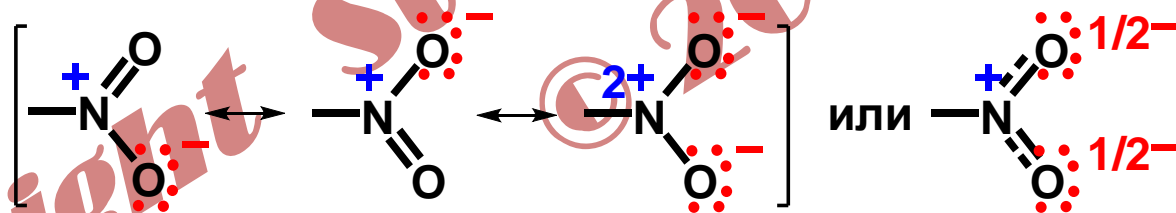


3-нитропропен



нитробензен

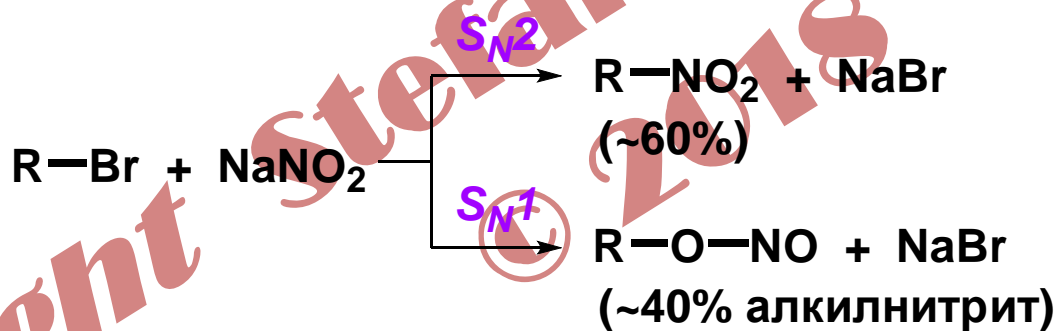
Установено е, че нитро групата е плоска с валентен ъгъл $\text{N}-\text{O}-\text{N}$
 $\sim 125^\circ$ и **еднаква дължина на двете $\text{N}-\text{O}$** връзки, ~ 120 pm.
 Обяснението е sp^2 -хибридизация на N и делокализирана π
 система.



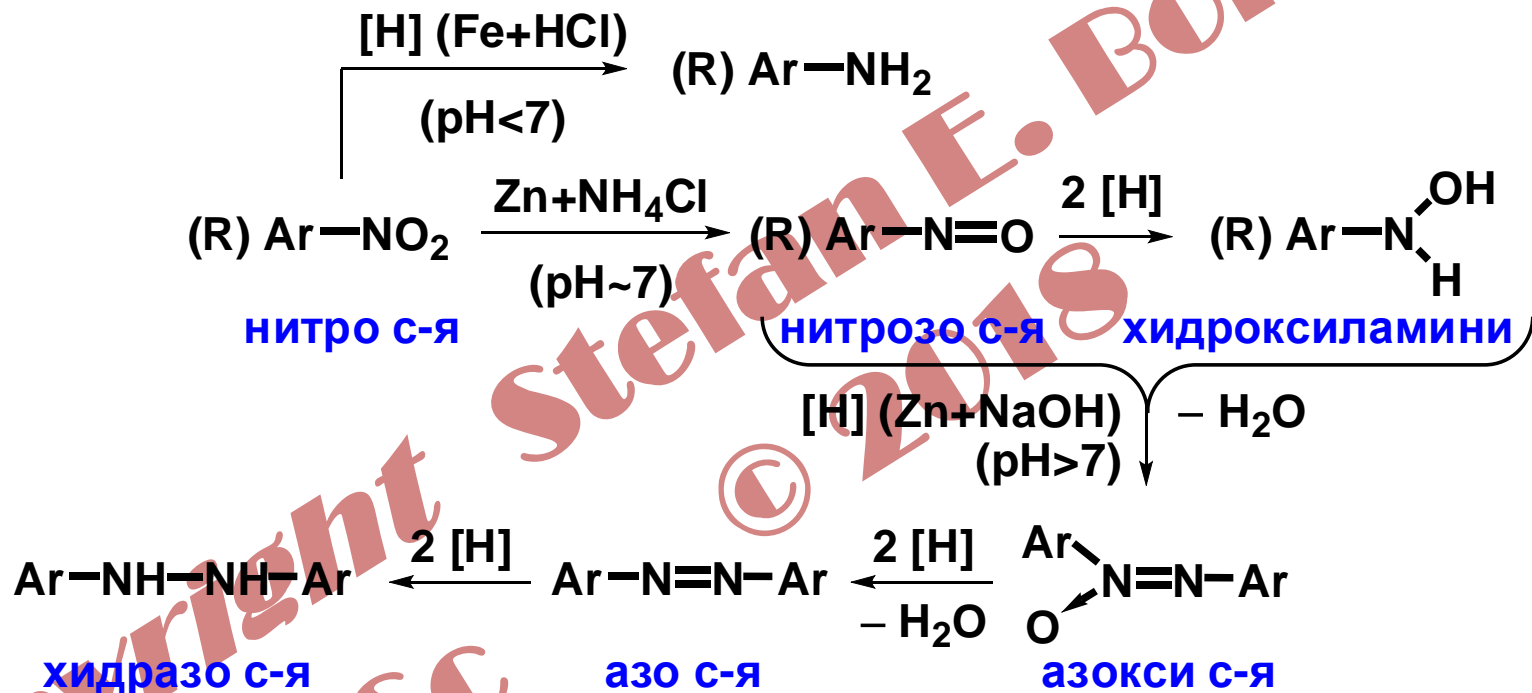
Поради перманентния положителен заряд върху N, нитро групата
 е много мощен електронен акцептор.

Синтез на нитросъединения

- чрез нитриране на алкани, алкилова група в по-сложни съединения и на алкени. Използва се HNO_3 , N_2O_4 и др. в различни условия, температура и в газова фаза.
- чрез нитриране на арени – важна и с промишлено значение S_{EAr} . Използва се HNO_3 с олеум или при ниска температура.
- чрез окисление на оксими.
- чрез заместителна реакция на алкилхалогенид с алкален нитрит в полярен апротен разтворител.



Различни по активност редутори и в зависимост от средата може да редуцират нитросъединения до амини, нитрозосъединения , хидроксиламини, като последните може да кондензират с втора молекула давайки азо- и хидразосъединения.



Нитросъединенията са сравнително стабилни спрямо окислителите.

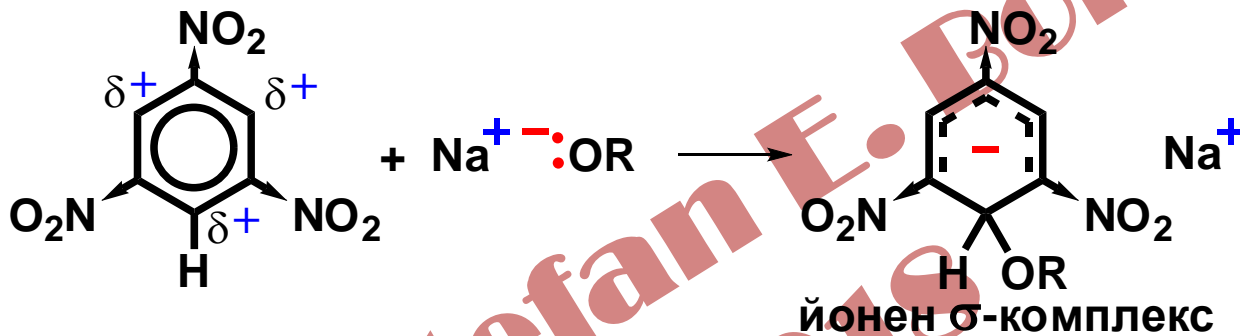
Поради силното електронакцепторно действие на NO_2 групата характерните реакции на нитроалкани са с участие на α -H атоми, които са C-H киселинни. От този тип са реакциите на тавтомерно превръщане в ацинитро съединения, хидролиза, взаимодействие с HNO_2 , алдолни реакции с нитроалкан като метиленов компонент, кондензационни реакции и др.



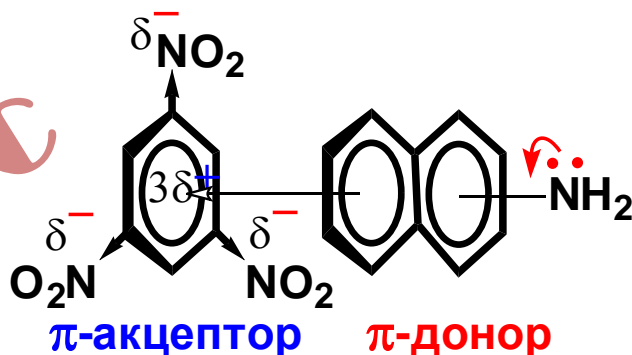
Посочената прототропна тавтомерия е възможна в нитроалкани с първични и вторични алкилови групи и води до сол на нитронова киселина или до самата нитронова киселина (ациформа на нитро-формата).

Нитроарени не могат да изомеризират по този начин, защото липсва α -H атом.

Полинитрираните арени са силно електрон-дефицитни и образуват комплекси със солеобразен характер от взаимодействие с активен нуклеофил, като OH^- , OR^- , $\text{C}\equiv\text{N}^-$. Например, тринитробензен с алкоксид дава σ -комплекс, който има йонен характер.

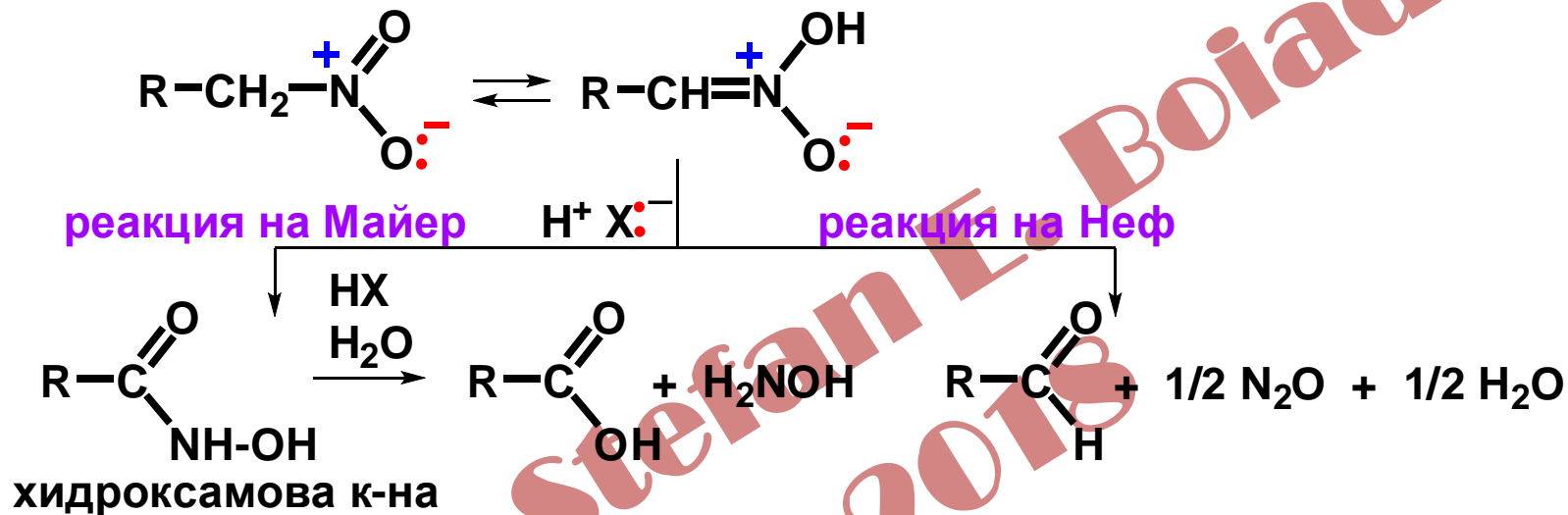


Друг вид комплекси са донорно-акцепторни, които се образуват от взаимодействие с π -донорни молекули, напр. аминаофтаален.



Нитроалкани се разпадат хидролитично по два начина:

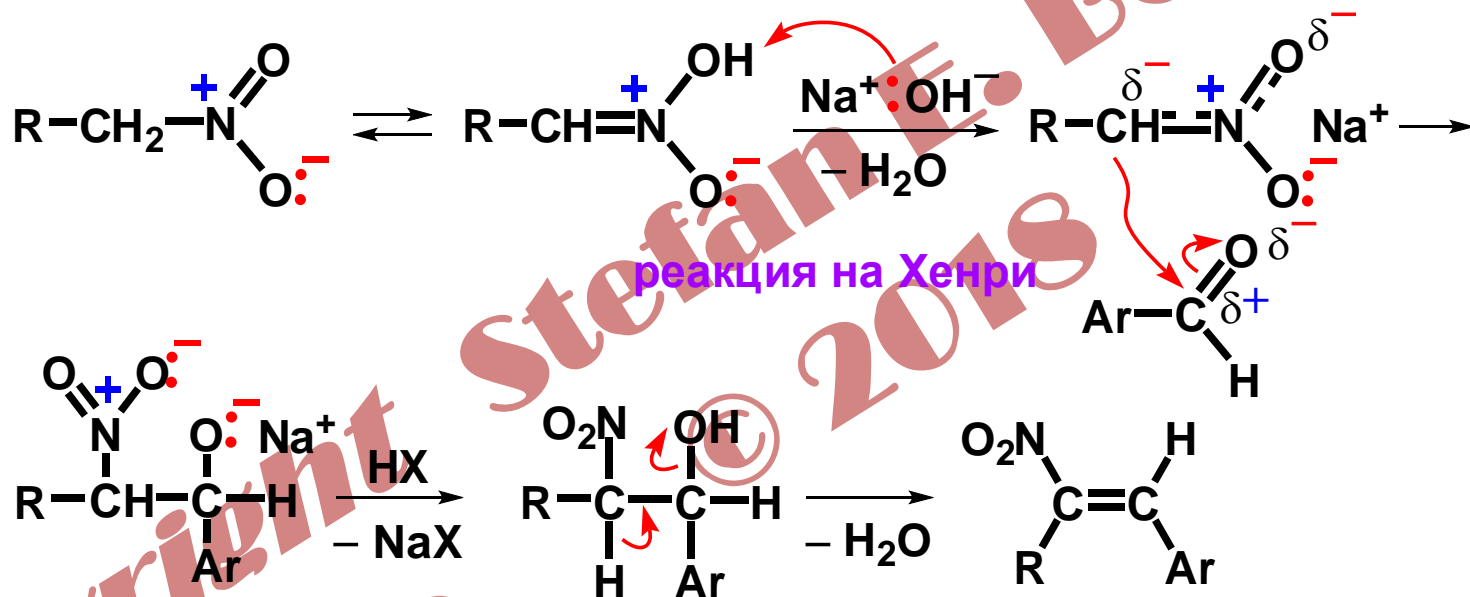
- до карбоксилни киселини и хидроксиламин в конц. киселина
- до алдехиди и N_2O в присъствие на разредена киселина.



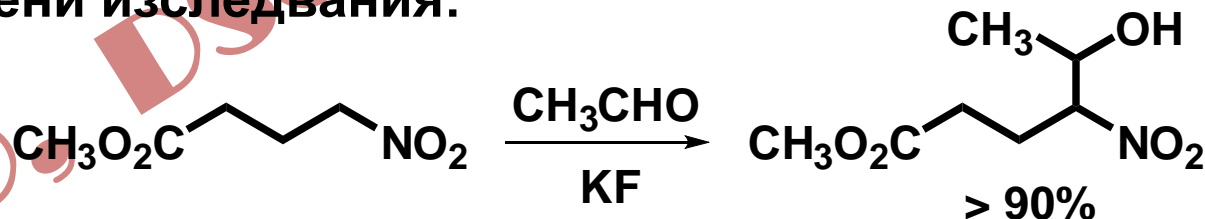
Copyright
PhD, DSC

Stefan L. Boiadiev
© 2018

В алдолни реакции и кондензации нитроалканите с първични и вторични алкилови групи участват като C-H киселинен компонент. В присъствие на достатъчно силна основа, нитроалкани, след депротониране, се присъединяват към алдеhid или кетон с последващо обезводняване, което дава нитроалкен по **реакция на Хенри**.

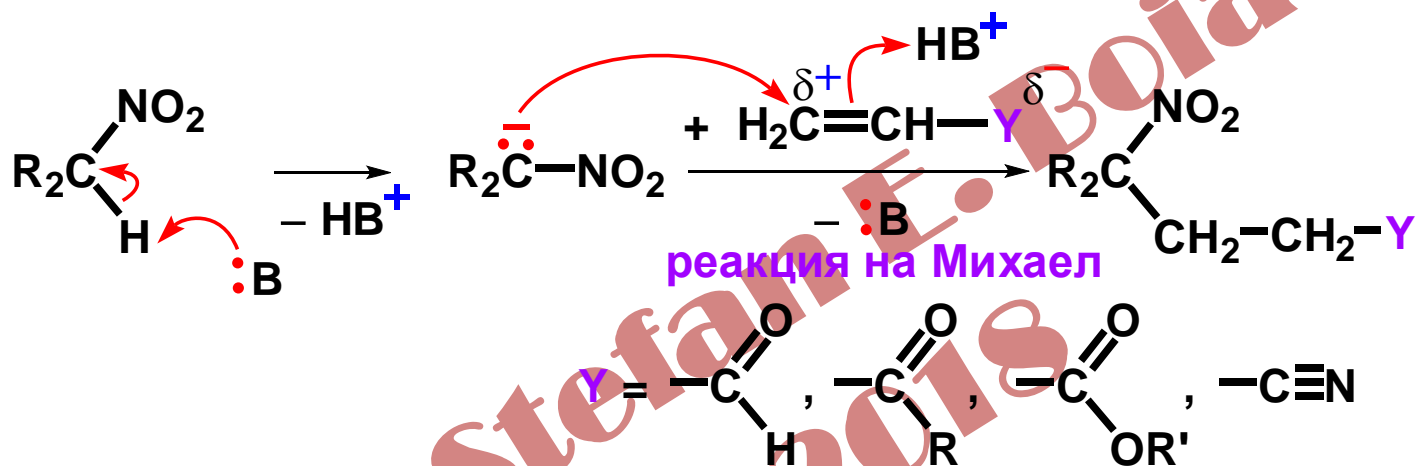


От собствени изследвания:

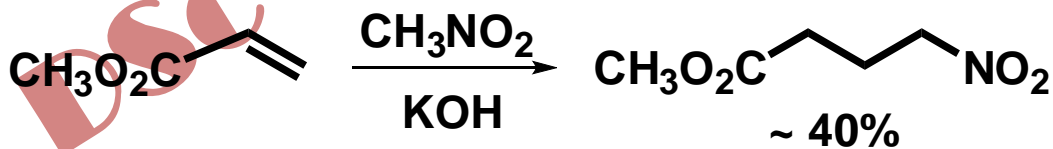


(след ацетилиране, елиминирането до алкен е *in situ*)

Естествено, след депротониране на нитроалкан с първична или вторична алкилова група, анионът е донор в реакцията на Михаел (спрегнато 1,4-присъединяване към α,β -ненаситени алдехиди, кетони, естери, нитрили).



От собствени изследвания:



***Copyright* Stefan E. Boiadjiev, PhD**
© 2018