

## ДИАЗО- и АЗОСОЕДИНЕНИЯ

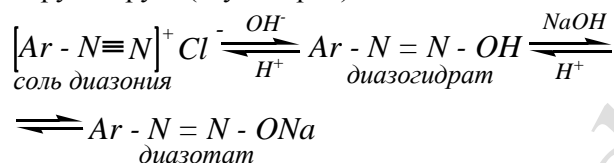
### СТРОЕНИЕ. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Наибольшее значение имеют ароматические диазосоединения, которые рассматриваются в этой главе.

1. *Диазосоединения* – вещества с общей формулой  $Ar-N_2X$ , в молекулах которых содержатся два атома азота, один связан с органическим радикалом (чаще ароматическим), а другой с неорганическим остатком X (чаще с галогеном, или гидроксилем).

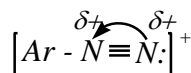
2. *Азосоединения* – вещества, содержащие два атома азота, соединенных с двумя ароматическими радикалами. Общая формула  $Ar-N=N-Ar$ .

3. Диазосоединения весьма реакционноспособные вещества, существующие в нескольких изомерных формах, способных переходить друг в друга (таутомерия).



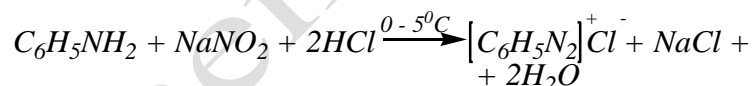
4. Важнейшими представителями диазосоединений являются *соли диазония*. Они состоят из *диазокатиона* и аниона, например  $[C_6H_5N_2]^+ Cl^-$  - хлорид фенилдиазония (хлористый бензолдиазоний).

Диазокатион имеет следующее строение:



Каждый из атомов азота (за счет эффекта сопряжения) несет на себе частичный положительный заряд, у крайнего атома азота величина его меньше.

5. *Способ получения диазосоединений* заключается в действии азотистой кислоты на соли первичных ароматических аминов. Эта реакция называется реакцией *диазотирования*. Вместо неустойчивой в свободном состоянии азотистой кислоты берут ее соль (нитрит) и сильную минеральную кислоту, как правило, соляную. Один моль кислоты идет на выделение азотистой кислоты из ее соли, а второй моль – на образование соли диазония.



Реакцию проводят при перемешивании и охлаждении льдом, т.к. выше  $5^\circ C$  соли диазония разлагаются.

6. Механизм реакции заключается в том, что азотистая кислота при действии на первичные амины образует нитрозоамины, превращающиеся в диазогидраты, которые в свободном виде не выделены. В водных растворах они проявляют амфотерные свойства: при действии щелочей дают диазотаты, а при действии кислот – соли диазония. Таким образом, в растворах диазосоединений существуют диазокатионы и диазоанионы:  $[ArN_2]^+$  и  $[ArN_2O]^-$ . Концентрации этих ионов можно изменить, изменяя pH среды.

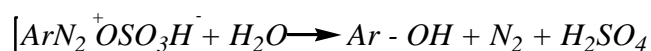
### ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

7. Диазосоединения весьма реакционноспособны, с их помощью можно синтезировать разнообразные ароматические соединения.

Превращения диазосоединений разделяют на две группы – *реакции с выделением азота* и *реакции без выделения азота*.

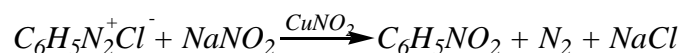
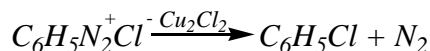
8. *Реакции диазосоединений с выделением азота:*

а) *Образование фенолов* и выделение азота происходит при кипячении кислых растворов солей диазония:



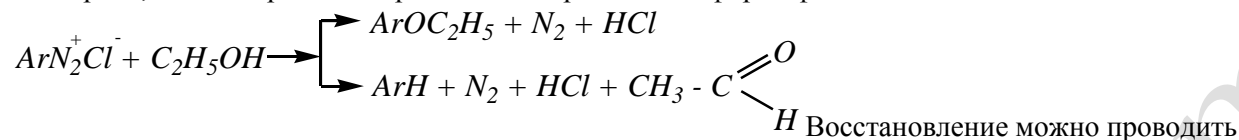
Для этой цели лучше использовать соли серной кислоты, во избежание побочных явлений.

б) *Реакции Гаттермана - Зандмейера* позволяют замещать диазогруппы на другие группы с применением в качестве катализаторов соответствующих солей меди или медного порошка:

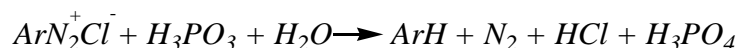


Эти реакции могут быть использованы для получения ароматических соединений различных классов.

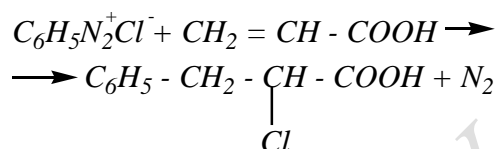
в) При нагревании спиртовых растворов диазосоединений происходит их *восстановление* до углеводорода, но одновременно происходит образование эфиров фенола:



фосфорноватистой кислотой:

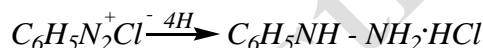


г) *Реакция Меервейна* – взаимодействие солей диазония с веществами, содержащими сопряженные кратные связи:



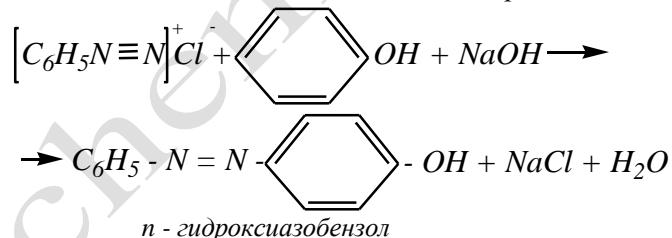
9. Реакции, идущие без выделения азота:

а) *Восстановление диазосоединений* с образованием *фенилгидразина* происходит в присутствии солянокислого раствора  $SnCl_2$  или  $NaHSO_3$  в смеси с  $Na_2SO_3$ :



Эта реакция положена в основу промышленного производства фенилгидразина.

б) *Реакция азосочетания* - наиболее важная реакция, позволяющая получать *азокрасители*, при этом диазосоединение превращается в оксазо- и аминазосоединения. Эта реакция идет с *фенолами* в слабощелочной среде и с ароматическими аминами в слабокислой среде.



10. Реакция азосочетания относится к реакциям *электрофильного замещения*. Электрофильной частицей является катион диазония  $ArN_2^+$ , у которого слабые электрофильные свойства. Поэтому катион диазония вступает в реакцию лишь с теми ароматическими соединениями, ядро которых активировано сильными электродонорными заместителями – гидроксилем или аминогруппой.

11. Ароматические амины и фенолы, участвующие в реакции называют *азокомпонентами*, а диазосоединения – *диазокомпонентами*.

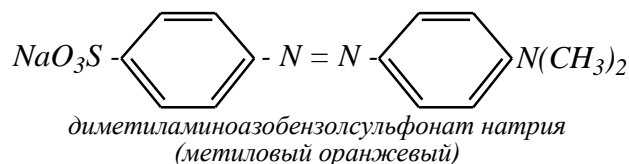
12. Большое значение имеет *реакционная среда*: слабощелочная при сочетании с фенолами и слабокислая при сочетании с аминами. В этих условиях азокомпоненты находятся в более активной форме – в виде солей. В сильноокислой среде аминогруппа превращается в аммонийную, дезактивирующую бензольное ядро.

13. Сочетание всегда идет в *пара*- положение, а если оно занято, то в *орто*- положение.

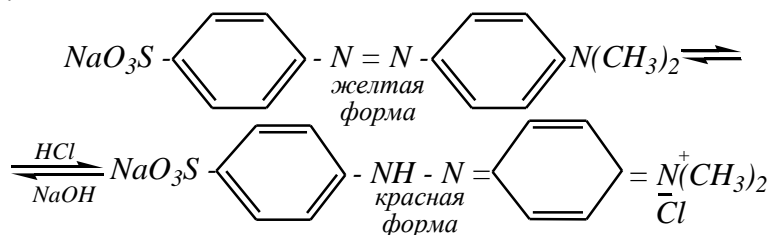
14. Вещества, образующиеся в результате реакции азосочетания – *азосоединения* – окрашены. Они содержат в своем составе *хромофорную* группу  $-N=N-$ , способствующую поглощению света в видимой области. Поэтому они являются красителями.

Окси- и аминогруппы – *ауксохромные* группы, углубляющие цвет и способствующие связыванию красителей с волокном.

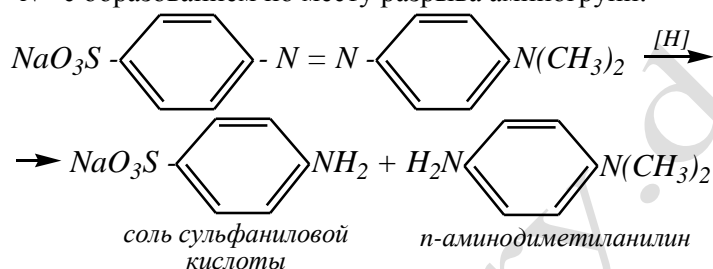
15. В лабораторной практике широко используется краситель *метилоранж* (индикатор):



16. Изменение окраски метилоранжа под действием кислот связано с переходом одного из бензольных ядер в хиноидную форму:



17. Азокрасители (и азосоединения) способны при действии сильных восстановителей ( $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{NaHSO}_3$ ) расщепляться по связи  $-\text{N}=\text{N}-$  с образованием по месту разрыва аминогрупп:

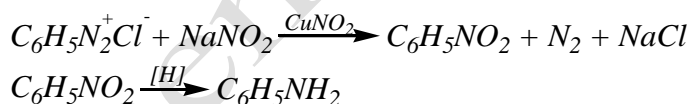


#### Пример 1

Напишите схему получения анилина из диазосоединения.

Решение:

По реакции Гаттермана - Зандмейера необходимо ввести нитрогруппу, которую далее можно восстановить:

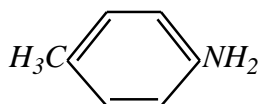


#### Пример 2

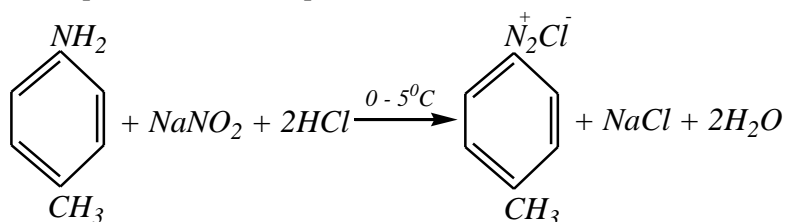
Напишите уравнения реакций получения хлористого п-толилдиазония и его кипячения.

Решение:

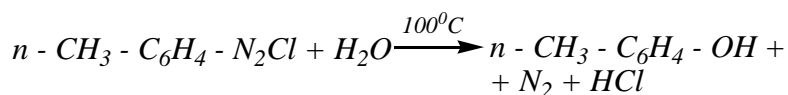
Радикал толил имеет формулу  $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-$ , соответственно, п-толилдиазоний –  $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}$ . Следовательно, чтобы получить эту соль, исходное соединение должно содержать аминогруппу, т.е. это – п-толуидин.



Соль диазония получается реакцией диазотирования:



При кипячении соли диазония образуется п-метилфенол (п-крезол) по реакции с выделением азота:

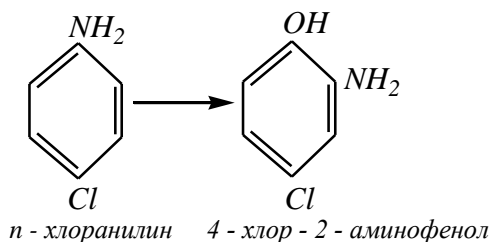


### Пример 3

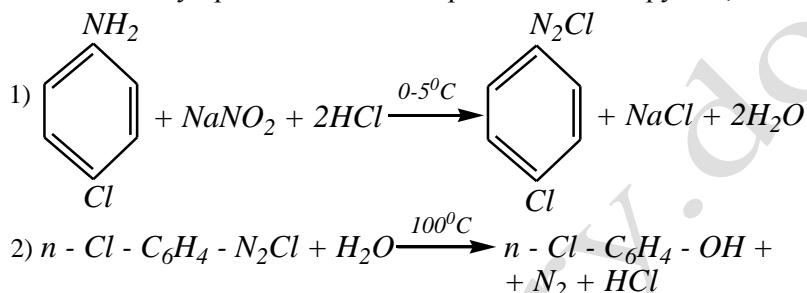
Напишите схему синтеза 4-хлор-2-аминофенола из п-хлоранилина.

Решение:

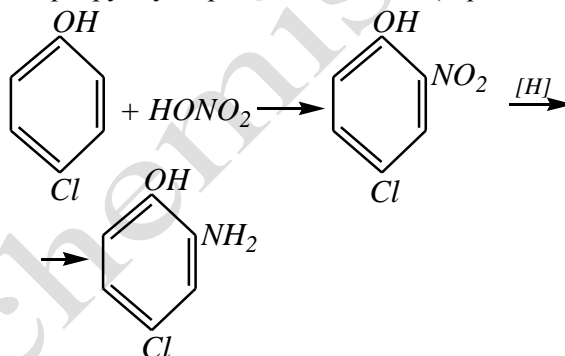
Необходимо написать формулы исходного вещества и конечного продукта, чтобы понять схему синтеза:



Как видно из формул, необходимо аминогруппу превратить в гидроксигруппу, что достигается кипячением солей диазония. Поэтому проводится диазотирование аминогруппы, далее кипячение:



Получен п-хлорфенол, далее, чтобы ввести аминогруппу в бензольное ядро, необходимо провести реакцию нитрования, затем восстановить нитрогруппу. Группа  $-\text{OH}$  более сильный заместитель I рода, чем хлор, поэтому ориентирует нитрогруппу в *орто*- положение (*пара*- положение занято).

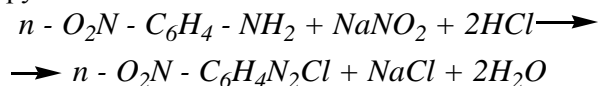


### Пример 4

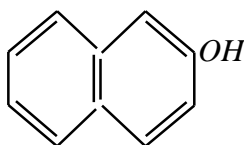
Напишите стадии получения красителя п-нитроанилинового красного, если известно, что азосоставляющей в реакции азосочетания является  $\beta$ -нафтол.

Решение:

Как подсказывает название красителя, исходным продуктом для его получения является п-нитроанилин, который диазотируется:



Затем соль диазония вступает в реакцию азосочетания с  $\beta$ -нафтолом, который относится к фенолам (производное нафталина). Его формула



где  $\text{OH}$  – группа находится в  $\beta$ -положении, а новый заместитель она ориентирует в  $\alpha$ -положение, хотя второе *орто*- положение свободно.

