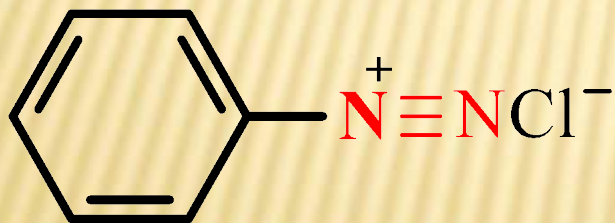

关于精细有机合成 重氮化和重氮基

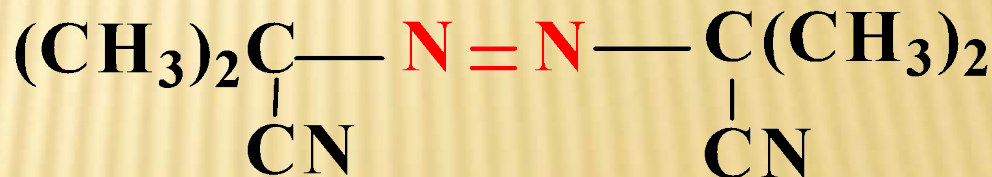
概述

两个**烃基**分别连在**-N=N-基**两端的化合物称为偶氮化合物。通式为：**R-N=N-R'**

如果**-N=N-基**只与一个**烃基**相连，而**另一个基团不是烃基**，这样的化合物称为重氮化合物。



氯化重氮苯



偶氮二异丁腈

9.1 重氮化反应

- 概述
- 重氮化反应历程
- 重氮化反应影响因素
- 重氮化方法

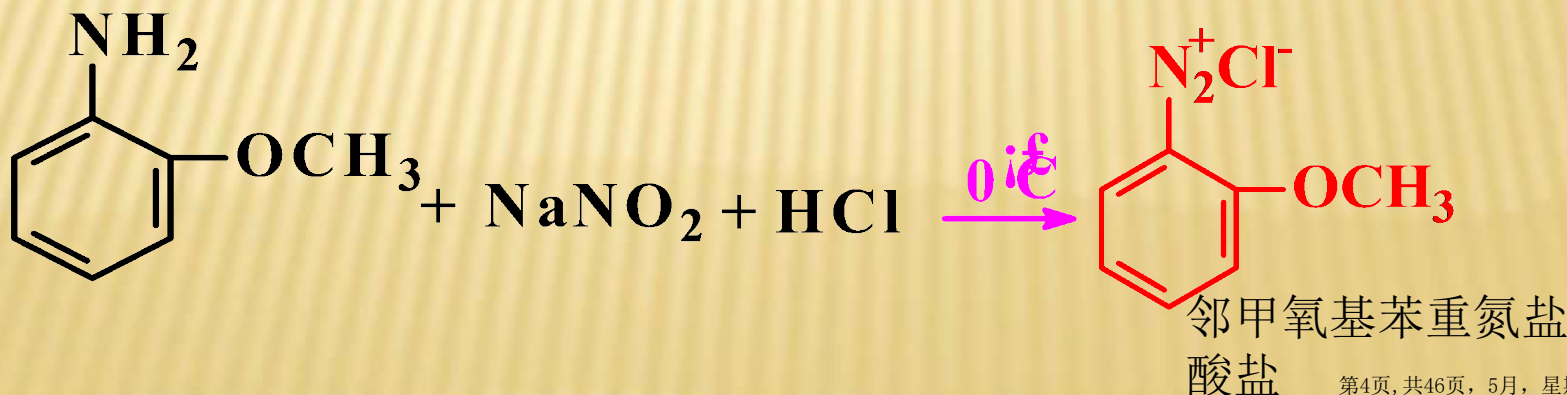
9.1.1 概述

定义

芳香族伯胺在低温和强酸溶液中与亚硝酸钠作用，生成重氮盐的反应称为重氮化反应。

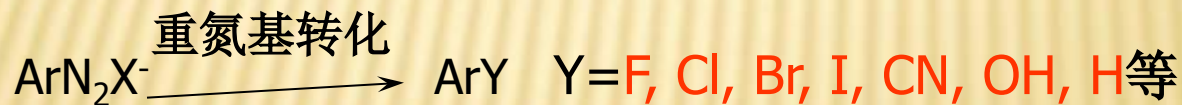
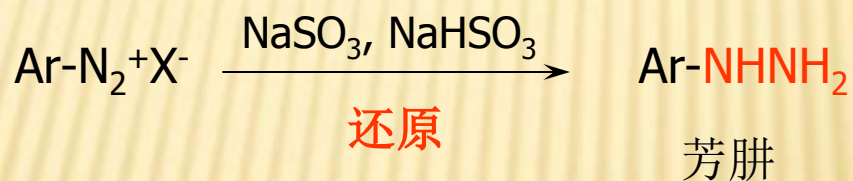
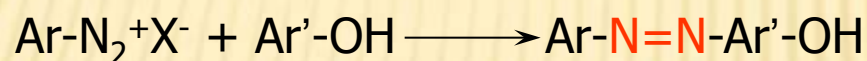
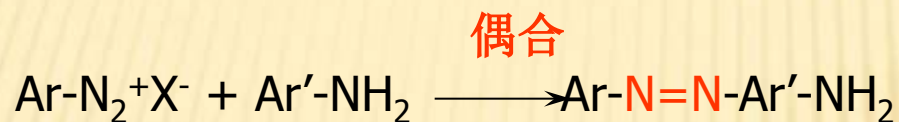


HX = HCl、HBr、浓H₂SO₄、稀H₂SO₄、HNO₃等



9.1.2 用途

借用氨基定位:



9.1.3特点及影响因素

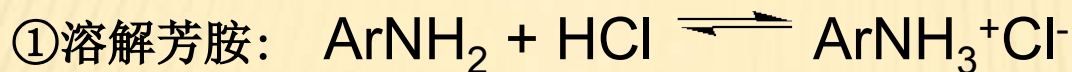
(1) 酸要过量



理论量: $n(\text{HX}) : n(\text{ArNH}_2) = 2 : 1$

实际比: $n(\text{HX}) : n(\text{ArNH}_2) = 2.5 \sim 4 : 1$

酸的作用:



③维持反应介质强酸性: 防止生成重氮氨基化合物



(重氮氨基化合物)

表 不同无机酸中重氮化亲电质点

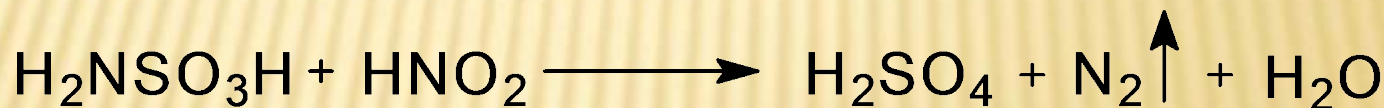
无机酸	浓 H_2SO_4	HBr	HCl	稀 H_2SO_4
亲电质点	NO^+	NOBr	NOCl	N_2O_3
活性	大			小

(2) NaNO_2 微过量

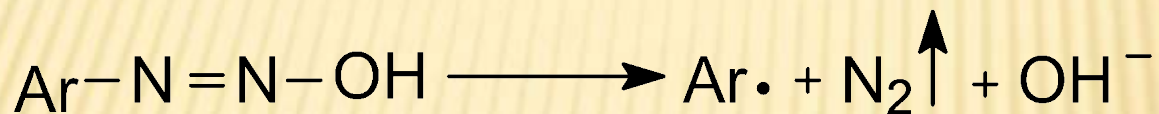
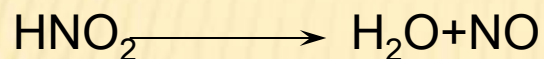
防止生成 Ar-N=N-NHAr



使淀粉碘化
钾试纸变蓝



(3) **低温反应**：0~10℃防止因反应放热升温引起一系列分解反应。



(4) **重氮盐不稳定**

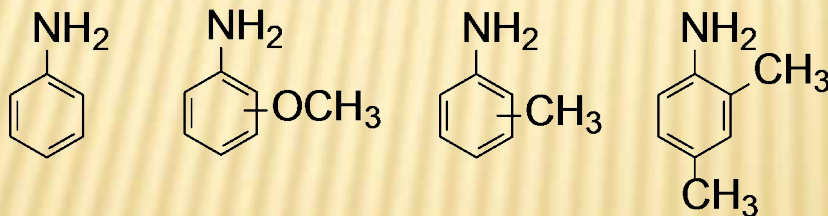
干燥的重氮盐不稳定，**易分解**。受热或震动易爆炸。

9.1.4 重氮化方法

(1) 碱性较强的芳胺

特点：带供电基，铵盐稳定，不易水解为游离胺

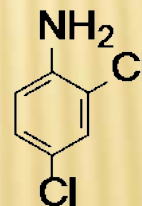
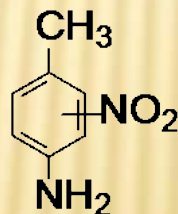
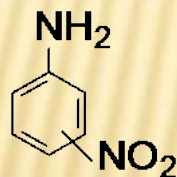
方法：先在室温将芳伯胺溶解于过量较少的稀盐酸中，加冰冷却至一定的温度，然后先快后慢的加入亚硝酸钠水溶液，直到亚硝酸钠过量为止



(2) 碱性较弱的芳胺

- 特点：
- (1) 带一个强吸电基或多个-Cl；
 - (2) 难成铵盐，且铵盐难溶于水；
 - (3) 易生成游离胺；
 - (4) **反应速度快。**

方法：加热溶解，冷却析出；（溶解于过量较多，浓度较高的热盐酸中，然后加冰稀释并降温，大部分铵盐析出）

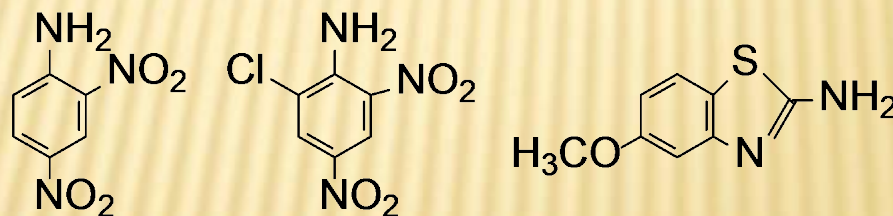


(3) 弱碱性芳胺

特点：（1）有两个或两个以上强吸电基；
（2）不溶于稀酸。

方法：以浓 H_2SO_4 或 CH_3COOH 为介质；

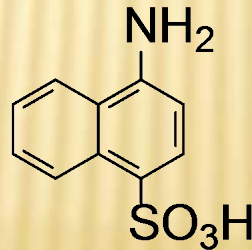
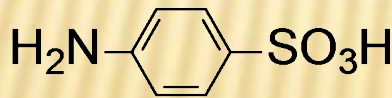
亚硝基硫酸法 ($\text{NO}^+\text{HSO}_4^-$)。（先将芳伯胺溶解于4-5倍的浓硫酸中，直接加入干燥的粉状亚硝酸钠）



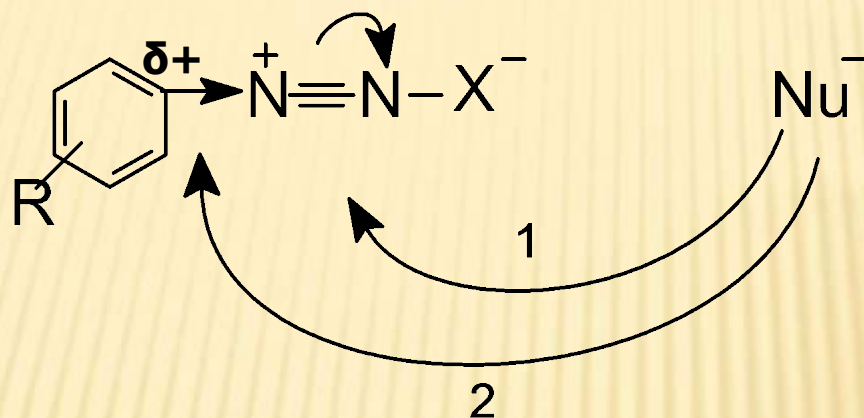
(4) 氨基磺酸或氨基羧酸

特点：（1）易形成内盐，在酸性介质下不溶；
（2）可以溶于碱。

方法：碱溶酸析；将芳胺溶于 Na_2CO_3 或 NaOH 水溶液，然后加入无机酸，析出很细的沉淀，再加入 NaNO_2 溶液。



9.2 重氮基的转化反应



①保留氮的重氮基转化反应 

②放出氮的重氮基转化反应 

9.2.1 保留氮的重氮基转化反应

必 偶合反应

必 重氮盐还原为芳肼

9.2.1.1 偶合反应

定义

重氮盐与芳环、杂环或具有活泼亚甲基的化合物反应，生成偶氮化合物的反应叫做偶合反应。



对羟基偶氮苯

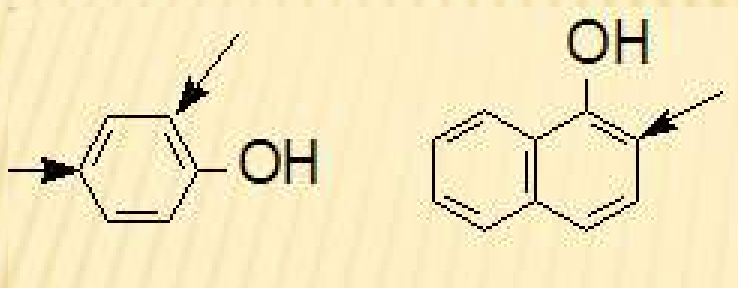
必 偶合组分

必 主要发生在作用物的**对位**，若**对位被占据**，发生在**邻位**。

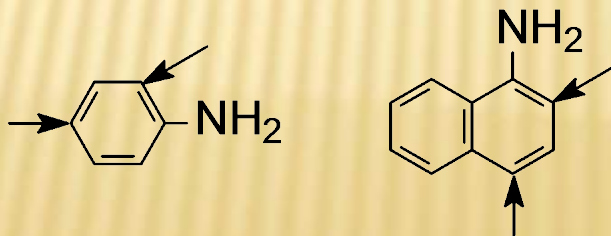
必 **邻、对位都被占据**时，反应**不能发生**。

必 与**萘酚或萘胺**类化合物反应时，一般发生在**同环**。

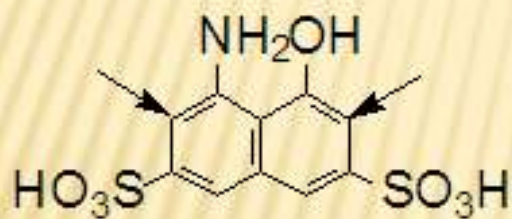
(1) 酚类：



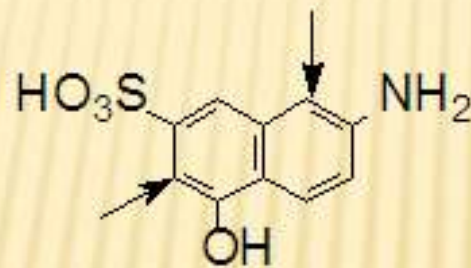
(2) 胺类



(3) 氨基萘酚磺酸

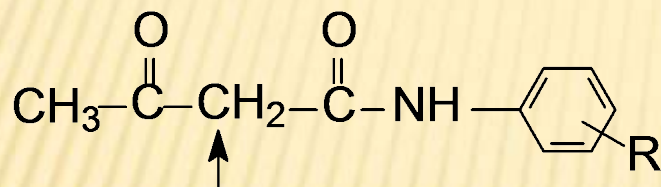


H酸

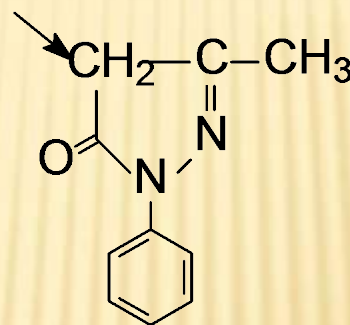


J酸

(4) 含有活泼亚甲基的化合物



乙酰乙酰芳胺



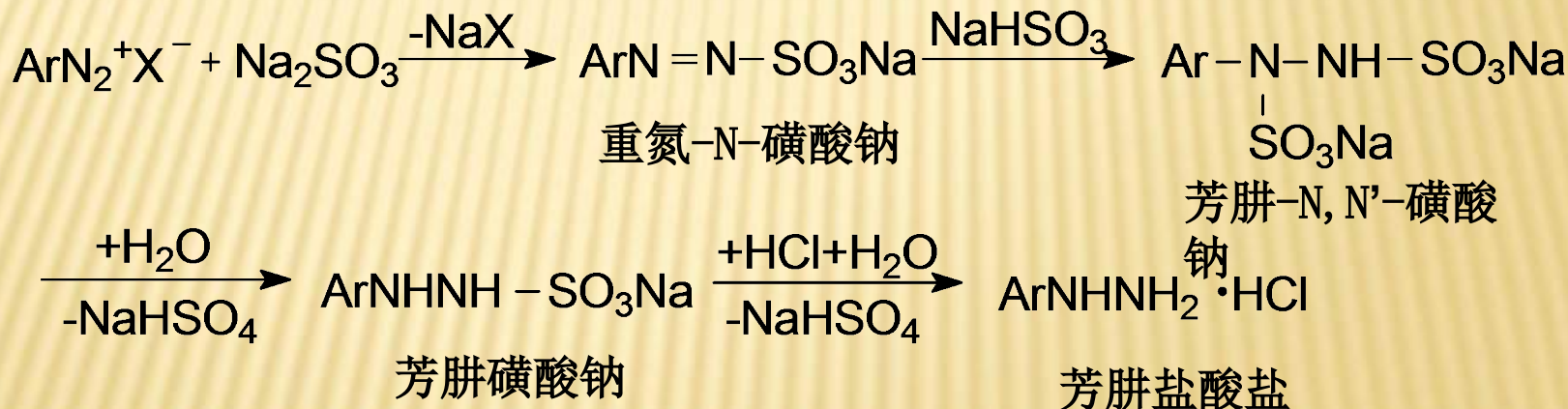
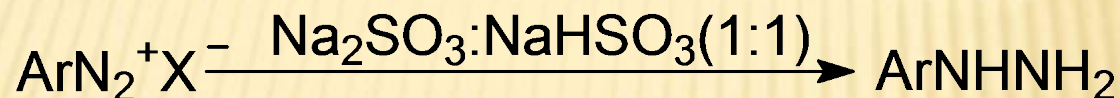
吡唑酮衍生物



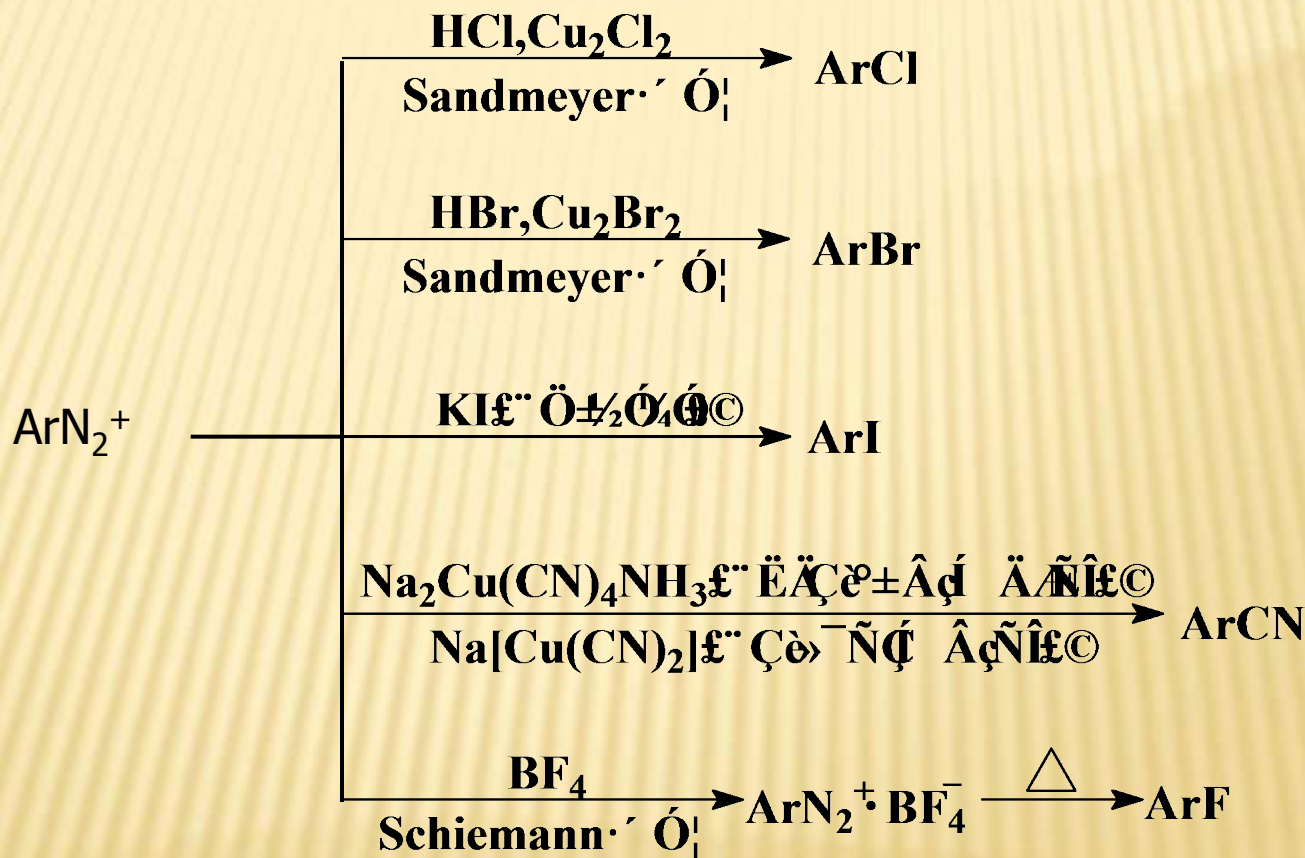
吡啶酮衍生物

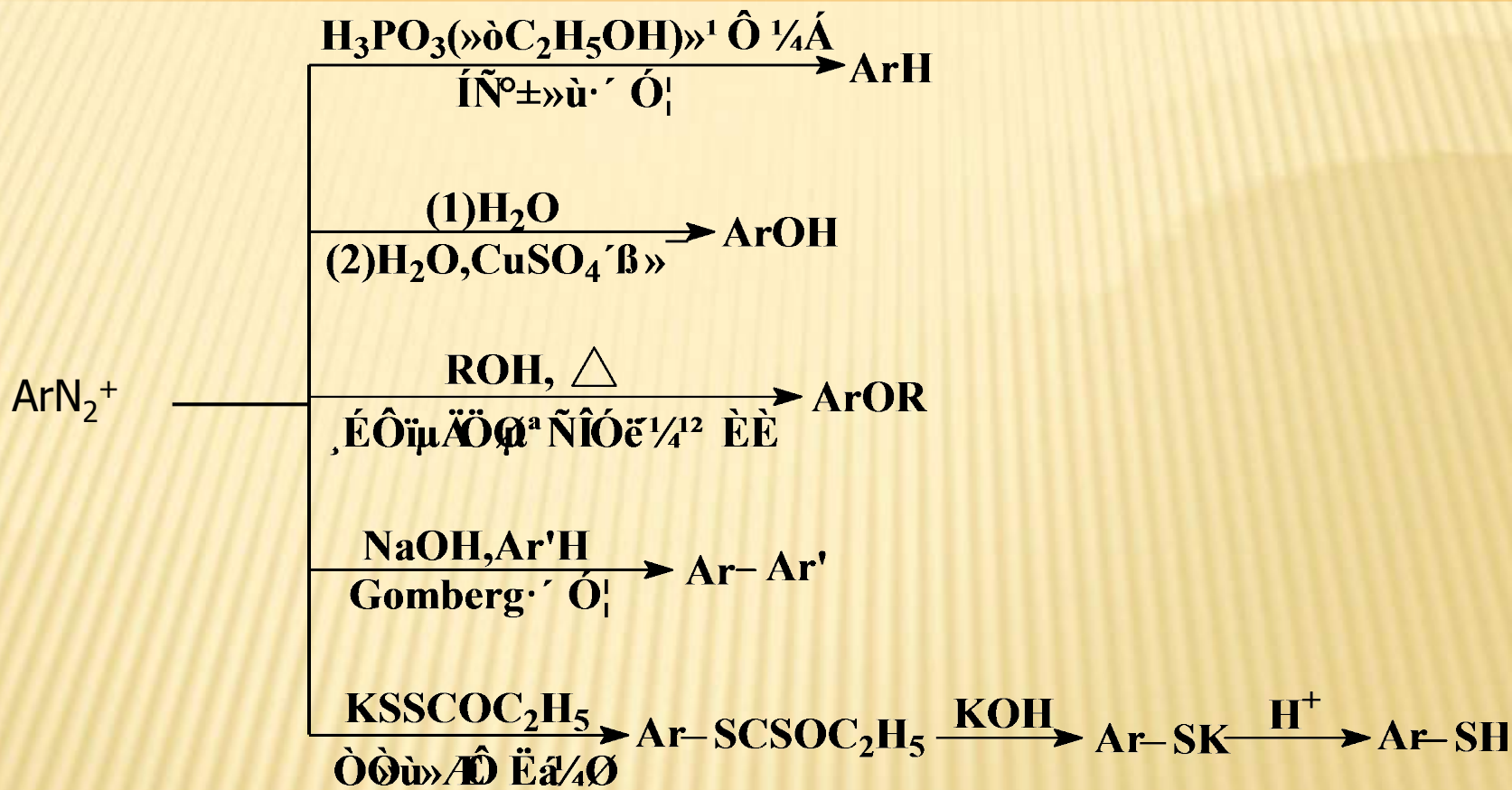
9.2.1.2 重氮盐还原为芳肼

在亚硫酸盐和亚硫酸氢盐1:1的混合物的作用下，重氮盐可以还原芳肼。



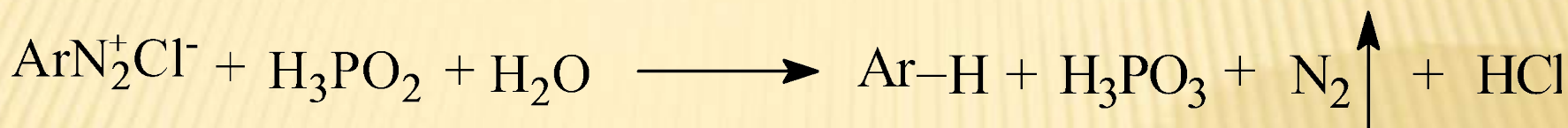
9.2.2 放出氮的重氮基转化反应





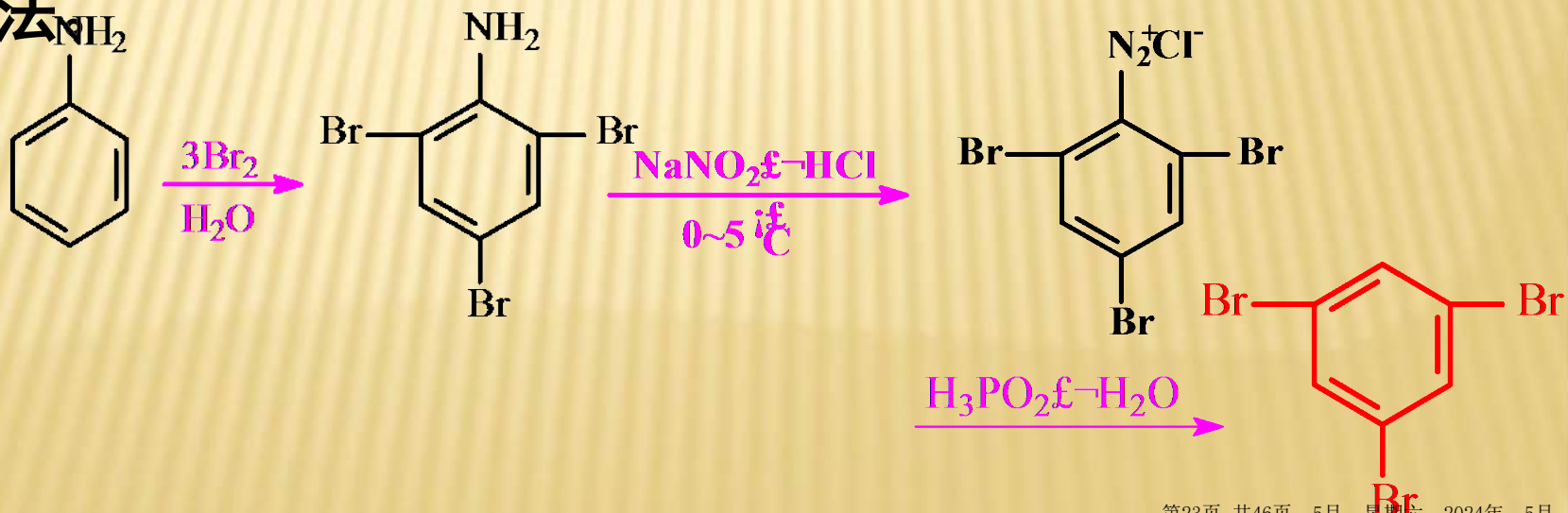
一、放出氮的反应

1、被氢原子取代（即脱氨基反应）



次磷酸的效果好于乙醇。此反应在有机合成上有重要的用途，当用一般取代方法不能将取代基引入目的位置时，可用此法。

例1:



以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/627145163040010003>