1. Нитросоединения

* 1. Способы получения нитросоединений
  2. Реакции нитросоединений
     1. Таутомерия алифатических нитросоединений
     2. Конденсация алифатических нитросоединений с альдегидами и кетонами
     3. Восстановление нитросоединений

**1. НИТРОСОЕДИНЕНИЯ**

Нитросоедингениями называют производные углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода замещены на нитрогруппу -NO2. В зависимости от углеводородного радикала, к которому присоединена нитрогруппа, нитросоединения делятся на ароматические и алифатические. Алифатические соединения различают как первичные 1о, вторичные 2 о и третичные 3о, в зависимости от того к 1 о, 2 о или 3о атому углерода присоединена нитрогруппа.

Нитрогруппу –NO2 не следует путать с нитритной группой -ONO. Нитрогруппа имеет следующее строение:



Наличие полного положительного заряда на атоме азота обусловливает наличие у нее сильного -I-эффекта. Наряду с сильным -I-эффектом нитрогруппа обладает сильным -М-эффектом.

Упр. 1. Рассмотрите строение нитрогруппы и ее влияние на направление, и скорость реакции электрофильного замещения в ароматическом ядре.

1.1. Способы получения нитросоединений

Практически все способы получения нитросоединений были уже рассмотрены в предыдущих главах. Ароматические нитросоединения получают, как правило, прямым нитрованием аренов и ароматических гетероциклических соединений. Нитроциклогексан в промышленных условиях получают нитрованием циклогексана:

(1)



Таким же путем получают и нитрометан, однако в лабораторных условиях его получают из хлоруксусной кислоты в результате реакций (2-5). Ключевой стадией из них является реакция (3), проходящая по механизму SN2.

(2)



Хлоруксусная кислота Хлорацетат натрия

(3)



(4)



Нитроуксусная кислота

(5)



Нитрометан

1.2. Реакции нитросоединений

1.2.1. Таутомерия алифатических нитросоединений

Вследствие сильных электроноакцепторных свойств нитрогруппы, α-атомы водорода обладают повышенной подвижностью и поэтому первичные и вторичные нитросоединения являются С-Н-кислотами. Так, нитрометан является довольно сильной кислотой (pKa 10,2) и в щелочной среде легко превращается в резонансностабилизированный анион:

(6)



Нитрометан pKa 10,2 Резонансностабилизированный анион

Упр.2. Напишите реакции (а) нитрометана и (б) нитроциклогексана с водным раствором NaOH.

1.2.2. Конденсация алифатических нитросоединений с альдегидами и кетонами

Нитрогруппа может быть введена в алифатические соединения альдольной реакцией между анионом нитроалкана и альдегидом или кетоном. В нитроалканах α-атомы водорода даже более подвижны, чем в альдегидах и кетонах и поэтому они могут вступать с альдегидами и кетонами в реакции присоединения и конденсации предоставляя свои α-атомы водорода. С алифатическими альдегидами обычно проходят реакции присоединения, а с ароматическими – исключительно конденсации.

Так, нитрометан присоедняется к циклогексанону,

(7)



1-Нитрометилциклогексанол

но конденсируется с бензальдегидом,

(8)



В реакции присоединения с формальдегидом участвуют все три атома водорода нитрометана и образуется 2-гидроксиметил-2-нитро-1,3-динитропропан или триметилолнитрометан.

(9)



Конденсацией нитрометана с гексаметилентетрамином мы получили 7-нитро-1,3,5-триазаадамантан:

(10)



Упр. 3. Напишите реакции формальдегида (а) с нитрометаном и (б) с нитроциклогексаном в щелочной среде.

1.2.3. Восстановление нитросоединений

Нитрогруппу восстанавливают в аминогруппу различными восстановителями (11.3.3). Гидрированием нитробензола под давлением в присутствии никеля Ренея в промышленных условиях получают анилин

(11) (11 32)



Анилин

В лабораторных условиях вместо водорода можно использовать гидразин, разлагающийся в присутствии никеля Ренея с выделением водорода.

(12)



7-нитро-1,3,5-триазаадамантан 7-амино-1,3,5-триазаадамантан

Нитросоединения восстанавливают металлами в кислой среде с последующим подщелачиванием

(13) (11 33)



В зависимости от рН среды и используемого восстановителя могут быть получены различные продукты. В нейтральной и щелочной среде активность обычных восстанавливающих агентов по отношению к нитросоединениям меньше, чем в кислой среде. Характерным примером может служить восстановление нитробензола цинком. В избытке соляной кислоты цинк восстанавливает нитробензол в анилин, в то время как в буферном растворе аммонийхлорида - в фенилгидроксиламин:

(14)



В кислой среде арилгидроксиламины подвергаются перегруппировке:

(15)



п-Аминофенол используется в качестве проявителя в фотографии. Фенилгидроксиламин далее может быть окислен до нитрозобензола:

(16)



Нитрозобензол

Восстановлением нитробензола хлоридом олова (II) получают азобензол, а цинком в щелочной среде – гидразобензол.

(17)



(18)



Обработкой нитробензола раствором щелочи в метаноле получают азоксибензол, при этом метанол окисляется в муравьиную кислоту.

(19)



Известны методы неполного восстановления и нитроалканов. На этом основан один из промышленных методов получения капрона. Нитрованием циклогексана получают нитроциклогексан, который восстановлением переводят в оксим циклогексанона и далее с помощью перегруппировки Бекмана - в капролактам и полиамид - исходное вещество для приготовления волокна - капрона:



Восстановление нитрогруппы продуктов альдольного присоединения (7) является удобным способом получения β-аминоспиртов.

(20)



1-Нитрометилциклогексанол 1-Аминометилциклогексанол

Использование в качестве восстановителя сероводорода позволяет восстанавливать одну из нитрогрупп в динитроаренах:

(11 34)



м-Динитробензол м-Нитроанилин

(21)



2,4-Динитроанилин 4-Нитро-1,2-диаминобензол

Упр.4. Напишите реакции восстановления (а) м-динитробензола оловом в соляной кислоте, (б) м-динитробензола сероводородом, (в) п-нитротолуола цинком в буферном растворе хлорида аммония.

Упр.5. Завершите реакции:

(а) (б)



2. Амины

По систематической номенклатуре амины называют путем добавления приставки амин к названию углеводорода. По рациоальной номенклатуре их рассматривают как алкил или ариламины.



Метанамин Этанамин N-Метилэтанамин N-Этилэтанамин

(метиламин) (этиламин) (метилэтиламин) (диэтиламин)



N,N-Диэтилэтанамин 2-Аминоэтанол 3-Аминопропановая

триэтиламин) (этаноламин) кислота



Циклогексанамин Бензоламин N-Метилбензоламин 2-Метилбензоламин

(циклогексиламин) (анилин) (N-метиланилин) (о-толуидин)

Гетероциклические амиы называют по соответствующему углеводороду вставляя приставку аза-, диаза- или триаза- для обозачения количества атомов азота.



1-Азациклопета- 1,2-Диазациклопета- 1,3-Диазациклопета-

2,4-диен 2,4-диен 2,4-диен