

B. C. U.
51 457798

DINU ZĂVOIANU

C. BORNAZ

CHIMIE ORGANICĂ

EDITURA UNIVERSITĂȚII BUCUREȘTI

1995



BIBLIOTECA CENTRALA
UNIVERSITARA
București

Cota III 457798

Inventar 799257

DINU ZĂVOIANU

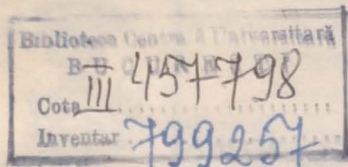
C. BORNAZ

CHIMIE ORGANICĂ

CURS

PARTEA a 2-a

EDITURA UNIVERSITĂȚII BUCUREȘTI
- 1995 -



III 457798
RM 34

Referenți științifici: Prof. dr. ADALGIZA CIOBANU
Conf. dr. ANCA NICOLAE

Toate drepturile sunt rezervate Editurii Universității
București.

Orice reproducere sau traducere, fie și parțială,
precum și contrafacerea de orice tip intră sub incidența
Codului Penal.

ISBN - 973 - 575 - 002 - 3

CUPRINE

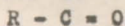
Combinatii carbonilice (aldehide și cetone)	pag.1
Combinatii monocarbonilice	pag.5
Combinatii dicarbonilice 1,2	pag.38
Combinatii dicarbonilice 1,3	pag.44
Combinatii dicarbonilice 1,4	pag.52
Combinatii dicarbonilice 1,5	pag.56
Combinatii carbonilice nesaturate	pag.59
Combinatii carbonilice alfa,beta etilenice	pag.63
Combinatii carbonilice alfa,beta acetilenice	pag.69
Chinone	pag.70
Oxime	pag.79
Acizi carboxilici	pag.82
Acizii monocarboxilici	pag.84
Acizii monocarboxilici etilenici	pag.94
Acizii monocarboxilici acetilenici	pag.99
Acizii monocarboxilici aromatici	pag.100
Acizii dicarboxilici	pag.103
Acizii dicarboxilici saturați aciclici	pag.105
Acizii dicarboxilici nesaturați	pag.109
Acizii dicarboxilici acetilenici	pag.111
Acizii dicarboxilici aromatici	pag.112
Halogenuri acide	pag.114
Anhidride acide	pag.118
Esteri	pag.120
Nitrozoderivați	pag.125
Nitroderivați	pag.129
Amine	pag.138
Amine primare	pag.140
Amestec de amine	pag.149
Amine secundare	pag.152
Amino terțiare	pag.153
Derivați de amoniu cuaternar	pag.154
Amide	pag.158
Nitrili	pag.161
Săruri de diazoniu	pag.165
Azo, azoxi și hidrazoderivați	pag.172

1. COMBINATII CARBONILICE

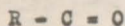
(Aldehyde și cetone).

Compuși carbonilici se caracterizează prin prezența în molecula lor a grupării funcționale bivalente $C = O$, denumită carbonil.

Compuși carbonilici se pot clasifica în două clase principale : aldehyde și cetone :



aldehidă



cetonă

Aldehidele se pot defini drept compuși organici care conțin grupa funcțională $C = O$ legată de un radical organic și de un atom de hidrogen, iar cetonenele, compuși organici care conțin grupa funcțională $C = O$ legată de doi radicali organici identici sau diferiți.

Aldehidele și cetonenele se deosebesc de alcoolii primari și secundari, prin faptul că în moleculă au doi atomi de H mai puțin; ele sunt deci produse de dehidrogenare ale alcoolilor primari și secundari.

Nomenclătura

Numele alchidelor se formează prin adăugarea sufixului "al" la numele hidrocarburii cu același schelet, sau prin adăugarea cuvântului aldehidă înaintea numelui acidului cu aceeași structură, sau prin adăugarea sufixului aldehidă la rădăcina numelui acidului.

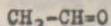


metanal

aldehidă

formică

formaldehidă



etanal

aldehidă

acetică

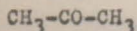
acetaldehidă



aldehidă benzoică

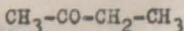
benzaldehidă

Numele cetonelor se formează prin adăugarea sufixului "onă" la numele hidrocarburii cu același schelet sau din numele celor doi radicali legați de grupa carbonil urmat de cuvântul cetonă.



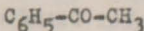
propanonă

acetonă



butanonă

metiletiletetonă



fenilmetiletetonă

acetofenonă

Clasificarea compușilor carbonilici

După numărul grupelor carbonil existente în moleculă se deosebesc aldehide și cetone monocarbonilice, dicarbonilice și policarbonilice.

Acești compuși pot fi clasificați și astfel :

1. Compuși monocarbonilici (aldehide și cetone)
 - a) saturați
 - b) aromatici
 - c) nesaturați
2. Compuși dicarbonilici (aldehide, cetoaldehide și dicetone)
 - a) saturați
 - b) aromatici
 - c) nesaturați
3. Compuși policarbonilici

Structura grupării carbonil

Grupa carbonil conține o dublă legătură între un atom de carbon hibridizat sp^2 și un atom de oxigen (legătură $\sigma + \pi$).

Legătura σ se formează prin întrepătrunderea liniară a unui orbital sp^2 al atomului de carbon cu orbitalul $2p_x$, nehibridizat al oxigenului. Legătura π rezultă printr-o întrepătrundere laterală a unui orbital $2p_y$ al carbonului cu orbitalul $2p_z$ al oxigenului.

Cei patru electroni neparticipanți ai oxigenului ocupă, câte doi, un orbital $2s$ și un orbital $2y$ (fig.1)

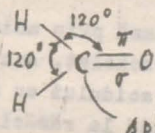
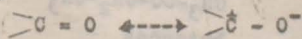


fig.1 - structura grupei carbonil

Datorită hibridizării sp^2 a atomului de carbon, grupa carbonil este plană, cu unghiuri de valență de 120° ; distanța $C = O$ este de $1,21 \text{ \AA}$. Energia legăturii duble $C = O$ este de $176-179 \text{ kcal.mol}^{-1}$ mai mare decât dublul legăturii $C - O$ ($170,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$, de unde rezultă că legătura $C = O$ este o legătură puternică.

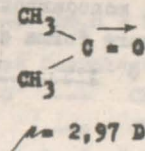
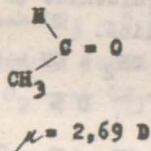
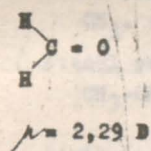
Conform teoriei electronice, în grupa carbonil există o deplasare permanentă de electroni spre oxigen ($-E$), structura activată a carbonilului fiind :



Contribuția structurii dipolare este semnificativă, manifestându-se în proprietățile fizice și chimice ale carbonilului. Spectru IR al grupării carbonil prezintă o bandă caracteristică în regiunea 1650-1800 cm^{-1} , datorită unei vibrații de valență a legăturii C=O.

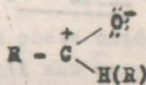
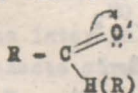
Această bandă carbonilică servește pentru identificarea compușilor carbonilici.

Legătura C = O are un moment electric (medie de 2,8 D) mai mare decât o legătură simplă C - O din alcooli (1,3 D). Valoarea momentului electric crește cu mărirea numărului de grupe alchil, respingătoare de electroni, atașate la carbonul grupării carbonil (prin mărirea ponderii structurii dipolare)



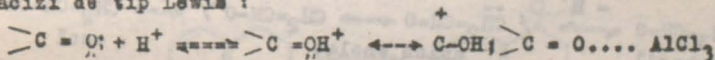
Atomii de halogen, atrăgători de electroni, produc efectul invers.

Grupa carbonil este o grupă reactivă ce participă la multe reacții. Atacul grupei se face criptonic cu reactanți electrofili la atomul de oxigen și cu reactanți nucleofili la atomul de carbon carbon, deoarece sindarea legăturii se face asimetric :



Bazicitatea grupării carbonil

Datorită polarității sale negative și a prezenței electronilor neparticipanți, atomul de oxigen al grupării C = O are caracter slab basic. El poate accepta un proton de la un acid mineral tare formând un acid conjugat tare cu pK_a aproximativ - 7 (mai tare decât ionul de hidroniu cu pK_a - 1,7). De asemenea grupa carbonil formează complex cu acizi de tip Lewis :



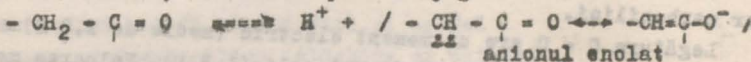
Bazicitatea grupei carbonil joacă un rol important în reacțiile catalizate de acizi ale compușilor carbonilici.

Aciditatea protonului din α

Atomii de hidrogen din poziția α , învecinată cu grupa carbonil,

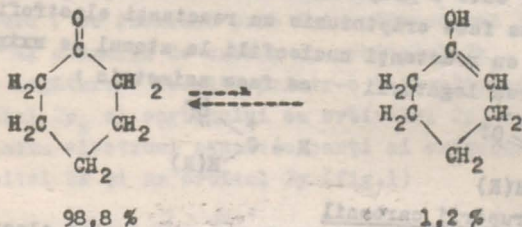
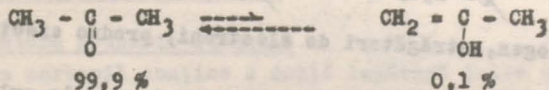
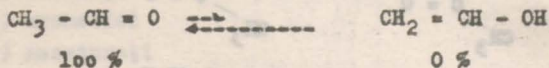
au caracter slab acid. Cu alte cuvinte, gruparea carbonil are efect acidifiant asupra acestor hidrogeni.

Acidifierea hidrogenului din poziția alfa față de gruparea carbonil se datorează faptului că prin eliminarea protonului din alfa rezultă anionul enolat, stabilizat prin conjugare :



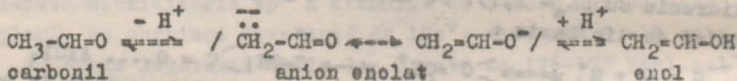
Tautomeria ceto-enolică

Aldehidele și cetonile sunt în echilibru cu formele tautomere enolice. Poziția echilibrului depinde de structura compusului carbonilic. La compușii monocarbonilici (aldehide și cetone) echilibrul este mult deplasat spre forma carbonilică.

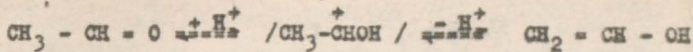


Formele enolice devin mai stabile la compușii dicarbonilici.

Enolizarea compușilor carbonilici este catalizată de acizi și baze. În cataliza bazică are loc prin intermediul anionului enolat, anion ambident, care poate fixa protonul la oxigen sau la carbon :



În cataliza acidă, protonul este fixat la atomul de oxigen carbonilic și eliminarea protonului are loc din forma mezomeră a carbonilului protonat :



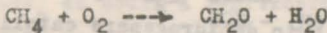
COMBINATIILE MONOCARBONILICE

Metode de preparare

1. Oxidarea alcanilor

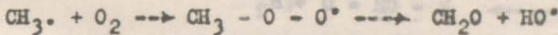
Alcanii se oxidează cu oxigen molecular formând mici cantități de aldehide sau cetone.

Metanul se oxidează la aldehydă formică :

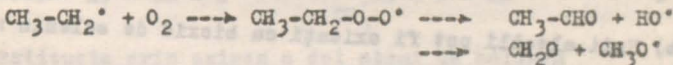


Reacția decurge mai bine în prezență de amizi de azot NO și NO₂.

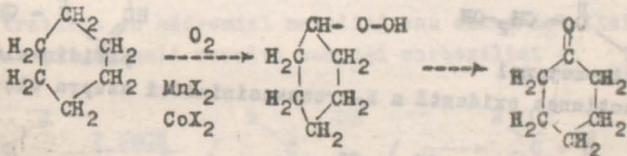
Mecanismul reacției este radicalic :



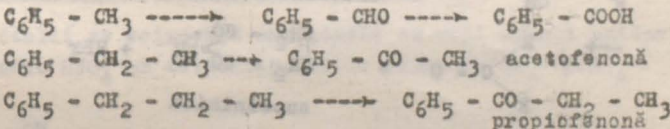
Etanol prin oxidare lentă formează formaldehydă și acetaldehydă:



Cicloalcanii se oxidează cu oxigen în fază lichidă în prezența sărurilor de mangan sau cobalt la 5-6 atm. :

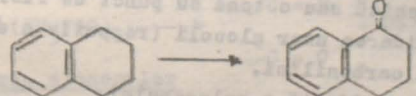


Catena laterală aromatică se poate oxida la carbonil cu ajutorul V₂O₅ - în prezența sărurilor de cobalt sau mangan :

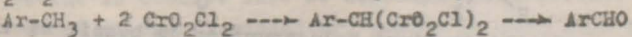


Se observă că oxidarea are loc întotdeauna la carbonul adiacent nucleului benzenic.

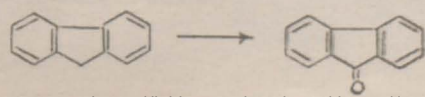
Analog la oxidarea tetralinei rezultă alfa-tetralona :



Prin tratarea hidrocarburilor alchilaromate cu clorură de cromil CrO₂Cl₂ în sulfură de carbon se pot obține aldehide aromatice:

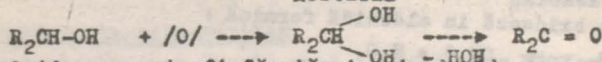
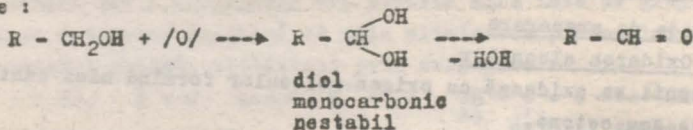


Hidrocarburile care conțin grupe metilen active se oxidează prin tratare anhidridă cromică CrO₃; din fluoren rezultă fluorenonă :

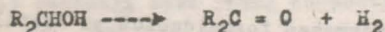
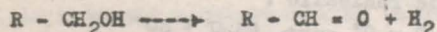


2. Oxidarea alcoolilor

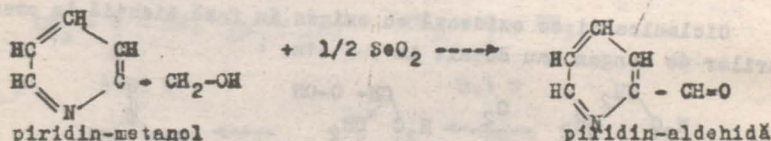
a) Alcolii primari oxidați dau aldehide, iar cei secundari dau cetone :



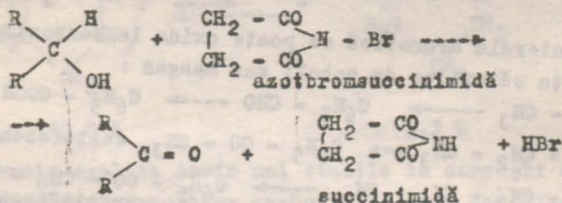
Oxidarea poate fi făcută și prin dehidrogenare catalitică cu cupru sau argint :



b) Unii alcooli pot fi oxidați cu bioxid de seleniu :



c) Acțiunea oxidantă a N-bromsuccinimidei asupra alcoolilor:

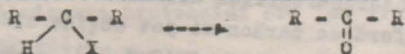


d) Metoda Oppenauer :



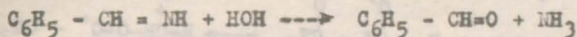
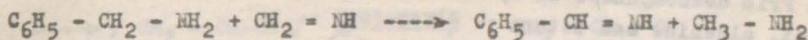
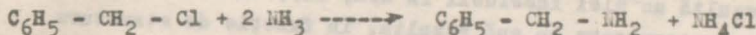
Alegând o aldehidă sau o cetonă cu punct de fierbere mai ridicat se poate realiza oxidarea unor alcooli (respectiv a alcoolăților de aluminiu) la compuși carbonilici.

3. Substituția oxidantă a halogenului

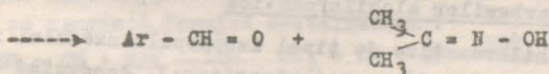
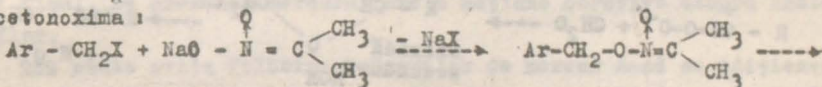


a) Derivații de tipul halogenurilor de benzil se transformă în aldehide aromatice prin tratarea cu urotropină. Derivatul halogenat

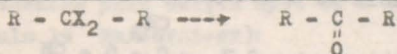
se transformă în amină care apoi se dehidrogenează la imină, sub influența formaldiminei din urotropină :



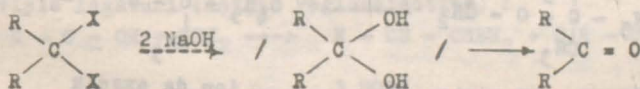
b) Se poate obține benzaldehidă și prin tratarea halogenurii de benzil cu sarea de sodiu a 2-nitropropanului, rezultând ca produs secundar acetoxizima :



4. Substituiția prin oxigen a doi atomi de halogen

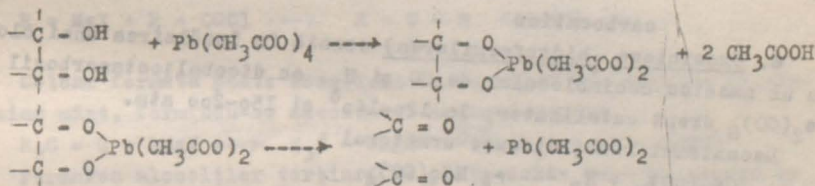


Prin tratarea cu hidroxizi metalici sau oxizi metalici a derivaților halogenați geminali rezultă compuși carbonilici :



5. Scindarea oxidativă a alfa-diolilor

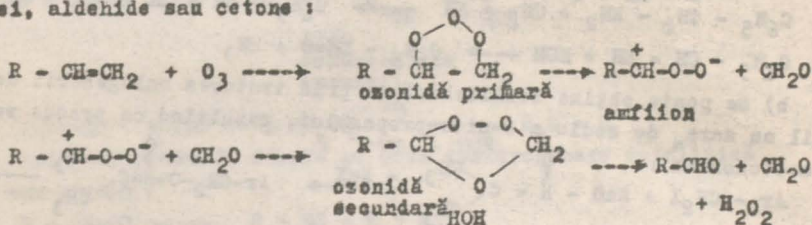
Alfa-diolii se scindează cantitativ cu unii agenți oxidanți ca acidul periodic HJO_4 și tetraacetatul de plumb $Pb(CH_3COOH)_4$:



6. Ozonizarea alchenilor

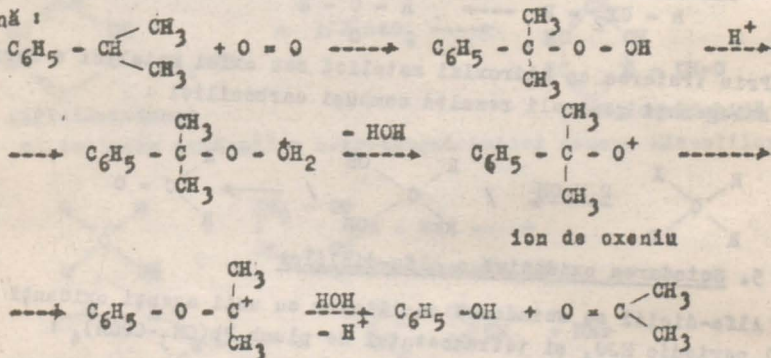
Hidrocarburile etilenice, dietilenice și cele aromatice pot adiționa ozon trecînd în ozonide care se descompun prin tratare cu pulbere de zinc sau cu apă și agenți reducători punînd în libertate compuși mono sau dicarbonilici :

Prin tratarea unei alchene cu oxigen care conține 5-6 % ozon la - 70° rezultă un ulei insolubil în apă, care în stare pură explozează. Prin descompunere cu apă rezultă, în funcție de structura alchenei, aldehide sau cetone :



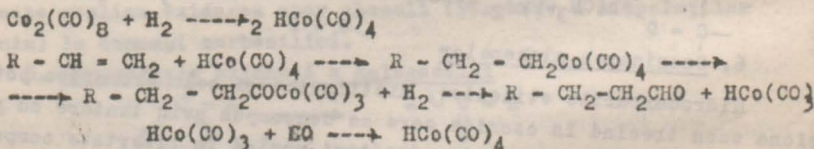
7. Oxidarea hidrocarburilor alchilaromate

Hidrocarburile alchilaromate de tipul izopropilbenzenului reacționează cu oxigenul molecular din aer (autooxidare), conducând la hidroperoxizi, care în mediu acid se descompun formând un fenol și o cetonă :

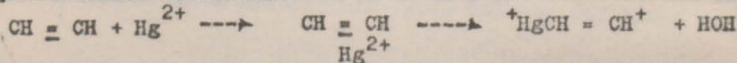


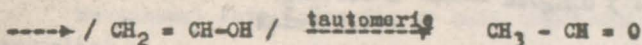
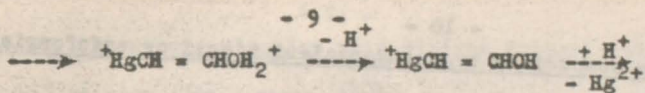
8. Oxosinteza (hidroformilarea) constă în încălzirea unei alchene cu un amestec echimolecular de CO și H₂, cu dicobaltocarbonil Co₂(CO)₈ drept catalizator, la 120-140° și 150-200 atm.

Mecanismul reacției este următorul :



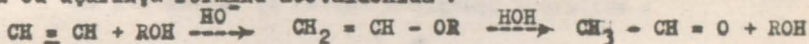
9. Adiția apei la tripla legătură (reacția Cucerov) : are loc în prezența sărurilor de mercur :



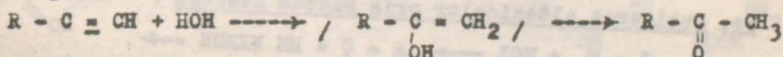


Folosirea sărurilor de mercur prezintă dezavantajul că acestea se reduc la mercur metallic care rămâne într-o proporție mică în produsul final. De asemenea mercurul are o acțiune corozivă asupra instalațiilor.

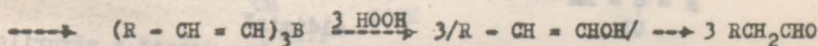
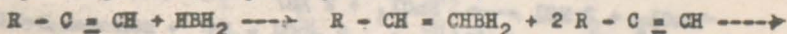
Se poate evita folosirea sărurilor de mercur dacă se adăunează inițial alcoolii, la acetilenă rezultând eteri vinilici care pot hidroliza cu ușurință formând acetaldehida :



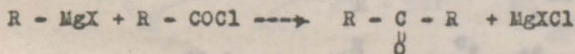
Intotdeauna prin adăugarea apei la o triplă legătură rezultă o cetonă (regula lui Markovnikov):



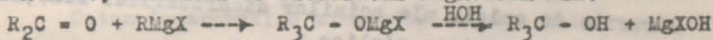
Se poate obține o aldehydă prin acțiunea hidrurii de bor asupra unei triple legături (adiție regioselectivă) :



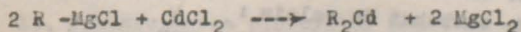
10. Reacția combinațiilor organomagneziene mixte cu cloruri acide.



Cetona formată poate reacționa cu ușurință cu compusul organomagnezian mixt, formându-se alcoolatul magnezian mixt :

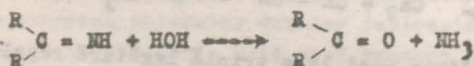
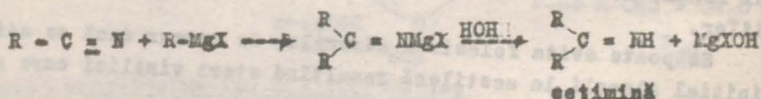
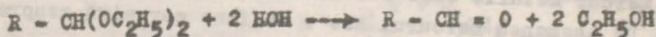
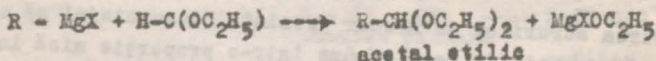
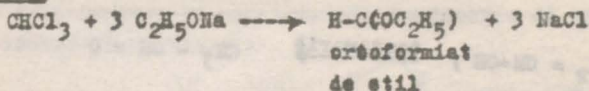


Formarea alcoolilor terțiari se poate evita dacă se adaugă în soluția compusului organomagnezian mixt clorură de cadmiu, fiind se formează compuși organici ai cadmiului, R_2Cd , care sunt mai puțin reactivi și nu reacționează cu compușii carbonilici :

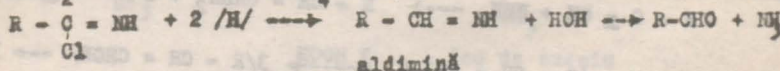
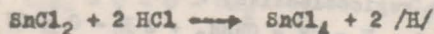
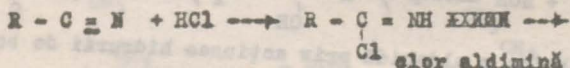


11. Reacția compuşilor organomagnezieni mixti cu ortoformiat

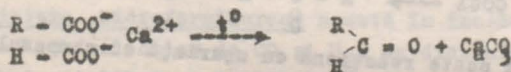
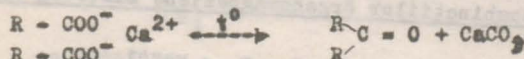
de cu nitrili :



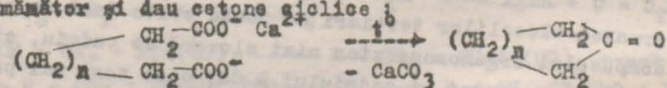
12. Obținerea aldehydelor prin metoda Stephen :



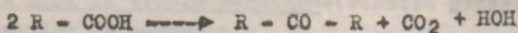
13. Descompunerea termică sau distilarea uscată a sărurilor de calciu ale acizilor carboxilici :



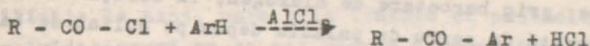
Sărurile de calciu ale acizilor dicarboxilici reacționează în mod asemănător și dau cetone ciclice :



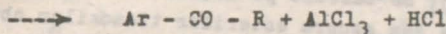
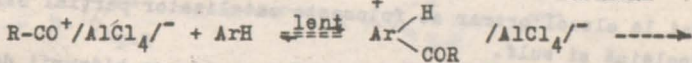
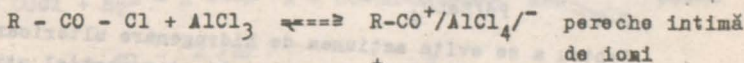
Reacția poate fi condusă și prin trecerea vaporilor de acid peste un catalizator ex. carbonat de calciu :



14. Obținerea cetonelor prin sinteza Friedel-Crafts

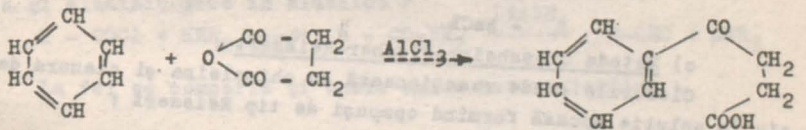


Mecanismul este o reacție de substituție electrofilă în seria aromatică :

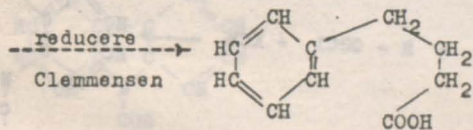


cetonă aromatică

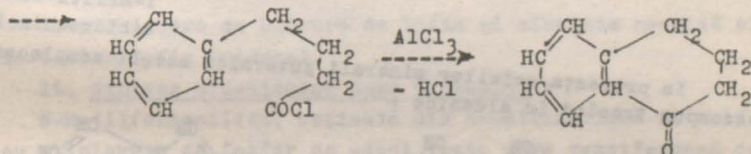
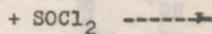
Se pot obține și cetone aromatice biciclice :



acid benzoilpropionic

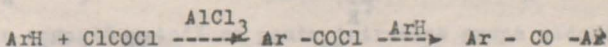


acid fenil- γ -butiric



alfa-tetralona

Cetonele aromatice simetrice se pot obține prin acțiunea fosgenului asupra hidrocarburilor aromatice în prezența clorurii de aluminiu :



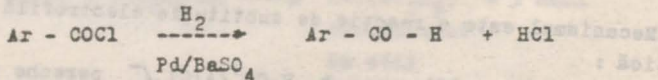
diarilcetonă

15. Transformarea clorurilor acide în aldehide.

Substituția halogenului din halogenurile acide cu hidrogen se poate realiza prin mai multe metode și prezintă interes deosebit pentru sinteza multor aldehide, în special aromatice.

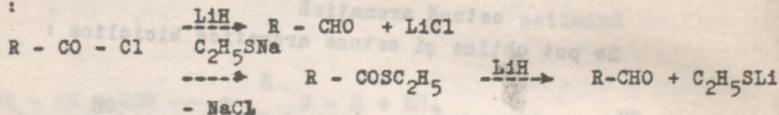
a) Metoda Rosenmund, constă în hidrogenarea catalitică a clo-

rurilor acide, prin barbotare de hidrogen, în soluție de xilen la 130°, în prezență de negru de paladiu depus pe sulfat de bariu :



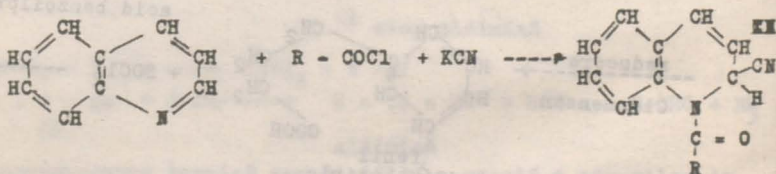
Pentru a se evita acțiunea de hidrogenare ulterioară a aldehidei la alcool primar se folosește catalizator parțial otrăvit cu chinoleină și sulf.

b) Metoda Brandt se bazează pe acțiunea hidrurii de litiu asupra clorurilor acide sau asupra esterilor tioacizilor obținuți din acestea :



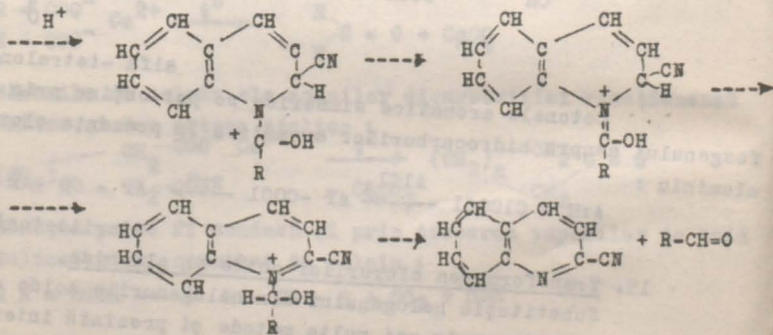
c) Metoda Grossheinz-Fischer-Reissert :

Clorurile acide reacționează cu chinoleina și cianura de potasiu în soluție apoasă formând compuși de tip Reissert :



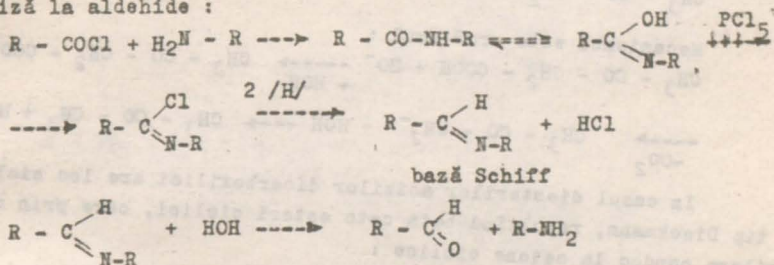
1-acyl,2-cian,1,2-dihidrochinoleină

În prezența acizilor minerali puternici acești complecși se descompun trecând în aldehide :

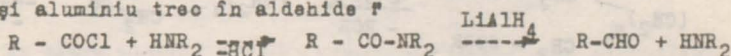


d) Metoda Sohn-Müller

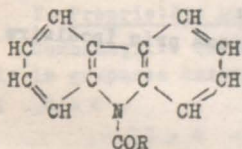
Clorurile acide reacționează cu aminele primare conducând la amide substituite la azot, care prin tratare cu pentaclorură de fosfor trec în imidocloruri ce se pot reduce la baze Schiff- deci prin hidroliză la aldehide :



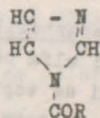
e) Amidele disubtituite la azot, prin reducere cu hidrură de litiu și aluminiu trec în aldehide :



La fel se comportă și unele amide heterociclice :



N-acil carbazol

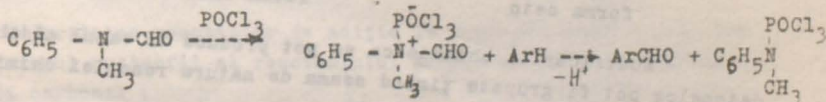


N-acil imidazol

Prin reducere cu hidrură de litiu și aluminiu rezultă aldehide și fie carbazol, fie imidazol.

16. Sinteza aldehidelor după Vilsmeier :

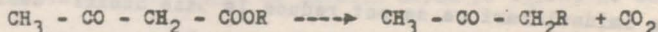
N-Metilformanilida, obținută din N-metilanilină și acid formic, dă cu oxiclorigura de fosfor un aduct ionic care reacționează cu hidrocarburele aromatice mai reactive, transferindu-le o grupă $^+CH=O$:



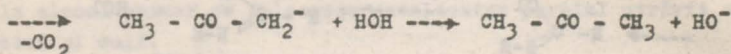
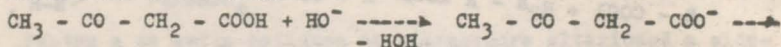
Prin această metodă se poate introduce grupa aldehidică în antracen, piren și acenaften.

17. Decarboxilarea beta-cetoacizilor

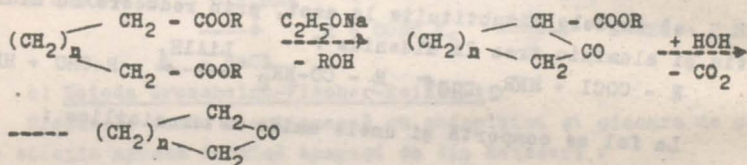
Acizii beta cetonici se descompun relativ ușor prin încălzire, eliminând dioxid de carbon :



Mecanismul este următorul :

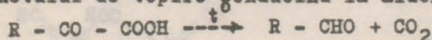


În cazul diesterilor acizilor dicarboxilici are loc ciclizarea de tip Dieckmann, rezultând beta ceto esteri ciclici, care prin decarboxilare conduc la cetone ciclice :



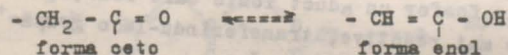
18. Decarboxilarea alfa cetoacizilor :

Acizii alfa carbonilici se decarboxilează prin încălzire deasupra punctului de topire conducând la aldehide :



Proprietăți chimice

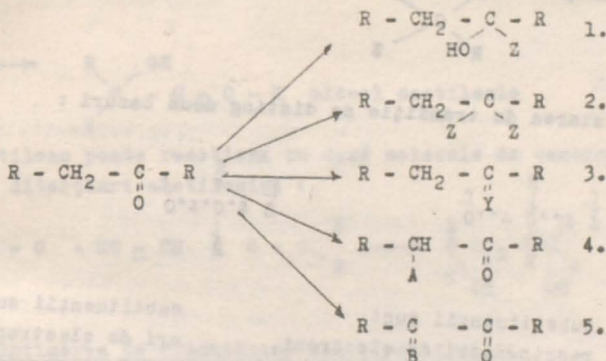
Gruparea carbonil C = O, prezentă în aldehide și cetone, determină proprietățile chimice ale acestor combinații organice. Datorită enolizării se mobilizează atomii de hidrogen din poziția alfa care pot fi substituiți prin alți atomi :



Modificările chimice ce se pot produce în cazul aldehidelor și cetonelor pot fi grupate ținând seama de natura reacției chimice ce are loc :

1. adăugarea la gruparea carbonil a unui reactant ZH (Z = H, I, O, S, N, C) ;
2. substituția atomului de oxigen din carbonil prin doi atomi identici Z (Z = H, I, O, S, N, C) ;
3. substituția atomului de oxigen din carbonil prin alt atom Y (Y = S, N, C) ;
4. substituția unui atom de hidrogen din poziția alfa activată de carbonil, printr-un atom A (A = D, I, O, N, C) ;

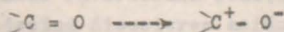
5. substituția a doi atomi de hidrogen din poziția alfa printr-un atom B (B = O, N, C) ;



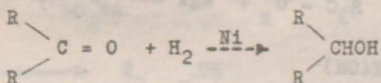
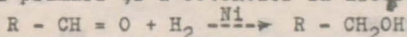
In afara acestor reacții comune aldehydelor și cetonelor, aldehydele au și proprietăți specifice, condiționate în special de prezența grupării formil - CH=O.

I. Proprietăți chimice comune aldehydelor și cetonelor

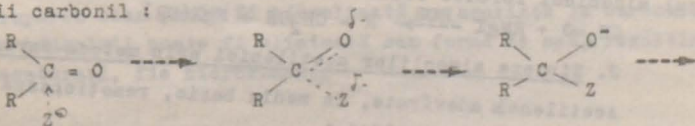
Comparațiile carbonilice sunt caracterizate prin reacțiile de adiție la gruparea carbonil, datorită tendinței de polarizare a grupării $>C=O$:



O serie de reacții de adiție la gruparea carbonil decurg prin mecanism homolitic, ca de exemplu hidrogenarea catalitică a aldehydelor la alcooli primari și a cetonelor la alcooli secundari :



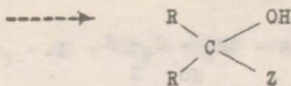
Majoritatea reacțiilor de adiție la gruparea carbonil au loc însă prin atacul nucleofil al reactantului asupra atomului de carbon al grupării carbonil :



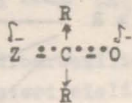
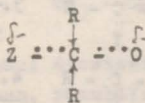
trigonal (sp^2)

Stare de tranziție
începe să devină
tetragonal

tetragonal (sp^3)



In starea de tranziție se disting două cazuri :

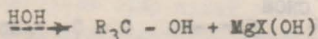
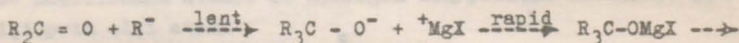
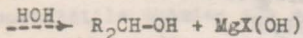
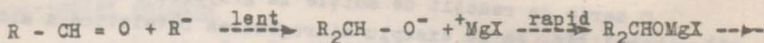
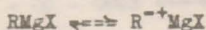


substituenții sunt respingători de electroni, destabilizează starea de tranziție și încetinesc reacțiile de adiție.

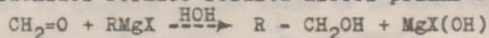
substituenții sunt atrăgători de electroni, stabilizează starea de tranziție și accelerează reacțiile de adiție.

Principalele reacții de adiție la gruparea carbonil sunt următoarele :

1. Reacția cu combinații le organometalice (sinteza alcoolilor prin metoda Grignard)

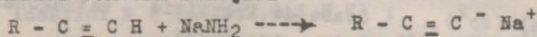


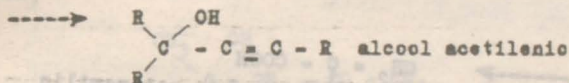
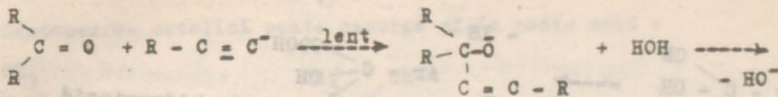
Deci prin acțiunea compuşilor organomagnezieni asupra aldehydilor rezultă alcoolii secundari și asupra cetonelor alcoolii terțiari. In cazul aldehidei formice rezultă alcool primar :



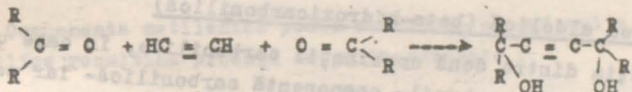
2. Sinteza alcoolilor acetilenici prin metoda Favorschi:

Acetilenele adevărate, în mediu bazic, reacționează cu compuși carbonilici conform reacției :



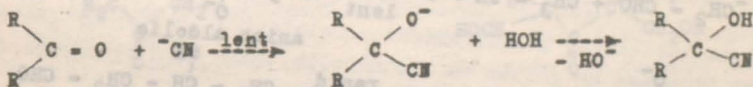
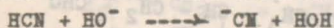


Acetilena poate reacționa cu două molecule de carbonil, conducând la glicoli diterțiar acetilenici :



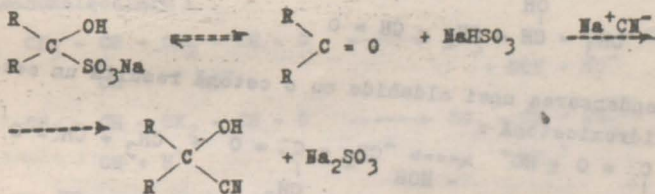
3. Obținerea de cianhidrine sau cianhidroli :

Acidul cianhidric se adăunează la gruparea carbonil a aldehydelor sau cetonelor dând cianhidrine sau cianhidroli :

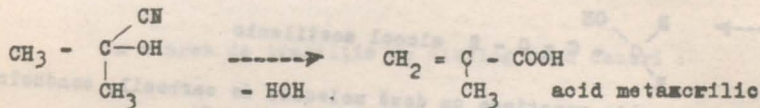
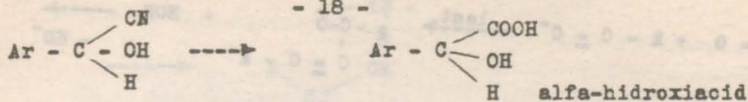


Mediul bazic favorizează reacția pe cînd acizii minerali o defavorizează împiedicînd disocierea acidului cianhidric.

Pentru a evita ătilizarea acidului cianhidric - oampus volatil extrem de toxic- cianhidrinele se prepară prin intermediul combinațiilor bisulfitice :

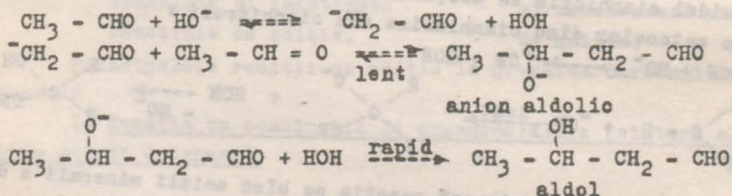


Gruparea cian poate fi hidrolizată cu ușurință la carboxil, iar gruparea hidroxil poate fi eliminată sub formă de apă, rezultînd fie acizi nesaturați, fie hidroxiacizi :

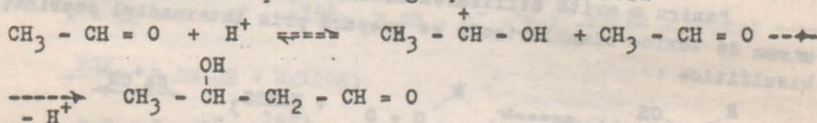


4. Condensarea aldolică (beta-hidroxicarbonilică)

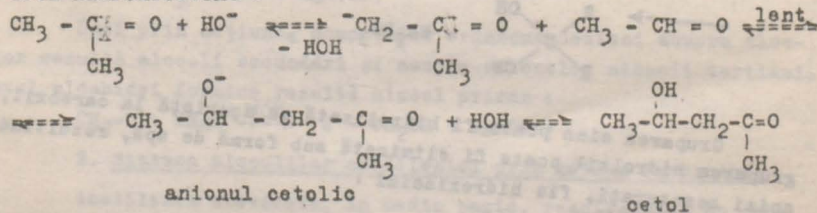
Prin reacția dintre două combinații carbonilice, în care una reacționează prin gruparea carbonil- componentă carbonilică- iar cealaltă prin gruparea alfa-metilenică rezultă un compus beta-hidroxicarbonilic. Prin condensarea a două molecule de aldehydă rezultă un aldol adică o betahidroxialdehidă :



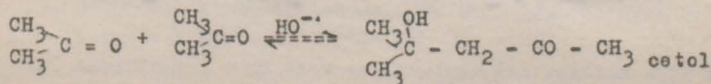
Condensarea aldolică poate decurge și în mediu acid :



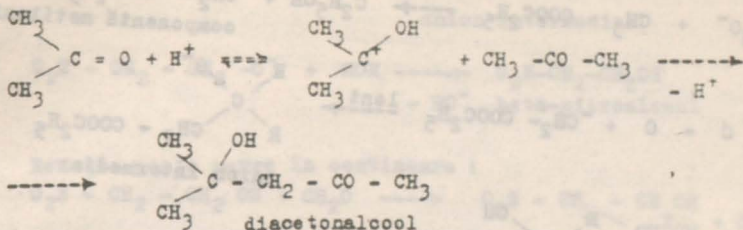
Prin condensarea unei aldehide cu o cetonă rezultă un cetonol, adică o beta-hidroxicetonă :



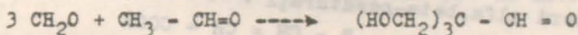
Prin condensarea a două cetone rezultă de asemenea un cetonol :



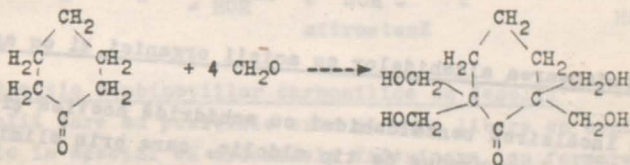
Condensarea cetică poate decurge și în mediu acid :



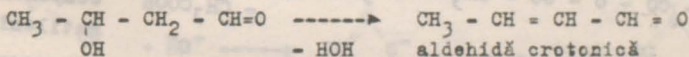
Componenta metilenică poate reacționa cu mai multe componente carbonilice rezultând produși de policondensare :



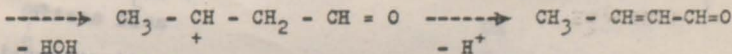
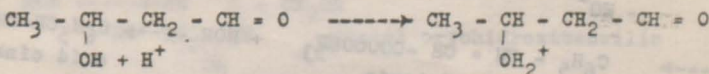
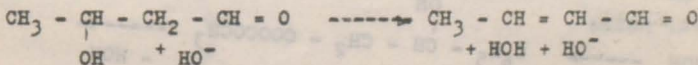
sau



Compuși beta-hidroxicarbonilici pot elimina apă în mediu acid sau basic, conducând la produși alfa-beta-nesaturați :

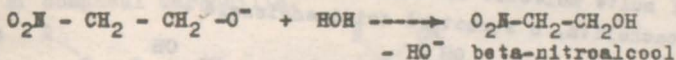
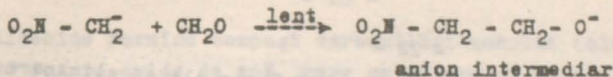


În mediu basic eliminarea este bimoleculară, iar în mediu acid este monomoleculară :

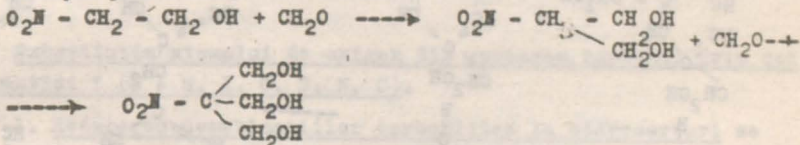


5. Condensarea combinațiilor carbonilice cu esterii :

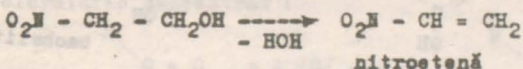
Esterii acizilor carboxilici, care conțin în poziția alfa atomi de hidrogen activi ca urmare a hiperconjugării sigma-pi, reacționează cu combinațiile carbonilice în prezența alcoolatilor alcalini după următorul mecanism :



Reacția poate merge în continuare :

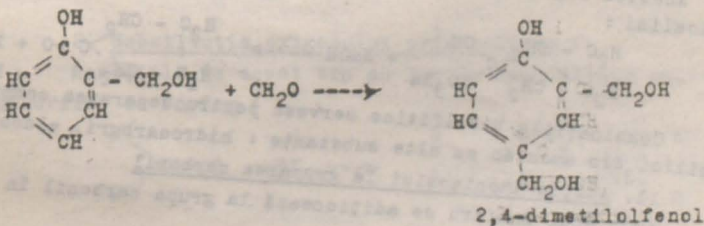
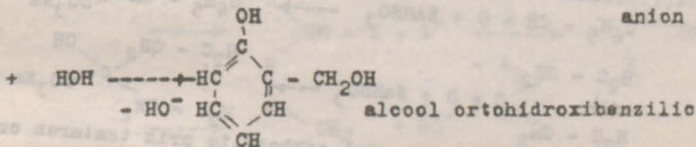
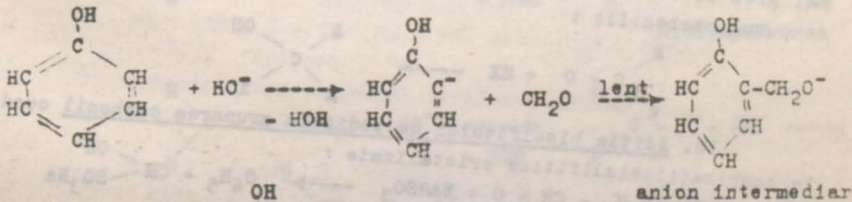


Nitroalcoolii prin deshidratare pot da nitroderivați nesaturați :

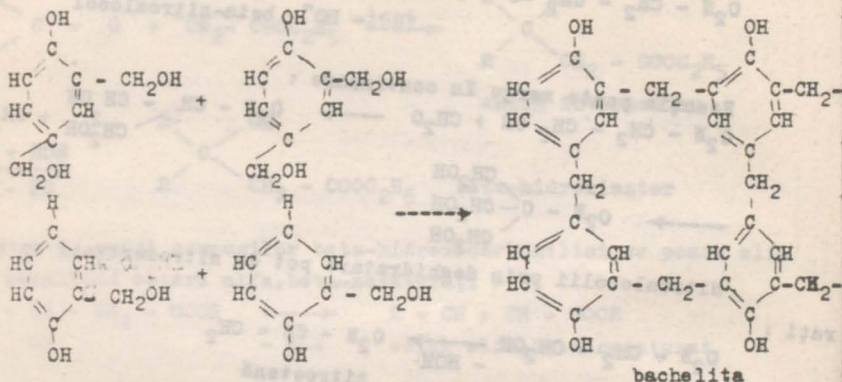


8. Reacția combinațiilor carbonilice cu fenolii

Fenolii care au pozițiile orto și para libere se condensează în mediu bazic în special cu aldehydele inferioare, cu formare de alcooli fenolici. Aceștia în continuare conduc la bachelită :

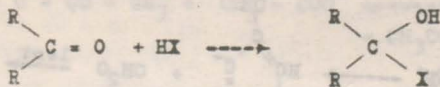


Mai multe molecule se condensează între ele cu eliminare de apă rezultînd bachelita, o structură tridimensională :

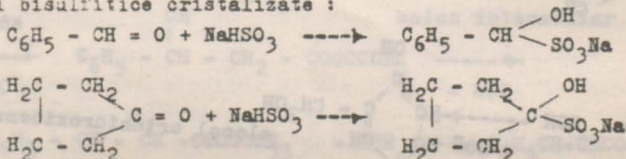


9. Adiția hidracizilor la gruparea carbonil

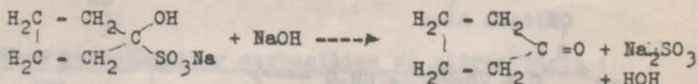
Hidracizii se adionează la compușii carbonilici cu formarea de 1,1-halohidrine. De obicei adiția se face mai ușor la aldehide și mai greu la cetone. Compușii rezultați sunt instabili, cu apa regenerînd compusul carbonilic :



10. Adiția bisulfitei de sodiu la gruparea carbonil conduce la combinații bisulfitice cristalizate :



Acestea regenerează compusul carbonilic prin tratarea cu hidroxizi alcalini :

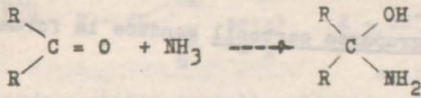


Combinațiile bisulfitice servesc pentru separarea compușilor carbonilici din amestec cu alte substanțe : hidrocarburi, alcooli etc.

11. Adiția amoniacului la gruparea carbonil

Amoniacul anhidru se adionează la grupa carbonil în special

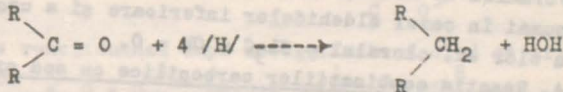
din aldehide formînd compuși carbonilici-amoniac (aldehide amoniac) substanțe foarte avide de apă, care se descompun punînd în libertate amoniac și compusul carbonilic.



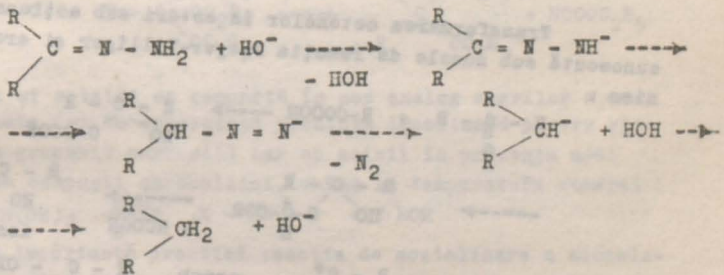
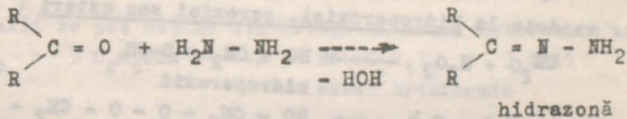
Substituția atomului de oxigen din gruparea carbonil prin doi atomi identici Z (Z = H, X, O, S, N, C).

1. Reducerea combinațiilor carbonilice la hidrocarburi se poate face prin :

a) reducere Clemmensen cu hidrogen obținut din amalgam de zinc și acid clorhidric concentrat :

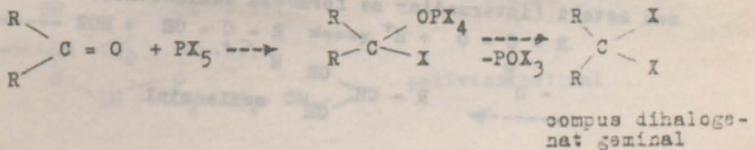


b) reducerea Kijner-Wolff cu hidrazină în mediu alcalin :



2. Substituția oxigenului prin halogen :

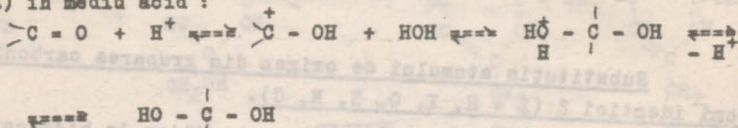
Reacțiile de acest tip au loc în special sub acțiunea penta-halogenurilor de fosfor :



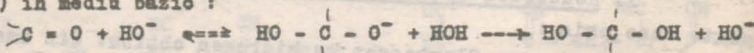
Se pot aplica în special în cazul compușilor carbonilici aromatici deoarece compușii alifatici în mediu puternic acid se rezinifică prin reacții de crotonizare.

3. Adiția apei la gruparea carbonil conduce la formarea de hidrați :

a) în mediu acid :



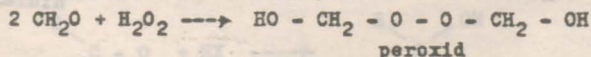
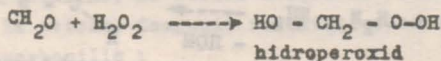
b) în mediu bazic :



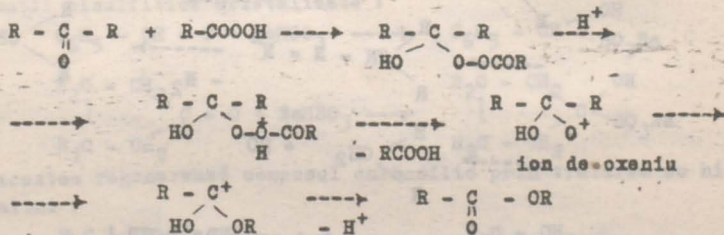
Formarea de hidrați ai combinațiilor carbonilice are loc cu ușurință numai în cazul aldehidelor inferioare și a unor aldehide substituie cu clor ex. cloralul $\sim Cl_2C-CH=O$.

4. Reacția combinațiilor carbonilice cu apa oxigenată

Apa oxigenată poate reacționa cu combinațiile carbonilice și poate conduce la hidroperoxizi, peroxizi sau esteri :

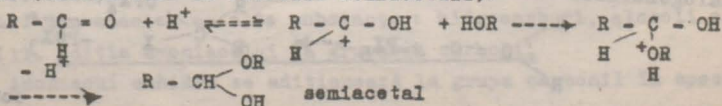


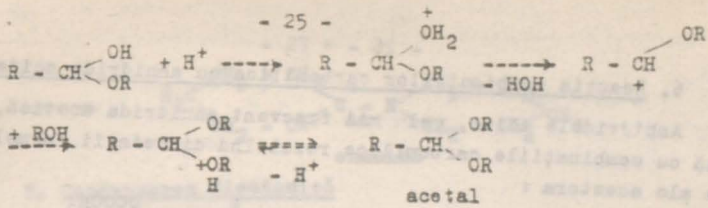
Transformarea cetonelor în esteri sub acțiunea peroxizilor este cunoscută sub numele de reacția Baeyer-Villiger și are următorul mecanism :



5. Reacția de acetalizare (cetalizare)

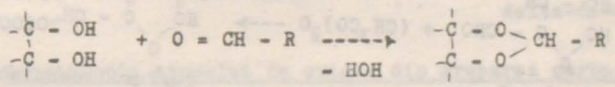
Alcoolii se adăunează la gruparea carbonil formînd acetali sau cetalii (intermediar se formează semiacetali):



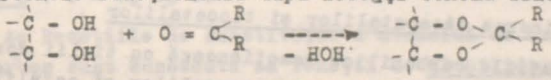


Pentru a obține acetali, aldehida este dizolvată într-un exces de alcool anhidru la care se adaugă o mică cantitate de acid clorhidric anhidru. In cazul acetalilor proveniți de la alcoolul etilic se antrenează cu benzen amestecul azeotrop ternar apă, benzen, alcool etilic care distilă la 64,9°.

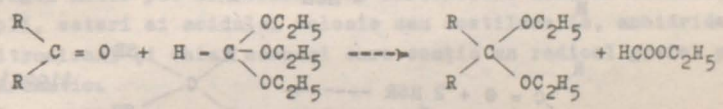
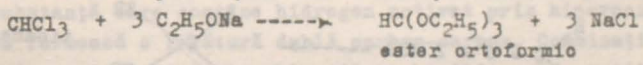
Aldehidele reacționează cu deosebită ușurință cu alfa-cis-dioli formînd acetali ciclici :



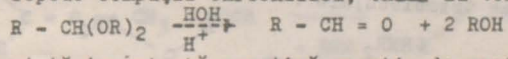
Cetonele reacționează după aceeași schemă dînd cetalii ciclici:



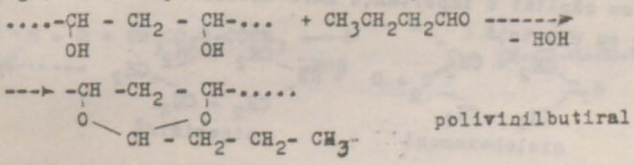
Etilcetalii se pot obține din cetone și ester ortoformic :



Acetalii și cetalii se comportă în mod analog eterilor : sunt stabili față de baze (și în consecință prezintă importanță pentru blocarea temporară a grupării carbonil) iar cu acizii în prezența apei regenerează repede compuși carbonilici, chiar la temperatura camerei :

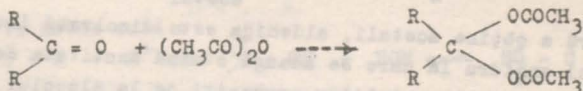


Prezintă importanță practică reacția de acetalizare a alcoolului polivinilic cu aldehida butirică, deoarece polivinilbutiralul este un material transparent folosit pentru lipirea a două plăci de geam, obținîndu-se geamul de tip "securit" folosit pentru automobile :

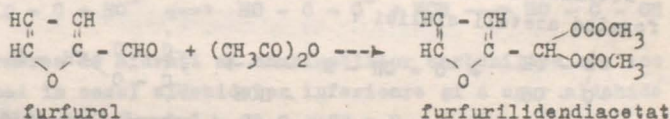


6. Reacția combinațiilor carbonilice cu anhidride acide

Anhidridele acide, cel mai frecvent anhidrida acetică, reacționează cu combinațiile carbonilice rezultând diacetații formelor hidratate ale acestora :

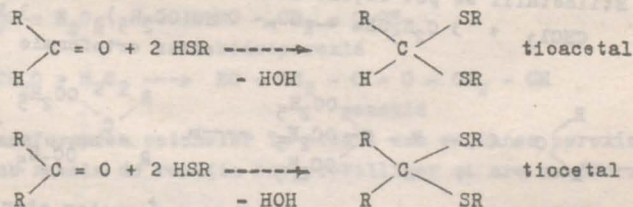


Reacția servește la protejarea grupei carbonil pentru realizarea unor etape în diverse sinteze, ca de exemplu protejarea grupării formil în furfurol :



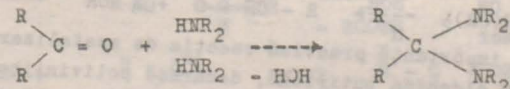
7. Obținerea tioacetalilor și tiocetalilor

Combinațiile carbonilice reacționează cu tiolii spre a forma tioacetalii sau tiocetalii, în mod analog acetalilor și cetalilor :

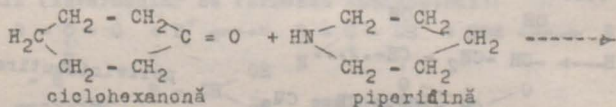


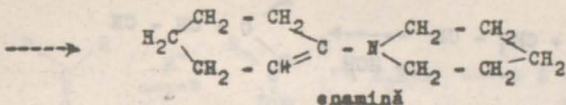
8. Condensarea combinațiilor carbonilice cu aminele secundare

Aldehidele și cetonele se condensează cu aminele secundare conform unei scheme trimoleculare :



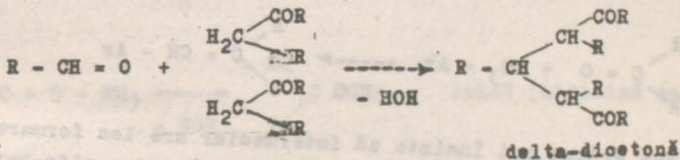
În unele cazuri rezultă enamine, combinații care în ultima vreme au căpătat o importanță mare datorită unor reacții de adiție care decurg cu ușurință :





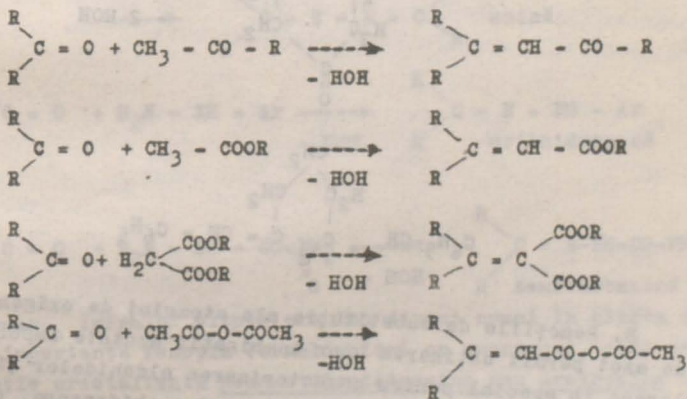
9. Condensarea dieetonică

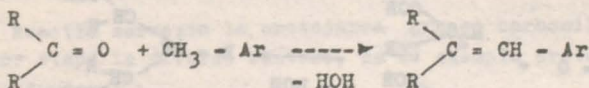
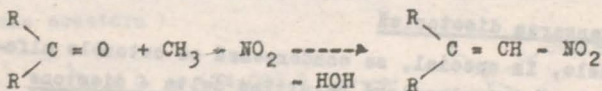
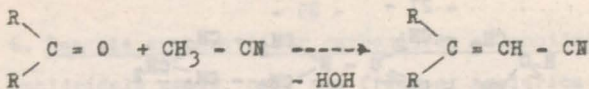
Aldehidele, în special, se condensează cu cetonile alfa-metilenice după o schemă trimoleculară rezultând delta - dieetone :



Substituția atomului de oxigen din gruparea carbonil printr-un atom Y (Y = C, N, S)

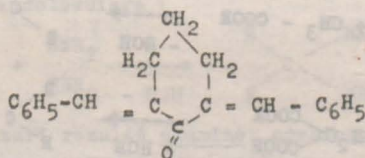
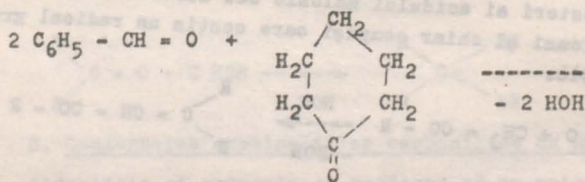
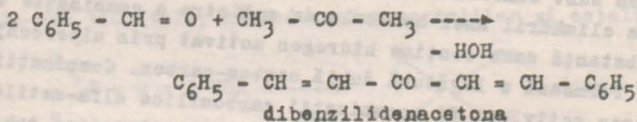
Aș Reacțiile de substituție a atomului de oxigen printr-un atom de carbon sunt cunoscute ca reacții de alchilidenare sau crotonizare. În urma eliminării unei molecule de apă între o combinație carbonilică și o substanță care conține hidrogen activat prin hiperconjugări sigma-pi, se formează o legătură dublă carbon-carbon. Combinațiile care conțin hidrogen activ pot fi : combinații carbonilice alfa-metilenice, esteri simpli, esteri ai acidului malonic sau acetalacetic, anhidride, nitrili, nitroalcani și chiar compuși care conțin un radical greșat pe un nucleu aromatic:





S-a arătat mai înainte că intermediar are loc formarea unui aldol, care apoi elimină apă pentru a forma un sistem alfa-beta nesaturat denumit crotonic.

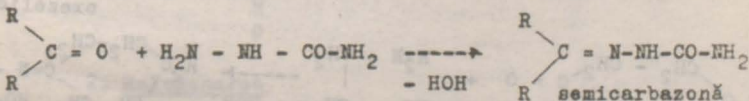
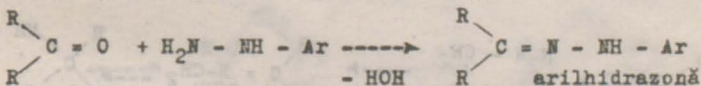
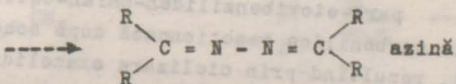
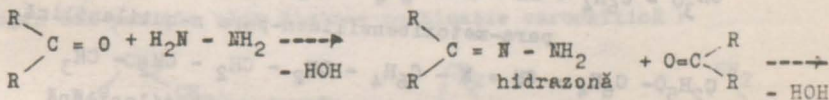
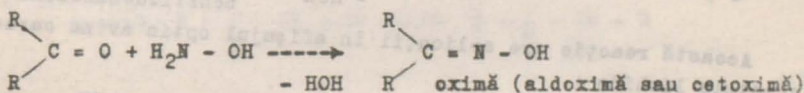
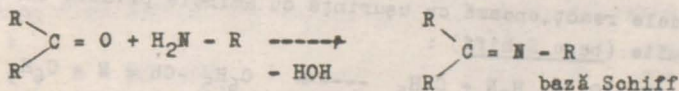
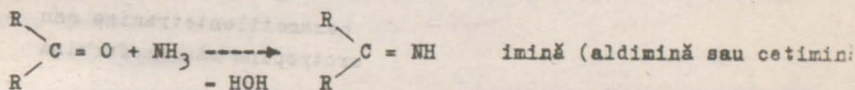
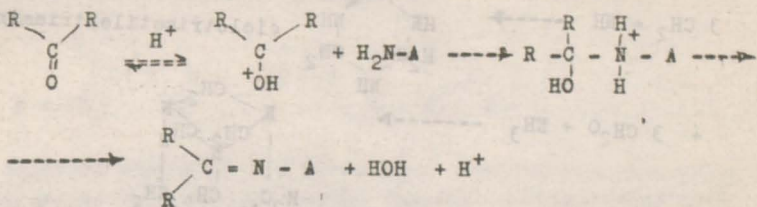
Cînd componenta metilenică conține hidrogen activ în pozițiile alfa și alfa' se pot obține cetone dietilenice, ca de exemplu dibenziliden acetona sau dibenzilidenciclohexanona :



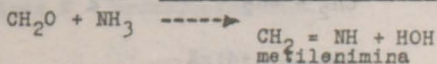
B. Reacțiile de substituție ale atomului de oxigen printr-un atom de azot permit obținerea unor combinații azotate importante care se folosesc în special pentru caracterizarea alchidelor și cetonelor: imine, imine substituie (baze Schiff), oxime, hidrazone,azine, aril hidrazone, semicarbazone :

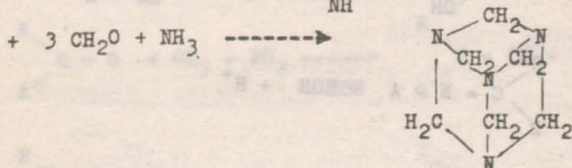
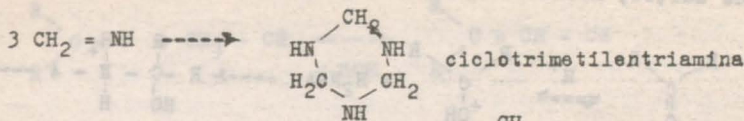
Toate aceste reacții au loc astfel : baza liberă $H_2N - A$

exercită un atac nucleofil asupra grupării carbonil protonate rezultând cationul de adiție, neizolabil, care elimină apă și un proton, conform schemei :



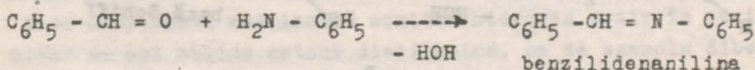
Formarea iminelor simple are loc direct numai în câteva cazuri. Prezintă importanță reacția formaldehidei cu amoniacul, când se formează o combinație cristalizată hexametilentetramina sau urotropina :



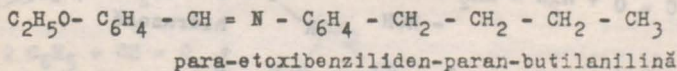
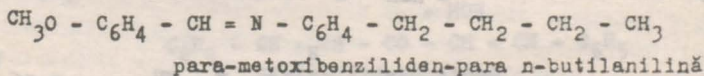


hexametilentetramina sau urotropina sau uroformina

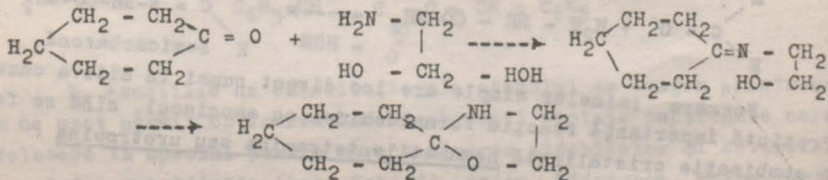
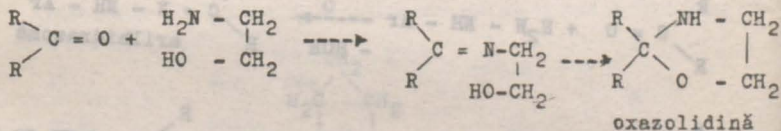
Aldehidele reacționează cu ușurință cu aminele primare formînd imine substituie (baze Schiff) :



Această reacție are aplicații în afișajul optic avînd caracter de cristale lichide :

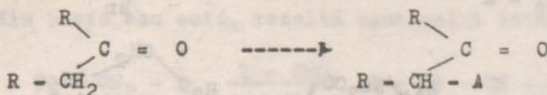


Combi-națiile carbonilice reacționează după schema iminică și cu beta-aminoalcoolii, rezultînd prin ciclizare oxazolidine sau spirooxazolidine :



spirooxazolidină

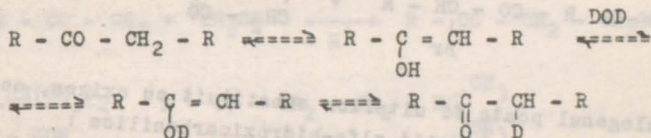
Reacții de substituție a unui atom de hidrogen din poziția alfa printr-un atom A (A = D, X, O, N, C)



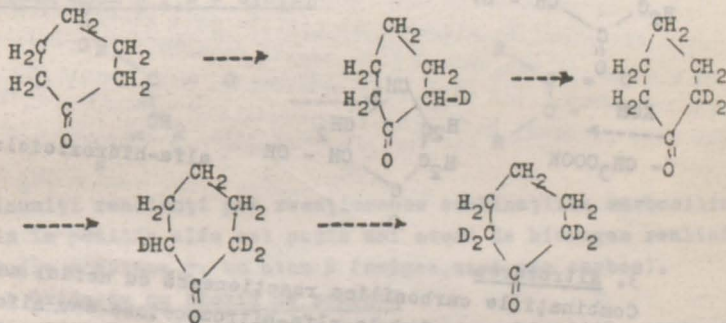
Datorită enolizării, combinațiile carbonilice prezintă atomi de hidrogen activi în pozițiile vecine grupării carbonil (pozițiile alfa). Atomii de hidrogen din pozițiile alfa pot fi substituiți cu atomi de deuteriu, halogen, azot sau carbon.

1. Deuterarea

Substituția hidrogenului cu deuteriu are loc prin tratarea combinațiilor carbonilice cu apă grea în mediu slab bazic sau slab acid :

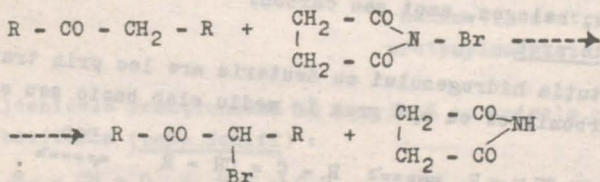
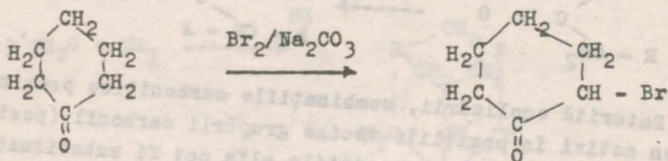
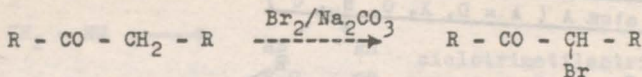


Pe această bază se pot substitui cu deuteriu toți atomii de hidrogen din poziția alfa dintr-o combinație carbonilică :

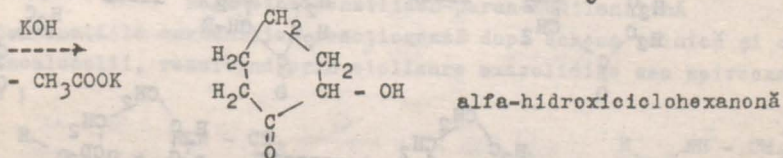
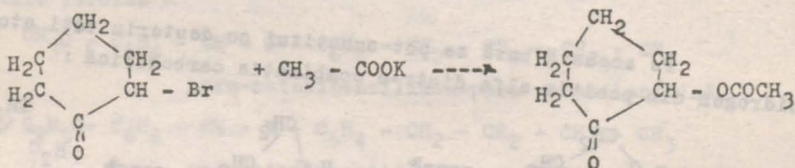


2. Halogenarea

Atomii de hidrogen din pozițiile alfa a combinațiilor carbonilice pot fi substituiți prin atomi de halogen fie prin acțiunea directă a halogenilor în mediu bazic asupra compușilor carbonilici, fie sub acțiunea N - bromsuccinimidei :

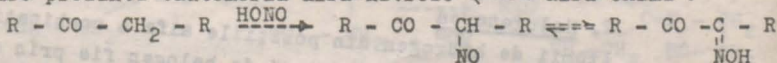


Halogenul poate fi ulterior substituit cu oxigen, ceea ce permite obținerea de combinații alfa-hidroxicarbonilice :

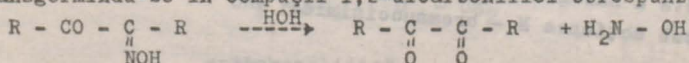


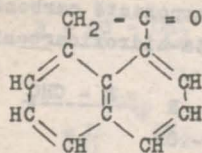
3. Nitrozarea

Combinațiile carbonilice reacționează cu acidul azotos sau cu nitriții de alchil, conducând la alfa-nitrozocetone sau alfa-nitrozaldehide, care prezintă tautomeria alfa-nitrozoză \rightleftharpoons alfa-oximă :

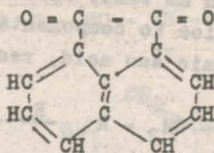


Monoximele compușilor dicarbonilici se pot hidroliza cu ușurință, transformându-se în compuși 1,2-dicarbonilici corespunzători :





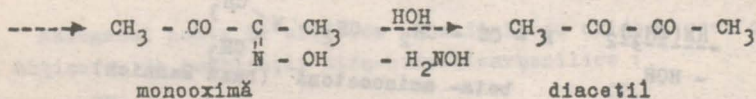
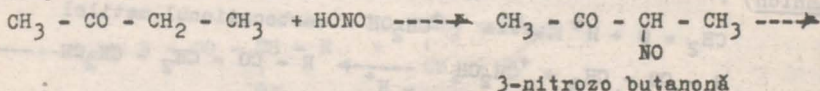
acenaftenona



acenaftendiona

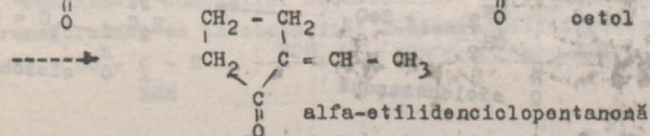
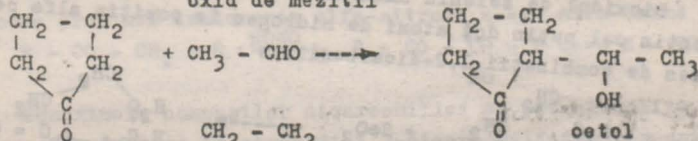
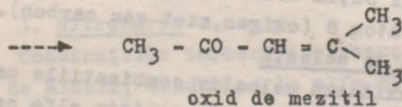
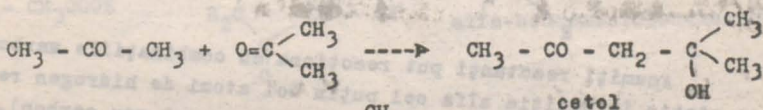
2. Acțiunea acidului azotos asupra combinațiilor carbonilice

Acidul azotos reacționează cu compușii carbonilici formînd inițial un nitrozoderivat în poziția alfa care se izomerizează în monoxima compusului dicarbonilic:

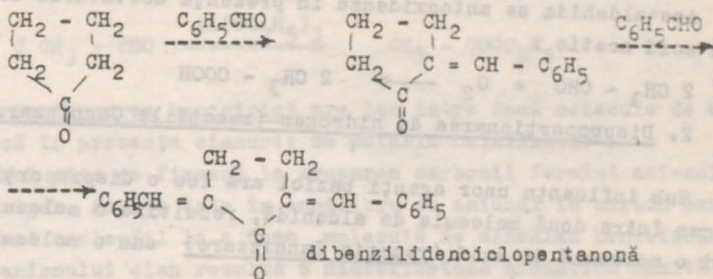


3. Condensarea crotonică

Prin condensarea unei combinații carbonilice care conține cel puțin doi atomi de hidrogen în poziția alfa (componentă metilenică) cu o aldehydă sau cetonă (componentă carbonilică) se formează o combinație carbonilică alfa,beta-nesaturată, prin intermediul unui produs de condensare beta-hidroxicarbonilic :



Pot rezulta cu ușurință și derivați alfa, alfa' - disubstituiți



II. Proprietăți chimice specifice aldehydelor

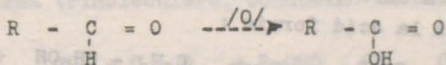
Aldehydele sunt caracterizate printr-o serie de reacții specifice, condiționate de prezența grupei formil - C = O : oxidarea la acizi, disproporționarea de hidrogen, condensarea benzoinică, condensarea cu dimedonă și polimerizarea :

1. Oxidarea aldehydelor la acizi

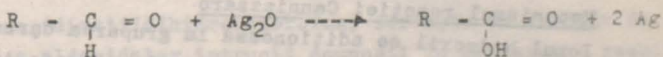
Aldehydele se oxidează la acizi organici atât prin oxidare cu agenți chimici cât și prin autooxidare cu oxigen molecular din atmosferă :

a) oxidarea cu agenți chimici

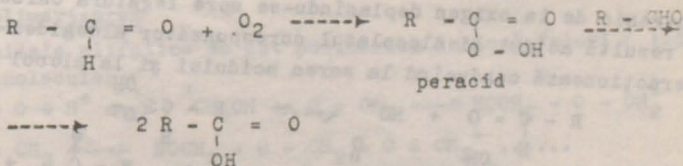
Acidul cromic, permanganatul de potasiu, acidul azotic, sărurile metalelor grele oxidează aldehydele la acizi :



De asemenea aldehydele reduc soluția amoniacală de azotat de argint :

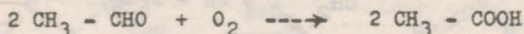


b) oxidarea cu oxigen (autooxidarea) are loc prin intermediu peracizilor :



Aldehydele aromatice se autooxidează la aer sub influența luminii transformându-se parțial în acizii respectivi.

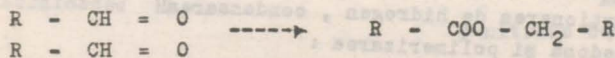
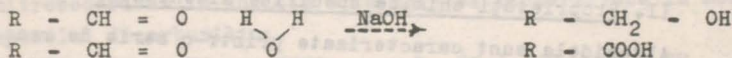
Acetaldehida se autooxidează în prezența acetatului de cobalt rezultând acid acetic :



2. Disproporționarea de hidrogen (reacțiile Cannizzaro și

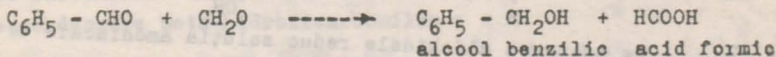
Tiscenko

Sub influența unor agenți bazici are loc o disproporționare de hidrogen între două molecule de aldehydă, rezultând o moleculă de alcool și o moleculă de acid (reacția Cannizzaro) sau o moleculă de ester (reacția Tiscenko) :



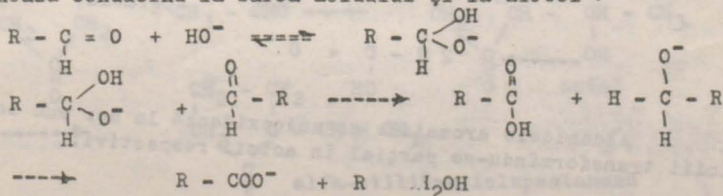
Reacția Cannizzaro este dată de toate aldehydele aromatice și heterociclice. Dintre aldehydele alifatice reacționează numai cele care au gruparea formil legată de un atom de carbon terțiar. Celelalte aldehyde alifatice suferă sub influența soluției de NaOH concentrat, condensări cu formare de rășini macromoleculare.

Reacția Cannizzaro se poate realiza și între o aldehydă aromatică și formaldehidă în care caz aldehyda aromatică se reduce iar formaldehida se oxidează la acid formic :



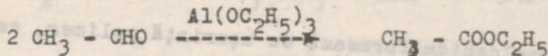
Mecanismul reacției Cannizzaro

Ionul hidroxil se adăunează la gruparea carbonil într-o reacție rapidă de echilibru formând un anion la oxigen. Acesta reacționează cu o moleculă de aldehydă, cedându-i un ion de hidrură, dubletul electronic de la oxigen deplasându-se spre legătura carbon-oxigen. Astfel rezultă acidul și alcoolatul corespunzător aldehydei inițiale, care interacționează conducând la sarea acidului și la alcool :



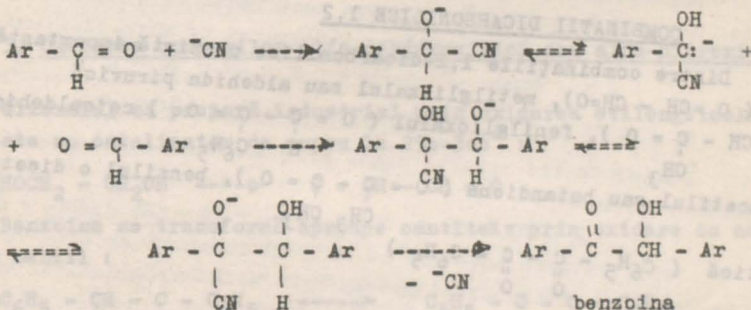
Reacția Tiscenko se aplică aldehydelor alifatice, care

sub influența etilatului de aluminiu, drept catalizator, se transformă în esteri :



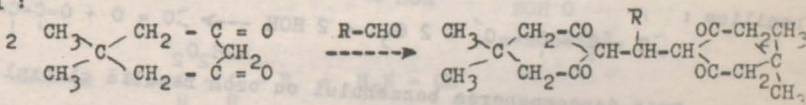
3. Condensarea benzoică are loc între două molecule de aldehydă benzoică în prezența cianurii de potasiu catalizator :

Ionul cian se fixează la gruparea carbonil formînd anionul de adiție la oxigen. Acesta este în echilibru cu anionul la carbon care se adăunează nucleofil la a doua moleculă de aldehydă benzoică. Prin eliminarea anionului cian rezultă o hidroxietonă aromatică numită benzoină :



4. Condensarea cu dimedona

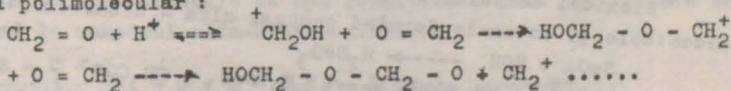
Aldehidele, în special cele alifaticе, se condensează cu dimedona după o schemă trimoleculară, conducînd la compuși tetracarbonilici didiclici :



Dimedona (dimetildihidrorezorcina) servește ca reactiv de dozare gravimetrică a aldehydelor întrucît compușii de condensare rezultați au solubilitate mică în mediul de reacție.

5. Polimerizarea

Aldehidele alifaticе se pot polimeriza în două feluri : trimolecular și polimolecular :

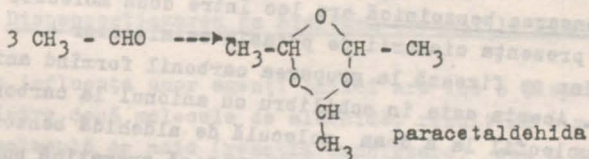


Carbocatioul format se poate neutraliza cu diverși anioni :

- cu HO^- rezultă alfa-poliioximetilen
- cu CH_3O^- rezultă beta-poliioximetilen
- cu OSO_3H^- rezultă gama-poliioximetilen

Polioximetilena este o pulbere albă cu p.t. 175°C și se numește paraformaldehidă.

În timp ce formaldehida formează cu ușurință polimer, celelalte aldehide alifaticе fărmează mai ușor trimeri :



COMBINATII DICARBONILICE 1,2

Dintre combinațiile 1,2-dicarbonilice prezintă importanță glicoxalul (O = CH - CH = O), metilglicoxalul sau aldehida piruvică

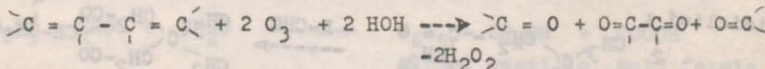
(O = CH - C(=O) - CH₃), fenilglicoxalul (O = C(=O) - C(=O) - H) cetoaldehide

și diacetilul sau butandiona (O = C(=O) - C(=O) - CH₃), benzilul o dieetonă aromatică (C₆H₅ - C(=O) - C(=O) - C₆H₅)

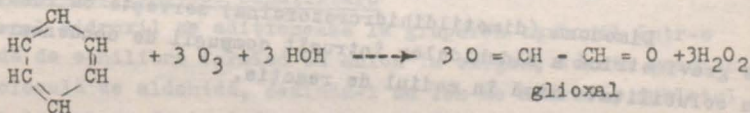
Metode de preparare

1. Ozonoliza compușilor dietilenici conjugați

Sistemele dietilenice conjugate, prin ozonoliză, se transformă într-un amestec de substanțe din care se pot izola combinații dicarbonilice :

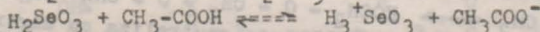
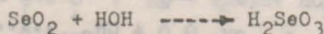


Prin descompunerea benzenului cu ozon rezultă glicoxal :

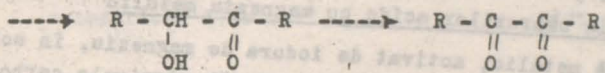
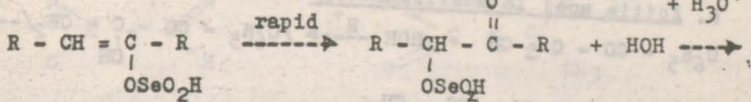
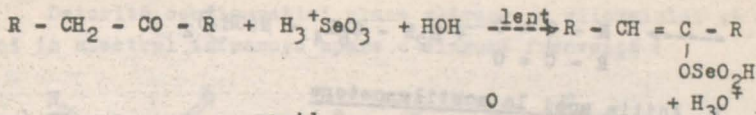


2. Oxidarea cu bioxid de seleniu a compușilor monocarbonilici

Bioxidul de seleniu în mediu apos de acid acetic reacționează cu aldehidele și cetonenele formând compuși alfa - dicarbonilici :

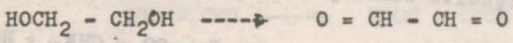


Etapă determinantă de viteză este formarea esterului enolic al acidului selenios, care exercită o acțiune oxidantă asupra legăturii duble carbon-carbon enolice după care se descompune generând compusul dicarbonilic, seleniu și apă :

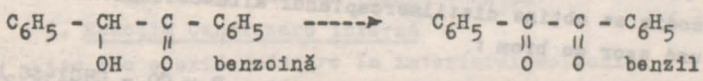


3. Oxidarea compușilor alfa-dihidroxicilici sau alfa-hidroxicarbonilici

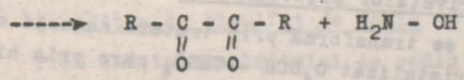
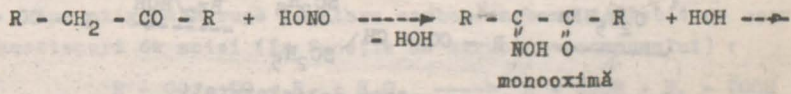
Glioxalul se prepară industrial prin oxidarea etilenglicolului cu aer peste un catalizator de cupru la 250-300° :



Benzoina se transformă aproape cantitativ prin oxidare cu acid azotic în benzil :

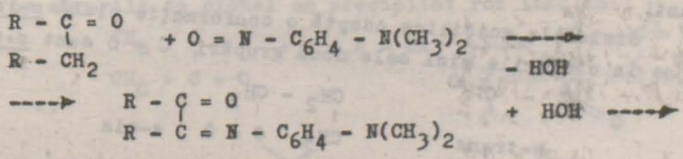


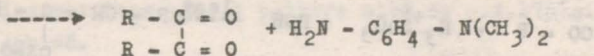
4. Reacția compușilor carbonilici cu acidul azotos



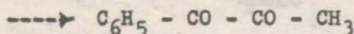
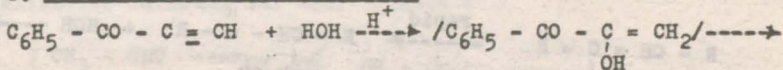
5. Condensarea compușilor monocarbonilici cu para-nitrozodimetilanilina

Compuși monocarbonilici, care conțin în poziția alfa cel puțin doi atomi de hidrogen, reacționează cu para-nitrozodimetilanilina prin eliminarea unei molecule de apă rezultând o bază Schiff care se hidrolizează la compusul alfa-dicarbonilic :



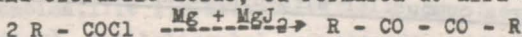


6. Aditia apei la acetilencetone



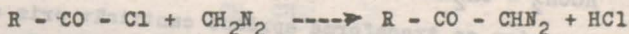
7. Reacția clorurilor acide cu magneziu metalic

Magneziul metalic, activat de iodura de magneziu, în soluție de eter anhidru favorizează formarea unei legături simple carbon-carbon dehalogenând clorurile acide, cu formarea de alfa-dicetone :

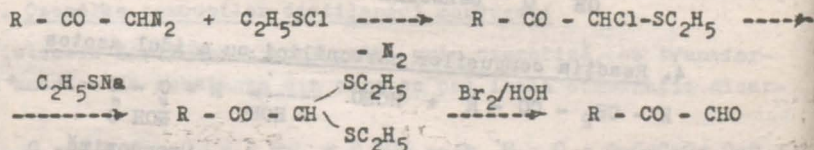


8. Transformarea diazocetonei în cetoaldehidă

Diazocetonele rezultă comod prin acțiunea diazometanului asupra clorurilor acide :



Prin tratarea acestora cu etilsulfură și apoi cu etiltiocianat de sodiu se obține dietilmercaptanul alfa-cetoaldehidei care se descompune ușor cu brom :



9. Hidroliza derivaților policlorurați

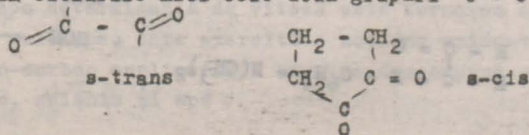
Tetracloretanul se transformă prin tratare cu acid sulfuric fumant într-un sulfat cristalizat $\text{O}_4\text{SCH} - \text{CHSO}_4$ care prin hidroliză conduce la glioxal $\text{OCH} - \text{CHO}$.

Proprietăți fizice

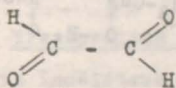
Glioxalul este un lichid galben care dă vapori galbeni-verzi cu flacără violetă.

Alfa-dicetonele sunt, de asemenea, lichide galbene cu miros penetrant.

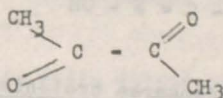
Sistemele aciclice adoptă o conformație plană s-trans în timp ce în ciclurile mici cele două grupări $\text{C} = \text{O}$ sunt s-cis



Datorită configurației plane s-trans a glioxalului și diacetilului în spectrul infraroșu apare o singură frecvență :



vibrația de valență
asimetrică 1730 cm^{-1}



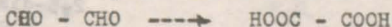
vibrația de valență asimetrică
 1725 cm^{-1}

Proprietăți chimice

Combinările alfa-dicarbonilice dau toate reacțiile specifice monoaldehidelor și monocetonelor.

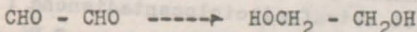
1. Oxidarea

Prin oxidarea glioxalului rezultă acid oxalic :



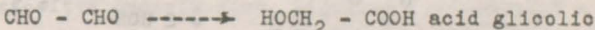
2. Reducerea

Prin reducerea glioxalului rezultă etilenglicol :



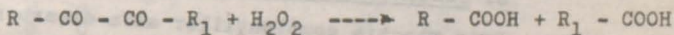
3. Reacția Cannizzaro internă

Are loc o oxidoreducere în interiorul moleculei :



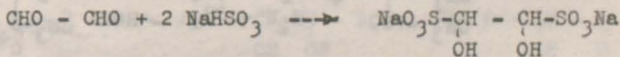
4. Oxidarea cu apă oxigenată

Apa oxigenată rupe legătura carbon-carbon, deosebit de ușor formând amestecuri de acizi (în funcție de structura compusului) :



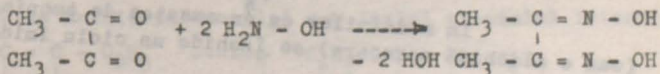
5. Adiția de bisulfid de sodiu

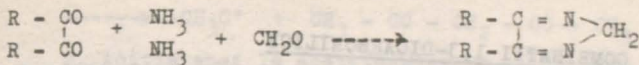
Prin adiția bisulfidului de sodiu rezultă combinații cristalizate bisulfidice :



6. Formarea oximelor

Din reacția diacetilului cu hidroxilamina rezultă diacetil dioxima sau dimetilglioxima denumită și reactivul lui Ciugaev care formează cu sărurile de nichel un precipitat roz insolubil :

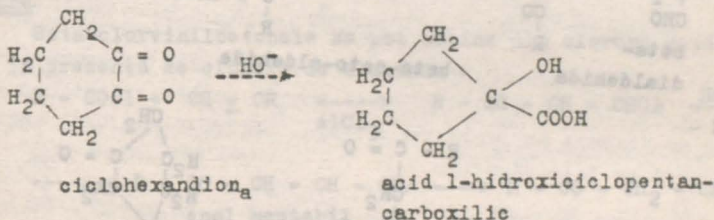
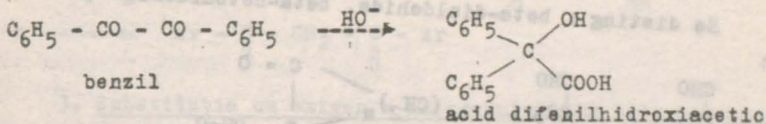




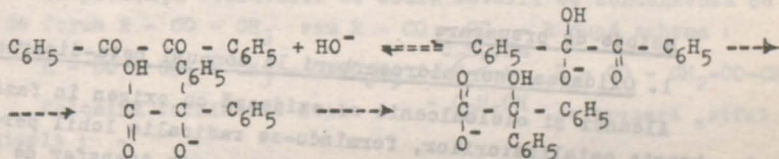
dialohil imidazol

9. Transpoziția benzilică

Prin încălzirea cu hidroxid de sodiu diluat, alfa-dicetonele trec cantitativ printr-o transpoziție benzilică în alfa-hidroxiacid :

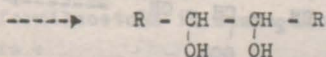
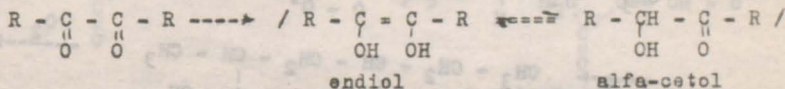


Mecanismul acestei reacții implică aditia reversibilă a ionului hidroxil la una din grupările carbonil și formarea unui anion, în care are loc transpoziția propriu zisă, migrarea ireversibilă a grupei fenil :

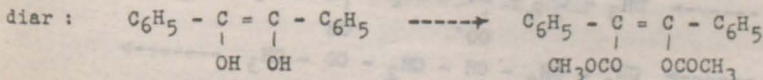


10. Reducerea combinațiilor alfa-dicarbonică

Se poate face în trepte :

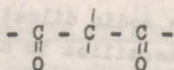


În mediu de anhidridă acetică s-a izolat en-diolul intermediar :

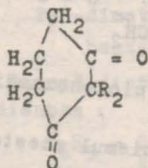
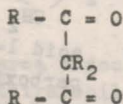
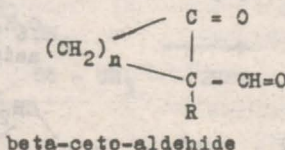
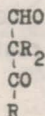
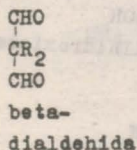


COMBINATII 1,3-DICARBONILICE

Combinatiile 1,3-dicarbonilice sau beta-dicarbonilice sunt caracterizate prin prezența a două grupări carbonil separate printr-un atom de carbon :



Se disting : beta-dialdehide, beta-cetoaldehide și beta-dicetone :

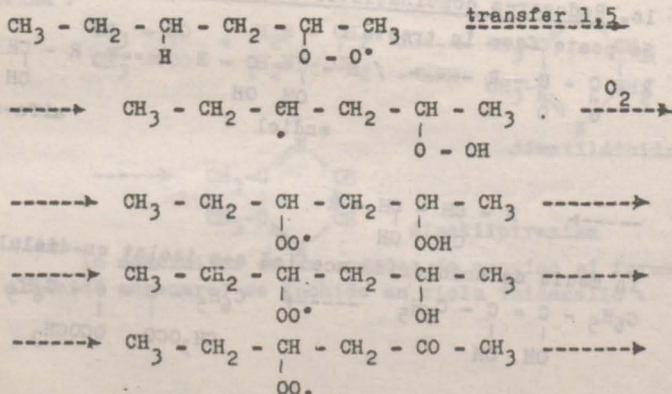


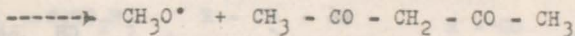
beta-dicetone

Metode de preparare

1. Oxidarea unor hidrocarburi la compuși beta-dicarbonilici

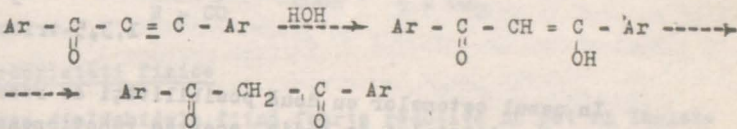
Alcanii și cicloalcanii se oxidează cu oxigen în fază gazoasă, în absența catalizatorilor, formându-se radicalii lchil peroxidici care probabil se descompun cu izomerizare prin transfer de hidrogen 1,5 :





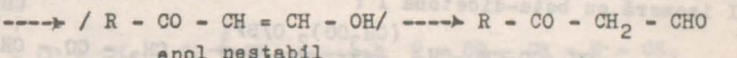
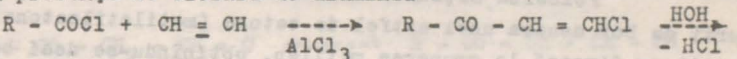
2. Adiția apei la acetilen-cetone

Anumite acetilen-cetone aditionează o moleculă de apă spre a forma combinații beta-dicarbonilice (atomul de oxigen se leagă la atomul de carbon cel mai îndepărtat de gruparea carbonil):



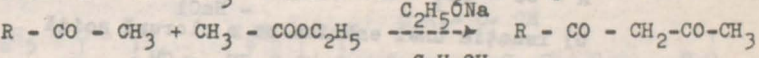
3. Substituția cu oxigen a halogenului din beta-halogeno-vinil cetone

Beta-clorvinilcetonele se pot obține din cloruri acide și acetilenă în prezență de clorură de aluminiu :

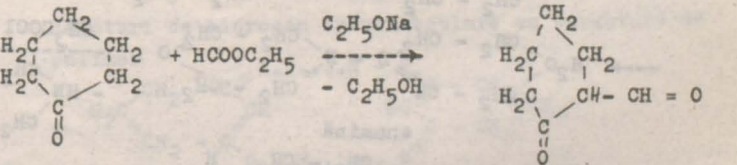


4. Condensarea esterilor cu cetonile alfa-metilice sau alfa metilenice (reacția Claisen)

În prezența etilatului de sodiu esterii se condensează cu cetonile de forma R - CO - CH₃ sau R - CO - CH₂ - R după schema :

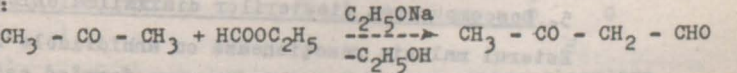


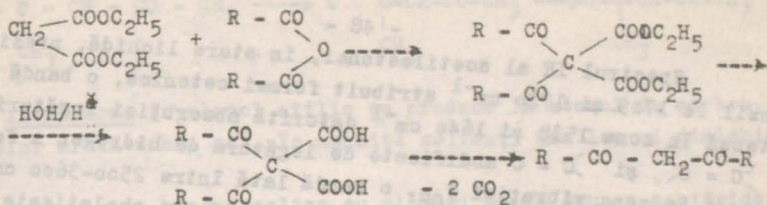
Folosind formiat de etil - C₂H₅OH se prepară astfel cetoaldehidele :



alfa-formilciclohexanona

Deși reacția are loc și în cazul acetonei nu se poate totuși izola formilacetona în stare liberă deoarece are loc o triplă crotonizare :

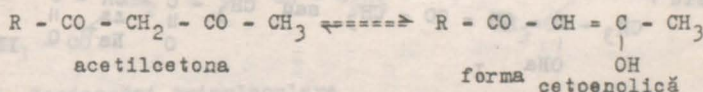
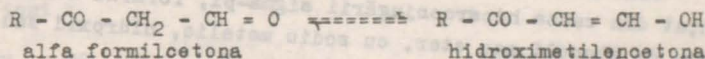




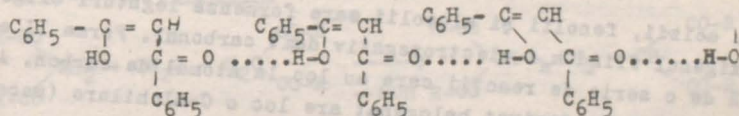
Proprietăți fizice

Beta-dialdehidele fiind foarte reactive nu pot fi izolate în stare liberă în timp ce beta-dicetonele sunt substanțe stabile ce pot fi distilate, de obicei, la presiune scăzută.

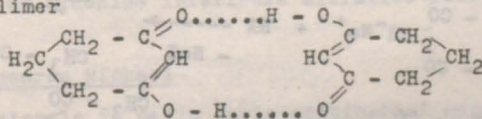
Beta-cetoaldehidele și beta-dicetonele sunt tautomere cu cetoenolii corespunzători :



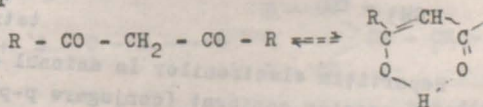
Datorită formelor cetoenolice se realizează legături de hidrogen, în unele cazuri intermoleculare, în altele intramoleculare :



legături de hidrogen intermoleculare cu structură de polimer



legături de hidrogen intermoleculare cu structură de dimer



legături de hidrogen intramoleculare (chelate)

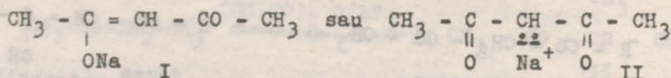
Spectrul IR al acetilcetonei, în stare lichidă, prezintă două benzil la 1709 și 1720 cm^{-1} atribuit formei cetonice, o bandă lată intensă în zona 1538 și 1640 cm^{-1} datorită absorbției legăturilor $\text{>C} = \text{C}<$ și $\text{>C} = \text{O}$ modificate de legătura de hidrogen a formei enolice și în zona vibrației >OH . o bandă lată între 2500-3600 cm^{-1} atribuită formelor enolice asociate și grupei hidroxi chelatizate.

Proprietăți chimice

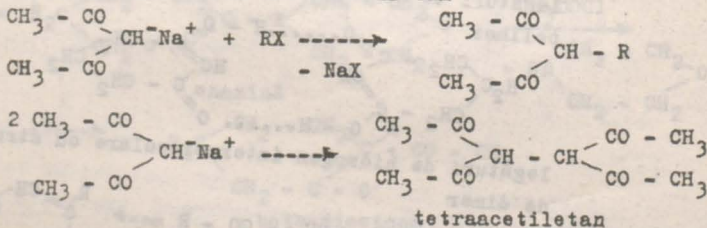
Combinățiile beta-dicarbonilice sunt substanțe foarte reactive avînd mai mulți centrî de reacție.

1. Substituția atomilor de hidrogen din gruparea metilen activată

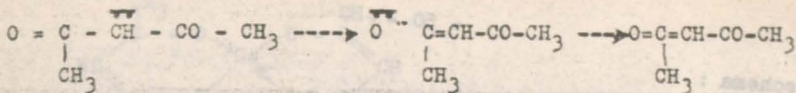
Combinățiile beta-dicarbonilice au un caracter acid foarte pronunțat din cauza hiperconjugării sigma-pi, formînd combinații sodate în mediu de alcooli sau eter, cu sodiu metallic, hidroxid sau carbonat de sodiu :



Formula I este susținută de comparația formei enolice $\text{C} = \text{CH} - \text{OH}$ cu acizii, fenolii și alcoolii care formează legături oxigen-metal, oxigenul fiind mai electronegativ decît carbonul. Forma II este susținută de o serie de reacții care au loc la atomul de carbon. Astfel prin tratare cu un derivat halogenat are loc o C-alkilare (mecanism $\text{S}_{\text{N}}2$) iar prin electroliză rezultă tetraacetiletan :

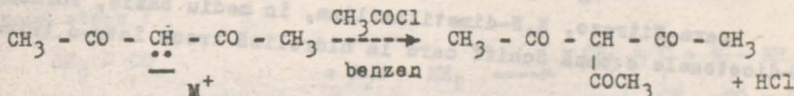


Repartiția electronilor în anionul acestei substanțe, care reprezintă un sistem conjugat (conjugare p-pi) la care contribuie perechea de electroni neparticipanți de la carbon sau de la oxigen și legătura dublă vecină, corespunde unei stări intermediare acestor stări extreme, adică cele două forme tautomere dau naștere unui singur anion mezomer :

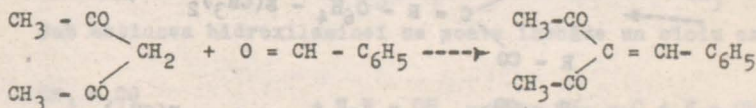


a. Alchilarea în alcool etilic se produce la atomul de carbon, conform celor arătate mai sus. În anumiți solvenți are loc și dialchilarea.

b. Acilarea se poate realiza cu cloruri acide sau cu anhidride. Deoarece acilarea se produce parțial la oxigen, parțial la carbon se utilizează săruri de talii care favorizează numai acilarea la carbon:

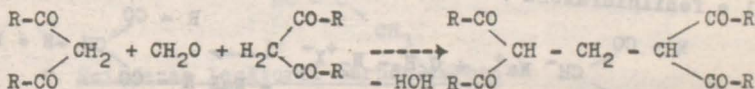


c. Crotonizarea se realizează ușor prin tratarea beta-dicetoneilor cu aldehide aromatice în prezența unor baze slabe sau a schimbătorilor de ioni :



d. Condensări trimoleculare

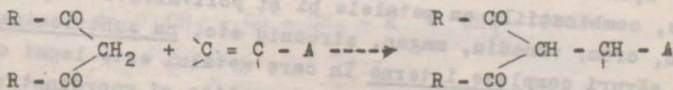
Aldehidele alifatice reacționează deosebit de ușor cu beta-dicetonele în prezența piridinei conducând la derivați tetracarbonilici:



Pe baza acestei reacții generale se aplică frecvent pentru caracterizarea unor aldehide inferioare alifatice reacția de condensare cu dimedona.

e. Condensarea Michael

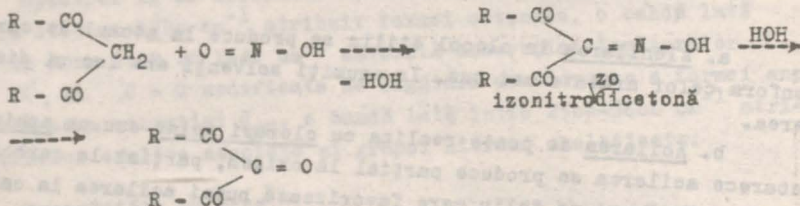
Beta-dicetonele în mediu bazic adaugă compuși alfa-beta-nesaturați de tipul $\overset{\overset{\text{C}}{\text{C}}} = \text{C} - \text{A}$ (unde A = CO, COOR, CN)



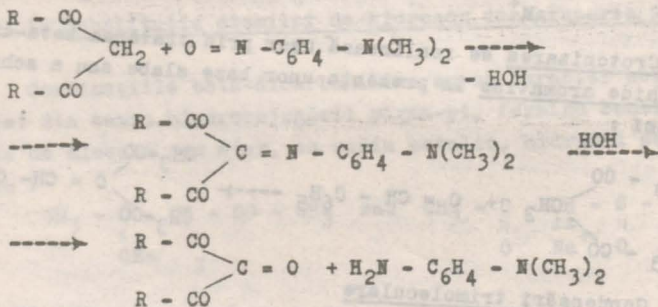
f. Reacțiile cu acidul azotos, para-nitrozo N,N-dimetilanilina și sărurile de diazoniu :

Acidul azotos reacționează cu ușurință cu beta-dicetonele

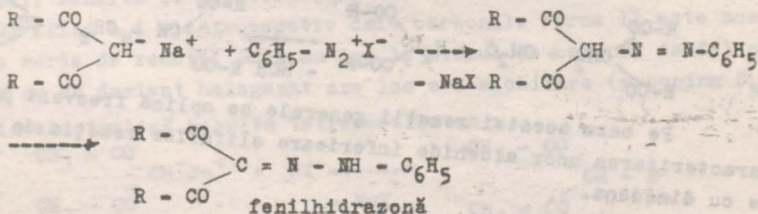
după schema :



para-Nitrozo, N,N-dimetilanilina, în mediu bazic, formează cu beta-dicetonile o bază Schiff care la hidroliză trece într-o tricetonă

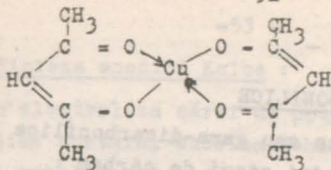


Sărurile de diazoniu se cuplează în mediu alcalin rezultând final o fenilhidrazonă :



2. Formarea de chelați metalici

Spre deosebire de combinațiile beta-dicetonelor cu metalele alcaline, combinațiile cu metalele bi și polivalente : cupru, beriliu, aluminiu, crom, vanadiu, magan, zirconiu etc. nu sunt ionizate, au caracter de săruri complexe interne în care metalul este legat covalent de atomul de oxigen hidroxilic al formei enolice și coordinativ de atomul de oxigen al grupei carbonil. Asemenea compuși au structură spiranică și s unt denumiți compuși chelatici :

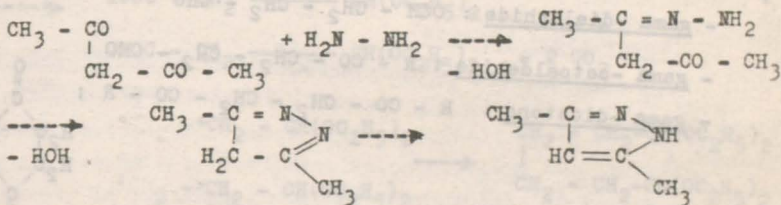


structură tetraedrică

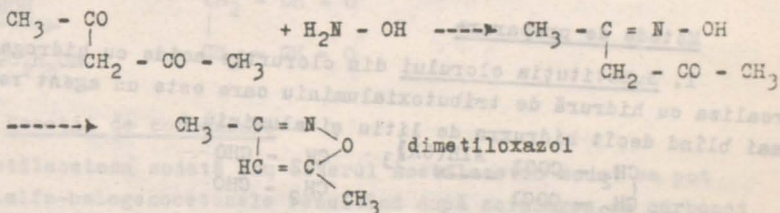
Unii chelați metalici sunt intens colorați și servesc pentru colorarea în masă a unor materiale plastice.

3. Formarea de compuși heterociclici

Beta-Dicetonele reacționează cu hidrazina prin eliminare de apă în două etape :

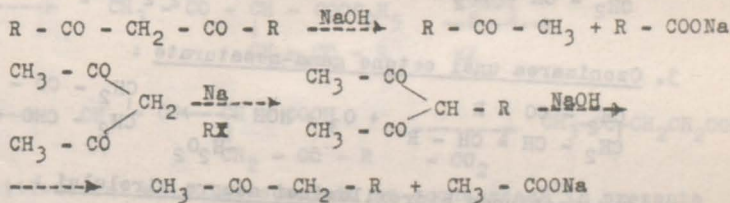


Sub acțiunea hidroxilaminei se poate închide un ciclu oxazolic :



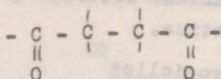
4. Scindarea legăturii carbon-carbon

Prin încălzirea cu hidroxizi alcalini, beta-dicetonele se scindează conform schemei :



COMBINATII 1,4-DICARBONILICE

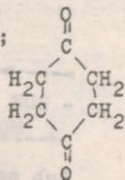
Combinatiile 1,4-dicarbonilice sau gama-dicarbonilice conțin două grupări carbonil separate prin doi atomi de carbon :



In funcție de natura celor două grupări carbonil se clasifică

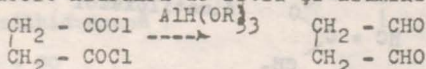
în :

- gama -dialdehide : $\text{OCH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CHO}$
- gama -cetoaldehide : $\text{R} - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CHO}$
- gama -dicetone : $\text{R} - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{R}$;

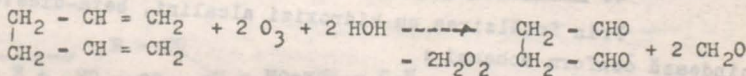


Metode de preparare

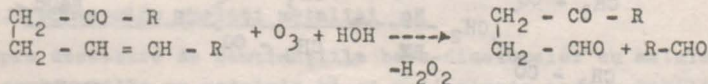
1. Substituția clorului din clorurile acide cu hidrogen se poate realiza cu hidrură de tributoxialuminiu care este un agent reducător mai blând decât hidrura de litiu și aluminiu :



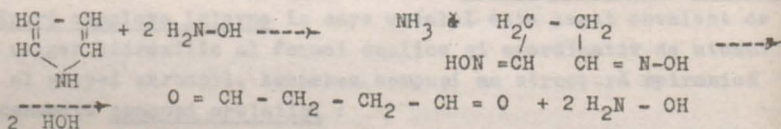
2. Ozonizarea dialilului :



3. Ozonizarea unei cetone gama-nesaturate :

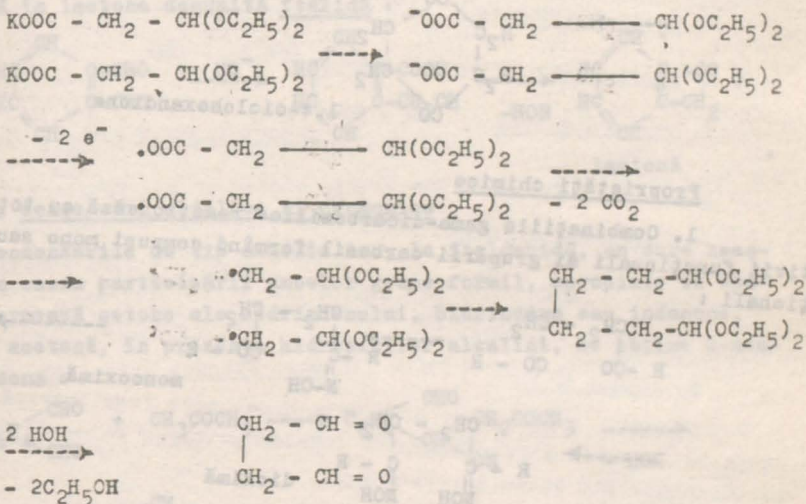


4. Prin acțiunea hidroxilaminei asupra pirolului :



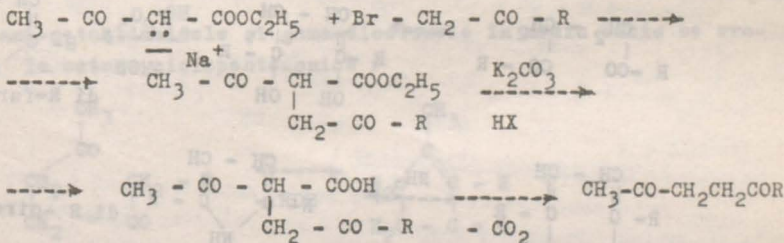
5. Sinteza anodică Kolbe :

Prin electroliza sării de potasiu a acetalului acidului formil acetic se obține acetalul succinaldehidei, din care prin hidroliză cu acizi diluați rezultă aldehida liberă :

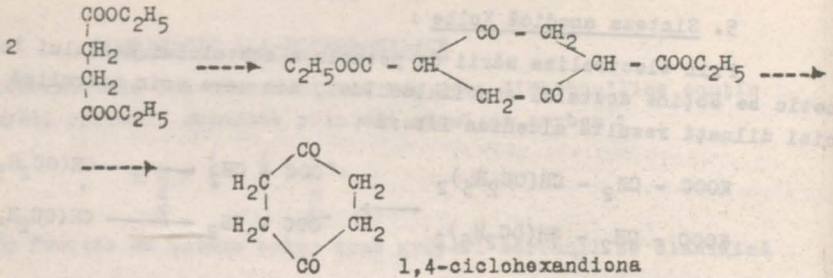


6. Reacții de condensare

Acetilacetona sodată sau esterul acetilacetic sodat se pot condensa cu alfa-halogenocetonele rezultând după scindarea cu carbonat de potasiu combinații dicarbonilice :

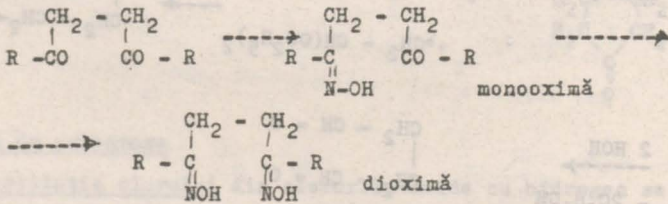


Dietilesterul acidului succinic se condensează în prezența metilatulului de sodiu având loc o reacție de tip Dieckmann :

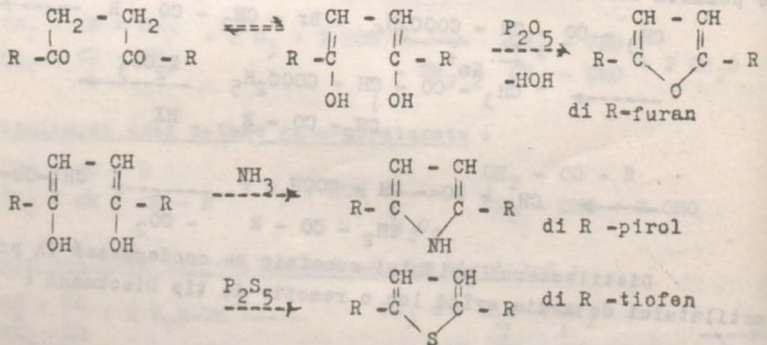


Proprietăți chimice

1. Combinațiile gama-dicarbonilice reacționează cu toți reactivii funcționali ai grupării carbonil formînd compuși mono sau di funcționali :

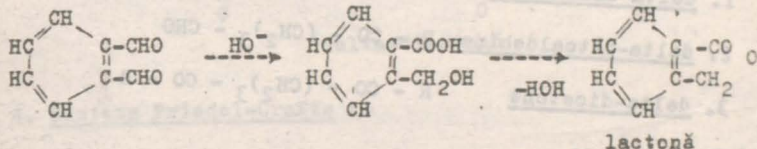


2. Proprietatea cea mai importantă a combinațiilor gama-dicarbonilice (dialdehide, cetaldehide și dicetone) este transformarea cu ușurință în compuși heterociclici pentaatomici derivați de la furan, tiofen și pirol :



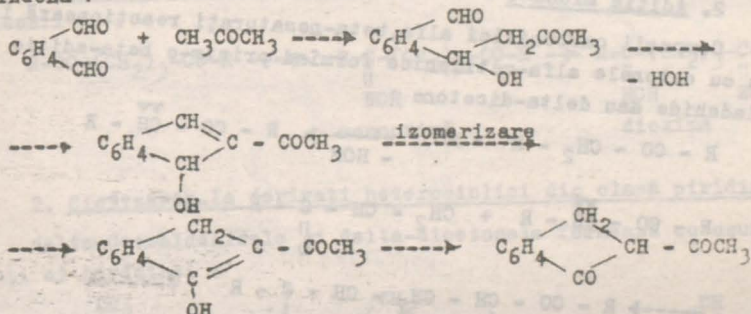
3. Reacția Cannizzaro internă :

Dialdehidele, în special cele aromatice, sub acțiunea hidroxi-
zilor alcalini concentrați se transformă într-un hidroxiacid (o reac-
ție Cannizzaro intramoleculară) care se ciclizează la o lactonă (ester
ciclic). Astfel, ftaldehida trece în acidul orto-metilolbenzoic ce se
ciclizează în lactona denumită ftalidă :

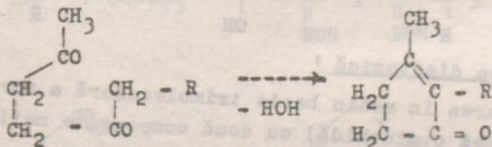


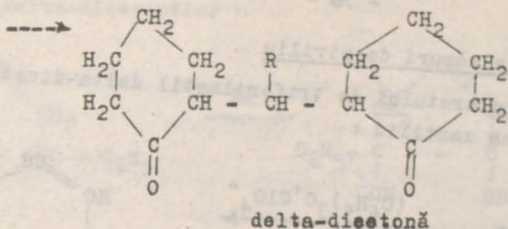
4. Condensări aldolice și crotonice

Condensările de tip aldolic iau, la ftaldehidă, un curs neașteptat din cauza participării ambelor grupe formil, apropiate în spațiu. Se formează cetone ale hidrindenuului, hidrindene sau indanone, de ex. cu acetonă, în prezența hidroxiizilor alcalini, se obține 2-acetilhidrindona :



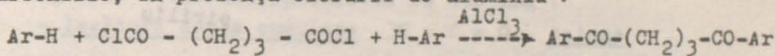
Gama-cetoaldehidele și gama-dicetonele în mediu bazic se crotonizează la cetone ciclo-pentenice :





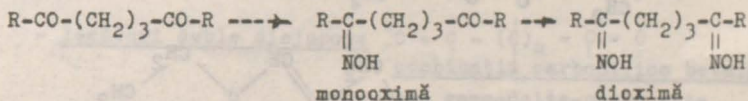
4. Sinteza Friedel-Crafts :

Hydrocarburile aromatice pot fi acilate cu diclorura unui acid 1,5-dicarboxilic, în prezența clorurii de aluminiu :



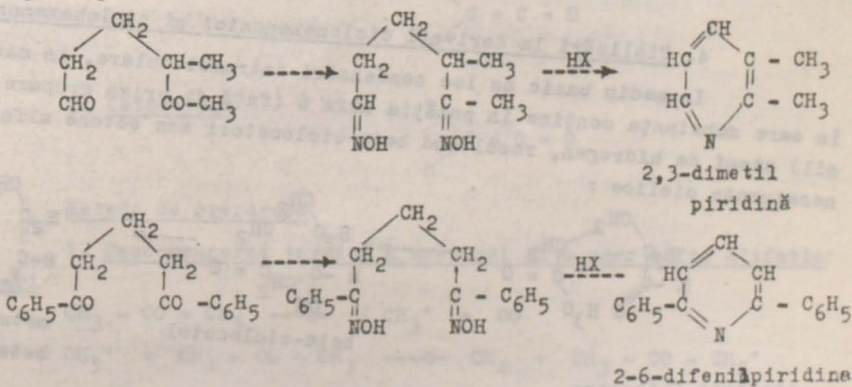
Proprietăți chimice

1. Cele două grupări carbonil reacționează normal cu reactivii funcționali :



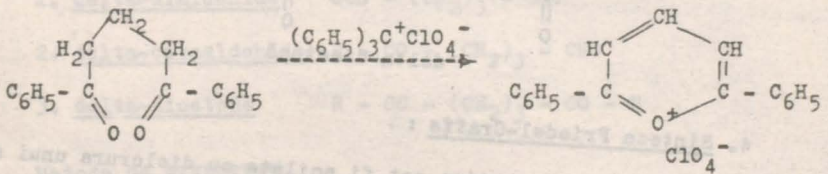
2. Ciclizarea la derivați heterociclici din clasă piridinei :

delta-Cetoaldehidele și delta-dicetonele formează cu ușurință derivați ai piridinei :

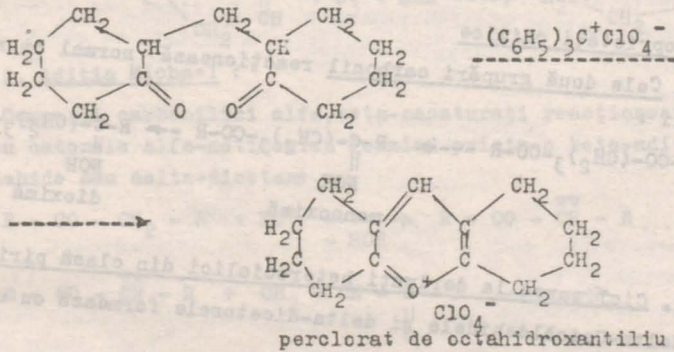


3. Ciclizarea la săruri de piriliu

În prezența percloratului de trifenilmetil delta-dicetonele trec în săruri de piriliu sau xantiliu :



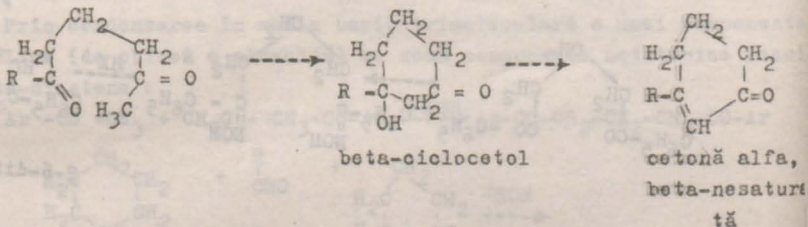
perclorat de 2,6-difenil piriliu



perclorat de octahidroxantiliu

4. Ciclizări la derivați ciclohexanonici și ciclohexenonici

În mediu bazic au loc condensări intramoleculare, în cazurile în care substanța conține în poziția ~~alfa~~ 6 (față de prima grupare carbonil) atomi de hidrogen, rezultând beta-cicloacetoli sau cetone alfa,beta-nesaturate ciclice :



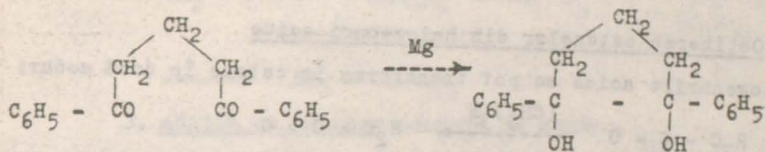
beta-cicloacetol

cetonă alfa, beta-nesaturată

5. Reduceri la alfa-dioli derivați de la ciclopentan

Magneziul metallic permite reducerea la dioli ^{di}terțiari ciclo-

pentanici ai delta-dicetonelor :



COMBINATII CARBONILICE NESATURATE

O serie de substanțe carbonilice conțin în moleculă una sau mai multe legături duble carbon-carbon. Se disting :

- legături duble cumulate $\text{>C} = \text{C} = \text{O}$ cetene

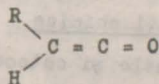
- legături duble conjugate $\text{>C} = \text{C} - \underset{|}{\text{C}} = \text{O}$ combinații carbonilice alfa, beta-nesaturate

- legături duble disjuncte $\text{>C} = \text{C} - (\text{C})_n - \underset{|}{\text{C}} = \text{O}$ combinații carbonilice beta, gama sau gama-delta-nesaturate

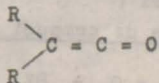
CETENE

Pot fi de două feluri :

1. Aldocetene



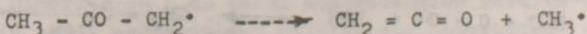
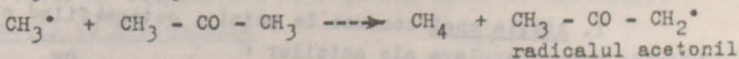
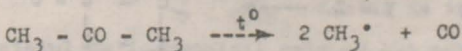
2. Cetocetene



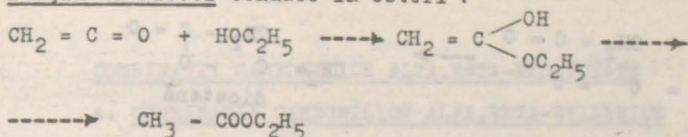
Metode de preparare

1. Descompunerea termică a acetonei și a unor acizi alifatici

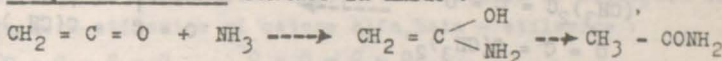
inferiori



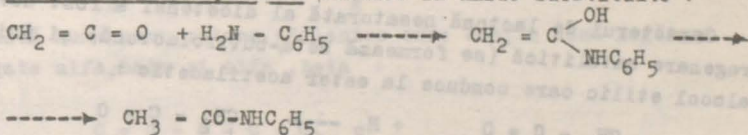
2. Adiția de alcool conduce la esteri :



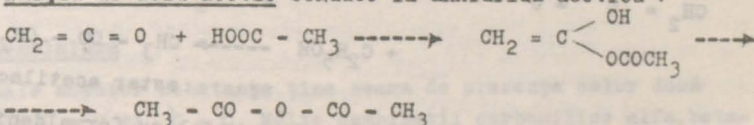
3. Adiția de amoniac conduce la amide :



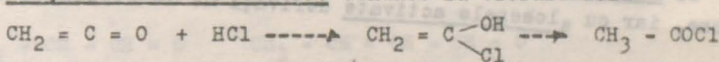
4. Adiția de amine primare conduce la amide substituite :



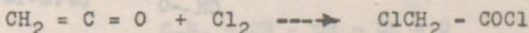
5. Adiția de acid acetic conduce la anhidridă acetică :



6. Adiția de acid clorhidric conduce la clorură acidă :

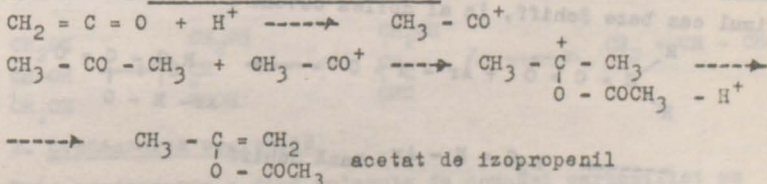


7. Adiția de clor conduce la clorura acidă alfa-clorurată :



Datorită acestor reacții, cetenel pot fi socotite drept cei mai puternici agenți de acilare ce se cunosc. Acetilarea cu cetenă are avantajul de a se putea aplica la rece, în solvenți inerti, în absența bazelor.

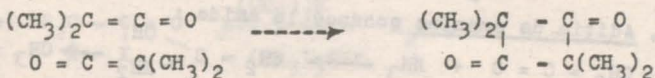
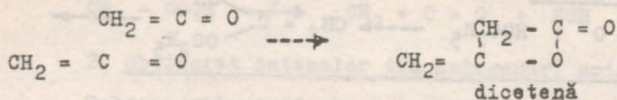
Cetenele reacționează cu cetonile în prezență de catalizatori acizi, dând esteri ai formelor lor enolice :



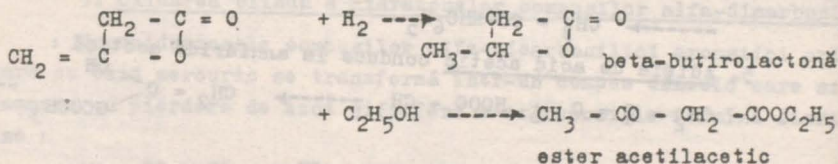
Acetatul de izopropenil este un bun agent de acilare.

Reacții de cicloadiție

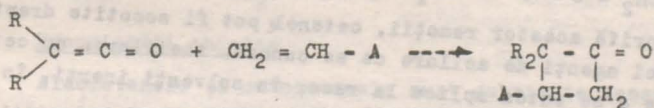
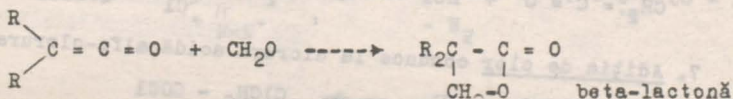
1. Dimerizarea : în cazul aldocetenelor rezultă lactone nesaturate, iar în cazul cetocetenelor rezultă ciclobutandione :



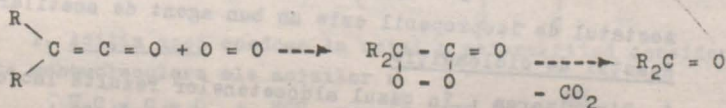
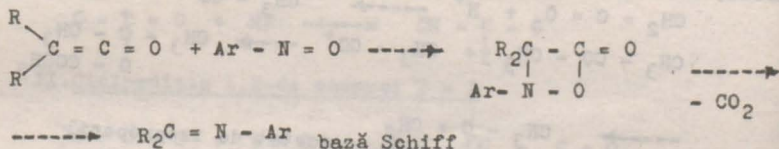
Caracterul de lactonă nesaturată al dicetenei a fost dovedit prin hidrogenare catalitică (se formează beta-butirolactonă) și prin adădire de alcool etilic care conduce la ester acetilacetic :

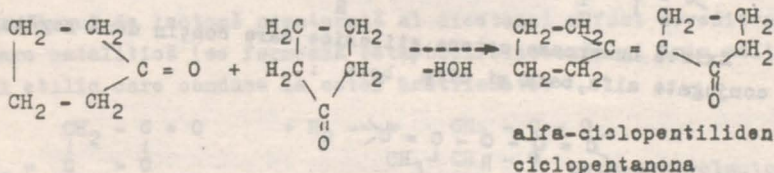
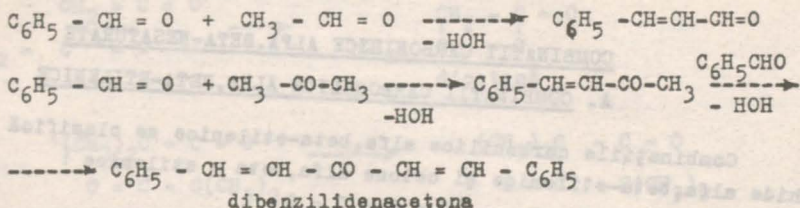


2. Cetenele dau cu alchidele, în special cu formaldehida, beta-lactone, iar cu alchenele activate derivați de la ciclobutanonă :

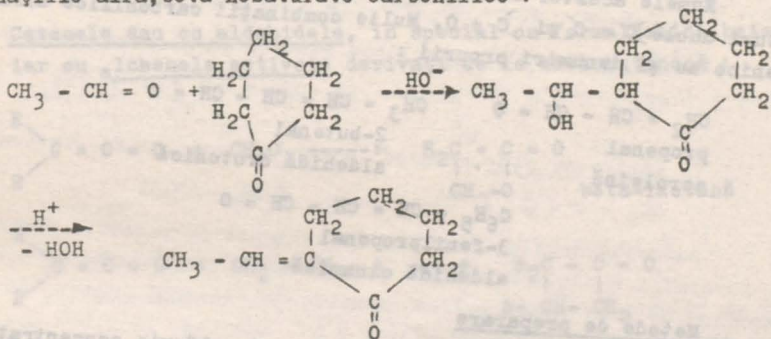


3. Reacția cu nitrozoderivații și cu oxigenul are loc într-un mod asemănător însă produșii ciclici rezultați se descompun rezultând în primul caz baze Schiff, în al doilea cetone :



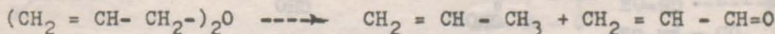


Toate aceste reacții decurg prin formarea intermediară a unor combinații beta-hidroxicarbonilice, care apoi se deshidratează conducând la combinațiile alfa,beta-nesaturate carbonilice :



3. Descompunerea termică a unor eteri nesaturați :

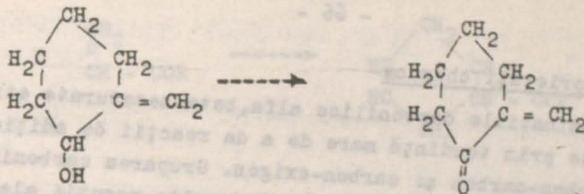
Unii eteri nesaturați, se descompun prin piroliză, ca de ex. dialilelerul care trece în propenă și acroleină :



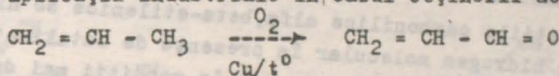
4. Oxidarea unor compuși nesaturați :

Alcooli de tip alilic se oxidează în prezența unor oxidanți care nu afectează legătura dublă trecând în aldehide sau cetone alfa, beta-nesaturate etilenice :



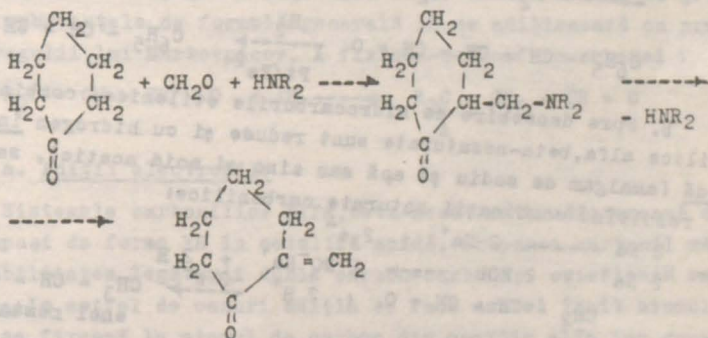


Hidrocarburile nesaturate se oxidează în poziție alilică metoda avînd aplicații industriale în cazul obținerii acroleinei.

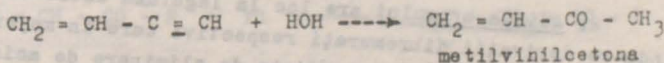


5. Eliminarea unor molecule din poziția beta a compuşilor carbonilici.

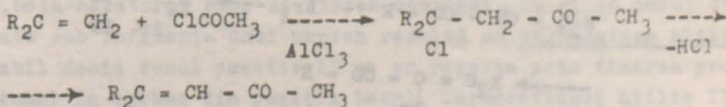
În special combinațiile carbonilice nesaturate care conțin gruparea vinil se pot prepara prin condensarea unor combinații carbonilice cu formaldehida și dialchilamine (reacția Mannich), urmată de descompunere la căldură în prezența unor baze :



6. Adiția apei la compuşii vinilacetenici (reacția Cucerov)



7. Acilarea alchenelor cu cloruri acide :

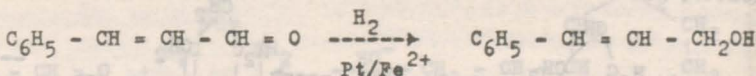
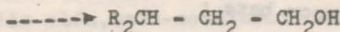
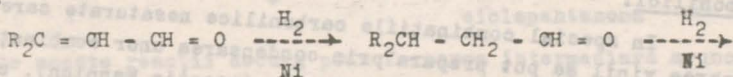


Proprietăți chimice

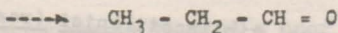
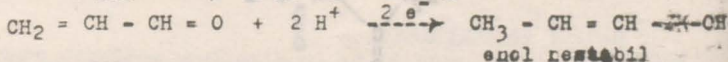
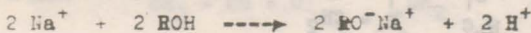
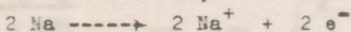
Combinările carbonilice alfa,beta-nesaturate etilice sunt caracterizate prin tendință mare de a da reacții de adiție la legăturile duble carbon-carbon și carbon-oxigen. Gruparea carbonil activează legătura dublă carbon-carbon favorizând multe reacții ale acesteia.

1. Hidrogenarea

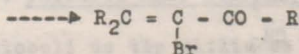
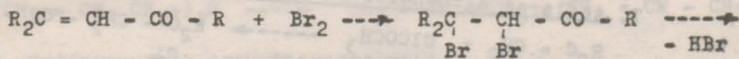
a. Combinările carbonilice alfa,beta-etilenice se hidrogenază cu ușurință, cu hidrogen molecular în prezență de catalizatori, obținându-se aldehyde sau cetone saturate sau în condiții mai deosebite (de exemplu catalizator de platină activat cu urme de Fe²⁺) alcoolii nesaturați :



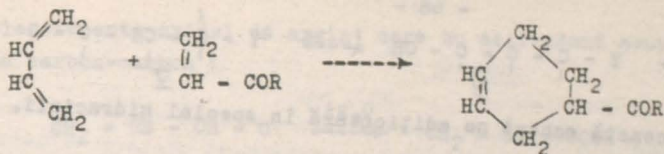
b. Spre deosebire de hidrocarburile etilenice, combinațiile carbonilice alfa,beta-nesaturate sunt reduse și cu hidrogen în stare născîndă (amalgam de sodiu și apă sau zinc și acid acetic), sau electro litic, rezultînd combinații saturate carbonilice:



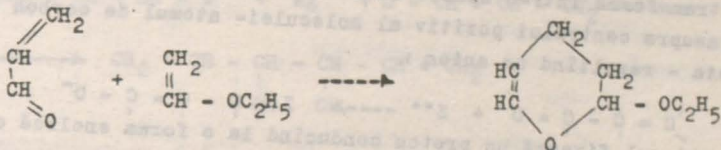
2. Adiția bromului are loc la legătura dublă carbon-carbon formîndu-se derivații dibromurați respectivi care în majoritatea cazurilor nu sunt stabili, avînd tendința de eliminare de acid bromhidric :



3. Sinteza dien . Legătura dublă carbon-carbon, activată de gruparea carbonil, reacționează în calitate de filodienă cu cele mai diferite diene rezultînd aldehyde și cetone ciclohexenice :

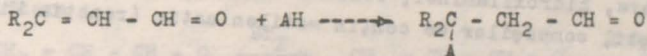


Acroleina, în calitate de diene, reacționează cu sterii vini-
lici conducând la un derivat dihidropiranic :



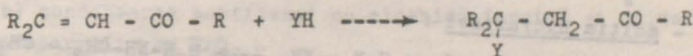
4. Reacțiile de adiție ale reactanților electrofili și nucleofili.

Datorită conjugării legăturii duble carbon-carbon cu gruparea
carbonil substanțele de formulă generală AH se adăuionează cu precădere
contrar regulii lui Markovnicov, A fixându-se conform schemei :

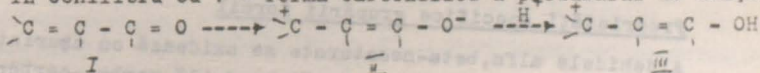


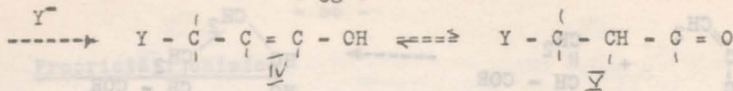
a. Adiții electrofile

Sistemele carbonilice alfa,beta-nesaturate adăuionează cu ușu-
rință compuși de forma YH în cataliză acidă. Gruparea carbonil mărește
reactionabilitatea legăturii duble carbon-carbon și orientează reacția
de adiție. În astfel de cazuri adiția se face astfel încît atomul de
hidrogen se fixează la atomul de carbon din poziția alfa iar gruparea
negativă în poziția beta :



Adiția grupei Y se face în poziția beta deoarece sistemul car-
bonilic alfa,beta-nesaturat este un sistem conjugat. Ca și în cazul die-
nelor conjugate sub influența unui proton rezultă un carbocation alilic
III, (Mai stabil decît ionul pozitiv II ce ar rezulta prin fixarea pro-
tonului la atomul de carbon din poziția beta). Carbocationul alilic III
reacționează prin poziția beta cu ionul Y⁻ formînd compusul IV - forma
enolică în echilibru cu V - forma carbonilică a produsului de adiție:

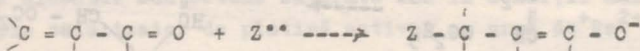




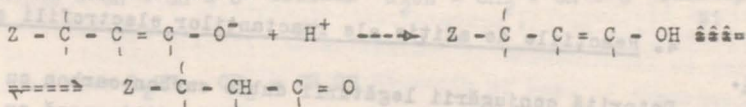
După această schemă se adăunează în special hidracizii.

b. Adiții nucleofile

Sistemele carbonilice alfa,beta-nesaturate adăunează de asemenea Substanțe de forma ZH în cataliză bazică. În mediu bazic compusul ZH se transformă într-o specie nucleofilă Z⁻, care exercită un atac nucleofil asupra centrului pozitiv al moleculei- atomul de carbon din poziția beta - rezultând un anion :

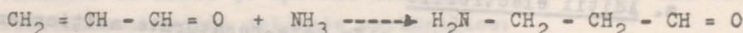


Anionul fixează un proton conducând la o formă enolică care se tautomerizează în formă cetonică :

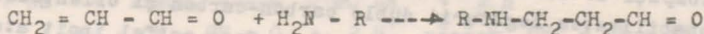


După această schemă au loc adițiile amoniacului, aminelor primare și secundare, hidroxilaminei, fenilhidrazinei, compușilor organomagnezieni micși, compușilor ce conțin metilen activ (reacția Michael):

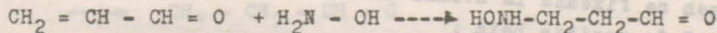
adiția amoniacului :



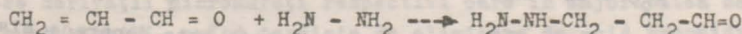
adiția aminelor primare :



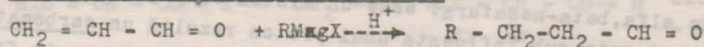
adiția hidroxilaminei :



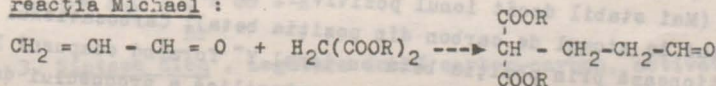
adiția hidrazinei :



adiția compușilor organomagnezieni :



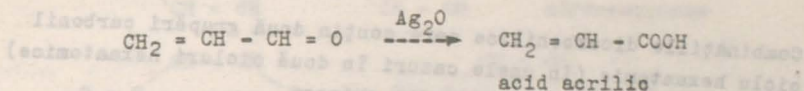
reacția Michael :



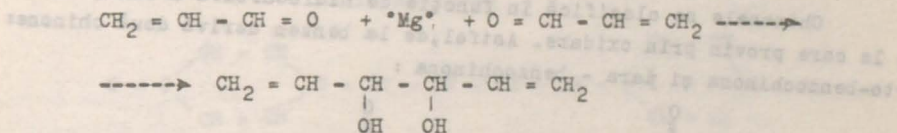
Proprietăți specifice grupării formil

Aldehidele alfa,beta-nesaturate se oxidează cu ușurință, atât la gruparea carbonil cât și la legătura dublă carbon-carbon. Un

oxidant selectiv este oxidul de argint care nu acționează asupra legăturii duble carbon-carbon :



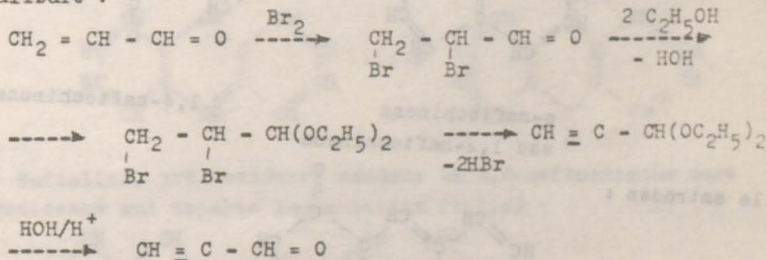
De asemenea, în unele cazuri se pot obține alfa-dioli dietilenici prin condensare pinacolică :



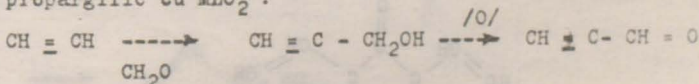
B. COMBINATII CARBONILICE ALFA, BETA-ACETILENICE

Cel mai simplu reprezentant al acestei clase, propinalul sau aldehida propargilică se poate prepara prin :

a) transformarea legăturii duble carbon-carbon din acrolăină în legătură triplă carbon-carbon (după protejarea grupării carbonil prin acetalizare :



b) condensarea acetilenei cu aldehydă formică și oxidarea alcoolului propargilic cu MnO_2 :

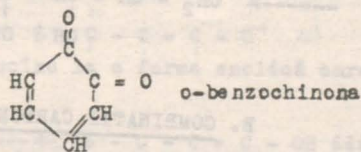
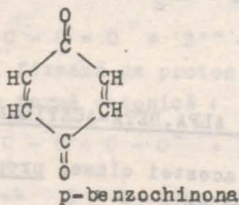


CHINONE

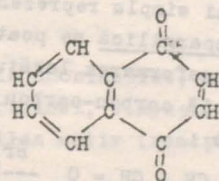
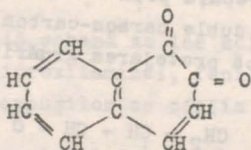
Combi-națiile dicarbonilice care conțin două grupări carbonil într-un ciclu hexaatomic (în unele cazuri în două cicluri hexaatomice) avind o conjugare continuă sunt denumite chinone

Clasificare

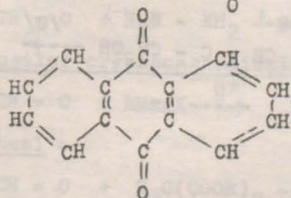
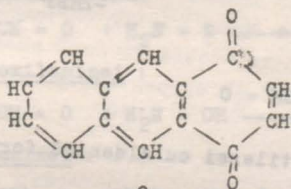
Chinonele se clasifică în funcție de hidrocarbura aromatică de la care provin prin oxidare. Astfel, de la benzen derivă două chinone: orto-benzochinona și para - benzochinona :



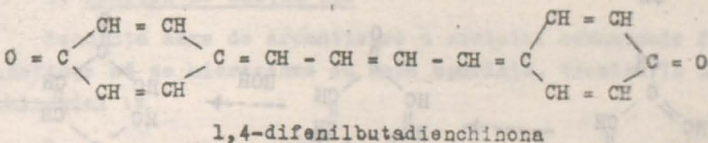
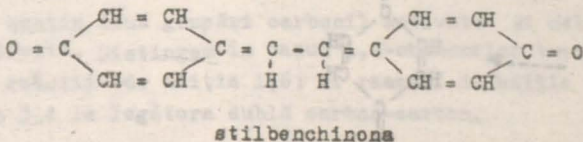
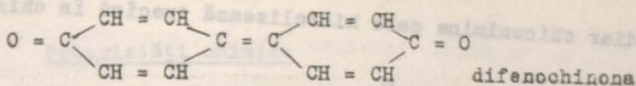
de la naftalină :



de la antracen :



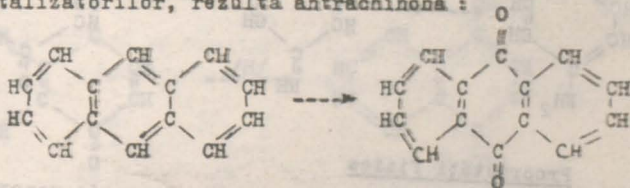
Există și chinone derivate de la difenil (difenochinona), de la stilben (stilbenchinona), de la difenilbutadienă (1,4-difenilbutadienchinonă) etc.



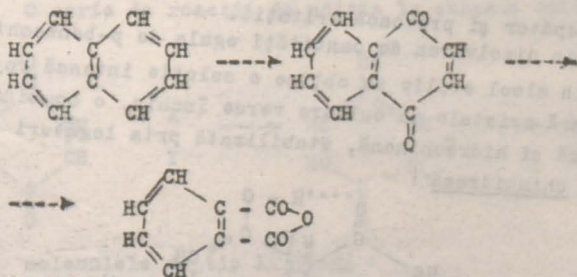
Metode de preparare

1. Oxidarea hidrocarburilor aromatice

Prin oxidarea antracenului cu CrO_3 și CH_3COOH , sau cu oxigen în prezența catalizatorilor, rezultă antrachinona :



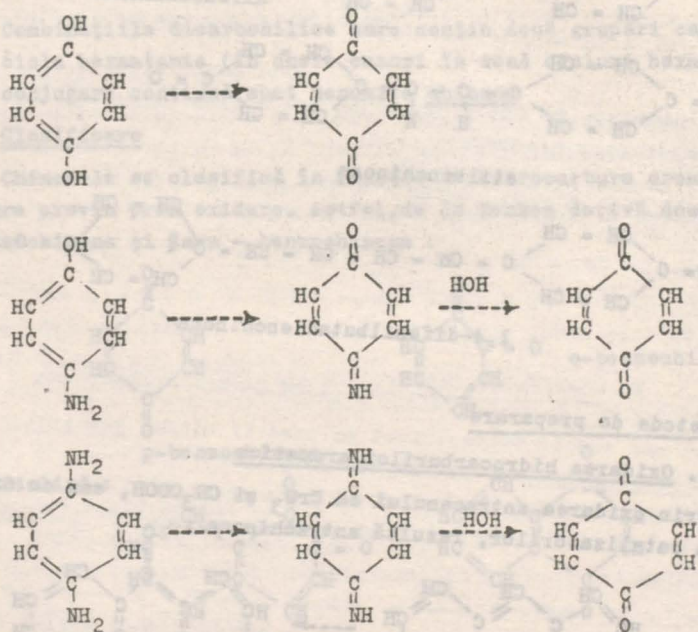
Naftalina, prin oxidare, conduce la 1,4-naftochinona care însă se oxidează mai departe la anhidridă ftalică :



2. Oxidarea difenolilor, diaminelor și hidroxiaminelor aromatice

Hidrochinona, p-hidroxianilina și p-fenilendiamina se oxidează în mediu apos formând para-benzochinona. În cazul aminelor se

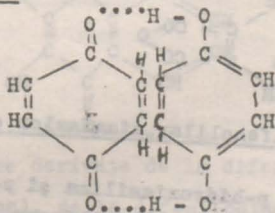
obțin intermediar chinonimine care hidrolizează trecînd în chinone :



Proprietăți fizice

p-Benzochinona solidă are o tensiune de vapori ridicată. Se vaporizează prin ușoară încălzire formînd cristale mari galbene. Are un miros înțepător și provoacă iritații.

Prin dizolvarea de cantități egale de p-benzochinonă și hidrochinonă în alcool etilic se obține o soluție intensă roșu-brună din care se separă cristale de culoare verde închis, o combinație moleculară de chinonă și hidrochinonă, stabilizată prin legături de hidrogen și denumită chinhidronă :



Antrachinona este o combinație cristalină albă, cu tentă slă

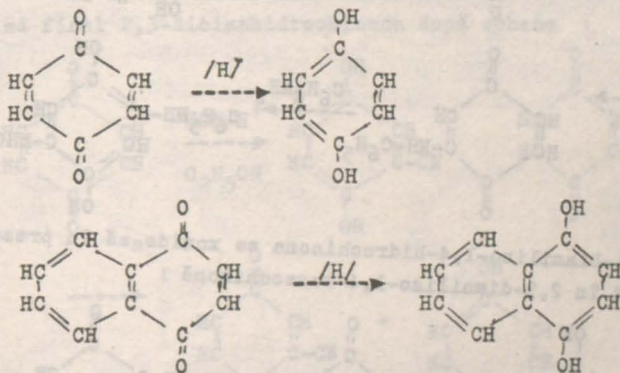
galbenă.

Proprietăți chimice

Benzo și naftochinonele sunt substanțe foarte reactive, deoarece conțin două grupări carbonil activate și cel puțin o legătură dublă activată. Distingem în cazul 1,4-chinonelor trei tipuri de reacții : 1. reacții de adiție 1,6; 2. reacții de adiție 1,4 și 3. reacții de adiție 3,4 la legătura dublă carbon-carbon.

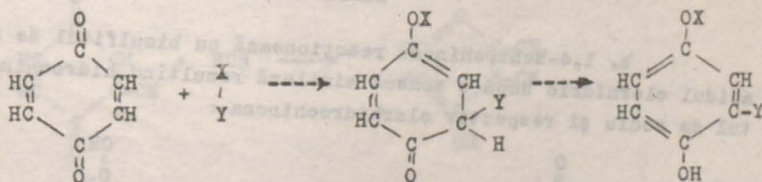
1. Reacții de adiție 1,6

Tendința mare de aromatizare a ciclului hexaatomic face ca aceste substanțe să se hidrogeneze cu mare ușurință, trecând în derivați hidrochinonici :

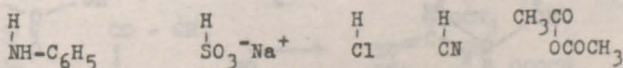


2. Reacții de adiție 1,4

O serie de reacții de adiție la chinone decurg după schema:

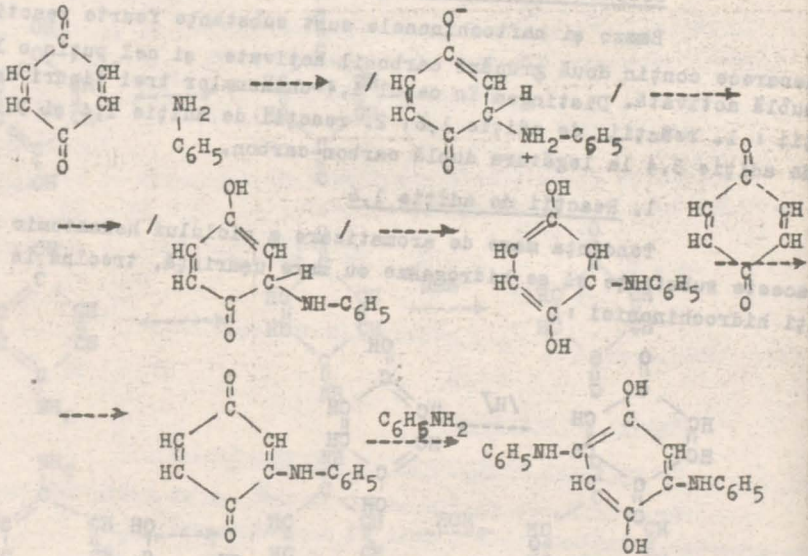


moleculele de tip XY fiind :

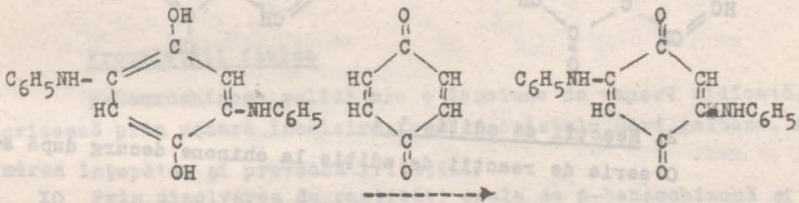


a. Prima reacție de adiție 1,4 la chinone este reacția Hoffman care constă în încălzirea p-benzochinonei în soluție alcoolică

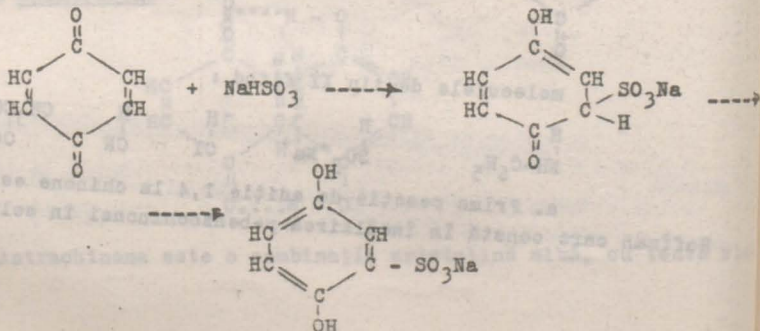
cu anilină când se formează 2,5-dianilino-1,4-hidrochinonă :

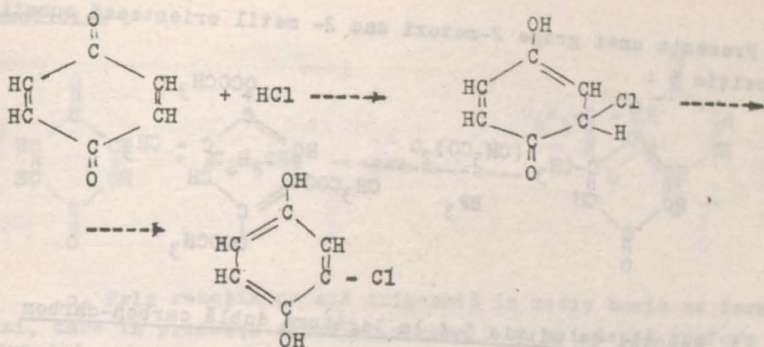


2,5-Dianilino-1,4-hidrochinona se oxidează în prezența chinonei trecând în 2,5-dianilino-1,4-benzochinonă :

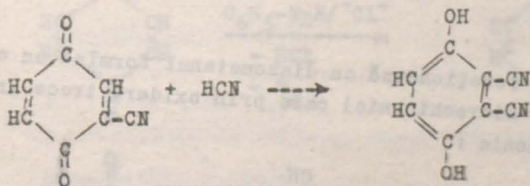
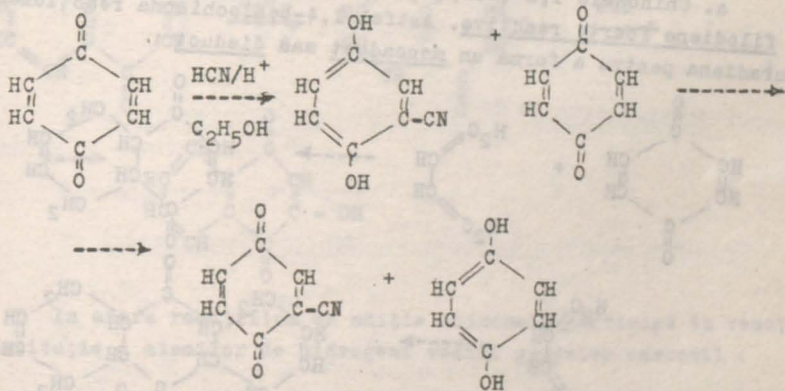


b. 1,4-Benzochinona reacționează cu bisulfitul de sodiu și acidul clorhidric după o schemă similară rezultând hidrochinonsulfonatul de sodiu și respectiv clorhidrochinona :

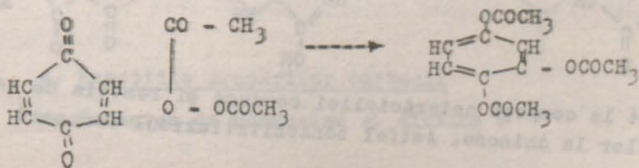




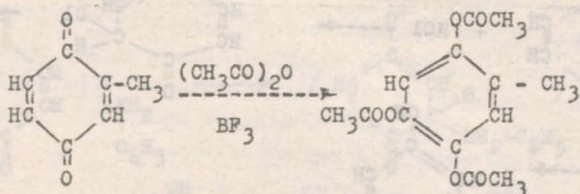
c. 1,4-Benzochinona reacționează și cu acidul cianhidric rezultând final 2,3-dicianhidrochinona după schema :



d. Anhidrida acetică se adăunează la 1,4-chinone în prezența acidului acetic cu formarea triacetiltrioxihidrochinonei :



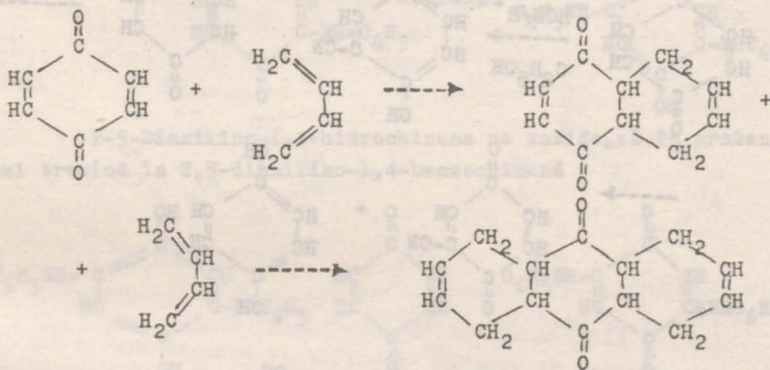
Prezența unei grupe 2-metoxi sau 2- metil orientează substituția în poziția 5 :



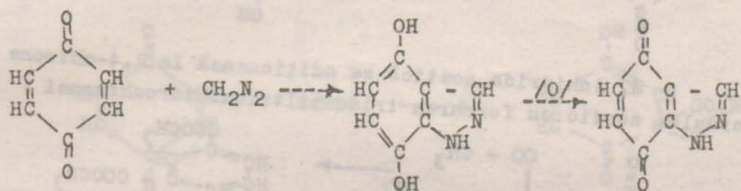
3. Reacții de adiție 3,4 la legătura dublă carbon-carbon

Legăturile duble carbon-carbon din sistemele chinonice sunt foarte reactive în reacțiile homolitice sau heterolitice.

a. Chinonele 1,2 și 1,4 care conțin legături duble activate sunt filodiene foarte reactive. Astfel 1,4-benzochinona reacționează cu butadiena pentru a forma un monoadduct sau diadduct :

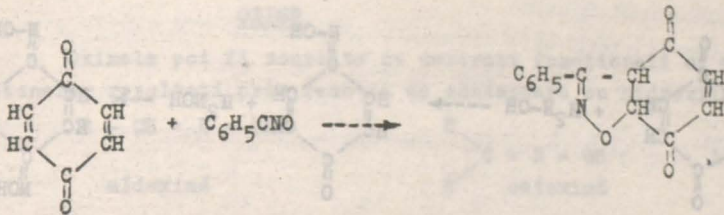


b. Chinonele reacționează cu diazometanul formînd un compus heterociclic (derivat hidrochinonic) care prin oxidare trece în derivatul heterociclic chinonic :

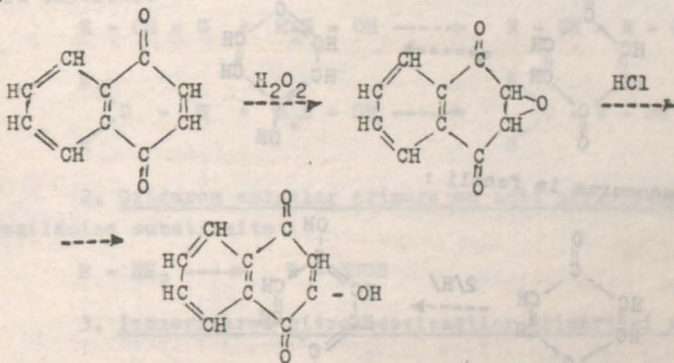


Tot la compuși heterociclici conduce și reacția de adiție a nitriloxizilor la chinone. Astfel benzonitriloxidul formează

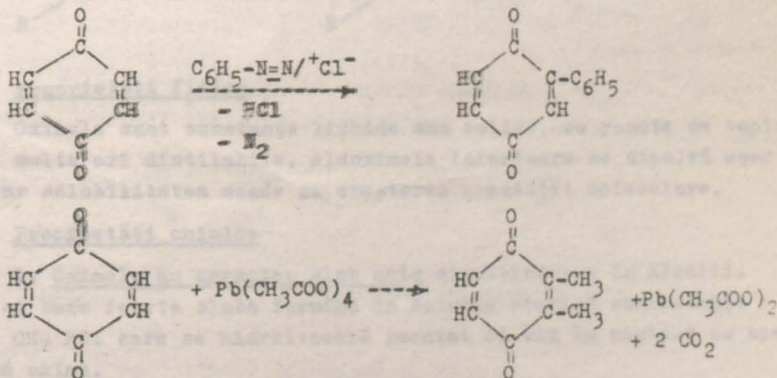
izoxazolidine :



c. Prin reacția cu apă oxigenată în mediu bazic se formează epoxizi, care în prezența acizilor minerali se scindează conform schemei :

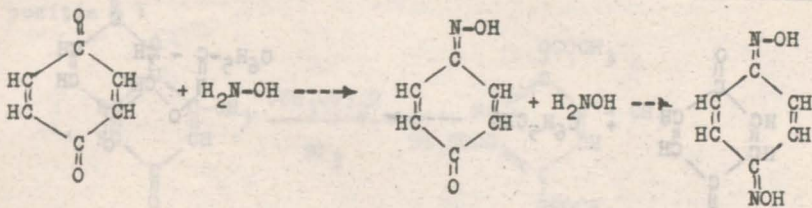


În afara reacțiilor de adiție chinonele participă în reacții de substituție a atomilor de hidrogeni vecini grupelor carbonil :

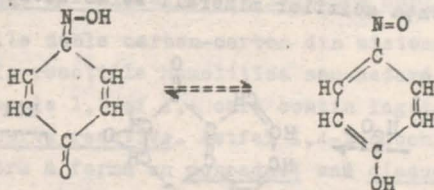


4. Reacțiile grupărilor carbonil

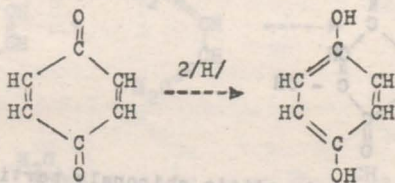
a. Formarea de monoxime și dioxime :



Monooxima este tautomeră cu p-nitrozofenolul :

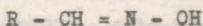


b. Reducerea la fenoli :

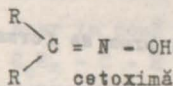


OXIME

Oximele pot fi socotite ca derivați funcționali ai aldehydelor și cetonelor rezultați prin reacția de condensare cu hidroxilamina:



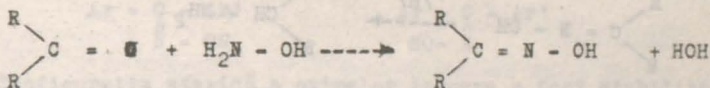
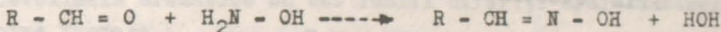
aldoximă



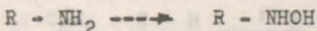
cetoximă

Metode de preparare

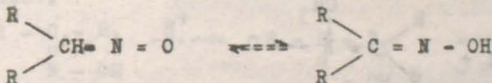
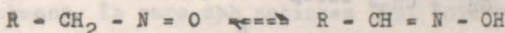
1. Prin acțiunea hidroxilaminei asupra aldehydelor sau cetonelor la încălzire :



2. Oxidarea aminelor primare cu acid pefulfuric cu formare hidroxilamine substituite :



3. Izomerizarea nitrozoderivaților primari și secundari :



Proprietăți fizice

Oximele sunt substanțe lichide sau solide, cu puncte de topire joase, de multe ori distilabile. Aldoximele inferioare se dizolvă ușor în apă, dar solubilitatea scade cu creșterea greutateii moleculare.

Proprietăți chimice

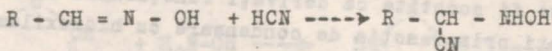
1. Oximele au caracter slab acid dizolvându-se în alcalii.

Ele sunt și baze foarte slabe formând în soluție eterică clorhidrați : $R_2C = N - OH \cdot HCl$ care se hidrolizează imediat ce vin în contact cu apa, regenerând oxima.

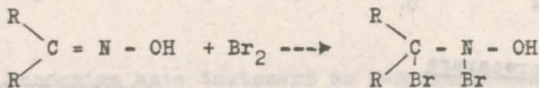
Prin încălzire cu acizi minerali, în soluție apoasă, oximele suferă hidroliză, dând aldehida sau cetona inițială și hidroxilamină.

2. Reacții de adiție

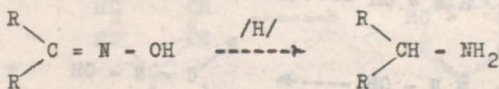
Cu acid cianhidric rezultă hidroxilamino-nitrili :



Cu clor și brom se formează clor-, respectiv, brom-nitrozo derivați :

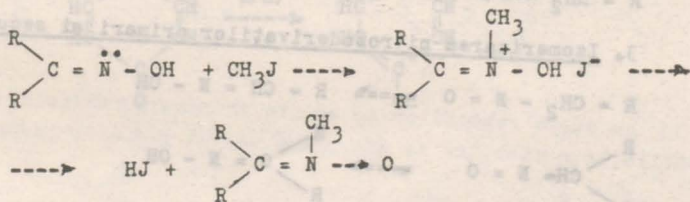


Prin reducere cu hidrogen rezultă amine primare :

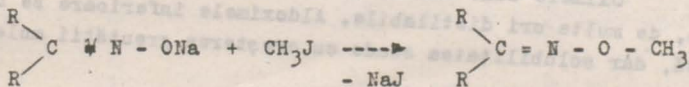


3. Reacții de alchilare

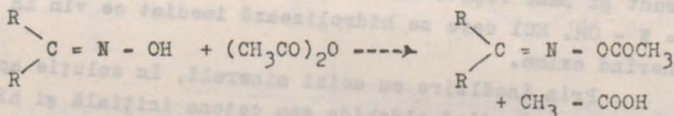
Prin acțiunea compușilor halogenați reactivi asupra oximelor are loc o alchilare, în care grupa alchil se fixează la azot, rezultând derivați N-alchilați ai oximelor :



Dacă alchilarea se face în prezență de etoxid de sodiu, se obțin alături de derivați N-alchilați, derivați O-alchilați :

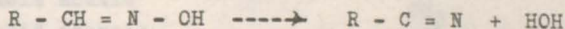


4. Acetilarea se realizează prin tratare cu anhidridă acetică



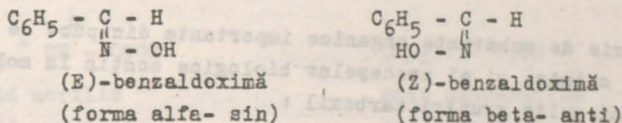
La aldoximele alifatiche, mai reactive, nu este posibil decât să se izoleze derivatul acetilat, fiindcă anhidrida acetică

provoacă eliminarea unei molecule de apă, cu formarea unui nitril :



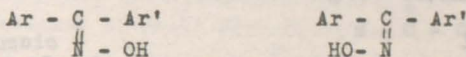
Stereocizomeria oximelor

Oximele aldehydelor aromatice apar în două forme izomere :

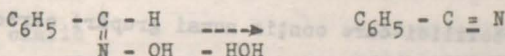


Aldoximele alifatiche apar într-o singura formă.

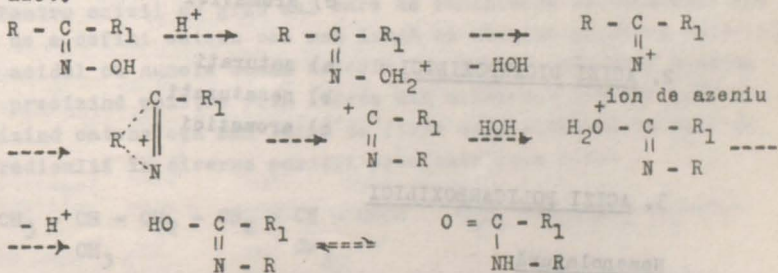
Cetoximele aromatice cu doi radicali diferiți apar deasemenea în două forme izomere :



Configurația sterică a oximelor izomere a fost stabilită pe baza reacțiilor de eliminare ale acestor compuși. Formele beta ale aldoximelor aromatice elimină mai ușor apa, pentru a da nitrili, decât formele alfa.



În cazul cetoximelor configurația a fost stabilită prin tranșpoziția Beckmann, în care sub acțiunea unui acid rezultă o amidă substituită la azot.



Se observă că a migrat la azot radicalul legat în anti sau trans față de hidroxil.

COMBINATII CARBOXILICE

(ACIZII ORGANICI)

O serie de substanțe organice importante din p^uct de vedere al industriei chimice și al proceselor biologice conțin în molecula lor una sau mai multe grupări carboxil :



fiind denumite combinații carboxilice sau acizi organici.

Clasificare

Ținând seama de natura grupărilor funcționale prezente în molecula organică distingem : substanțe care conțin numai grupări carboxil (una sau mai multe) atașate la diverși radicali organici și substanțe polifuncționale (acizi halogenați, hidroxiacizi, cetoacizi, aminoacizi etc.)

Acizii carboxilici care conțin numai grupări carboxil se clasifică în :

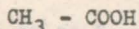
1. ACIZI MONOCARBOXILICI : a) saturați
b) nesaturați
c) aromatici

2. ACIZI DICARBOXILICI : a) saturați
b) nesaturați
c) aromatici

3. ACIZI POLICARBOXILICI

Nomenclatură

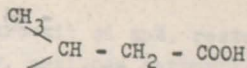
Conform celor stabilite în 1892 la Congresul de Chimie de la Geneva numele acizilor se formează prin adăugarea sufixului oic la numele hidrărcarburii corespunzătoare numărului de atomi de carbon : etan - etanoic, pentan - acid pentanoic etc. Deoarece pentru moleculele mai complicate această nomenclatură nu este practică, prin normele IUPAC, numele acizilor se formează considerându-i ca produșgi de substituție ai grupei carboxil în hidrocarburi. Ținând seama și de anumite denumiri triviale aceeași substanță poate avea două sau trei denumiri, astfel :



acid acetic

acid etanoic

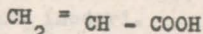
acid metancarboxilic



acid izovalerianic

acid 3-metil butanoic

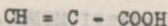
acid izobutanocarboxilic



acid acrilic

acid propenoic

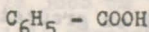
acid etencarboxilic



acid propargilic

acid propiolic

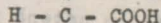
acid acetilencarboxilic



acid benzoic

acid fenilmetanoic

acid benzencarboxilic



acid cinamic (trans)

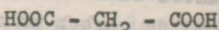
acid beta-fenilacrilic

acid fenilpropenoic



acid oxalic

acid etandioic

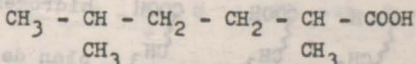


acid malonic

acid propandioic

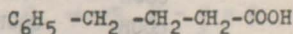
acid metandicarboxilic

Pentru acizii cu grad mai mare de ramificare se folosește fie sistemul de a defini catena cea mai lungă ce conține gruparea carboxil, ca fiind acidul cu numele comun folosit, la care se atașează diverși radicali precizând poziția prin litere din alfabetul grecesc $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \dots$ fie precizând catena cea mai lungă ca fiind acid alcanic la care se fixează radicalii în diverse poziții precizate prin cifre :



acid alfa,delta-dimetil caproic

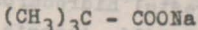
acid 2,5-dimetil hexanoic



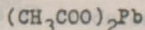
acid gama-fenilbutiric

acid 4-fenil butanoic

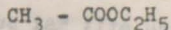
Denumirea sărurilor acizilor și esterilor se face pe baza numelui acidului corespunzător având terminația at precizând și cationul sau radicalul respectiv :



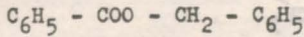
trimetilacetat de Na



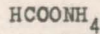
acetat de plumb



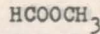
acetat de etil



benzoat de benzil



formiat
de amoniu



formiat de metil

ACIZII MONOCARBOXILICI

ACIZII MONOCARBOXILICI SATURATI

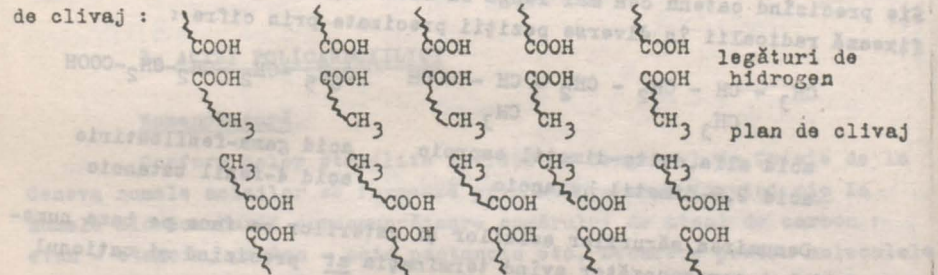
Proprietăți fizice

Acizii monocarboxilici saturați inferiori sunt lichizi la temperatura obișnuită iar acizii cu un număr de atomi de carbon mai mare decât 12 sunt solizi. Punctele de fierbere cresc odată cu greutatea moleculară iar acizii cu catenă ramificată fierb la temperaturi mai joase decât izomerii lor cu catenă normală.

Termenii superiori se descompun la presiune normală la o temperatură inferioară punctului de fierbere.

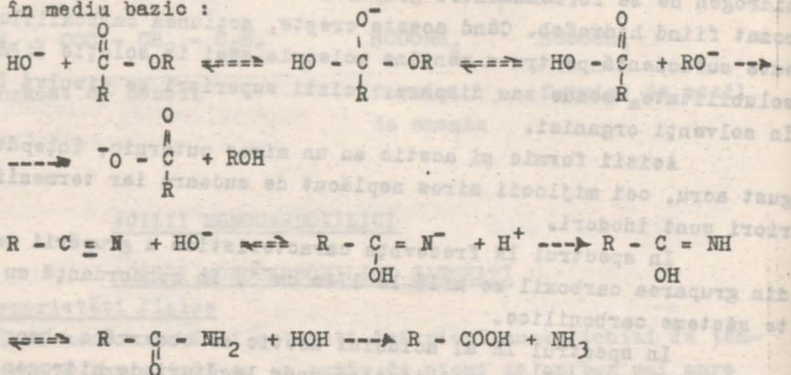
Densitatea scade cu creșterea greutatei moleculare. Acizii cu număr par de atomi de carbon în moleculă se topesc la temperaturi mai mari decât omologii imediat superiori și inferiori din cauza structurii cristaline diferite. Prin studiul cu raze X s-a determinat că moleculele acizilor superiori au o structură în zig-zag asemănătoare cu a alcanilor avînd carboxilul la un cap. Distanța dintre atomii de carbon este 1,54 Å iar unghiul dintre valențe 109° .

În cristal, moleculele sunt așezate paralel, cu carboxilii cap la cap, adică în planuri paralele ca și metilii din partea opusă a catenei. Între carboxilii există forțe de legătură pe cînd între metilii forțe slabe van der Waals și de aceea planurile metililor sunt planuri de clivaj :



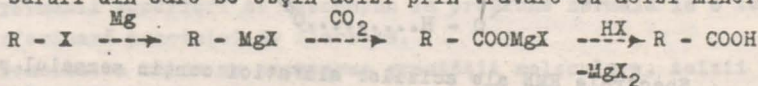
Termenii inferiori sunt miscibili cu apa pe cînd cei superiori sunt cu atît mai puțin solubili în apă cu cît restul hidrocarbonat este mai mare iar de la C₁₂ în sus sunt practic insolubili. Aceasta se explică prin faptul că solubilitatea în apă se realizează prin legăturile de

b) în mediu bazic :



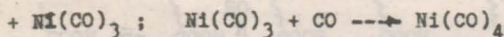
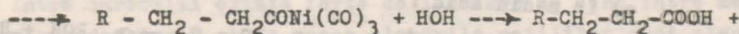
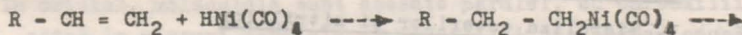
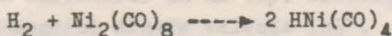
2. Carbonatarea combinațiilor organometalice

Combinațiile organometalice reacționează cu dioxidul de carbon dând săruri din care se obțin acizi prin tratare cu acizi minerali:

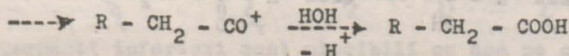
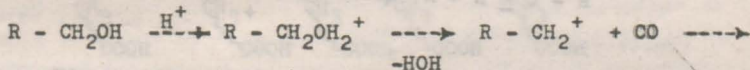


3. Hidroformilarea alchenelor

Alchenele pot fi supuse procesului de hidroformilare prin tratare cu oxid de carbon în prezența apei și nichel tetracarbonilului

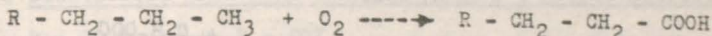


În mod asemănător, în prezența unor catalizatori acizi (H_3PO_4 , BF_3) la temperatură și presiune, alcoolii trec în acizi carboxilici :



4. Metoda oxidativă

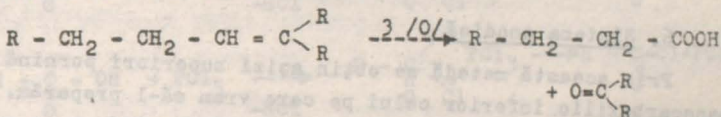
a) Oxidarea hidrocarburilor saturate:



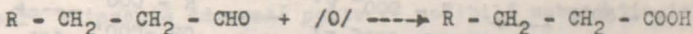
Alcanii superiori, din petrol sau obținuți prin procedeul Fischer - Tropsch, pot fi oxidăți suflând aer la 80-120° în prezența catalizatorilor formați din săruri de mangan, cu mici cantități de alcalii, pînă la acizi carboxilici. Formarea produșilor secundari se evită prin menținerea unei temperaturi de lucru scăzute, prin alegerea potrivită a catalizatorilor și prin întreruperea reacției înainte ca oxidarea să fie prea înaintată.

b) Oxidarea alchenelor :

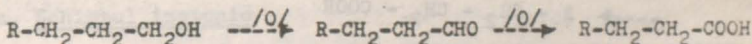
Sub influența oxidanților energici, cum ar fi CrO₃, KMnO₄, alchenele conduc la acizi carboxilici :



c) Oxidarea aldehydilor

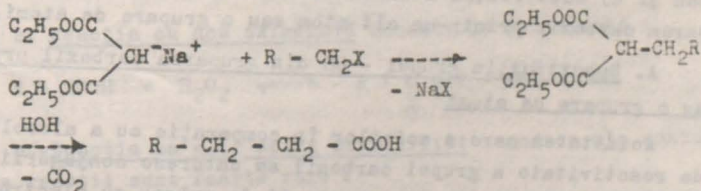


Prin oxidare energetică alcoolii primari trec, prin intermediul aldehydilor, în acizi :

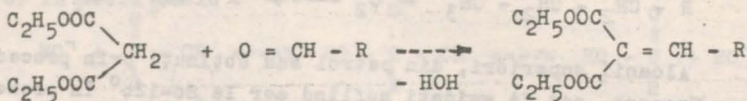


5. Sinteze cu ester malonic

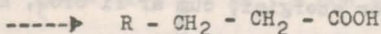
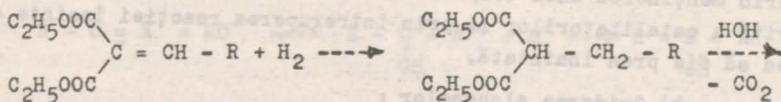
a) Atomii de hidrogen ai grupei metilen din esterul malonic au o reactivitate deosebită, datorită hiperconjugării sigma-pi. Prin tratare cu sodiu metalic sau cu alcoxid de sodiu, se poate obține esterul malonic sodat, care poate fi alchilat :



b) Reactivitatea grupei metilen se manifestă și în reacțiile de condensare cu aldehydele rezultînd produși crotonici :

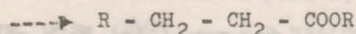
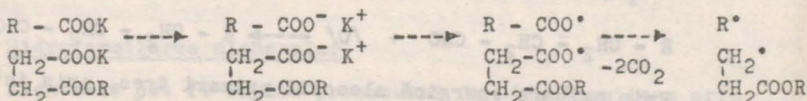


Prin hidrogenare rezultă un produs saturat care hidrolizat și decarboxilat conduce la un acid carboxilic :



6. Sinteza anodică

Prin această metodă se obțin acizi superiori pornind de la un acid monocarboxilic inferior celui pe care vrem să-l preparăm. Se supune electrolizei sarea monoesterului unui acid dicarboxilic cu o sare a unui acid R - COOK :

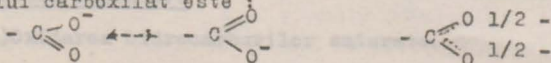


Proprietăți chimice

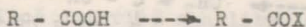
Reacțiile chimice ale acizilor carboxilici alifatici pot fi grupate în funcție de modificările chimice astfel : a) substituția grupei hidroxil din gruparea carboxil printr-un atom sau o grupare de atomi ; b) substituția hidrogenului grupării carboxil ; c) eliminarea de bioxid de carbon și d) substituția atomilor de hidrogen din poziția alfa față de gruparea carboxil printr-un alt atom sau o grupare de atomi.

A. Substituția grupei - OH din gruparea carboxil printr-un atom sau o grupare de atomi

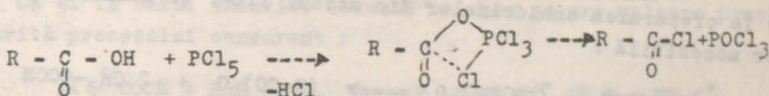
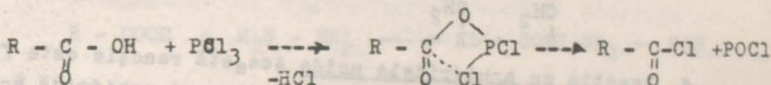
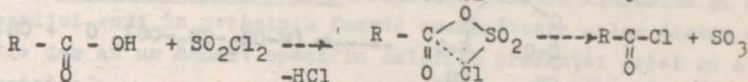
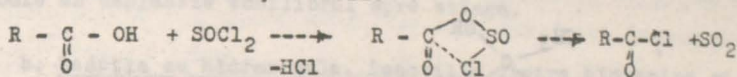
Aciditatea mare a acizilor în comparație cu a alcoolilor și lipsa de reactivitate a grupei carbonil se datoresc conjugării izovalente a electronilor p a unuia dintre atomii de oxigen cu electronii pi ai dublei legături carbonil. Repartiția uniformă a electronilor în sistemul OCO, a ionului carboxilat este :



1. Substituția printr-un atom de halogen a grupei hidroxil



Se face prin tratarea acizilor carboxilici cu clorură de tionil, sulfuril, tri și penta-halogenuri de fosfor, după mecanismul S_N1 , printr-o stare de tranziție ciclică :

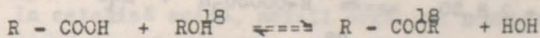
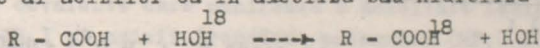


Deci atomul de halogen nu este suficient de nucleofil pentru a ataca atomul de carbon carbonilic în mod direct. Numai localizat într-o grupare adiacentă adecvată poate fi posibilă substituția intramoleculară, mai ușor realizată din punct de vedere cinetic.

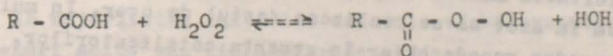
2. Substituția prin atomi de oxigen sau sulf

a. Schimbul izotopic

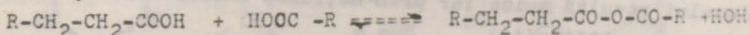
Atomii de sulf și oxigen sunt, din toate punctele de vedere mult mai nucleofili decât cei de halogen și s-a dovedit că ei pot să se angajeze într-un atac intramolecular asupra atomului de carbon carbonilic al acizilor ca în alcooliză sau hidroliză :



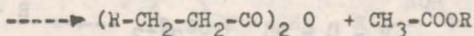
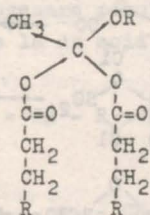
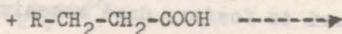
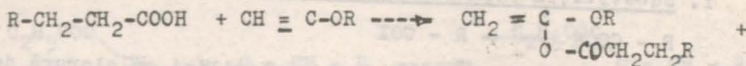
b. Reacția cu apă oxigenată conduce la peroxiacid :



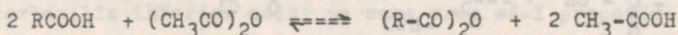
c. Reacția cu alți acizi carboxilici conduce la anhidride, dar aceste reacții sunt foarte rare :



Un acid liber poate fi transformat într-o anhidridă prin reacția cu o alcoxiacetilenă :

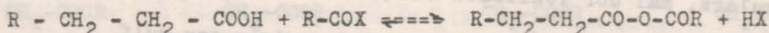


d. Reacția cu anhidridele acide Această reacție este folosită des la prepararea anhidridelor din acidul liber și anhidridă acetică ușor accesibilă :



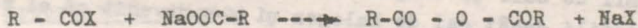
Acidul acetic fiind destul de volatil se poate distila pe măsură ce se formează deplasându-se echilibrul spre dreapta.

e. Reacția cu halogenurile de acil

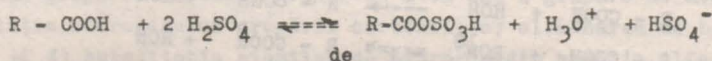


Reacția are loc în prezența unei baze (piridină).

Pentru prepararea anhidridelor frecvent se folosește acțiunea unei halogenuri de acil asupra unei sări a acidului :



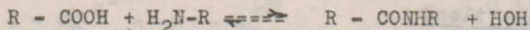
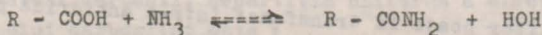
f. În prezența acidului sulfuric concentrat acizii carboxilici pot reacționa astfel :



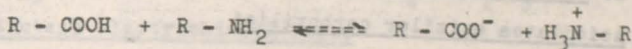
3. Substituția prin atomi azot

Bazicitatea mare a compușilor organici cu azot face ca în general acilarea la azot să se realizeze destul de ușor. În multe cazuri acilările se produc repede chiar în absența catalizatorilor.

a. Reacția cu amoniacul și aminele primare Prin acțiunea amoniacului rezultă amide iar prin acțiunea aminelor primare se formează amide monosubstituite.

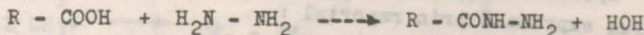


Echilibrul ar trebui să fie deplasat spre dreapta dar situația se complică datorită echilibrului protonării :

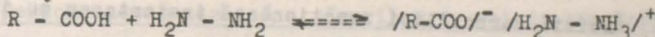


care trebuie să deplaseze echilibrul spre stânga.

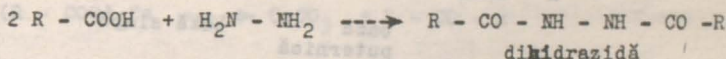
b. Reacția cu hidrazinele. Reacțiile dintre hidrazine și acizii carboxilici sunt în principiu foarte asemănătoare celor dintre acizi și amine dar au un anumit specific datorită prezenței celei de a doua grupări aminice :



Ca și în cazul aminelor această reacție nu are valoare practică datorită procesului concurent :

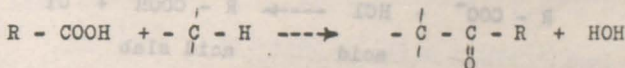


Decarece există două grupări amino se produce destul de ușor diacilarea :



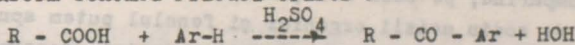
4. Substituția prin atomi de carbon

Substituția nucleofilă conduce la cetone :

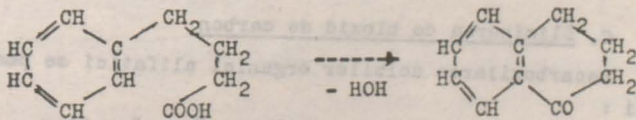


Dintre catalizatorii acizi folosiți menționăm halogenurile metalelor covalente care manifestă o aciditate Lewis marcată ($AlCl_3$, $SnCl_4$ și BF_3) și acizii Bronsted puternici (HF , H_2SO_4 și H_3PO_4).

În cataliză acidă, acizii organici reacționează cu sistemele aromatice, conform schemei Friedel-Crafts :



În majoritatea cazurilor cetonile alchilaromatice se prepară din halogenuri acide sau din anhidride acide :



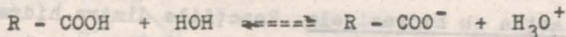
acid gama-fenil
butiric

alfa-tetralonă

B. Substituția atomului de hidrogen din gruparea carboxil

Aciditatea acizilor carboxilici

Acizii carboxilici au un caracter acid pronunțat existind în soluție apoasă sub forma unui echilibru :

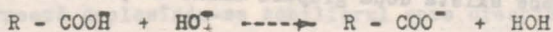


Acizii carboxilici sunt acizi slabi, în consecință echilibrul este mult deplasat spre stânga.

Aplicând legea maselor se obține constanta de aciditate K_a a acidului exprimată prin raportul :

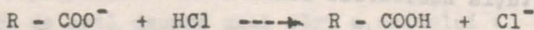
$$K_a = \frac{[RCOO^-][H_3O^+]}{[RCOOH]}$$

Acizii carboxilici reacționează instantaneu cu ionul hidroxil formînd ionul carboxilat și apă :



bază puternică bază slabă

Acizii minerali puternici pun în libertate acizii organici din sărurile lor :



acid puternic acid slab

Acizii organici pun în libertate acid carbonic (în forma $CO_2 + HOH$) din bicarbonatul de sodiu deoarece acizii organici sunt mai tari decît acidul carbonic.

Comparînd, pe baza reacției cu hidroxidul de sodiu și cu bicarbonatul de sodiu acizii organici și fenolul putem spune că fenolul are caracter acid mai slab decît acizii organici, deoarece nu pun în libertate bioxid de carbon din bicarbonat de sodiu.

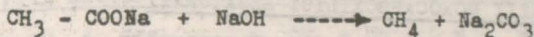
C. Eliminarea de bioxid de carbon

Decarboxilarea acizilor organici alifatici se poate face pe trei căi :

a) Descompunerea termică alcalină a sărurilor

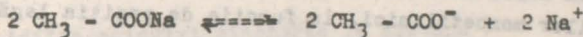
Sărurile acizilor carboxilici, supuse încălzirii cu hidroxid

alcalin, se transformă în hidrocarburi :

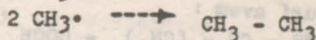
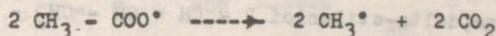
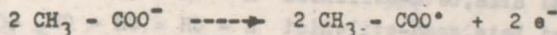


b) Sinteza electrochimică Kolbe

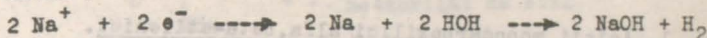
Soluțiile apoase ale sărurilor de sodiu sau potasiu supuse electrolizei separă hidrocarburi :



la anod :



la catod :



c) Descompunerea termică a sărurilor de calciu sau toriu

Sărurile de calciu sau de toriu se descompun termic cu formarea de cetone :



d) Substituiția grupei carboxil prin brom (reacția Hunsdiecker)



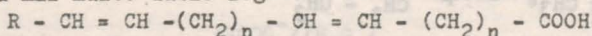
ACIZII MONOCARBOXILICI NESATURATI

A. ACIZII MONOCARBOXILICI ETILENICI

Distingem acizi monocarboxilici monoetilenici și polietilenici. In cazul acizilor monoetilenici, în funcție de poziția legăturii duble față de grupa carboxil, avem următorii acizi :

- acizi alfa,beta-etilenici $R - CH = CH - COOH$
- acizi beta,gama-etilenici $R - CH = CH - CH_2 - COOH$
- acizi gama,delta-etilenici $R - CH = CH - CH_2 - CH_2 - COOH$

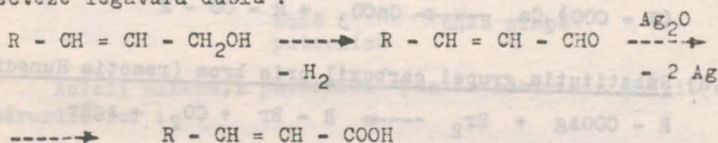
Pentru mai multe duble legături avem :



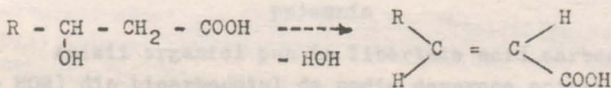
1. Acizii monocarboxilici alfa,beta-etilenici.

Metode de preparare

a. Oxidarea alcoolilor primari nesaturați : prin dehidrogenare trec în aldehide, care apoi se oxidează cu oxidanți specifici, care să nu afecteze legătura dublă :

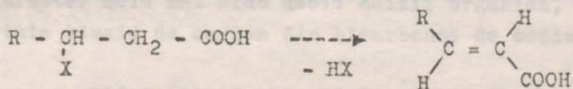


b. Deshidratarea alfa- și beta-hidroxiacizilor :

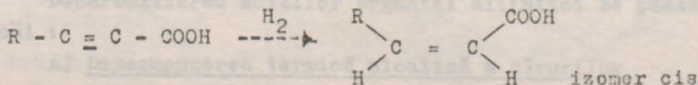


Prin deshidratare rezultă izomerul trans conform stereochemiei reacțiilor de eliminare.

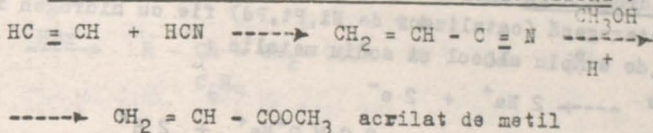
c. Eliminarea de hidracid din alfa- sau beta-halogenoacizi :



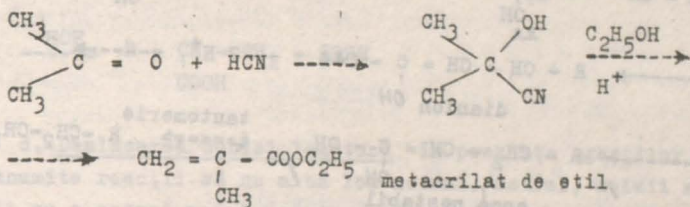
d. Hydrogenarea selectivă a acizilor alfa-beta acetonici :



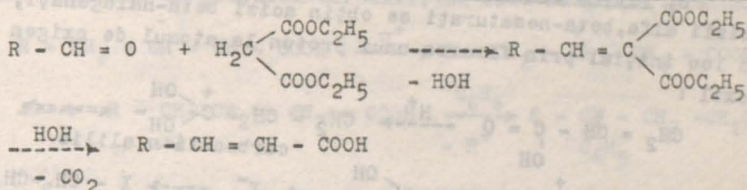
e. Prin adiția acidului cianhidric la acetilenă :



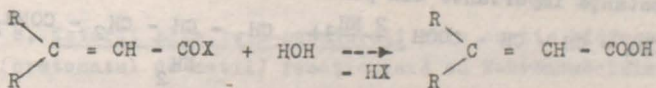
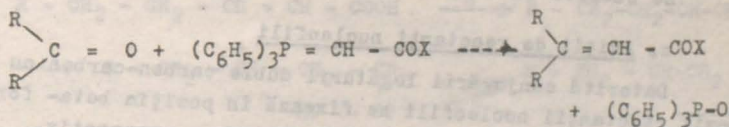
f. Adiția acidului cianhidric la acetonă :



g. Condensarea cu ester malonic a combinațiilor carbonilice :



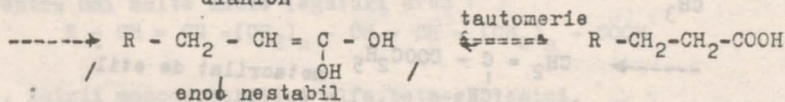
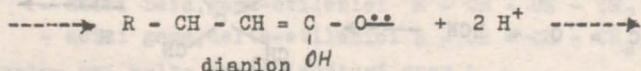
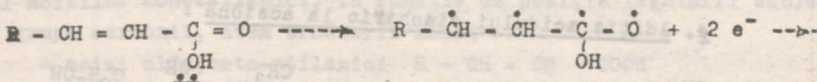
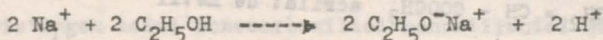
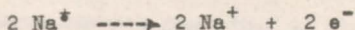
h. Prin tratarea combinațiilor carbonilice cu ilide avînd o funcțiune potențial carboxilică :



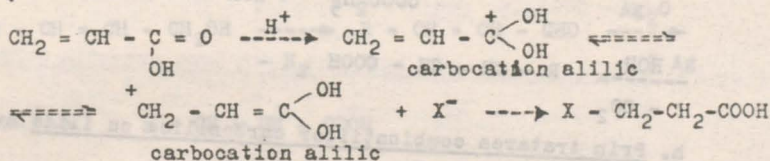
Proprietăți chimice

Datorită prezenței grupei carboxil și a legăturii duble în molecula acizilor alfa,beta-etilenici aceste substanțe formează cu ușurință săruri, esteri, amide, adăunează hidrogen, halogen, hidracizi și diverși reactanți nucleofili.

a. Hydrogenarea dublei legături se poate face atât cu hidrogen în cataliză heterogenă (catalizator de Ni, Pt, Pd) fie cu hidrogen în "stare născândă", de exemplu alcool și sodiu metalic :



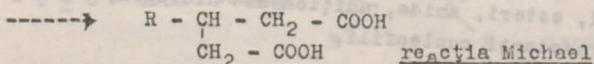
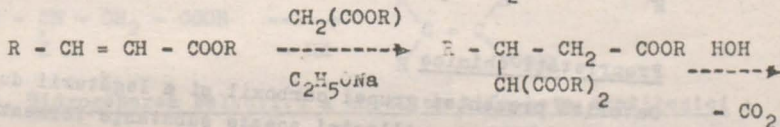
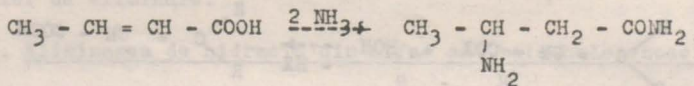
b. Adiția de reactanți electrofili. Prin adiția hidracizilor la acizii alfa, beta-nesaturați se obțin acizi beta-halogenati, reacția având loc inițial prin fixarea unui proton la atomul de oxigen al grupei carboxil :

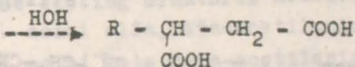
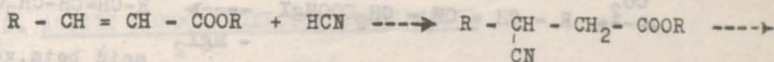
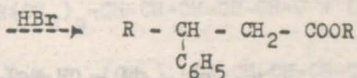
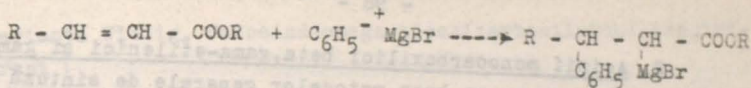


Se observă că adiția are loc contrar regulii lui Markovnikov.

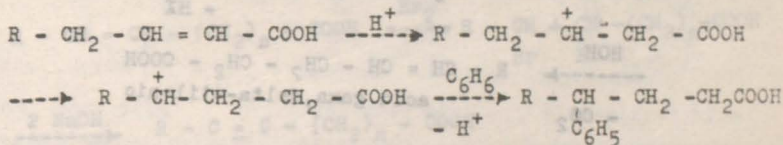
c. Adiții de reactanți nucleofili

Datorită conjugării legăturii duble carbon-carbon cu gruparea carboxil reactanții nucleofili se fixează în poziția beta- formând diferite substanțe importante din punct de vedere preparativ.

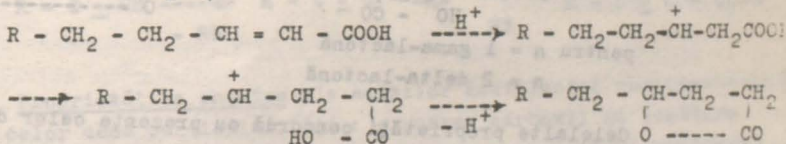




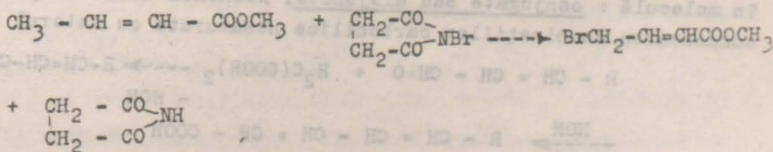
d. Deplasarea dublei legături în prezența agenților cationici face ca anumite reacții să nu aibă loc normal. Astfel, acizii alfa, beta nesaturați cu o catenă mai lungă se condensează cu benzenul în prezența clorurii de aluminiu prin legarea nucleului aromatic la atomul de carbon cel mai depărtat de gruparea carboxil, nu însă la grupa terminală :



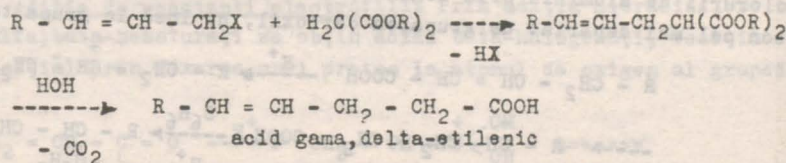
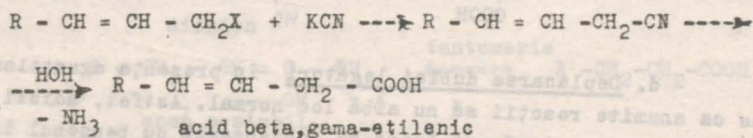
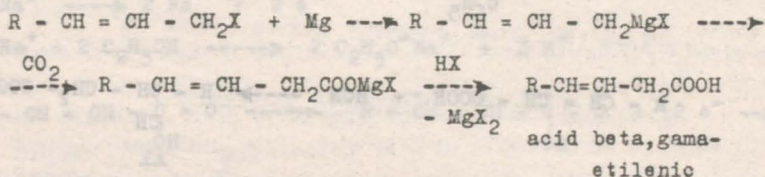
Pe baza aceleiași deplasări acizii alfa, beta-nesaturați prin încălzire la 140° cu H₂SO₄ 50 % se transformă în gama-lactone :



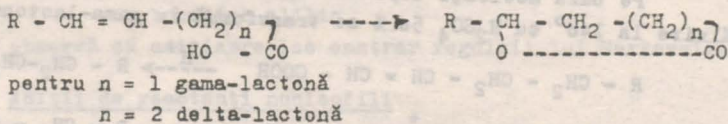
e. Esterii alfa, beta-nesaturați care conțin hidrogen în poziția gama (crotonatul de metil) reacționează cu N-bromsuccinimida în CCl₄ la temperatura camerei, în mod normal ca ori ce compus alilic :



2. Acizii monocarboxilici beta,gama-etilenici și gama,delta-etilenici se pot prepara pe baza metodelor generale de sinteză a acizilor folosind halogenurile de alil :



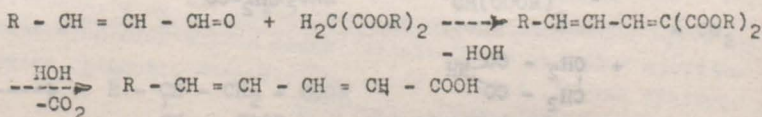
Acești acizi formează cu ușurință lactone, conform schemei :



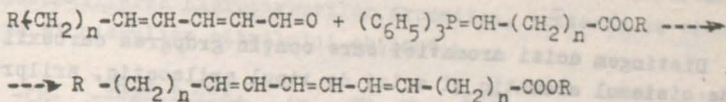
Celelalte proprietăți concordă cu prezența celor două particularități de structură.

3. Acizii monocarboxilici cu mai multe legături duble.

Se cunosc acizii monocarboxilici cu mai multe duble legături în moleculă : conjugate sau disjuncte. Asemenea acizii se pot obține prin condensarea combinațiilor carbonilice nesaturate cu esterul malonic :



sau prin varianta Wittig, folosind omega-alcoxicarbonilalchilidentri-fenilfosforani :

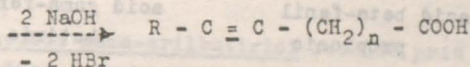
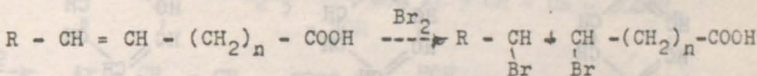


B. ACIZII MONOCARBOXILICI ACETILENICI

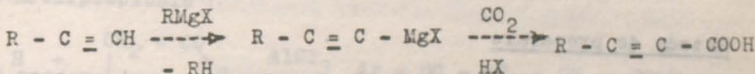
Se disting următorii acizi :

- acizi alfa,beta-acetilenici : $R - C \equiv C - COOH$
- acizi beta,gama-acetilenici : $R - C \equiv C - CH_2 - COOH$
- acizi gama,delta-acetilenici : $R - C \equiv C - CH_2 - CH_2 - COOH$
- acizi poliacetilenici : $R - C \equiv C - (CH_2)_n - C \equiv C - (CH_2)_n - COOH$

Acizii acetilenici rezultă prin dehidrohalogenarea acizilor dibromurați în mediu bazic, ceea ce permite transformarea acizilor etilenici în acizi acetilenici :



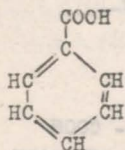
sau prin carbonatarea compușilor metalați ai acetilenelor :



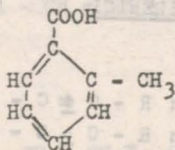
Proprietățile chimice ale acizilor acetilenici caracterizează prezența celor două particularități : gruparea carboxil și legătura triplă carbon-carbon. Importanța cea mai mare o prezintă hidrogenarea stereospecifică la cis - alchene.

ACIZII MONOCARBOXILICI AROMATICI

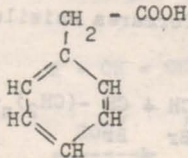
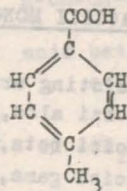
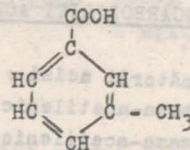
Distingem acizi aromatici care conțin gruparea carboxil direct legată de sistemul aromatic și acizi de tipul arilacetic, arilpropionic, arilbutiric etc. :



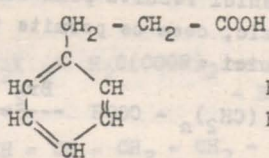
acid benzoic



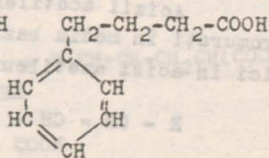
acizi o-,m,p-toluici



acid fenilacetic



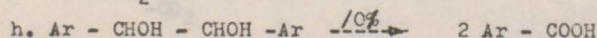
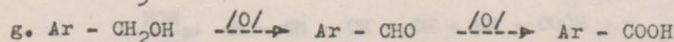
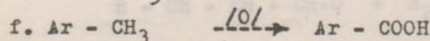
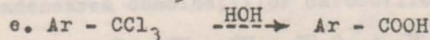
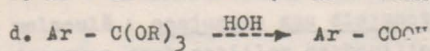
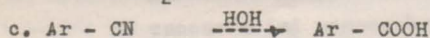
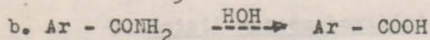
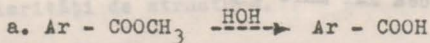
acid beta-fenil propionic



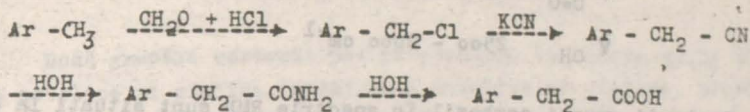
acid gama-fenil butiric

Metode de preparare

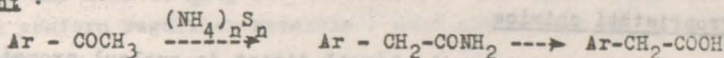
1. Acizii arilmonocarboxilici Ar - COOH, se pot prepara pe baza metodelor generale de hidroliză a esterilor, amidelor și nitrililor, prin sinteză Grignard și în special prin transformări chimice ale unor radicali sau grupări funcționale legate direct de nucleul aromatic :



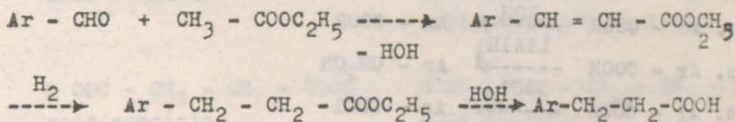
2. Pentru acizii de tip arilacetic metoda cea mai importantă constă în clorometilarea hidrocarburilor aromatice, tratarea cu cianură de potasiu și hidroliza nitrilului obținut :



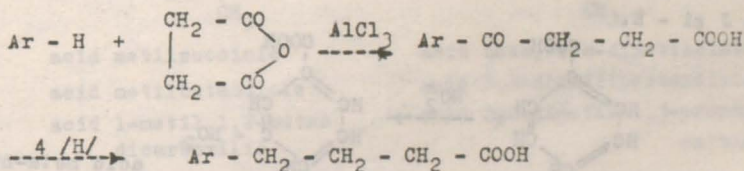
O altă metodă pentru obținerea acestor acizi este reacția Willgerodt :



3. Acizii beta-arilpropionici se prepară prin hidrogenarea acizilor arilacrilici, substanțe care rezultă prin condensarea crotonică a aldehydelor aromatice cu acetat de etil :



4. Acizii gama-arilbutirici rezultă prin condensarea hidrocarburilor aromatice cu anhidridă succinică și reducerea Clemmensen a acidului beta-arilpropionic :

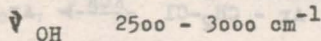
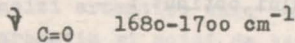


Proprietăți fizice

Acizii monocarboxilici aromatici sunt substanțe cristaline, termenii inferiori putând fi distilați la presiunea atmosferică sau antrenați cu vapori de apă. Se pot recristaliza din apă sau din solvenți organici. Sunt acizi mai puternici decât acidul acetic (din cauza efectului - J al radicalului aromatic).

Acizii orto-substituiți cu clor, hidroxi, nitro prezintă constante de disociere mari datorită unui orto - efect (formarea unui chelat).

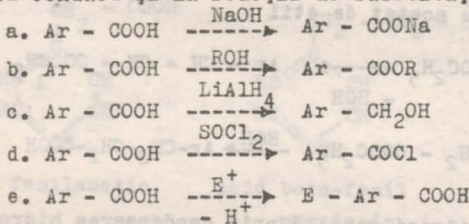
Spectrele IR cuprin frecvențele caracteristice acizilor aromatici



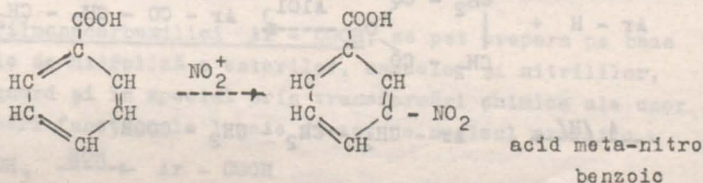
Protonii grupei carboxil în spectrele RMN sunt situați la câmp foarte scăzut $\delta: 10,5 - 12 \text{ ppm}$.

Proprietăți chimice

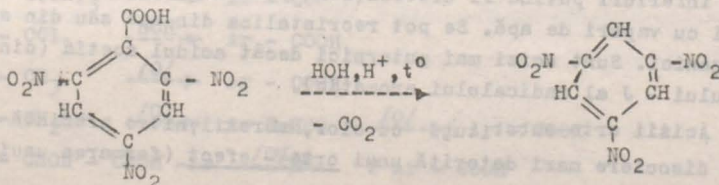
Prezența grupei carboxil, legată direct de nucleul aromatic permite ca pe lângă reacțiile specifice de modificarea acestei grupe (obținerea de săruri, esteri, cloruri acide, anhidride, alcoolii primari) să conducă și la reacții de substituție în nucleul aromatic.



Prođușii de substituție în nucleul aromatic sunt în poziția meta-din cauza grupării carboxil care prezintă efecte atrăgătoare de electroni - J și - E.



Prezența mai multor grupe nitro în nucleul benzenic favorizează reacția de decarboxilare :



ACIZI DICARBOXILICI

CLASIFICARE SI NOMENCLATURA

Două grupări carboxil pot fi prezente în foarte multe sisteme saturate aciclice și ciclice, nesaturate aciclice și ciclice, aromatice derivate de la benzen, bifenil, naftalină, antracen etc.

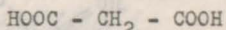
În consecință pot exista izomeri în funcție de pozițiile reciproce ale acestor grupări. Diacizii pot avea nume comune sau pot fi denumiți conform regulilor generale : acid alcandioic sau acid alcandio-carboxilic.

a. Acizii dicarboxilici saturați aciclici



acid oxalic

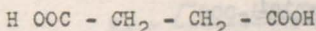
acid etandioic



acid malonic

acid propandioic

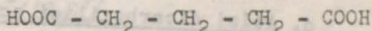
acid metandicarboxilic



acid succinic

acid butandioic

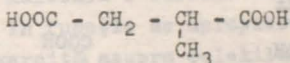
acid 1,2-etandicarboxilic



acid glutaric

acid pentandioic

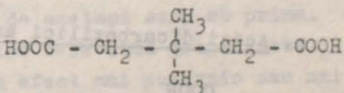
acid 1,3-propandicarboxilic



acid metilsuccinic

acid metilbutandioic

acid 1-metil 1,2-butan
dicarboxilic

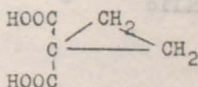


acid beta,beta-dimetilglutaric

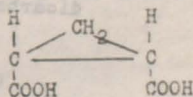
acid 3,3-dimetilpentandioic

acid 2,2-dimetil-1,3-propandioic
carboxilic

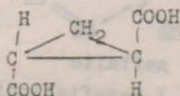
b. Acizii dicarboxilici saturați ciclici



acid 1,1-ciclopropandicarboxilic

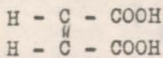


acid cis-ciclopropandicarboxilic



acid trans-ciclopropandicarboxilic

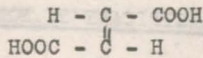
c. Acizi dicarboxilici etilenici



acid maleic

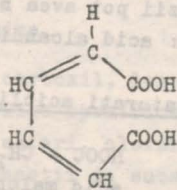
acid cis-etilen

dicarboxilic



acid fumaric

acid trans- etilendicarboxilic



acid muconic

acid cis,cis-1,4-butadiendicarboxilic

d. Acizi dicarboxilici acetilenici

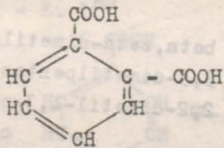


acid acetilendicarboxilic



acid diacetilendicarboxilic

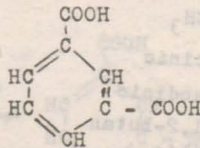
e. Acizi dicarboxilici aromatici



acid ftalic

acid 1,2-benzen

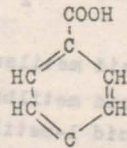
dicarboxilic



acid izoftalic

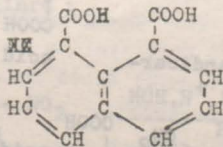
acid 1,3-benzen

dicarboxilic



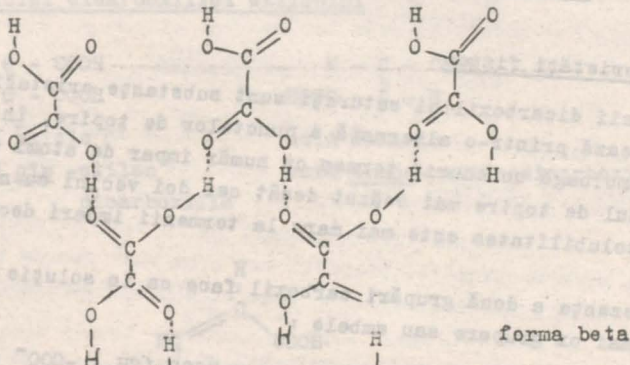
acid tereftalic

acid 1,4-benzen
dicarboxilic



acid naftalic

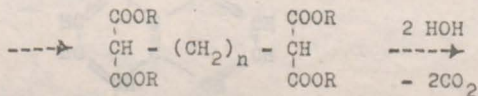
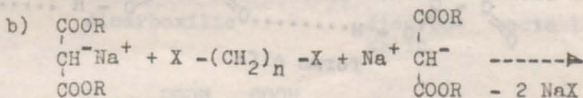
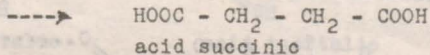
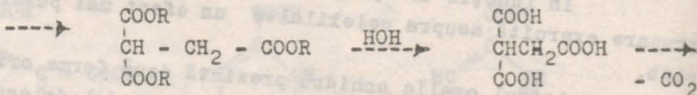
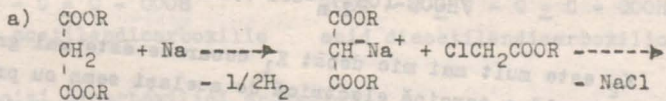
acid 1,8-naftalindicarboxilic



Metode de preparare

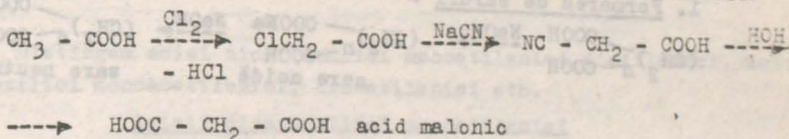
1. Sinteze pe baza esterului malonic

Pe baza proprietății esterului malonic de a se soda prin tratarea cu sodiu metallic se cunosc mai multe reacții care final conduc acizi dicarboxilici :

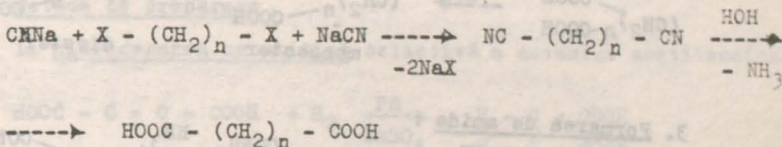


2. Sinteze pe bază de nitrili

Acidul malonic se poate obține plecând de la acidul acetic:

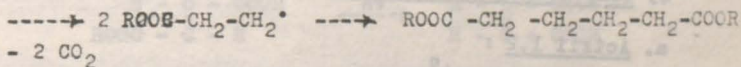
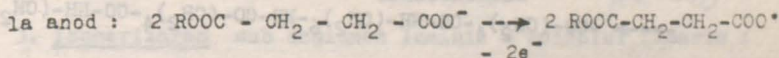


sau :



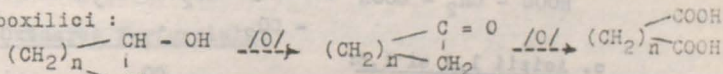
3. Sinteza anodică Kolbe

Sărurile alcaline ale unor esteri ai acizilor dicarboxilici inferiori prin electroliză conduc la diesteri cu număr par de atomi de carbon, care prin hidroliză formează diacizi :

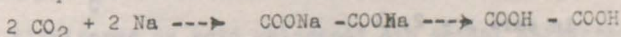


4. Oxidarea sistemelor ciclice

Alcoolii și cetonile ciclice prin oxidare se transformă în acizi dicarboxilici :

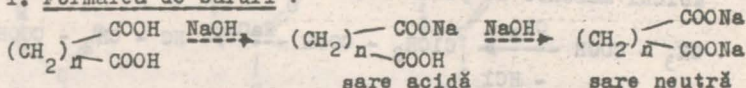


5. Acidul oxal se poate obține prin trecerea bioxidului de carbon anhidru peste sodiu metallic la 350° :

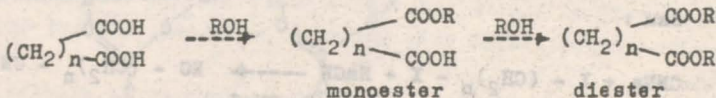


Proprietăți chimice

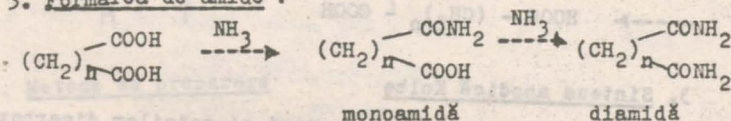
1. Formarea de săruri :



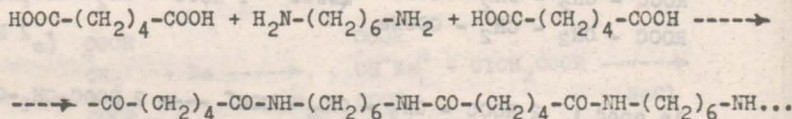
2. Formarea de esteri :



3. Formarea de amide :

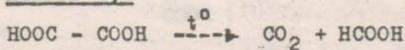


Diamidele unor acizi dicarboxilici servesc la obținerea polimidelor de tip nylon :

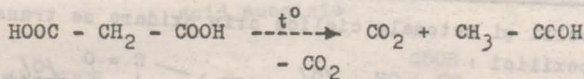


4. Comportarea la încălzire

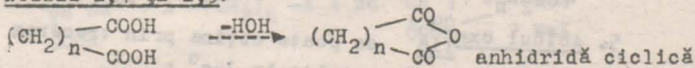
a. Acizii 1,2 :



b. Acizii 1,3 :

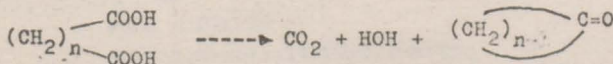


c. Acizii 1,4 și 1,5:



în care $n = 2, 3$

d. Acizii 1,6 și 1,7 :



ACIZII DICARBOXILICI NESATURATI

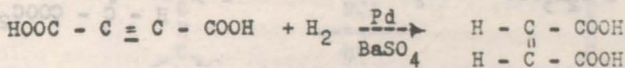
Distingem acizi dicarboxilici monoetilenici, dietilenici, acizi arboxilici monoacetilenici, diacetilenici etc.

Acizii dicarboxilici monoetilenici

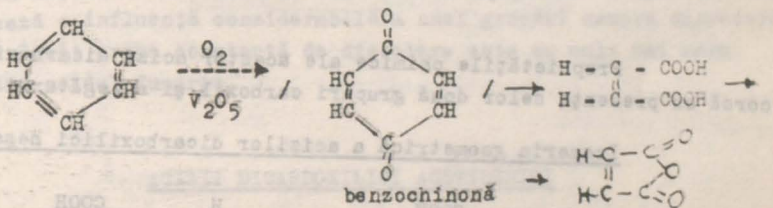
Acidul maleic cis

Metode de preparare

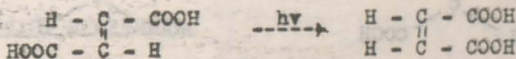
1. Hidrogenarea catalitică selectivă a acidului acetilendicarboxilic :



2. Oxidarea catalitică a benzenui :



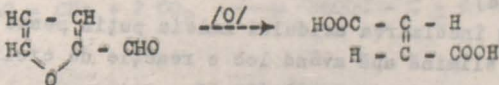
3. Izomerizarea sub acțiunea luminii a acidului fumaric :



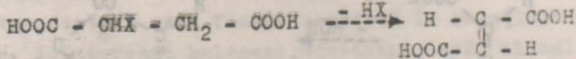
Acidul fumaric trans izomer stabil.

Metode de preparare

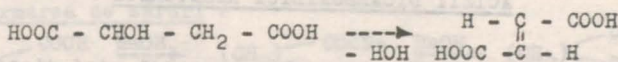
1. Oxidarea furfurclului.



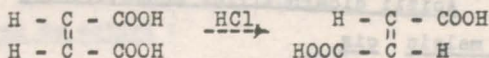
2. Eliminarea de acid halogenat din acidul halogensuccinic :



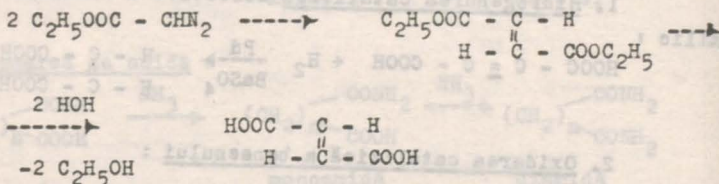
3. Eliminarea de apă din acidul malic :



4. Izomerizarea acidului maleic :

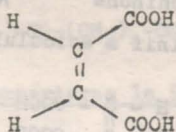


5. Condensarea esterului diazoacetic :

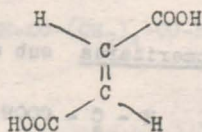


Proprietățile chimice ale acestor acizi dicarboxilici concordă cu prezența celor două grupări carboxil și a legăturii duble.

Izomeria geometrică a acizilor dicarboxilici nesaturați.



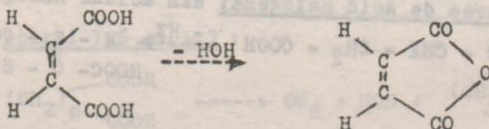
acid cis -butendioic
acid maleic



acid trans -butendioic
acid fumaric

Acești doi izomeri se deosebesc mult atât în privința proprietăților chimice cât și a proprietăților fizice și fiziologice (acidul fumaric este un produs normal de metabolism, iar acidul maleic este foarte toxic)

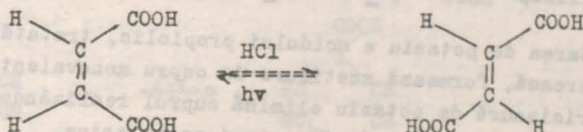
Prin încălzirea acidului maleic puțin peste punctul de topire (130°), se elimină apă având loc o reacție de ciclizare intramoleculară cu formarea anhidridei maleice :



În aceleași condiții acidul fumaric, încălzit chiar la 300° nu formează anhidridă, deci nu există anhidridă fumarică, deoarece grupele carboxil sunt depărtate și nu pot elimina apă intramolecular.

Acidul fumaric are punctul de topire mai ridicat decât acidul maleic (având molecula mai simetrică). Acidul maleic este mai solubil.

Interconversiunea geometrică a acidului maleic în fumaric și invers are loc fie în prezența cuanțelor de lumină fie în prezența acidului clorhidric :



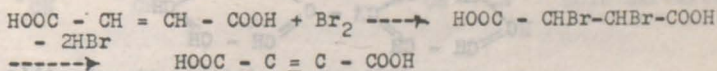
În acidul maleic datorită apropierii celor două grupe carboxil se realizează o influență considerabilă a unei grupări asupra disocierii celeilalte încât prima constantă de disociere este cu mult mai mare decât pentru acidul fumaric.

ACIZII DICARBOXILICI ACETILENICI

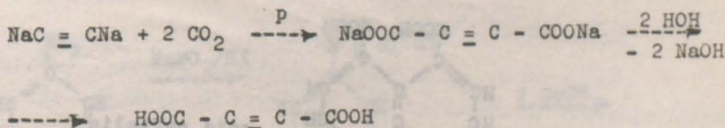
Acidul acetilen-dicarboxilic $\text{HOOC} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{COOH}$

Metode de preparare

1. Dehidrohalogenarea acidului dibromsuccinic :

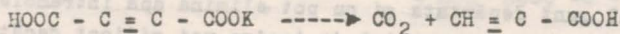


2. Carbonatarea derivaților sodați ai acetilenei :

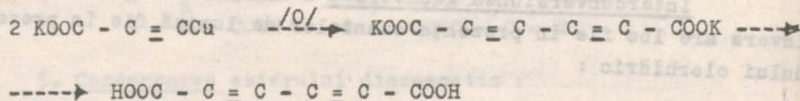


Legătura triplă este foarte reactivă în reacțiile de adiție și cicloadiție. Adiționează halogeni, hidracizi, apă, alcooli, acizi organici, diene etc.

Sarea acidă de potasiu se descompune prin ușoară încălzire, eliberând bioxid de carbon :



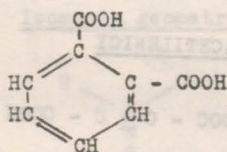
Acizii diacetilendicarboxilici se pot obține conform reacție



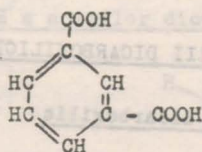
Sarea de potasiu a acidului propiolic, tratată cu o soluție de sare cuproasă, formează acetilura de cupru monovalent, care prin oxidare cu fericianură de potasiu elimină cuprul realizându-se o legătură simplă carbon-carbon între două resturi acetilenice.

ACIZII DICARBOXILICI AROMATICI

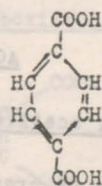
Dintre acizii dicarboxilici aromatici prezintă interes cei trei izomeri ai acidului ftalic, acidul bifenilorto,orto-dicarboxilic și acidul naftalic :



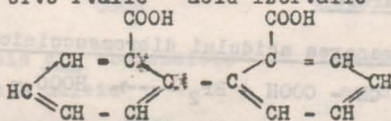
acid orto ftalic



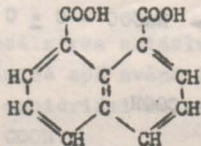
acid izoftalic



acid tereftalic



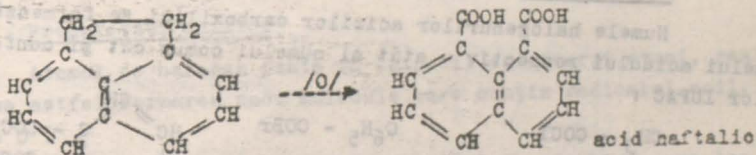
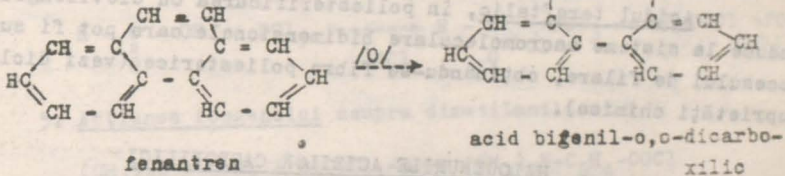
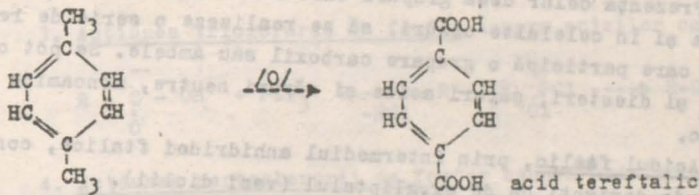
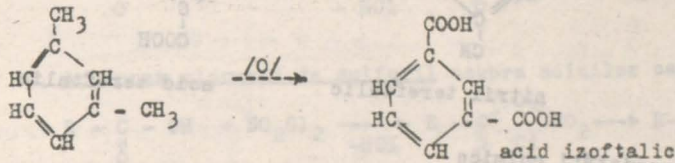
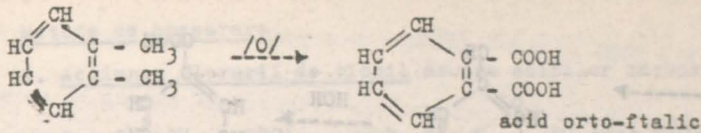
acid bifenil o,o'-dicarboxilic



acid naftalic

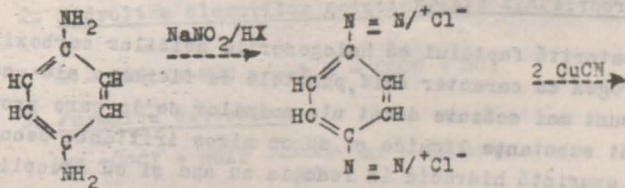
Metode de preparare

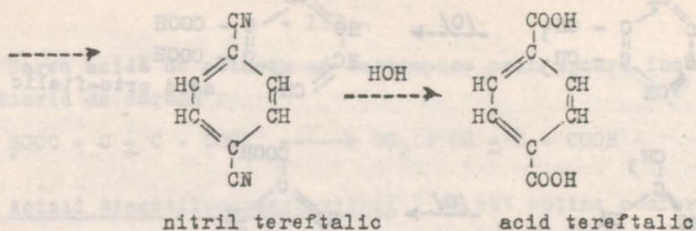
1. Oxidarea hidrocarburilor aromatice



2. Hidroliza dinitrurilor aromatice

O serie de dinitrili se pot obține prin reacția Sandmeyer :





Proprietăți chimice

Prezența celor două grupări carboxil în sistemele aromatice permite, ca și în celelalte cazuri, să se realizeze o serie de reacții chimice la care participă o grupare carboxil sau ambele. Se pot obține monoesteri și diesteri, săruri acide și săruri neutre, monoamide și diamide etc.

Acidul ftalic, prin intermediul anhidridei ftalice, conduce la o serie de derivați ca de ex. gliptalul (vezi diolii).

Acidul tereftalic, în poliesterificarea cu dietilenglicol, conduce la sisteme macromoleculare bidimensionale care pot fi supuse procesului de filare, obținându-se fibre poliesterice (vezi diolii-proprietăți chimice).

HALOGENURILE ACIZILOR CARBOXILICI

Nomenclatură

Numele halogenurilor acizilor carboxilici se formează pe baza numelui acidului respectiv - atât al numelui comun cât și conform normelor IUPAC :

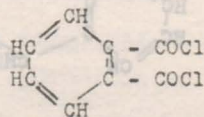


clorură de acetil

clorură de etancil



bromură de benzoil



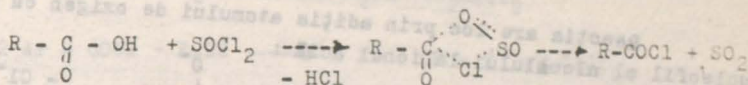
clorură de ftalil

Proprietăți fizice

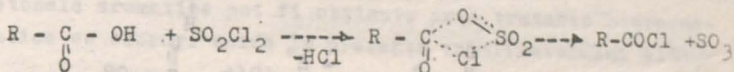
Datorită faptului că halogenurile acizilor carboxilici nu conțin hidrogen cu caracter acid, punctele de fierbere ale acestor substanțe sunt mai scăzute decât ale acizilor de la care provin. În general sunt substanțe lichide și au un miros iritant deoarece eliberează cu ușurință hidracid în reacția cu apa și cu alcoolii.

Metode de preparare

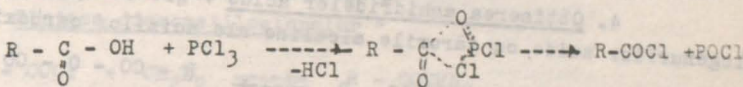
1. Acțiunea clorurii de tionil asupra acizilor carboxilici:



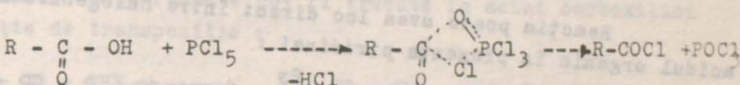
2. Acțiunea clorurii de sulfuril asupra acizilor carboxilici:



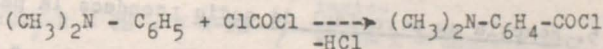
3. Acțiunea triclorurii de fosfor asupra acizilor carboxilici



4. Acțiunea pentaclorurii de fosfor asupra acizilor organici

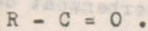


5. Acțiunea fosgenului asupra dimetilanilinei :

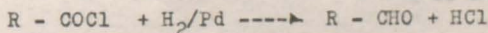


Proprietăți chimice

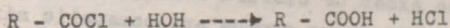
Atomul de halogen poate fi înlocuit cu diverși atomi, realizându-se astfel formarea unor molecule care conțin radicalul acil,



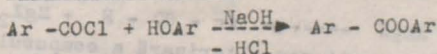
1. Transformarea halogenurilor acide în aldehyde. are loc în prezența catalizatorilor de paladiu sau platină parțial otrăviți prin adaosul de baze organice sau de compuși cu sulf :

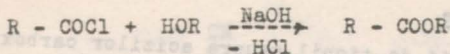


2. Hidroliza clorurilor acizilor carboxilici are loc în mediu bazic :

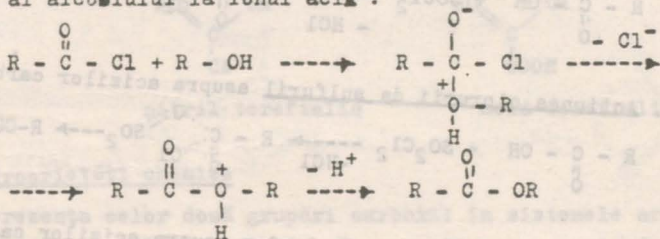


3. Formarea esterilor:

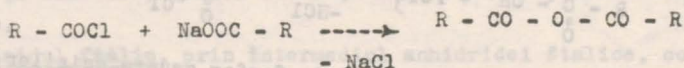




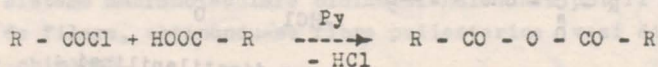
Reacția are loc prin aditia atomului de oxigen cu caracter nucleofil al alcoolului la ionul acil :



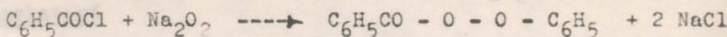
4. Obținerea anhidridelor acide : are loc prin tratarea halogenurilor acide cu sărurile alcaline ale acizilor carboxilici :



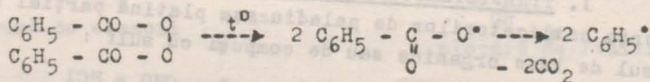
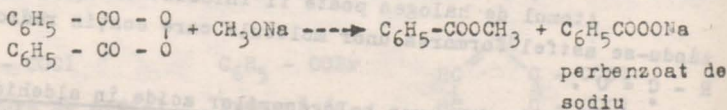
Reacția poate avea loc direct între halogenura acidă și acidul organic în prezența piridinei :



5. Reacția cu peroxidul de sodiu : conduce la peroxizi :

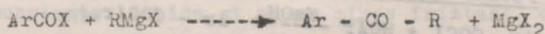


Peroxidul aromatic poate conduce la diverși produși :



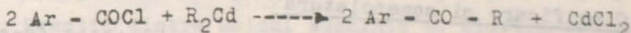
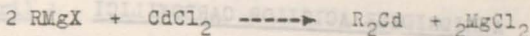
6. Reacția cu compuși organometalici.

Folosind un exces de clorură acidă din categoria celor mai puțin reactive în reacția cu un compus organometalic mixt se poate obține o cetonă fără ca să se producă transformarea în alcool terțiar:



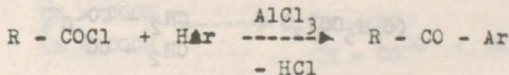
Pentru a evita acțiunea ulterioară a compusului organometalic

asupra cetonei formate se folosesc combinații ale cadmiului :

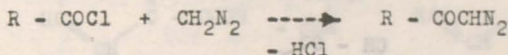


7. Acilarea Friedel - Crafts

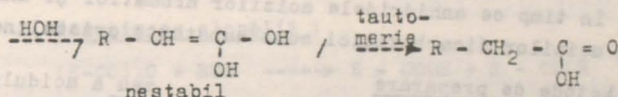
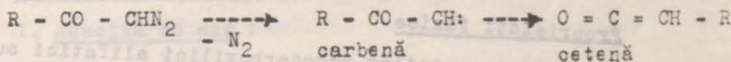
Cetonele aromatice pot fi obținute prin tratarea hidrocarburilor aromatice cu cloruri acide în prezența catalizatorului AlCl_3 :



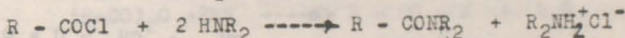
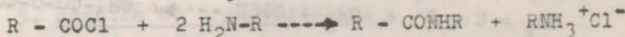
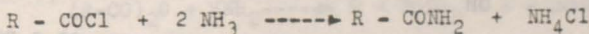
8. Sinteza diazometilcetonelor "



Diazocetonele formate pot fi trecute în acizi carboxilici printr-o reacție de transpoziție :



9. Sinteza amidelor are loc prin tratarea amoniacului sau a aminelor cu halogenuri acide :

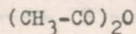


ANHIDRIDELE ACIZILOR CARBOXILICI

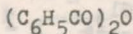
Clasificare și nomenclatură

Distingem anhidride ale acizilor carboxilici (denumite anhidride) și anhidride ciclice ale acizilor dicarboxilici.

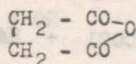
Ca și în cazul halogenurilor acide numele se formează pe baza numelui acidului respectiv și cuvântului anhidridă :



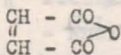
anhidridă acetică
anhidridă
etanoică



anhidridă
benzoică



anhidridă succinică



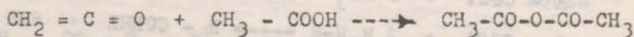
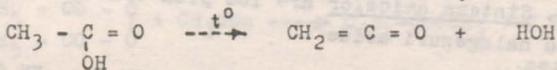
anhidridă maleică

Proprietăți fizice

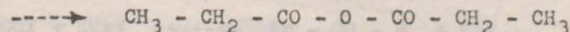
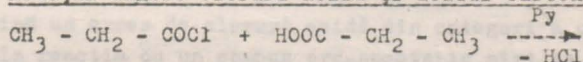
Anhidridele acizilor monocarboxilici alifatici sunt în general lichide în timp ce anhidridele acizilor aromatici și anhidridele ciclice ale acizilor dicarboxilici sunt substanțe cristaline.

Metode de preparare

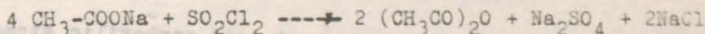
1. Descompunerea termică a acetonei sau a acidului acetic conduce la cetenă care apoi adăunează o nouă moleculă de acid acetic dând anhidrida acetică:



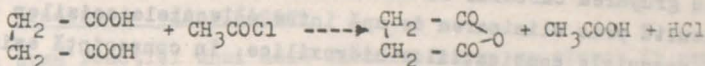
2. Reacția dintre clorura acidă și acidul carboxilic



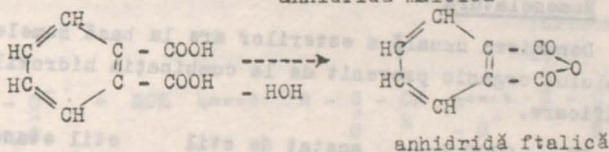
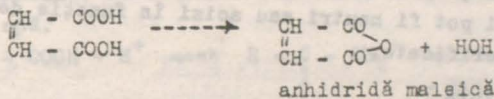
3. Reacția dintre sărurile acizilor monocarboxilici și clorura de sulfură :



4. Reacția dintre acidul succinic și clorura de acil :

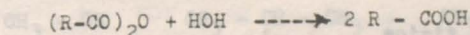


5. Deshidratarea prin încălzire deasupra punctului de topire :



Proprietăți chimice

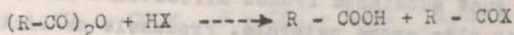
1. Reacția cu apa :



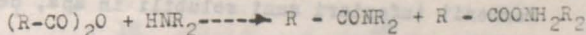
2. Reacția cu alcoolii :



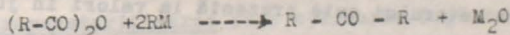
3. Reacția cu hidracizii :



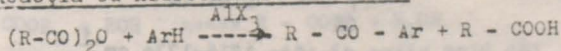
4. Reacția cu aminele :



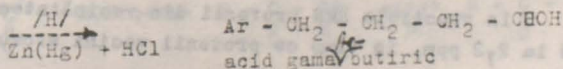
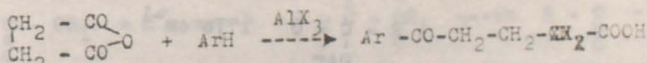
5. Reacția cu organometalici :



6. Reacția cu hidrocarburi aromatice :



7. Reacția Friedel-Crafts a anhidridei succinice :



ESTERII ACIZILOR CARBOXILICI

Înlocuind în molecula unui acid carboxilic atomul de hidrogen din gruparea carboxil cu un radical organic rezultă un ester. Esterii rezultă prin eliminarea de apă între moleculele acizilor carboxilici și moleculele combinațiilor hidroxilice, în consecință există esteri proveniți de la acizii mon, di și policarboxilici și de la combinațiile monohidroxilice, di și polihidroxilice. În cazul acizilor di și policarboxilici esterii pot fi neutri sau acizi în funcție de numărul grupelor carboxil esterificate.

Nomenclatură

Denumirea uzuală a esterilor are la bază numele acidului și al radicalului organic provenit de la combinația hidroxilică folosită la esterificare.

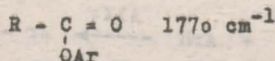
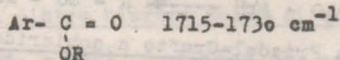
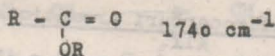
$\text{CH}_3 - \text{COOC}_2\text{H}_5$	acetat de etil	etil etanoat
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOC}_6\text{H}_5$	propionat de fenil	fenil propanoat
$\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{COOCH}_3$	beta-hidroxi butirat de metil sau metil,3-hidroxi butanoat	

Proprietăți fizice

Esterii inferiori sunt substanțe incolore, având puncte de fierbere mai mici decât ale acizilor din care provin deoarece nu au legături de hidrogen intermoleculare ca în cazul acizilor liberi. Esterii inferiori sunt substanțe frumos mirositoare ce se găsesc în esențe din fructe sau alte arome naturale. Produsele de sinteză se folosesc ca înlocuitori ai aromelor naturale în parfumerie și alimentație.

Termeții inferiori sunt solubili în apă, ceilalți sunt insolubili.

În spectrele IR frecvența caracteristică grupei CO în funcție de natura esterului este prezentă la valori în jur de 1700 cm^{-1} .



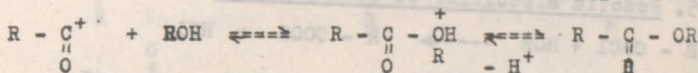
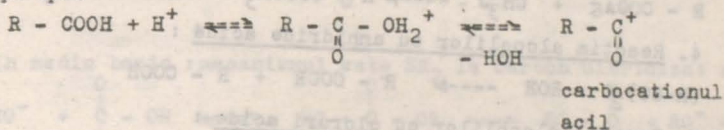
În spectrele RMN protonii din vecinătatea grupei carboxil se află la $2,2 \text{ ppm}$, în timp ce protonii vecini atomului de oxigen

R - COOCH₂-R se află la valori mai mici ale câmpului /3,7-4,1 ppm/.

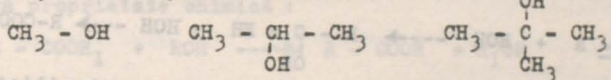
Metode de preparare

1. Reacția de esterificare

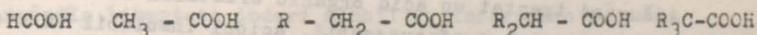
În urma reacției unui acid carboxilic cu un alcool în prezența unui acid mineral luat în cantitate catalitică (acid sulfuric, acid clorhidric anhidru, acid benzen sulfonic, acid fosforic etc.) rezultă un ester și apă.



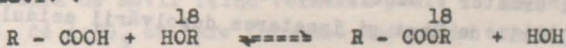
În esterificarea directă a alcoolilor cu acizii carboxilici, alcoolii primari se esterifică mult mai ușor decât cei secundari, iar alcoolii terțiari reacționează foarte lent (din cauza efectelor sterice)



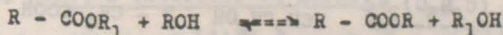
Substituirea în poziția alfa față de gruparea carboxil a atomilor de hidrogen influențează de asemenea viteza de reacție conform ordinii :



Mecanismul a fost confirmat prin folosirea unui alcool cu oxigen radioactiv :

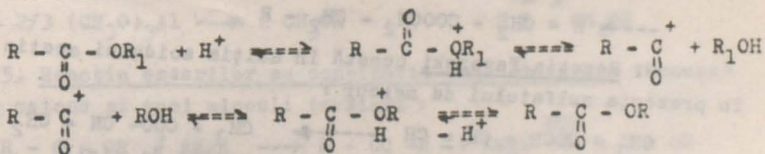


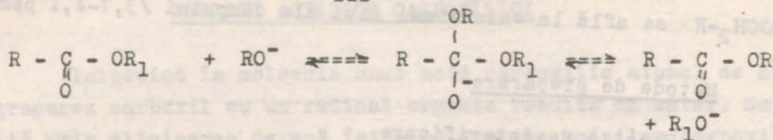
2. Transesterificarea este scindarea legăturii carbon-oxigen din molecula unui ester sub influența unui alcool :



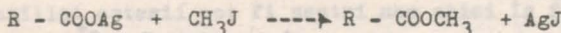
Echilibrul se stabilește atât în mediu acid cât și în mediu

bazic :

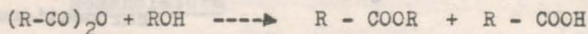




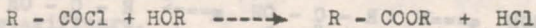
3. Reacția sărurilor acizilor carboxilici cu combinații halogenate :



4. Reacția alcoolilor cu anhidride acidă :

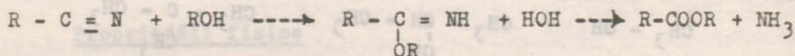


5. Reacția alcoolilor cu cloruri acide :

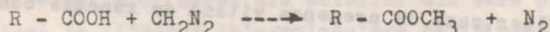


6. Alcooliza nitrililor :

Alcoolii se adăunează în mediu acid la legătura triplă C=N a nitrililor formând iminoestere, care în reacție cu apa conduc la esteri :

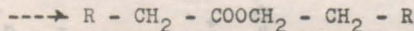
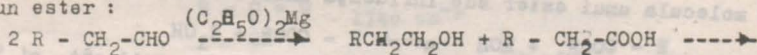


7. Acțiunea diazometanului asupra acizilor carboxilici :

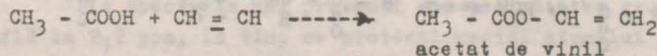


Adăugând treptat un acid organic cristalin la o soluție eterică de diazometan are loc o efervescentă, acidul insolubil în eter se "dizolvă" sub forma esterului, eliberându-se azot. Se poate urmări reacția în felul următor : decolorarea soluției galbene de diazometan, încetarea desvoltării de azot și încetarea dizolvării acidului.

8. Reacția Tișcenko de disproporționare de hidrogen între două molecule de aldehydă, în prezența etoxidului de magneziu, când se formează un ester :

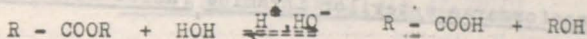


9. Reacția Favorski constă în aditia acidului acetic la acetilen în prezența sulfatului de mercur :

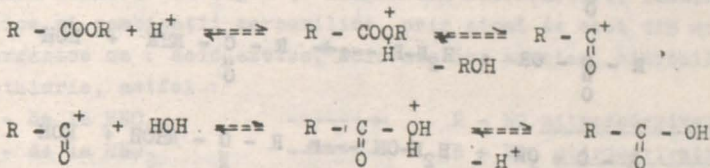


Proprietăți chimice

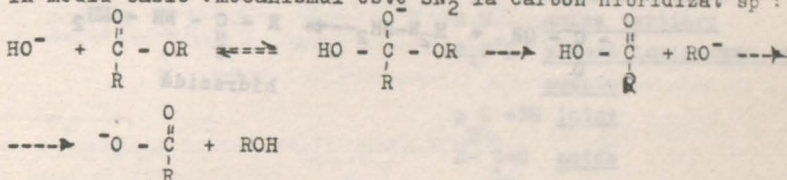
1. Hidroliza esterilor



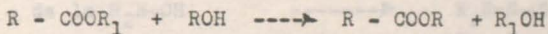
Mecanismul în mediu acid :



În mediu bazic : mecanismul este SN_2 la carbon hibridizat sp^2 :

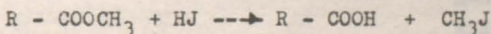


2. Transesterificarea discutată la preparare poate fi considerată și ca proprietate chimică :



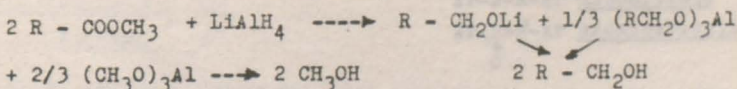
3. Scindarea esterilor cu acid iodhidric :

Ca și în cazul eterilor, esterii, în special cei care conțin radicali inferiori, se scindează prin fierbere cu acid iodhidric concentrat punându-se în libertate ioduri alchilice inferioare :

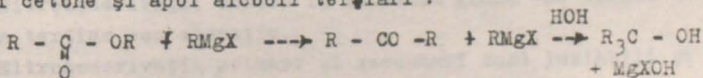


Iodura de metil fiind volatilă poate fi captată într-o soluție alcoolică, de $AgNO_3$ cu care formează iodură de argint insolubilă (servește la analiza cantitativă). Această metodă de determinare a esterilor metilici și etilici se numește metoda Zeisel.

4. Reacția esterilor cu $LiAlH_4$

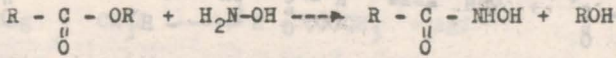
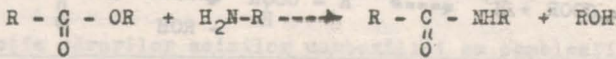
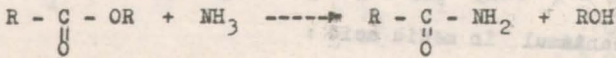


5. Reacția esterilor cu combinații organometalice formează mai întâi cetone și apoi alcooli terțiar :

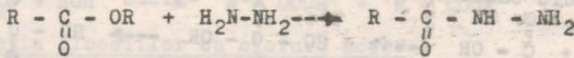


6. Transformarea esterilor în amide : acizi hidroxicici și

hidrazide :



acid hidroxicic



hidrazidă

COMBINAȚII ORGANICE ALE AZOTULUI

Combi-naȚiile organice ale azotului derivă ipotetic prin înlocuirea unor atomi de hidrogen și oxigen din hidrocarburi, combinații carbonilice și combinații carboxilice, prin atomi de azot din moleculele anorganice ca : acid azotos, acid azotic, amoniac, hidroxilamină, acid azotidric, astfel :

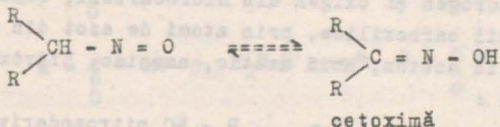
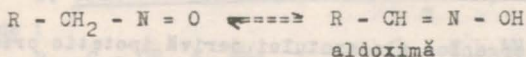
- de la HNO_2	----->	$\text{R} - \text{NO}$ <u>nitrozoderivați</u>
- de la HNO_3	----->	$\text{R} - \text{NO}_2$ <u>nitroderivați</u>
- de la NH_3	----->	$\text{R}-\text{NH}_2$ <u>amine primare</u>
		R_2NH <u>amine secundare</u>
		R_3N <u>amine terțiare</u>
		$\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$ <u>săruri cuaternare de amoniu</u>
		$\text{R}_2\text{C} = \text{NH}$ <u>imine</u>
		$\text{R}-\overset{\text{NH}_2}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}=\text{O}$ <u>amide</u>
		$\text{R}_2\text{C} = \text{NR}$ <u>baze Schiff</u>
		$\text{R} - \text{C} \equiv \text{N}$ <u>nitrili</u>
- de la $\text{H}_2\text{N}-\text{OH}$	----->	$\text{R}_2\text{C} = \text{N}-\text{OH}$ <u>oxime</u>
		$\text{R} - \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} = \text{NN}-\text{OH}$ <u>acid hidroxamic</u>
- de la $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$	----->	$\text{R}_2\text{C} = \text{N}-\text{NH}_2$ <u>hidrazone</u>
		$\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{NH}-\text{NH}_2$ <u>hidrazide</u>
		$\text{R}-\text{NH}-\text{NH}-\text{R}$ <u>hidrazoderivați</u>
		$\text{R}_2\text{N} - \text{NR}_2$ <u>derivați de hidrazină</u>
- de la HN_3	----->	$\text{R} - \overset{\text{O}}{\underset{\text{N}_3}{\text{C}}} = \text{O}$ <u>azidă</u>
		$\text{Ar}-\text{N} = \text{N}^+\text{X}^-$ <u>săruri de diazoniu</u>
		$\text{Ar}-\text{N} = \text{N}-\text{Ar}$ <u>azoderivați</u>
		$\text{Ar}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{N}}} = \text{N}-\text{Ar}$ <u>azoxiderivați</u>

NITROZODERIVATII

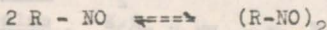
Nitrozoderivații conțin în moleculă grupa $-\text{NO}$ legată de un atom de carbon terțiar sau aromatic.

Nitrozoderivații primari și secundari sunt instabili și trec

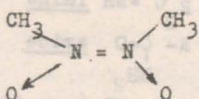
spontan în izonitrozoderivați sau oxime :



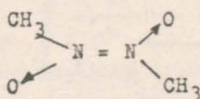
Unii nitrozoderivați, de exemplu nitrozometanul se dimerizează stabilindu-se un echilibru între monomer și dimer :



S-a stabilit că în dimeri există o dublă legătură azot-azot ceea ce determină apariția izomeriei cis-trans :



cis

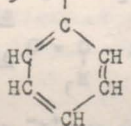
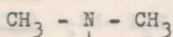
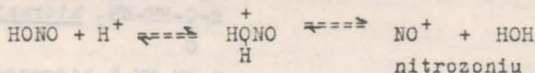


trans (stabil)

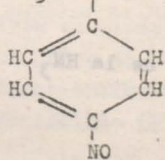
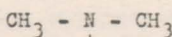
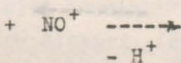
Metode de preparare

1. Substituiția hidrogenului din nucleul benzenic prin grupa

nitrozo :

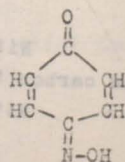
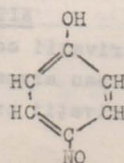
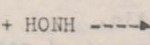
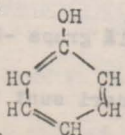


dimetilanilină

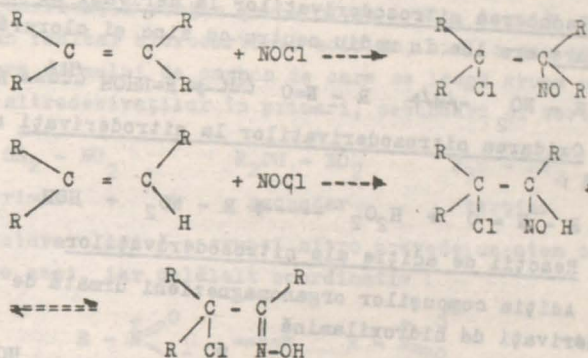


p-nitrozodimetil
anilină

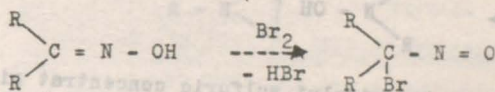
În aceleași condiții p-nitrozofenolul format se izomerizează în chinonoximă :



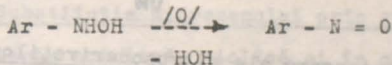
2. Adiția clorurii de nitrozil la dubla legătură : conduce la nitrozoclorură sau la clor-izonitrozoderivat :



3- Acțiunea clorului și bromului asupra oximelor conduce la clor sau brom-nitrozoderivați :

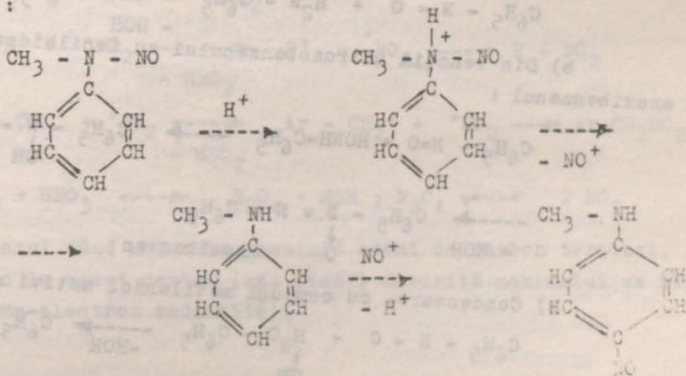


4. Oxidarea derivaților hidroxilaminei se realizează cu bicromat de potasiu și acid sulfuric :



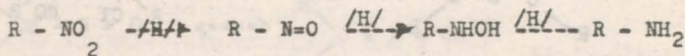
5. Transpoziția grupei nitrozo din nitrozoamine (Fischer-Hepp):

Grupele nitrozo din unele nitrozoamine aromatice migrează în prezența acizilor halogenați de la atomul de azot în poziția para a nucleului benzenic :

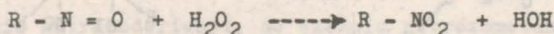


Proprietăți chimice

1. Reducerea nitrozoderivaților la derivați ai hidroxilaminei și amine primare are loc în mediu neutru cu zinc și clorură de amoniu :

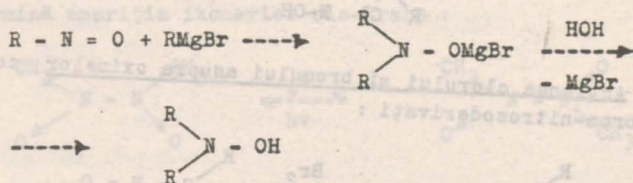


2. Oxidarea nitrozoderivaților la nitroderivați se face cu apă oxigenată :

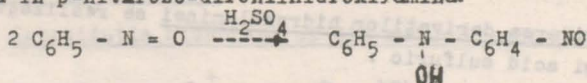


3. Reacții de adiție ale nitrozoderivaților

a) Adiția compușilor organomagnezieni urmată de hidroliză conduce la derivați de hidroxilamină :

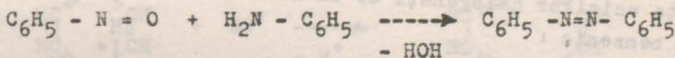


b) În prezența acidului sulfuric concentrat nitrozobenzenu se transformă în p-nitrozodifenilhidroxilamină:

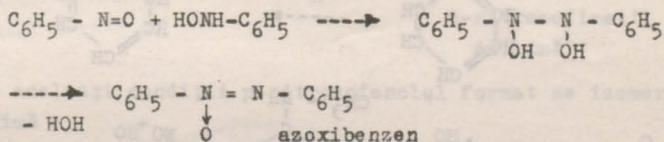


4. Reacții de condensare ale nitrozoderivaților

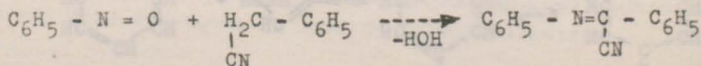
a) Prin condensarea nitrozobenzenu cu anilina rezultă azobenzenu :



b) Din reacția nitrozobenzenu cu fenilhidroxilamina rezultă azoxibenzenu :



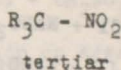
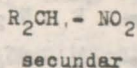
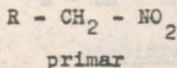
c) Condensarea cu compuși metilenici activi :



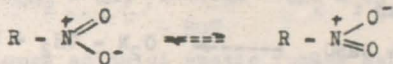
NITRODERIVATI

Nitroderivații conțin grupa nitro - NO₂, legată, prin atomul de azot, de un radical hidrocarbonat aciclic, ciclic sau aromatic.

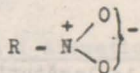
Natura atomului de carbon de care se leagă grupa nitro permite clasificarea nitroderivaților în primari, secundari și terțiari :



Structura clasică a grupei nitro prevede un atom de oxigen dublu legat de azot, iar celălalt coordinativ :



Prin studii de difracție cu raze X s-a constatat identitatea distanțelor azot-oxigen formula actuală fiind :

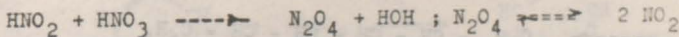
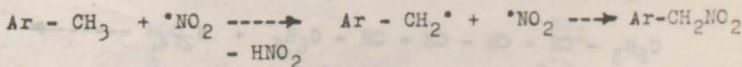
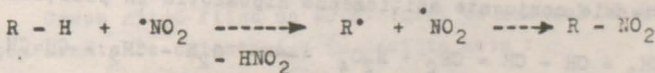
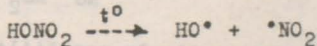


Metode de preparare

A. Nitroderivați aciclici și ciclici

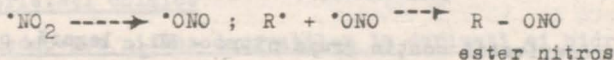
1. Substituția hidrogenului prin grupa nitro

În seria aciclică, ciclică și în catena laterală aromatică nitrarea directă se face cu acid azotic diluat la temperatură, după mecanismul radicalic :

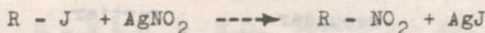
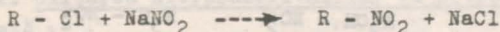


În cazul când molecula prezintă atomi de carbon terțiari, nitrarea are loc la acest carbon (mai stabil datorită maximului de hiperconjugare sigma-electron radicalic).

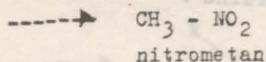
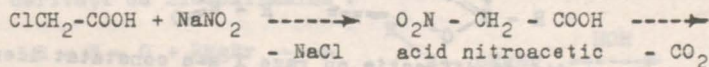
In această reacție de nitrare se pot obține și produși secundari :



2. Substituția halogenului prin grupa nitro se realizează prin tratarea derivaților halogenați cu azotit de sodiu sau de argint :

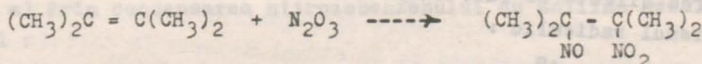
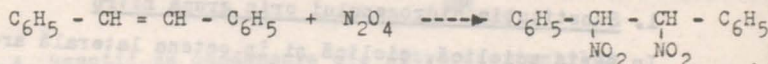
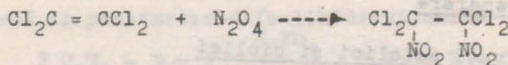


Prin încălzirea acidului cloracetic cu soluție apoasă de azotit de sodiu rezultă acid nitroacetic instabil care se decarboxilează rezultând în final nitrometan :

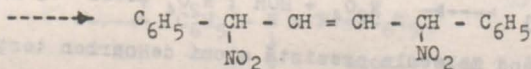
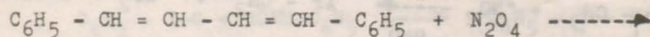
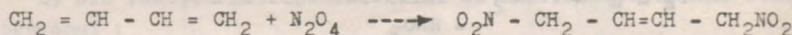


3. Adiția oxizilor de azot la legături multiple

Alchenele substituie pot adăuga oxizii de azot :

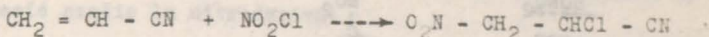
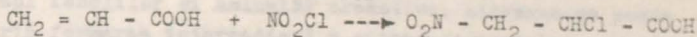
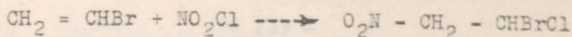


Dienele conjugate adăuga hipoazotia în pozițiile 1,4 :

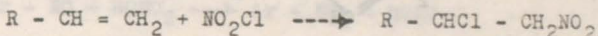


4. Adiția clorurii de nitril la alchene

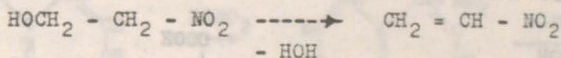
Clorura de nitril se poate adăuga la dubla legătură a bromurii de vinil, a acidului sau nitrilului acrilic rezultând nitrocloruri:



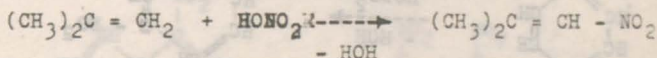
In cazul alchenelor asimetrice se obțin compuși de tipul :



5. Deshidratarea beta-nitro-alcoolorilor cu agenți deshidrațanți puternici, ca sulfatul acid de sodiu sau pentoxidul de fosfor conduce la nitroalchene :



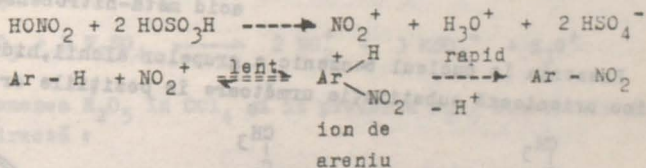
6. Acțiunea acidului azotic fumans asupra alchenelor :



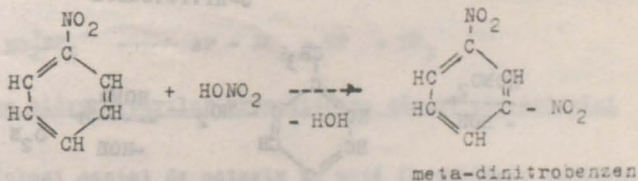
B. Nitroderivați aromatici

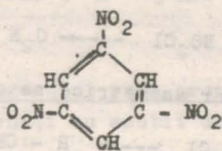
1. Substituția hidrogenului prin grupa nitro

a) Nitrarea hidrocarburilor aromatice cu acid azotic se efectuează prin tratarea hidrocarburilor aromatice cu amestec nitrant (acid azotic și sulfuric concentrat) în diferite proporții și la diferite temperaturi :



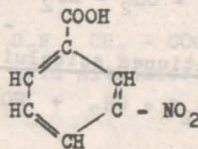
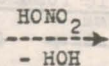
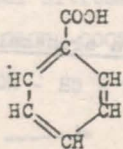
Grupa nitro fiind un substituent de ordinal II îngreuează substituția următoare orientînd-o în poziția meta :



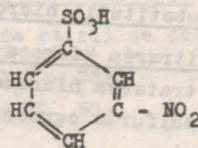
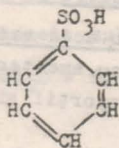


1,3,5-trinitrobenzen

Dacă de nucleul benzenic sunt legate grupele carboxil sau sulfonic, la nitrare substituția se produce tot în poziția meta :

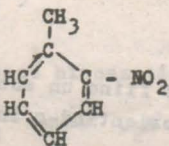
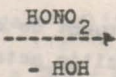
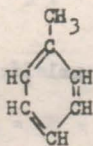


acid meta-nitro benzoic

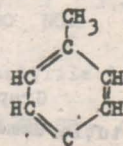


acid meta-nitrobenzensulfonic

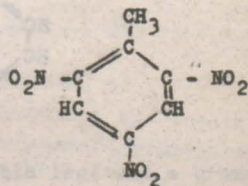
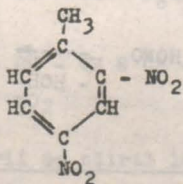
Prezența în nucleul benzenic a grupelor alchil, hidroxil, clor sau amino orientează substituția următoare în pozițiile orto- și para.



o-nitrotoluen

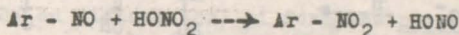
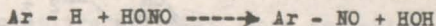


p-nitrotoluen

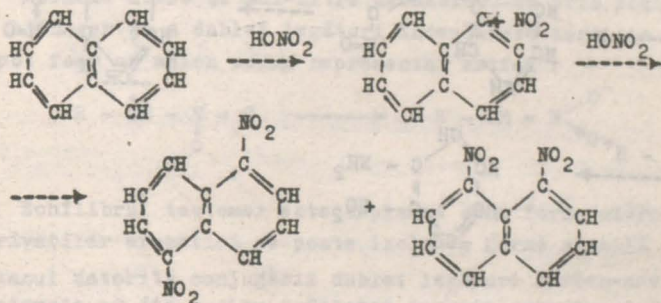


trotil

În cazul fenolilor și aminelor aromatiche, nitrarea se poate explica și prin formarea intermediară a nitrozoderivatului urmată de oxidarea cu acid azotic la nitroderivat :

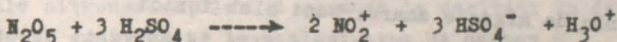


Prin nitrarea naftalinei se obține alfa-nitronaftalina care în condiții mai energice de nitrare conduce la 1,5 și 1,8-dinitronaftalina :

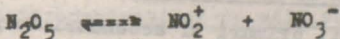


b. Nitrarea hidrocarburilor aromatice cu oxizi de azot

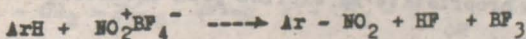
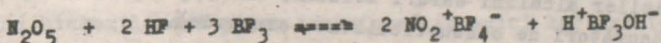
Se face prin tratarea hidrocarburilor aromatice cu soluții de N₂O₅ în H₂SO₄ :



De asemenea N₂O₅ în CCl₄ și în prezența P₂O₅ constituie un agent de nitrare directă :

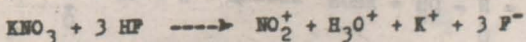


Reacția de nitrare cu săruri de nitroniu decurge astfel :



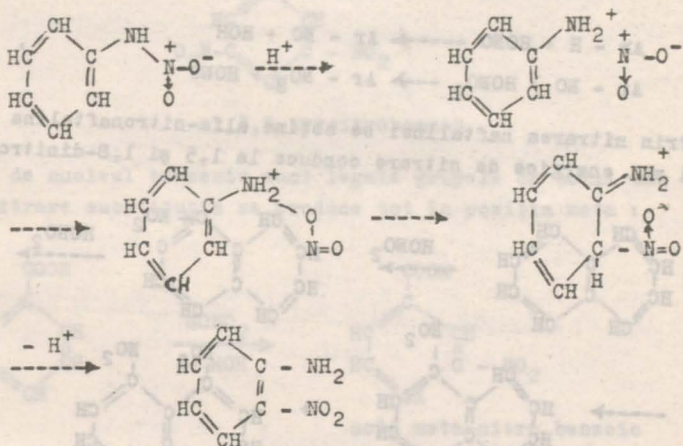
c. Nitrarea hidrocarburilor aromatice cu săruri ale acidului azotic.

Se poate folosi azotat de potasiu în acid fluorhidric anhidru:



2. Transpoziția fenilnitraminei

În prezența unui amestec de acid acetic și acid sulfuric, fenilnitramina se transformă în o-nitroanilină :



Proprietăți fizice

Nitroalcanii sunt lichide incolore, cu puncte de fierbere ridicate față de greutatea lor moleculară. Nitroderivații aromatici sunt substanțe lichide sau solide, că o culoare slab gălbuie și au un miros puternic de migdale amare. Sunt slab toxici.

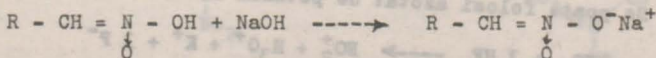
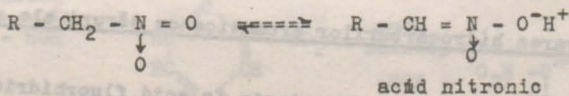
Sunt insolubili în apă, solubili în solvenți organici.

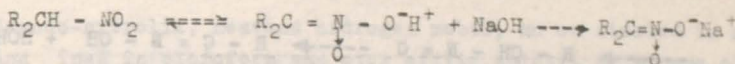
Proprietăți chimice

1. Tautomeria nitro-aci-nitro

Nitroderivații primari și secundari formează în prezența hidroxizilor alcalini săruri solubile în apă, existența lor fiind pusă prin măsurători de conductibilitate electrică.

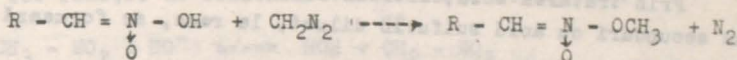
Această proprietate se explică prin caracterul acid al unui tautomer acidnitro :



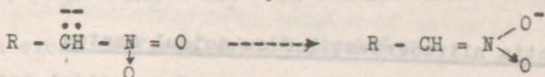


Forma tautomeră aci-nitro dă o colorație roșie cu clorura ferică.

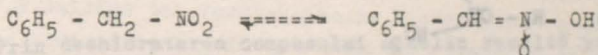
Aci-nitroderivații, spre deosebire de nitroderivați; reacționează repede cu diazometanul și formează nitronați de metil:



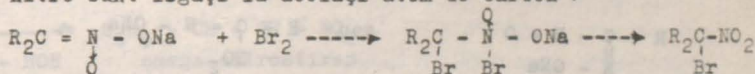
Formele nitro și aci-nitro deosebindu-se prin poziția unui atom de hidrogen și a dublei legături îndeplinesc condiția de tautomerie și pot forma un anion comun reprezentat astfel:



Echilibrul tautomer este deplasat spre forma nitro. In cazul nitroderivaților aromatici se poate izola ca formă stabilă aci-fenil nitrometanul datorită conjugării dublei legături carbon-azot cu sistemul electronic pi din nucleu (fenomen denumit desmetropie)

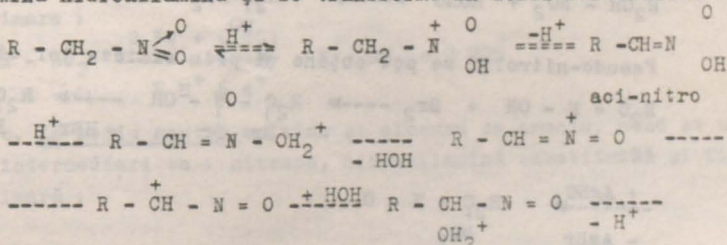


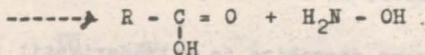
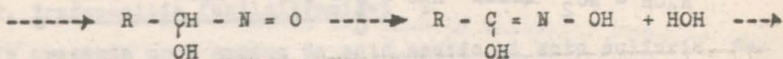
2. Reacția nitroderivaților cu halogenii are loc în soluțiile alcaline ale nitroderivaților și conduce la derivați în care halogenul și grupa nitro sunt legați la același atom de carbon:



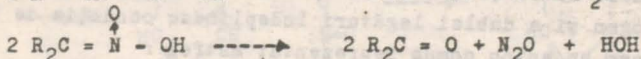
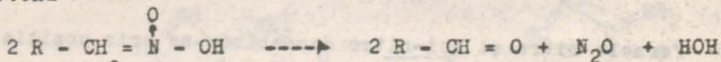
3. Reacția nitroderivaților cu acid sulfuric concentrat

Nitroderivații primari prin încălzire cu acid sulfuric concentrat elimină hidroxilamină și se transformă în acizi carboxilici:



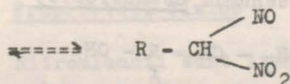
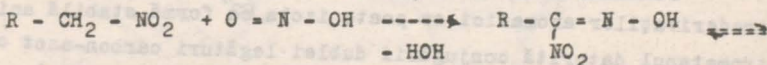


Prin tratarea soluțiilor alcaline ale nitroderivaților primari sau secundari cu acid sulfuric diluat, la rece, se formează aldehida sau cetona :

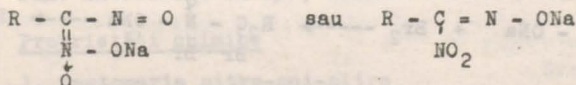


4. Reacția nitroderivaților cu acidul azotos

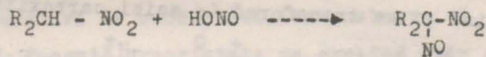
Nitroderivații primari reacționează cu acidul azotos dând nitroli sau acizi nitrolici :



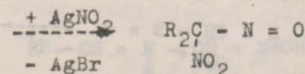
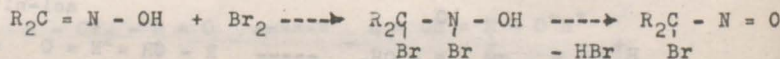
Nitrolii formează cu hidroxidul de sodiu, săruri de culoare roșie cu structura :



Nitroderivații secundari reacționează cu acidul azotos formând pseudo-nitroli (nitrozo-nitroderivați) :



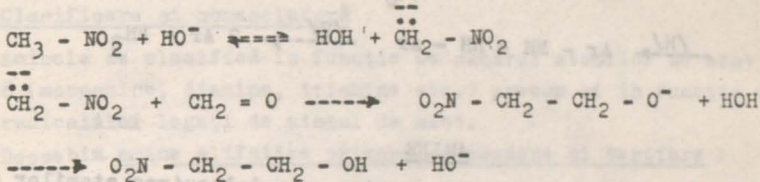
Pseudo-nitrolii se pot obține și prin sinteza lor din cetoxime



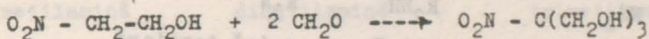
Pseudo-nitrolii, neavând hidrogen mobil, nu se dizolvă în alcalii, dând însă în cloroform sau eter etilic soluții de culoare albastră.

5. Condensarea nitroderivaților cu compusi carbonilici

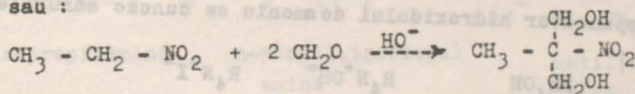
Datorită prezenței grupei nitro, hidrogenii de la carbonul din alfa, prezintă caracter acid din cauza hiperconjugării sigma-pi, deci pot avea loc reacții de condensare aldolică și crotonică :



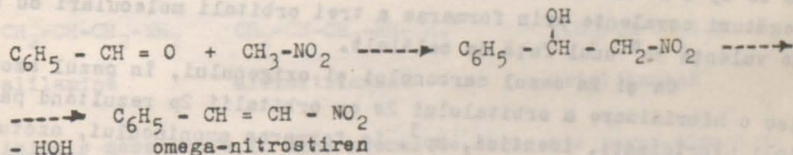
Cu un exces de formaldehidă rezultă :



sau :

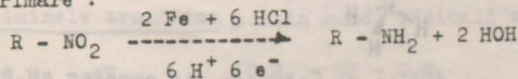


Prin deshidratarea compusului aldolic rezultă produsul crotonic :

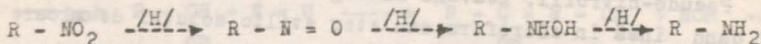


5. Reducerea nitroderivaților se poate face :

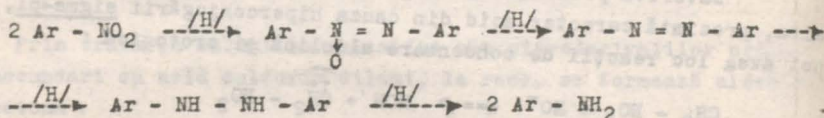
a. In mediu acid cu hidrogen în stare născândă obținut din fer, staniu sau alte metale cu acid clorhidric, când rezultă direct amine primare :



b. In mediu neutru cu zinc și clorură de amoniu, când se obțin produși intermediari ca : nitrozo, hidroxilamină substituțã și final amină primară :

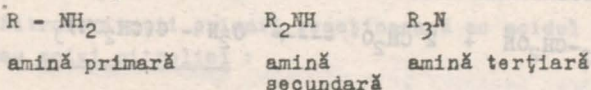


c. In mediu alcalin cu potasiu și alcool etilic, când rezultă azoxiderivați, azoderivați, hidrazoderivați și final amine primare :

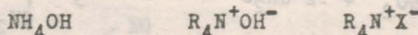


AMINE

Aminele derivă de la amoniac prin înlocuirea atomilor de hidrogen cu radicali organici :



Corespunzător hidroxidului de amoniu se cunosc sărurile cuaternare de amoniu :



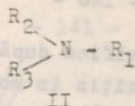
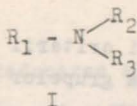
In starea fundamentală atomul de azot are configurația : $1s^2 2s^2 2p^3$. Având în orbitalul 2p trei electroni, azotul poate forma trei legături covalente prin formarea a trei orbitali moleculari cu unghiul de valență 90° unul față de celălalt.

Ca și în cazul carbonului și oxigenului, în cazul azotului are loc o hibridizare a orbitalului 2s cu orbitalii 2p rezultând patru orbitali hibridizați, identici, sp^3 . La formarea amoniacului, azotul folosește orbitalii sp^3 , care sunt orientați spre vârfurile unui tetraedru. Trei din acești orbitali se întrepătrund cu orbitalii s ai atomilor de hidrogen, cel de al patrulea conținând o pereche de electroni neparticipanți :



Substituind toți atomii de hidrogen din amoniac cu grupe $-CH_3$ rezultă cea mai simplă amină terțiară - trimetilamina. Prin metoda difracției electronice s-a constatat că molecula de trimetilamină are o structură piramidală cu unghiurile de valență egale cu 108° .

Tinând seama de aceste considerații trebuie ca aminele terțiare cu trei substituenți diferiți să prezinte activitate optică :

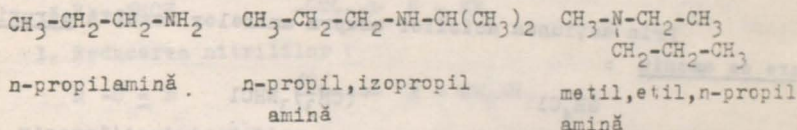
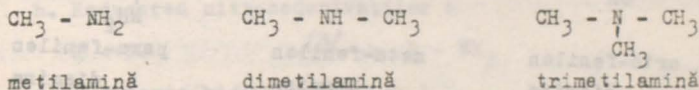


În realitate nu se constată apariția izomeriei optice deoarece între compușii I și II se stabilește un echilibru foarte rapid. Dubletul electronic neparticipant nu poate asigura rigiditatea acestor două forme enantiomere.

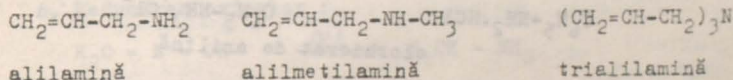
Clasificare și nomenclatură

Aminele se clasifică în funcție de numărul atomilor de azot din moleculă (monoamine, diamine, triamine etc.) precum și în funcție de natura radicalilor legați de atomul de azot.

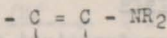
Deosebim amine alifatiche primare, secundare și terțiare :



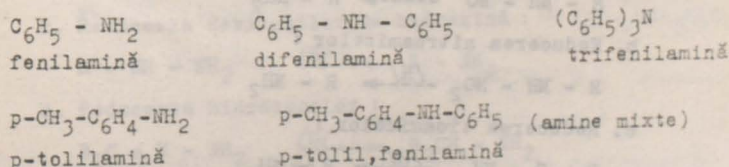
Aminele nesaturate conțin unul sau mai mulți radicali nesaturați:



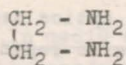
Aminele nesaturate în care atomul de azot este legat direct de legătura dublă sunt denumite enamine :



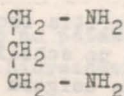
Aminele aromatice conțin numai radicali aromatici :



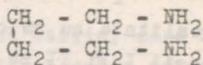
Diaminele se pot clasifica după aceleași criterii în funcție de natura radicalilor și de poziția în moleculă a grupelor aminice :



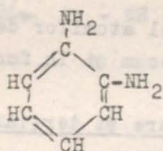
1,2-diamino
etan



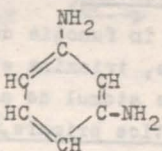
1,3-diamino
propan



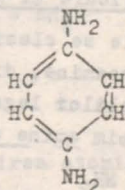
1,4-diaminobutan



orto-fenilen
diamina



meta-fenilen
diamina

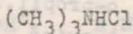


para-fenilen
diamina

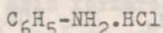
Prin acțiunea acizilor asupra aminelor rezultă săruri cuaternare de amoniu :



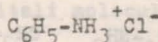
clorură de
amoniu



clorură de trimetilamoniu



clorhidrat de anilină



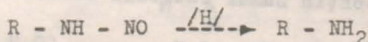
MONOAMINE

A. AMINE PRIMARE

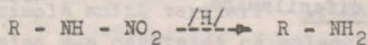
Metode de preparare

1. Reducerea unor funcțiuni cu azot la funcțiunea amino:

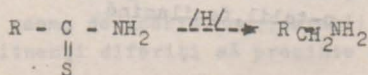
a. Reducerea nitrozoaminelor :



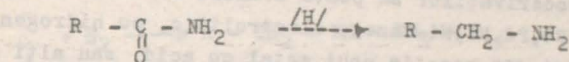
b. Reducerea nitroaminelor :



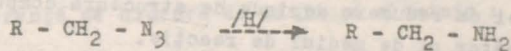
c. Reducerea tioamidelor :



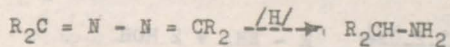
d. Reducerea amidelor :



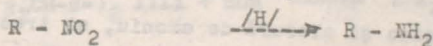
e. Reducerea azidelor :



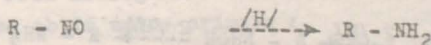
f. Reducerea azinelor :



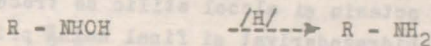
g. Reducerea nitroderivațiilor :



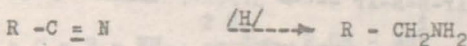
h. Reducerea nitrozoderivațiilor :



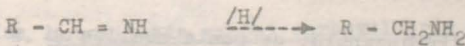
i. Reducerea hidroxilaminelor :



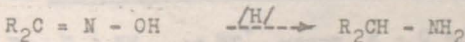
l. Reducerea nitrililor :



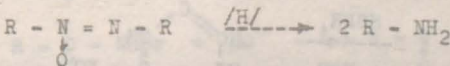
m. Reducerea iminelor :



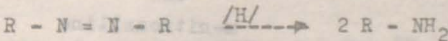
n. Reducerea oximelor :



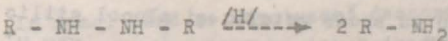
o. Reducerea azoxidderivațiilor :



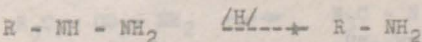
p. Reducerea azoderivațiilor :



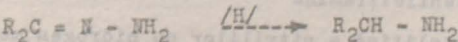
q. Reducerea hidrazoderivațiilor :



r. Reducerea derivațiilor de hidrazină :



s. Reducerea hidrazonelor :

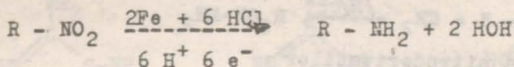


Cei mai utilizați în reacțiile de reducere pentru prepararea aminelor primare sunt nitroderivații.

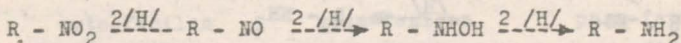
Reducerea nitroderivaților se poate realiza catalitic în prezența catalizatorilor de Pt, Pd, Ni, Ni-Raney, electrolitic, cu hidrogen în starea născândă rezultat din reacția unui metal cu acid sau alți reactivi chimici (hidruri, hidrogen sulfurat, sulfuri etc.).

Mersul reacției de reducere depinde de structura compusului, de natura agentului reducător și de mediul de reacție.

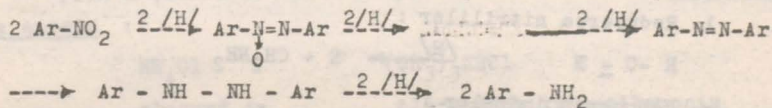
De exemplu în mediu acid se izolează direct amina primară :



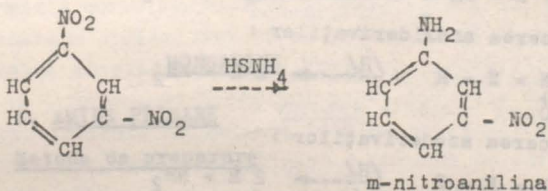
In mediu neutru cu zinc și clorură de amoniu, se trece prin faza de nitrozoderivat, hidroxilamină substituită și final amină primară :



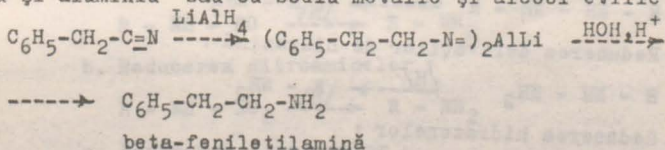
In mediu alcalin cu potasiu și alcool etilic se trece prin faza de azoxiderivat, azoderivat, hidrazoderivat și final amină primară :



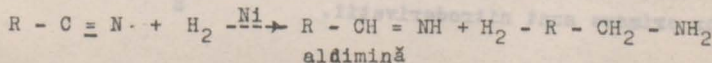
Reducerea m-dinitrobenzenului se poate realiza și selectiv numai la una din grupele nitro sau la ambele, în funcție de natura agentului reducător :

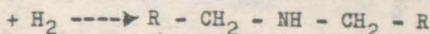
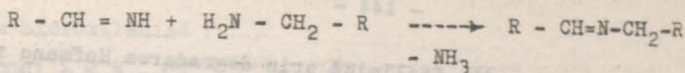


Reducerea nitrililor la amine primare se realizează cu hidrură de litiu și aluminiu sau cu sodiu metallic și alcool etilic :

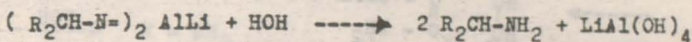
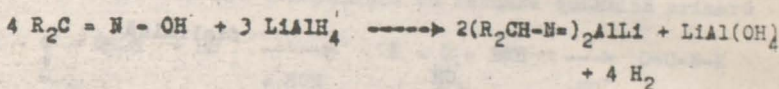


La reducerea catalitică a nitrililor cu hidrogen molecular se obține un amestec de amine primare și secundare :

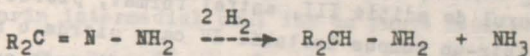
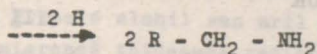
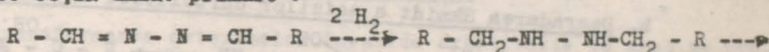




Reducerea oximelor la amine primare se poate face catalitic sau în prezență de hidrură de litiu și aluminiu :

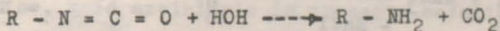
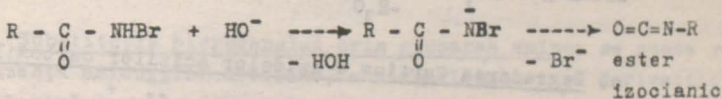
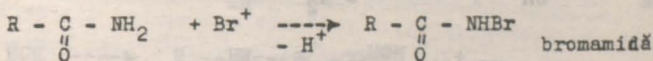


Prin hidrogenarea catalitică (Pt, Pd, Ni) a hidrazonelor sau azinelor se obțin amine primare :



2. Substituția grupei carboxil prin grupa amino

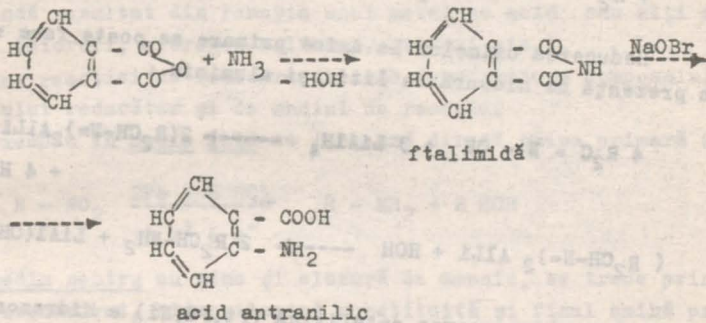
a. Degradarea Hofmann a amidelor cu hipobromit de potasiu :



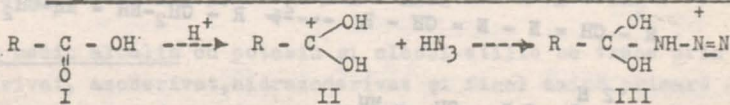
În cazul când se efectuează descompunerea bromamidei cu carbonat de argint se poate izola esterul izocianic :



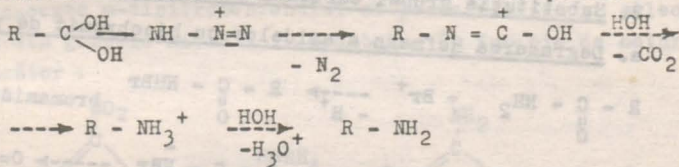
Ca aplicație, din ftalimidă prin degradarea Hofmann rezultă acidul antranilic :



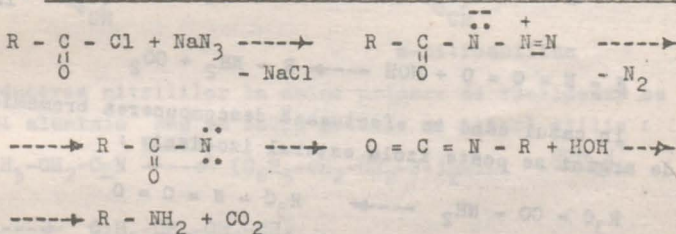
b. Degradarea Schmidt a acizilor carboxilici cu acid azothidric



Intermediarul de adiție III, astfel format, pierde o moleculă de apă și trece într-un compus instabil IV care pierde o moleculă de azot rezultând prin transpoziție ionică V. Sub influența apei acesta pierde o moleculă de dioxid de carbon formând amina primară :



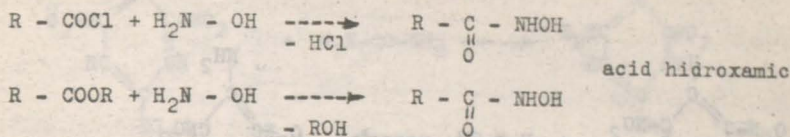
c. Degradarea Curtius a azidelor acizilor carboxilici :



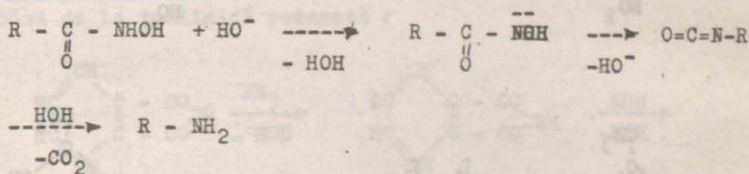
d. Degradarea Lossen a acizilor hidroxicami în mediu bazic

Acizii hidroxicami se obțin din clorură acidă sau ester prin

tratare cu hidroxilamină :

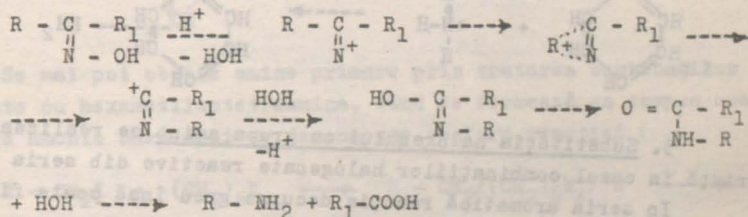


În mediu alcalin are loc transpoziția cu formare de amină primară :

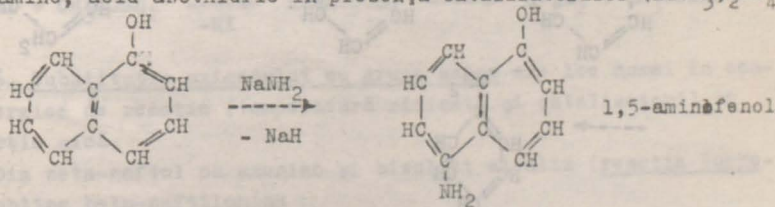


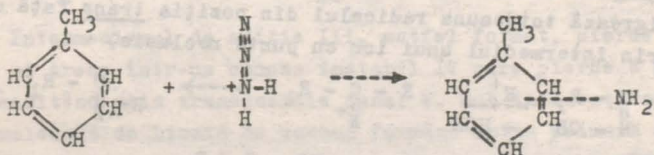
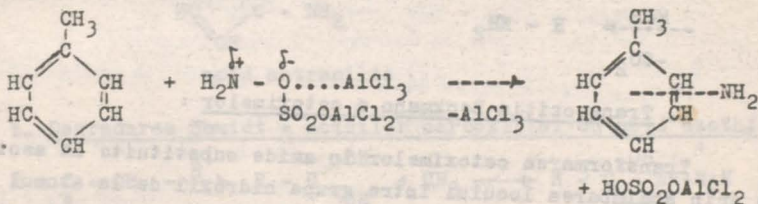
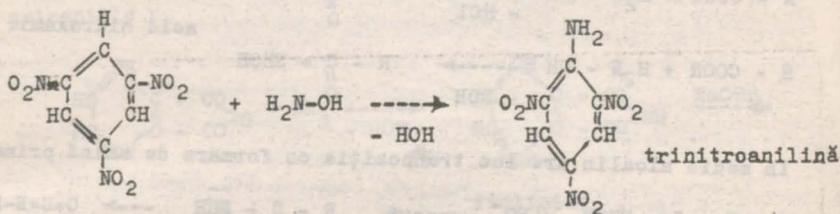
3. Transpoziția Beckmann a cetoximelor :

Transformarea cetoximelor în amide substituie la azot se produce prin schimbarea locului între grupa hidroxil de la atomul de azot și una din grupele alchil sau aril ale cetonei. Reacția este stereospecifică și migrează totdeauna radicalul din poziția trans față de grupa hidroxil (prin intermediul unui ion cu punte neclasic) :

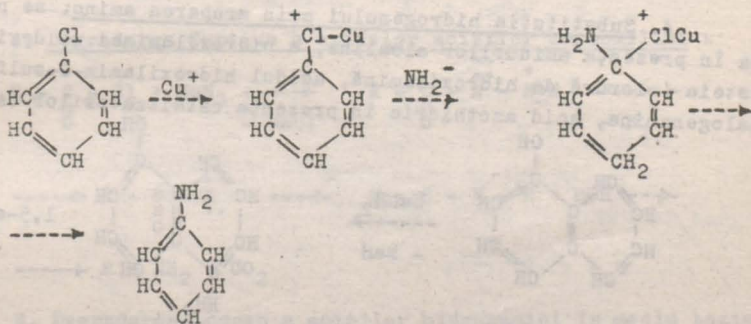


4. Substituția hidrogenului prin gruparea amino: se poate realiza în prezența amidurilor alcaline, a hidroxilaminei și derivaților acesteia (clorură de hidroxilamină, acidul hidroxilamin-O-sulfonic), N-halogenamine, acid azotidric în prezența catalizatorilor ($AlCl_3, H_2SO_4$

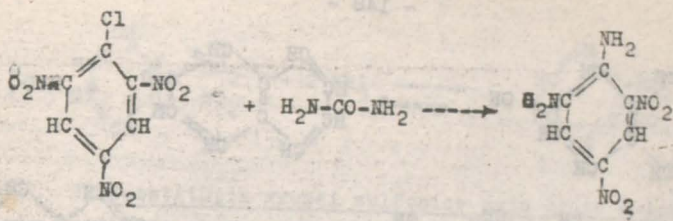




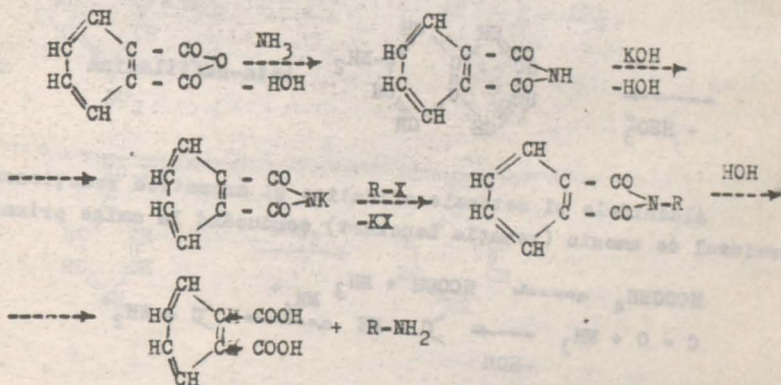
5. Substituția halogenului cu grupa amino se realizează cu ușurință în cazul combinațiilor halogenate reactive din seria alifatică. În seria aromatică reacția decurge greu însă poate fi accelerată de prezența sărurilor de cupru :



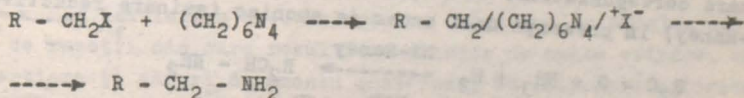
Dacă halogenul este activat de prezența grupelor nitro în nucleul aromatic, atunci se poate face substituția prin tratare cu uree:



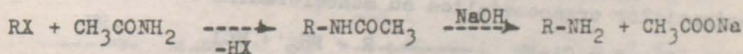
Reacția Gabriel permite prepararea aminelor primare în stare pură plecând de la ftalimidă potasată :



Se mai pot obține amine primare prin tratarea combinațiilor halogenate cu hexametilentetraamina, când se formează un compus cuaternar de amoniu care apoi se descompune conform reacției :

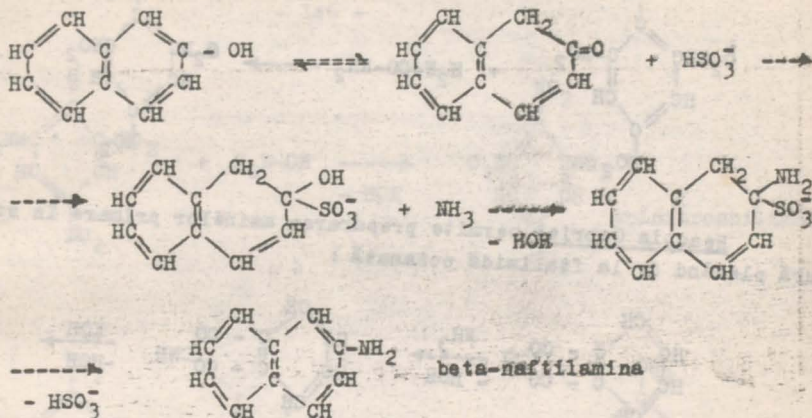


Prin reacția dintre combinațiile halogenate din seria alifatică cu amidele se formează amine primare :

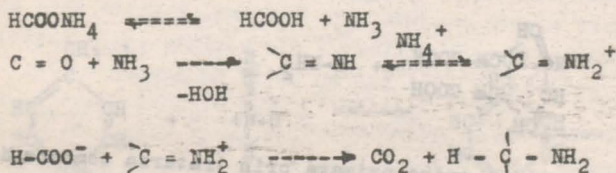


6. Substituția oxigenului cu grupa amino are loc numai în condiții energice de reacție (temperatură ridicată și catalizatori) și în proporție mică.

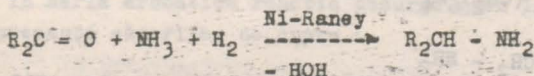
Din beta-naftol cu amoniac și bisulfid alcalin (reacția Bucherer) se obține beta-naftilamina :



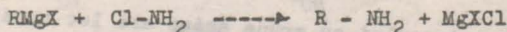
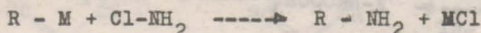
Aldehidele și cetonelile alifaticile și aromatice reacționează cu formații de amoniu (reacția Leuckart) conducând la amine primare:



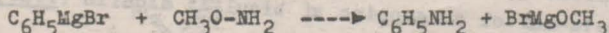
Transformarea directă a aldehidelor și cetonelor în aminele primare corespunzătoare se realizează prin hidrogenarea catalitică (Ni-Raney) în prezența unui exces de amoniac (aminare reductivă):



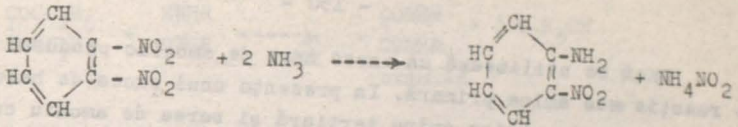
7. Substituția metalului prin grupa amino are loc prin tratarea combinațiilor organometalice cu monocloramina:



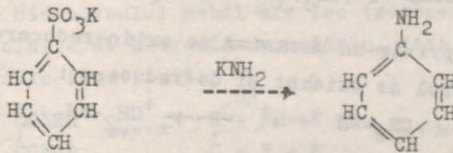
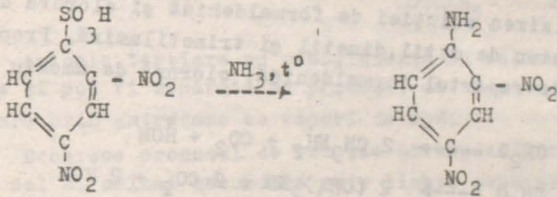
Se mai pot obține amine primare prin tratarea compușilor organomagnezieni cu O-metil sau O-benzilhidroxilamină:



8. Substituția grupei nitro prin grupa amino: are loc cu ușurință în cazul când există două grupări nitro în poziția orto:



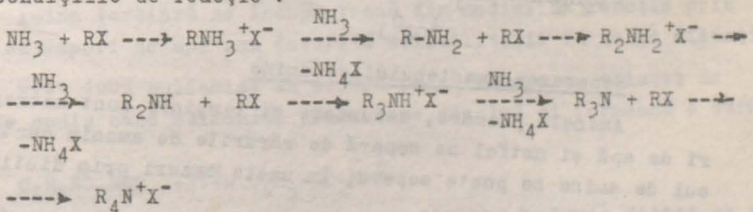
9. Substituația grupei sulfonice prin grupa amino se realizează prin încălzire cu amoniac sau cu amidură alcalină :



B. AMESTEC DE AMINE PRIMARE, SECUNDARE, TERȚIARE ȘI SĂRURI DE AMONIU CUATERNAR

1. Reacția halogenurilor alchilice cu amoniac (reacția Hofmann).

La încălzirea unei halogenuri alchilice cu amoniac au loc o serie de reacții din care rezultă un amestec de amine primare, secundare, terțiare și săruri de amoniu cuaternar, în proporții diferite în funcție de condițiile de reacție :

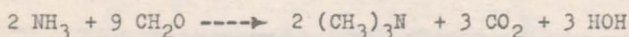
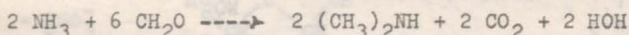
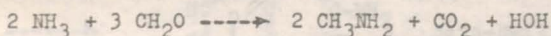


În funcție de condițiile de reacție, în special raportul dintre amoniac și halogenura de alchil, se schimbă și proporția dintre produșii de reacție.

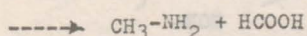
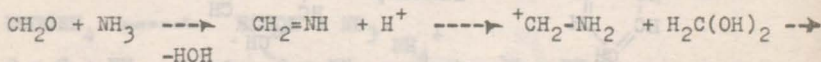
Dacă se utilizează un exces mare de amoniac produsul principal de reacție este amina primară. În prezența unui exces de halogenură alchilică se poate obține amina terțiară și sarea de amoniu cuaternar care prin distilare cu hidroxid de sodiu trece în amina terțiară.

2. Reacția formaldehidei cu clorură de amoniu.

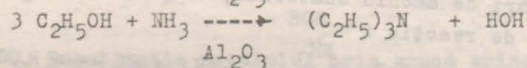
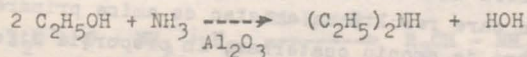
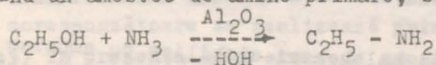
Prin încălzirea soluției de formaldehidă și clorură de amoniu se obține un amestec de metil, dimetil și trimetilamină. Proporția dintre acestea depinde de raportul formaldehidă, clorură de amoniu și temperatură :



Reacția decurge printr-un mecanism de oxido-reducere datorită formaldehidei care are rol de oxidant și de reducere :



3. Reacția alcoolilor inferiori cu amoniac are loc prin trecerea vaporilor de alcool cu amoniac peste catalizator de oxid de aluminiu, rezultând un amestec de amine primare, secundare și terțiare :

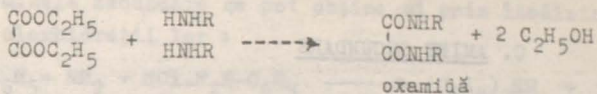


Separarea amestecului de amine

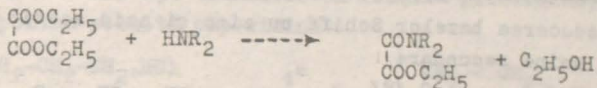
Aminele primare, secundare și terțiare sunt antrenabile cu vapori de apă și astfel se separă de sărurile de amoniu cuaternar. Amestecul de amine se poate separa, în unele cazuri prin distilare fracționată pe o coloană eficientă.

Separarea pe cale chimică a amestecului de amine primare, secundare și terțiare se poate realiza datorită comportării diferite pe care acestea o au față de unii reactanți, după cum urmează :

1. Utilizarea esterului oxalic conduce pentru aminele primare la diamida substituită a acidului oxalic :

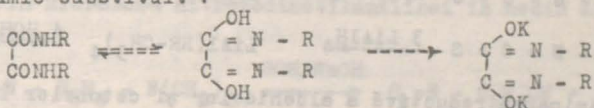


In cazul aminelor secundare rezultă ester oxamic substituit:



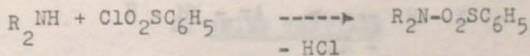
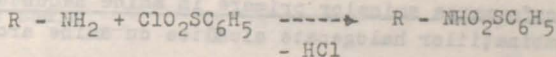
Aminele terțiare nu reacționează cu esterul etilic al acidului oxalic și pot fi separate de produșii de reacție ai aminelor primare și secundare prin antrenare cu vapori de apă.

Deoarece produsul de reacție corespunzător aminei primare este solid iar cel al aminei secundare este lichid separarea lor se poate realiza prin cristalizare fracționată. Datorită prezenței în molecula oxamidei a hidrogenului mobil are loc tautomerizarea într-un compus solubil în soluție de hidroxid de potasiu, ceea ce permite separarea de esterul oxamic substituit :



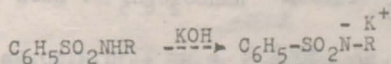
2. Utilizarea clorurilor acizilor benzensulfonici

Aminele primare și secundare reacționează cu clorurile acizilor benzensulfonici dând sulfonamide :



Amina terțiară se îndepărtează din mediul de reacție prin antrenare cu vapori de apă sau datorită solubilității în acizi diluați.

Cele două sulfamide se separă prin tratare cu soluție de hidroxid de sodiu când sulfamida primară se dizolvă și formează o sare de tipul :



Prin încălzirea sulfamidelor cu acid clorhidric diluat se regenerează amina primară sau secundară.

C. AMINE SECUNDARE

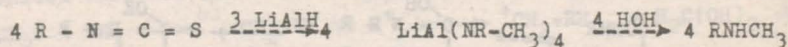
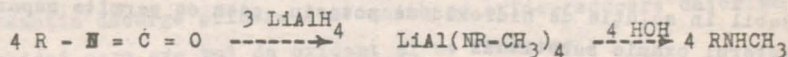
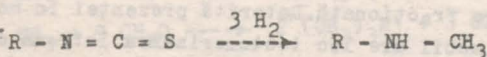
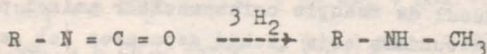
Metode de preparare

1. Reducerea unor combinații organice cu azot

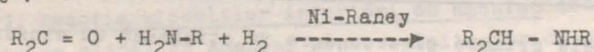
a. Reducerea bazelor Schiff cu zinc și acid acetic sau catalitic conduce la amine secundare :



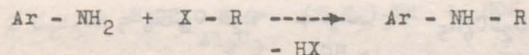
b. Reducerea izocianților și izotiocianților cu zinc și acid acetic, catalitic sau cu hidrură de litiu și aluminiu conduce la N-metil amine :



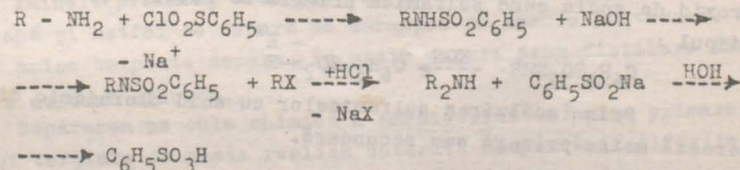
c. Aminarea reductivă a aldehydelor și cetonelor în prezență de amine primare în loc de amoniac conduce la aminele secundare corespunzătoare :



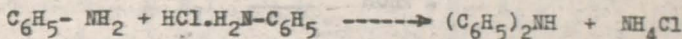
2. Transformarea aminelor primare în amine secundare se face prin tratarea combinațiilor halogenate alchilice cu amine aromatice :



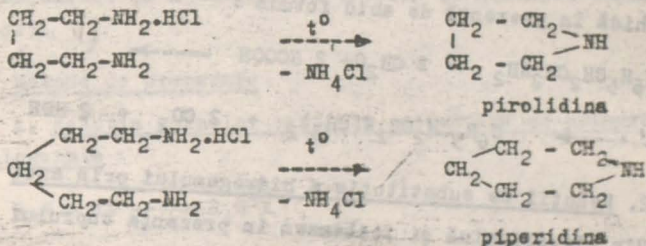
Aminele primare pot fi transformate în amine secundare și prin tratare cu clorurile acizilor benzensulfonici (se formează intermediar sulfamide alchilate la azot care apoi se scindează în amine secundare și acid benzensulfonic)



Aminele secundare se pot obține și prin încălzirea aminelor primare cu clorhidrații lor :

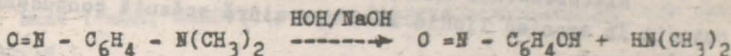


În acest fel, din dimaine alifatice se pot obține amine secundare ciclice : din 1,4-diaminobutan rezultă pirolidina, iar din 1,5-diaminopentam rezultă piperidina :

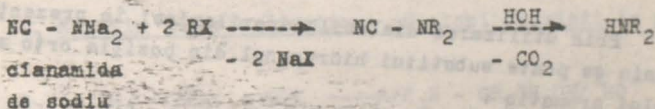


3. Hidroliza unor combinații organice.

Prin hidroliza nitrozodimetilamlinei în mediu alcalin rezultă dimetilamina :



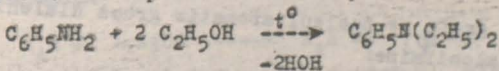
Prin hidroliza dialchilcianamidei rezultă dialchilamina :



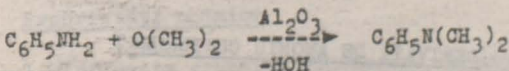
D. AMINE TERTIARE

1. Alchilarea aminelor primare și secundare

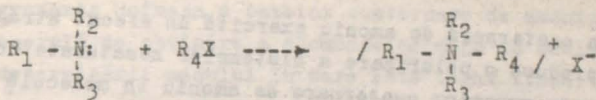
Aminele primare pot fi alchilate prin trecerea în stare de vapori împreună cu vaporii de alcool peste oxid de aluminiu la 250°:



Dimetilalanilina poate fi obținută prin metilare cu eter metilic :



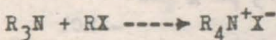
Un alt agent de metilare îl constituie dimetilsulfatul :



Prin determinarea, cu raze X, a structurii cristaline a halogenurilor de tetrametil și tetraetilamoniu- s-a arătat existența în cristal a anionilor și a cationilor (precum și așezarea tetraedrică a cationilor).

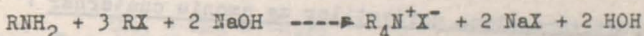
Metode de preparare

1. Reacția aminelor terțiare, secundare și primare cu combinații halogenate :

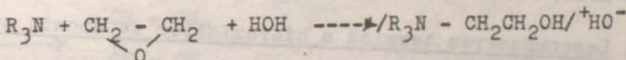


Din punct de vedere reacțiile cuaternare sunt bimoleculare de tip SN_2 și ordinea reactivității halogenurilor alchilice este :
 $J > Br > Cl$

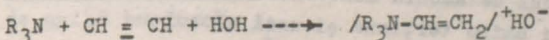
În cazul aminelor secundare sau primare este necesară prezența unei baze ($NaOH, NaHCO_3$) pentru fixarea hidracidului care rezultă din reacție :



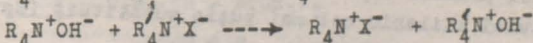
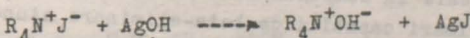
2. Reacția aminelor terțiare cu alchilenoxizii în prezența apei :



3. Reacția aminelor terțiare cu acetilena :



4. Obținerea hidroxizilor de amoniu cuaternar prin reacții de schimb anionic :



Proprietăți chimice

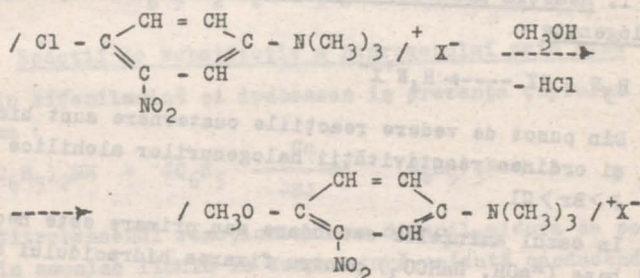
1. Influența grupelor cuaternare de amoniu asupra reactivității moleculei

a. Grupa cuaternară de amoniu exercită un efect atrăgător de electroni care produce o polarizare a sistemelor nesaturate conjugate.

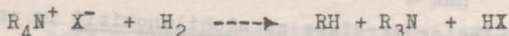
b. Prezența grupelor cuaternare de amoniu în moleculă îngreunează substituțiile electrophile. La nitrarea sării de trifenilamoniu, reacția decurge greu, gruparea nitro fiind orientată în poziția meta.

c. În schimb, prezența grupei cuaternare de amoniu ușurează substituția nucleofilă.

Astfel, în cazul o-clor-nitrobenzenului clorul este substituit cu grupa metoxi mult mai repede decât în poziția para față de clor se află o grupă trimetilamoniu :



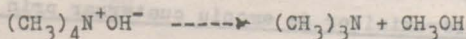
2. Hidrogenoliza derivaților de amoniu cuaternar :



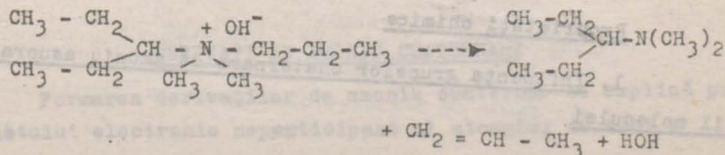
În acest fel se pot desprinde radicalii alil și benzil.

3. Descompunerea termică a hidroxizilor de amoniu cuaternar (degradarea Hofmann)

Hidroxidul de amoniu cuaternar se descompune prin încălzire cu formarea unei amine terțiare și unui alcool :

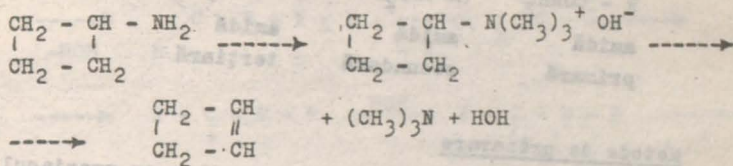


În cazul în care în compusul cuaternar de amoniu se află doi radicali alchilici primari capabili de beta-eliminare atunci predomină formarea derivatului etilenic cel mai puțin substituit (datorită efectelor sterice ale substituenților) :

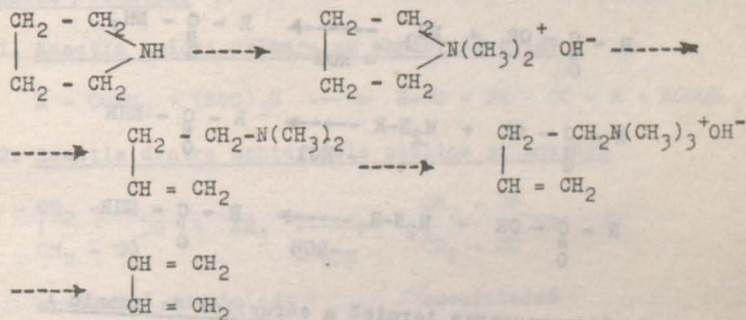


Degradarea Hofmann a bazelor cuaternare de amoniu constituie o metodă generală de obținere a alcăhelenelor dând în același timp posibilitatea determinării modului în care este legat atomul de azot în moleculă.

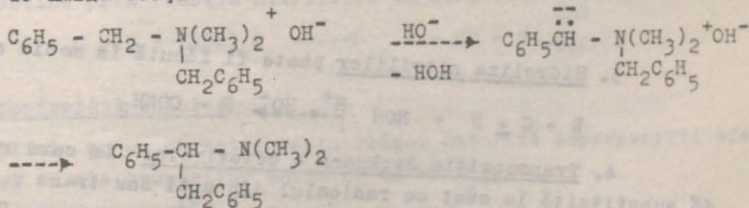
În cazul în care atomul de azot nu face parte din ciclu (ciclobutilamină, ciclopentilamină) la descompunerea hidroxidului de amoniu cuaternar, acesta este îndepărtat după prima metilare la maximum.



Dacă atomul de azot face parte dintr-un ciclu (pirolidină, piperidină) nu este suficientă o singură metilare la maximum, ci sunt necesare două metilări la maximum :

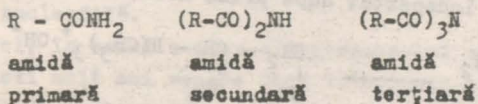


4. Transpoziția Stevens este o transpoziție electrofilă 1,2 :
cu formare de amină terțiară :



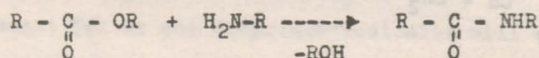
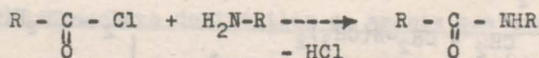
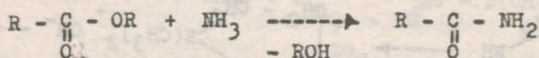
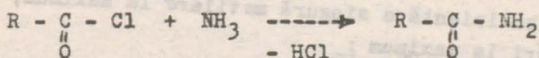
AMIDE

Amidele sunt derivați funcționali ai acizilor sau pot fi considerate ca produși de acilare ai amoniacului. Desebim amide primare, secundare și terțiare :

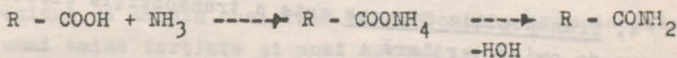


Metode de preparare

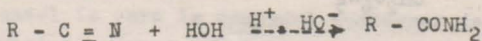
1. Reacția clorurilor acide și esterilor cu amoniacul sau cu aminele



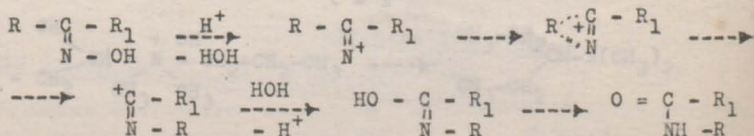
2. Descompunerea termică a sărurilor de amoniu :



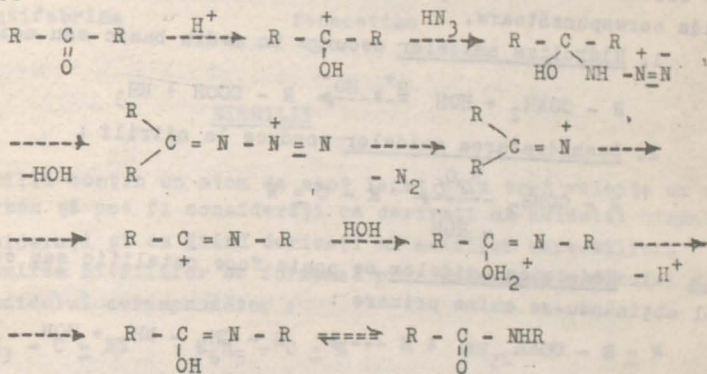
3. Hidroliza nitrililor poate fi făcută în mediu acid sau bazic



4. Transpoziția Beckmann a cetoximelor în care rezultă o amidă substituită la azot cu radicalul din anti sau trans :



5. Reacția Schmidt constă în acțiunea acidului azothidric asupra cetonelor în prezența catalizatorilor acizi rezultând amide substituite la azot :

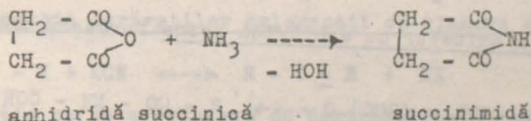


Amide secundare

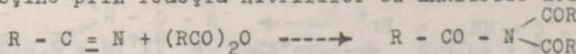
1. Reacția amidei primare cu anhidridă acidă :



2. Reacția dintre anhidridele ciclice și amoniac

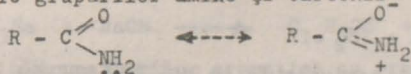


Amidele terțiare nu prezintă importanță practică deosebită și se pot obține prin reacția nitrililor cu anhidride acide :

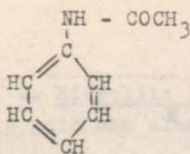


Proprietăți chimice

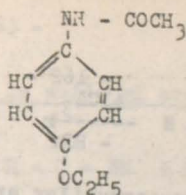
Amidele au un caracter bazic scăzut datorită suprapunerii efectelor + E și -E ale grupărilor amino și carbonil :



În mediu anhidru amidele pot reacționa cu sodiu metallic formând săruri de tipul /RCONH/Na care în contact cu apa se descumpun și regenerează amida. De asemenea amidele reacționează cu acizii minerali dând



anifefbrina

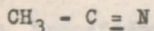


fenacetihă

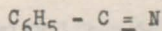
NITRILII

Nitrilii conțin un atom de azot legat prin trei valențe cu un atom de carbon și pot fi considerați ca derivați ai acidului cianhidric. Pot fi considerați și ca fiind derivați ai acizilor carboxilici.

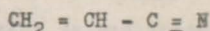
Denumirea nitrililor se formează prin adăugarea sufixului nitril la numele acidului corespunzător :



acetonitril

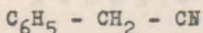


benzonitril



acrilonitril

Se mai pot denumi și cianuri de alchil, aril etc.



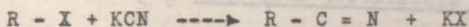
cianură de benzil



cianură de alil

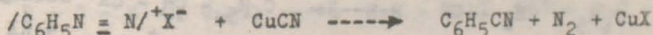
Metode de preparare

1. Reacția derivaților halogenați cu cianuri alcaline :

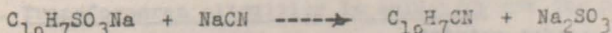
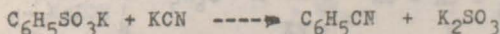


Reacția nu se efectuează cu derivații halogenați aromatici care au o reacionabilitate scăzută datorită conjugării p-pi.

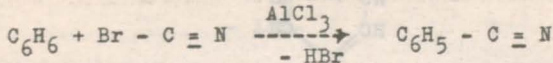
2. Reacția derivaților diazoici cu cianură cuproasă (reacția Sandmeyer)



3. Topirea sării acidului sulfonic cu cianură de potasiu :

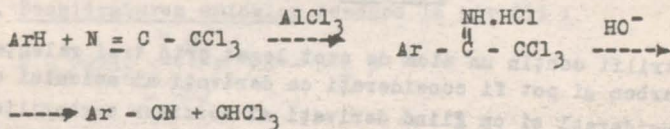


3. Reacția hidrocarburilor aromatice cu bromian sau clorcian

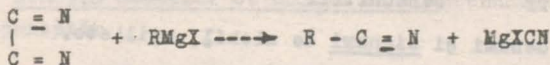


5. Condensarea hidrocarburilor aromatice cu tricoloracetonitrilul

Prin condensarea hidrocarburilor aromatice cu tricoloracetonitrilul în prezența clorurii de aluminiu rezultă cetimina corespunzătoare care în mediu bazic elimină cloroform cu formare de nitril :



6. Reacția compuşilor organomagnezieni cu clorocianul sau cianogenul :

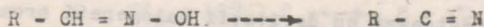


7. Metode de deshidratare

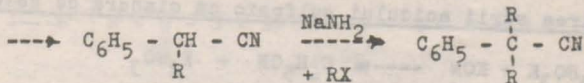
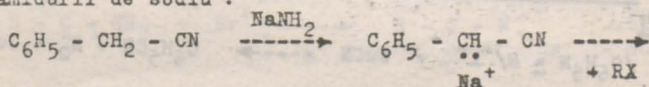
a. Deshidratarea sărurilor de amoniu și a amidelor, cu P₂O₅ sau PCl₅ :



b. Deshidratarea aldoximelor alifatice în prezența anhidridei acetice :

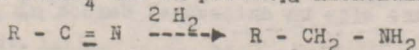


8. Reacția nitrililor cu combinații halogenate se poate face în prezența amidurii de sodiu :

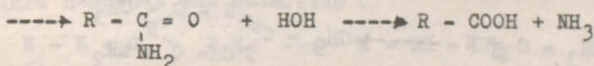
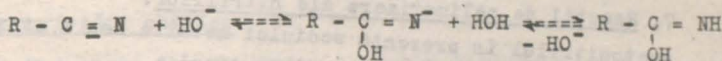
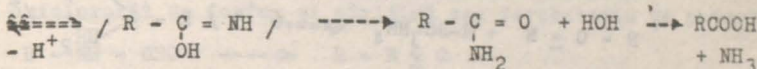
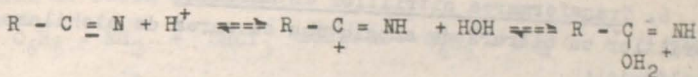


Proprietăți chimice

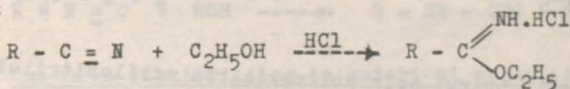
1. Reducerea nitrililor la amine primare se face cu sodiu și alcool, cu LiAlH₄ sau în prezența nichelului :



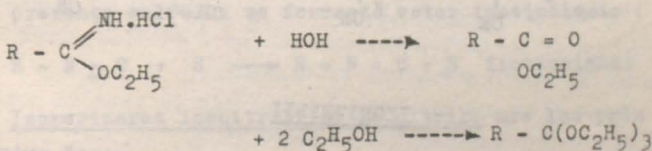
2. Hidroliza nitrililor la amide și acizi carboxilici are loc în mediu acid sau alcalin :



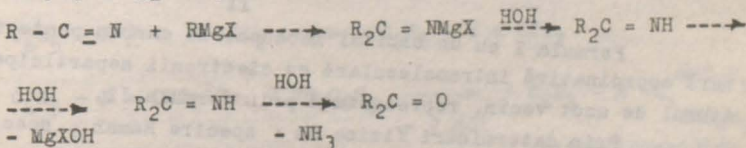
3. Transformarea nitrililor în iminoesteri se realizează prin introducerea acidului clorhidric uscat într-o soluție eterică de nitril și etanol :



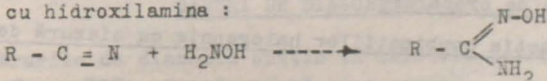
Iminoesterei hidrolizează cu apa și dau esteri, iar cu alcoolii dau ortoesteri :



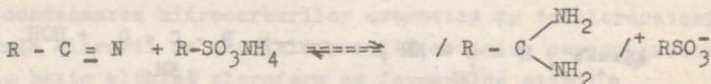
4. Transformarea nitrililor în cetimine și cetone are loc prin reacția cu compuși organomagnezieni :



5. Transformarea nitrililor în amidoxime are loc prin tratarea nitrililor cu hidroxilamina :

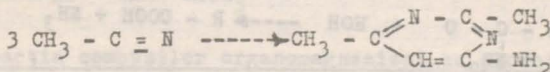


6. Transformarea nitrililor în amidine se face prin încălzirea nitrililor cu clorură de amoniu sau cu sarea de alchilamoniu a acidului sulfuric :

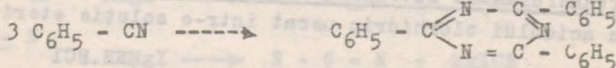


7. Reacții de polimerizare ale nitrililor.

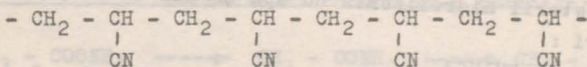
Acetonitrilul în prezența sodiului metallic sau a etoxidului de sodiu formează trimeri (cianalchine) de tipul :



Benzonitrilul formează trifeniltriazina simetrică :

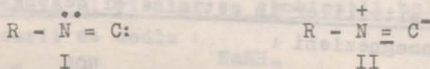


Polimerul obținut prin polimerizarea acrilonitrilului se utilizează la fabricarea fibrelor sintetice de tip Orlon :



IZONITRILII

Structura izonitrililor poate fi reprezentată prin două formule :

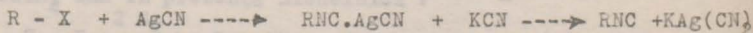


Formula I cu un orbital neocupat la carbon poate forma o legătură coordinativă intramoleculară cu electronii neparticipanți de la atomul de azot vecin, reprezentată prin formula II.

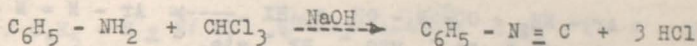
Prin determinări fizice ca : spectre Raman , spectre de micro unde, momente electrice a fost confirmată structura II.

Metode de preparare

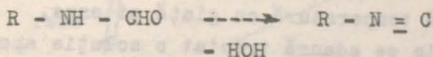
1. Reacția combinațiilor halogenate cu cianură de argint :



2. Reacția aminelor primare cu cloroform are loc în prezența hidroxidului de sodiu concentrat :

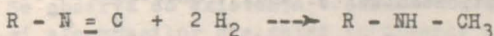


3. Deshidratarea formil-derivaților aminelor primare are loc în prezența oxiclорurii de fosfor și piridină sau tertbutoxid de potasiu:

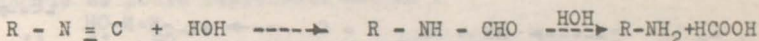


Proprietăți chimice

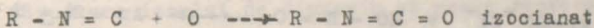
1. Reducerea izonitrililor la amine secundare se face cu hidrogen în stare născândă sau catalitic :



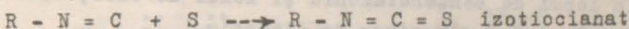
2. Hidroliza izonitrililor la amină primare și acid formic are loc prin intermediarul formilat al aminei primare :



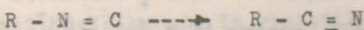
3. Oxidarea izonitrililor la esterii ai acidului izocianic se face cu oxid de mercur :



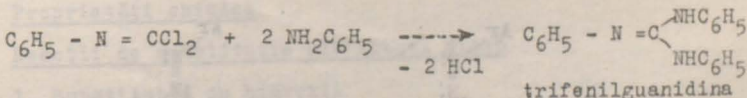
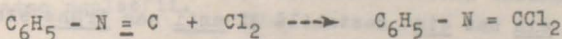
În prezența sulfurii se formează ester izotiocianic :



4. Îzomerizarea izonitrililor la nitrili are loc prin încălzire



5. Reacții de adiție a halogenilor la izonitrili

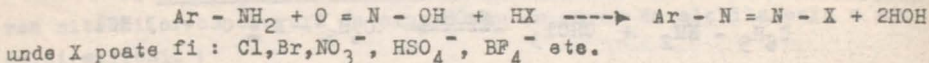


SARURI DE DIAZONIU

Sărurile de diazoniu conțin în molecula lor o legătură multiplă azot-azot și o legătură simplă azot-carbon.

Există două metode de obținere :

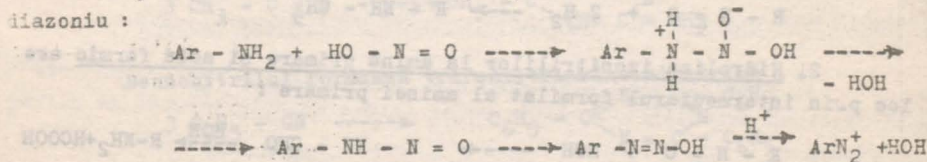
1. Reacția aminelor primare aromatice cu acidul azotos :



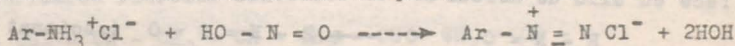
Diazotarea aminelor primare se efectuează prin dizolvarea aminei în soluția apoasă de acid mineral în exces și amestecul se răcește la 0°, sau sub această temperatură cu gheață și sare.

La această soluție se adaugă treptat o soluție apoasă răcită de azotit de sodiu în apă, astfel încât temperatura datorită reacției exoterme să nu depășească 5-10°C.

Reacția are loc printr-un mecanism de substituție electrofilă la azot, formarea nitrozoaminei și apoi transformarea ei în ionul de diazoniu :

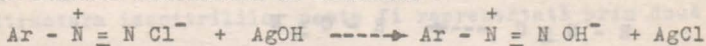


2. Reacția clorhidratului aminei aromatice cu acidul azotos
are loc prin tratarea clorhidratului aminei primare cu acidul azotos :

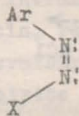


În soluție apoasă clorura de benzendiazoniu este complet disociată în ionul de benzendiazoniu și ionul de clor, ceea ce explică solubilitatea în apă a sărurilor de diazoniu.

Prin tratarea clorurii de diazoniu cu oxid de argint în soluție apoasă rezultă hidroxidul de diazoniu :

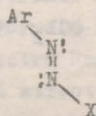


Hidroxizii de amoniu cuaternar se dizolvă în alcalii și formează săruri alcaline numite diazotați care se pot prezenta în două forme izomere : sin sau cis nestabilă și anti sau trans stabilă :



sin-diazotat

nestabil

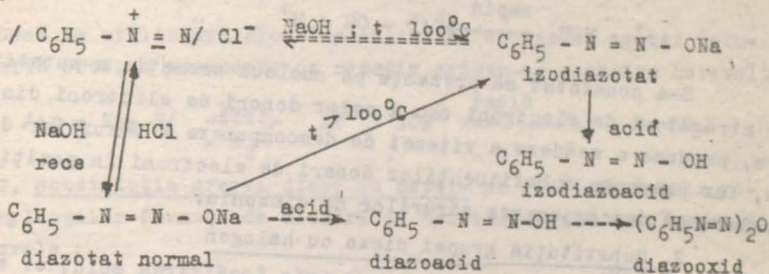


anti-diazotat sau
izodiazotat

stabil

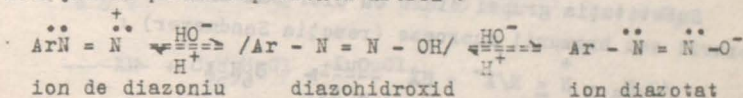
Diazotații normali se obțin prin tratare la rece, iar izodiazotații prin încălzire la 100°. Prin tratarea izodiazotatului cu un

acid se obține izodiacidul corespunzător, iar din diazotatul normal se obține intermediar diazoacidul instabil care se descompune într-un diazoxid.

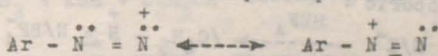


Se observă că existența ionului de diazoniu sau a ionului diazotat cât și a compușilor diazoici în diverse forme depinde de aciditatea (pH-ul) soluției.

Echilibrul dintre ionul de diazoniu și ionul diazotat, în mediul de reacție se poate reprezenta astfel :



Structura ionului de diazoniu se poate reprezenta prin structurile limită I și II care explică următoarele transformări ale sărurilor de diazoniu în diferite condiții experimentale :



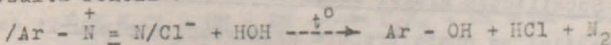
Structura I explică proprietățile electrophile ale azotatului din derivații de diazoniu în reacțiile de cuplare. În structura II datorită sarcinii pozitive de la atomul de azot legat de atomul de carbon al nucleului se reduce densitatea electronică a acestuia și este susceptibil de atac nucleofil.

Proprietăți chimice

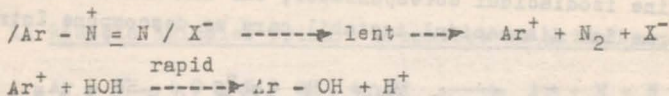
Reacții de substituție ale grupei diazo

1. Substituția cu hidroxil

Dacă se încălzesc soluțiile sărurilor de diazoniu, se degajă azot și rezultă fenoli :



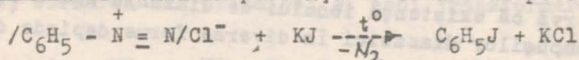
Intermediar se formează un ion arilic care sustrage un proton din apă:



S-a constatat că prezența pe nucleul aromatic a substituenților atrăgători de electroni sau a celor donori de electroni din poziția para, produce o scădere a vitezei de descompunere a sărurilor de diazoniu, iar prezența substituenților donori de electroni în poziția meta accelerează descompunerea sărurilor de diazoniu.

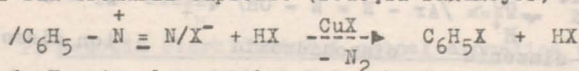
2. Substituția grupei diazo cu halogen

Iodobenzenu se poate obține prin încălzirea soluției acide a sărării de diazoniu în prezență de iodură de potasiu :



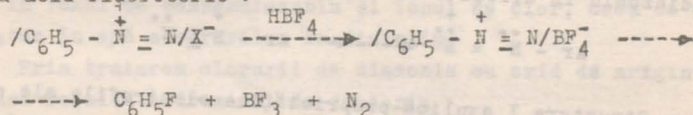
Clor, brom și fluor derivații să se pot obține în condiții similare.

Substituția grupei diazo cu clor sau brom se produce în prezența clorurii sau bromurii cuproase (reacția Sandmeyer) :

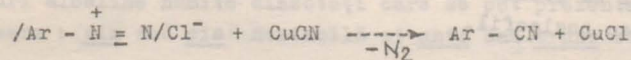


unde X este clor sau brom.

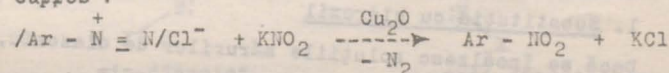
Fluorbenzenul se obține cantitativ prin descompunerea termică a fluorboratului de diazoniu rezultat la tratarea soluției de sare de diazoniu cu acid fluoroboric :



3. Substituția grupei diazo cu cian are loc în condițiile reacției Sandmeyer, prin tratarea sărurilor de diazoniu cu cianură cuproasă :

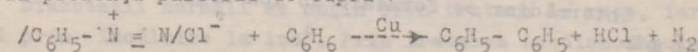


4. Substituția grupei diazo cu grupa nitro se face prin tratarea sărării de diazoniu cu azotit de potasiu și fierbere în prezența de oxid cupros :

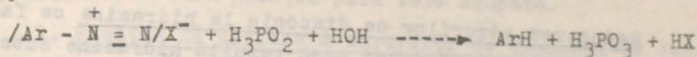


5. Substituția grupei diazo cu un radical aromatic.

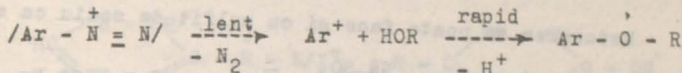
Difenilul se poate prepara prin reacția clorurii de diazoniu cu benzen în prezența pulberii de cupru :



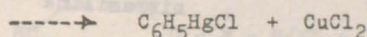
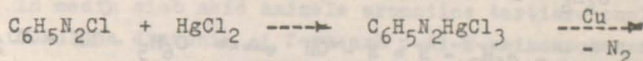
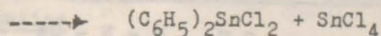
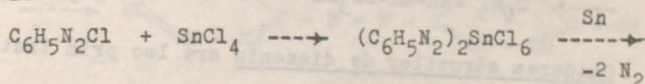
6. Substituția grupei diazox cu hidrogen are loc cel mai ușor cu acidul hipofosforos :



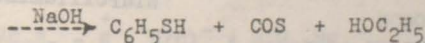
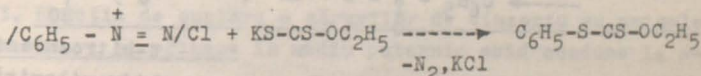
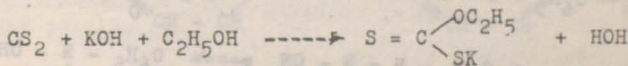
Dacă se utilizează alcool metilic sau etilic ca agenți reducători rezultă produse secundare de reacție printr-un mecanism heterolitic :



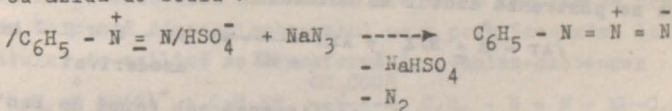
7. Substituția grupei diazo cu metale se realizează prin reducerea complexilor formați de clorura de benzendiazoniu cu clorurile metalelor grele :



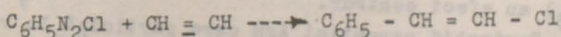
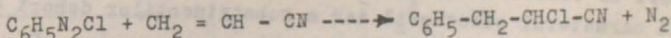
8. Substituția grupei diazo cu sulfidril se realizează prin tratarea sărurilor de diazoniu cu sulfidrat de potasiu sau cu xantogenat de potasiu :



9. Reacția sărurilor de diazoniu cu azida de sodiu are loc prin tratarea cu azidă de sodiu :

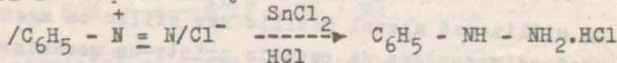


10. Reacția cu alchene și alchine are loc prin adiția clorurii de benzendiazoniu la duble legături activate de grupări pâlare :



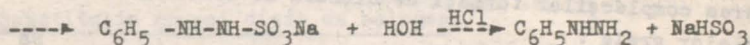
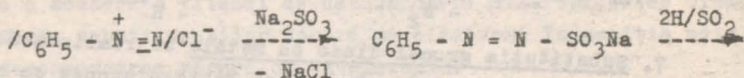
Reducerea sărurilor de diazoniu la hidrazine se face cu

SnCl_2 și HCl la temperatură joasă când rezultă hidrazine substituite :



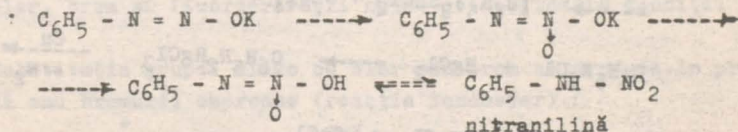
Reducerea se poate face și cu sulfid de sodiu ca agent redu-

cător :

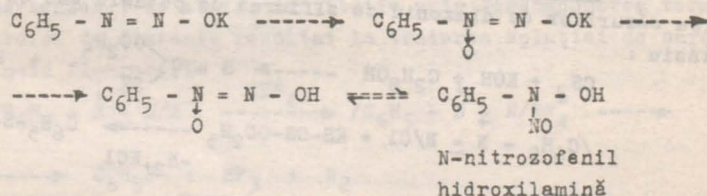


Oxidarea sărurilor de diazoniu are loc prin tratare cu apă

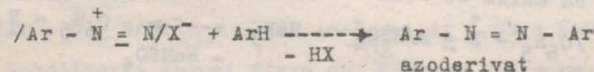
oxigenată în mediu alcalin :



sau



Reacții de cuplare ale sărurilor de diazoniu sunt reacții în care se păstrează azotul în moleculă :



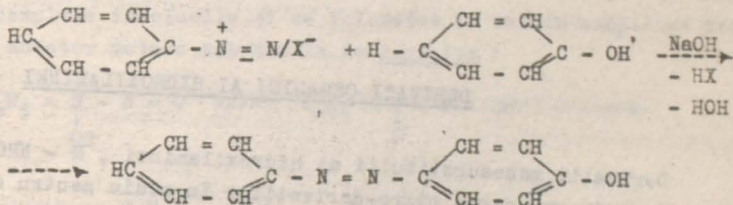
Diazoderivatul reacționează sub formă de ion de diazoniu care este un reactant electrophil slab. Prezența substituenților atrăgători de electroni (NO_2 , SO_3) pe nucleul ionului de diazoniu îi accentuează caracterul electrophil iar a substituenților donori de electroni (CH_3 , OCH_3) au efect contrar.

Derivații aromatici ArH care participă la reacțiile de cuplare au în moleculă grupări donoare de electroni : OH , NR_2 , NHR , iar cuplarea se face în poziția para față de acești substituenți sau se poate

face în poziția orto dacă poziția para este ocupată.

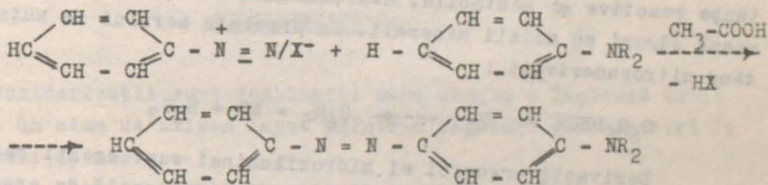
1. Reacția de cuplare a sărurilor de diazoniu cu fenoli.

Fenolii liberi se cuplează mai greu cu sărurile de diazoniu și de aceea reacția se efectuează în mediu alcalin :

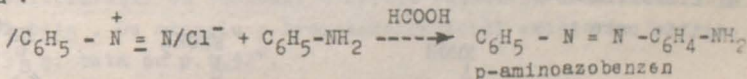


2. Reacția de cuplare a sărurilor de diazoniu cu aminele terțiare aromatice.

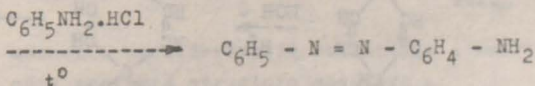
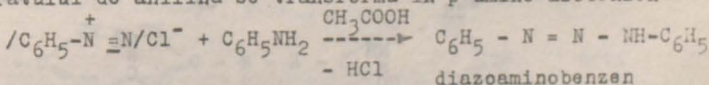
În mediu slab acid aminele aromatice terțiare cuplează în poziția para ionul de diazoniu și formează p-di-R-aminoazobenzen :



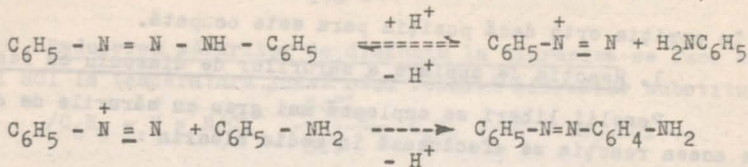
3. Reacția de cuplare a sărurilor de diazoniu cu aminele aromatice secundare și primare în mediu puternic acid conduce la p-aminoazobenzen :



În mediu slab acid sau neutru are loc o reacție de condensare la azot și se formează diazoaminobenzenul care prin încălzire în prezența clorhidratului de anilină se transformă în p-amino-azobenzen :

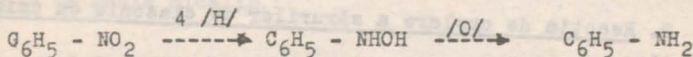


Această transformare a diazoaminobenzenului în p-aminoazobenzen se realizează printr-o transpoziție intermoleculară :

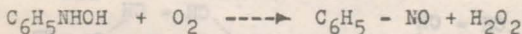


DERIVATI ORGANICI AI HIDROXILAMINEI

Derivații monosubstituiți ai hidroxilaminei, R - NHOH, se pot obține fie prin reducerea nitro-derivaților în mediu neutru cu zinc și clorură de amoniu, fie prin oxidarea aminelor primare :

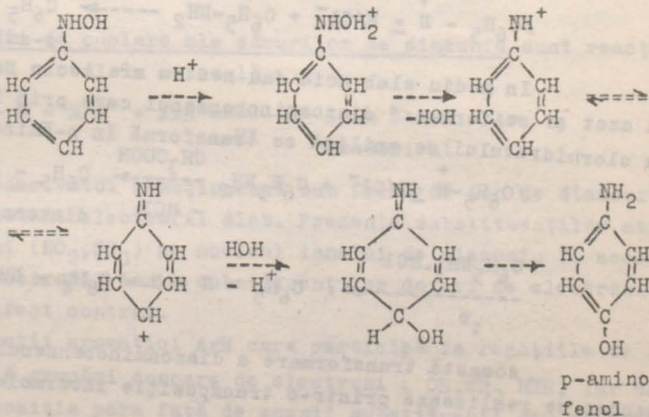


Proprietăți. Derivații organici ai hidroxilaminei sunt substanțe reactive și nestabile. Hidroxilaminele sunt baze slabe și formează săruri cu acizii minerali. În prezența aerului se autooxidează dând nitrozoderivați :



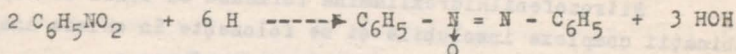
Derivații organici ai hidroxilaminei sunt agenți reducători puternici, reacționând la rece cu soluția amoniacală de argint și cu soluția Rhling.

Sub acțiunea acizilor anorganici diluați, derivații aromatici ai hidroxilaminei suferă o transpoziție, grupa hidroxil migrând în poziția para :

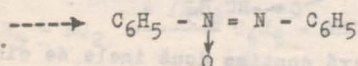
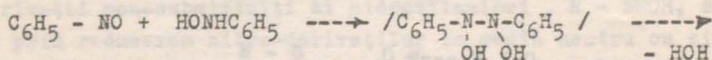


Metode de preparare

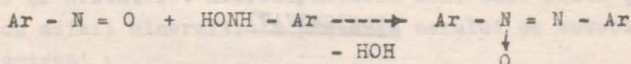
1. Reacția nitroderivaților cu alcool în prezență de KOH



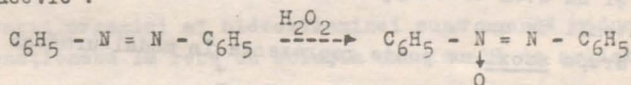
Intermediar se formează nitrozobenzenu și fenilhidroxilamina care reacționează între ele și rezultă azobenzenu :



2. Reacția nitrozoderivaților cu arilhidroxilamina :

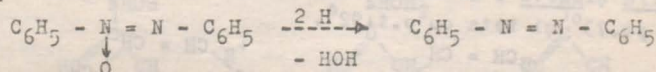


3. Oxidarea azoderivaților cu apă oxigenată are loc în soluție de acid acetic :

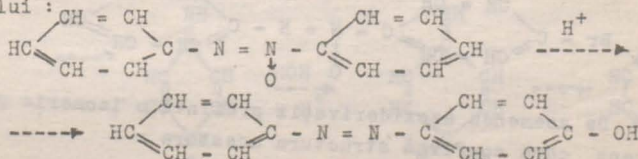


Proprietăți chimice

1. Reducerea azoxiderivaților la azoderivați : se obține azobenzenu :

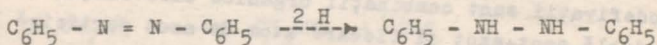


2. Reacția azoxiderivaților cu acid sulfuric concentrat : are loc o transpoziție de la atomul de azot la nucleu cu formarea p-hidroziazobenzenuului :



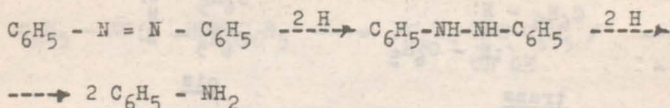
p-Hidroziazobenzenu se poate obține și prin reacția de cuplare a clorurii de diazoniu cu fenol în mediu alcalin și este important pentru industria coloranților.

1. Reducerea azobenzenului la hidrazobenzen se efectuează cu amalgam de sodiu sau zinc și hidroxid de sodiu :

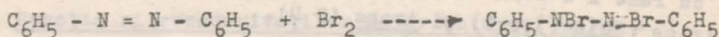


2. Reducerea azobenzenului la anilină

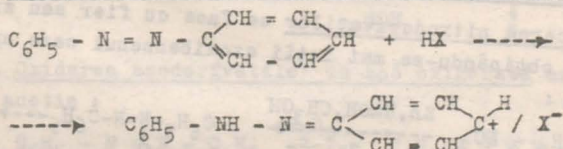
În prezența agenților reducători puternici ca acidul iodhidric clorură stanoasă, ditionatul de sodiu, legătura azot-azot din hidrazoderivați se rupe și se obțin două molecule de amină primară :



3. Reacția azobenzenului cu bromul :



4. Reacția azobenzenului cu acizii minerali tari :

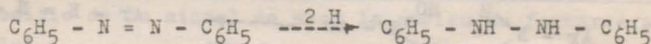


HIDRAZODERIVATI

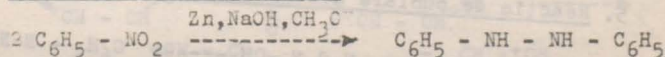
Hidrazoderivații sunt derivați ai hidrazinei disubstituite simetric : $\text{Ar} - \text{NH} - \text{NH} - \text{Ar}$.

Metode de preparare

1. Reducerea azoderivaților cu agenție reducători slabi (amalgam de sodiu sau zinc și hidroxid de sodiu) :

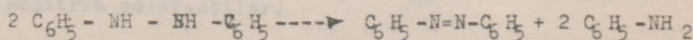


2. Reducerea nitroderivaților cu zinc și hidroxid de sodiu:



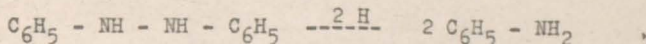
Proprietăți chimice

1. Descompunerea termică a hidrazoderivaților conduce la o reacție de disproporționare cu formare de azobenzen și anilină :



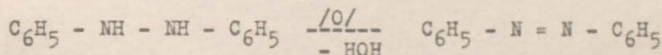
2. Reducerea hidrazoderivaților

La reducerea hidrazobenzenului cu acid iodhidric, clorură stanoasă, ditionat de sodiu în soluție alcalină sau prin hidrogenare catalitică, se rupe legătura azot-azot și se obține anilina :



3. Oxidarea hidrazoderivaților

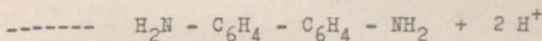
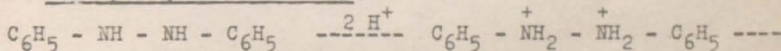
Prin oxidare cu clorură ferică, anhidridă cromică sau chiar cu oxigenul din aer hidrazobenzenul se colorează în roșu, trecând în azobenzen :



4. Reacții de transpoziție

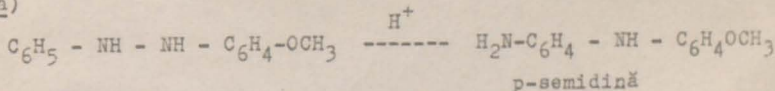
Sub acțiunea acizilor hidrazoderivații suferă transpoziții moleculare conducând la diamine.

În cazul când ambele poziții ale hidrazoderivatului sunt libere are loc transpoziția benzidinică.



benzidina

Când poziția para este ocupată cu COOH sau SO₃H, aceste grupe sunt eliminate din moleculă și se obține benzidina. Dacă în poziția para se află grupe care nu se pot elimina, ca metoxilul CH₃O, se rotește un singur nucleu și se obține o diamină primară-secundară (transpoziția semidinică)



Tiparul s-a efectuat sub c-da nr. 145/1994
la Tipografia Editurii Universității București

LATINIA
1995

VERIFICAT IN AL-2 DE TRIMESTRU
ANUL 2007

VERIFICAT
2007

VERIFICAT
2017

ISBN 973-575-002-3

Lei