

I sali di aren diazonio: versatili intermedi sintetici

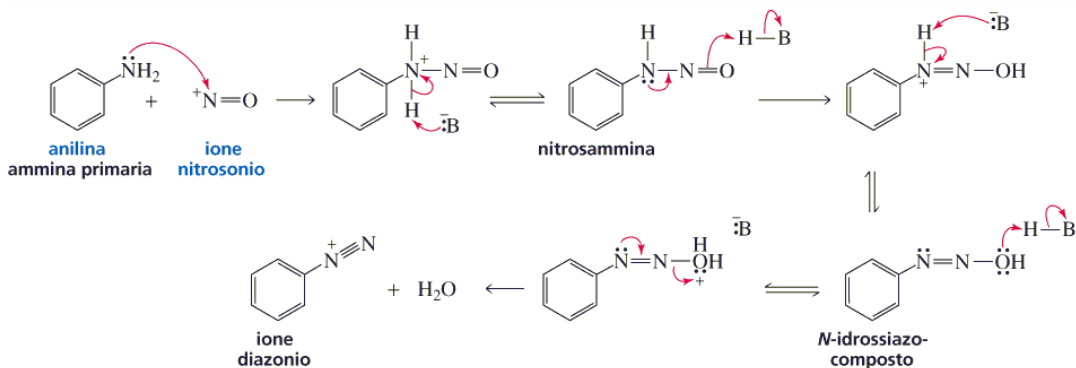


I sali di aren diazonio si sintetizzano per reazione delle ammine primarie aromatiche (es. aniline) con ione nitrosonio generato in situ dalla decomposizione acida dell'acido nitroso. Questo a sua volta è instabile ($pK_a = 3.2$) e deve essere generato dal nitrito in acidi.



I sali di arenediazonio: reazione dell'anilina con acido nitroso/ione nitroso

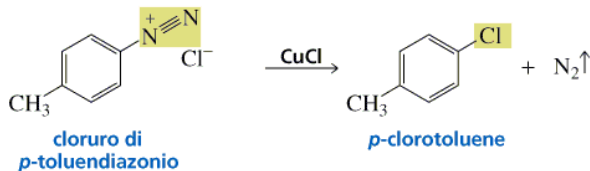
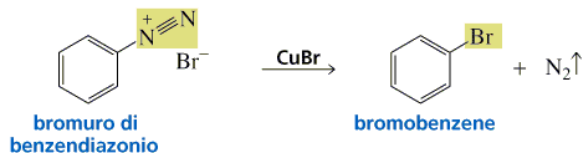
MECCANISMO DI FORMAZIONE DELLO IONE DIAZONIO DALL'ANILINA



I sali di arenediazonio si decompongono a caldo e possono essere esplosivi. La reazione si conduce a 0°C e a pH controllato per evitare la protonazione eccessiva dell'ammina che ne blocca la reattività nucleofila.

Le reazioni dei sali di diazonio con perdita di azoto per dare benzeni sostituiti: la reazione di Sandmeyer con sali rameosi

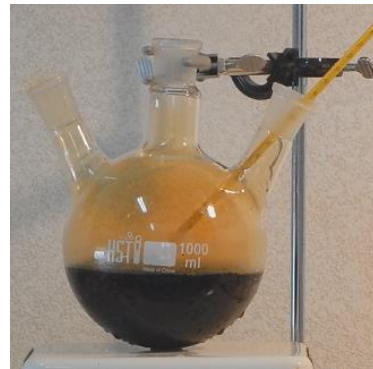
reazioni di Sandmeyer



Lo ione rameoso interviene nel meccanismo probabilmente attraverso la cessione di elettrone e formazione di radicali.

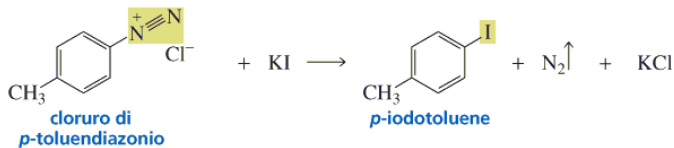
La reazione consente una alogenazione altamente selettiva, mentre la alogenazione diretta con catalizzatori acidi di Lewis porta a miscele

In laboratorio: la reazione di Sandmeyer

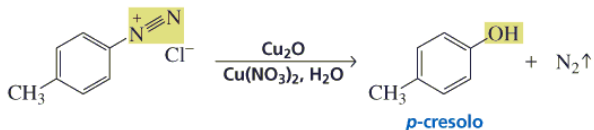
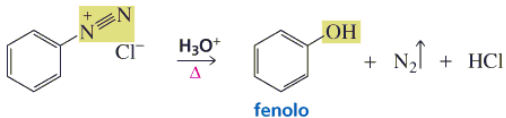
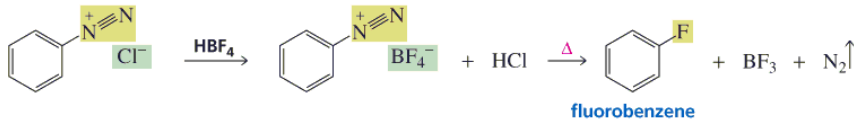


- 1) Aggiunta del nitrito alla miscela acida contenente anilina;
- 2) Aggiunta del cloruro rameoso alla soluzione fredda di sale di diazonio;
- 3) Evoluzione di azoto e biossido di azoto

Le reazioni dei sali di diazonio con perdita di azoto per dare benzeni sostituiti: la reazione di Schiemann per dare fluoro derivati



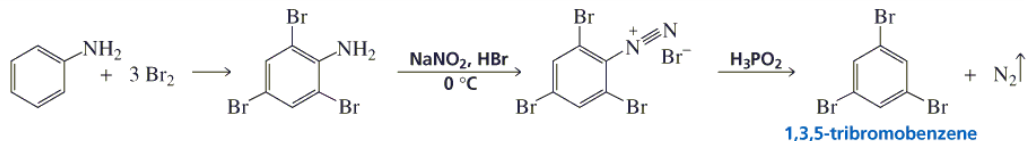
reazione di Schiemann



La reazione di Schiemann porta a fluorobenzeni. L'acido fluoborico decompone il sale di diazonio attraverso l'attacco del fluoruro.

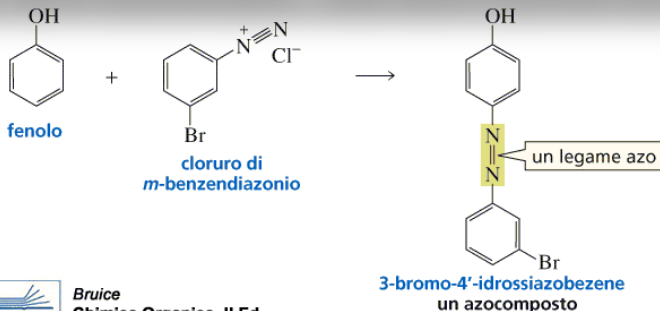
Per decomposizione termica si generano fenoli.

Le reazioni dei sali di diazonio con perdita di azoto per dare benzeni sostituiti: la riduzione con acido ipofosforoso



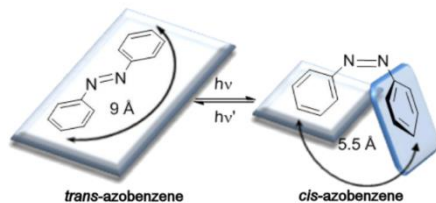
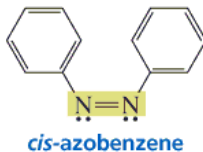
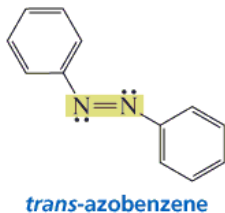
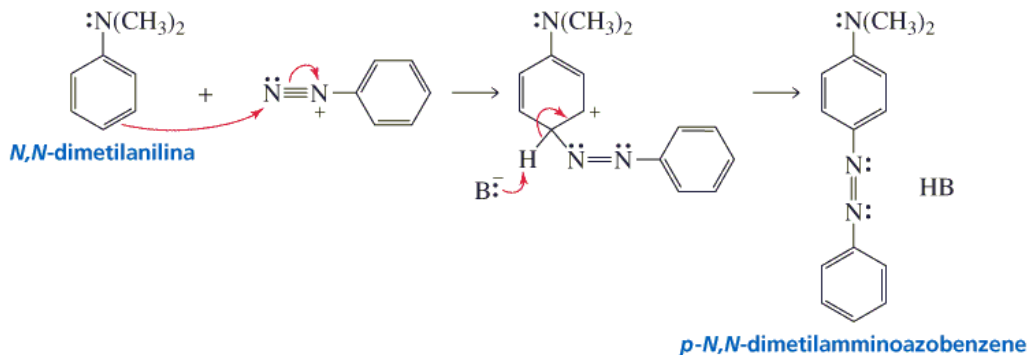
La rimozione del gruppo diazonio consente di sfruttare l'effetto attivante di un gruppo ammino.

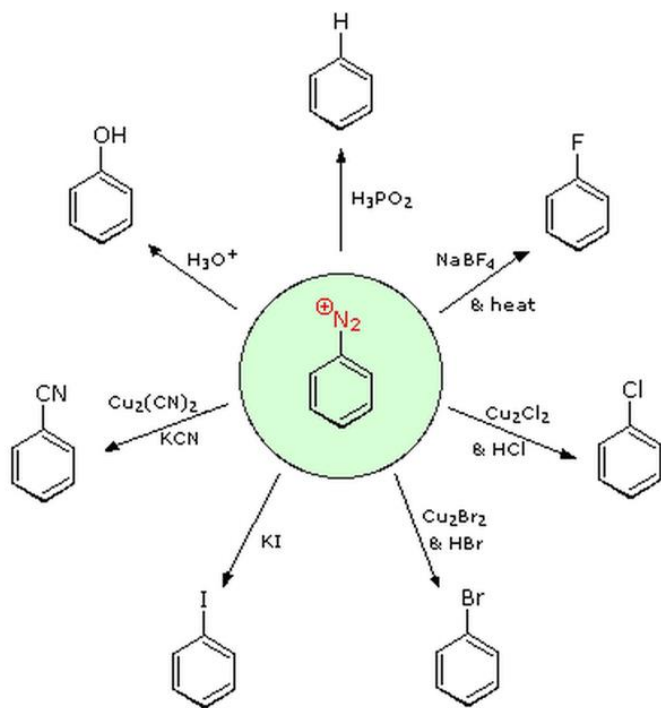
Le reazioni dei sali di diazonio con conservazione di azoto per dare azobenzeni: una sostituzione elettrofila aromatica



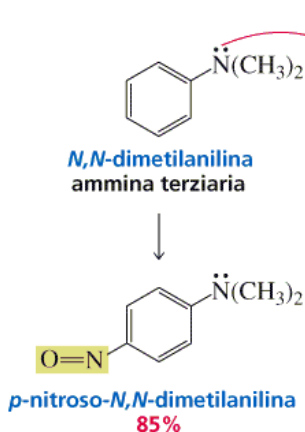
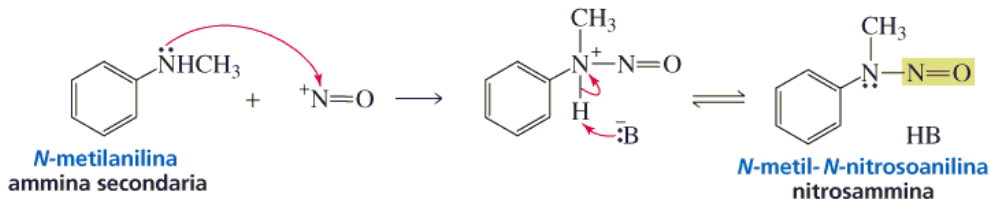
Le reazioni dei sali di diazonio con conservazione di azoto per dare azobenzeni: meccanismo

MECCANISMO DI SOSTITUZIONE ELETTROFILO AROMATICA CHE UTILIZZA LO IONE ARENDIAZONIO COME ELETTROFILO





Le reazioni di nitrosazione delle ammine aromatiche secondarie e terziarie: le nitrosammine



La nitrosazione delle ammine terziarie porta a sostituzione elettrofila aromatica in para (la posizione orto è ingombra).

Verifica

- Qual è la struttura dei sali di arenidiazonio ? Come si sintetizzano ? Come si genera l'acido nitroso ? E lo ione nitrosonio ?
- Quali condizioni sperimentali sono necessarie? Perché ?
- Quali prodotti si possono ottenere dalla reazione di Sandmeyer ? Qual è il catalizzatore ?
- Quali prodotti si ottengono dalla reazione di Schiemann ? Quale reagente è richiesto?
- In che condizioni è possibile rimuovere il gruppo diazonio ?
- Quali prodotti si generano per sostituzione elettrofila aromatica di aniline e fenoli con sali di diazonio ?