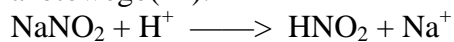
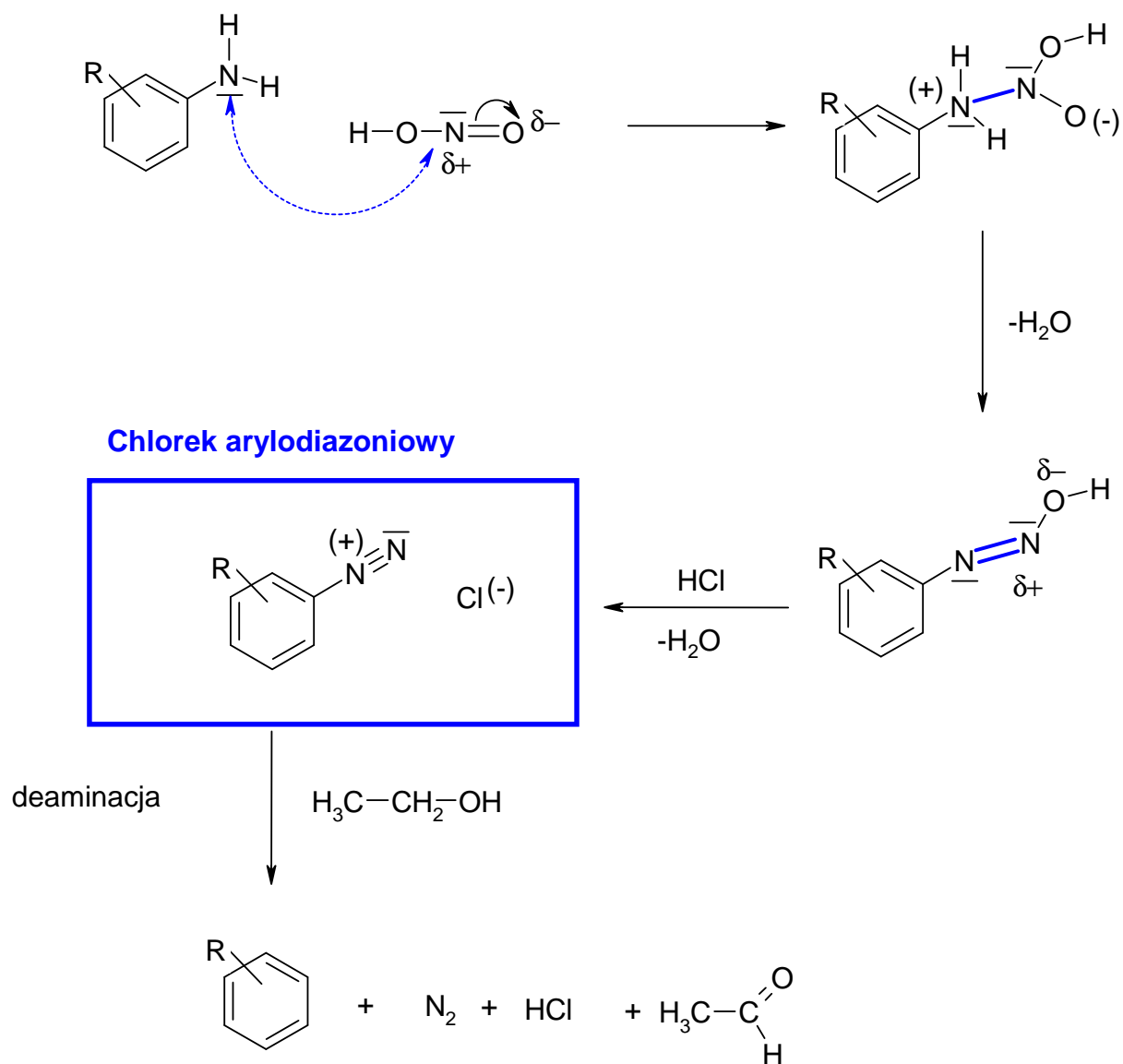


Poniżej masz podany schemat dwuazowania, czyli działania kwasem azotowym(III) na aminy pierwszorzędowe. Ponieważ kwas azotowy(III) jest bardzo nietrwały korzysta się z niego *in statu nascendi*, czyli działając o wiele trwalszymi jego solami ( $\text{NaNO}_2$ ) w środowisku kwaśnym (zazwyczaj  $\text{HCl}$ ). Powoduje to powstanie w środowisku reakcji kwasu azotowego(III):



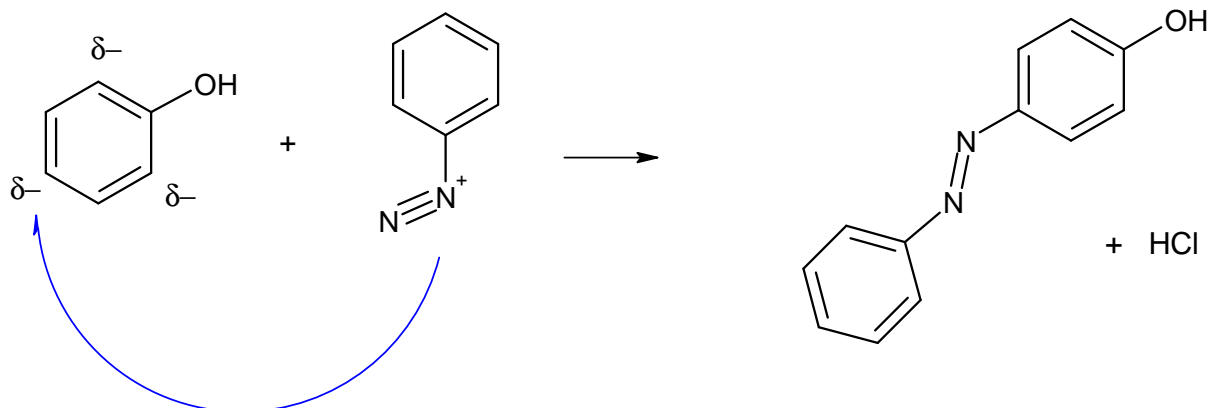
Ponieważ powstałe w wyniku reakcji sole dwuazoniowe są też dość nietrwałe (wykorzystuje się ten fakt do przeprowadzania ich dalej w inne pochodne, podstawienie grupy dwuazoniowej innymi grupami funkcyjnymi – w wodnych roztworach bardzo łatwo przechodzą w fenol) reakcję prowadzi się w temperaturze poniżej  $5^\circ\text{C}$ , w której to temperaturze związki te są bardziej stabilne.



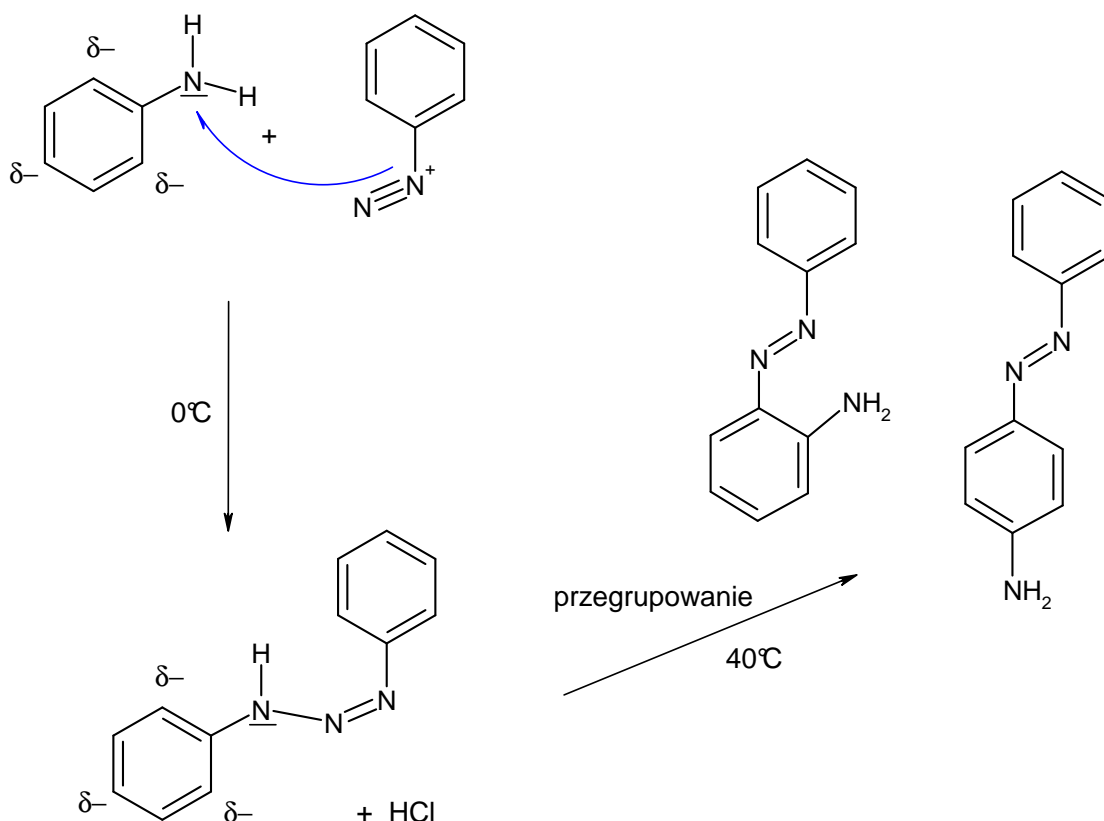
Pod wpływem łagodnych reduktorów (np. alkohol etylowy) następuje deaminacja z jednoczesnym utlenieniem alkoholu do aldehydu.

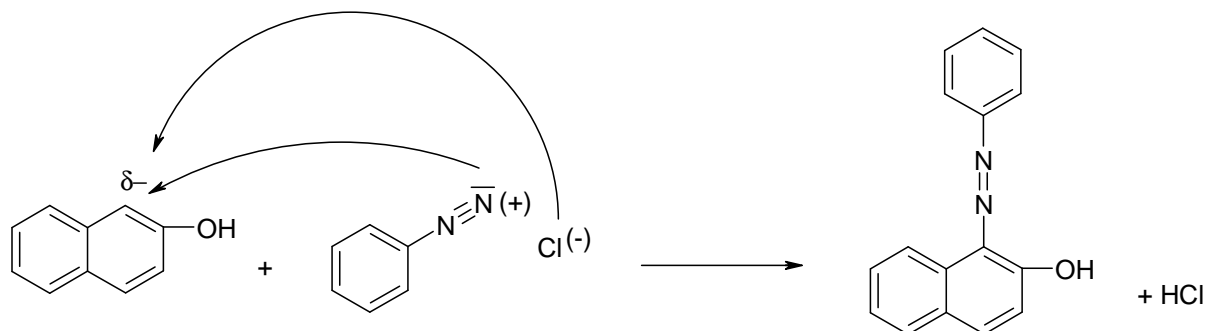
Sole diazoniowe ulegają reakcji sprzężenia z fenolami i aminami pierwszorzędowymi. Jest to grupa ważnych reakcji, będących podstawą chemii barwników. Powstające w tej reakcji związki dwuazowe, ze względu na układ sprzężonych wiązań podwójnych łączących pierścienie aromatyczne w cząsteczce, wykazują barwę (pochłaniają różne zakresy promieniowania elektromagnetycznego z zakresu światła widzialnego). A ponieważ w pierścieniu można podstawić różne, odpowiednie dla zastosowań praktycznych, podstawniki reagujące z barwionym materiałem (i tym sposobem wiążące się z nim trwale), te barwne związki stosować możemy jako barwniki (np. tkanin).

Przeprowadza się ją najczęściej bezpośrednio w tej samej mieszaninie reakcyjnej co otrzymanie soli diazoniowej. Atakującym czynnikiem jest elektrofilowy jon dodatni aryldiazoniowy – celem ataku centrum zawierające nadmiar elektronów.



Z aminami reakcja przebiega (w niskiej temperaturze) przez etap pośredni, dając w pierwszej chwili pochodne azoamino, które w wyższej temperaturze ulegają przegrupowaniu do aryloazoaniliny (o- i p-)





Sprzęgnięcie 2-naftolu z chlorkiem fenyldiazonionowym daje 1-fenyloazo-2-naftol. Co ciekawe, takie sprzężenie następuje tylko w pozycji 1! Jeśli jest ona zablokowana, reakcja z np. 1-metylo-2-naftolem nie zachodzi wcale!

Przegrupowanie Wagnera-Meerweina znalazłem tylko w tej starej książce z mechanizmami (Hammond). Jest to pięć linijek, które mówią, że taka nazwa początkowo określano przegrupowania grupy hydroksylowej w alkoholach w środowisku kwaśnym, a potem rozciągnięto na wiele różnych grup. Tak więc przegrupowanie Wagnera-Meerweina oznacza tak wiele, że właściwie nic. Być może, w kontekście poprzednich problemów powiązanych z dwuazowaniem, chodzi o przegrupowanie z aminoazo... do „czystego” azo- przy reakcji sprzężania. Mechanizm bowiem z grubsza jest taki, że grupa odłącza się „na chwile” od jednego atomu węgla, a następnie przyłącza się do innego, „bogatszego” (np. w odpowiedni ładunek. W naszym przypadku od azotu aminowego do węgla  $\delta^-$