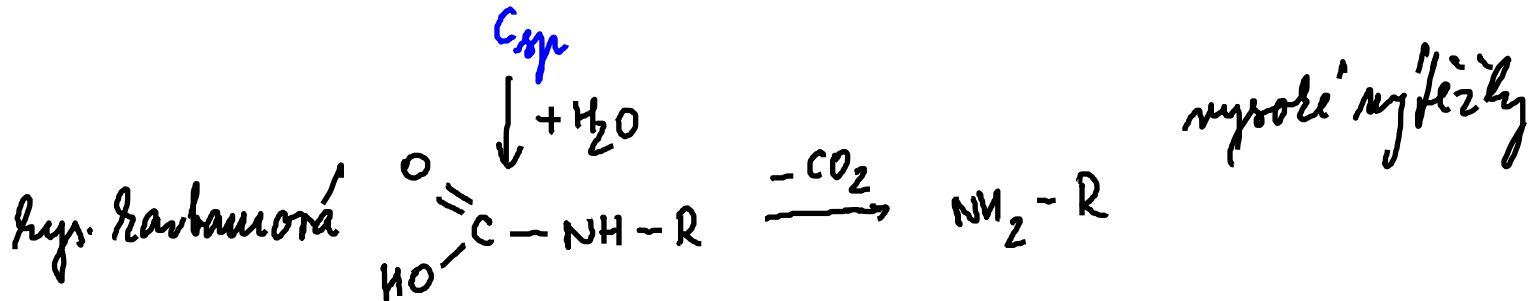
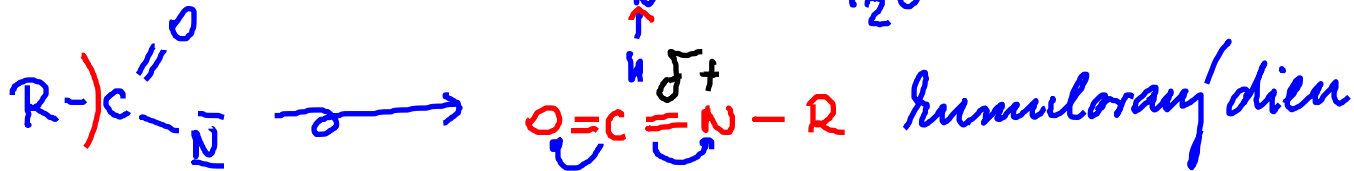
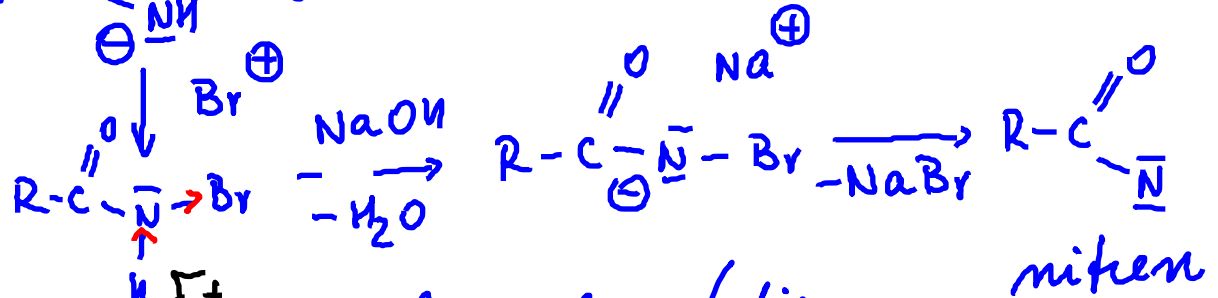
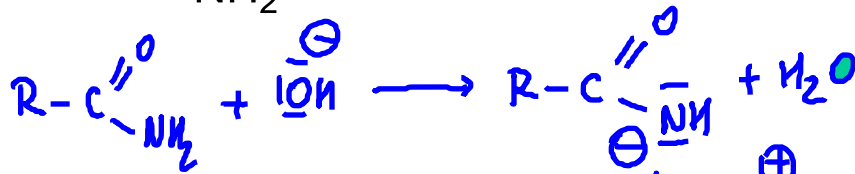
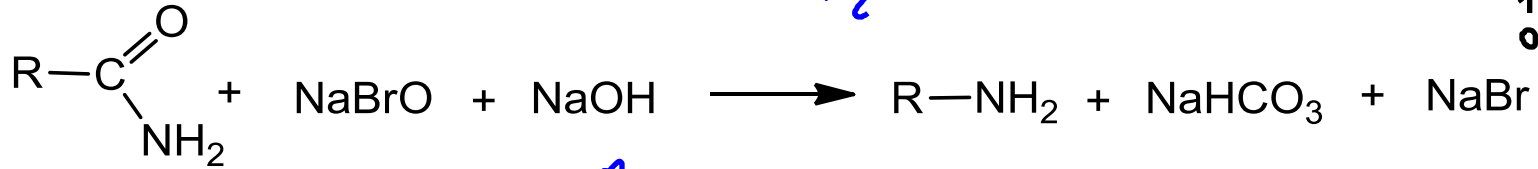
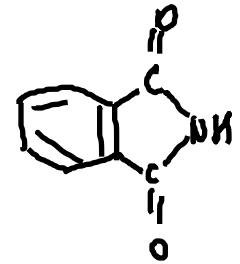


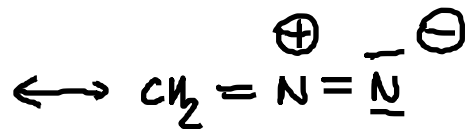
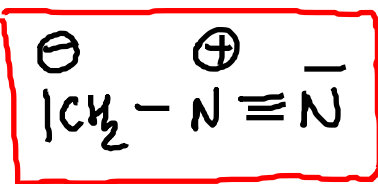
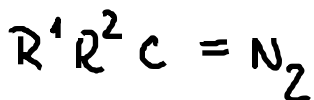
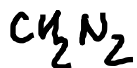
# Aminosloučeniny

## 7. Hofmannovo odbourání amidů

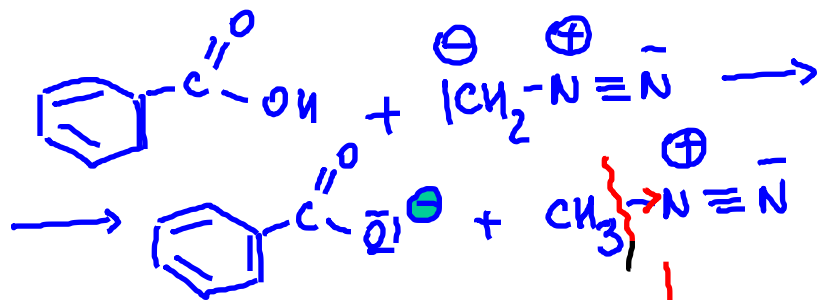


# Diazoalkany

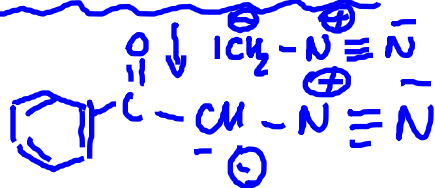
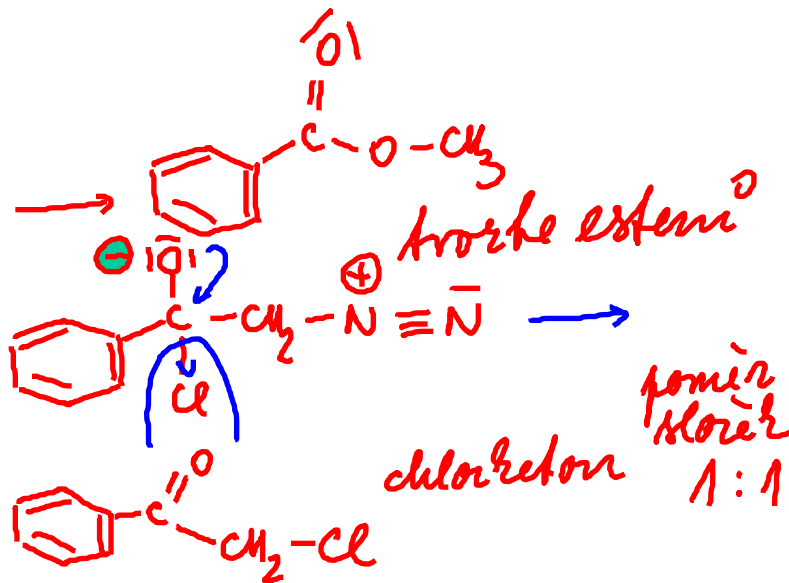
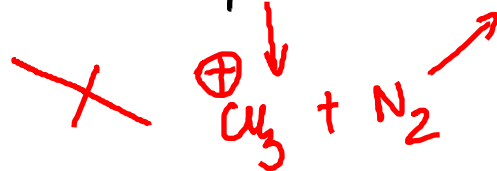
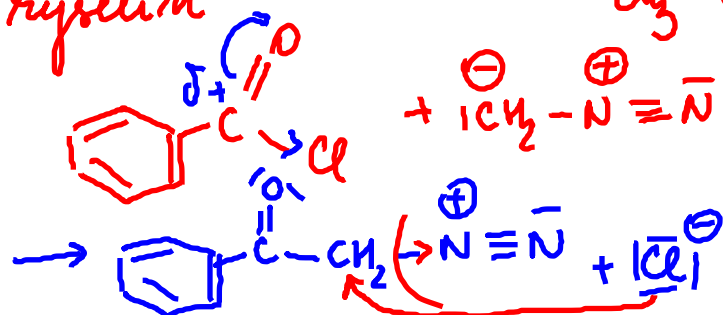
Diazometan



1. baricitie a nukleofilite C  
(reakce s kyselinyami +  
reakce s elektrofilny)
2. reakce s UV zářením  $\rightarrow \text{N}_2$



2. kyselina



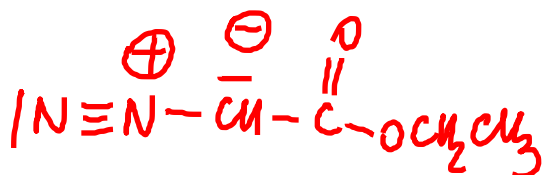
diazoketon + přebytku diazometanu

trouha esterů  
chloroketon 1:1

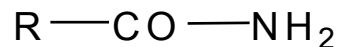
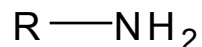
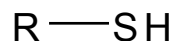
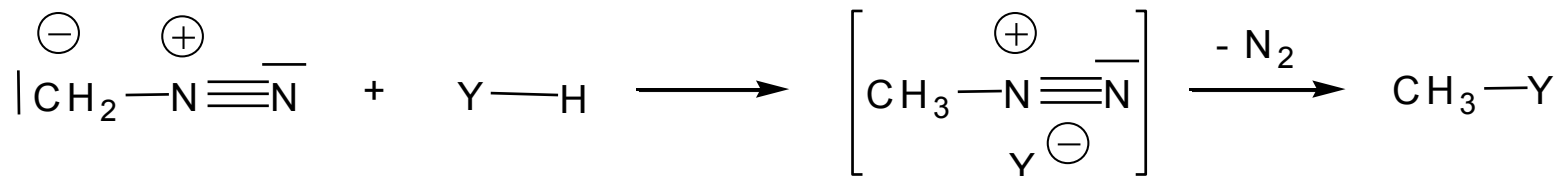
# Diazoalkany

## 1. reakce s kyselinami

*diazoalkany  
diazoketony  
diazoestery*



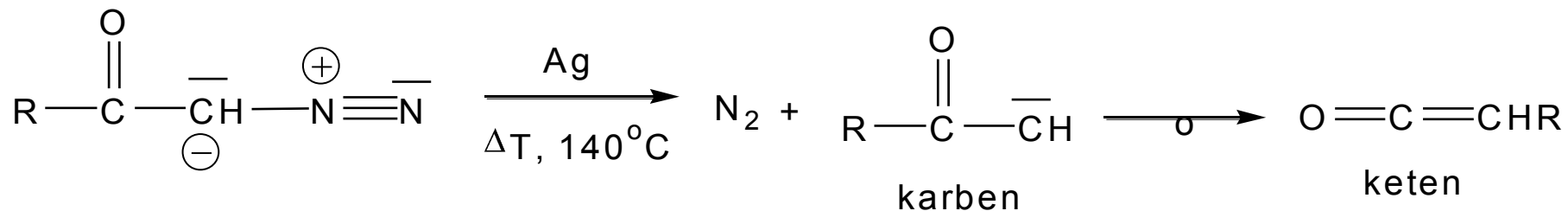
*elektronutralní molekule*



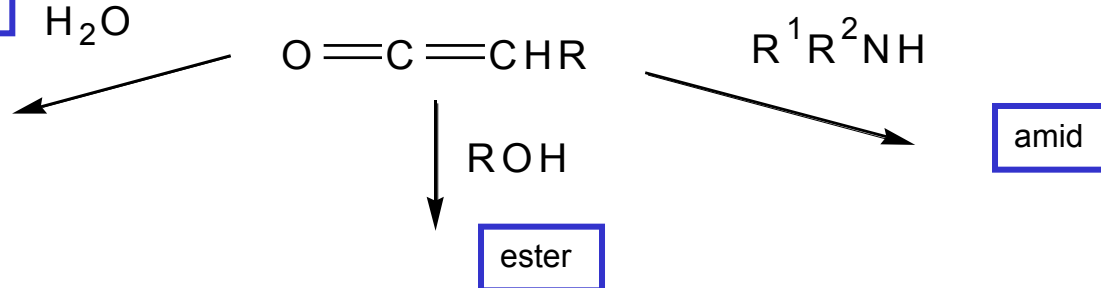
# Diazoalkany

Diazoketony

Arndt, Eistert, Wolf přesmyk



Kyselina o 1 uhlík bohatší



# Diazoalkany

## Příprava

N-nitroso-N-methylmočovina + NaOH = diazomethan

N-nitroso-N-methylacylamid

N-nitroso-N-methylurethan

## Příprava diazoesterů

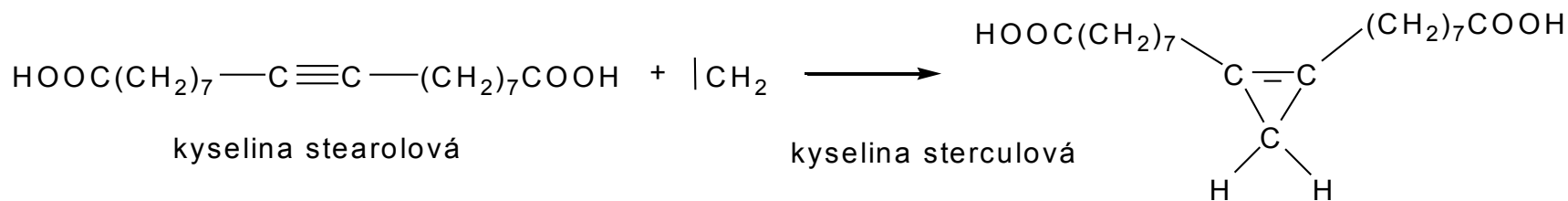
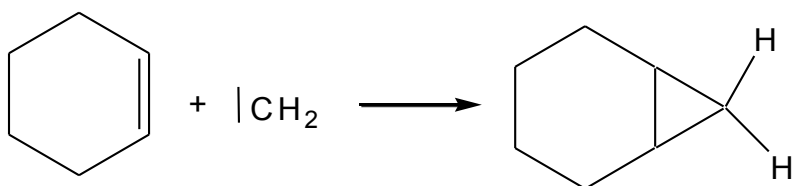
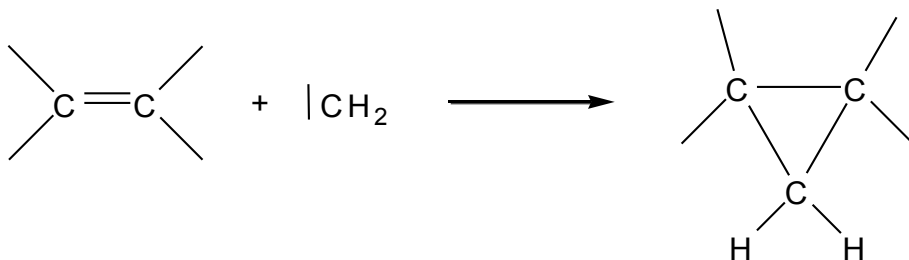
diazotace esterů aminokyselin

# Diazoalkany

## Diazosloučeniny při reakci s UV zářením:

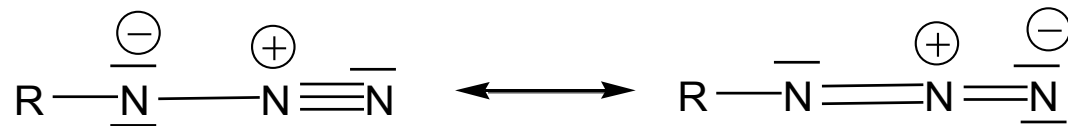


elektrofilní částice reaguje s  $\pi$  elektrony

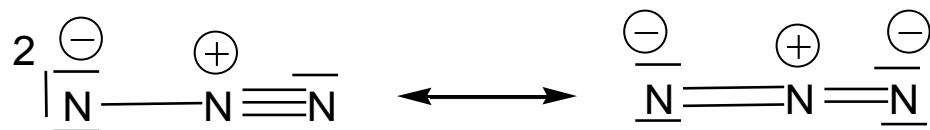


Isolováno z tropických rostlin olejovitých

# Organické azidy



## Příprava reakcí azidového iontu v $S_N$ s alkyhalogenidem nebo acylhalogenidem



velmi silné nukleofily a slabé báze

## Azidy se termicky rozkládají (často s prudkou reakcí)

alifatické azidy se rozkládají neselektivně na směs produktů a nemají tedy využití

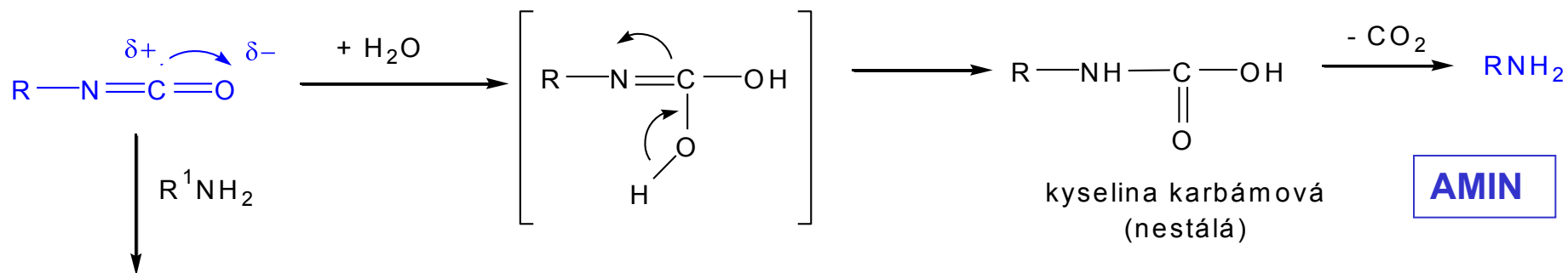
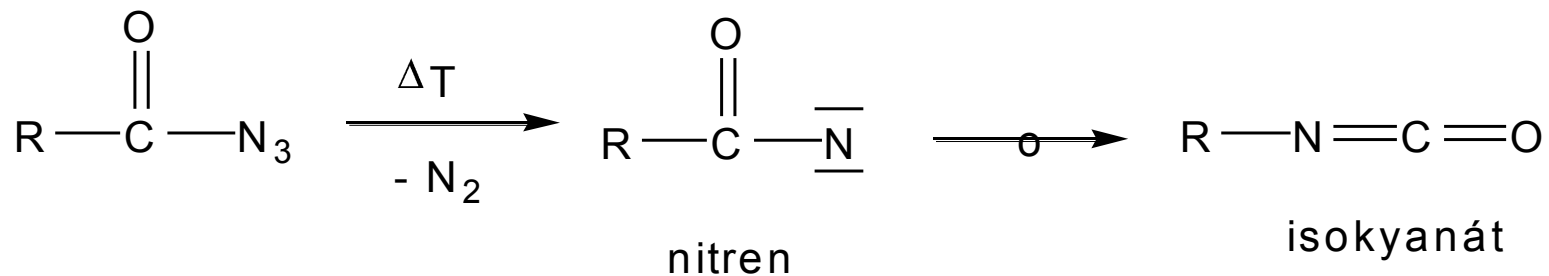
acylazidy jsou zdrojem nitrenů

## Azidy lze rovněž redukovat buď katalyticky $\text{H}_2/\text{Pt}$ nebo $\text{LiAlH}_4$

produktem jsou aminy

# Organické azidy

## Tepelný rozklad acyl azidů - Curtiův přesmyk (odbourání) azidů

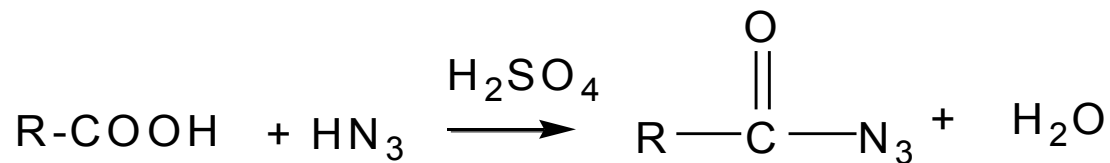




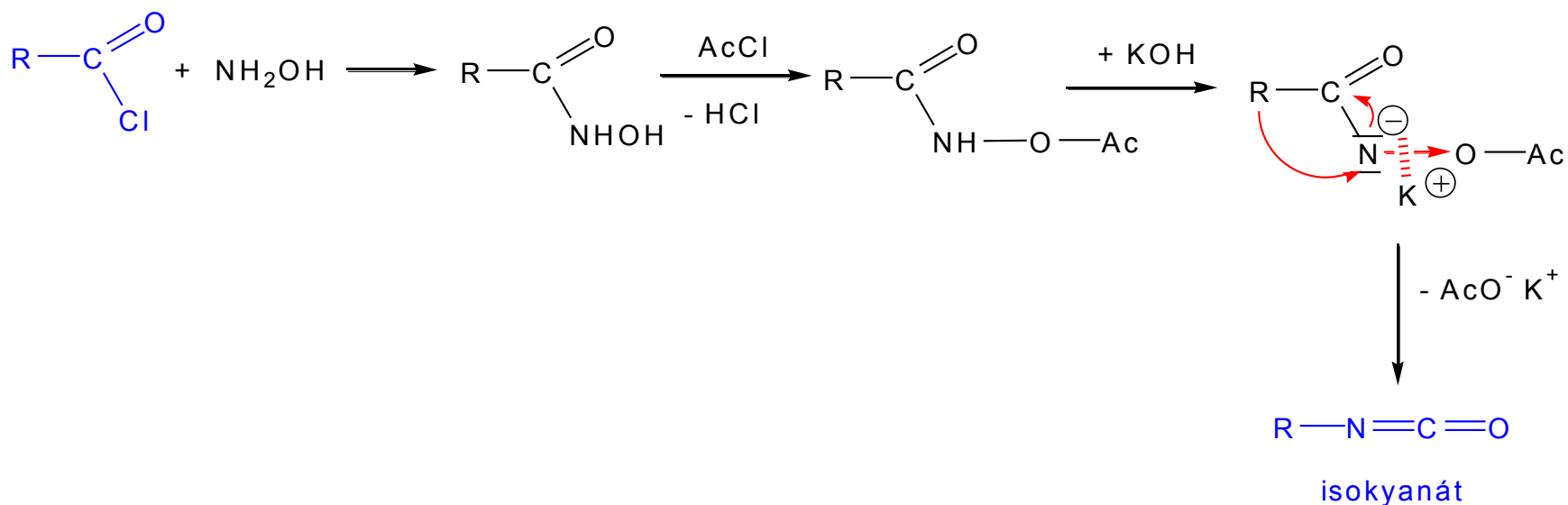
# Organické azidy

Podobně probíhá i **Schmidtův přesmyk**, rozdíl jen v přípravě.

Připravuje se reakcí organické kyseliny s  $\text{N}_3\text{H}$



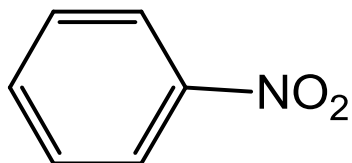
Lossenovo odbourání vychází z hydroxamových kyselin



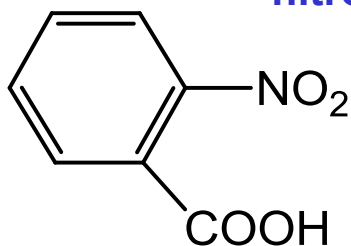
# Nitrosloučeniiny

## Názvosloví

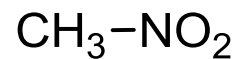
používá se jen prefixu **nitro-**  
**dinitro- ...atp.**



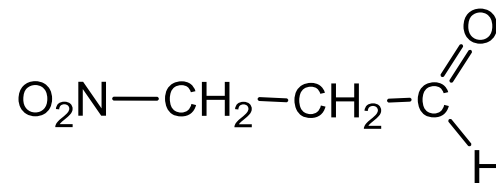
**nitrobenzen**



**2-nitrobenzoová  
kyselina**

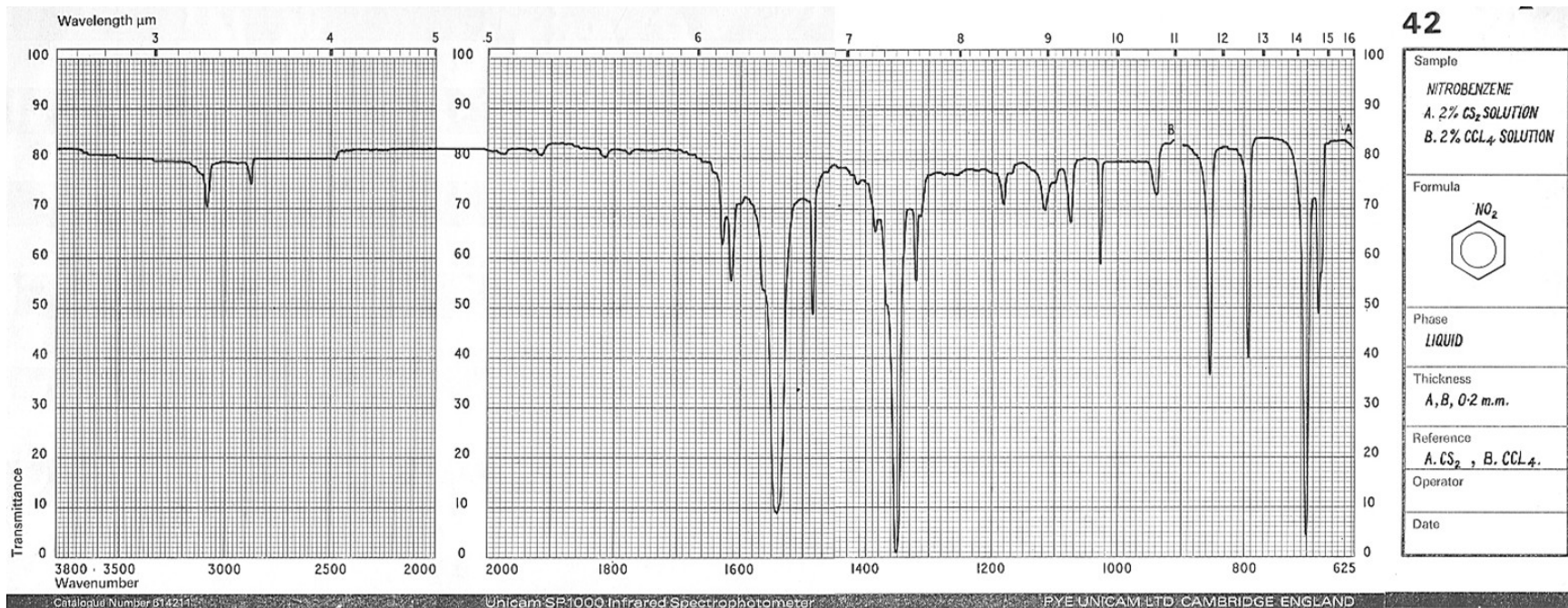


**nitromethan**



**3-nitropropanal**

# Nitrosloučenyiny



$\nu_{\text{as N-O}}$  1650 – 1500  $\text{cm}^{-1}$

$\nu_{\sigma \text{ N-O}}$  1370 – 1300  $\text{cm}^{-1}$

$\nu_{\text{as N-O arom.}}$  1550  $\text{cm}^{-1}$

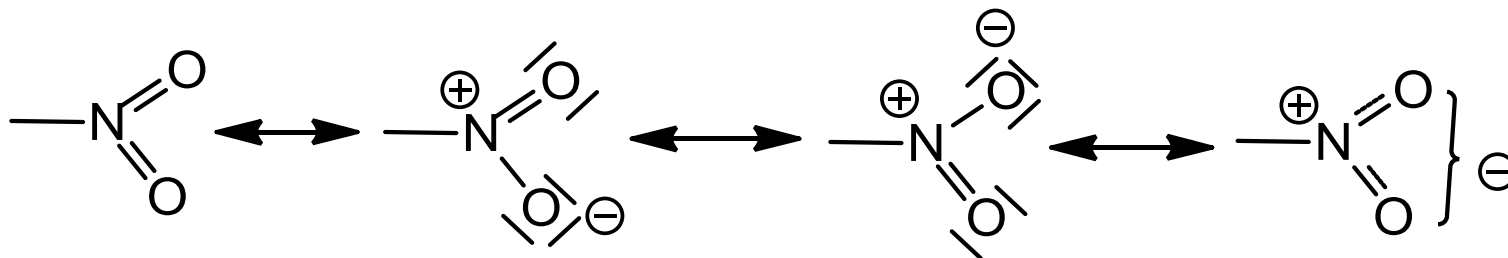
$\nu_{\text{sym N-O arom.}}$  1360  $\text{cm}^{-1}$

# Nitrosloučeniny

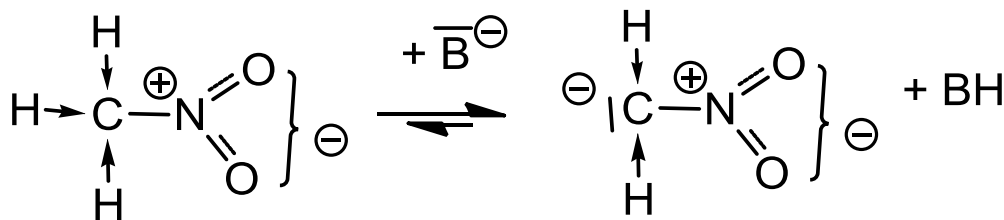
REAKTIVITA:

1) skupina velmi málo reaktivní - silně elektronakceptorní

2) náchylná k redukčním – poskytuje jiné dusíkaté sloučeniny



kyselost vodíků v  $\alpha$ -poloze



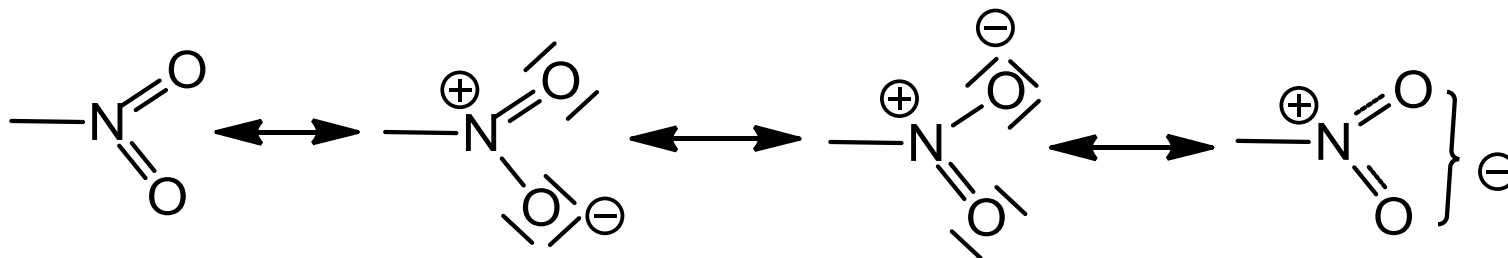
$pK_a$ $CH_3NO_2$	10,2
$CH_3CH_2NO_2$	8,5
$CH_3CH_2CH_2NO_2$	7,8
$O_2N-CH_2-NO_2$	3,57

# Nitrosloučeniny

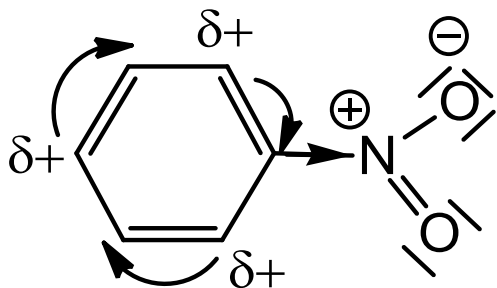
REAKTIVITA:

1) skupina velmi málo reaktivní - silně elektronakceptorní

2) náchylná k redukčním – poskytuje jiné dusíkaté sloučeniny



Nitroskupina snižuje elektronovou hustotu na jádře a znesnadňuje  $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$



HAMMETTOVY KONSTANTY

$\sigma_m = 0,71$      -I a -M efekt

$\sigma_p = 0,81$

reakce probíhají jen se silnými elektrofilny a za drastických podmínek  
(nereagují např. v F.C. alkylacích, acylacích, kopulacích atp.)

# Nitrosloučeniny

## REAKTIVITA:

- 1) skupina velmi málo reaktivní - silně elektronakceptorní
- 2) náchylná k redukčním – poskytuje jiné dusíkaté sloučeniny

reakce jsou závislé vešměs na pH reakčního prostředí a mají význam u aromatických nitrosloučenin

