

## CAPÍTULO 3

### Otros compuestos nitrogenados

*Diego D. Colasurdo, Matías N. Pila, Danila L. Ruiz  
y Patricia E. Allegretti*

Los compuestos orgánicos con nitrógeno experimentan un gran número de reacciones que no parecen relacionarse entre sí. Esta diversidad obedece, como se ha visto en el curso anterior, en gran parte al gran número de grupos funcionales que contienen nitrógeno y a las variaciones de estructura electrónica del átomo de nitrógeno en esos grupos funcionales.

Además de las aminas existen otros compuestos que contienen N en su estructura (Figura 3.1).

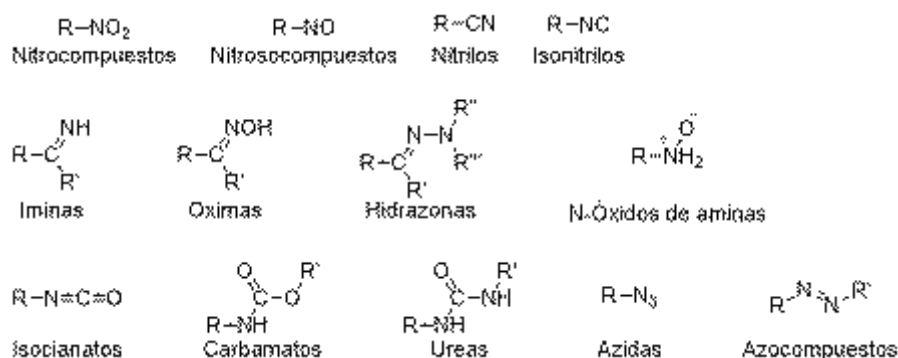


Figura 3.1. Estructura de otros compuestos nitrogenados.

## Amidas

En contraste con las aminas, las amidas ( $RC(=O)NH_2$ ) no son básicas. Las amidas no forman sales cuando se tratan con ácidos acuosos, sus soluciones acuosas son neutras y son nucleófilos muy deficientes. Existen dos razones principales para la diferencia de basicidad entre aminas y amidas. Por un lado, el estado basal de una amida está estabilizado por la deslocalización del par electrónico no compartido del N al superponerse con los orbitales del grupo carbonilo. En términos de resonancia se pueden escribir dos estructuras contribuyentes (Figura 3.2). Como la estabilización por resonancia se pierde en el producto protonado, tal protonación está desfavorecida.

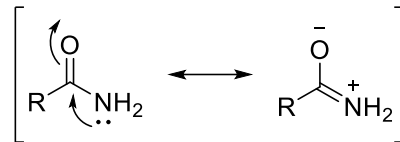


Figura 3.2. Estructura del grupo amida.

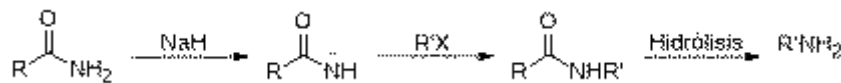
Por otro lado, una amida protonada tiene mayor energía que una amina protonada porque el grupo carbonilo, atractor de electrones, desestabiliza de manera inductiva la carga positiva vecina.

Ambos factores implican una gran diferencia de  $\Delta G^0$  y por lo tanto gran diferencia de basicidad en amidas y aminas.

## Reacciones características de las amidas

### Alquilación en el N

Las carboxamidas, que son más ácidas que las cetonas, se pueden convertir en sus aniones mediante bases muy fuertes como NaH o NaNH<sub>2</sub>. Dichos aniones son muy buenos nucleófilos y reaccionan con halogenuros de alquilo primarios o secundarios para dar N-alquilderivados. Esta secuencia, seguida de hidrólisis, constituye un método para preparar aminas secundarias.



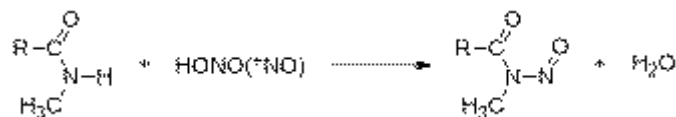
### Reacción con el ácido nitroso

De forma similar a las aminas primarias, las amidas primarias reaccionan con ácido nitroso para dar ácidos carboxílicos, con evolución de nitrógeno.



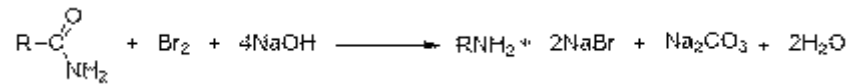
En esta reacción, el nitrógeno se elimina cuantitativamente y su volumen se puede medir fácilmente. Por tanto, esta reacción se utiliza para la determinación cuantitativa de amidas primarias.

Las amidas secundarias reaccionan con el ácido nitroso para dar N-nitroso derivados, y las terciarias no reaccionan.

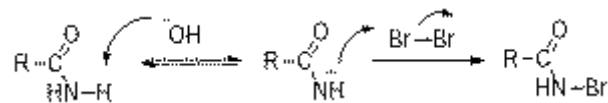


### Halogenación en el nitrógeno (Transposición de Hofmann)

Las amidas primarias reaccionan fácilmente con los hipohalogenitos (formados por reacción del halógeno con una base). Esta reacción constituye un sencillo método de laboratorio para convertir amidas en aminas con un átomo de C menos.



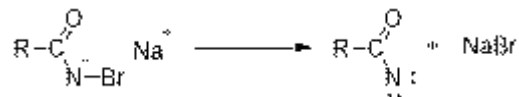
El mecanismo de esta reacción se describe a continuación.



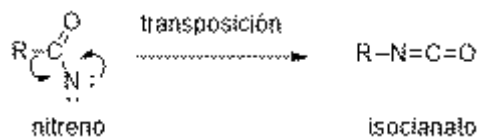
Luego, si el medio fuertemente básico, la N-bromoamida se convierte en su respectiva sal sódica.



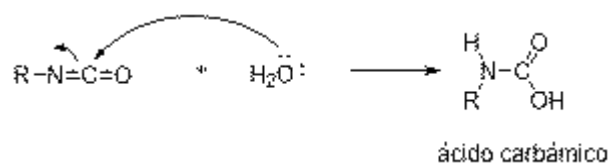
La sal pierde bromuro y forma un intermedio muy inestable de tipo nitreno (un nitrógeno monovalente).



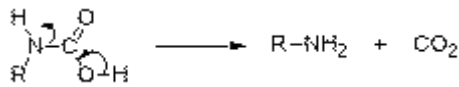
A continuación, el nitreno se transpone a un isocianato por migración del sustituyente R. Como el R migra con el par de electrones del enlace original R-CO, lo hace con retención de su configuración si se trata de un R\* ópticamente activo.



Seguidamente, el isocianato reacciona con agua para dar un ácido carbámico.



Por último, el ácido carbámico inestable se descompone dando la amina final, con un carbono menos, y dióxido de carbono.



## Nitrocompuestos

Los nitrocompuestos presentan, como lo dice su nombre, un grupo nitro (-NO<sub>2</sub>) en su estructura (Figura 3.3). Su uso se disparó en la década de 1950 y 1960, cuando se exploró mucho su química como explosivos y colorantes. Actualmente se usan como solventes, plastificantes, pesticidas, y son útiles intermediarios sintéticos.



Figura 3.3. Estructura general del grupo nitro.

Son polares (con momentos dipolares entre 3,5 y 4,0 D) y la mayoría tienen altos puntos de ebullición comparados con otros compuestos polares de similar peso molecular (Figura 3.4).

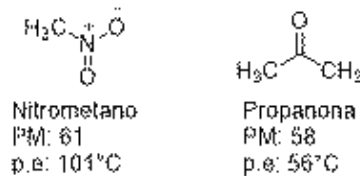


Figura 3.4. Comparación entre los puntos de ebullición del nitrometano y la propanona.

Dentro de la química de los nitrocompuestos existen dos grupos de reacciones. Por un lado, las reacciones características del grupo nitro en sí mismo, y por otro, las relacionadas con la presencia de hidrógenos ácidos capaces de enolizar (en α al grupo nitro).

Asimismo, los grupos nitro poseen la capacidad de tautomerizar. Este equilibrio rápido es denominado *nitro-aci* (Figura 3.5).

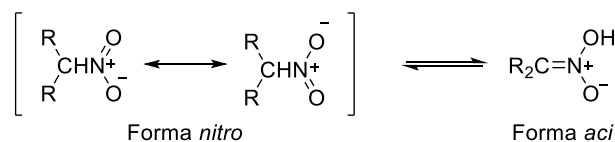
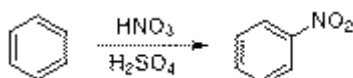


Figura 3.5. Tautomerismo nitro-aci.

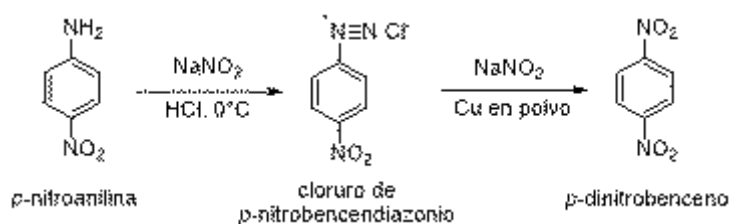
Para sistematizar el conocimiento relacionado con los nitrocompuestos, se tratará en primer lugar la química de los nitrocompuestos aromáticos, los cuales al carecer de hidrógenos en  $\alpha$  solo dan el primer grupo de reacciones mencionadas.

## Preparación de nitrocompuestos aromáticos

El método general de obtención es vía sustitución electrofílica aromática, que se realiza empleando una mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico:



También pueden obtenerse nitrocompuestos aromáticos a partir de una sal de diazonio por agregado de nitrito de sodio en presencia de cobre en polvo.



## Reactividad de los nitrocompuestos aromáticos

La reacción más importante de los nitrocompuestos aromáticos es la reducción de estos a aminas aromáticas. Incluso este último es el método más fácil y práctico para sintetizar aminas aromáticas. Existe un gran número de reactivos adecuados para esta reducción, entre ellos:

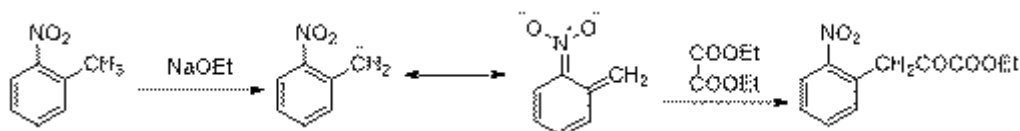
- hidrógeno en presencia de un catalizador (Ni, Pt o Pd)
- hierro, estaño o zinc con un ácido mineral
- cloruro de estaño (II) con ácido clorhídrico
- ditionito sódico ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ )
- sulfuros o polisulfuros sódicos o amónicos
- cloruro cromoso
- hidróxido ferroso

Los más usados en el laboratorio son la reducción catalítica o mediante cloruro de estaño (II) en medio clorhídrico.

También puede lograrse la reducción selectiva del nitrobenzeno con Zinc en polvo en presencia de solución acuosa de cloruro de amonio para dar N-fenilhidroxilamina.

## Propiedades especiales de los nitrocompuestos aromáticos

Un sustituyente metilo en *orto* o *para* respecto a un grupo nitro se condensa con compuestos carbonílicos reactivos en presencia de una base fuerte. Estas reacciones se basan en la capacidad del grupo nitro para estabilizar un carbanión bencilo por interacción resonante.



Los compuestos aromáticos polinitrados forman productos de adición con los hidrocarburos aromáticos polinucleares que son cristalinos, coloreados y de puntos de fusión nítidos. Estos productos de adición son complejos de transferencia de carga que frecuentemente se emplean para purificar y caracterizar hidrocarburos (Figura 3.6).

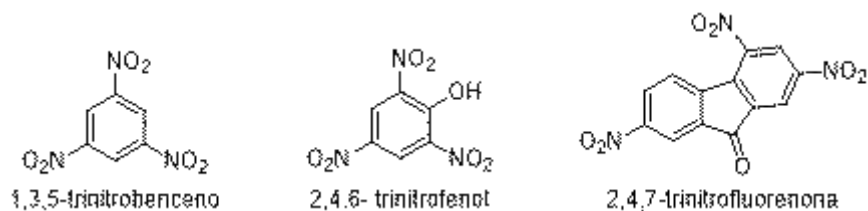


Figura 3.6. Nitrocompuestos utilizados para formar complejos de transferencia de carga.

Debido a la gran liberación de gases que generan, muchos nitrocompuestos se utilizan como explosivos (Figura 3.7).

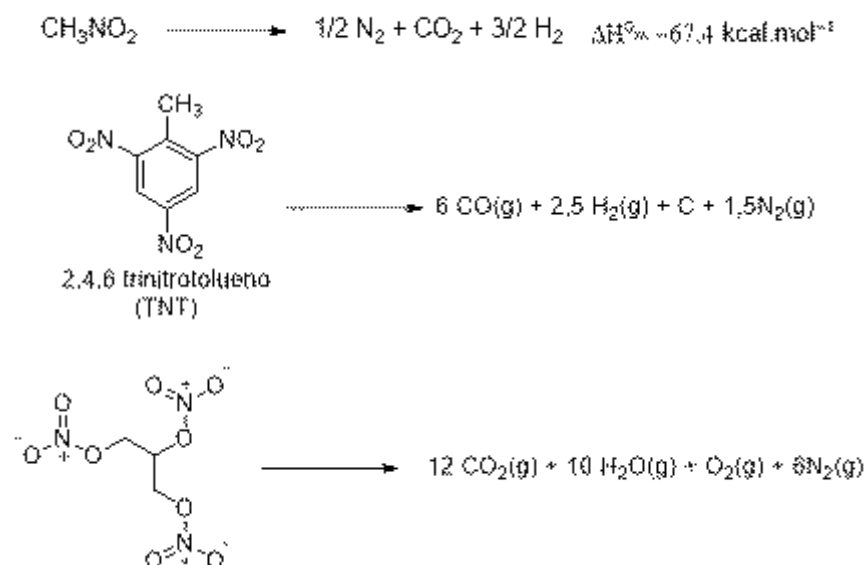
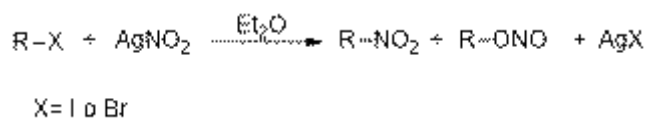


Figura 3.7. Reacciones de descomposición de varios nitrocompuestos utilizados como explosivos.

## Preparación de nitrocompuestos alifáticos

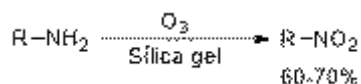
A partir de un halogenuro de alquilo y un nitrito (por ejemplo, nitrito de plata). Como el nitrito es un ligando bidentado, se obtiene además un nitrito de alquilo. En la Tabla 3.1 se muestran los porcentajes de rendimiento de reacción para distintos halogenuros de alquilo.



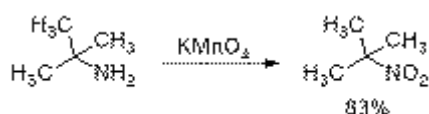
RX	Rendimiento % nitroalcano	Rendimiento % nitrito
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Br	67	19
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHBr	19-26	24-34
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Br	73	13
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHBrCH <sub>3</sub>	19-24	27-37
HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> I	62	---
H <sub>2</sub> C=CHCH <sub>2</sub> Br	55	---
ICH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Et	77	---
<i>p</i> -O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> Br	75	5
<i>p</i> -MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> Br	26	55

Tabla 3.1. Porcentaje de productos obtenidos de la reacción de RX con AgNO<sub>2</sub>

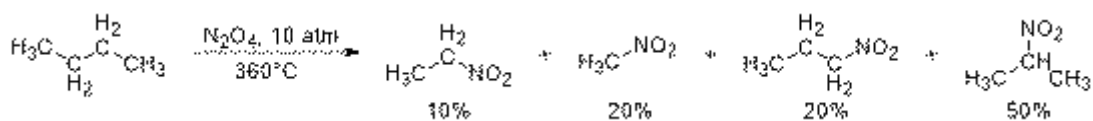
Los nitrocompuestos alifáticos también pueden ser obtenidos mediante oxidación de aminas primarias utilizando ozono como oxidante y en presencia de un catalizador heterogéneo como sílica gel. También pueden utilizarse como oxidantes ácido peroxiacético o dimetildioxirano.



También pueden obtenerse nitrocompuestos alifáticos con muy buenos rendimientos por oxidación de aminas terciarias utilizando permanganato de potasio.



En la industria, los nitrocompuestos alifáticos se preparan a través de la nitración radicalaria de alcanos en condiciones extremas, generándose múltiples nitrocompuestos de bajo peso molecular.



Los nitroalcanos, al igual que los nitrocompuestos aromáticos, se reducen fácilmente a aminas mediante una gran variedad de reactivos reductores.

### Acidez de los nitrocompuestos

Los H $\alpha$  de los nitrocompuestos son más ácidos que los de los compuestos carbonílicos, debido a la estabilización por resonancia del anión nitronato (Figura 3.8).

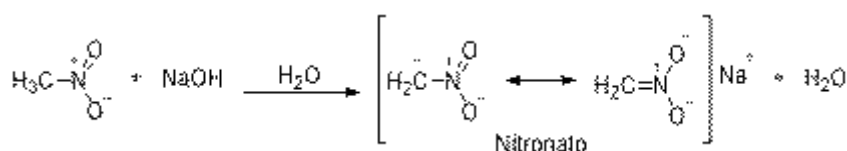


Figura 3.8. Estabilización por resonancia del anión nitronato.

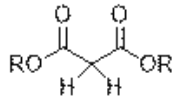
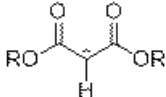
Compuesto	Ácido	pKa
$\text{H}_3\text{C}-\text{NO}_2$	$\text{O}_2\text{N}-\text{CH}_2^-$	10,3
$\text{H}-\text{O}-\text{H}$	$^-\text{OH}$	15,7
$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{H}$	$\text{CH}_3-\text{O}^-$	15,5
$\text{H}_3\text{CH}_2\text{C}-\text{O}-\text{H}$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}^-$	15,9
		13

Tabla 3.2. pK<sub>a</sub> para los H $\alpha$  de diferentes compuestos orgánicos

La mayor parte de la química de los nitrocompuestos se basa en las reacciones del ion nitronato. La neutralización cuidadosa de una solución del anión nitronato proporciona un ácido nítrico, que es el tautómero del nitrocompuesto inicial (Figura 3.5).



## Resumen de reacciones características de los nitrocompuestos

- Reducción de nitrocompuestos

Dependiendo del medio de reacción se pueden obtener diferentes productos, los cuales se detallan en el esquema de la Figura 3.9.

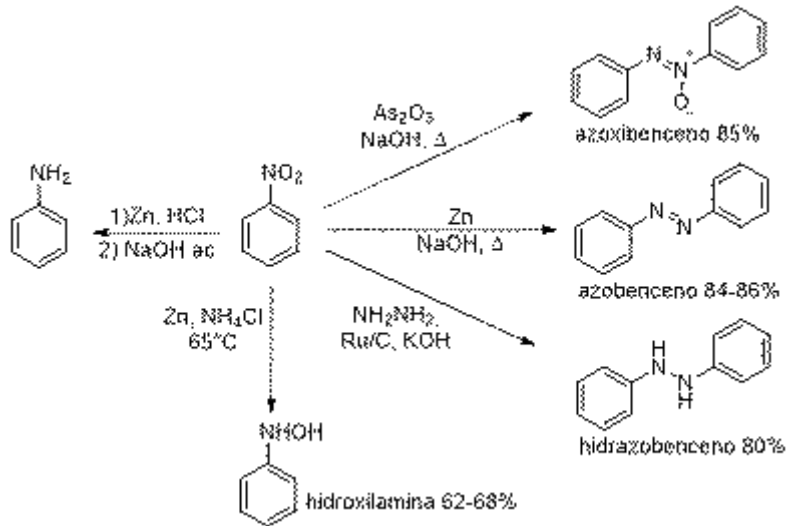
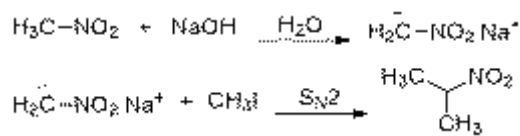


Figura 3.9. Resumen de posibles reducciones del nitrobeneno.

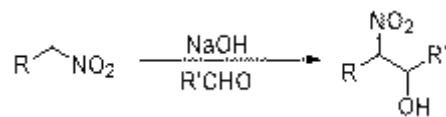
- Alquilación de nitrocompuestos

Los nitrocompuestos pueden en presencia de bases reaccionar formando nitronatos que pueden actuar como nucleófilos en reacciones de sustitución nucleofílica.

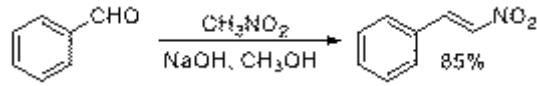


- Reacción de Henry

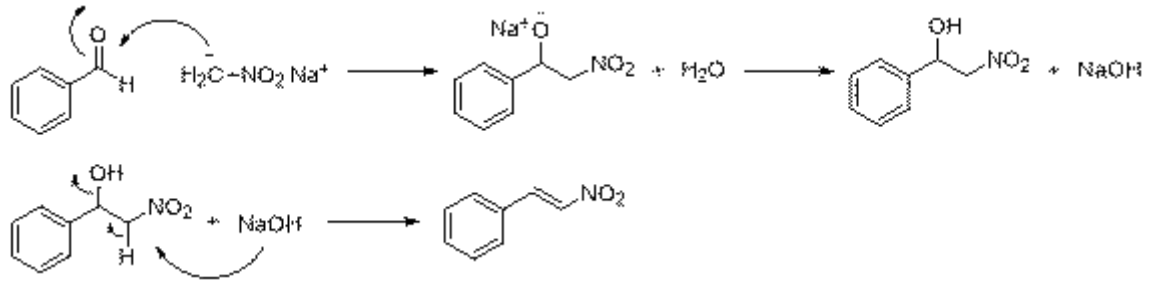
La reacción de Henry, también conocida como *reacción nitroaldólica*, consiste en realizar una condensación entre un nitrocompuesto y un compuesto carbonílico.



La deshidratación del β-nitroalcohol obtenido conduce a la formación de nitroalquenos. El mecanismo de esta reacción involucra un paso de adición del nitronato seguido de una protonación y subsiguiente deshidratación.

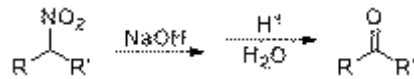


Mecanismo:

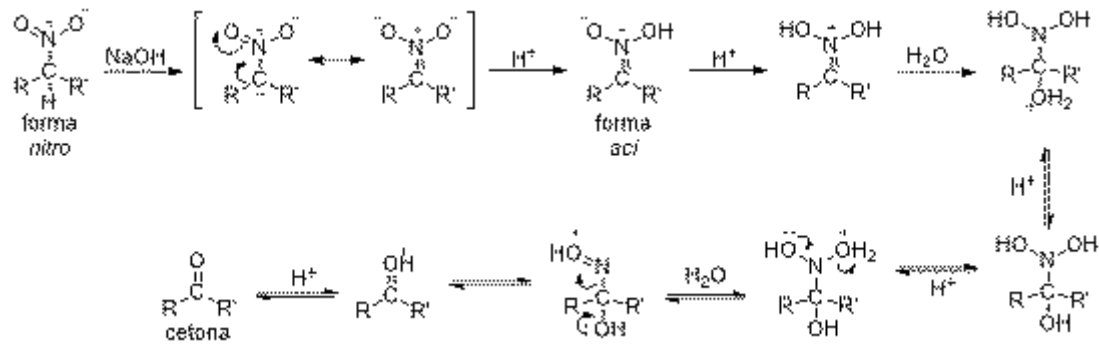


- Reacción de Nef

Los nitrocompuestos primarios o secundarios se hidrolizan a cetonas por tratamiento del nitronato con ácido sulfúrico concentrado. El mecanismo de esta reacción se detalla a continuación.

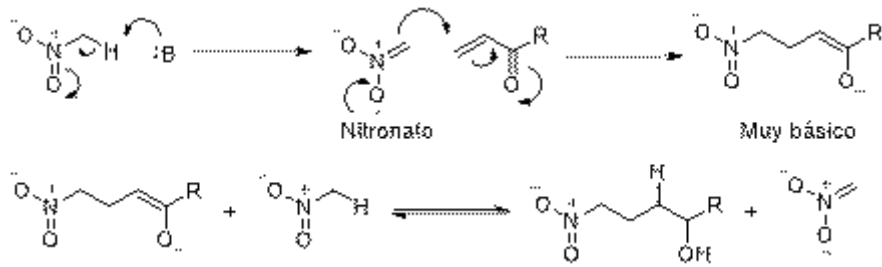


Mecanismo:

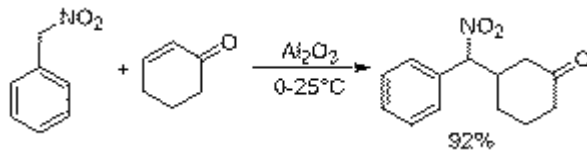


- Reacción de adición de Michael

Los nitronatos son buenos nucleófilos para la adición conjugada de Michael a carbonilos α,β-insaturados, como puede verse a continuación.



La reacción es catalizada aún con bases muy débiles debido a que en la reacción se forma un enolato muy básico que es capaz de desprotonar al nitrocompuesto.



## Ésteres de ácidos nítrico y nitroso

Los ésteres de nitrato se obtienen por reacción de alcoholes con ácido nítrico (Figura 3.10). Algunos tienen utilidad en la industria de explosivos, como el trinitrato de propilo, conocido como trinitroglicerina (Figura 3.11).

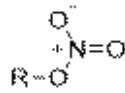


Figura 3.10. Estructura general de un éster de ácido nítrico.

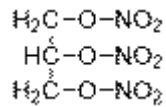


Figura 3.11. Estructura de la trinitroglicerina.

## Nitritos

Los nitritos orgánicos (Figura 3.12) se obtienen por reacción de nitritos inorgánicos y alcoholes en presencia de ácido sulfúrico diluido, o por reacción de haluros con alquilo.

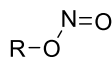
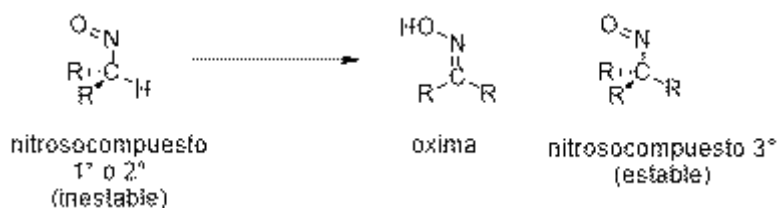


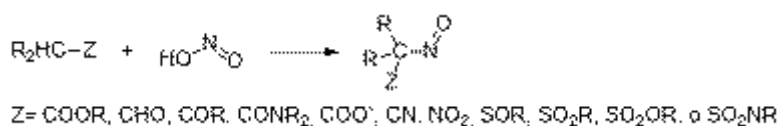
Figura 3.12. Estructura general de un nitrito orgánico.

## Nitrosocompuestos

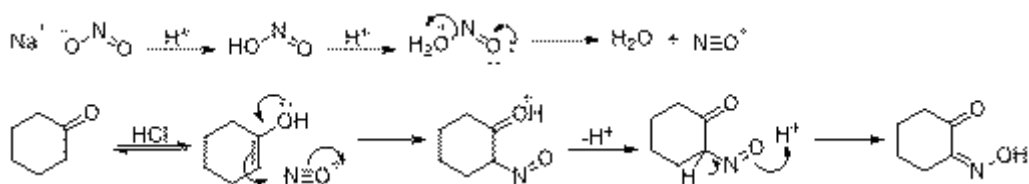
La reacción más típica de los C-nitrosocompuestos es su tendencia a la dimerización reversible, los monómeros son azules o verdes (debido al grupo nitroso) mientras que los dímeros son incoloros. Algunos dímeros son cis y otros trans, poseen estructuras estabilizadas por resonancia. Los nitrosocompuestos primarios y secundarios son especies inestables y suelen formar oximas. Los compuestos nitrosos terciarios son estables ya que no tienen un hidrógeno que pueda tautomerizar.



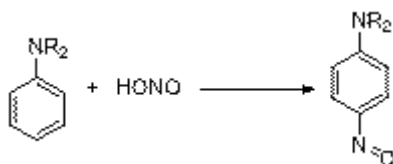
Los nitrosoalcanos se obtienen por nitrosación de enoles.



### Mecanismo propuesto para la nitrosación de enoles



La nitrosación de bencenos ocurre sólo en anillos activados hacia la sustitución electrofílica aromática (fenoles y aminas aromáticas terciarias). Las aminas aromáticas primarias dan sales de diazonio, y las secundarias N-nitrosoaminas.



## Nitrilos

En el Capítulo 1 ya vimos una introducción a la química de los nitrilos, al considerarlos como derivados de ácidos carboxílicos.

Son compuestos prácticamente neutros, la hibridación *sp* del N hace que no sea básico y por lo tanto no forman sales con los ácidos acuosos.

Sus reacciones se pueden dividir en:

- Reacciones del grupo ciano
- Reacciones de los aniones de nitrilos que tienen H en  $\alpha$

### Adiciones al grupo ciano

Las reacciones de adición son análogas a las del grupo carbonilo (Figura 3.13)

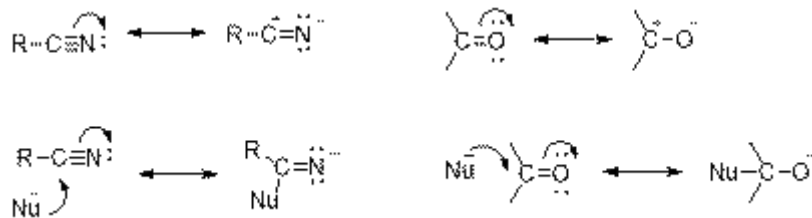
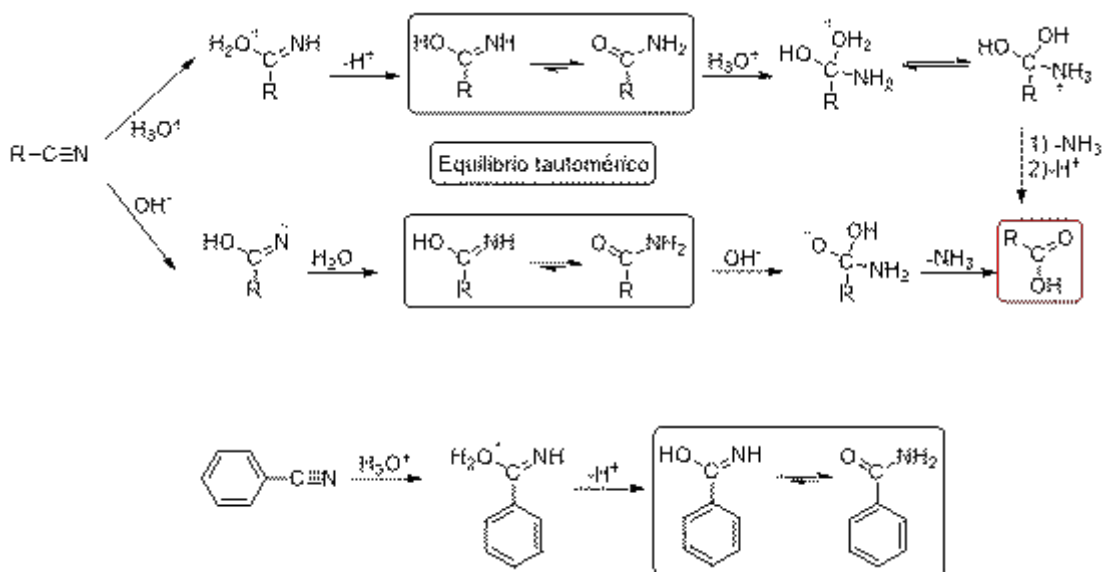
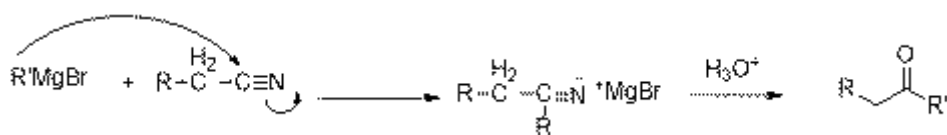


Figura 3.13. Analogía en la reactividad de nitrilos y carbonilos.

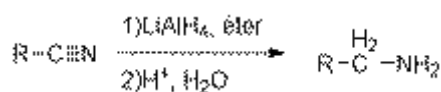
La reacción más conocida y utilizada es la hidrólisis, que puede ocurrir en medio ácido o básico para obtener ácidos carboxílicos. Algunas reacciones de hidrólisis pueden ser detenidas para obtener amidas, como suele pasar con los nitrilos aromáticos.



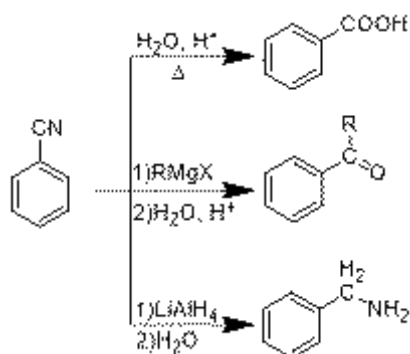
También pueden realizarse reacciones de adición sobre el centro electrofílico del nitrilo por medio del agregado de un reactivo de Grignard, obteniéndose cetonas luego de una hidrólisis ácida de la imina formada.



Los nitrilos también pueden ser reducidos a aminas primarias por reacción con un donador de hidruro fuerte como lo es el tetrahidruro de aluminio y litio.

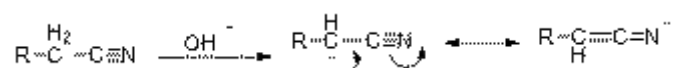


Los benzonitrilos también dan las mismas reacciones de adición nucleofílica al carbonilo:



### Reacciones de los nitrilos con H $\alpha$

Los nitrilos que tienen al menos un H en el C $\alpha$  al grupo ciano reaccionan con bases fuertes para dar aniones, los cuales son buenos nucleófilos y experimentan rápidamente alquilación en el C en vez del N (la monoalquilación es poco práctica).



### Isonitrilos

Un isocianuro (también llamado isonitrilo) es un compuesto orgánico con el grupo funcional R-N $\equiv$ C. La funcionalidad se conecta al fragmento orgánico por medio del átomo de nitrógeno, no

por medio del átomo de carbono como se encuentra en su isómero nitrilo, que muestra la conectividad  $R-C\equiv N$  (Figura 3.14).



Figura 3.14. Estructura general del grupo nitrilo y el grupo isocianuro.

Los isocianuros se pueden describir mediante dos estructuras de resonancia (Figura 3.15), una con un triple enlace entre el carbono y el nitrógeno y la otra con un doble enlace carbono-nitrógeno. Ambas estructuras son importantes y explican el comportamiento de estos compuestos.

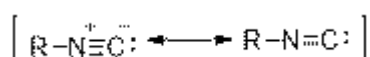


Figura 3.15. Estructuras resonantes en isonitrilos.

Son muy polares, lo cual se manifiesta en sus altos puntos de ebullición.

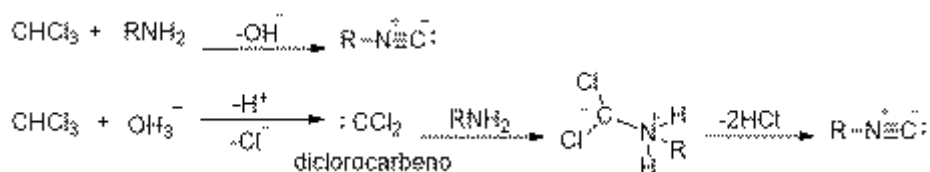
Cuando se calientan los isocianuros con cianuro metálico se convierten en cianuros normales (menos reactivos).

## Preparación de isonitrilos

Los isonitrilos pueden prepararse por varias vías:

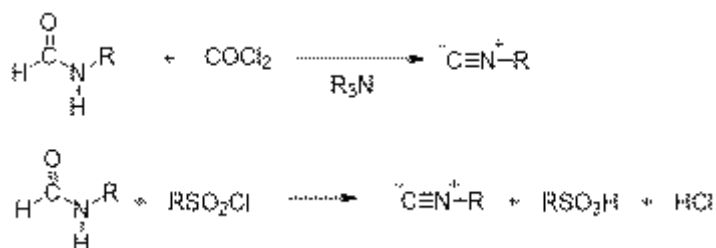
- A partir de aminas primarias (Síntesis de isocianuro de Hofmann)
- Deshidratación de una formamida
- Síntesis de haluros

La *síntesis de isocianuro de Hofmann* consiste en la reacción de cloroformo con aminas primarias en medio básico.



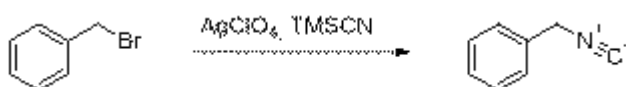
## Isocianuros por deshidratación de una formamida

Los isocianuros pueden prepararse por eliminación de agua de una *N*-alquilformamida con fosgeno y una amina terciaria. También puede utilizarse como agente deshidratante cloruro de *p*-toluensulfonilo u oxiclورو de fósforo ( $\text{POCl}_3$ ). Estos compuestos son estables frente a bases fuertes, pero se hidrolizan a formamidas en medio ácido. Se reducen a *N*-metilaminas con tetrahidruro de aluminio y litio.



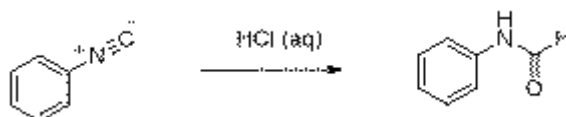
### Síntesis de haluros

Consiste en la reacción de un bromuro de bencilo, una sal de plata (como el perclorato de plata) y cianuro de trimetilsililo (TMSCN) para producir isocianuro de bencilo.

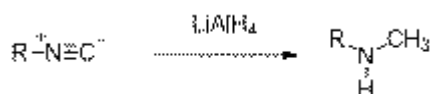


### Reacciones de los isonitrilos

Aunque los isonitrilos son estables en condiciones básicas, si los exponemos a un ácido acuoso se hidrolizarán fácilmente a una formamida. Por ejemplo, si se hace reaccionar fenilisocianuro con ácido clorhídrico diluido se obtendrá formanilina (N-fenilformamida).



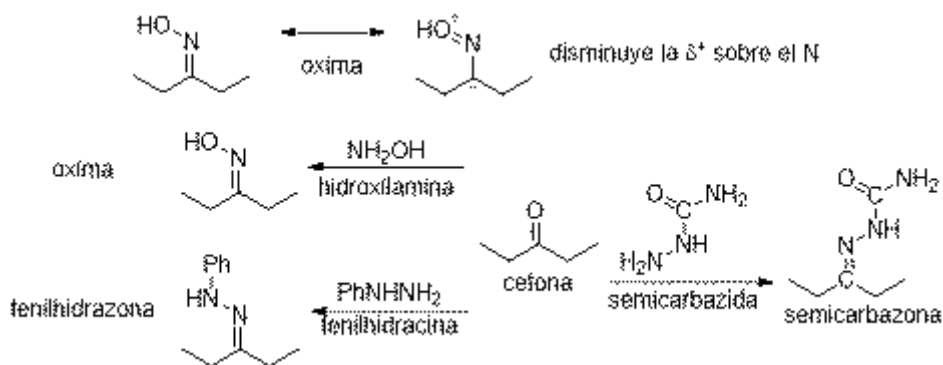
Los isonitrilos, al igual que los nitrilos pueden reducirse con  $\text{LiAlH}_4$



### Iminas, Oximas, Hidrazonas y Semicarbazonas

Las iminas con átomos electronegativos unidos al N son más estables que sus análogas carentes de este debido a que en las primeras se puede deslocalizar el par de electrones pi. Todos estos compuestos pueden hidrolizarse en medio ácido, retornando al compuesto carbonílico de partida, en el que disminuye la  $\delta^+$  sobre el N.





## Azocompuestos

Los compuestos que contienen el enlace  $\text{-N=N-}$  se denominan azoderivados, compuestos azoicos, o azocompuestos. Los azocompuestos aromáticos son sustancias estables, fuertemente coloreadas, que se han utilizado como colorantes económicos a lo largo de más de un siglo.

El azobenceno,  $\text{Ph-N=N-Ph}$ , de color amarillo, es uno de los azocompuestos aromáticos más típicos. Es muy estable térmicamente y no muestra tendencia a perder nitrógeno al calentarlo. Es bastante estable a los oxidantes tradicionales, pero los perácidos lo oxidan a azoxibenceno. Varios agentes reductores lo convierten en hidrazobenceno (por ejemplo,  $\text{Zn}$  con un álcali).

La reducción con hidrógeno y platino ocasiona la ruptura del enlace  $\text{N-N}$ , obteniéndose anilina. El azobenceno tiene normalmente la configuración *trans*; la irradiación ultravioleta lo convierte en el *cis*-azobenceno, de mayor contenido energético. El *cis*-azobenceno se puede aislar en forma cristalina, pero se isomeriza rápidamente al isómero *trans*, el más corriente.

No poseen propiedades básicas apreciables.

## Diazoalcanos

Los diazoalcanos, de fórmula general  $\text{R}_2\text{C=N}_2$ , pueden considerarse como iluros de alcano diazonio (Figura 3.16)

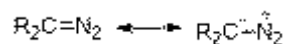


Figura 3.16. Resonancia en los diazoalcanos.

El diazoalcano más sencillo es el diazometano, un gas amarillo venenoso e inestable (Figura 3.17).

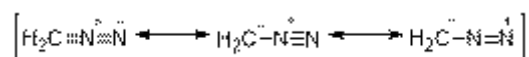
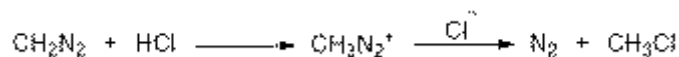


Figura 3.17. Estructura del diazometano.

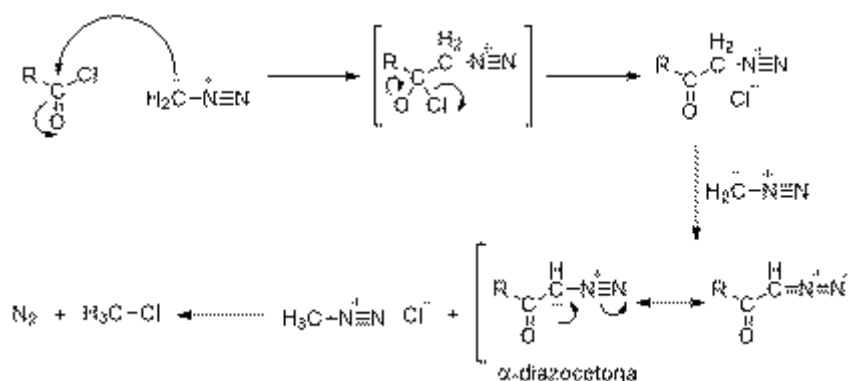
Los sustituyentes atractores de electrones en el alquilo estabilizan el diazoalcano. Ej:  $\alpha$ -diazoacetonas. El diazometano se destruye rápidamente con los ácidos minerales.

Los azocompuestos alifáticos se descomponen al calentarlos, formándose  $N_2$  y 2 radicales, en solución tienen gran tendencia a formar dímeros.



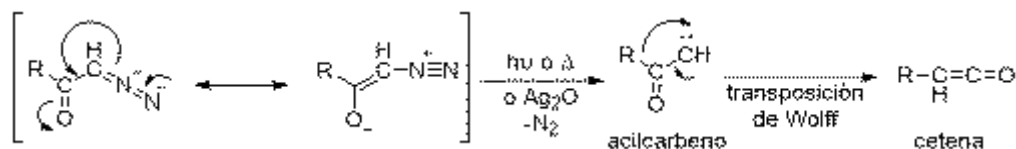
### $\alpha$ -Diazocetonas

Suelen ser sólidos cristalinos estables, ya que el carbonilo estabiliza el grupo diazo. Se obtienen por reacción de diazometano con cloruros de ácido.



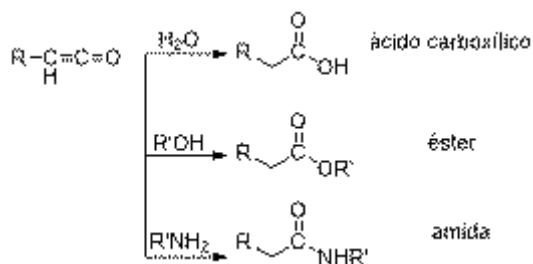
### Obtención y utilidad de las cetenas

En el Capítulo 1 ya mencionamos algunos métodos de obtención de cetenas. Estos compuestos también suelen obtenerse por *Transposición de Wolff*, la cual consiste en la pérdida de nitrógeno a partir de una  $\alpha$ -diazocetona para dar un cetocarbeno que se transpone a cetena.

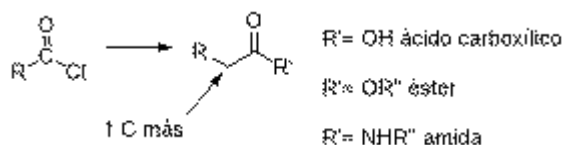


La transposición de Wolff se puede inducir mediante termólisis, fotólisis o catálisis de metales de transición.

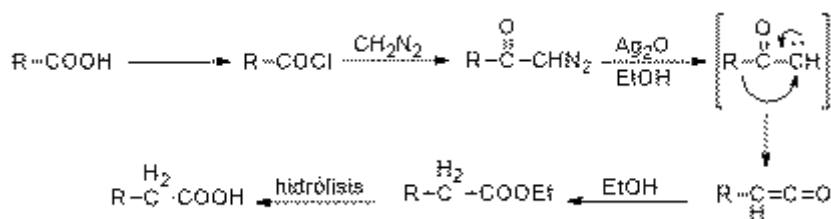
Las cetenas pueden sufrir el ataque de nucleófilos débiles tales como agua, alcoholes, y aminas, para generar derivados de ácidos carboxílicos o someterse a reacciones de cicloadición [2 + 2] para formar anillos de cuatro miembros.



La principal utilidad de estos compuestos es la de obtener ácidos carboxílicos o derivados con un carbono más que si la reacción fuera realizada con el cloruro de ácido correspondiente.



Para convertir un ácido carboxílico de fórmula RCOOH en el ácido homólogo RCH<sub>2</sub>COOH puede utilizarse la *reacción de Arndt-Eistert*, cuya etapa clave es la transposición de Wolff.



## Sales de diazonio aromáticas

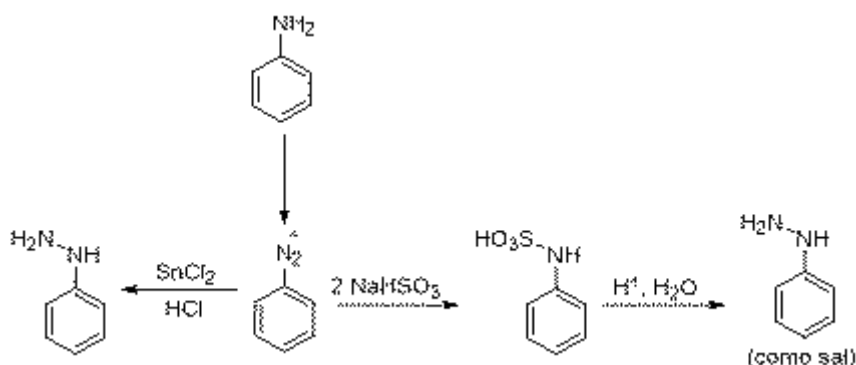
Las sales de diazonio aromáticas (Ar-N<sub>2</sub><sup>+</sup>X<sup>-</sup>) son compuestos muy reactivos que sirven de sustancias intermedias para sintetizar una gran variedad de estructuras aromáticas de varios tipos.

Recordemos que pueden sufrir dos tipos generales de reacciones

- Las que transcurren sin pérdida de nitrógeno
- Las que transcurren con pérdida de nitrógeno

Dentro de las reacciones sin pérdida de nitrógeno se encuentra la reducción del grupo diazonio a hidrazinas mediante el uso de cloruro de estaño (II) o bisulfito de sodio. La reducción con bisulfito produce en realidad un ácido N-sulfónico que se hidroliza fácilmente a la hidracina con un ácido acuoso.

Por ejemplo, la fenilhidrazina se puede preparar a partir de anilina mediante este sencillo procedimiento.

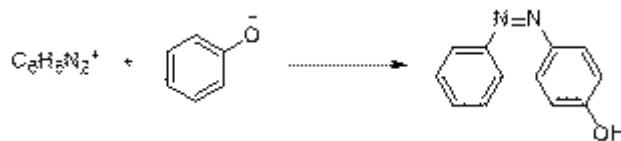


### Reacciones con pérdida de nitrógeno

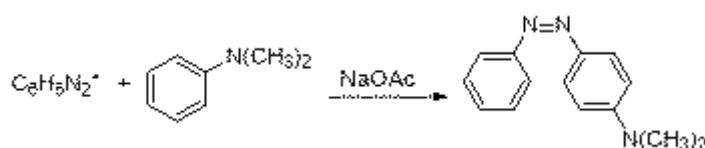
La copulación de una sal de diazonio con anillos aromáticos ricos en electrones (tales como fenoles y aminas) permite obtener azocompuestos, tal como vimos en el capítulo anterior.

Es así como las sales de diazonio atacan a las aminas aromáticas y a los fenóxidos, generalmente en la posición *para*, dando azocompuestos. Esta reacción, conocida desde hace más de un siglo, se denomina “copulación” y ha proporcionado el método para fabricar millares de azocompuestos que se han empleado como colorantes.

Los ejemplos más sencillos son la copulación fenólica y la copulación con aminas:

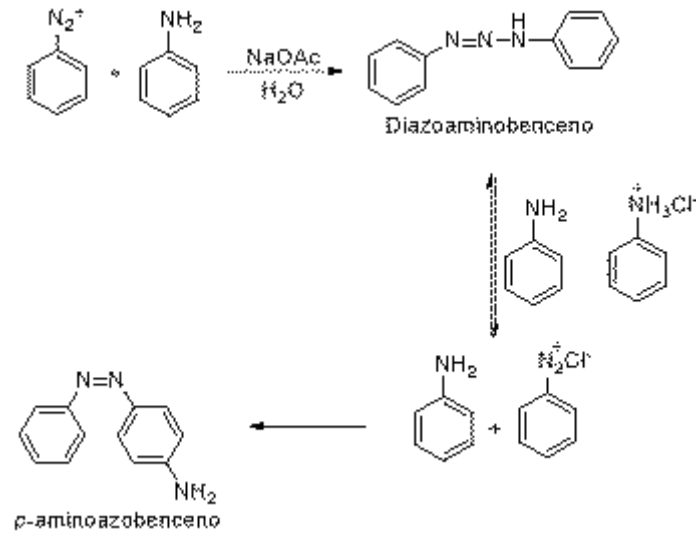


*Copulación fenólica*



*Copulación con aminas*

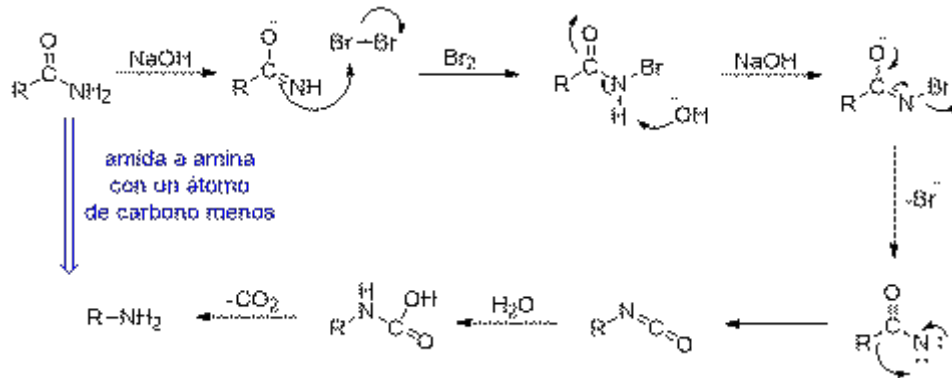
La copulación en el nitrógeno del ion bencenodiazonio con la anilina origina diazoaminobenceno, un compuesto amarillo y cristalino. Cuando se calienta el diazoaminobenceno con anilina y con cloruro de anilinio durante algún tiempo, parece que sufre una transposición, obteniéndose como resultado *p*-aminoazobenceno, un compuesto más estable. En realidad, esta “transposición” consiste en la disociación del producto inestable resultante de la copulación en el nitrógeno (el diazoaminobenceno), que está favorecido cinéticamente para formar anilina y  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+\text{Cl}^-$  los cuales se recombinan lentamente para dar el producto estable (es decir, favorecido termodinámicamente) resultante de la copulación en el carbono que fue estudiada en el capítulo anterior.



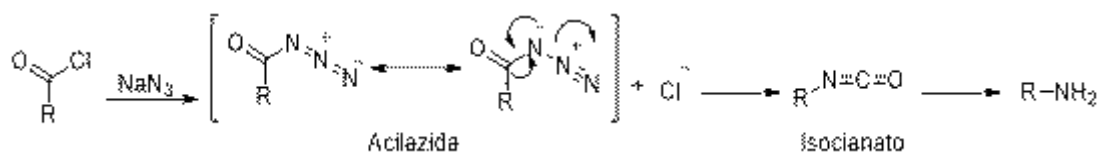
## Isocianatos

Los compuestos orgánicos que presentan la función química R-NCO son denominados isocianatos. Estos son productos de partida en diversos procesos químicos, entre otros, en la obtención de los poliuretanos. Los isocianatos se obtienen como compuestos intermedios en la transposición de Hofmann de amidas y en la transposición de Curtius de acilazidas.

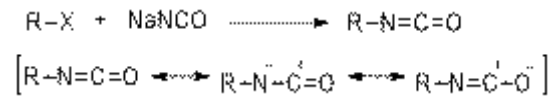
### Transposición de Hofmann de amidas



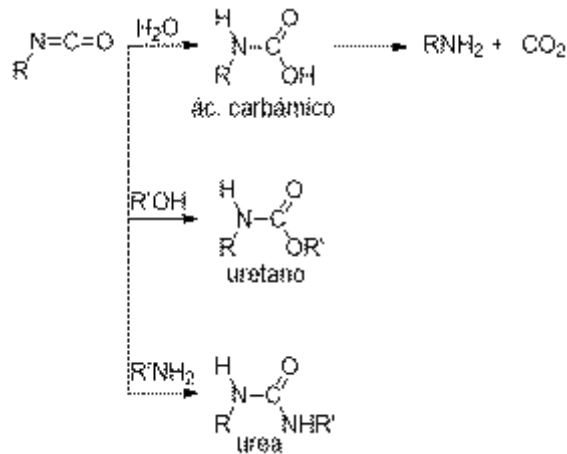
### Transposición de Curtius de acilazidas



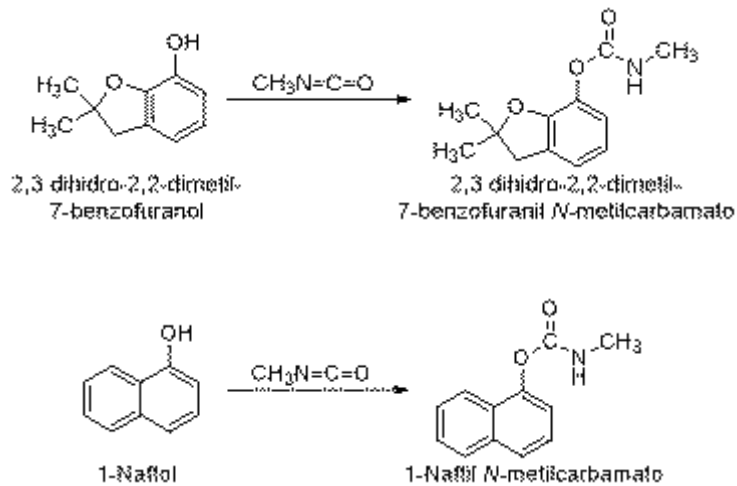
En el laboratorio se pueden obtener a partir de la reacción de sustitución nucleofílica de un halogenuro de alquilo utilizando como nucleófilo una sal de isocianato inorgánica.



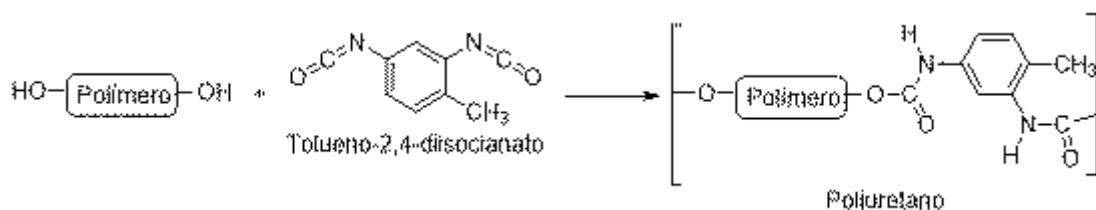
El carbono del grupo isocianato es muy deficiente en electrones y reacciona fácilmente con agua, alcoholes y aminas dando amidas del ácido carbónico.



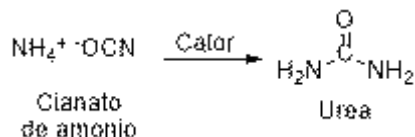
Varios uretanos tienen utilidad como insecticidas, conocidos como carbamatos.



Por ataque nucleofílico de dioles sobre diisocianatos pueden obtenerse polímeros denominados poliuretanos. Por lo general el diol es un polímero de baja masa molecular con grupos hidroxilo en los extremos y el diisocianato suele ser tolueno-2,4-diisocianato.



Curiosamente, si bien las ureas como familia pueden ser sintetizadas como se describió anteriormente, la urea como tal fue el primer compuesto orgánico sintetizado. Wöhler (1828) la sintetizó por descomposición térmica del cianato de amonio:



## Azidas

Las azidas son compuestos que tienen presente un grupo  $-\text{N}_3$  (Figura 3.18).

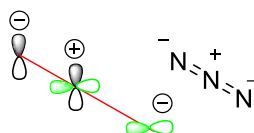
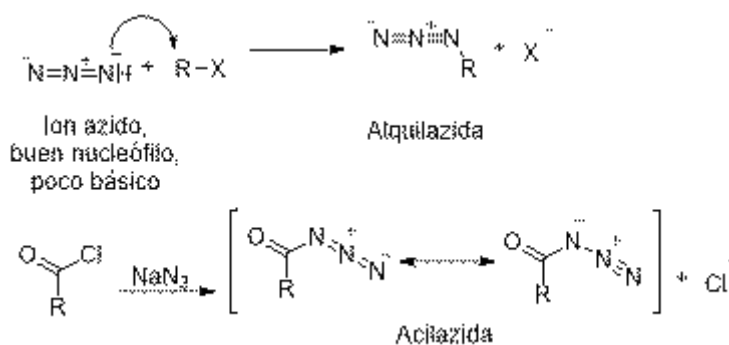


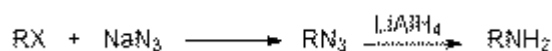
Figura 3.18. Disposición electrónica de los nitrógenos de una azida.

Dependiendo de la cadena que esté directamente unida a ese grupo podemos clasificarlas como alquilazidas ( $\text{R}-\text{N}_3$ ), arilazidas ( $\text{Ar}-\text{N}_3$ ), acilazidas ( $\text{R}-\text{CON}_3$ ) y sulfonilazidas ( $\text{R}-\text{SO}_2\text{N}_3$ ).

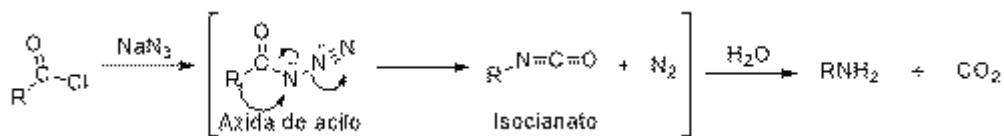
La preparación de estos compuestos es por sustitución a partir de azida sódica.



Las alquilazidas pueden ser reducidas a aminas primarias por medio de reacción con hidrógeno molecular utilizando platino o zinc como catalizadores en medio ácido o por reducción con tetrahidruro de aluminio y litio.



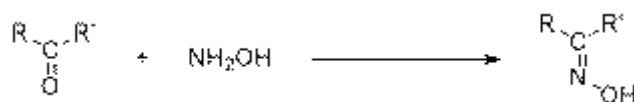
Tanto las alquil como las acilazidas son inestables térmicamente y pierden  $N_2$  (transposición de Curtius):



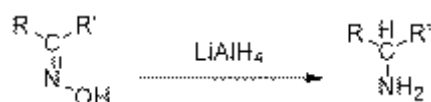
## Compuestos derivados de la hidroxilamina ( $\text{NH}_2\text{OH}$ )

### Oximas

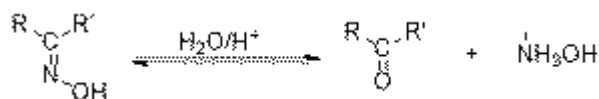
Son los derivados orgánicos más importantes de la hidroxilamina. Se preparan por reacción directa de la hidroxilamina con cetonas. Son compuestos anfóteros, bases muy débiles que forman sales sólo con los ácidos minerales concentrados y son también ácidos muy débiles, se suelen disolver en álcalis acuosos, precipitándolas de nuevo el  $\text{CO}_2$ .



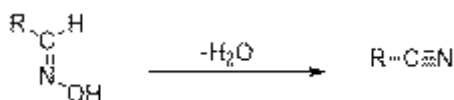
La reducción de una oxima a amina primaria suele ser una reacción muy útil que puede llevarse a cabo mediante variadísimas condiciones reductoras ( $\text{H}_2$  y Ni Raney,  $\text{Zn}/\text{AcH}$  o  $\text{AlLiH}_4$ ).



Las oximas se hidrolizan a compuestos carbonílicos y sales de hidroxilamina cuando se las calienta con ácidos minerales en solución acuosa.



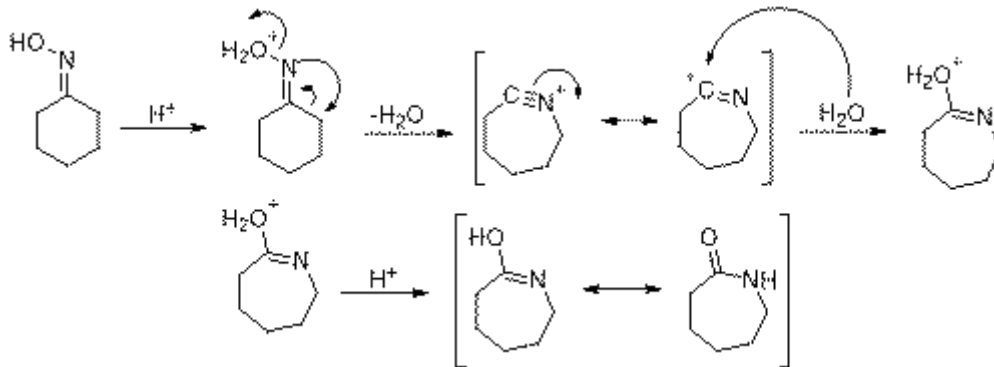
Las oximas de los aldehídos (aldoximas) se deshidratan fácilmente para obtener nitrilos.





Las cetoximas experimentan transposición total a amidas cuando se las calienta con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ácido polifosfórico, pentacloruro de fósforo o cloruro de tionilo y posterior agregado de agua (*transposición de Beckmann*), un ejemplo importante es la transposición de la oxima de la ciclohexanona a caprolactama, producto intermedio en la fabricación de una fibra sintética, el nylon-6. Frecuentemente, resulta posible aislar las formas *syn* y *anti* de las oximas derivadas de cetonas aromáticas, ya que cada isómero al transponerse produce una amida diferente.

Obtención de nylon-6 por transposición de Beckmann:



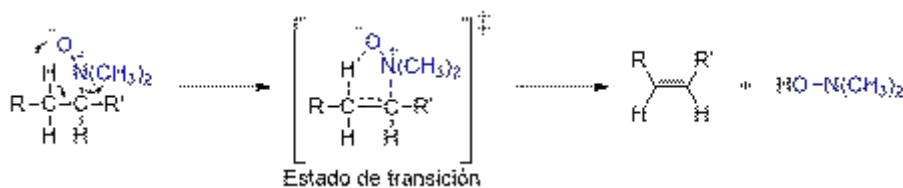
## N-Óxidos

Los óxidos de las aminas terciarias (Figura 3.19) son auténticos iones dipolares equivalentes a N, N, N-trialquilhidroxilaminas.



Figura 3.19. N-óxido de amina terciaria.

La *eliminación de Cope* es un excelente método de síntesis de alquenos.

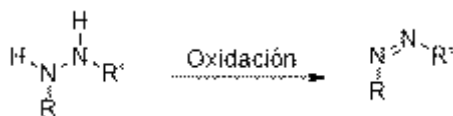


## Derivados de la hidrazina

### Hidrazinas sustituidas

Se condensan con aldehídos y cetonas para dar hidrazonas sustituidas, que se emplean como derivados sólidos de los estos. La 2,4-dinitrofenilhidrazina es la más útil y versátil por sus

hidrazonas estables, coloreadas y de alto punto de fusión. La oxidación de las hidrazinas N, N'-disustituídas produce diimidias disustituídas estables, conocidas como azocompuestos.



## Hidrazonas

Las hidrazonas (Figura 3.20) son las mono iminas de la serie de hidracinas. La hidrólisis rompe las hidrazonas dando hidrazina y compuestos carbonílicos, la facilidad de la hidrólisis varía con la estructura de la molécula, en particular con la basicidad de la porción de hidrazina.

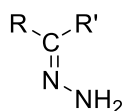


Figura 3.20. Estructura general de las hidrazonas.

Las hidrazonas sin sustituir son inestables y reaccionan con las bases fuertes dando  $\text{N}_2$  e hidrocarburo (*reducción de Wolff-Kishner*). La oxidación suave de las hidrazonas no sustituidas con  $\text{HgO}$  o  $\text{MnO}_2$  en un solvente inerte da diazocompuestos.

### Mecanismo de la reducción de Wolff- Kishner

