**Реакции аминов**

**1. Амины**

По систематической номенклатуре амины называют путем добавления приставки амин к названию углеводорода.

По рациоальной номенклатуре их рассматривают как алкил или ариламины.



Метанамин Этанамин N-Метилэтанамин N-Этилэтанамин

(метиламин) (этиламин) (метилэтиламин) (диэтиламин)



N,N-Диэтилэтанамин 2-Аминоэтанол 3-Аминопропановая

триэтиламин) (этаноламин) кислота



Циклогексанамин Бензоламин N-Метилбензоламин 2-Метилбензоламин

(циклогексиламин) (анилин) (N-метиланилин) (о-толуидин)

Гетероциклические амиы называют по соответствующему углеводороду вставляя приставку аза-, диаза- или триаза- для обозачения количества атомов азота.



1-Азациклопета- 1,2-Диазациклопета- 1,3-Диазациклопета-

2,4-диен 2,4-диен 2,4-диен

**2. Реакции аминов**

**2.1. Алкилирование алкилгалогенидами (реакция Меншуткина)**

Амины бурно реагируют с алкилгалогенидами, образуя смеси аминов и солей четвертичных аммониевых оснований:



Соли четвертичных аммониевых оснований переводят в щелочной среде в сами основания. Последние можно выделить, обрабатывая соль четвертичного аммониевого основания влажным оксидом серебра:



Термическое разложение четвертиных аммониевых оснований (по Гофману) приводит к образованию алкенов с крайним расположением двойной связи:

(37)



втор-Бутилтриметилааммонийгидроксид 1-Бутен

**2.2. Окисление третичных аминов**

Третичные амины могут быть окислены пероксидом водорода или надкислотами в N-оксиды:



Реакция проводится в метаноле при обычной температуре. При нагревании N-оксиды расщепляются с образованием алкена и дизамещенного гидроксиламина:



При этом метильные группы при атоме азота не затрагиваются. Этим пользуются при получении алкенов определенного строения (реакция Коупа):

(37-40)



Упр.19. Напишите реакции окисления триэтиламина перекисью водорода в метаноле при 25оС.

Упр.20. Завершите реакции

(а) (б)



(в)



**2.3. Ацилирование и действие сульфонилхлоридов**

Подобно аммиаку первичные и вторичные амины реагируют с ацильными соединениями.Так, при действии на анилин уксусного ангидрида образуется ацетанилид:

(41) анилин ацетанилид



Арилсульфонхлориды реагируя с аминами превращаются в сульфонамиды:



аренсульфонилхлориды сульфонамиды

Амиды арилсульфокислот, называемые обычно сульфамидами (сульфонамидами), обладают кислыми свойствами:

(42)



бензолсульфонамид

При обработке сульфонамидов гипохлоритом натрия один или оба атома водорода амидной группы замещаются на хлор и получаются так называемые хлорамины, широко используемые в качестве дезинфицирующих средств. Важнейшими из них являются



хлорамин Б хлорамин Т



дихлорамин Т

При нагревании сульфонамидов в водных растворах кислот они гидролизуютя до аминов:



Упр.21. Завершите реакции

(а) (б)



(в) (г)



**2.4. Изоцианаты**

При действии на первичные амины фосгена (фосгенирование) образуются изоцианаты.



(43)



В последнее время изоцианаты стали получать действием на нитросоединения окиси углерода в присутствии катализатора:

(44)



м-динитробензол м-диизоцианобензол

При взаимодействии изоцианатов со спиртами образуются карбаматы или уретаны:

(45)



Упр.22. В 1984 г. в индийском городе Бхопал произошла авария на химическом заводе произвадящем инсектицид «севин» - продукт взаимодействия метилизоцианата с 1-нафтолом. Напишите эту реакцию. В результате аварии произошла утечка метилизоцианата – очень токсичного вещества. Погибло 1800 человек.

Упр.23. Типичный полиуретан получают из толуол-2,4-диизоцианата и полимера, образующегося при взаимодействии адипиновой кислоты с избытком этиленгликоля.

Напишите формулу образующегося полиуретана.

Ответ.

(46)



полиуретан

Упр.24. Пенополиуретаны получают путем прибавления небольшого количества воды к реакционной смеси при изготовлении полиуретанов. Вода реагирует с частью изоцианатных групп с образованием газа. Напишите реакцию изоцианатов с водой.

Эластомерное волокно лайкра (спандекс) получают при переработке полиуретана, синтезируемого из гексаметилендиизоцианата и 1,4-бутандиола:

(47)



Упр.25. Завершите реакции

(а) (б)



**2.5. Замещение ароматических аминов в кольцо**

Амино- и алкиламиногруппы -NH2, -NHR и -NR 2 являются сильными ориентантами первого рода. Активация бензольного кольца аминогруппой столь велика, что при галогенировании ароматических аминов атомы галогенов стремятся занять все орто- и пара-положения:

(48)



2,4,6-Триброманилин

Ацетамидогруппа -NHCOCH3 также является ориентантом первого рода, хотя и более слабым, чем аминогруппы. Один атом галогена можно ввести, если амино-группу предварительно проацилировать, а затем снять ацильную группу гидролизом:

(49)



Ацетанилид п-Бромацетанилид п-Броманилин

Нитрование аминов сопровождается их окислением, поэтому перед нитрованием аминогруппу защищают, переводя ее в амидную группу, полученный нитроамид далее гидролизуют в нитроамин:

(50)



Ацетанилид п-Нитроацетанилид п-Нитроанилин

Упр.26. Диметиламиногруппа является ориентантом первого рода. Почему при нитровании N,N-диметиланилина в концентрированной серной кислоте образуется, в основном, м-нитродиметиланилин?

При сульфировании анилина концентрированной серной кислотой сначала образуется сульфат анилиния, при нагревании которого до 180-200оС образуется п-изомер анилинсульфокислоты (основной продукт), называемый сульфаниловой кислотой:

(51)



Анилин Сульфат анилиния Сульфаниловая кислота

Молекула сульфаниловой кислоты включает и основание, и кислоту, и поэтому она существует в виде диполярного иона (цвиттериона). Сульфаниловая кислота имеет большое значение как элемент структуры сульфамидных препаратов, являющихся производными амида сульфаниловой кислоты (сульфаниламида). Их получают по схеме:



Анилин Ацетанилид п-Ацетамидобензол - сульфонилхлорид



Сульфаниламиды Cтрептоцид

**3 Взаимодействие аминов с азотистой кислотой**

Азотистая кислота сама по себе при обычной температуре неустойчива, поэтому ее генерируют в момент проведения реакции из солей.



Первичные (1о), вторичные (2 о) и третичные (3о) амины как жирного, так и ароматического рядов различаются. Однако, все они включают стадии протонирования (1) и образования нитрозил-катиона.

Механизм образования нитрозил-катиона:



Нитрозил-катион

Пи низких температурах и низкой концентрации азотистой кислоты третичные алифатические амины с ней не реагируют.

Третичные жирно-ароматические амины при действии азотистой кислоты претерпевают реакцию замещения в кольцо с образованием нитрозоариламинов. (52)



N,N-Диметиланилин п-Нитрозо- N,N-диметиланилин