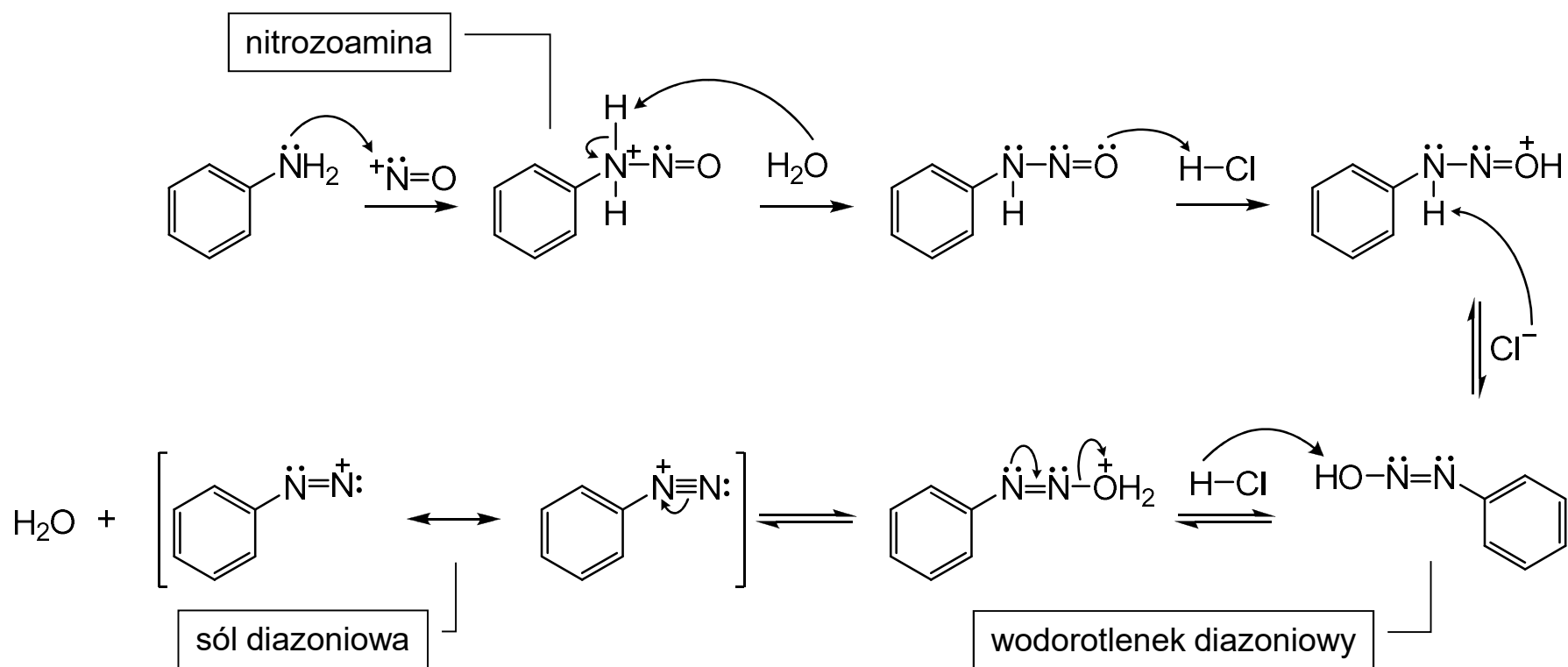
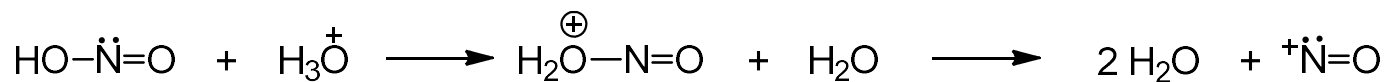
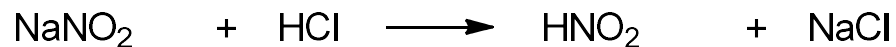
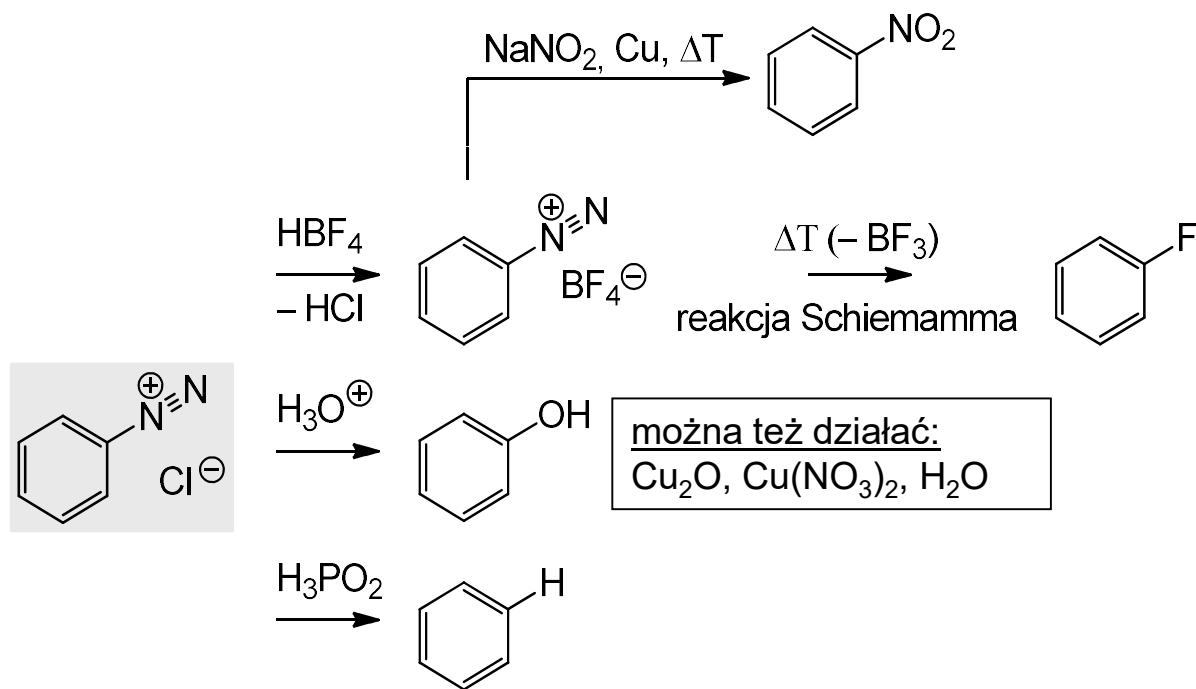
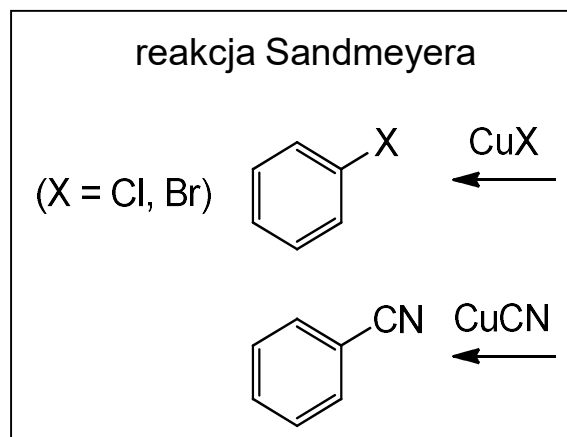
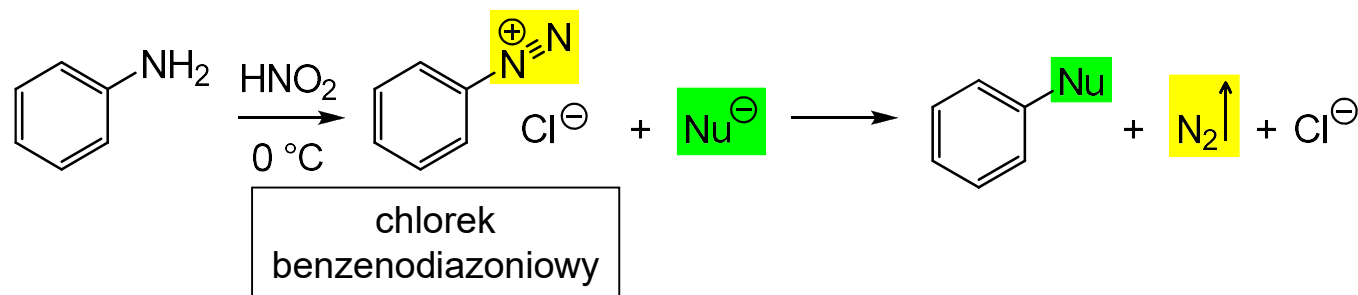
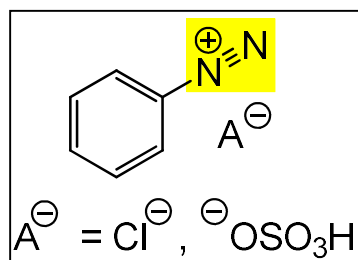


# 35. Synteza i reakcje amin

# 1. 1° Aminy aromatyczne – otrzymywanie i wykorzystanie soli diazoniowych

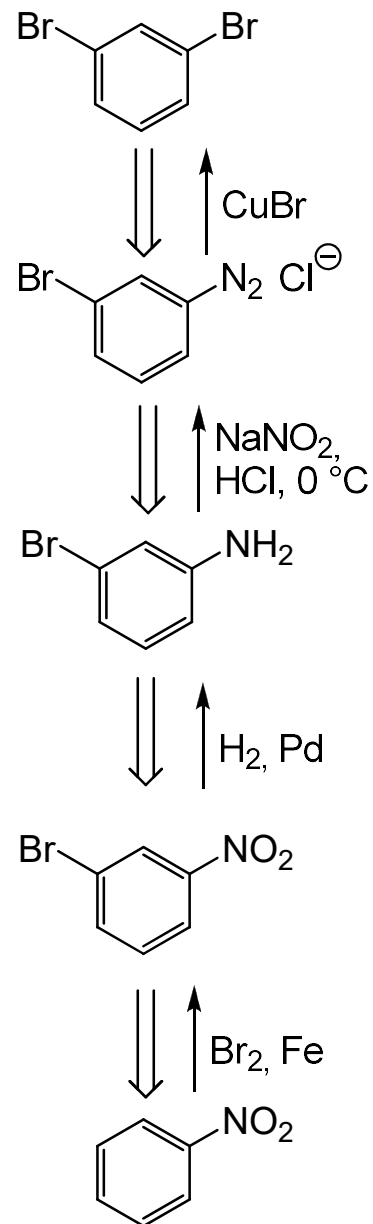
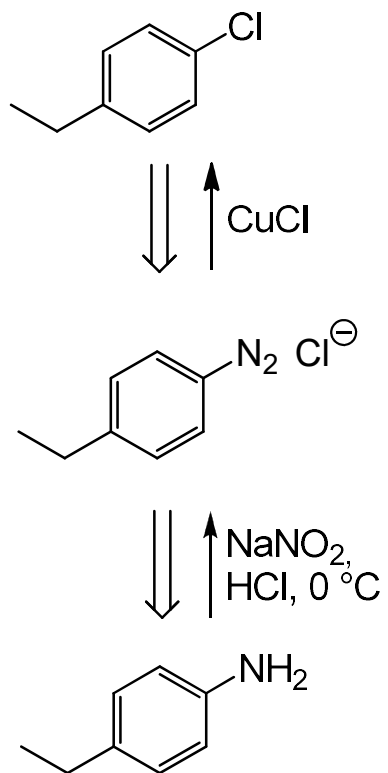


## 1.1. 1° Aminy aromatyczne – wymiana grupy diazoniowej

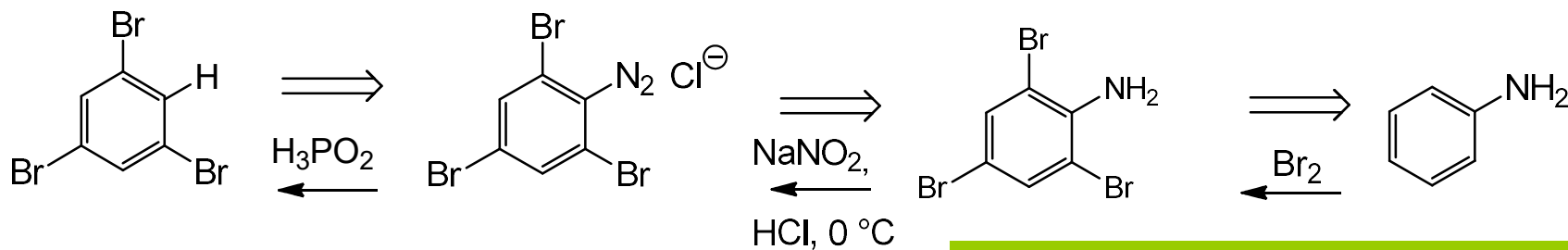


## 1.2. 1° Aminy aromatyczne – wymiana grupy diazoniowej, przykłady

Bez domieszki  
izomeru *orto*

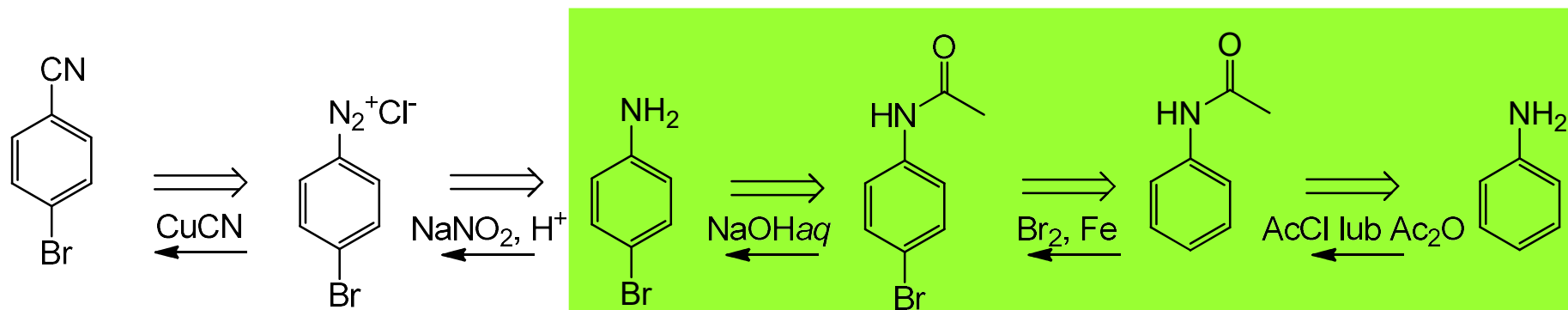


### 1.3. 1° Aminy aromatyczne – wymiana grupy diazoniowej, przykłady



**Ważne.**

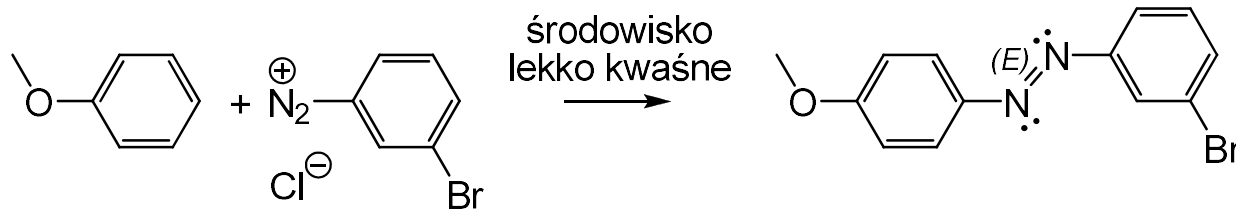
Monobromowanie jest niemożliwe, zbyt silna aktywacja pierścienia na  $S_EAr$



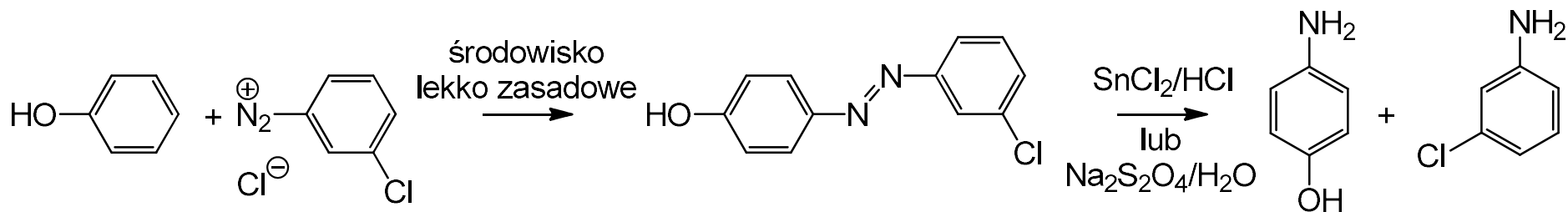
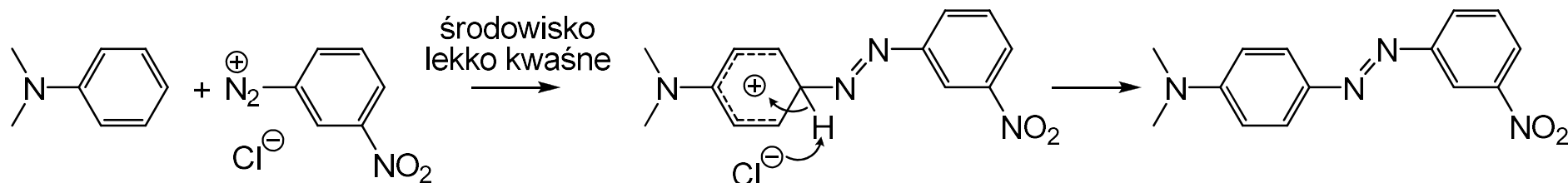
**Ważne.**

Sposób na monobromowanie – bromowanie acetanilidu, potem hydroliza

## 1.4. 1° Aminy aromatyczne – sprzężanie soli diazoniowych

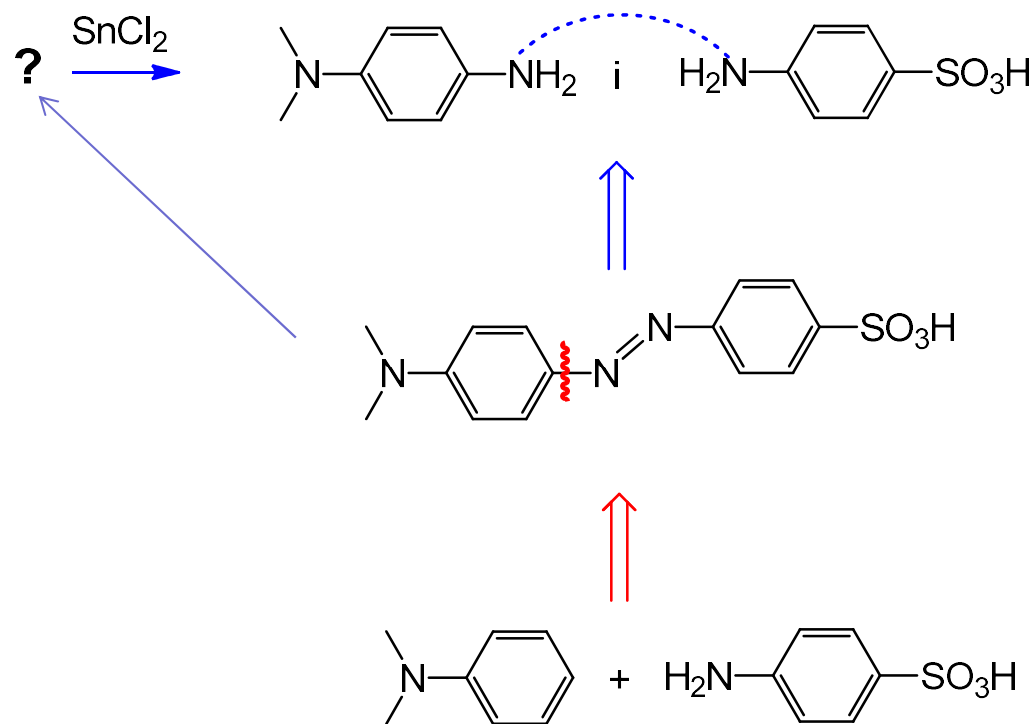


- $\text{ArN}_2^+$  - bardzo słaby elektrofil - reaguje ze związkami bardzo aktywnymi w  $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$ :  $\text{ArOH}$ ,  $\text{ArOR}$ ,  $\text{ArNH}_2$ ,  $\text{ArNHR}$ ,  $\text{ArNR}_2$

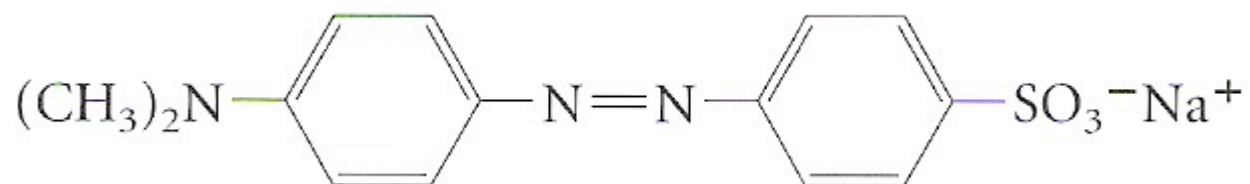


## 2. 1° Aminy aromatyczne – sprzężanie soli diazoniowych, przykład

**Problem:** jakie aminy wykorzystano do syntezy pewnego barwnika azowego, jeśli wiadomo, że w wyniku jego redukcji powstają:



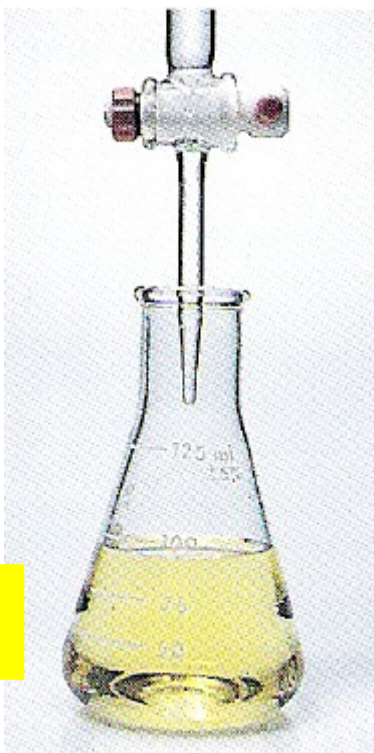
## 2.1. Wykorzystanie barwników azowych



oranż metylowy

wskaźnik kwasowo-zasadowy

w roztworze  
zasadowym



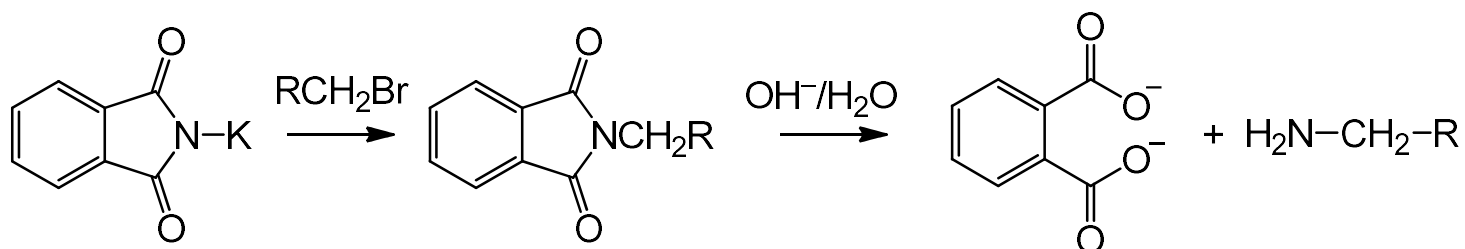
w roztworze  
kwaśnym





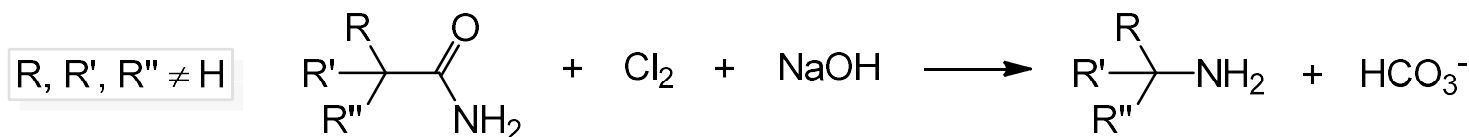
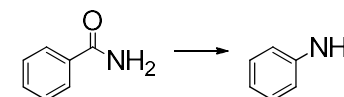
### 3. Synteza amin - metody nieredukcyjne

#### synteza Gabriela ([powtórzenie](#))



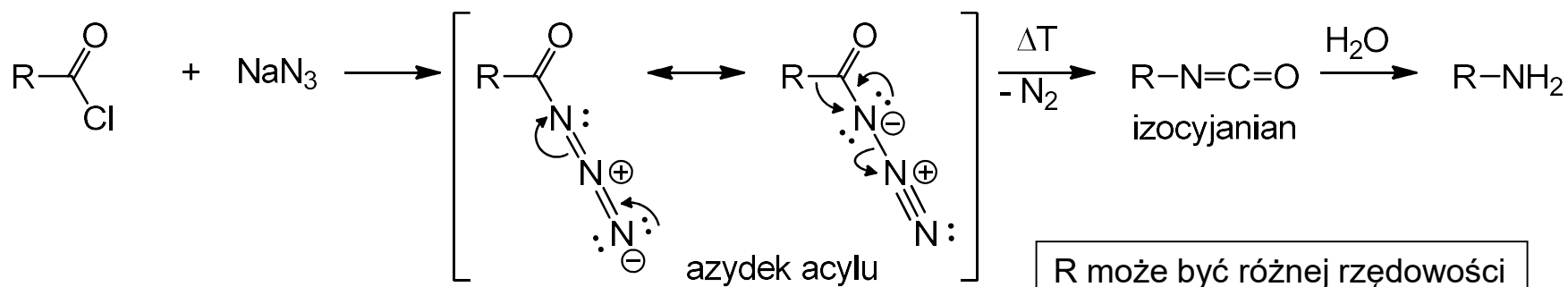
- grupa  $\text{-NH}_2$  przy  $1^\circ$  at. C
- zachowanie długości łańcucha węglowego, z punktu widzenia RX

#### Hofmanna degradacja amidów ( $1^\circ$ ) ([nowa reakcja](#))



- grupa  $\text{-NH}_2$  przy  $3^\circ$  at. C
- skrócenie łańcucha węglowego o jeden at. C ( $\text{C=O}$ ), z punktu widzenia amidu

#### przegrupowanie Curtiusa (1896 r.) ([nowa reakcja](#))



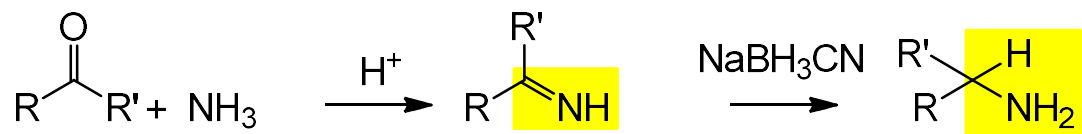
9

# Przypomnienie

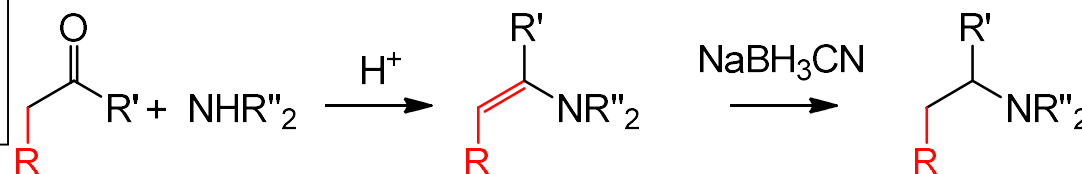
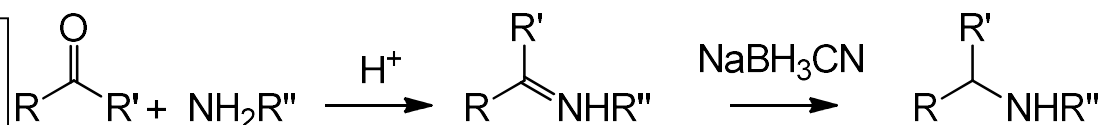
## 4. Synteza amin - metody redukcyjne, aminowanie redukcyjne, redukcja amidów

### aminowanie redukcyjne

aldehyd,  $R' = H$   
lub  
keton,  $R' \neq H$

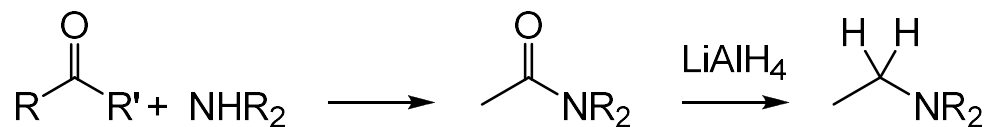
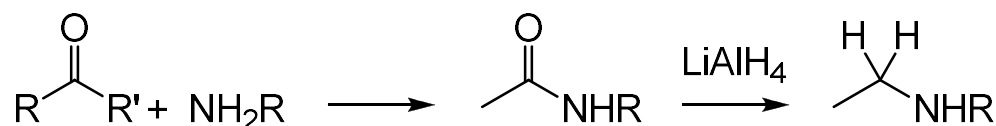
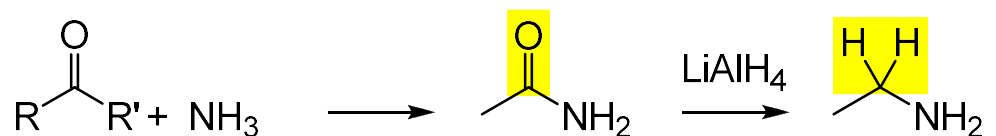


- grupa  $-NR_2$  (różnej rzędowości) przy:
  - ❖  $1^\circ$  at. C (z aldehydu)
  - ❖  $2^\circ$  at. C (z ketonu)
- zachowanie długości łańcucha węglowego, z punktu widzenia zw. karbonylowego
- inne reduktory:  $NaBH_4$ ,  $H_2/Ni$



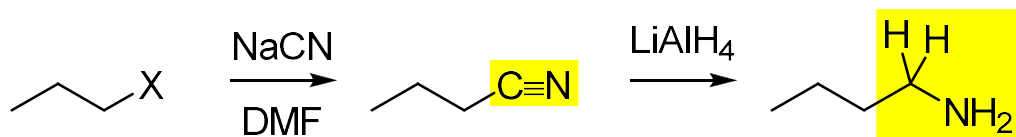
### redukcja amidów

chlorek kwasowy,  $R' = Cl$   
lub  
bezwodnik kwasowy,  $R' = R-C(=O)-O-$   
lub  
ester,  $R' = OR''$

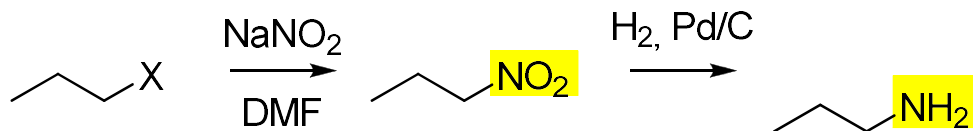
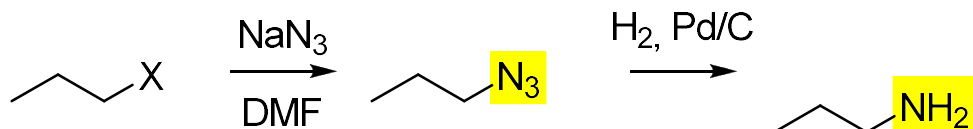


- grupa  $-NR_2$  (różnej rzędowości) zawsze przy  $1^\circ$  at. C
- zachowanie długości łańcucha węglowego, punktu widzenia zw. karbonylowego

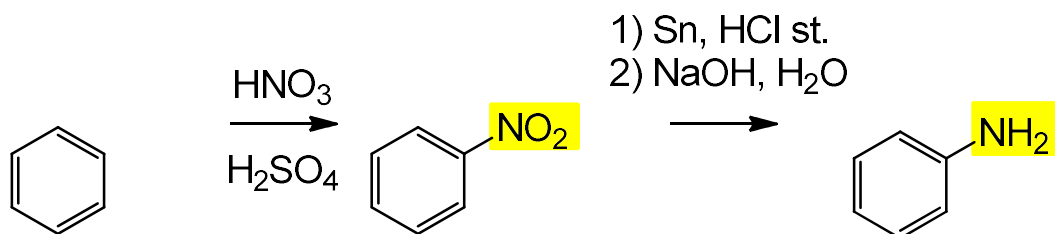
## 5. Synteza amin - metody redukcyjne, redukcja RCN, RN<sub>3</sub>, RNO<sub>2</sub> i ArNO<sub>2</sub>



- wprowadzenie –CH<sub>2</sub>–NH<sub>2</sub>
- wydłużenie łańcucha węglowego o jeden at. C, z punktu widzenia RX



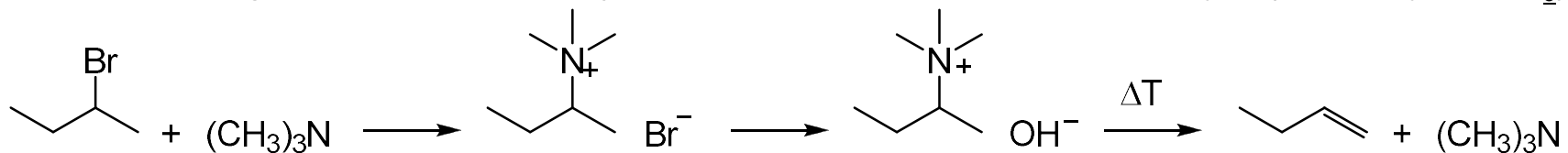
- wprowadzenie –NH<sub>2</sub>
- zachowanie długości łańcucha węglowego, z punktu widzenia RX



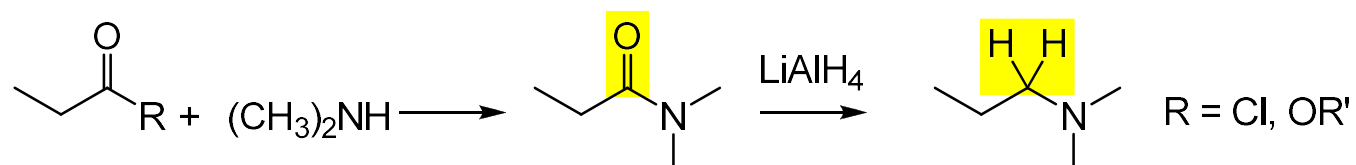
inne reduktory: Fe/H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>/Pd

## 6. Aminy w roli – nukleofila, przypomnienie

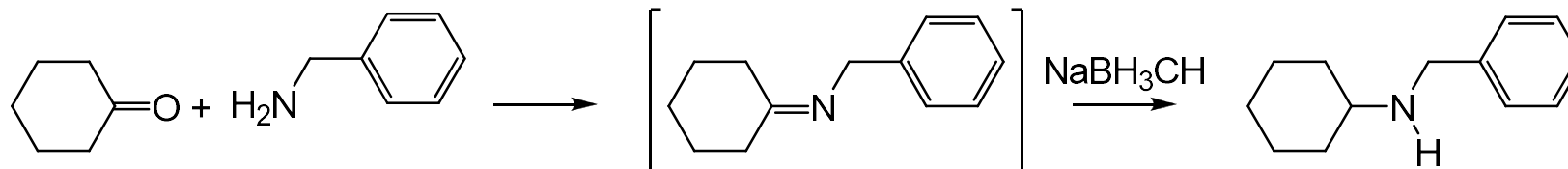
alkilowanie halogenkami alkili i eliminacja Hofmana 4° wodorotlenków amoniowych (pochodnych NMe<sub>3</sub>)



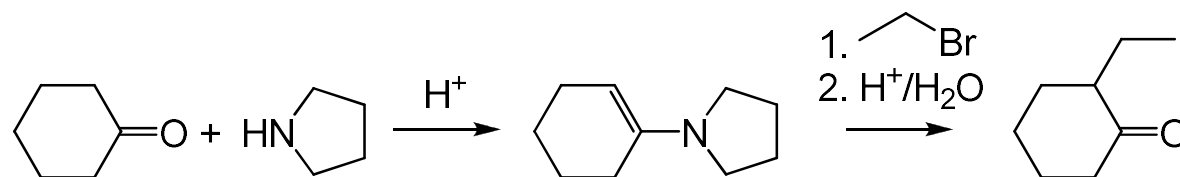
acylowanie amin (i **następcza** redukcja amidów do amin wyżej rzędowych)



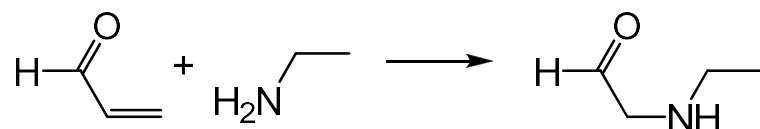
tworzenie imin (i aminowanie redukcyjne)



tworzenie enamin (i  $\alpha$ -akylowanie ketonów)

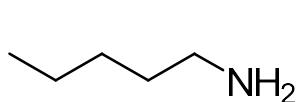


$\beta$ -aminowanie  $\alpha,\beta$ -nienasyconych związków karbonylowych

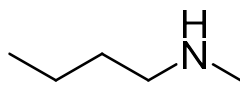


# UZUPEŁNIENIE

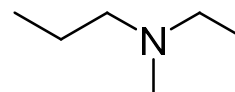
## Nazewnictwo amin alicyklicznych



amina 1°  
1-pentanamina



amina 2°  
N-metylobutan-1-amina



amina 3°  
N-etylo-N-metylopropan-1-amina

Heterocykliczne związki nasycone - nazywane jak cykloalkany, nazwa zawiera przedrostek oznaczający rodzaj heteroatomu: **aza-** N; **oxa-** O; **tia-** S.

związek				
nazwa systematyczna	<u>azacyklo</u> propan	<u>azacyklo</u> butan	<u>azacyklo</u> pentan	<u>azacyklo</u> heksan
nazwa zwyczajowa	azyrydyna	azetydyna	pirolidyna	piperydyna
związek				
nazwa systematyczna	2-metylo <u>azacyklo</u> pentan	N-metylo <u>azacyklo</u> heksan	<u>oksacyklo</u> pentan	<u>tiacyklo</u> propan
nazwa zwyczajowa	2-metylopirolidyna	N-metylopiperydyna	tetrahydrofuran	tiran