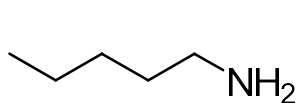
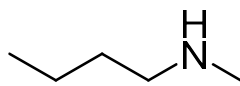


19. Synteza i reakcje amin

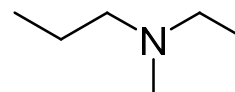
19.1. Nazewnictwo amin alicyklicznych



amina 1°
1-pentanamina



amina 2°
N-metylobutan-1-amina

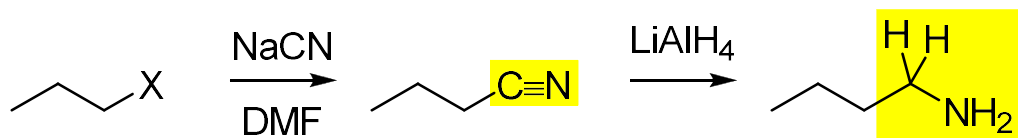


amina 3°
N-etylo-N-metylopropan-1-amina

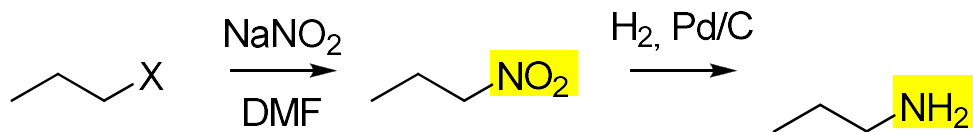
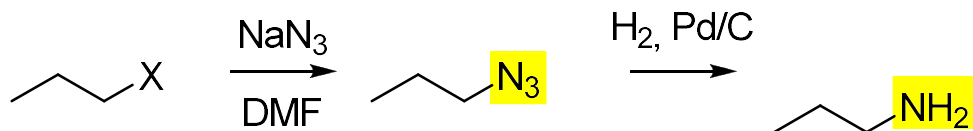
Heterocykliczne związki nasycone - nazywane jak cykloalkany, nazwa zawiera przedrostek oznaczający rodzaj heteroatomu: **aza-** N; **oxa-** O; **tia-** S.

związek				
nazwa systematyczna	azacyklopropan	azacyklobutan	azacyklopentan	azacykloheksan
nazwa zwyczajowa	azyrydyna	azetydna	pirolidyna	piperydyna
związek				
nazwa systematyczna	2-metyloazacyklopentan	N-metyloazacykloheksan	oksacyklopentan	tiacyklopropan
nazwa zwyczajowa	2-metylopirolidyna	N-metylopiperydyna	tetrahydrofuran	tiran

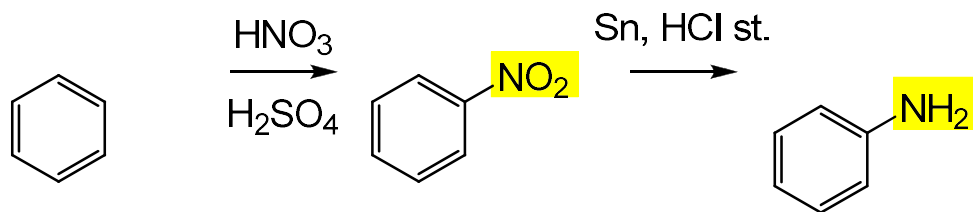
19.2. Synteza amin - metody redukcyjne, redukcja RCN, RN₃, RNO₂ i ArNO₂



- wprowadzenie –CH₂–NH₂
- wydłużenie łańcucha węglowego o jeden at. C, z punktu widzenia RX



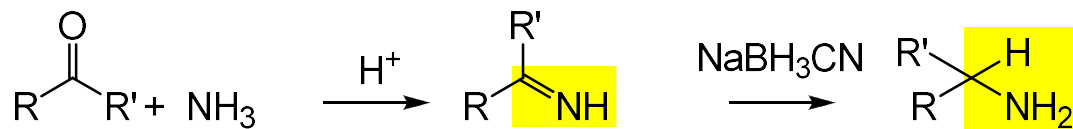
- wprowadzenie –NH₂
- zachowanie długości łańcucha węglowego, z punktu widzenia RX



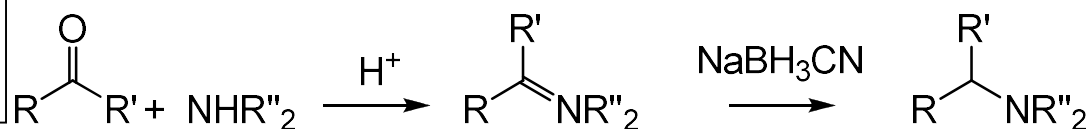
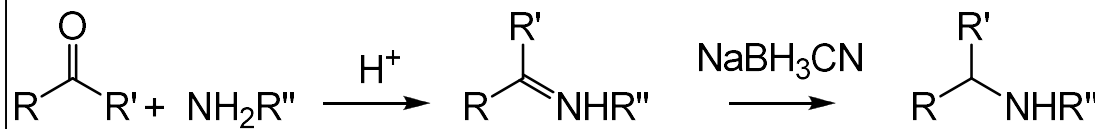
19.3. Synteza amin - metody redukcyjne, aminowanie redukcyjne, redukcja amidów

aminowanie redukcyjne

aldehyd, R' = H
lub
keton, R' ≠ H

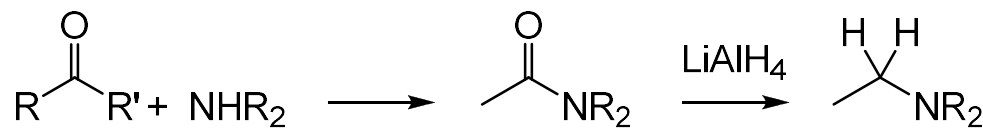
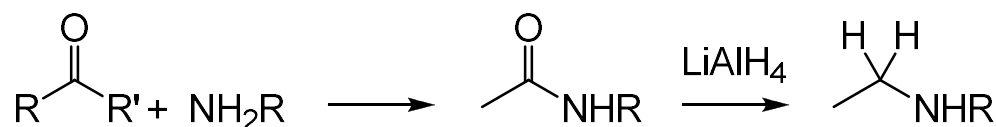
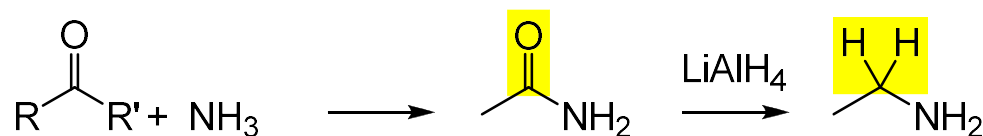


- grupa –NR₂ (różnej rzędowości) przy:
 - ❖ 1° at. C (z aldehydu)
 - ❖ 2° at. C (z ketonu)
- zachowanie długości łańcucha węglowego, z punktu widzenia zw. karbonylowego
- inne reduktory: NaBH₄, H₂/Ni



redukcja amidów

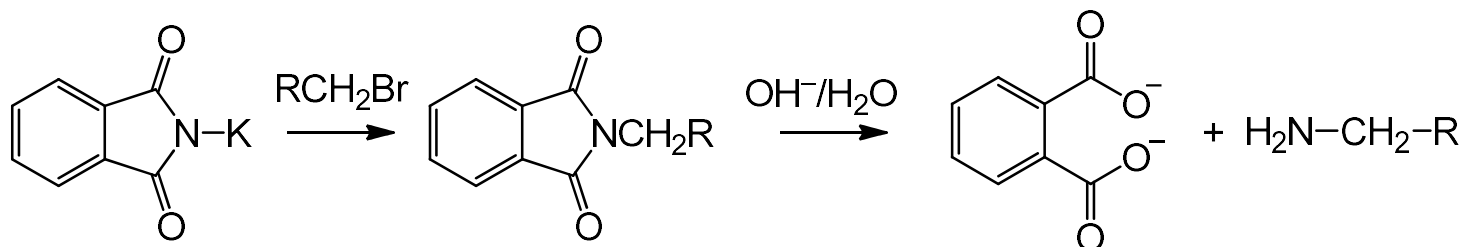
chlorek kwasowy, R' = Cl
lub
bezwodnik kwasowy, R' = R-C(=O)-O-
lub
ester, R' = OR''



- grupa –NR₂ (różnej rzędowości) zawsze przy 1° at. C
- zachowanie długości łańcucha węglowego, punktu widzenia zw. karbonylowego

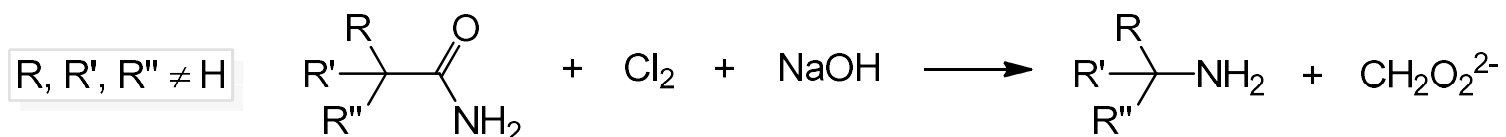
19.4. Synteza amin - metody nieredukcyjne

synteza Gabriela



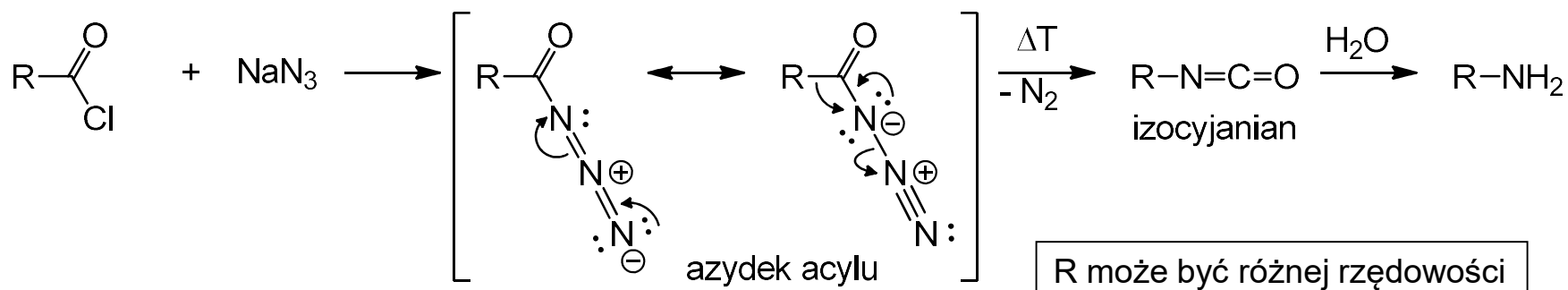
- grupa -NH_2 przy 1° at. C
- zachowanie długości łańcucha węglowego, z punktu widzenia RX

Hofmanna degradacja amidów (1°)



- grupa -NH_2 przy 3° at. C
- skrócenie łańcucha węglowego o jeden at. C (C=O), z punktu widzenia amidu

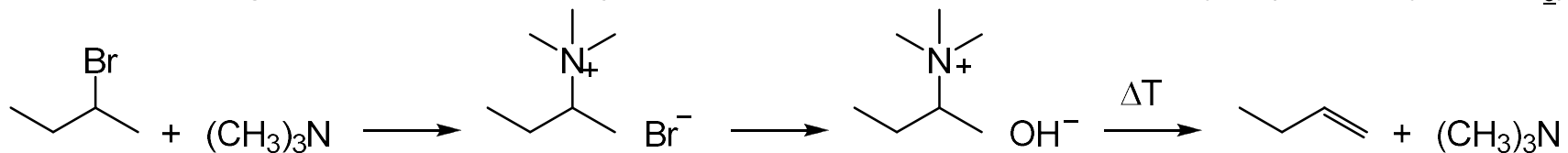
przegrupowanie Curtiusa (1896 r.)



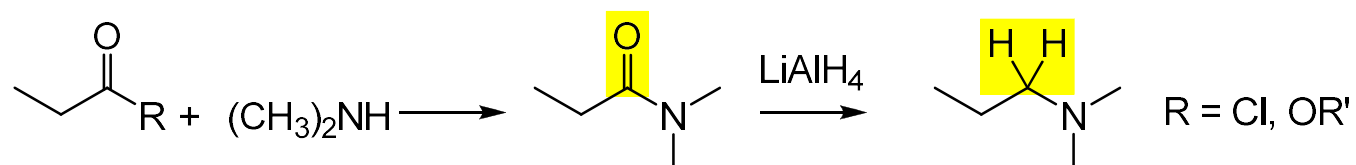
R może być różnej rzędowości

19.5. Aminy w roli – nukleofila, przypomnienie

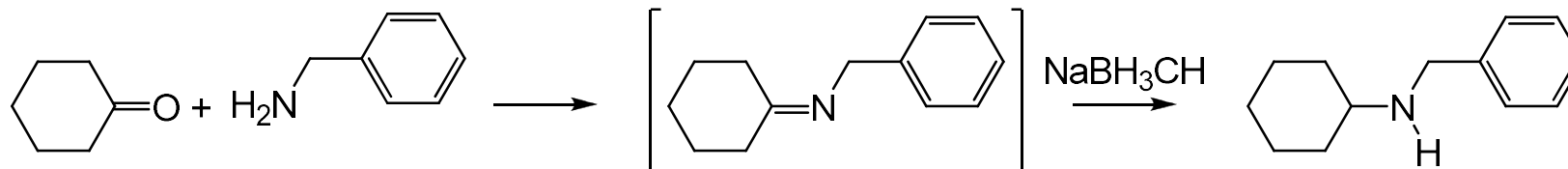
alkilowanie halogenkami alkili i eliminacja Hofmana 4° wodorotlenków amoniowych (pochodnych NMe₃)



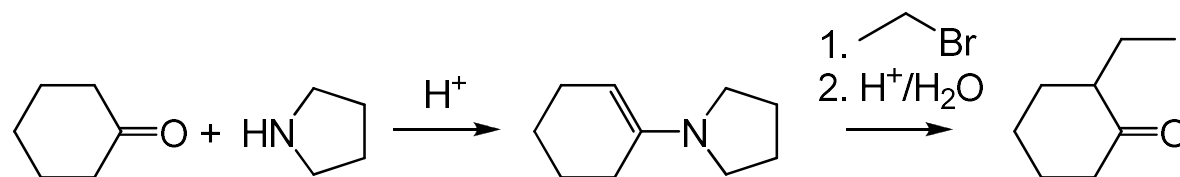
acylowanie amin (i następcza redukcja amidów do amin wyżej rzędowych)



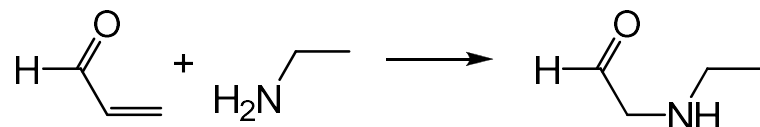
tworzenie imin (i aminowanie redukcyjne)



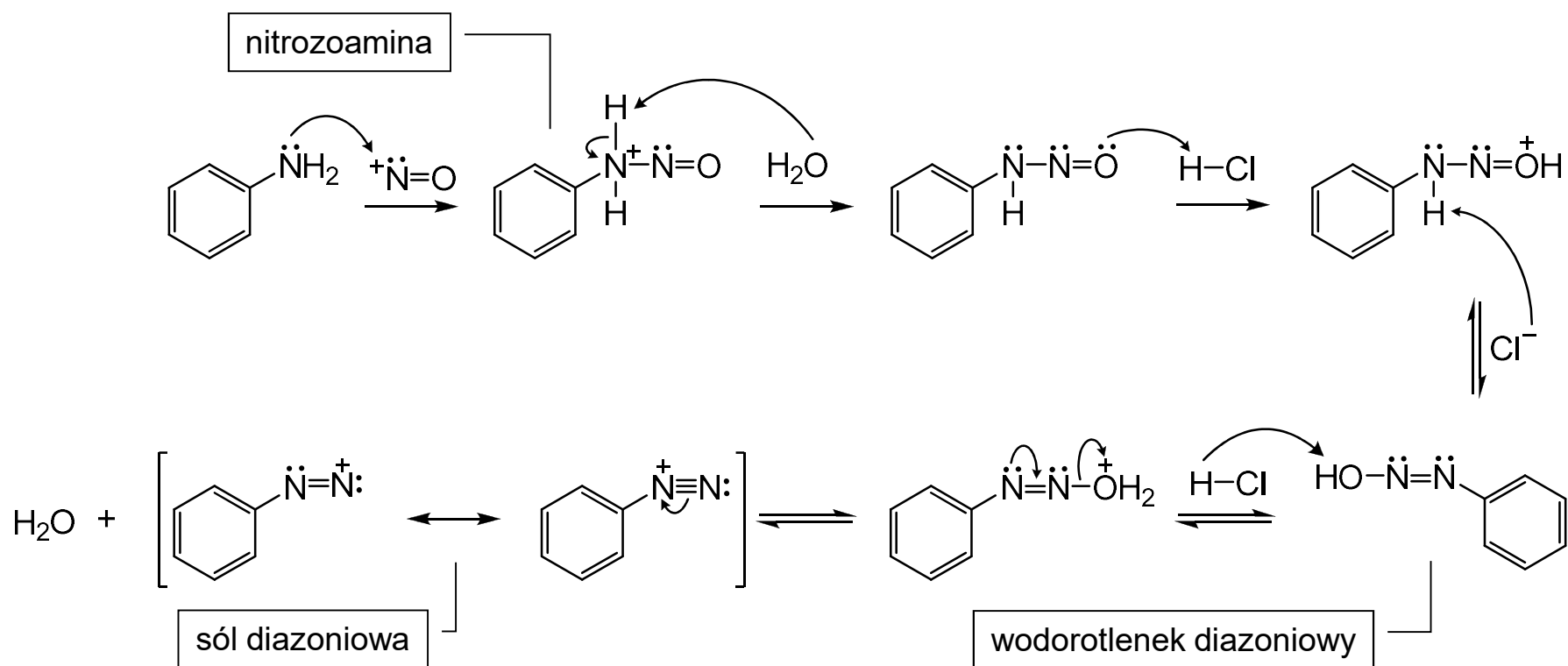
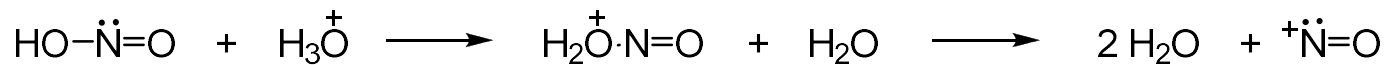
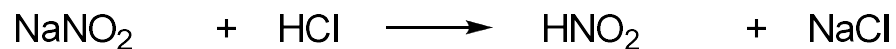
tworzenie enamin (i α-akylowanie ketonów)



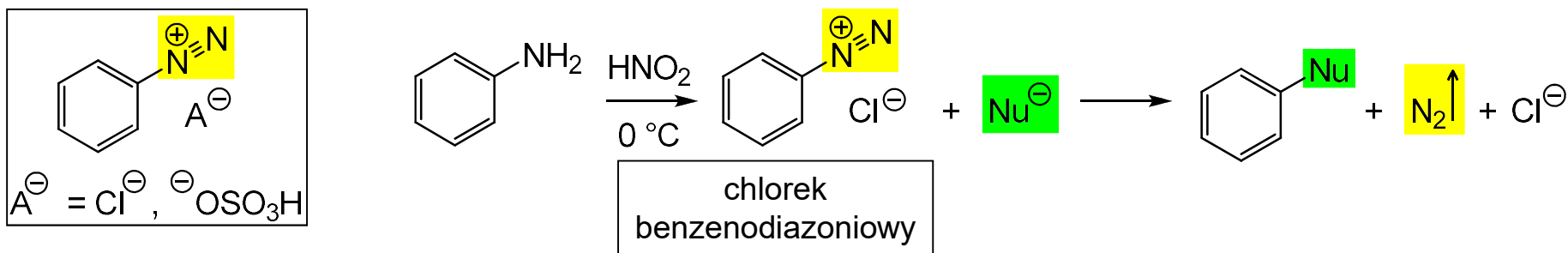
β-aminowanie α,β-nienasyconych związków karbonylowych



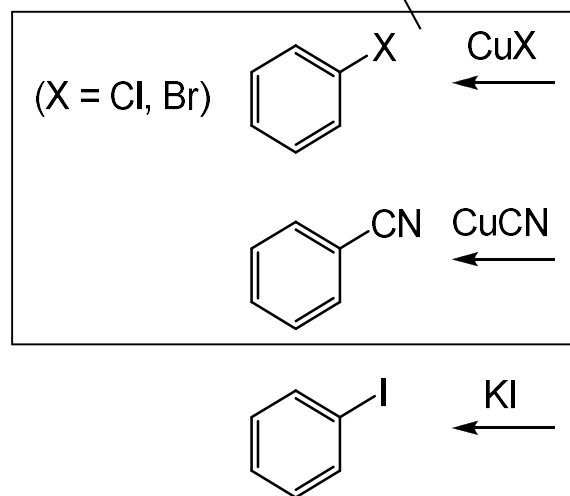
19.6. 1° Aminy aromatyczne – otrzymywanie i wykorzystanie soli diazoniowych



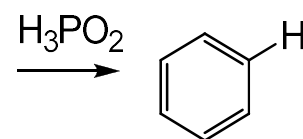
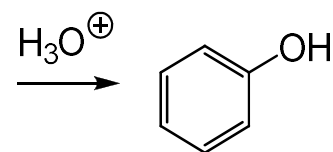
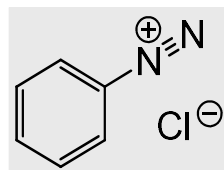
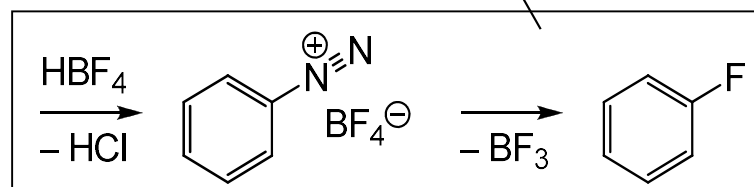
19.6.1. 1° Aminy aromatyczne – wymiana grupy diazoniowej



reakcja Sandmeyera

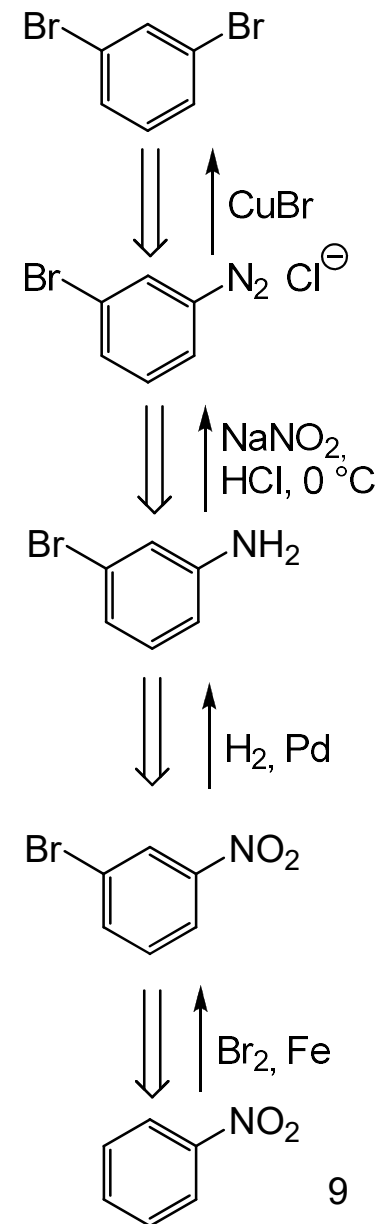
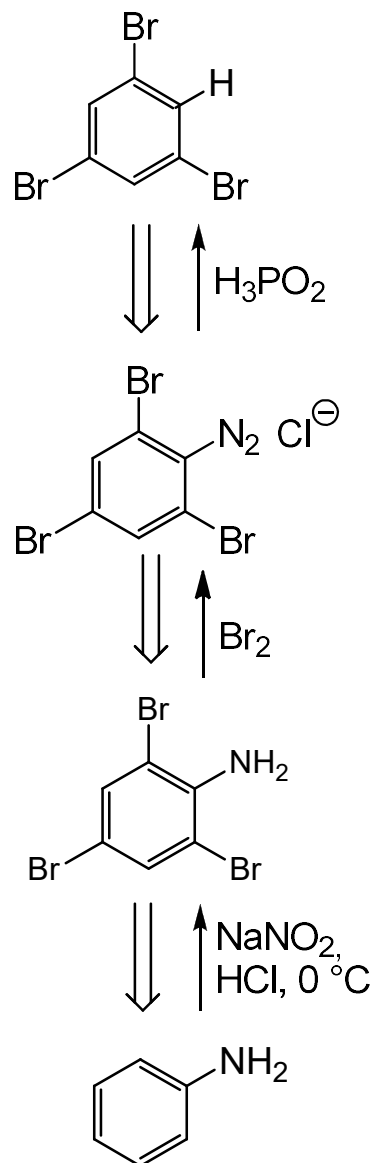
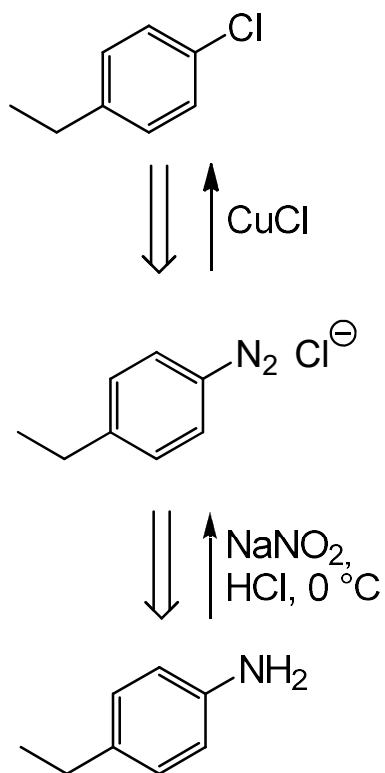


reakcja Schiemamma

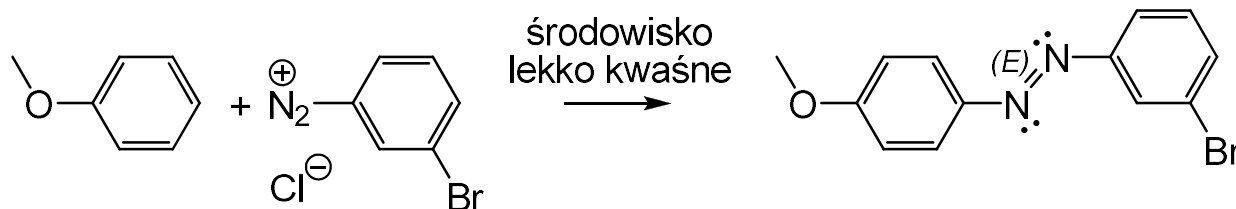


można też działać:
 Cu_2O , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, H_2O

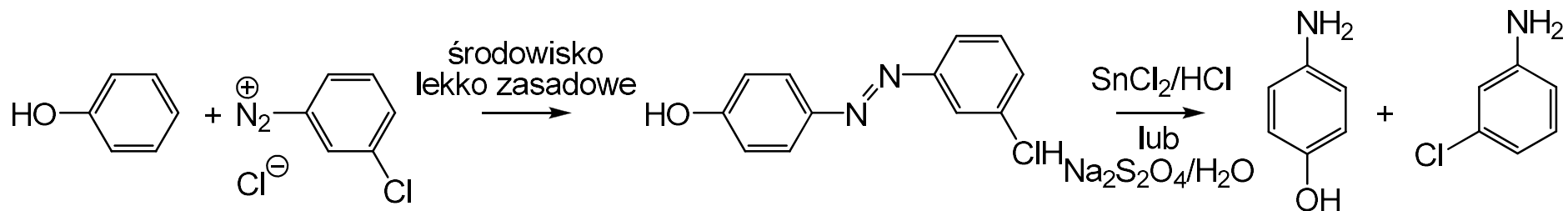
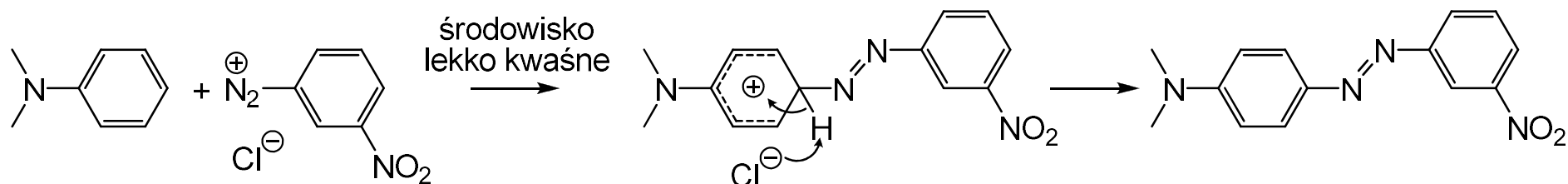
19.6.2. 1° Aminy aromatyczne – wymiana grupy diazoniowej, przykłady



19.6.3. 1° Aminy aromatyczne – sprzężanie soli diazoniowych



- ArN_2^+ - bardzo słaby elektrofil - reaguje ze związkami bardzo aktywnymi w $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$: ArOH , ArOR , ArNH_2 , ArNHR , ArNR_2



19.6.4. 1° Aminy aromatyczne – sprzężanie soli diazoniowych, przykład

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

