

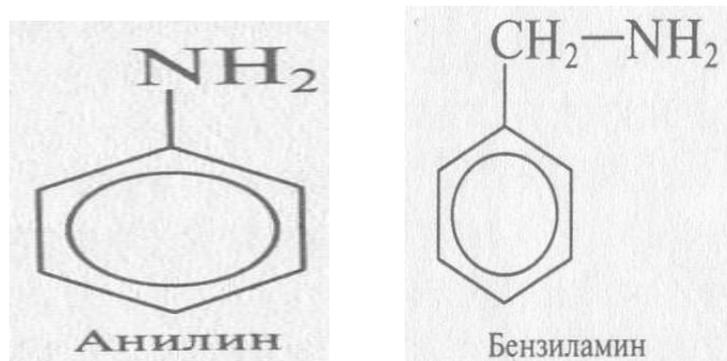


Ароматические амины

Ароматические амины

-это соединения, образующиеся при замещении атома водорода в молекуле аммиака на ароматические радикалы. Они подразделяются:

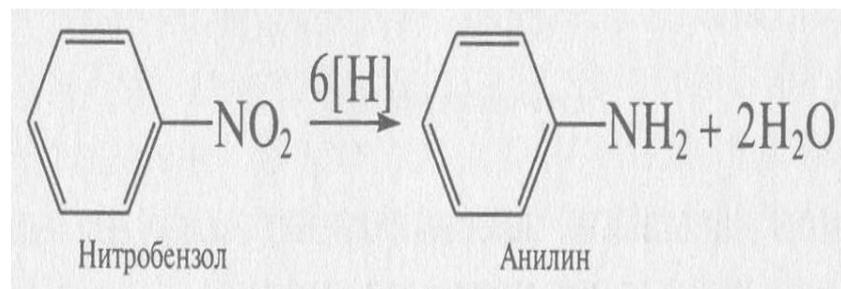
1. Ароматические амины, в которых $-\text{NH}_2$ группа непосредственно связана с аром. кольцом.
2. Амины с аминогруппой в боковой цепи.
3. Амины имеющие в составе жирные радикалы.
4. Ароматические амины могут быть первичными, вторичными и третичными.



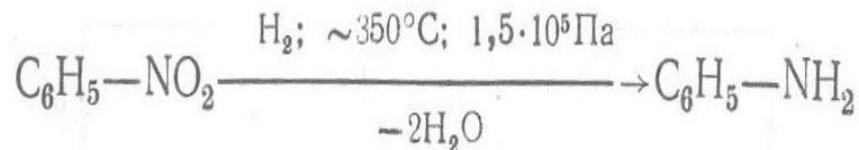
Получение ароматических аминов

1. Восстановление аром.
нитросоединений.

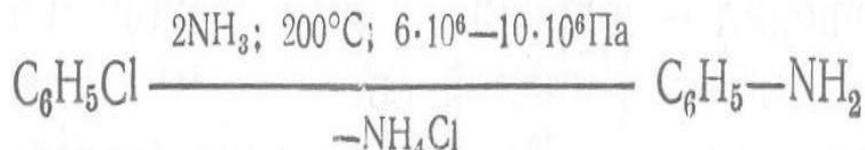
а) Химическое
восстановление
атомарным
водородом.



б) Каталитическое
гидрирование.



2. Из
галогенопроизводных



Получение вторичных и третичных аминов

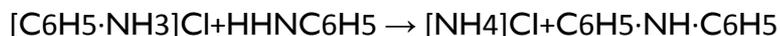
Ar_2NH – чисто ароматические вторичные амины

$(\text{Ar})_3\text{N}$ – чисто ароматические третичные амины

$\text{Ar} - \text{NH} - \text{Alk}$ – жирно – ароматические вторичные амины

$(\text{Ar})_2 - \text{N} - \text{Alk}$ – или $\text{Ar} - \text{N}(\text{Alk})_2$ – жирно - ароматические третичные амины.

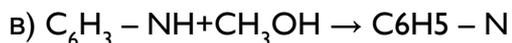
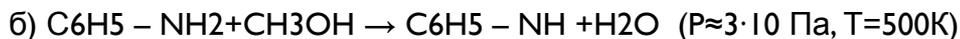
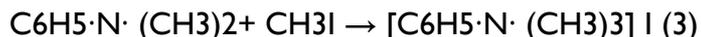
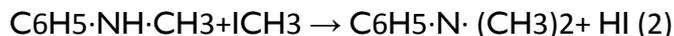
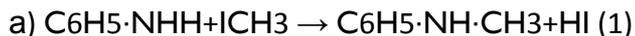
Вторичные чисто ароматические амины, например дифениламин $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, обыкновенно получают нагреванием анилинов с их хлористоводородными солями:



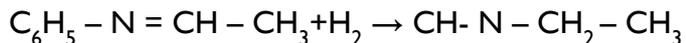
Третичные амины этого ряда, например трифениламина $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$, легко получить при действии йод – или бромбензола на дифениламин в присутствии сухого поташа и небольшого количества меди в порошке:



Смешанные жирно – ароматические амины можно получить из анилина и его гомологов при нагревании с галогенными алкилами или спиртами совершенно так же, как и в жирном ряду:



диметилфенил Гидрирование азолитинов



► N – этиланилин

Физические свойства

Ароматические амины – жидкости или твердые вещества со специфическим неприятным запахом. Это полярные соединения, способные образовывать водородные связи (исключение составляют третичные амины). Однако наличие ароматических колец препятствует их растворению в воде: низшие ароматические амины плохо растворимы, накопление алкильных и фенильных радикалов делает эти соединения нерастворимыми в воде. В менее полярных растворителях (спирты, эфиры и др.) ароматические амины растворяются хорошо.

Ароматические амины очень легко окисляются кислородом воздуха и поэтому, являясь в чистом виде бесцветным веществом, часто окрашены продуктами окисления.

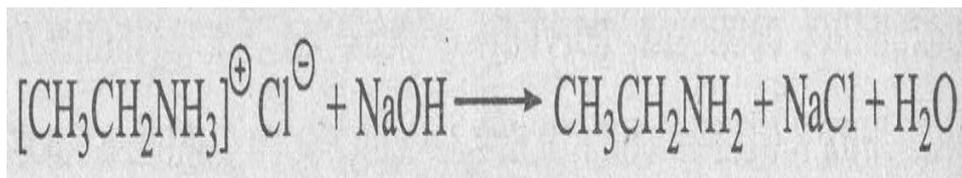
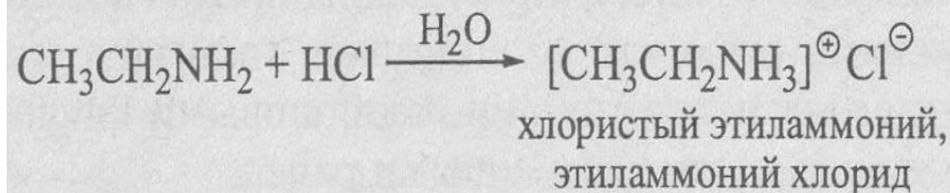


Химические свойства

Основность аминов

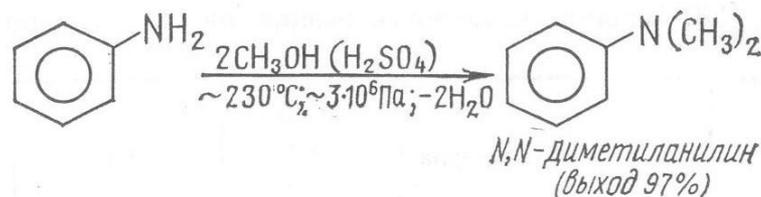
Подобно аммиаку, амины реагируют с кислотами, проявляя основные свойства.

Соли аммония (кроме четвертичных) при взаимодействии с основаниями более сильными, чем соответствующие им амины (например, NaOH), выделяют амины:



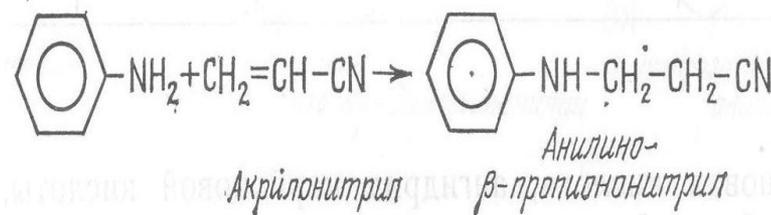
Алкилирование (реакция Гофмана)

Получение алкильных производных аминов замещением водородных атомов аминогруппы алкильными остатками. Наиболее важным производным является N,N -диметиланилин (жидкость с темп. кип. 192,5°C), используемый в качестве высококипящего растворителя и промежуточного продукта при синтезе красителей. Он синтезируется метилированием анилина спиртом под давлением.



Разработаны специальные методы отделения N,N -диметиланилина от примесей анилина и монометиланилина.

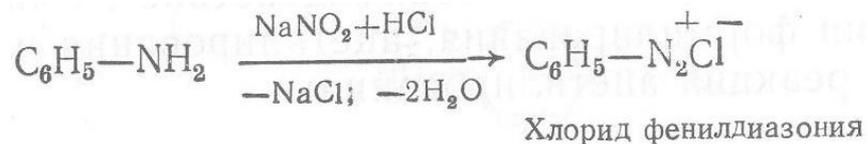
Амины легко реагируют с соединениями, содержащими активные двойные связи (нитроэтиленом, акриловой кислотой, нитрилом акриловой кислоты), образуя арилалкиламины, содержащие самые различные функциональные группы в алкильном остатке.



Взаимодействие аминов с азотной кислотой

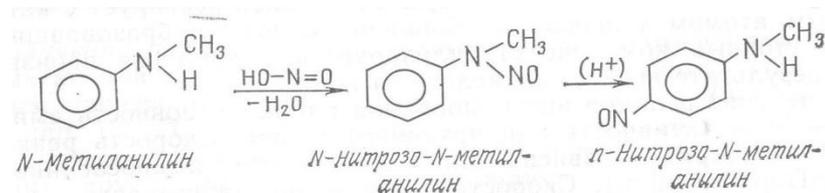
Азотистая кислота не существует в свободном виде. Она образуется при взаимодействии водных растворов нитрита натрия (реже калия) с разбавленными минеральными кислотами. Кроме нее, в растворе возникает ион нитрозония ($\text{N} = \text{O}$), нитрозаидия ($(\text{H}_2\text{O}^+ - \text{NO})$), оксид азотистой кислоты ($\text{O}_2\text{N} - \text{NO}$), а также, если реакция проводится в среде галогеноводородной кислоты, галогенонитрозил ($\text{NO} - \text{Гал}$). Все эти частицы находятся в равновесии и способны реагировать с ароматическими аминами.

Первичные амины при действии азотистой кислоты в результате реакции диазотирования образуют диазосоединения:

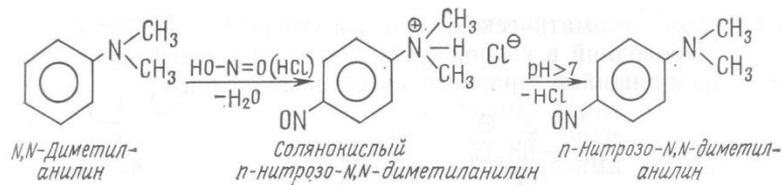


Взаимодействие аминов с азотной кислотой

Вторичные амины в результате замещения нитрогруппой атома водорода аминогруппы образуют N-нитрозосоединения. Так, например, N-метиланилин превращается в N-нитрозо-N-метиланилин, изомеризующийся при нагревании со спиртовым раствором соляной кислоты в *p*-нитрозо-N-метиланилин (перегруппировка Фишера — Хеппа):

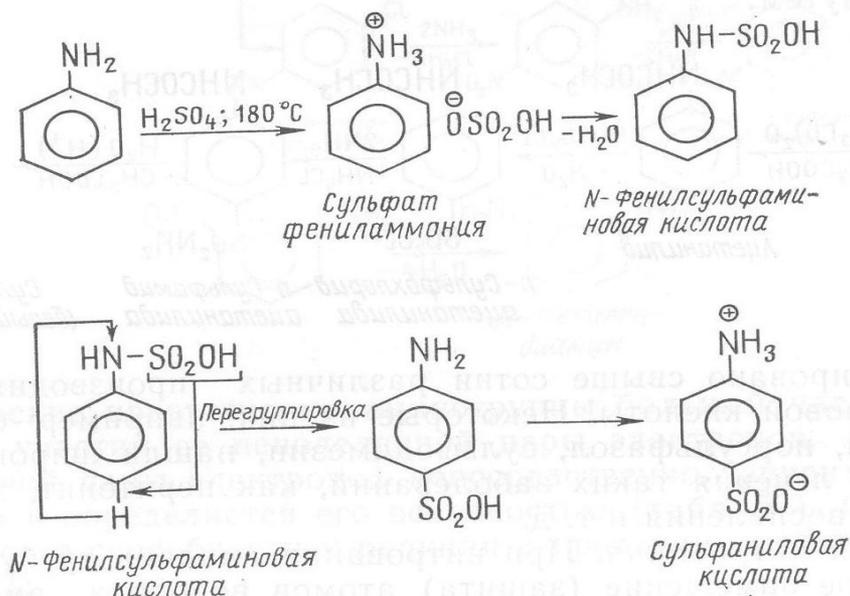


Третичные амины при взаимодействии с нитрозирующими реагентами образуют нитрозосоединения. Причем нитрогруппа вступает в ароматическое кольцо в пара-положение к третичной аминогруппе. Так, *N,N*-диметиланилин превращается в *p*-нитрозо-*N,N*-диметиланилин, солянокислая соль которого оранжевого цвета, а свободное основание интенсивно-зеленое. Введение нитрогруппы в молекулу органического соединения носит название реакции нитрозирования:



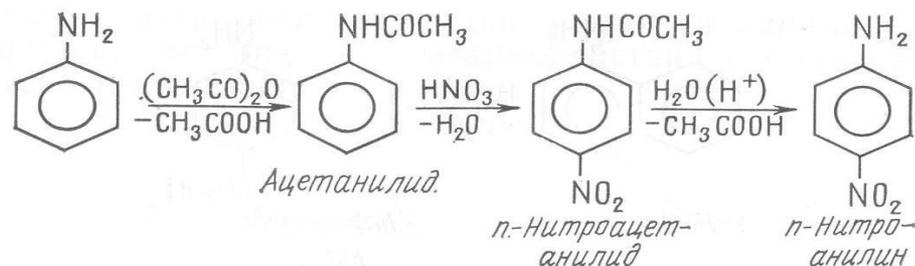
Сульфирование

Течение реакции сульфирования зависит от молекулярных соотношений амина и серной кислоты и ее концентрации. Сульфирование анилина избытком разбавленной серной кислоты приводит к образованию смеси о- и п-анилинсульфокислот. При сульфировании эквимолекулярным количеством концентрированной серной кислоты образуется сульфат фениламмония, который при нагревании сначала превращается в фенилсульфаминовую кислоту, а затем перегруппировывается в п-анилинсульфокилоту — сульфаниловую кислоту (так называемая сульфаниловая перегруппировка), существующую в виде диполярного иона. В промышленности эта реакция носит название реакции «запекания»:

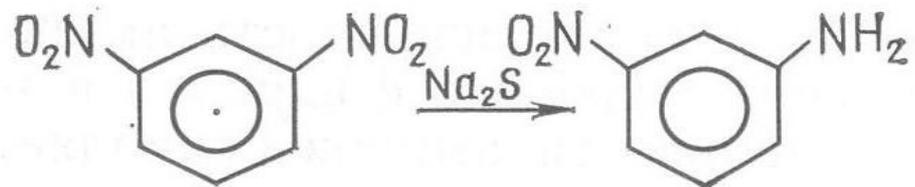


Нитрование

При нитровании анилина требуется предварительное замещение (защита) атомов водорода аминогруппы каким-либо остатком, например легко омыляющимся ацильным остатком; это предохранит анилин от окисляющего действия азотной кислоты:



p-Нитроанилин — важный промежуточный продукт при синтезе азокрасителей м-Нитроанилин получают частичным восстановлением сульфидом натрия м-динитробензола:



Спасибо за внимание

