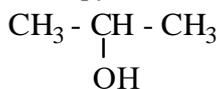
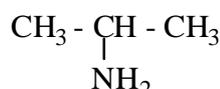


I. Специфика азотсодержащих соединений

1) Для аминов понятие «первичный», «вторичный» и «третичный» связано с количеством атомов водорода в молекуле NH_3 , замещенных на радикалы, а не с видом атома углерода, с которым соединена аминогруппа:

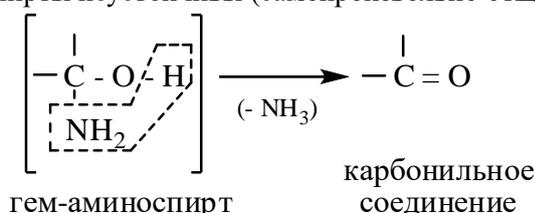


Спирт - вторичный

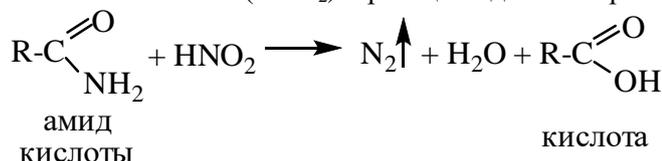


Амин - первичный

2) Геминальные аминоспирты неустойчивы (самопроизвольно отщепляется аммиак):



3) Первичная аминогруппа ($-\text{NH}_2$) в аминах и амидах карбоновых кислот заменяется на оксигруппу действием азотистой кислоты (HNO_2) – реакцией дезаминирования:



(Примечание: HNO_2 – неустойчивое соединение; получается в момент дезаминирования по реакции $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}_{\text{aq}} = \text{HNO}_2$.)

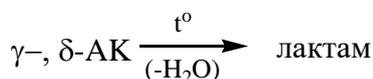
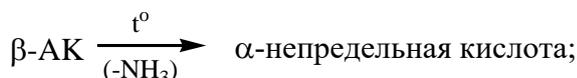
4) Для бензольного кольца:

(а) NH_2 -группа – ориентант I рода (*орто*-, *пара*-);

(б) группы $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$ – ориентанты II рода (*мета*-)

5) Повышенная подвижность α -водорода в нитросоединениях, нитрилах и амидах карбоновых кислот обуславливает возможность реакций конденсации этих соединений с оксосоединениями по типу альдольно-кетоновой конденсации (см. «Курс лекций, ч. 2», с. 44–45 и с. 69).

6) Различное отношение к нагреву аминокислот (АК) различного химического строения:



(см. Курс лекций, ч. 4», с. 10–11).

7) Окислительное расщепление α -аминокислот для установления их химического строения идентификацией альдегида, образовавшегося при одновременном дезаминировании и декарбоксилировании (см. «Курс лекций, ч. 4», с. 13).

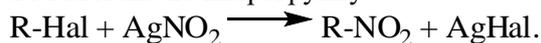
II. Способы получения азотсодержащих соединений различных классов (в т.ч. именные реакции)

1) Получение нитросоединений:

(а) нитрованием (по М.И. Коновалову)



(б) замещением подвижного галогена на нитрогруппу:



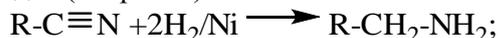
2) Получение аминов

(а) восстановлением нитросоединений (по Н.Н. Зинину для ароматических и по А. Бешану для алифатических):

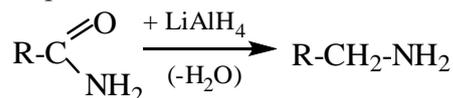


Восстановители – H_2S или $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

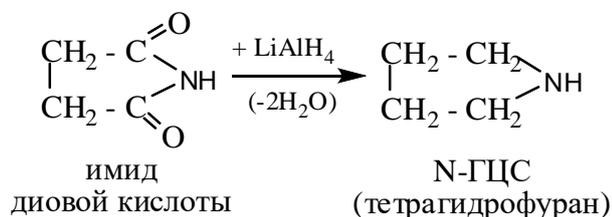
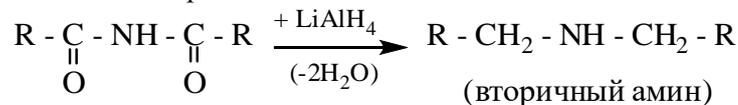
(б) восстановлением цианидов (нитрилов) кислот:



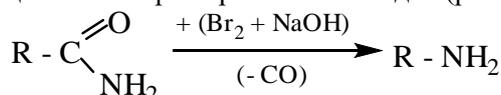
(в) восстановлением амидов карбоновых кислот:



(г) восстановлением имидов карбоновых кислот:

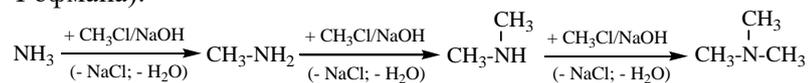


(д) щелочным бромированием амидов (расщепление А. Гофмана):

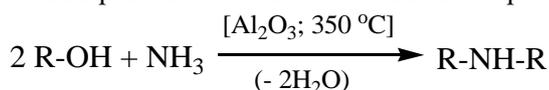


(углеродная цепь укорачивается на 1 атом С)

(е) алкилированием аммиака и аминов алкилгалогенидами в щелочной среде (реакция А. Гофмана):



(ж) алкилированием аммиака и аминов спиртами:



(так получают низшие амины $\text{C}_2\text{-C}_4$)

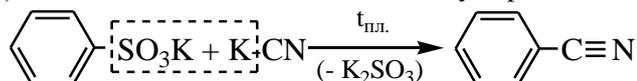
3) Получение нитрилов карбоновых кислот

(а) Цианированием алкилгалогенидов:

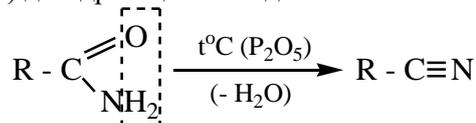


(для соединений с подвижным галогеном)

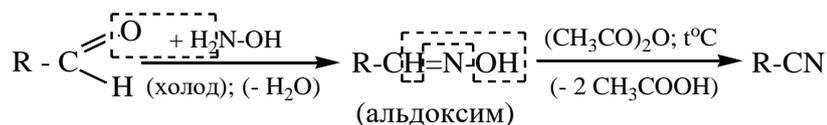
(б) сплавлением с KCN солей бензолсульфокислот:



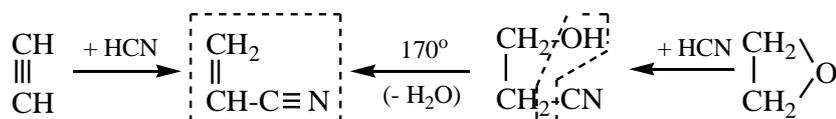
(в) дегидратацией амидов кислот:



(г) дегидратацией альдоксимов:

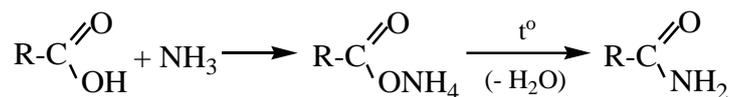


(д) гидроцианированием ацетилена или окиси этилена:

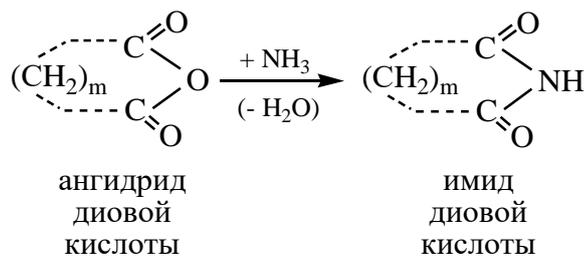
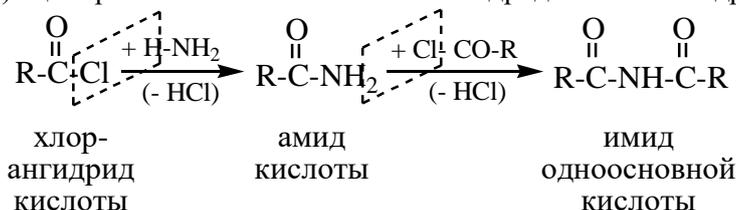


4) Получение амидов и имидов карбоновых кислот

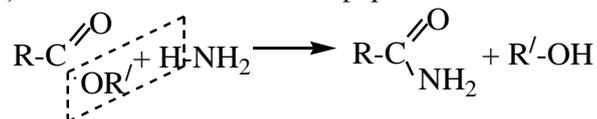
(а) дегидратацией аммонийных солей при нагреве:



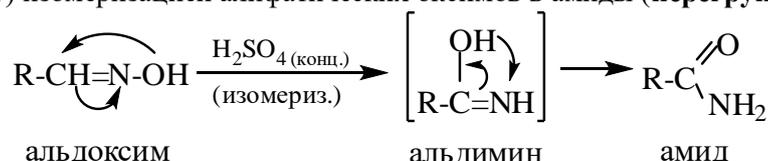
(б) ацилированием аммиака галогенангидридами или ангидридами карбоновых кислот:



(в) аммонолизом сложных эфиров:

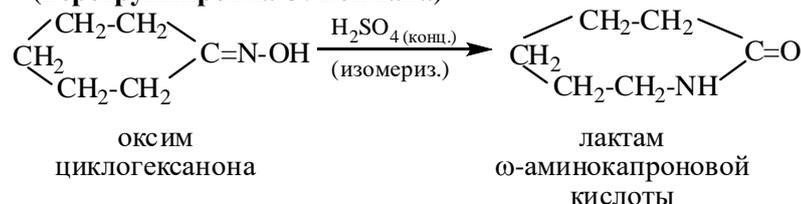


(г) изомеризацией алифатических оксимов в амиды (**перегруппировка Э. Бекмана**):



(сравнить с 3 (г) – дегидратацией альдоксима уксусным ангидридом)

(д) изомеризацией оксимов циклических кетонов в циклические амиды – **лактамы** (**перегруппировка Э. Бекмана**):



(реакция используется при получении капролактама из фенола – после предварительного восстановления фенола до циклогексанона)

5) Получение аминокислот

(а) **любых аминокислот** – аминированием галогензамещенных карбоновых кислот:

