كيمياء عضوية

Preparation of Amines: تحضير الأمينات

1- Reduction of Nitro compound: اختزال مركبات النيترو

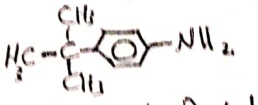
Nitro group can easily be reduced to primary amines either by catalytic hydrogenation or with a combination of finely divided metal powder and mineral acid.

$$\begin{matrix} Ar-NO_2 \\ \text{or} \\ R-NO_2 \end{matrix} \xrightarrow[\text{or active metal like Fe, Sn, Zn/H}^+]{H_2/\text{metal catalyst like Ni, Pd or Pt}} \begin{matrix} Ar-NH_2 \\ \text{or} \\ R-NH_2 \end{matrix}$$

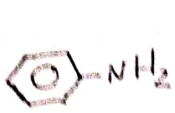
Examples:

p-tert-Butylnitrobenzene

$\xrightarrow[C_2H_5OH]{H_2/Pt}$

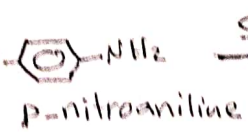


p-tert-Butylaniline



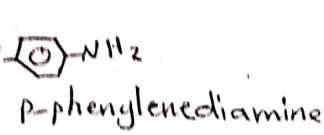
Aniline

$\xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3}$



p-nitroaniline

$\xrightarrow[\text{heat}]{Sn/HCl}$



p-phenylenediamine

2- Alkylation of ammonia (Reaction of alkyl or aryl halides with ammonia or amines):

هذا التفاعل الذي يتم بين الأمونيا او الأمينات مع هاليدات الألكيل يدعى بتفاعل هوفمن (Hofmann Reaction) او يدعى بـ Hofmann ammonolysis. ففي حالة استعمال وفرة من الأمونيا يكون الناتج الرئيسي امين اولي 1° كيميائيا قليلة بسبب ضئيلة جدا من الأمينات الثانوية والثالثية.

$$\underset{\text{excess}}{NH_3} + R-X \longrightarrow R-\overset{\oplus}{N}H_3 \cdot X^{\ominus} \xrightarrow{NH_3} RNH_2 \quad \text{amine } 1^\circ$$

$$R-\overset{\oplus}{N}H_3 \cdot X^{\ominus} \xrightarrow{\text{or } OH^-} RNH_2 \quad \text{amine } 1^\circ$$

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

(Nucleophilic Substitution Reaction) نوع التفاعل هنا هو تفاعل استبدال نيوكليوفيلي

1. NH_3 + CH_3CH_2Br ⟶ $CH_3CH_2-\overset{\oplus}{N}H_3\ Br^{\ominus}$

Ammonia (excess) — ethyl bromide

2. $CH_3CH_2-\overset{H}{\underset{H}{N}}-H$ + NH_3 ⟶ $CH_3CH_2NH_2$ + $\overset{\oplus}{N}H_4$

ethylamine

* اما في حالة استعمال وفرة من هاليد الالكيل:

* If alkyl halide, primary amines formed furthers reacts with alkyl halide to form secondary, tertiary and finally quaternary ammonium salt.

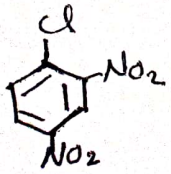
$R-X$ (excess) + NH_3 ⟶ $R\overset{\oplus}{N}H_3X^{\ominus}$ $\xrightarrow{\ominus OH}$ RNH_2 (1° amine) $\xrightarrow[\ominus OH]{R-X}$ R_2NH (2° amine) $\xrightarrow[\ominus OH]{R-X}$ R_3N (3° amine) $\xrightarrow{R-X}$ $R_4\overset{\oplus}{N}X^{\ominus}$

quaternary ammonium salt

مع الاوكسيجين الرباعي

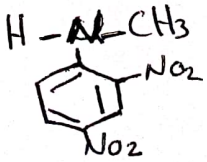
Examples:

C_2H_5-Br (Ethyl bromide) + NH_3 $\xrightarrow[-HBr]{C_2H_5OH,\Delta}$ $C_2H_5-NH_2$ (Ethylamine (1°)) $\xrightarrow[-HBr]{C_2H_5-Br}$ $C_2H_5-NH-C_2H_5$ (Diethylamine (2°)) $\xrightarrow[-HBr]{C_2H_5-Br}$ $(C_2H_5)_3N$ (Triethylamine (3°)) $\xrightarrow{C_2H_5-Br}$ $(C_2H_5)_4\overset{\oplus}{N}\ Br^{\ominus}$ (Tetraethylammonium bromide)



2/4-dinitrochlorobenzene

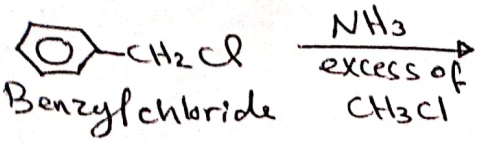
CH_3NH_2



N-methyl-2/4-dinitroaniline

-3-

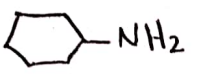
Homework



Benzylchloride

3- Reductive amination : طريقة الاختزال الامينى

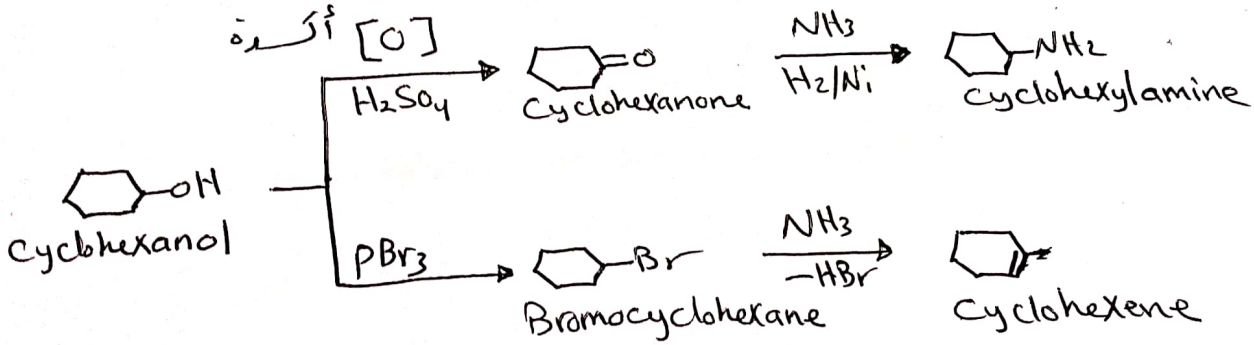
ان هذه الطريقة تستخدم وعلى نطاق واسع فى تحضير الامينات من الكيتونات والالدهيدات الاليفاتية والاروماتية ، كما تستعمل فى تحضير الامينات الثانوية حاوية مجموعة الكيلية ثنائية



Cyclohexylamine مثل Sec. alkyl group

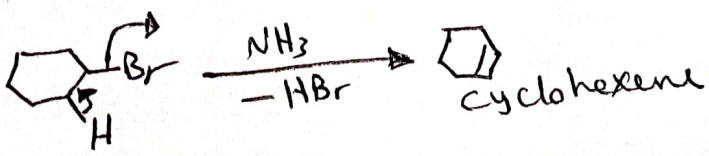
اذ ان السايكلوهكسيل امين يُحضر من السايكلوهكسانون Cyclohexanone بالاختزال الامينى ولا يمكن تحضيره من هاليد السايكلوهكسيل Cyclohexyl halide (طريقة هوفمان ـ تفاعل هوفمان) لماذا؟

ج/ لان الناتج سيكون الـ Cyclohexene وحسب المعادلات الآتية :



س/ لماذا يُحضر الـ Cyclohexylamine بطريقة الاختزال الامينى ، لا يُحضر بطريقة هوفمان ؟

ج/ لميل مثل هكذا هاليدات الكيل (هاليد الاكيل الثنائية Sec. alkyl halide) للحذف حيث تحذف منها جزيئة الـ HX



الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

4- Reductive of Nitriles — اختزال مركبات النتريل

طريقة مهمة لتحضير امينات الكيلية اولية وذلك من مفاعلة مركبات النتريل (Nitrile compounds) مع الهيدروجين بوجود عوامل مساعدة مثل Raney Nickel او التفاعل يتضمن إضافة جزيئين من الهيدروجين الاجرة الثلاثية لتكوين امين اولي :

$$R CH_2OH + PX_3 \longrightarrow R CH_2Br \xrightarrow{NaCN} R CH_2CN$$

($PX_3 = PBr_3, PI_3$)

$$R CH_2CN \xrightarrow[140\,^\circ C]{H_2/Ni} R CH_2CH_2NH_2$$

$$R-C\equiv N \xrightarrow[140^\circ C]{Reduction\ [H]} R CH_2NH_2$$

Primary amine (1°)

$$CH_3-C\equiv N \xrightarrow[\Delta]{2H_2/Ni} CH_3CH_2-NH_2$$

Acetonitrile — Ethylamine

Homework-1

Prepare propyl amine from Ethanol?

ملاحظة : في هذه الطريقة لتحضير الامينات نلاحظ انه يحدث زيادة بعدد ذرات الكاربون للامين الاولي المحضر بذرة كاربون واحدة عن الكحول المستعمل في التحضير.

Homework-2

Prepare butan-1-amine from propanol?

5- Hofmann Rearrangement (Hofmann degradation of amides) — ترتيب هوفمان (تحطم او تكسر الاميدات لهوفمان)

* عند مفاعلة الاميدات الاولية primary amides مع البروم او الكلور بوجود قاعدة قوية مثل NaOH او KOH ينتج الامين الاولي . ان الامين الناتج بهذه الطريقة يقل بذرة كاربون واحدة عن الاميد المستعمل .

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

$RCONH_2$ or $ArCONH_2$ $\xrightarrow{OX^-}$ RNH_2 or $ArNH_2$

$X = Cl_2, Br_2$

Br or Cl $= X \leftarrow OX^-$

المعادلة العامة للتفاعل:

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2 + Br_2 + 4\,NaOH \xrightarrow{H_2O} RNH_2 + 2NaBr + Na_2CO_3 + 2H_2$$

($Br_2 + 4\,NaOH$ = NaOBr هايبروبرومايت الصوديوم)

The Mechanism

1- $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\ddot{N}H-H$ (:ÖH) $\rightleftharpoons$ $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\ddot{N}^{\ominus}-H$ + H_2O ($Br-Br$) $\rightarrow$ $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\ddot{N}(H)-Br$ + $Br^{\ominus}$

(N-bromo amide)

* الخطوتين أعلاه تنتج الـ N-bromination of the amide

2- $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\ddot{N}(H)-Br$ $\rightleftharpoons$ $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\ddot{N}^{\ominus}-Br$ ($\ddot{O}H^{\ominus}$) $\rightarrow$ $R-\ddot{N}=C=\ddot{O}$

(N-bromoamide anion) — Isocyanate

* يحدث ارتحال (هجرة مجموعة الألكيل من ذرة الكربون الى ذرة النتروجين الناقصة للكترون)

Migration to electron deficient nitrogen

3- $R-\ddot{N}=C=O$ $\xrightarrow[\text{Hydrolysis}]{H_2O}$ $R-NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ (Carbamic acid) $\xrightarrow{\ddot{O}H^{\ominus}}$ $RNH_2 + HCO_3^-$

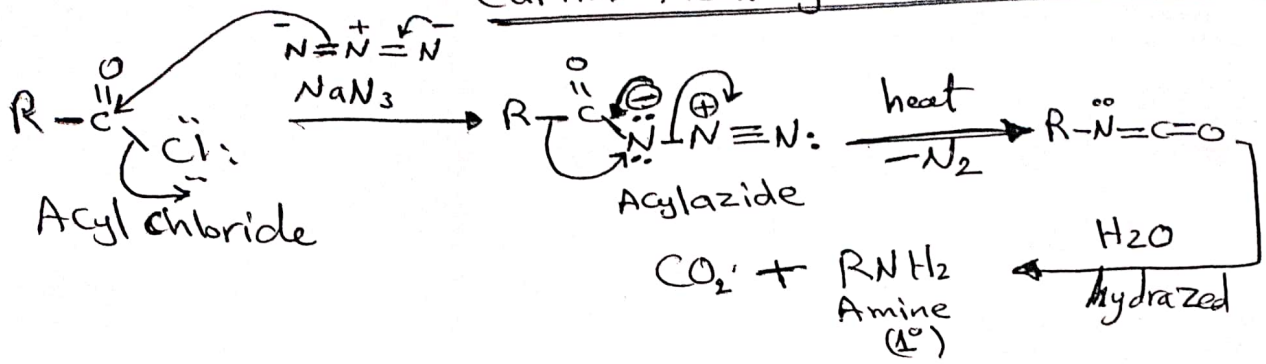
Amine (1°)

* هناك تفاعلان مشابهة لترتب هوفمان من حيث ميكانيكية التفاعل والناتج النهائي.

كما في حالة تفاعل كلوريدات الحوامض العضوية مع أزيد الصوديوم Sodium azide لتكوين الأمينات الأولية ويدعى هذا التفاعل بتفاعل كيرتيس (Curtius Reaction)

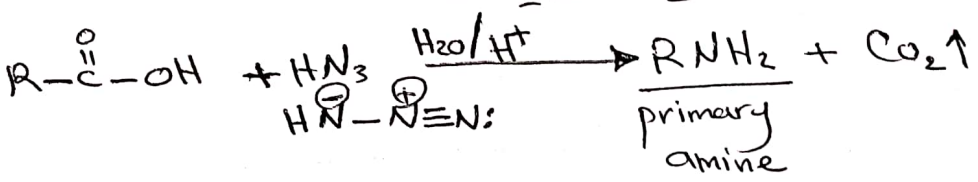
الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

Curtius Rearrangement إعادة ترتيب كيرتيس

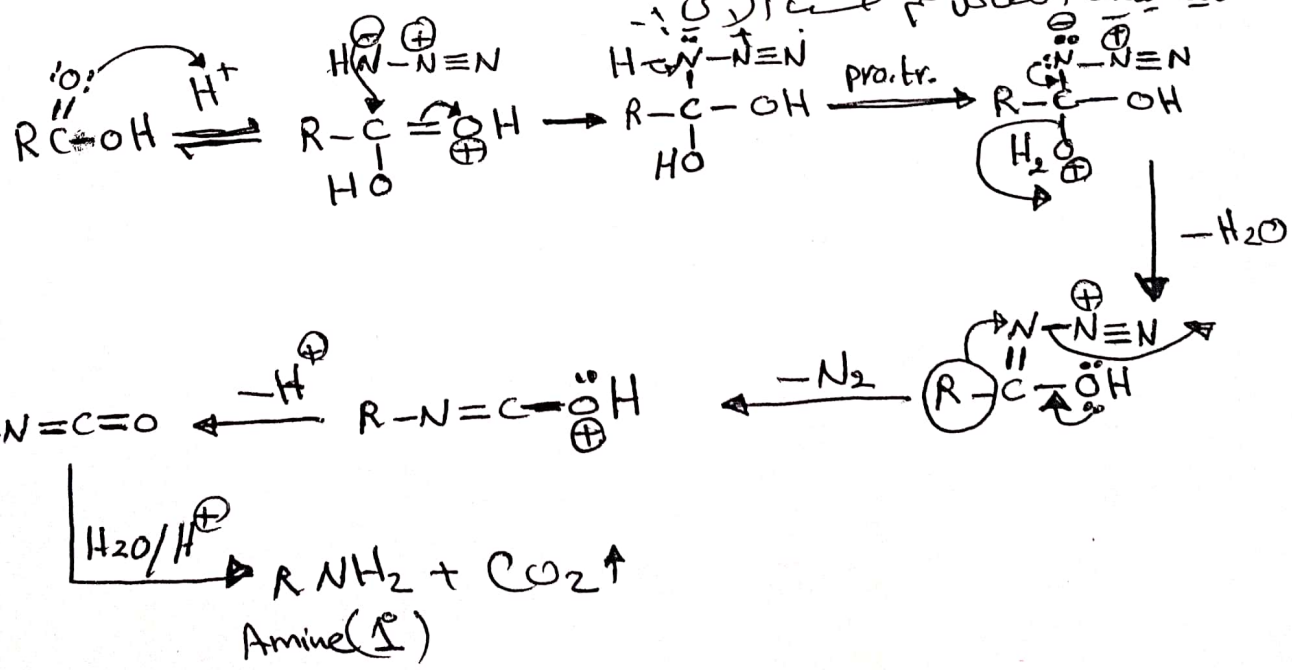


Schmidt Reaction

* في هذا التفاعل تتفاعل الحوامض العضوية RCOOH مع حامض الهيدرازويك Hydrazoic acid HN_3 بوجود حامض الكبريتيك المركز ليعطي الأزوسيانيت الذي يتحلل مائياً معطياً الأمين الأولي.



ميكانيكية التفاعل تتم حسب الآتي:



الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner