

Δ. Ν. ΝΙΚΟΛΑΪΔΗ

ΚΑΘΗΓΗΤΗ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ Α.Π.Θ.

ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

ΜΕΡΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟ



ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΖΗΤΗ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η "Οργανική Χημεία" εκδόθηκε σε δύο χωριστούς τόμους, σαν ΠΡΩΤΟ και ΔΕΥΤΕΡΟ ΜΕΡΟΣ για διδακτικούς λόγους, προκειμένου να προσαρμοσθεί καλύτερα στη διδασκαλία του αντίστοιχου μαθήματος σε δύο χωριστά Πανεπιστημιακά εξάμηνα.

Στο ΔΕΥΤΕΡΟ ΜΕΡΟΣ συνεχίζεται η μελέτη των υπολοίπων βασικών τάξεων ενώσεων, που έχουν επιλεγεί για την όσο το δυνατόν πληρέστερη διδασκαλία της Οργανικής Χημείας σε προπτυχιακό Πανεπιστημιακό επίπεδο. Ολοκληρώνεται η μελέτη των ακύκλων ενώσεων (Αζωτούχες, Θειούχες, Οργανοπυριτικές), εξετάζεται ο "αρωματικός χαρακτήρας" και οι κύριες τάξεις αρωματικών ενώσεων (Υδρογονάνθρακες, Αλογονούχες, Οξυγονούχες, Θειούχες, Αζωτούχες Ενώσεις) και δίνονται σχετικά περιορισμένα στοιχεία από τη χημεία των Ετεροκυκλικών Ενώσεων (απλά, επιλεγμένα Οξυγονούχα, Θειούχα, Αζωτούχα ετεροκυκλικά συστήματα, μονοκυκλικά και δικυκλικά). Τέλος, μελετώνται και διάφορες τάξεις φυσικών προϊόντων με βιολογικό και πρακτικό ενδιαφέρον, όπως τα Λιπίδια, τα Αμινοξέα, τα Πεπτίδια, οι Πρωτεΐνες, τα Σάκχαρα και οι Ισοπρενοειδείς ενώσεις και αναφέρονται στοιχεία από τη χημεία των Συνθετικών Πολυμερών.

Δίνεται έμφαση στην ονοματολογία των διαφόρων τάξεων ενώσεων και των ομάδων που τις χαρακτηρίζουν, στην κριτική προσέγγιση των ιδιοτήτων και των μεθόδων παρασκευής τους, και τονίζονται οι φασματοσκοπικές ιδιότητες που συμβάλλουν στο χαρακτηρισμό και την αναγνώρισή τους. Επισημαίνονται οι σχέσεις μεταξύ των διαφόρων τάξεων ενώσεων και με επιλεγμένες ασκήσεις, που συνοδεύονται από λύσεις – απαντήσεις και κριτική, επιδιώκεται η βαθύτερη κατανόηση της ύλης των διαφόρων Κεφαλαίων, ώστε να είναι δυνατή και η πρόβλεψη ιδιοτήτων αγνώστων ενώσεων, που δεν περιλαμβάνονται στην ύλη του βιβλίου.

Στα ευρετήρια γίνεται συστηματική καταγραφή και αναφορά ενώσεων, όρων και εννοιών, όπου και όσες φορές αναφέρονται, ώστε με τη χρησιμοποίησή τους να γίνεται εφικτή η εύκολη και πλήρης σχετική ενημέρωση των ενδιαφερομένων.

Στην περιορισμένη έκταση και την επιλογή της ύλης του βιβλίου αυτού, είναι φυσικό να υπάρχουν παραλήψεις. Κάθε υπόδειξη σχετική με παραλήψεις αλλά και λάθη, ή με τη διάρθρωση της ύλης, θα είναι ευπρόσδεκτη.

Θεσσαλονίκη 1990

Δ. Ν. ΝΙΚΟΛΑΪΔΗΣ

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	3
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	7
ΚΕΦ. 1. ΑΖΩΤΟΥΧΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ.....	9-29
1.1. Αμίνες 9. 1.2. Νιτροενώσεις 19. 1.3. Νιτρωδοενώσεις 21. 1.4. Διαζωενώσεις 21. 1.5. Αζίδια 23. 1.6. Οξίμες 23. 1.7. Παράγωγα της υδραζίνης 26. Ασκήσεις 27. Απαντήσεις ασκήσεων 28.	
ΚΕΦ. 2. ΘΕΙΟΥΧΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ.....	30-37
Γενικά, ονοματολογία 30. 2.1. Μερκαπτάνες ή θειόλες και παράγωγά τους 30. 2.2. Θειαιθέρες και παράγωγά τους 33. Ασκήσεις 35. Απαντήσεις ασκήσεων 36.	
ΚΕΦ. 3 ΟΡΓΑΝΟΠΥΡΙΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ.....	38-40
ΚΕΦ. 4 ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ, ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΑΣ.....	41-72
4.1. Γενικά περί αρωματικότητας 41. 4.2. Αρωματική υποκατάσταση. Γενικά 45. 4.3. Ηλεκτρονιόφιλη αρωματική υποκατάσταση 46. 4.3.1. Μηχανισμός 46. 4.3.2. Προσανατολισμός, δραστικότητα 48. 4.3.3. Νίτρωση 56. 4.3.4. Αλογόνωση 57. 4.3.5. Σουλφονίωση 59. 4.3.6. Αλκυλίωση 59. 4.3.7. Ακυλίωση 62. 4.3.8. Άλλες ηλεκτρονιόφιλες αρωματικές υποκαταστάσεις 63. 4.4. Πυρηνόφιλη αρωματική υποκατάσταση 65. 4.5. Αντιδράσεις αναγωγής και οξειδωσης αρωματικών δακτυλίων 67. 4.5.1. Αναγωγή 67. 4.5.2. Οξειδωση 68. Ασκήσεις 70. Απαντήσεις ασκήσεων 71.	
ΚΕΦ. 5 ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ.....	73-78
Ασκήσεις 76. Απαντήσεις ασκήσεων 77.	
ΚΕΦ. 6 ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ.....	79-92
6.1. Παρασκευές 79. 6.2. Ιδιότητες 81. 6.3. Διάφορα μέλη 84. 6.4. Αννουλένια 89. Ασκήσεις 90. Απαντήσεις ασκήσεων 91.	
ΚΕΦ. 7 ΑΛΟΓΟΝΟΥΧΕΣ ΑΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ.....	93-99
7.1. Μηχανισμός αλογόνωσης 93. 7.2. Ενδιαφέροντα μέλη 96. Ασκήσεις 98. Απαντήσεις ασκήσεων 98.	
ΚΕΦ. 8 ΟΞΥΓΟΝΟΥΧΕΣ ΑΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ.....	100-125
8.1. Γενικά 100. 8.2. Φαινόλες 100. 8.3. Κινόνες 108. 8.4. Φαινολαιθέρες 110. 8.5. Αρυλαλδεΐδες 113. 8.6. Αρωματικές κετόνες 116. 8.7. Αρωματικά οξέα 118. 8.8. Φαινολοξέα 122. Ασκήσεις 123. Απαντήσεις ασκήσεων 124.	

ΚΕΦ. 9	ΘΕΙΟΥΧΕΣ ΑΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ.....	126–130
	9.1. Αρυλοσουλφονικά οξέα και παράγωγα 126. Ασκήσεις 129. Απαντήσεις ασκήσεων 129.	
ΚΕΦ. 10	ΑΖΩΤΟΥΧΕΣ ΑΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ.....	131–147
	10.1. Νιτροενώσεις 131. 10.2. Νιτρωδοενώσεις 133. 10.3. Αμινοενώσεις 134. 10.4. Διαζωνιακά άλατα 139. 10.5. Αζωενώσεις 143. 10.6. Υδραζωενώσεις 145. Ασκήσεις 146. Απαντήσεις ασκήσεων 146.	
ΚΕΦ. 11	ΕΤΕΡΟΚΥΚΛΙΚΕΣ ΑΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ.....	148–159
	11.1. Γενικά 148. 11.2. Πενταμελείς ετεροκυκλικές ενώσεις 148. 11.3. Εξαμελείς ετεροκυκλικές ενώσεις 153. 11.4. Συμπυκνωμένοι ετεροκυκλικοί δακτύλιοι 157. 11.5. Νουκλεινικά οξέα 157.	
ΚΕΦ. 12	ΛΙΠΙΔΙΑ.....	160–163
ΚΕΦ. 13	ΑΜΙΝΟΞΕΑ, ΠΕΠΤΙΔΙΑ, ΠΡΩΤΕΪΝΕΣ.....	164–175
	13.1. Αμινοξέα 164. 13.2. Πεπτίδια 169. 13.3. Πρωτεΐνες 173. 13.4. Ένζυμα 174.	
ΚΕΦ. 14	ΣΑΚΧΑΡΑ ή ΥΔΑΤΑΝΘΡΑΚΕΣ	
	14.1. Γενικά 176. 14.2. Μονοσακχαρίτες 176. Παρασκευές, μετατροπές μονοσακχαριτών 180. 14.3. Δισακχαρίτες 185. 14.4. Πολυσακχαρίτες 187. 14.5. Συνθετικά πολυμερή 189.	
ΚΕΦ. 15	ΙΣΟΠΡΕΝΟΕΙΔΕΙΣ ΕΝΩΣΕΙΣ.....	191–195
	15.1. Γενικά 191. 15.2. Τερπενοειδείς υδρογονάνθρακες 191. 15.3. Οξυγονούχες ισοπρενοειδείς ενώσεις 192. 15.4. Καροτενοειδή 193. 15.5. Στεροειδή 194.	
	ΓΕΝΙΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ.....	196–201
	Ασκήσεις 196. Απαντήσεις 197.	
	ΣΥΜΒΟΛΑ.....	203
	ΕΥΡΕΤΗΡΙΑ.....	205
	Ευρετήριο συγγραφέων 207. Ευρετήριο Χημικών όρων 209. Ευρετήριο ξένων όρων και συντομογραφιών 221.	

1

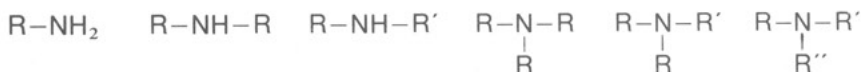
ΑΖΩΤΟΥΧΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

Στο κεφάλαιο αυτό θα εξετασθούν συστηματικά οι διάφορες αζωτούχες ενώσεις, εκτός των αρωματικών και των ετεροκυκλικών. Οι σπουδαιότερες αζωτούχες ενώσεις είναι οι αμίνες και τα παράγωγά τους, οι νιτροενώσεις, τα αζωτούχα παράγωγα των καρβονυλικών ενώσεων (οξίμες, υδραζόνες κλπ.), οι διαζωενώσεις, τα αζίδια, καθώς και τα αμίδια και νιτρίλια, που ήδη έχουν εξετασθεί στα παράγωγα των καρβοξυλικών οξέων.

Σε ιδιαίτερο κεφάλαιο θα εξετασθούν τα αμινοξέα και οι πρωτεΐνες, που παρουσιάζουν ειδικό ενδιαφέρον.

1.1. Αμίνες

Αμίνες ονομάζονται τα αλκυλιωμένα παράγωγα της αμμωνίας:



Πρωτοταγής : Δευτεροταγείς αμίνες
αμίνη

Τριτοταγείς αμίνες


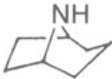
Τα παράγωγα του τύπου $\text{R}_4\text{N}^+ \text{X}^-$ χαρακτηρίζονται σαν τεταρτοταγή αμμωνιοπαράγωγα και ειδικότερα όταν $\text{X}^- = \text{HO}^-$, σαν τεταρτοταγείς αμμωνιοβάσεις. Διαμίνες, τριαμίνες κλπ. χαρακτηρίζονται οι ενώσεις με δύο τρεις κλπ. αμινικές ομάδες. Οι κυκλικές αμίνες ανήκουν στις ετεροκυκλικές ενώσεις.

1.1.1. Ονοματολογία

Η αμινική ομάδα, αν και περιλαμβάνεται στις πρωτεύουσες (λειτουργικές) ομάδες, χαρακτηρίζεται από περιορισμένη προτεραιότητα, έναντι πολλών άλλων λειτουργικών ομάδων. Στον πίνακα 1.1 δίνονται αντιπροσωπευτικά παραδείγματα ονομασίας αμινών. Όταν συμμετέχουν λειτουργικές ομάδες που προηγούνται σε προ-

τεραιότητα της αμινικής ομάδας, η τελευταία δηλώνεται σαν υποκαταστάτης, με την ονομασία αμινο- ($-\text{NH}_2$), μεθυλαμινο- ($-\text{NHCH}_3$), διαλκυλαμινο- ($-\text{NR}_2$), κλπ.

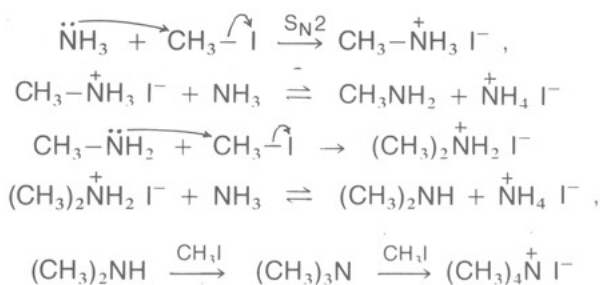
ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1

Τύπος	Ονομασία	Παρατηρήσεις
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$	Προπυλαμίνη ή Προπαναμίνη	Επικρατέστερη είναι η ονομασία αλκυλαμίνη αντί αλκαναμίνη
$\text{CH}_3\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{NH}_2$	1-Μεθυλοπροπυλαμίνη ή 2-Βουταναμίνη ή sec-βουτυλαμίνη	Το πρόθεμα sec- χαρακτηρίζει το δευτεροταγές άτομο C που φέρει την αμινοομάδα και όχι δευτεροταγή αμίνη.
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_3$	Μεθυλοαιθυλαμίνη ή N-Μεθυλοαιθυλαμίνη	Το μεθυλιο (μικρότερο αλκύλιο) θεωρείται υποκαταστάτης στο N της αλκυλαμίνης (με το μεγαλύτερο αλκύλιο).
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	Διμεθυλαμίνη	
 $\text{NH}-\text{CH}_3$	N-Μεθυλοκυκλοεξυλαμίνη ή N-Μεθυλοκυκλοεξαναμίνη	
$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{NH}_2$	1,1-Διμεθυλοαιθυλαμίνη ή tert-Βουτυλαμίνη	Το πρόθεμα tert-χαρακτηρίζει τον άνθρακα που φέρει την αμινοομάδα και όχι τριτοταγή αμίνη.
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	N,N-Διμεθυλοπροπυλαμίνη	
$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{N}}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	N,N-Διμεθυλο-1-μεθυλοπροπυλαμίνη ή N,N-Διμελο-sec-βουτυλαμίνη	
$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}_2$	1,5-Πεντανοδιαμίνη ή Πενταμεθυλενοδιαμίνη	
	8-Αζαδικοκλο [3.2.1]οκτάνιο	

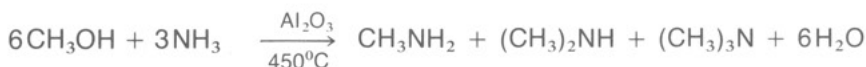
1.1.2. Παρασκευές

Οι αμίνες προκύπτουν γενικά από διάφορες άλλες τάξεις αζωτούχων ενώσεων που περιέχουν δεσμό μεταξύ άνθρακα και αζώτου (απλό ή πολλαπλό) με αναγωγή, όπως ήδη αναφέρθηκε στην αναγωγή των αμιδίων και νιτριλίων.

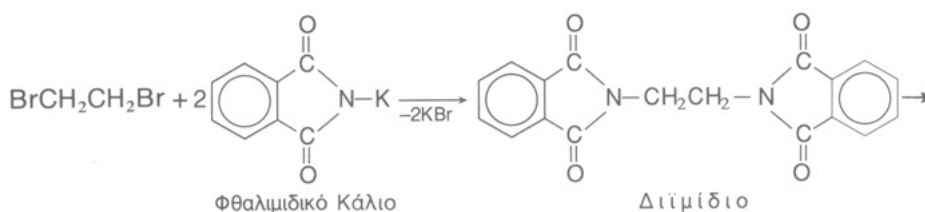
Ο απλούστερος τρόπος παρασκευής αμινών είναι με επίδραση NH_3 σε αλκυλαλογονίδια που εμφανίζουν δραστικότητα σε αντιδράσεις τύπου $\text{S}_{\text{N}}2$ και όχι $\text{E}2$. Αρχικά σχηματίζεται αμμωνιακό άλας, που με επίδραση θάσης ή περίσσεια αμμωνίας, δίνει πρωτοταγή αμίνη. Περαιτέρω επίδραση αλκυλαλογονιδίου στην πρωτοταγή αμίνη οδηγεί κατ' ανάλογο τρόπο σε σχηματισμό δευτεροταγούς αμίνης, οπότε τελικά λαμβάνεται μίγμα αμινών, όπως φαίνεται στο ακόλουθο παράδειγμα:

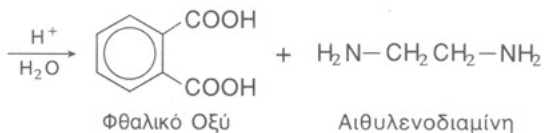


Ανάλογο μίγμα πρωτοταγών, δευτεροταγών και τριτοταγών αμινών λαμβάνεται και με καταλυτική επίδραση NH_3 σε αλκοόλες, π.χ.

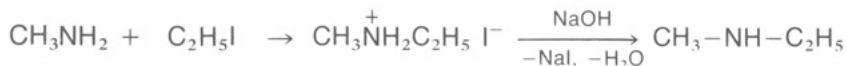


Το μίγμα των αμινών είναι δυνατό να διαχωρισθεί με μετατροπή τους προς τα αντίστοιχα δυνατά σουλφοναμίδια (σελ. 14), αλλά η όλη διαδικασία είναι αρκετά επίπονη. Πρωτοταγείς αμίνες λαμβάνονται εύκολα από αλκυλαλογονίδια με τη **μέθοδο Gabriel**, που συνίσταται στην επίδραση φθαλιμιδικού καλίου και την υδρόλυση του ενδιάμεσως σχηματιζόμενου ιμιδίου. Η μέθοδος επιτρέπει και τη σύνθεση διαμινών, όπως φαίνεται στο ακόλουθο παράδειγμα.

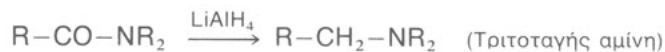
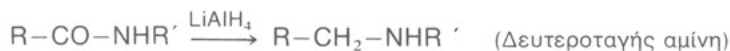
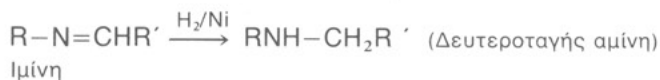
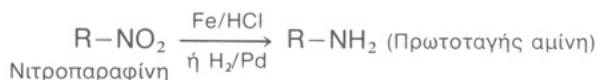




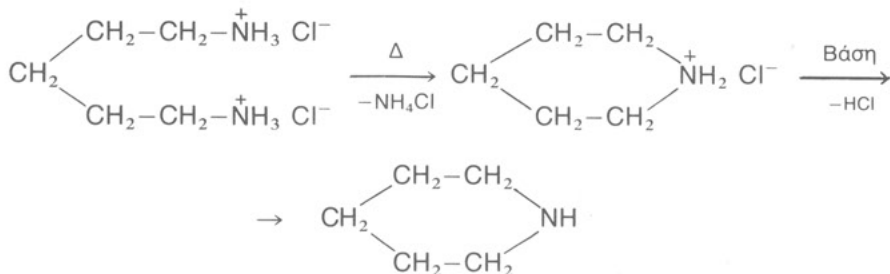
Δευτεροταγείς ή τριτοταγείς αμίνες με διαφορετικά αλκύλια μπορούν να παρασκευασθούν από πρωτοταγείς ή δευτεροταγείς αμίνες, με επίδραση καταλλήλων αλκυλαλογονιδίων, κατά τρόπο ανάλογο με τις αντιδράσεις που περιγράφονται στα προχωρημένα στάδια αλκυλίωσης της αμμωνίας, π.χ.:



Αμίνες προκύπτουν και από την αποικοδόμηση Hofmann (Μέρος 1^ο σελ. 323). Συνοπτικά περιγράφονται και οι παρασκευές αμινών από αναγωγή άλλων αζωτούχων ενώσεων:



Πενταμελείς και εξαμελείς κυκλικές αμίνες (ετεροκυκλικές) λαμβάνονται κατά τη θέρμανση υδροχλωρικών αλάτων διαμινών:



1.1.3. Ιδιότητες

Οι πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αμίνες σχηματίζουν γέφυρα ή δεσμό υδρογόνου, μικροτέρας όμως ισχύος από εκείνο των αλκοολών και γι' αυτό εμφανίζουν χαμηλότερες φυσικές σταθερές από τις ανάλογες αλκοόλες. Π.χ. η μεθυλαμίνη είναι αέριο. Οι τριτοταγείς αμίνες εμφανίζουν σ.ζ. μόλις υψηλότερα των αντιστοιχών υδρογονανθράκων. Οι κατώτερες αμίνες χαρακτηρίζονται από έντονη οσμή ψαριού. Οι αμίνες που περιέχουν μέχρι πέντε άτομα άνθρακα στο μόριό τους είναι διαλυτές στο νερό. Σχεδόν όλες οι αμίνες διαλύονται σε αραιά οξέα, π.χ. HCl , μετατρεπόμενες στα αντίστοιχα αμμωνιακά τους άλατα. Επίσης διαλύονται σε λιγότερο πολικούς διαλύτες, όπως στον αιθέρα, την αλκοόλη, το βενζόλιο.

Η χημεία των αμινών αναφέρεται κυρίως στη βασικότητα και στον πυρηνόφιλο χαρακτήρα τους, που οφείλεται στο μονήρες ηλεκτρονικό ζεύγος του ατόμου του αζώτου. Όλες οι απλές αλειφατικές αμίνες είναι ισχυρότερες βάσεις (βάσεις κατά Lewis) από την αμμωνία, λόγω του +I φαινομένου των αλκυλίων τους. Σημαντική διαφοροποίηση εμφανίζουν οι αρυλαμίνες (ανιλίνες), που θα εξετασθούν στις αρωματικές ενώσεις. Οι τεταρτοταγείς αμμωνιοβάσεις είναι ισχυρότερες βάσεις από τις αμίνες. Η σειρά βασικότητας των μεθυλαμινών στην αέριο φάση είναι η ακόλουθη: $(\text{CH}_3)_3\text{N} > (\text{CH}_3)_2\text{NH} > \text{CH}_3\text{NH}_2 > \text{NH}_3$. Κατά την επίδραση οξέων οι αμίνες μετατρέπονται προς άλατα:



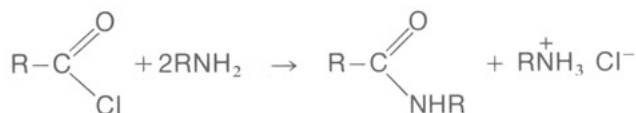
Οι αμίνες συμπεριφέρονται και σαν εξαιρετικά ασθενή οξέα και αντιδρούν, όπως προαναφέρθηκε, με οργανομαγνησιακές ενώσεις. Ιδιαίτερα ισχυρές βάσεις είναι ορισμένα άλατά τους με Li^+ , όπως π.χ. το $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^- \text{Li}^+$.

Οι σημαντικότερες αντιδράσεις των αμινών που οφείλονται στον πυρηνόφιλο χαρακτήρα τους, μπορούν να συνοψισθούν στις ακόλουθες κατηγορίες:

1. Αντιδράσεις αλκυλίωσης. Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται οι αντιδράσεις με αλκυλαλογονίδια που οδηγούν αρχικά στο σχηματισμό αμμωνιακών αλάτων και διαδοχικά στη μετατροπή πρωτοταγών \rightarrow δευτεροταγών \rightarrow τριτοταγών \rightarrow ενώσεων τεταρτοταγούς αμμωνίου, όπως περιγράφηκαν ήδη στις αντίστοιχες παρασκευές.

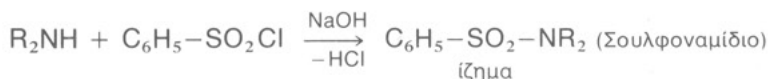
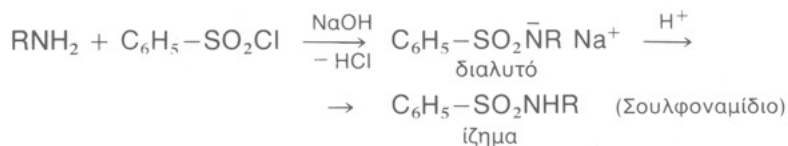
2. Αντιδράσεις ακυλίωσης. Από τις αντιδράσεις αυτές προκύπτουν αμίδια καρβοξυλικών οξέων κατά την επίδραση κυρίως ανυ-

δριτών οξέων ή ακυλαλογονιδίων σε πρωτοταγείς ή δευτεροταγείς αμίνες, π.χ.:



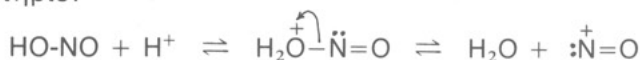
Επειδή τα αμίδια είναι λιγότερο βασικά από τις αντίστοιχες αμίνες, δεν αντιδρούν παραπέρα με τα ακυλαλογονίδια σε συνήθεις συνθήκες, δηλαδή στις πρωτοταγείς αμίνες γίνεται εισαγωγή μόνο μιας ακυλο-ομάδας. Η ακυλίωση βρίσκει εφαρμογή για την προστασία της αμινο-ομάδας.

3. Αντιδράσεις σουλφονυλίωσης. Οι αντιδράσεις αυτές είναι ανάλογες προς την ακυλίωση και περιγράφονται με το ακόλουθο σχήμα:

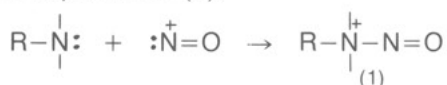


Όπως προκύπτει από το σχήμα, κατά την επίδραση χλωριδίων σουλφονικών οξέων (σελ. 126) σε πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αμίνες, προκύπτουν τελικά σουλφοναμίδια. Οι τριτοταγείς αμίνες δεν αντιδρούν. Η διαφορά διαλυτότητας των σχηματιζομένων αρχικών προϊόντων από RNH_2 (διαλυτό προϊόν) και R_2NH (αδιάλυτο προϊόν) και το γεγονός ότι οι τριτοταγείς αμίνες δεν αντιδρούν, προσφέρεται σαν μέθοδος διαχωρισμού μίγματος αμινών αλλά και σαν μέθοδος διάκρισης αμινών (**Δοκιμή Hinsberg**). Για τη διάκριση, μετά την ανάμιξη της αμίνης και του βενζολοσουλφονοχλωριδίου με ψυχρό NaOH , εφόσον προκύψει ομογενές διάλυμα, η αμίνη είναι πρωτοταγής. Αν παραμείνει αδιάλυτο, που διαλύεται όμως με προσθήκη οξέος (εξουδετέρωση), η αμίνη είναι τριτοταγής. Αν και μετά την προσθήκη οξέος παραμείνει αδιάλυτο στο ουδέτερο διάλυμα, η αμίνη είναι δευτεροταγής. Ο σχηματισμός σουλφοναμιδίου χρησιμοποιείται και για την προστασία της αμινικής ομάδας, καθόσον με αναγωγή των σουλφοναμιδίων επανασχηματίζεται η αρχική αμίνη.

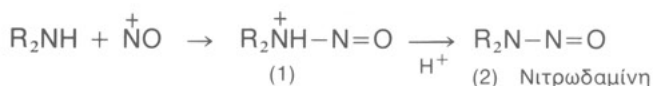
4. **Αντίδραση με Νιτρώδες οξύ.** Η αντίδραση διεξάγεται με προσθήκη NaNO_2 σε ψυχρό αραιό διάλυμα της αμίνης σε υδροχλωρικό οξύ, οπότε προκύπτει το ασταθές HONO . Το δραστικό αντιδραστήριο είναι το νιτρωδοκατιόν $:\dot{\text{N}}=\text{O}$, που προκύπτει από πρωτονίωση και διάσπαση του HONO και είναι ισχυρό ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο:



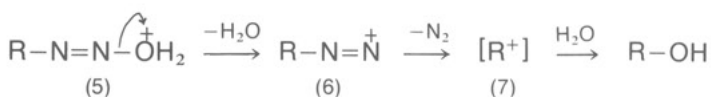
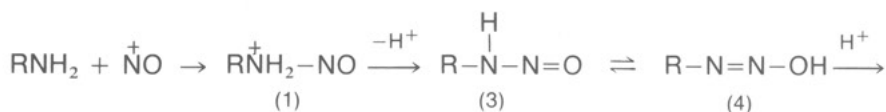
Επακολουθεί πυρηνόφιλη προσβολή του μονήρους ηλεκτρονικού ζεύγους του αζώτου της αμίνης στο $\dot{\text{N}}\text{O}$ και σχηματισμός του ασταθούς ενδιάμεσου συμπλόκου (1):



Το σύμπλοκο (1) που προκύπτει από δευτεροταγή αμίνη, αποβάλλει H^+ και μετατρέπεται προς την αντίστοιχη κίτρινη ή πορτοκαλλοκίτρινη σταθερή αδιάλυτη νιτρωδαμίνη (2)



Το σύμπλοκο (1) των πρωτοταγών αμινών αποπρωτονιώνεται επίσης προς νιτρωδαμίνη (3) η οποία όμως ταυτομερίζεται περαιτέρω προς το διαζωτικό υδρίτη (4). Πρωτονίωση του (4), αφυδάτωση του (5) και απόσπαση N_2 από το προκύπτον διαζωνιακό κατιόν (6), δίνει το καρβωνιόν (7). Από το (7) συνήθως προκύπτει μίγμα προϊόντων, όπως αλκένια (απόσπαση H^+), αλκυλαλογονίδια (προσθήκη Cl^-) και αλκοόλη (αντίδραση με H_2O). Ανάλογα τελικά προϊόντα προκύπτουν και από αρχική μετάθεση του πρωτογενούς καρβωνιόντος προς σταθερότερο καρβωνιόν.

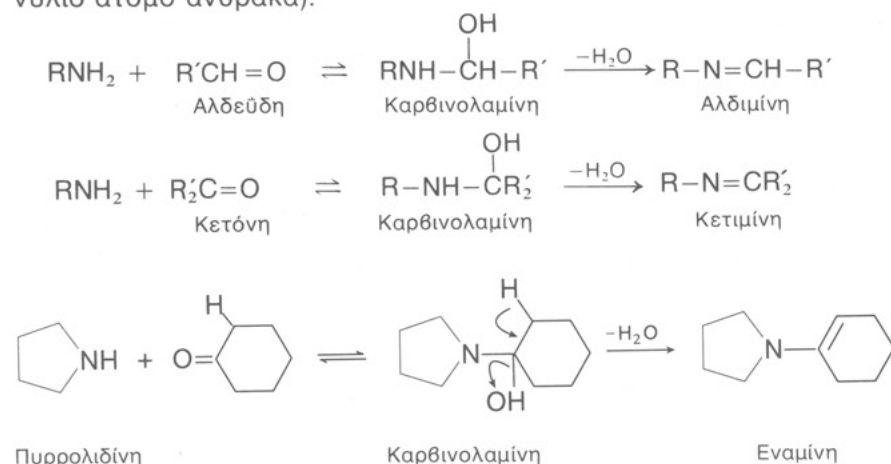


Χαρακτηριστικό στοιχείο της αντίδρασης των πρωτοταγών αμινών είναι η έκλυση αερίου N_2 . Το σύμπλοκο $\text{R}_3\dot{\text{N}}-\text{N}=\text{O}$, που προκύ-

πτει από την αντίδραση με τριτοταγείς αμίνες, δε δίνει νιτρωδαμίνη, λόγω έλλειψης H στο άτομο του αζώτου, αλλά με απόσπαση νιτροζυλίου HNO (απόσπαση H από τα αλκύλια) και περαιτέρω αντιδράσεις των σχηματιζομένων ιμινο-ενώσεων, καταλήγει σε πολύπλοκο μίγμα προϊόντων.

Η αντίδραση αμινών με νιτρώδες οξύ χρησιμοποιείται για τη διάκριση των αμινών. Αν σχηματισθεί χρωματισμένο προϊόν (νιτρωδαμίνη 2), η αμίνη είναι δευτεροταγής. Αν παρατηρηθεί κανονική έκλυση φυσαλίδων (έκλυση N₂), η αμίνη είναι πρωτοταγής. Αν δεν παρατηρηθεί ούτε χρώμα, ούτε έκλυση αερίου, η αμίνη είναι τριτοταγής. Μεγάλο θεωρητικό και πρακτικό ενδιαφέρον παρουσιάζει η αντίδραση HONO με ανιλίνες, η οποία θα εξετασθεί στο αντίστοιχο κεφάλαιο των ανιλινών.

5) Αντιδράσεις με αλδεύδες και κετόνες: Οι πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αμίνες αντιδρούν με καρβονυλικές ενώσεις και δίνουν αρχικά α-αμιναλκοόλες ή καρβινολαμίνες. Οι καρβινολαμίνες των πρωτοταγών αμινών αφυδατώνονται αμέσως προς ιμίνες ή **θάσεις του Schiff** (απόσπαση H από το N). Οι καρβινολαμίνες των δευτεροταγών αμινών αφυδατώνονται προς εναμίνες, εφόσον στην καρβονυλική ένωση υπάρχει α-H (H στο γειτονικό προς το καρβονύλιο άτομο άνθρακα).



6) Αντιδράσεις οξείδωσης: Όλες οι αμίνες οξειδώνονται. Οι τριτοταγείς αμίνες οξειδώνονται με υπεροξέα (συνήθως με H₂O₂) προς τριαλκυλο-αμινοξίδια R₃N → O, που όταν τα τρία αλκύλια είναι διαφορετικά, εμφανίζονται οπτικώς ενεργά. Ανάλογα προχω-