

第十四章 含氮有机化合物

第一节

硝基化合物

一、概述



二、制备



三、物理性质



四、化学性质



第二节

胺

一、概述



二、制备



三、物理性质



四、化学性质



五、烯胺



第三节

重氮和偶氮化合物

一、定义



二、重氮盐的制备



三、重氮盐的反应



四、重氮甲烷简介



第十四章

含氮有机化合物

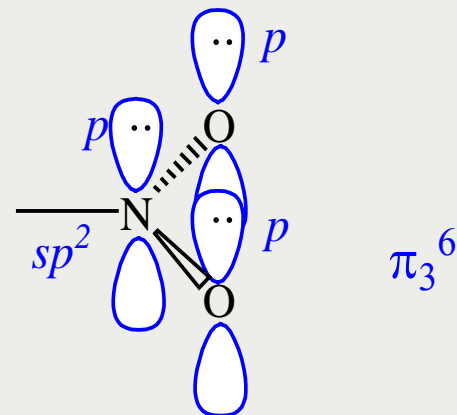
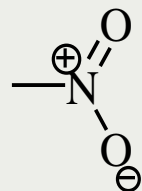
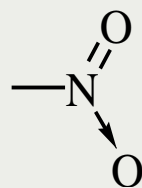
第一节 硝基化合物

一、概述

1、结构

2、分类和命名

1、硝基的结构



- N原子 sp^2 杂化，N的p轨道与两个氧原子的p轨道三原子六电子 π 键；
- 两个N—O键键长相等。
- 硝基为强的吸电子基团，许多化合物引入硝基后性质发生了较大的改变。

第十四章

含氮有机化合物

第一节 硝基化合物

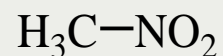
一、概述

1、结构

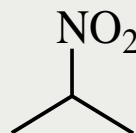
2、分类和命名

2、分类和命名

➤ 脂肪族硝基化合物：

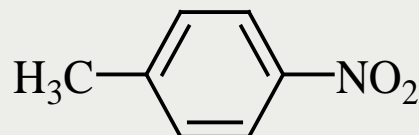


硝基甲烷



2-硝基丙烷

➤ 芳香族硝基化合物：



对硝基甲苯

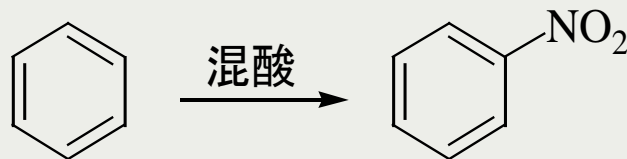
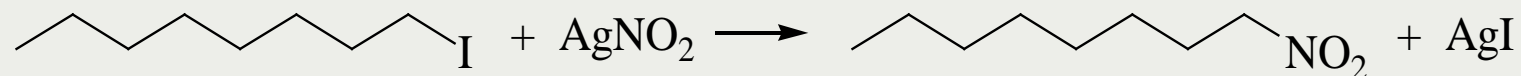
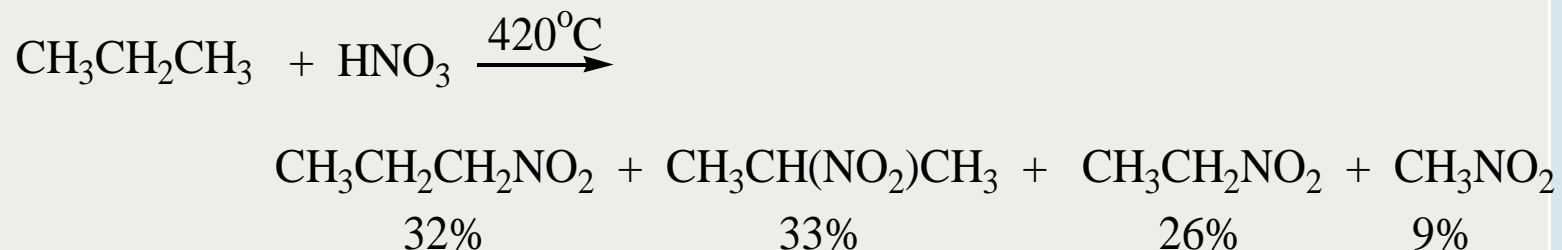
命名中硝基作为取代基

第十四章

含氮有机化合物

第一节 硝基化合物

二、制备



第十四章

含氮有机化合物

第一节 硝基化合物

三、物理性质

一硝基化合物：淡黄色液体；

二元芳香族硝基化合物：无色或黄色固体。

- 硝基化合物有毒。如硝基苯能与人的血红蛋白反应，使用时格外小心。



第十四章

含氮有机化合物

第一节 硝基化合物

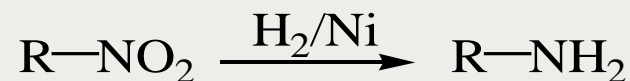
四、化学性质

1、脂肪族

2、芳香族

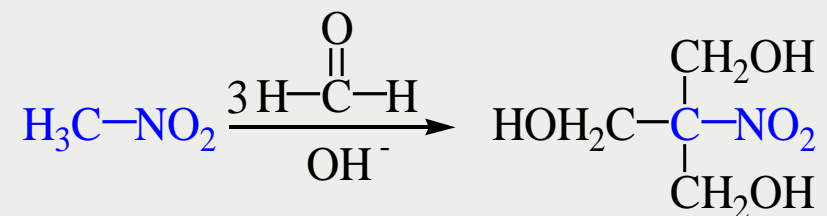
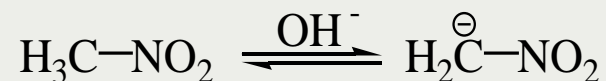
1、脂肪族硝基化合物的化学性质

➤ 还原反应:



还原剂还可以使用Fe、Sn、Zn / HCl。

➤ 与碱的反应:



硝基强的吸电子性能所致，与醛进行缩合类似。

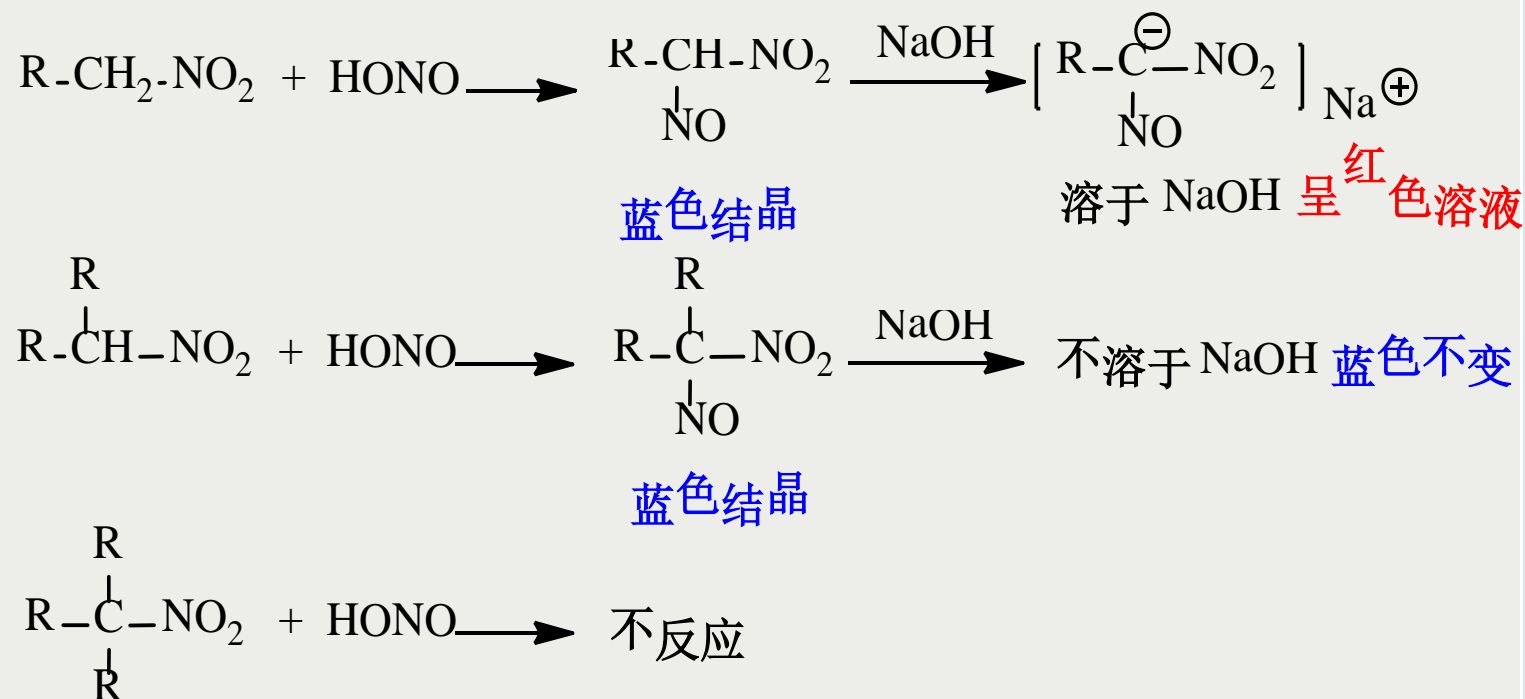
第十四章

含氮有机化合物

第一节 硝基化合物

1、脂肪族硝基化合物的化学性质

➤ 与亚硝酸的反应:



(区别三种硝基烷)

四、化学性质

1、脂肪族

2、芳香族

第十四章

含氮有机化合物

第一节 硝基化合物

四、化学性质

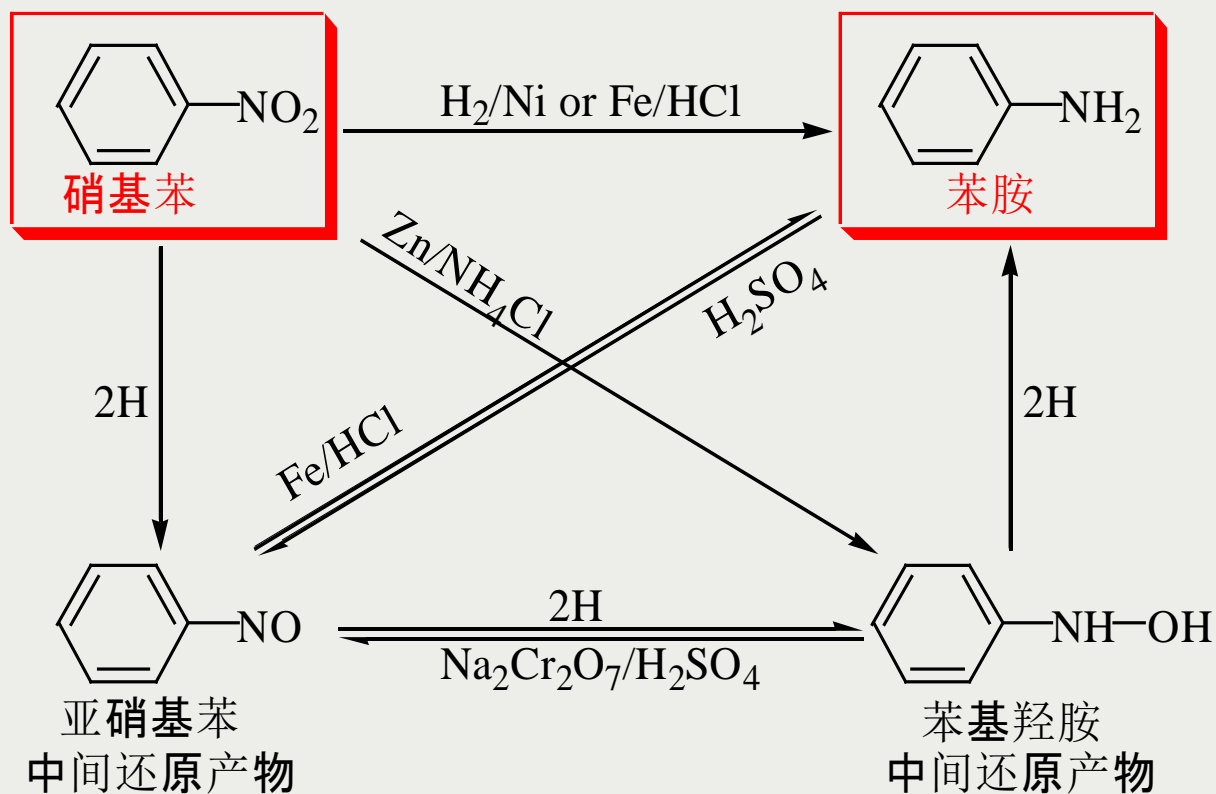
1、脂肪族

2、芳香族

2、芳香族硝基化合物的化学性质

➤ 还原反应:

☞ 单分子还原:



第十四章

含氮有机化合物

第一节 硝基化合物

四、化学性质

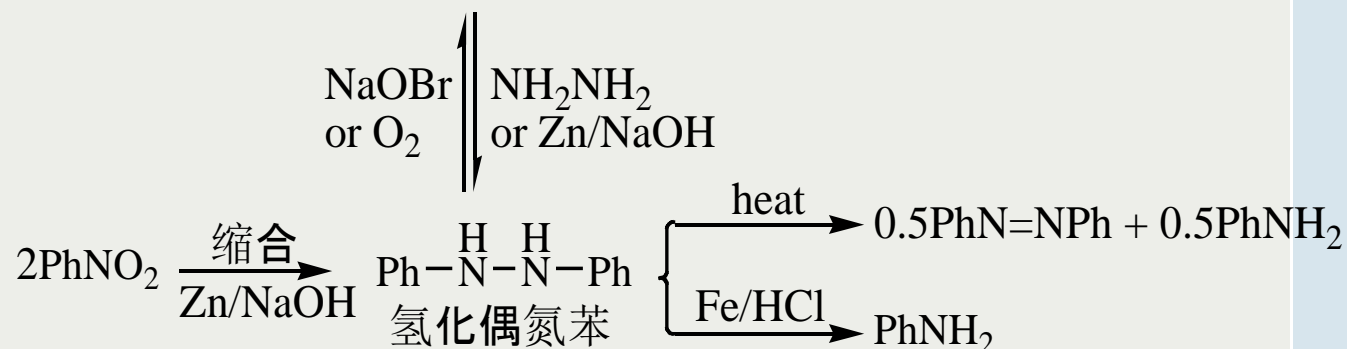
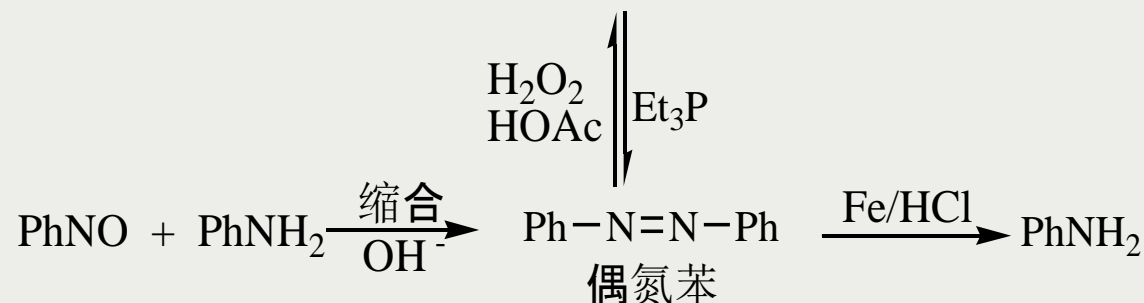
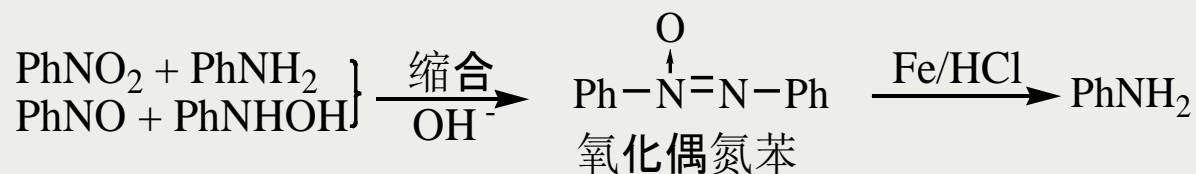
1、脂肪族

2、芳香族

2、芳香族硝基化合物的化学性质

➤ 还原反应:

☞ 双分子还原:



第十四章

含氮有机化合物

第一节 硝基化合物

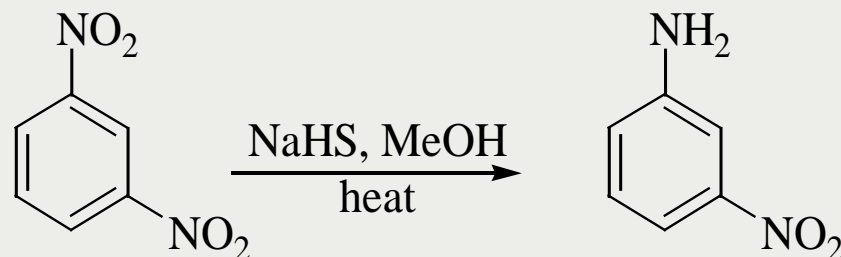
四、化学性质

1、脂肪族

2、芳香族

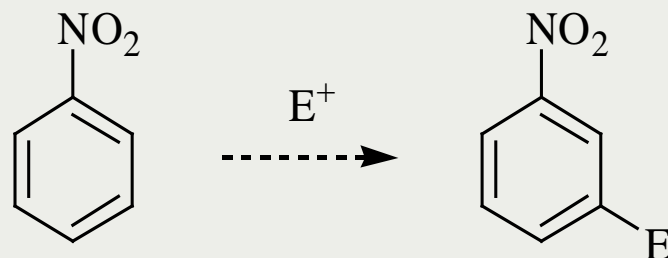
2、芳香族硝基化合物的化学性质

➤ 还原反应:



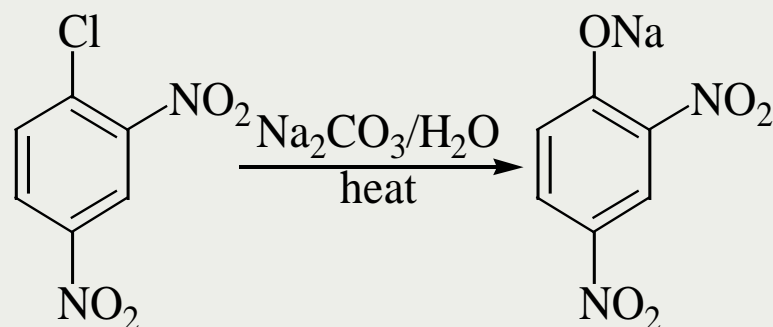
☞ 多硝基化合物的选择性还原:

➤ 芳环上的亲电取代:



卤代、硝化、磺化。
F—C反应不能进行。

➤ 对芳环上亲核取代:



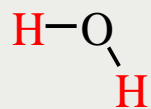


第十四章

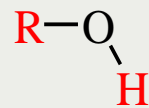
含氮有机化合物

第二节 胺

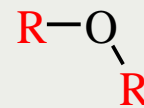
一、概述



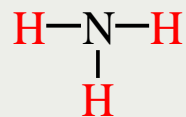
水



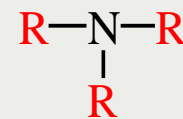
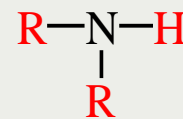
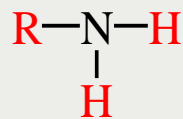
醇



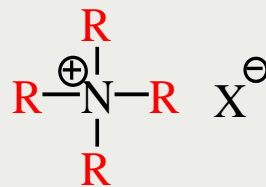
醚



氨



胺



季铵盐

第十四章

含氮有机化合物

第二节 胺

一、概述

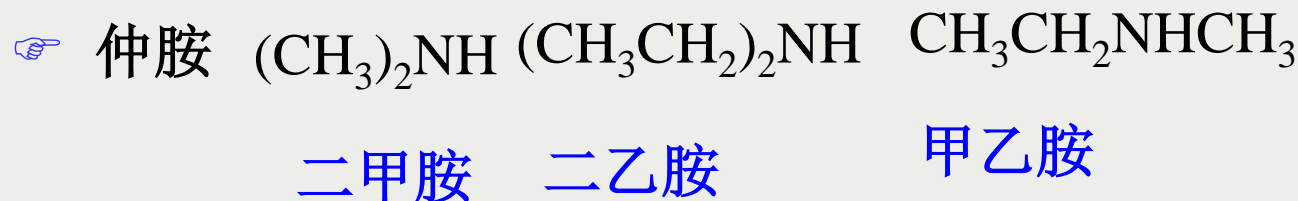
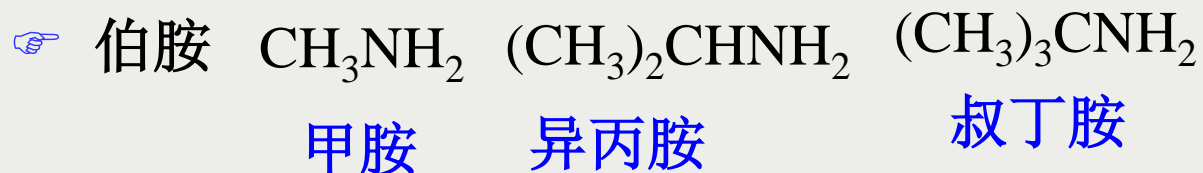
1、分类和命名

2、结构

1、胺的分类和命名

根据烃基的结构分类

➤ 脂肪族胺



第十四章

含氮有机化合物

第二节 胺

一、概述

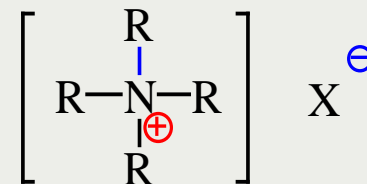
1、分类和命名

2、结构

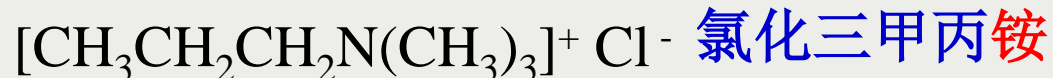
1、胺的分类和命名

➤ 脂肪族胺

☞ 季铵盐 (碱)



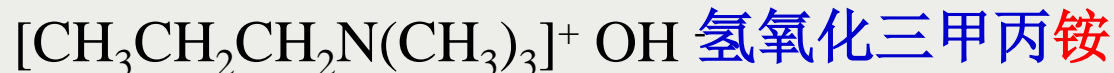
氯化四甲铵



氯化三甲丙铵



氢氧化四甲铵



氢氧化三甲丙铵

第十四章

含氮有机化合物

第二节 胺

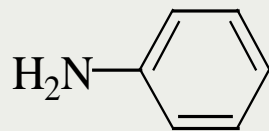
一、概述

1、分类和命名

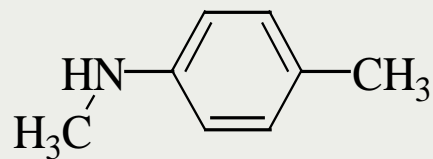
2、结构

1、胺的分类和命名

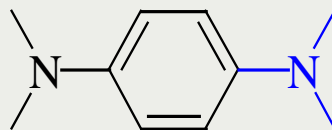
➤ 芳香族胺



苯胺



N,4-二甲基苯胺



N,N,N',N'-四甲基对苯二胺



氢氧化二甲基二苯基**铵**

第十四章

含氮有机化合物

第二节 胺

一、概述

1、分类和命名

2、结构

1、胺的分类和命名

- 根据氨基的数目可分成：一元、二元、多元胺：

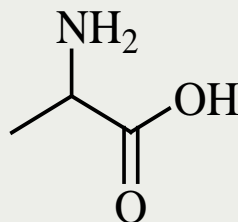


乙二胺

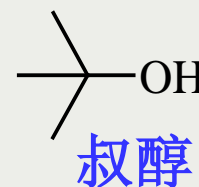
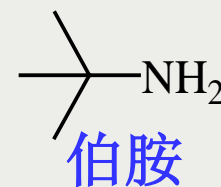
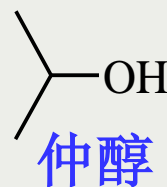
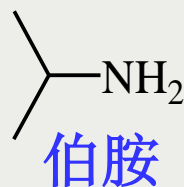
己二胺

注：Et₂NH 二乙胺

- 多取代基，按照基团排序规则：

 α -氨基丙酸（丙氨酸）**? 提示**

伯、仲、叔胺只与氮原子上烃基的数目有关，与烃基的结构无关：



第十四章

含氮有机化合物

第二节 胺

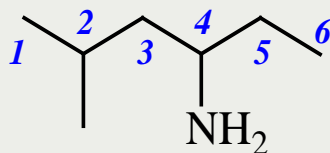
一、概述

1、分类和命名

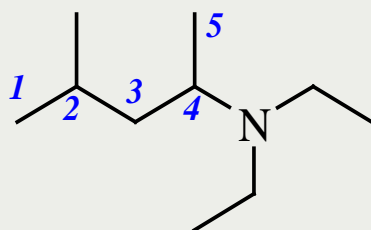
2、结构

1、胺的分类和命名

➤ 复杂的胺将 NH_2 （氨基）为取代基，系统命名法命名：

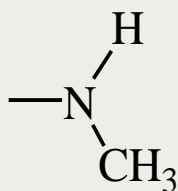


2-甲基-4-氨基己烷

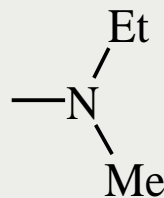


2-甲基-4-二乙氨基戊烷

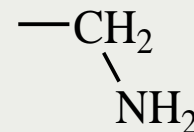
➤ 基团的命名：



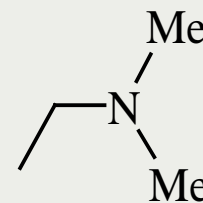
甲氨基



甲乙氨基



氨基甲基



二甲氨基

第十四章

含氮有机化合物

第二节 胺

一、概述

1、分类和命名

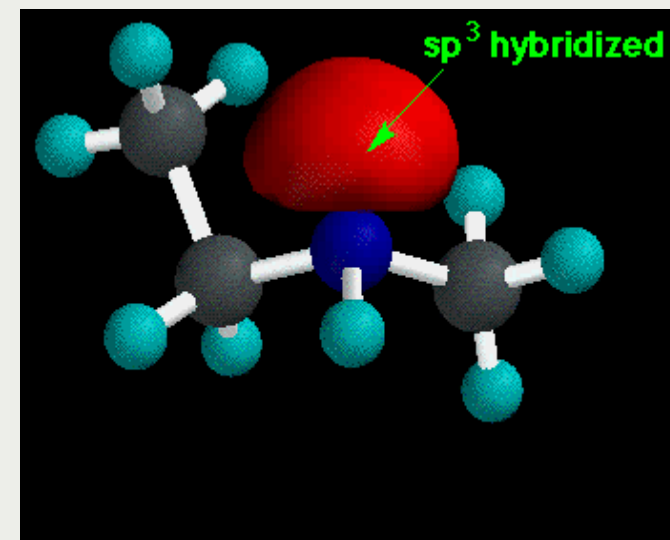
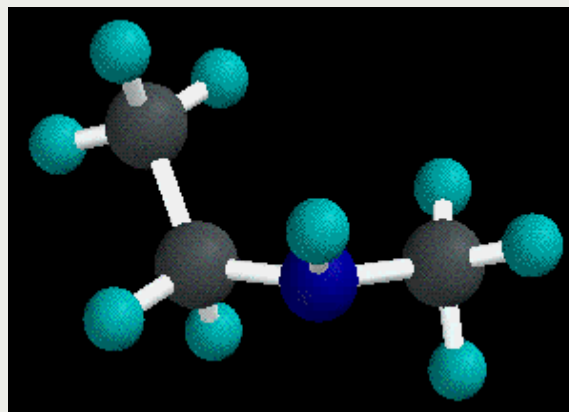
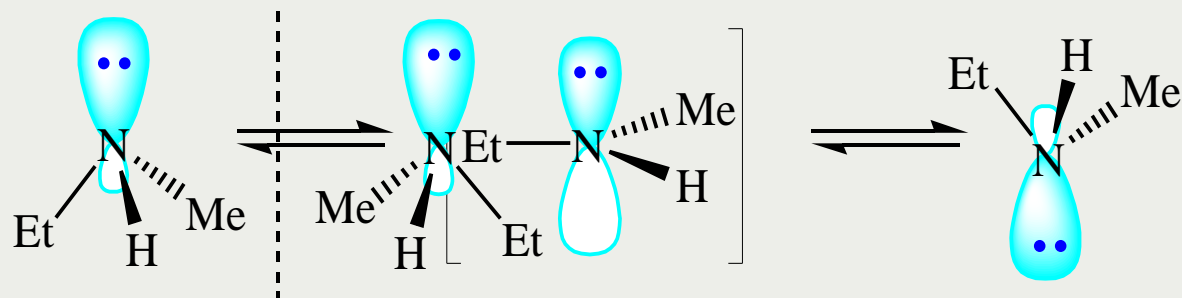
2、结构

2、胺的结构

➤ 脂肪族胺：

☞ 脂肪族胺类化合物N原子 sp^3 杂化。

构型易翻转，不能拆分。



第十四章

含氮有机化合物

第二节 胺

一、概述

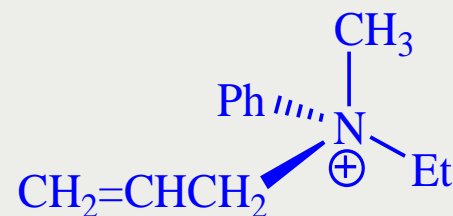
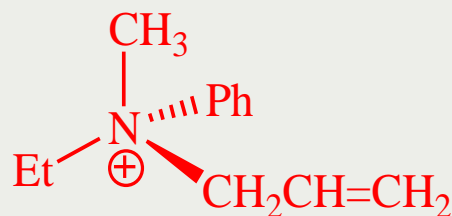
1、分类和命名

2、结构

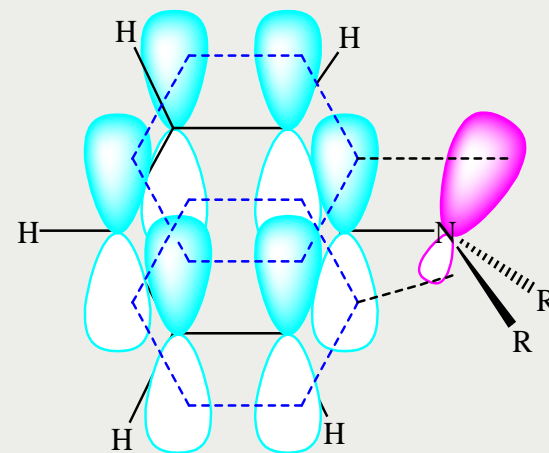
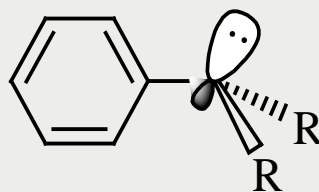
2、胺的结构

➤ 脂肪族胺：

☞ 手性季铵盐可以进行拆分。



➤ 芳香族胺：



N原子接近 sp^3 杂化，较强的 $p-\pi$ 共轭效应。

第十四章

含氮有机化合物

第二节 胺

二、羧酸的制备

1、含氮物的还原

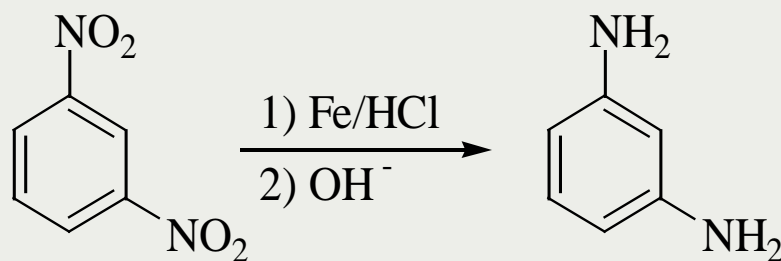
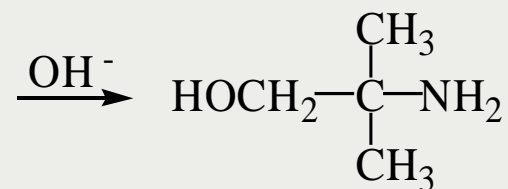
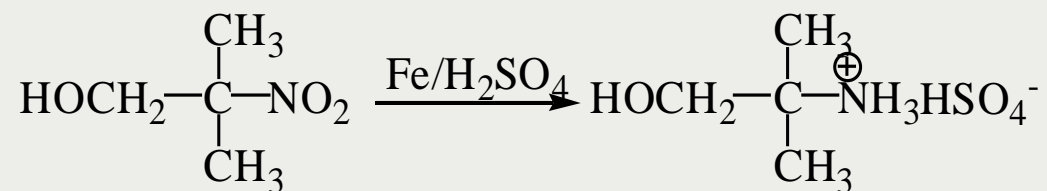
2、氨或胺的烷基化

3、Hofmann降解

4、苯炔与氨的加成

1、含氮化合物的还原

➤ 硝基化合物的还原:



第十四章

含氮有机化合物

第二节 胺

二、羧酸的制备

1、含氮物的还原

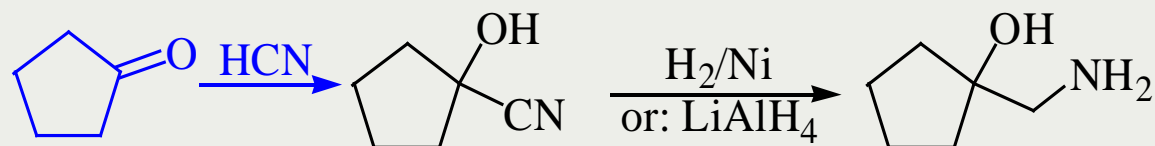
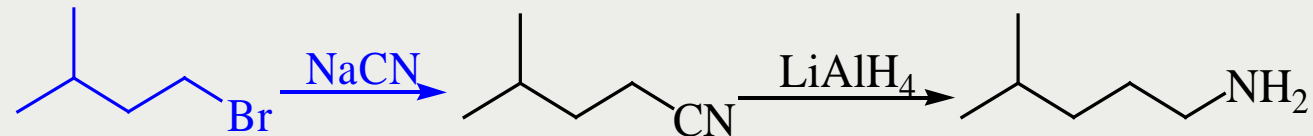
2、氨或胺的烷基化

3、Hofmann降解

4、苯炔与氨的加成

1、含氮化合物的还原

➤ 腈的还原:



➤ 酰胺的还原:



第十四章

含氮有机化合物

第二节 胺

二、羧酸的制备

1、含氮物的还原

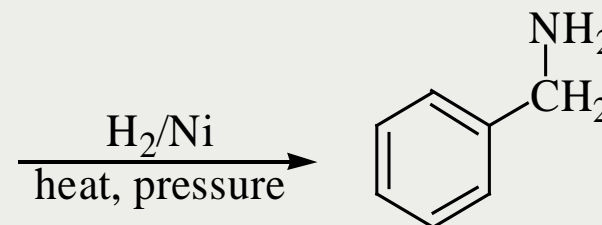
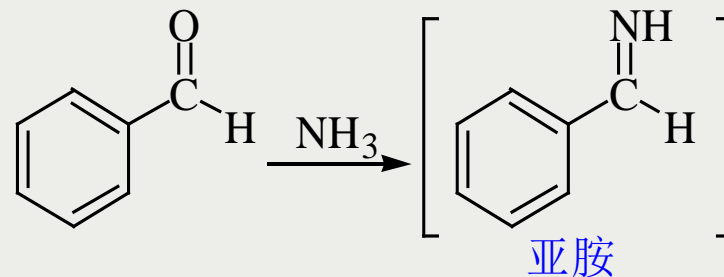
2、氨或胺的烷基化

3、Hofmann降解

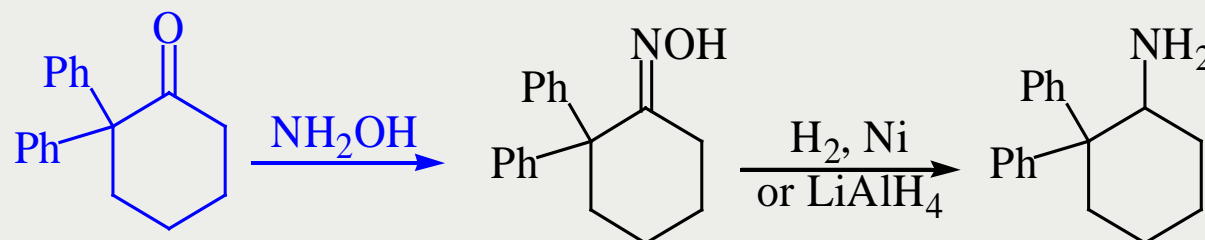
4、苯炔与氨的加成

1、含氮化合物的还原

➤ 醛酮的还原胺化



➤ 肟的还原



第十四章

含氮有机化合物

第二节 胺

二、羧酸的制备

1、含氮物的还原

2、氨或胺的烷基化

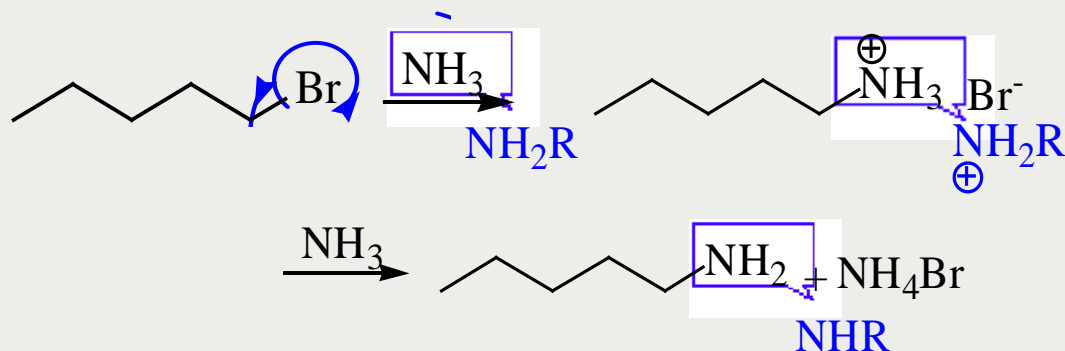
3、Hofmann降解

4、苯炔与氨的加成

2、氨或胺的烷基化

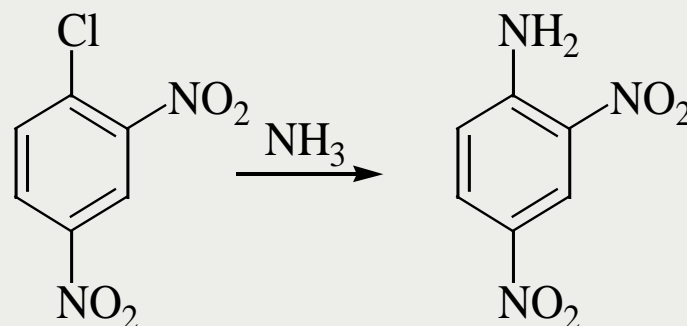
➤ 直接烷基化

☞ 脂肪族胺：



常得到混合物，加入过量的氨可得到一种产物；仲胺、叔胺产率较低，一般不用；较昂贵的胺作为反应物不宜使用。

☞ 芳香族胺：



第十四章

含氮有机化合物

第二节 胺

二、羧酸的制备

1、含氮物的还原

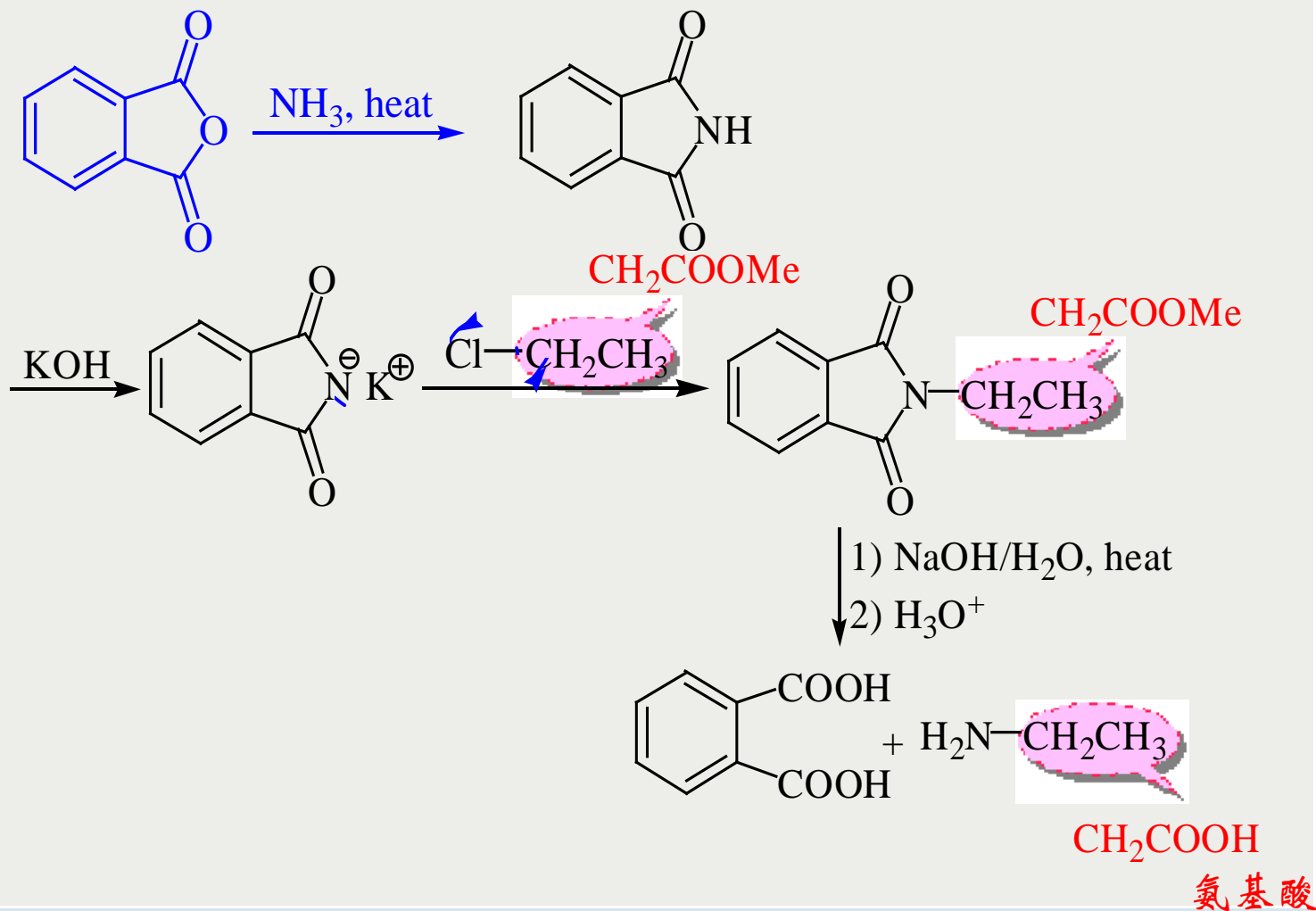
2、氨或胺的烷基化

3、Hofmann降解

4、苯炔与氨的加成

2、氨或胺的烷基化

➤ 间接烷基化 Gabriel (盖布瑞尔) 反应



第十四章

含氮有机化合物

第二节 胺

二、羧酸的制备

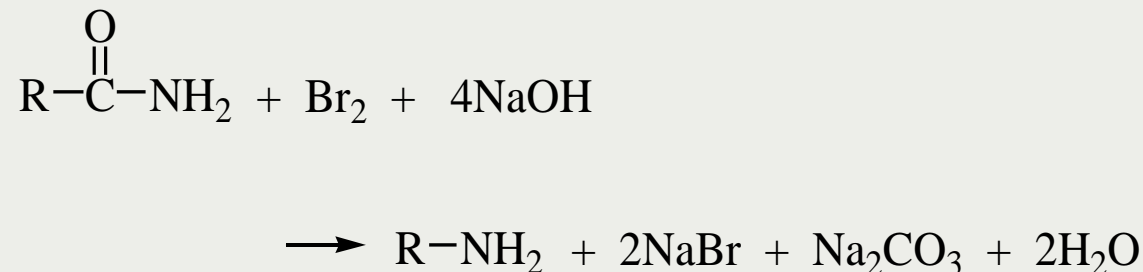
1、含氮物的还原

2、氨或胺的烷基化

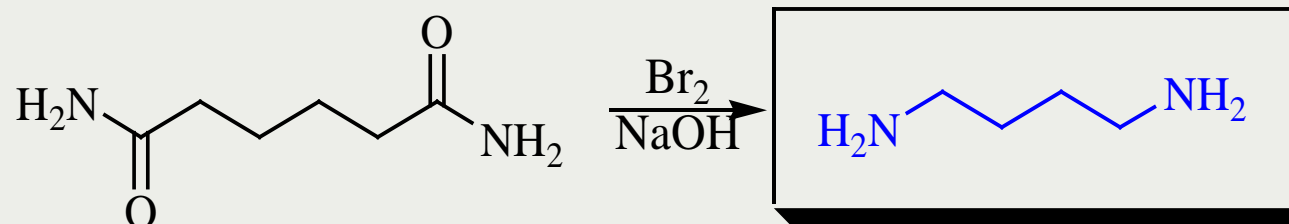
3、Hofmann降解

4、苯炔与氨的加成

3、Hofmann降解



练习:



第十四章

含氮有机化合物

第二节 胺

二、羧酸的制备

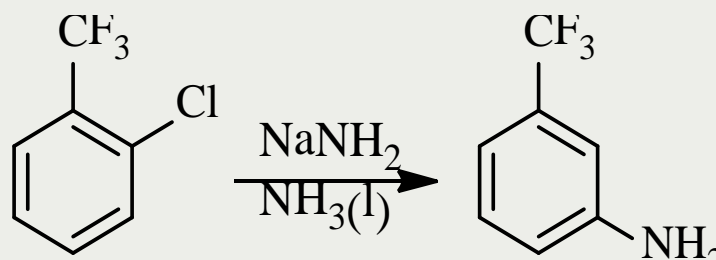
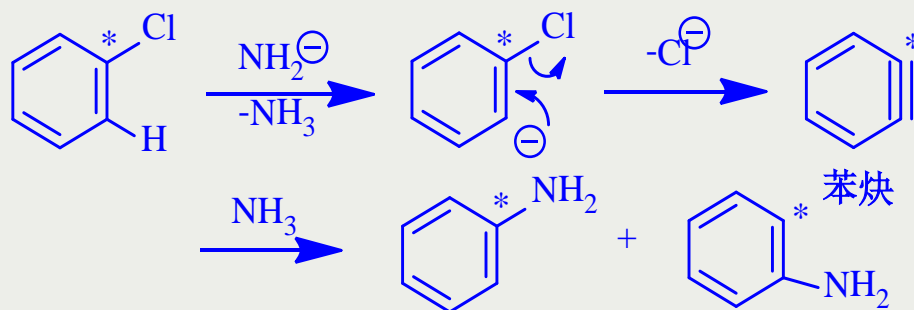
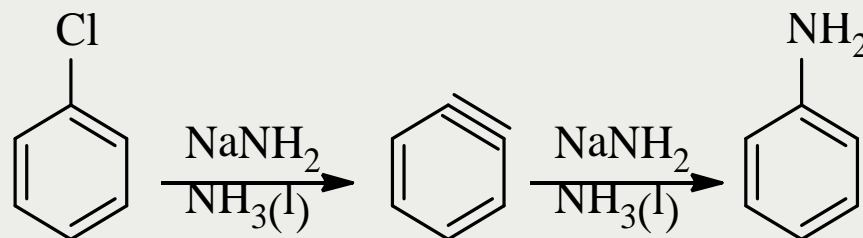
1、含氮物的还原

2、氨或胺的烷基化

3、Hofmann降解

4、苯炔与氨的加成

4、苯炔与氨的加成：



苯炔相关知识，参见课本99页。

第十四章

含氮有机化合物

第二节 胺

三、物理性质

1、沸点、溶解性

2、光谱数据

1、沸点、溶解性

➤ 分子间氢键作用比醇弱: $\text{N}-\text{H} \cdots \text{N}$

相近分子量的沸点: $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$

醇>胺; 伯胺>仲胺>叔胺。

常见的甲胺、二甲胺、三甲胺的为气体。

练习: 比较下列胺类化合物的沸点并说明三甲胺的沸点为何比正丙胺和甲乙胺低。已知: 三甲胺: 3.5°C ; 甲乙胺: 35°C ; 正丙胺: 48.7°C 。

三甲胺不能形成分子间氢键, 而正丙胺和甲乙胺能形成分子之间的氢键。

➤ 氨基氮原子能与水形成氢键:

分子量低的胺类化合物易溶于水, 分子量增大后溶解度降低。

第十四章

含氮有机化合物

第二节 胺

三、物理性质

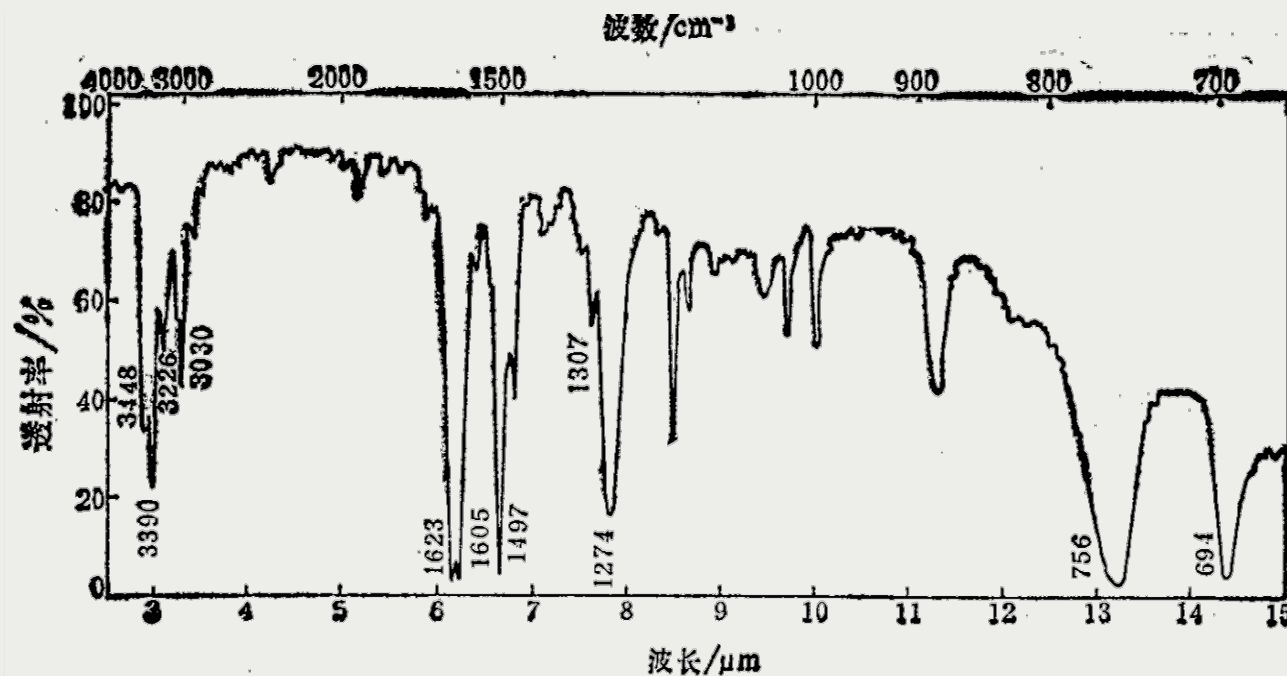
1、沸点、溶解性

2、光谱数据

2、光谱数据

➤ 红外光谱:

N—H伸缩振动 $3500\sim3400\text{cm}^{-1}$ 有两个中强峰。



苯胺的红外光谱图

第十四章

含氮有机化合物

第二节 胺

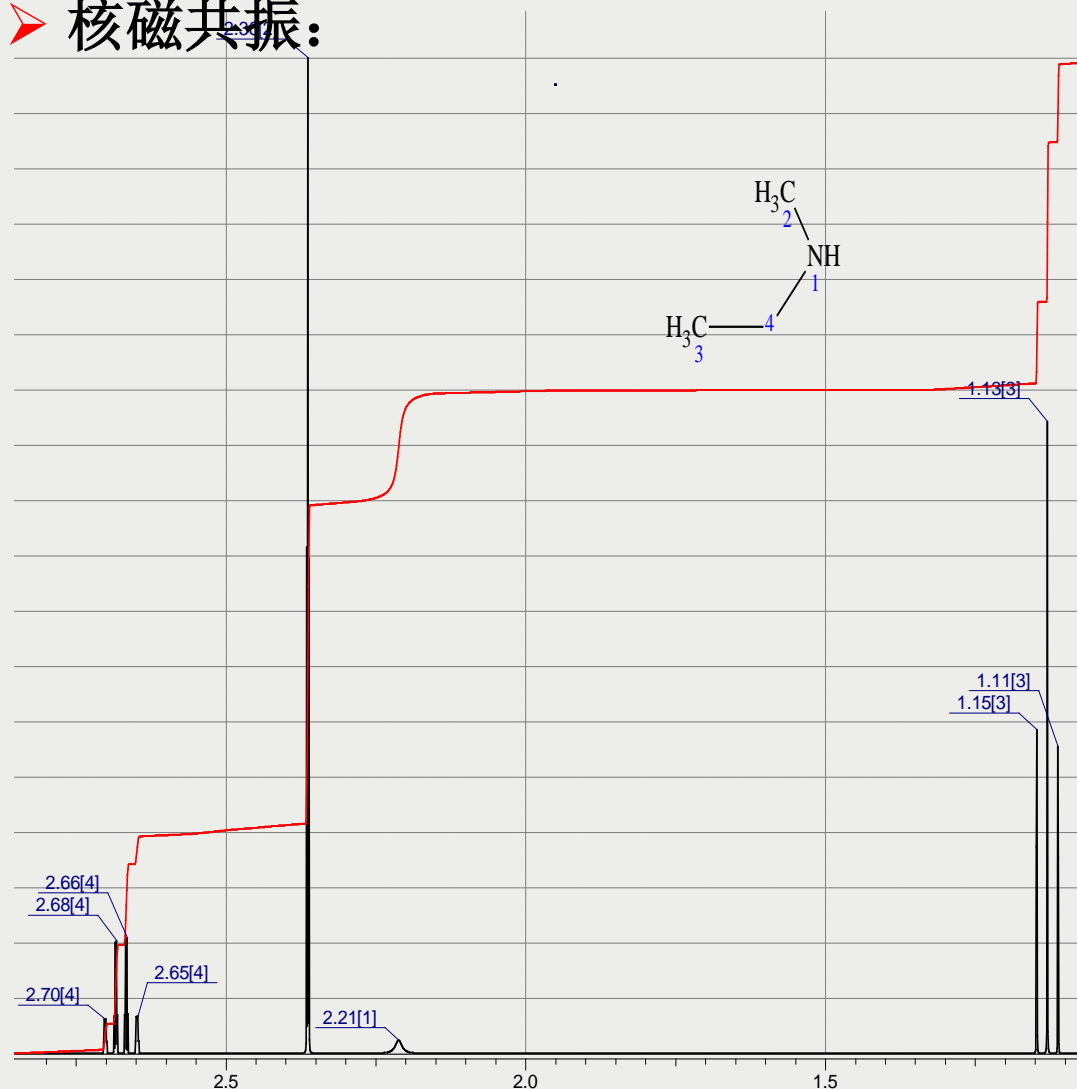
三、物理性质

1、沸点、溶解性

2、光谱数据

2、光谱数据

核磁共振:



δ_{NH_2} : 0.6 ~ 3.0。随溶剂温度的变化, 变化较大, 有时甚至不出峰。

氮原子α-氢原子 (~2.5ppm) 和 β- 氢 原 子 (~1.1 ~ 1.7ppm) 上的氢化学位移值稍微变大

第十四章

含氮有机化合物

第二节 胺

四、化学性质

1、胺类的通性

A、酸碱性

B、烃基化反应

C、酰基化反应

D、磺酰化反应

E、与亚硝酸的反应

F、氧化反应

2、芳胺的特性

A、卤代反应

B、磺化反应

C、硝化反应

A、酸碱性：碱性



胺类常用作有机碱使用。该性质可用来分离、提纯胺类。

➤碱性序列：

影响因素：

气相： $\text{NH}_3 < \text{CH}_3\text{NH}_2 < (\text{CH}_3)_2\text{NH} < (\text{CH}_3)_3\text{N}$ ①

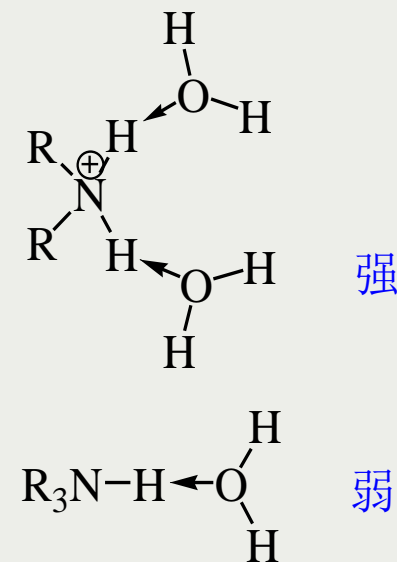
水相： $\text{NH}_3 < (\text{CH}_3)_3\text{N} < \text{CH}_3\text{NH}_2 < (\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ①②③

➤影响因素：

①、电子效应：烷基为推电子基，烷基越多推电子作用越强，碱性越强。

②、空间效应：烷基越多，位阻越大，碱性越弱。

③、溶剂效应：氢原子越多，溶剂化作用越强，铵根离子越稳定，对应的胺的碱性越强。



第十四章

含氮有机化合物

第二节 胺

四、化学性质

1、胺类的通性

A、酸碱性

B、烃基化反应

C、酰基化反应

D、磺酰化反应

E、与亚硝酸的反应

F、氧化反应

2、芳胺的特性

A、卤代反应

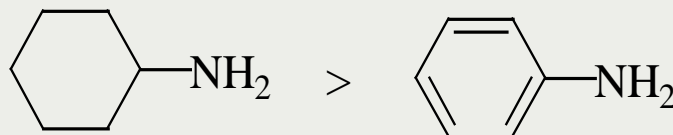
B、磺化反应

C、硝化反应

A、酸碱性：碱性

➤芳香族胺：

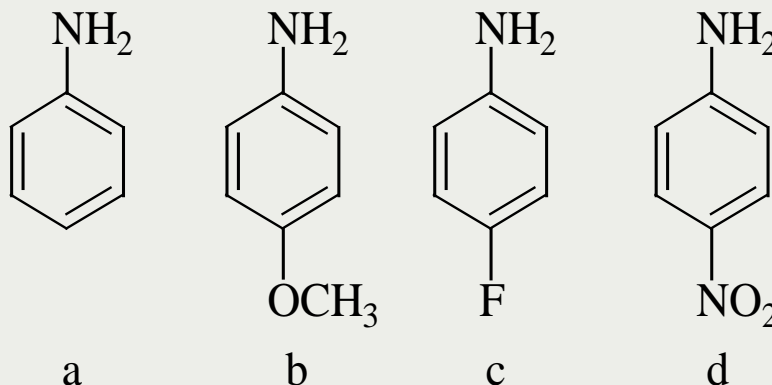
p- π 共轭效应，氮原子电子云密度降低，碱性比脂肪族胺弱。



☞取代基的影响：

吸电子取代基，氮原子电子云密度降低，碱性变弱；

推电子取代基，氮原子电子云密度变大，碱性变强；



碱性：b>a>c>d

第十四章

含氮有机化合物

第二节 胺

四、化学性质

1、胺类的通性

A、酸碱性

B、烃基化反应

C、酰基化反应

D、磺酰化反应

E、与亚硝酸的反应

F、氧化反应

2、芳胺的特性

A、卤代反应

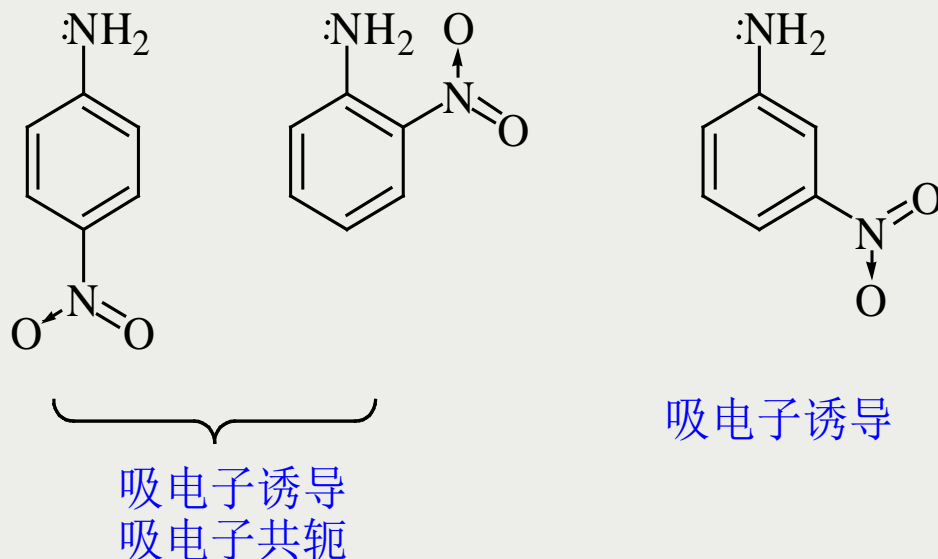
B、磺化反应

C、硝化反应

A、酸碱性：碱性

➤ 芳香族胺：

☞ 硝基对胺类碱性的影响：间位的碱性较大。



第十四章

含氮有机化合物

第二节 胺

四、化学性质

1、胺类的通性

A、酸碱性

B、烃基化反应

C、酰基化反应

D、磺酰化反应

E、与亚硝酸的反应

F、氧化反应

2、芳胺的特性

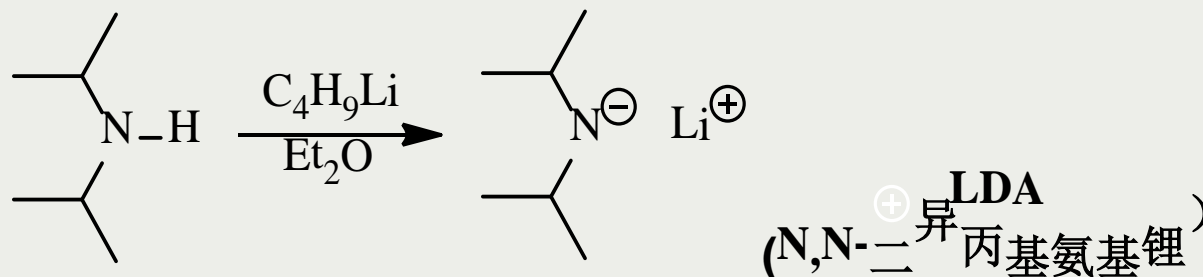
A、卤代反应

B、磺化反应

C、硝化反应

A、酸碱性：酸性

伯氨和仲胺的氮原子上还有氢，能失去一个质子而显酸性。



LDA它是一个强碱性试剂，在有机合成上非常有用。

- 因氮原子的空间位阻大，它易与位阻小的质子作用。
- 但不能发生其他亲核反应，这种能夺取活泼氢而又不引起亲核反应的强碱性试剂，称为不亲核碱。

第十四章

含氮有机化合物

第二节 胺

四、化学性质

1、胺类的通性

A、酸碱性

B、烃基化反应

C、酰基化反应

D、磺酰化反应

E、与亚硝酸的反应

F、氧化反应

2、芳胺的特性

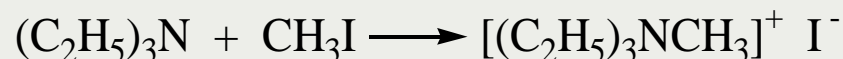
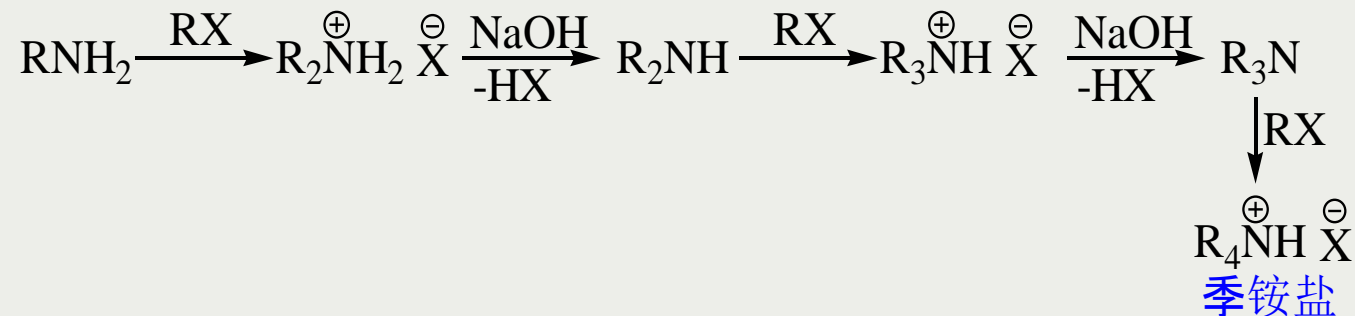
A、卤代反应

B、磺化反应

C、硝化反应

B、烃基化反应

➤ 亲核反应及季铵盐的生成:



☞ 可以用该反应合成胺类，但是产物一般较杂，得到混合物。

☞ 可以用该反应合成季铵盐，但一般直接用叔胺合成季铵盐。季铵盐受热可分解成叔胺和卤代烃。

第十四章

含氮有机化合物

第二节 胺

四、化学性质

1、胺类的通性

A、酸碱性

B、烃基化反应

C、酰基化反应

D、磺酰化反应

E、与亚硝酸的反应

F、氧化反应

2、芳胺的特性

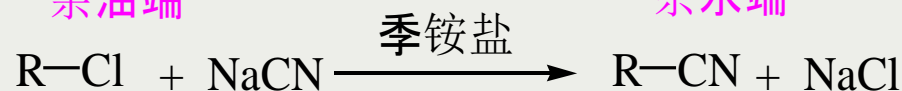
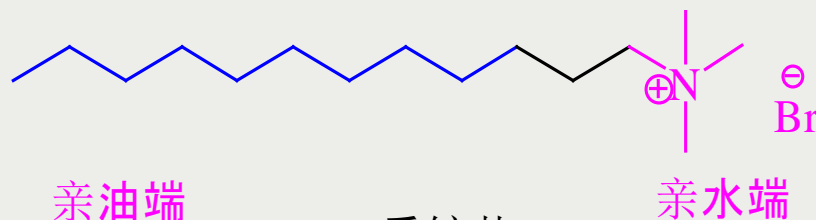
A、卤代反应

B、磺化反应

C、硝化反应

B、烃基化反应

➤ 季铵盐的用途：相转移催化剂，表面活性剂。



季铵盐的作用：
 使得CN负离子进入油相，
 加快反应速度。

实验六

季铵盐的 相转移催化作用

第十四章

含氮有机化合物

第二节 胺

四、化学性质

1、胺类的通性

A、酸碱性

B、烃基化反应

C、酰基化反应

D、磺酰化反应

E、与亚硝酸的反应

F、氧化反应

2、芳胺的特性

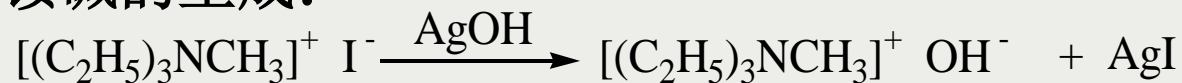
A、卤代反应

B、磺化反应

C、硝化反应

B、烃基化反应

➤季铵碱的生成:



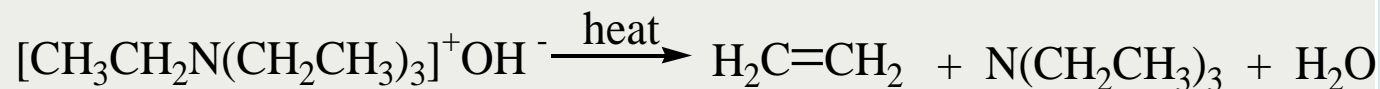
新制的氢氧化银，有时写成湿润的氧化银。

➤季铵碱的热分解:

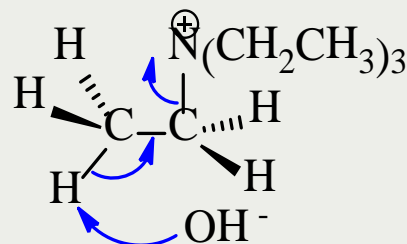
☞ 无 β -H的季铵碱受热分解成叔胺和醇。



☞ 具有 β -氢原子的季铵碱受热分解成烯烃:



反应历程:



E2消除反应，被消除的氢和氮基团在同一平面上，且处与对位交叉（反式）： $-\text{CH}_3 > -\text{CH}_2\text{R} > -\text{CHR}_2$ 。

第十四章

含氮有机化合物

第二节 胺

四、化学性质

1、胺类的通性

A、酸碱性

B、烃基化反应

C、酰基化反应

D、磺酰化反应

E、与亚硝酸的反应

F、氧化反应

2、芳胺的特性

A、卤代反应

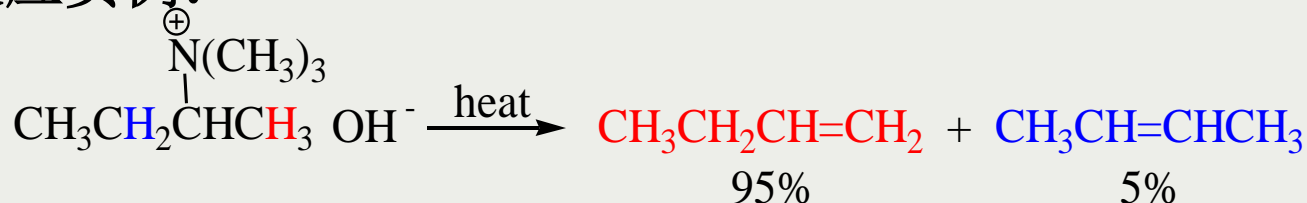
B、磺化反应

C、硝化反应

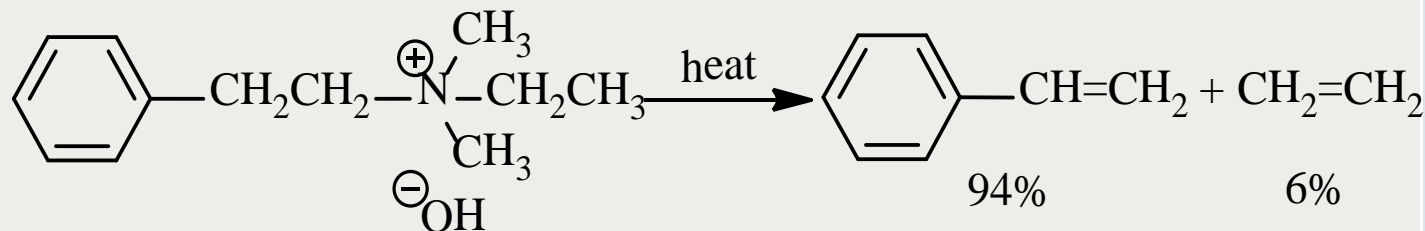
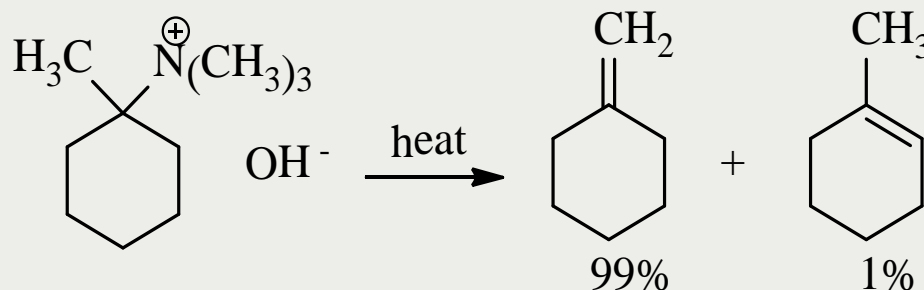
B、烃基化反应

季铵碱的热分解：

反应实例：



Hofmann规则：生成取代基较少的烯烃。



当β-碳上连有苯基、乙烯基、羰基、氰基等吸电子基团时，霍夫曼规则不适用。

第十四章

含氮有机化合物

第二节 胺

四、化学性质

1、胺类的通性

A、酸碱性

B、烃基化反应

C、酰基化反应

D、磺酰化反应

E、与亚硝酸的反应

F、氧化反应

2、芳胺的特性

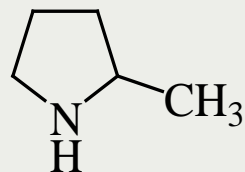
A、卤代反应

B、磺化反应

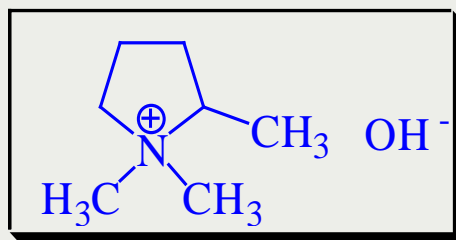
C、硝化反应

B、烃基化反应

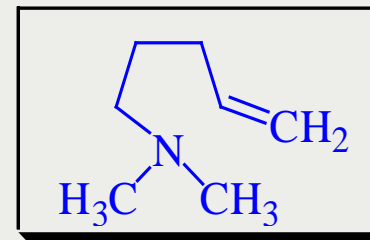
例题



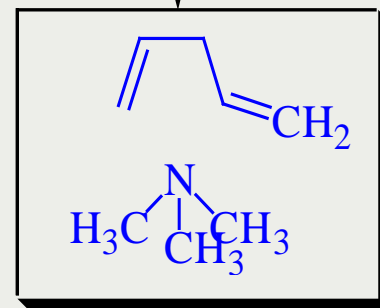
1) CH_3I excessive
 2) $\text{Ag}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$



heat



1) CH_3I excessive
 2) $\text{Ag}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$
 3) heat



第十四章

含氮有机化合物

第二节 胺

四、化学性质

1、胺类的通性

A、酸碱性

B、烃基化反应

C、酰基化反应

D、磺酰化反应

E、与亚硝酸的反应

F、氧化反应

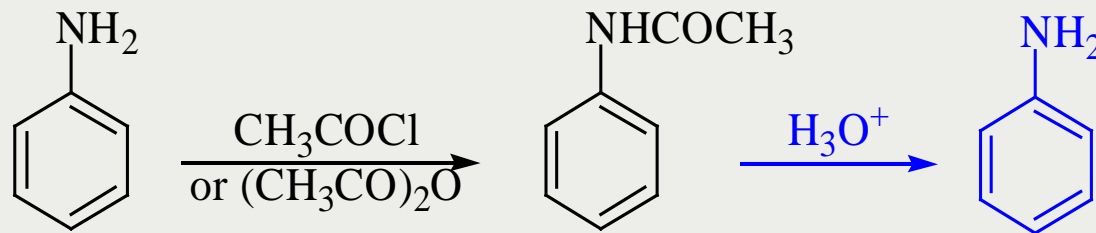
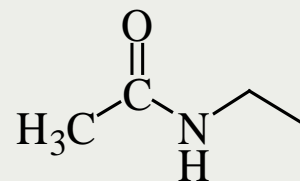
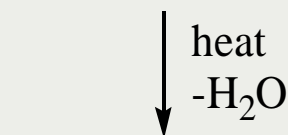
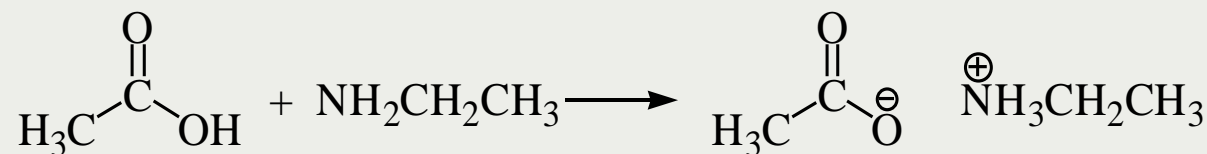
2、芳胺的特性

A、卤代反应

B、磺化反应

C、硝化反应

C、酰基化反应



氨基的保护方法

第十四章

含氮有机化合物

第二节 胺

四、化学性质

1、胺类的通性

A、酸碱性

B、烃基化反应

C、酰基化反应

D、磺酰化反应

E、与亚硝酸的反应

F、氧化反应

2、芳胺的特性

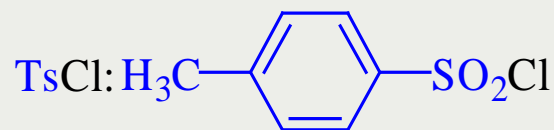
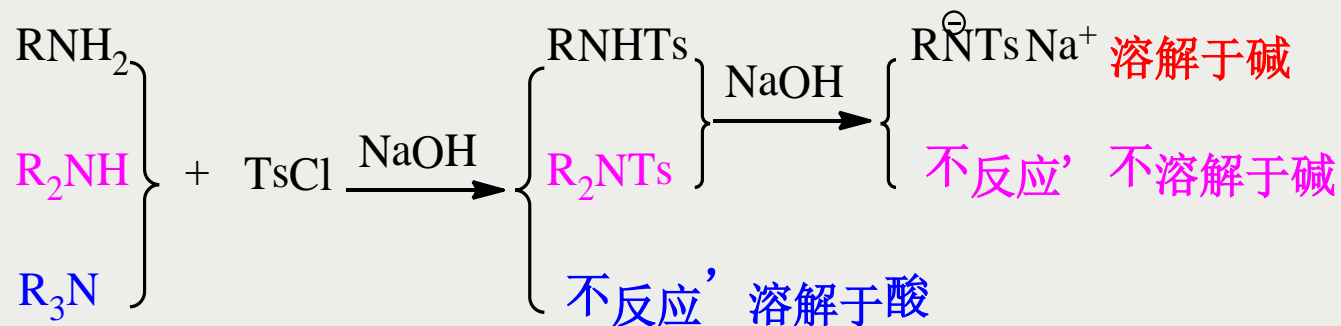
A、卤代反应

B、磺化反应

C、硝化反应

D、磺酰化反应

Hinsberg (兴斯堡) 反应: 鉴别分离: 伯、仲、叔胺的方法。



例题: 鉴别
 苯胺、N-甲基苯胺、
 N, N-二甲基苯胺。

思考题: 鉴别: 乙
 二胺、二乙胺、三
 乙胺。

实验一

伯、仲、叔胺
 与苯磺酰氯反应

第十四章

含氮有机化合物

第二节 胺

四、化学性质

1、胺类的通性

A、酸碱性

B、烃基化反应

C、酰基化反应

D、磺酰化反应

E、与亚硝酸的反应

F、氧化反应

2、芳胺的特性

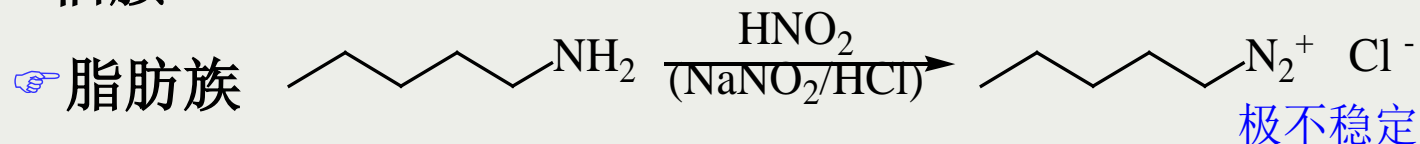
A、卤代反应

B、磺化反应

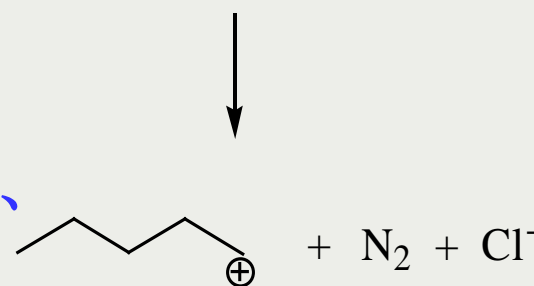
C、硝化反应

E、与亚硝酸的反应

➤ 伯胺

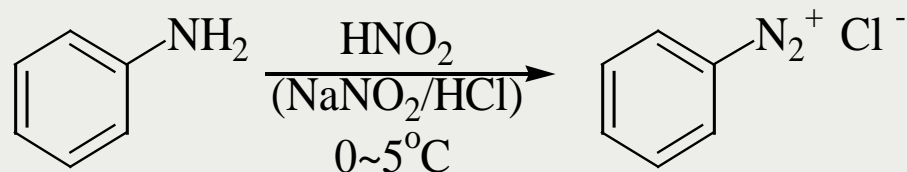


脂肪族伯胺生成的重氮盐及不稳定，立即放出氮气生成碳正离子，碳正离子易重排，易于水、氯负离子以及本身脱质子，生成醇、卤代烃、烷烃的混合物。



通过测定氮气的体积，可以求出氨基的含量。

➤ 芳香族



芳香族伯胺生成的重氮盐在低温较稳定，应用较广，其应用下章讲述。

第十四章

含氮有机化合物

第二节 胺

四、化学性质

1、胺类的通性

A、酸碱性

B、烃基化反应

C、酰基化反应

D、磺酰化反应

E、与亚硝酸的反应

F、氧化反应

2、芳胺的特性

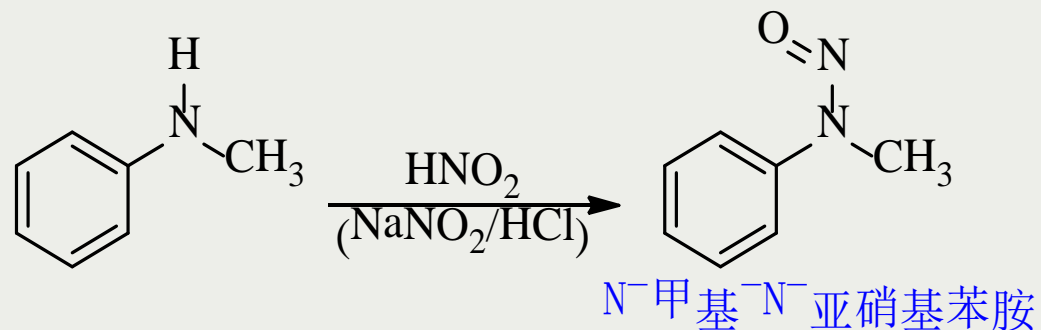
A、卤代反应

B、磺化反应

C、硝化反应

E、与亚硝酸的反应

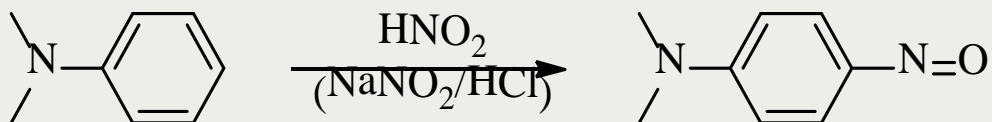
➤仲胺 生成黄色难溶解于水的N-亚硝基胺



➤叔胺

氨基官能团不能反应

芳香族叔胺芳环能与亚硝酸反应生成亚硝基取代物。



对亚硝基-N,N-二甲基苯胺

第十四章

含氮有机化合物

第二节 胺

四、化学性质

1、胺类的通性

A、酸碱性

B、烃基化反应

C、酰基化反应

D、磺酰化反应

E、与亚硝酸的反应

F、氧化反应

2、芳胺的特性

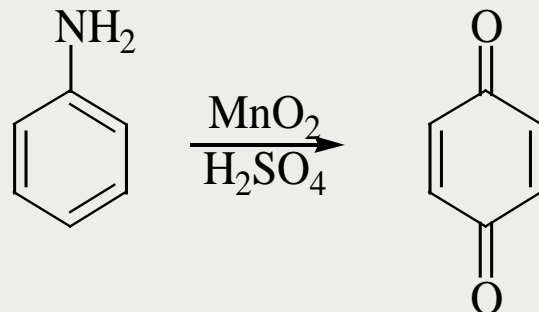
A、卤代反应

B、磺化反应

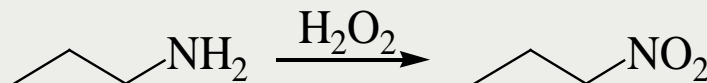
C、硝化反应

F、氧化反应

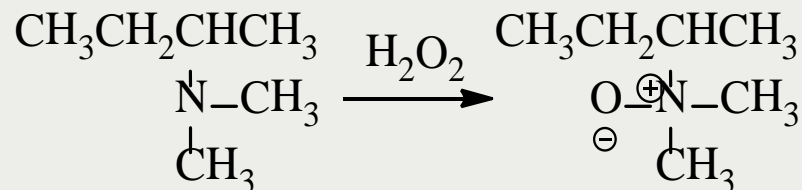
➤伯胺的氧化:



含有氨基的合成反应中，如有氧化步骤，先保护氨基。



➤叔胺的氧化:



胺容易氧化，用不同的氧化剂可以得到不同的氧化产物。叔胺的氧化最有意义。

第十四章

含氮有机化合物

第二节 胺

四、化学性质

1、胺类的通性

A、酸碱性

B、烃基化反应

C、酰基化反应

D、磺酰化反应

E、与亚硝酸的反应

F、氧化反应

2、芳胺的特性

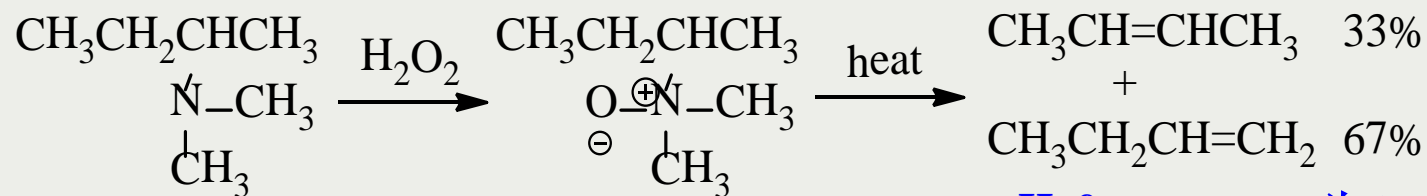
A、卤代反应

B、磺化反应

C、硝化反应

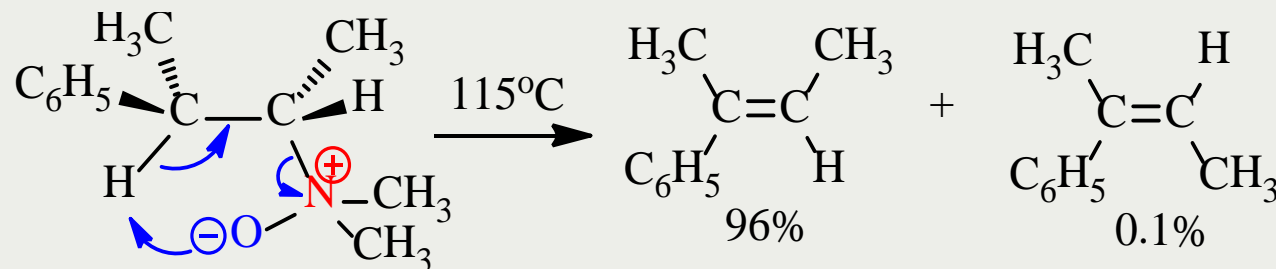
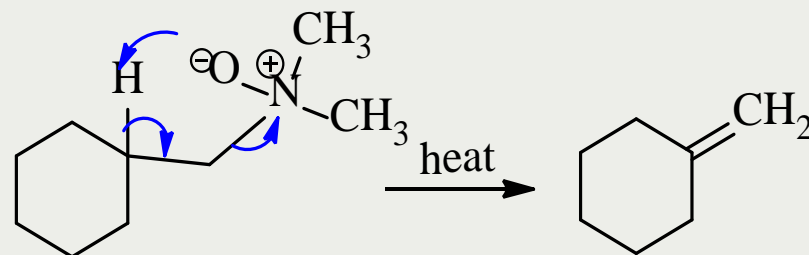
F、氧化反应

叔胺的氧化:



Hofmann 烯烃为主

Cope (科普) 反应



科普 (Cope) 消除反应是一种立体选择性很高的顺式 (同侧) 消除反应。反应通过形成平面五元环的过程。

第十四章

含氮有机化合物

第二节 胺

四、化学性质

1、胺类的通性

A、酸碱性

B、烃基化反应

C、酰基化反应

D、磺酰化反应

E、与亚硝酸的反应

F、氧化反应

2、芳胺的特性

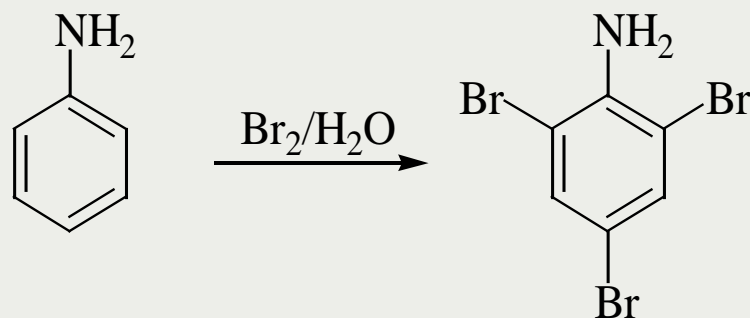
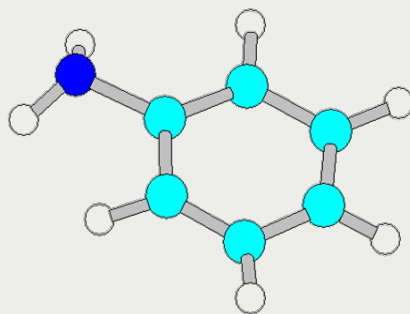
A、卤代反应

B、磺化反应

C、硝化反应

A、卤代反应

活化基团与酚羟基类似



直接卤代除碘代之外，难得到一卤代产物。

第十四章

含氮有机化合物

第二节 胺

四、化学性质

1、胺类的通性

A、酸碱性

B、烃基化反应

C、酰基化反应

D、磺酰化反应

E、与亚硝酸的反应

F、氧化反应

2、芳胺的特性

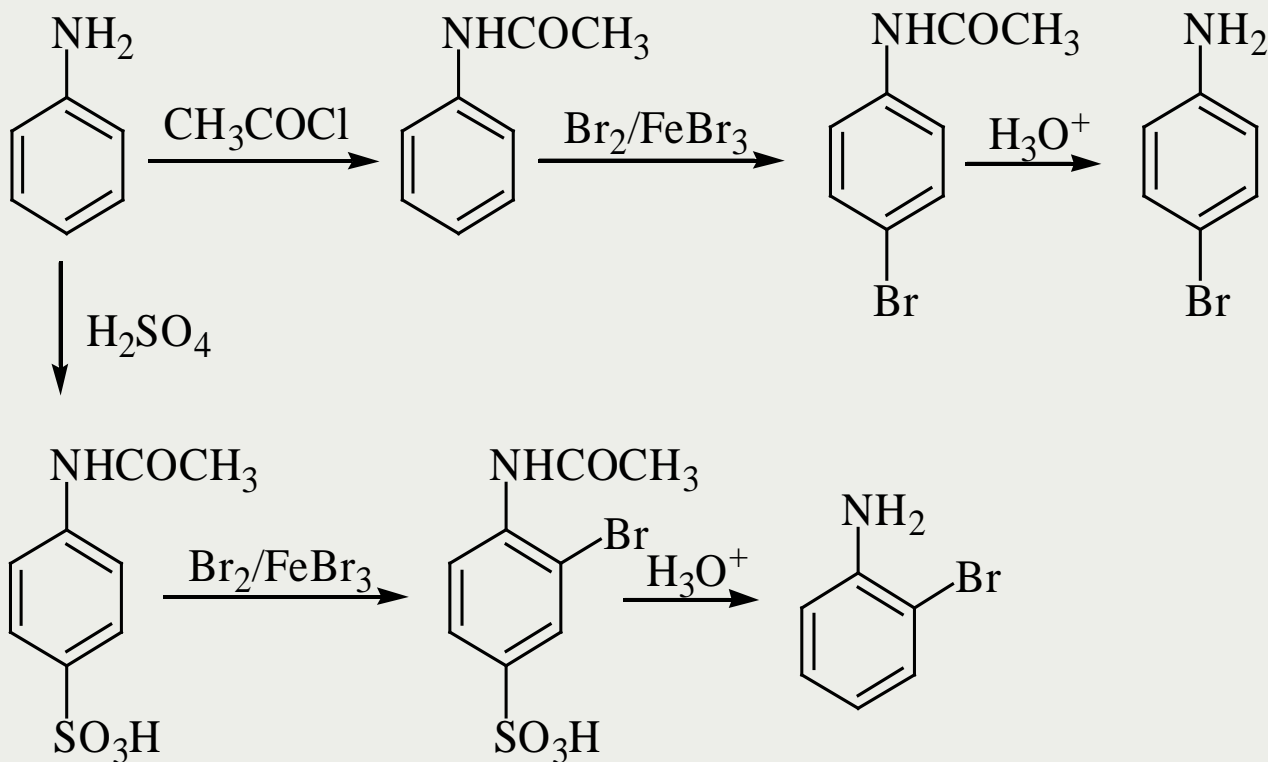
A、卤代反应

B、磺化反应

C、硝化反应

A、卤代反应

☞ 单卤代物的制备:



乙酰氨基的特点:

邻对位基、活性较氨基弱, 体积较大。

第十四章

含氮有机化合物

第二节 胺

四、化学性质

1、胺类的通性

A、酸碱性

B、烃基化反应

C、酰基化反应

D、磺酰化反应

E、与亚硝酸的反应

F、氧化反应

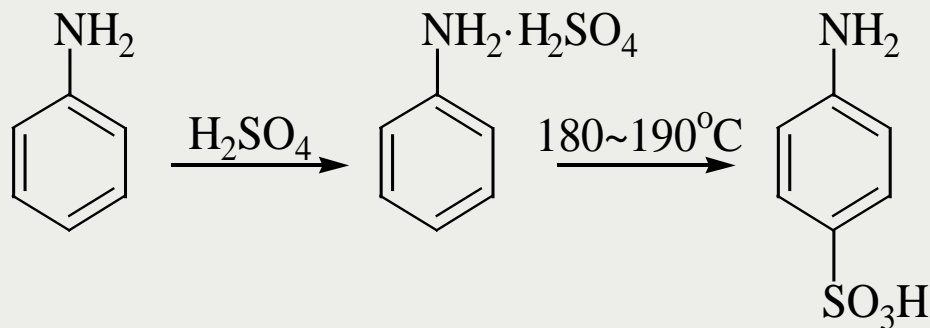
2、芳胺的特性

A、卤代反应

B、磺化反应

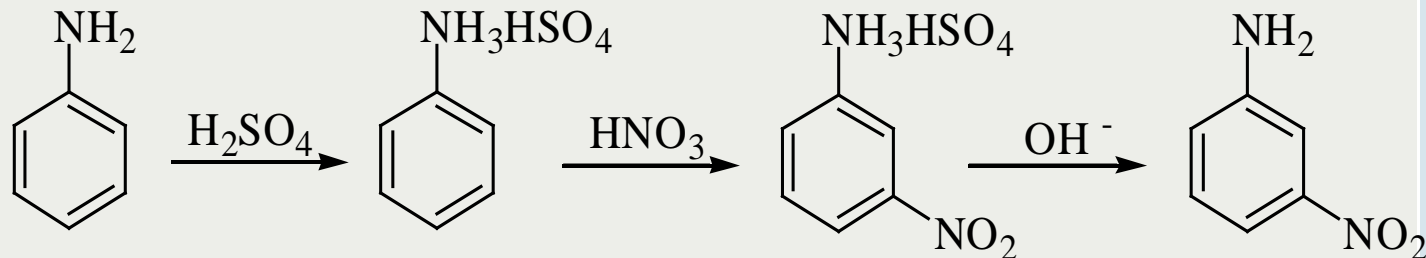
C、硝化反应

B、磺化反应



C、硝化反应

硝酸具有氧化性，先溶于硫酸、形成铵盐，再加硝酸硝化。



第十四章

含氮有机化合物

第二节 胺

四、化学性质

1、胺类的通性

A、酸碱性

B、烃基化反应

C、酰基化反应

D、磺酰化反应

E、与亚硝酸的反应

F、氧化反应

2、芳胺的特性

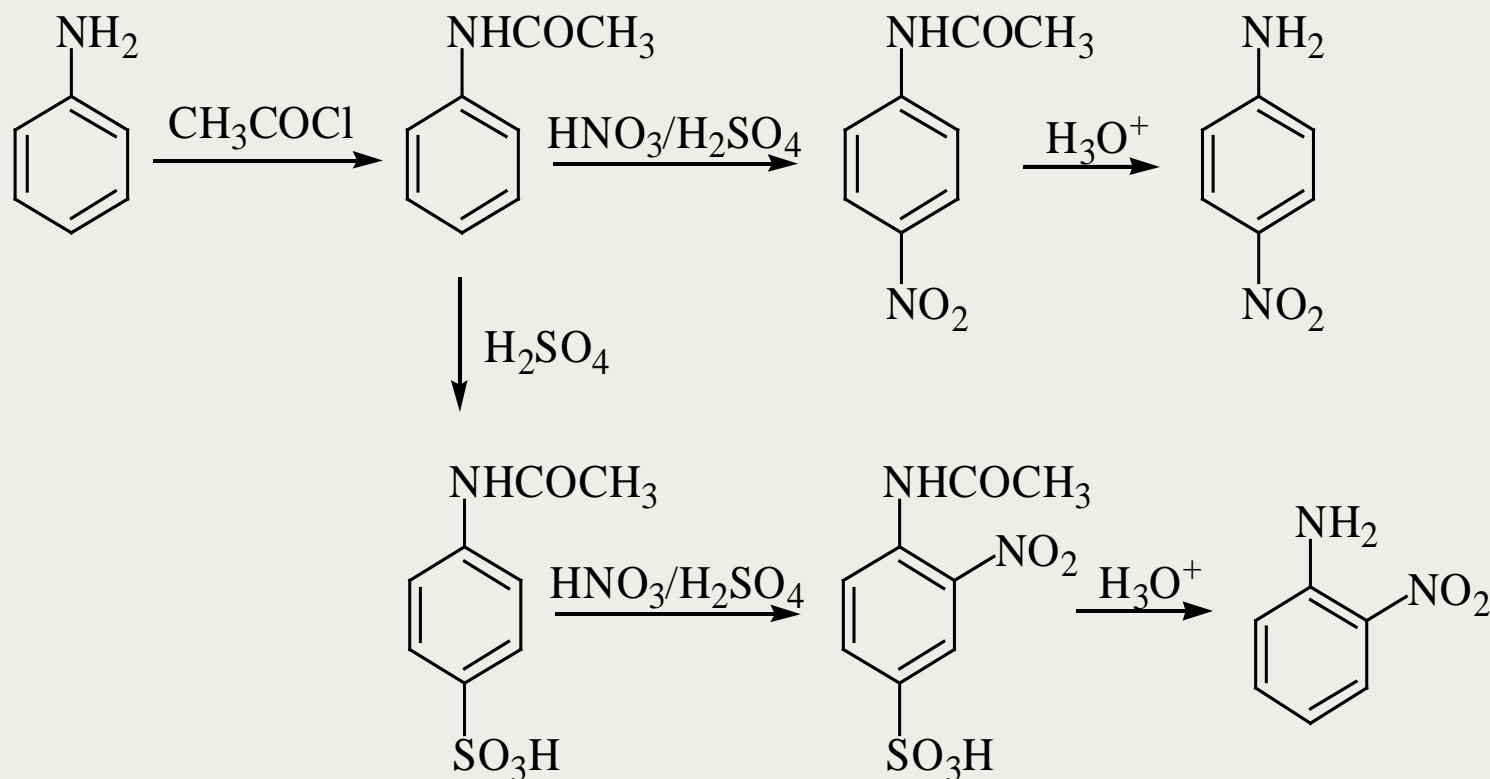
A、卤代反应

B、磺化反应

C、硝化反应

C、硝化反应

邻、对位硝基取代物的制备：



第十四章

含氮有机化合物

第二节 胺

五、烯胺

1、烯胺的合成

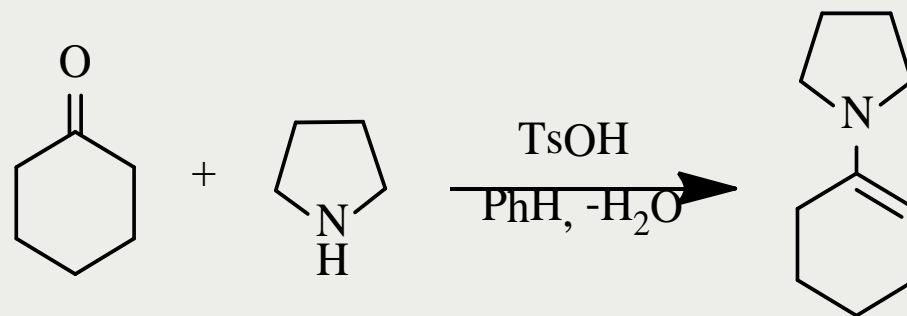
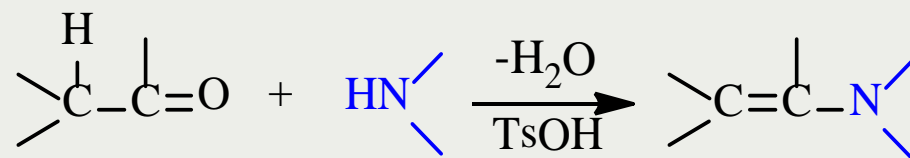
2、烯胺的反应

1、烯胺的合成



➤ 制备方法

☞ 烯胺可由醛（酮）和仲胺在脱水剂如无水碳酸钾存在下反应，或在 对甲苯磺酸催化下于苯中共沸去水，或用分子筛、四氯化钛脱水制备。



第十四章

含氮有机化合物

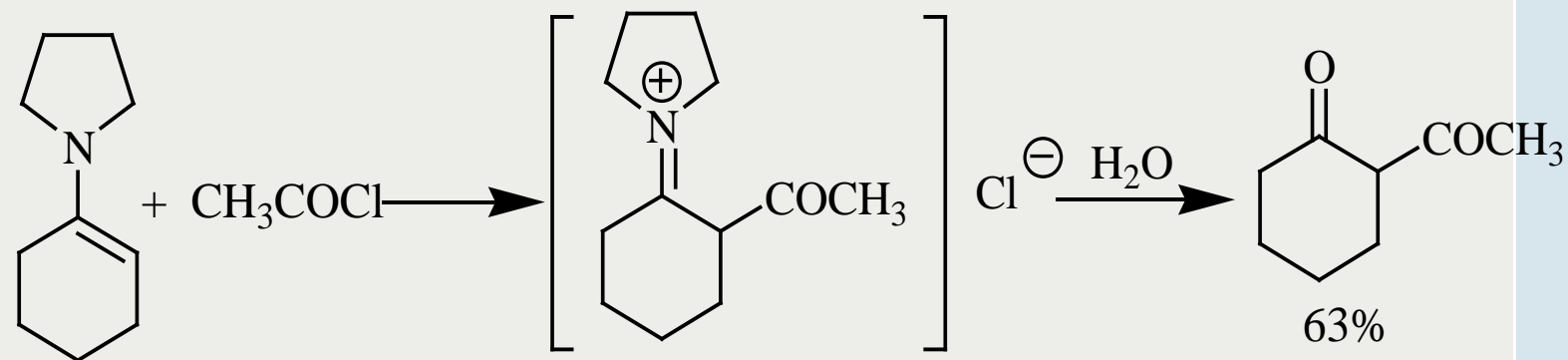
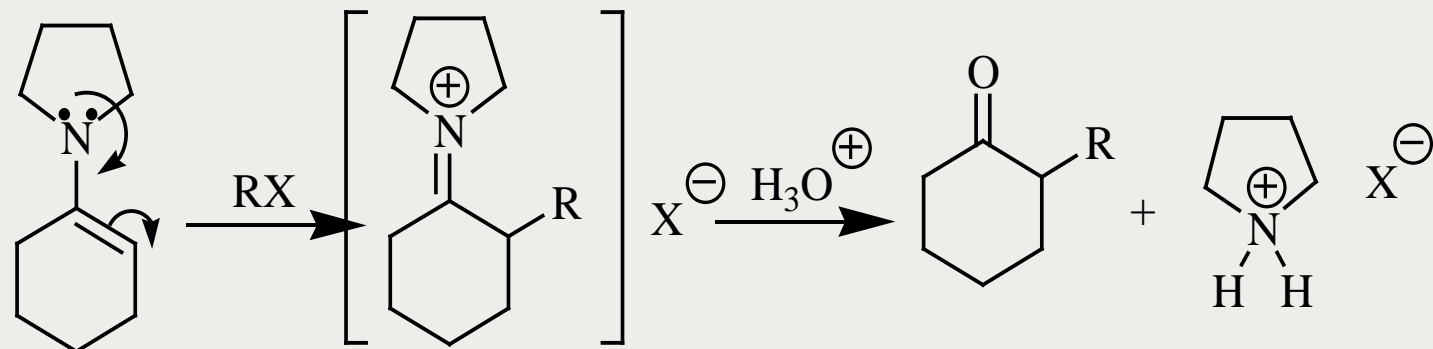
第二节 胺

五、烯胺

1、烯胺的合成

2、烯胺的反应

2、烯胺的反应



👉 条件温和，不需碱性催化剂。在烃基化和酰基化反应中可避免由于碱性催化剂引起的自身缩合，多烃基化等副反应。

第十四章

含氮有机化合物

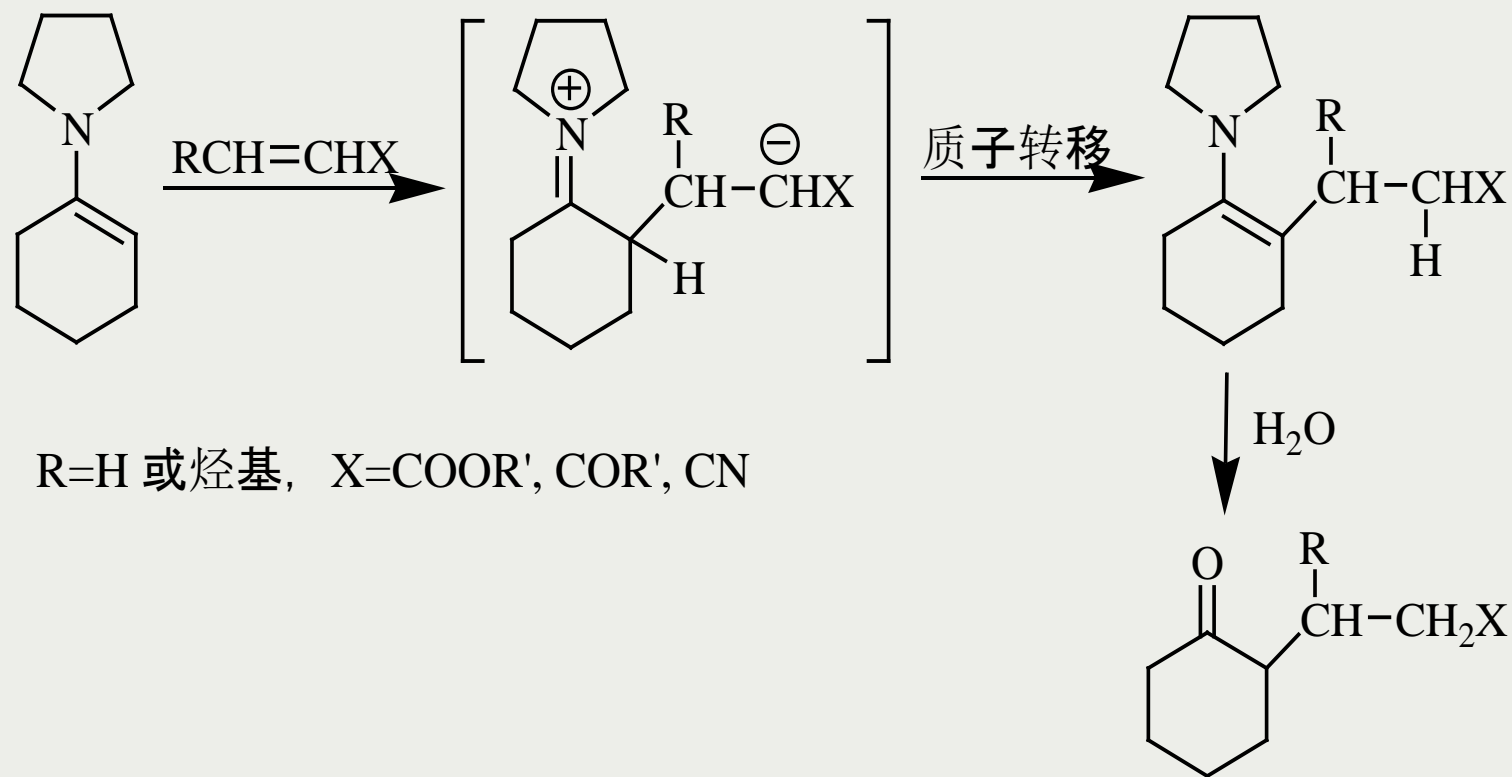
第二节 胺

五、烯胺

1、烯胺的合成

2、烯胺的反应

2、烯胺的反应



第十四章

含氮有机化合物

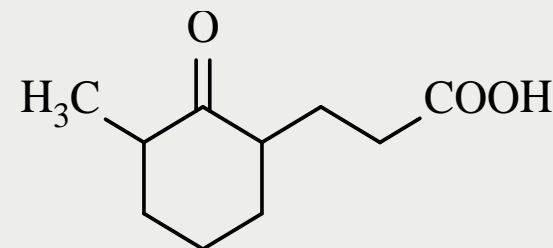
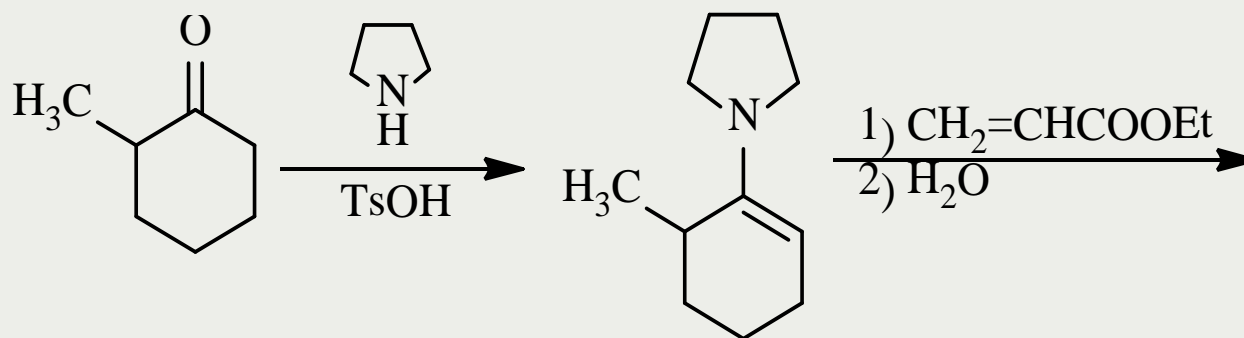
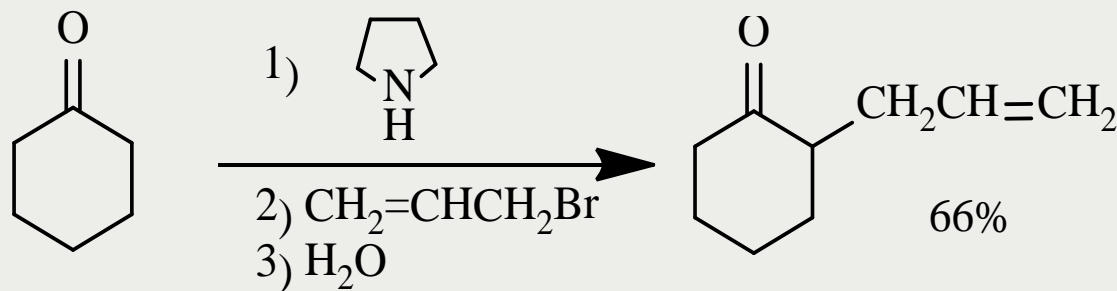
第二节 胺

五、烯胺

1、烯胺的合成

2、烯胺的反应

2、烯胺的反应

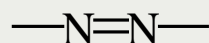


第十四章

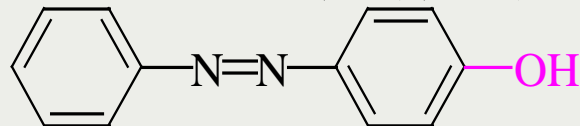
含氮有机化合物

第三节 重氮和偶氮

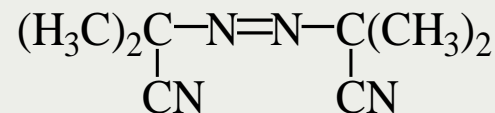
一、定义



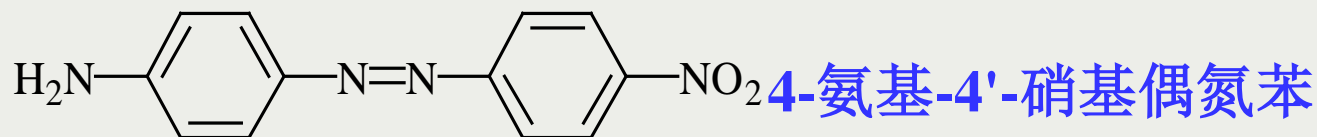
➤ 偶氮化合物 两端与碳原子相连 **偶氮基**



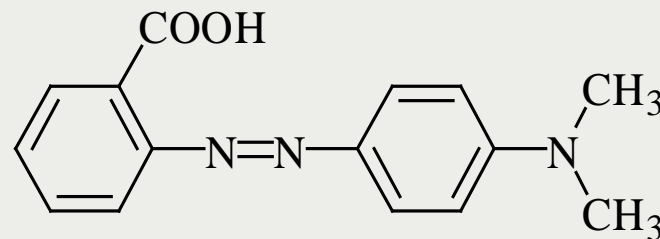
(对羟基) 偶氮苯



偶氮二异丁腈



4-氨基-4'-硝基偶氮苯



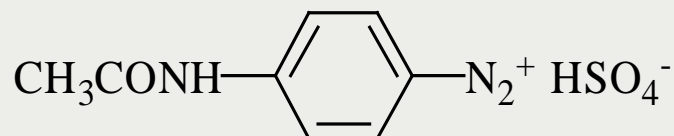
4'-二甲氨基偶氮苯-2-羧酸

邻-(对-二甲氨基偶氮苯)苯甲酸

➤ 重氮化合物 一端与碳原子相连 **重氮基**



氯化重氮苯

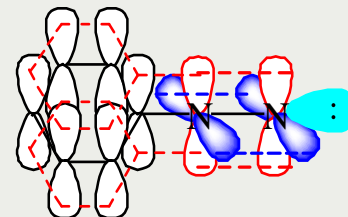


4-乙酰氨基重氮苯硫酸氢盐

第三节 重氮和偶氮

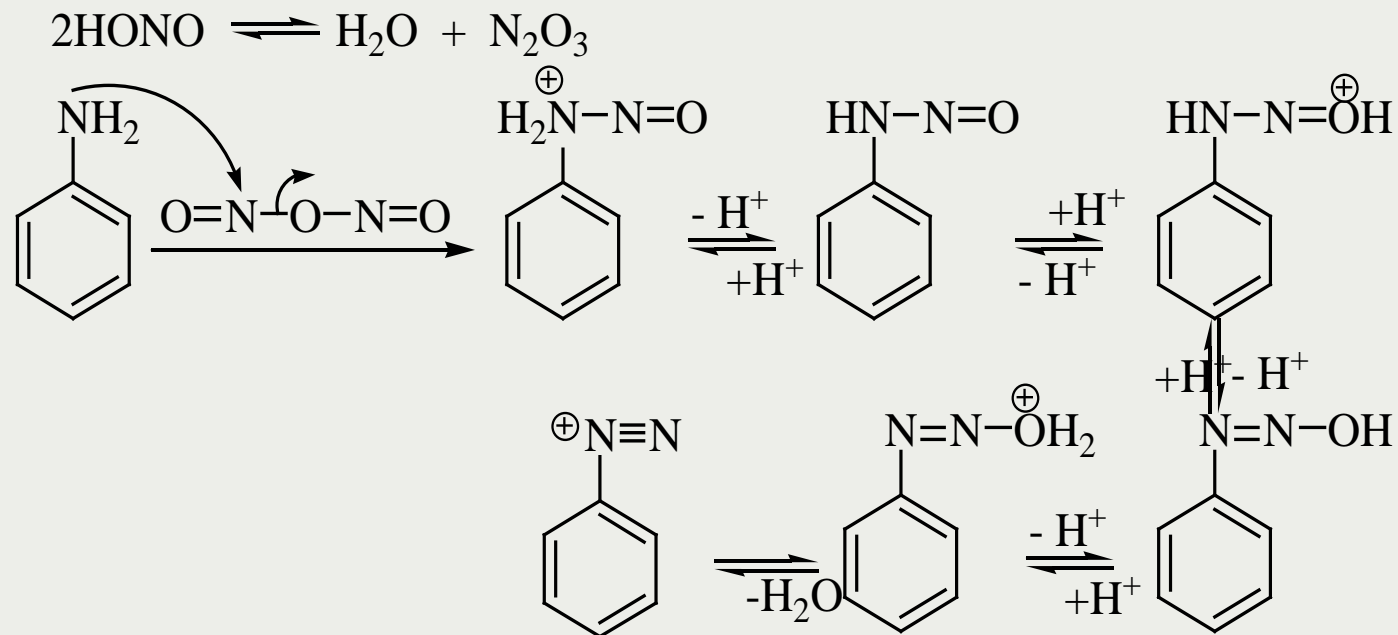
$$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \xrightarrow[0\sim 5^\circ\text{C}]{\text{NaNO}_2/\text{HCl}} \text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+\equiv\text{N} \text{Cl}^-$$

➤ 结构:



低温下可稳定存在。

➤机理：芳香族比脂肪族重氮盐稳定的原因： π - π 共轭效应



第十四章

含氮有机化合物

第三节 重氮和偶氮

三、重氮盐的反应

1、放出氮的反应

A、 $-N_2^+$ 被氢原子取代

B、 $-N_2^+$ 被羟基取代

C、 $-N_2^+$ 被卤素取代

D、 $-N_2^+$ 被腈基取代

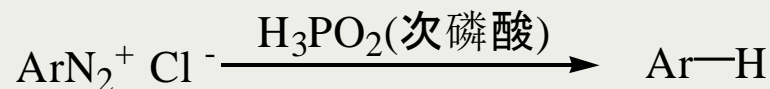
2、保留氮的反应

A、还原反应

B、偶合反应

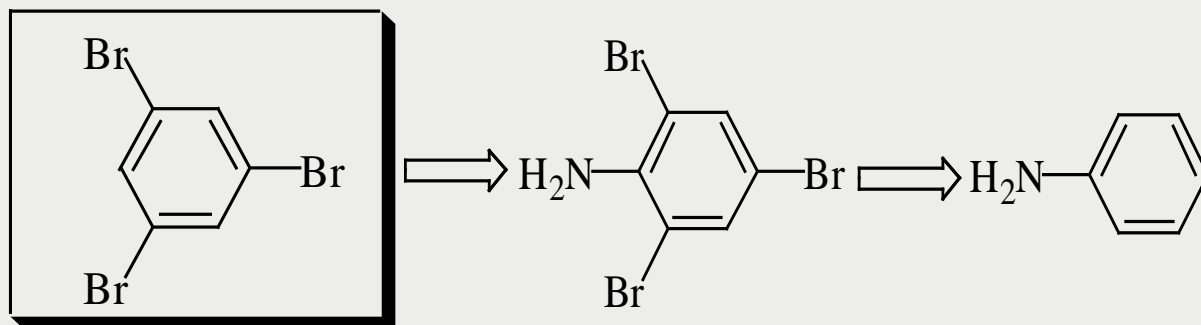
1、放出氮的反应

A、 $-N_2^+$ 被氢原子取代 常用于制备常法不能制备的化合物。

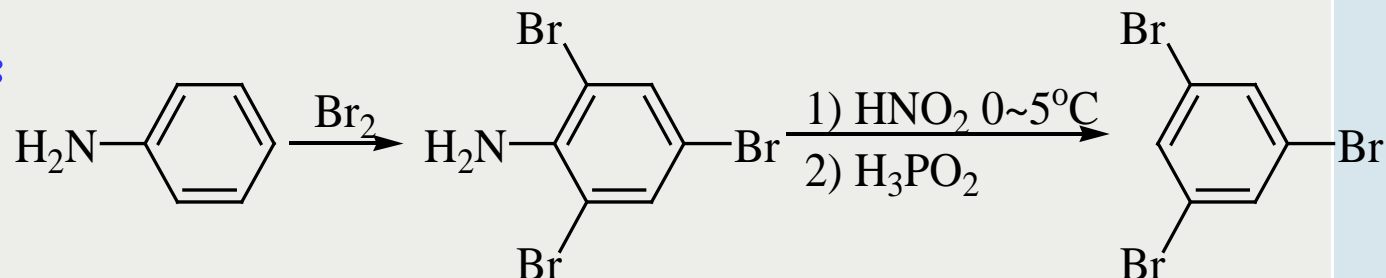


例题1：以苯和适当的试剂制备：1,3,5-三溴苯。

分析：



合成：



第十四章

含氮有机化合物

第三节 重氮和偶氮

三、重氮盐的反应

1、放出氮的反应

A、 $-N_2^+$ 被氢原子取代B、 $-N_2^+$ 被羟基取代C、 $-N_2^+$ 被卤素取代D、 $-N_2^+$ 被腈基取代

2、保留氮的反应

A、还原反应

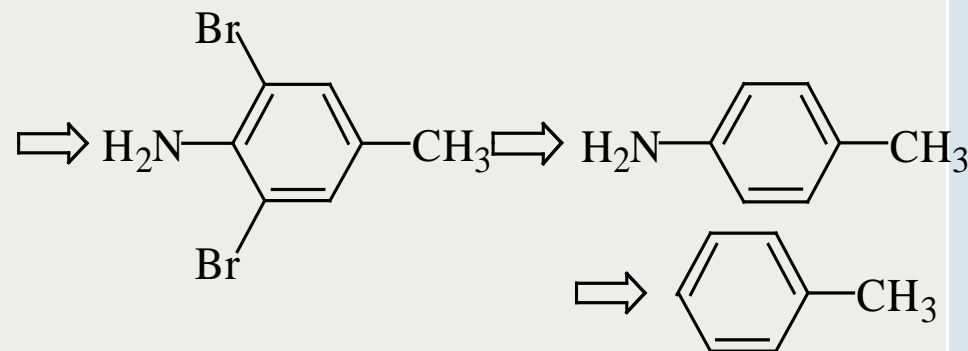
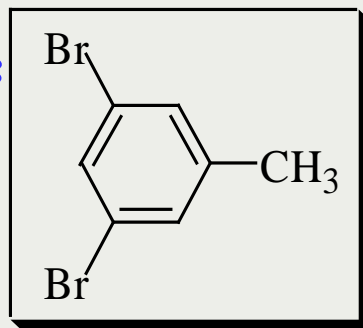
B、偶合反应

1、放出氮的反应

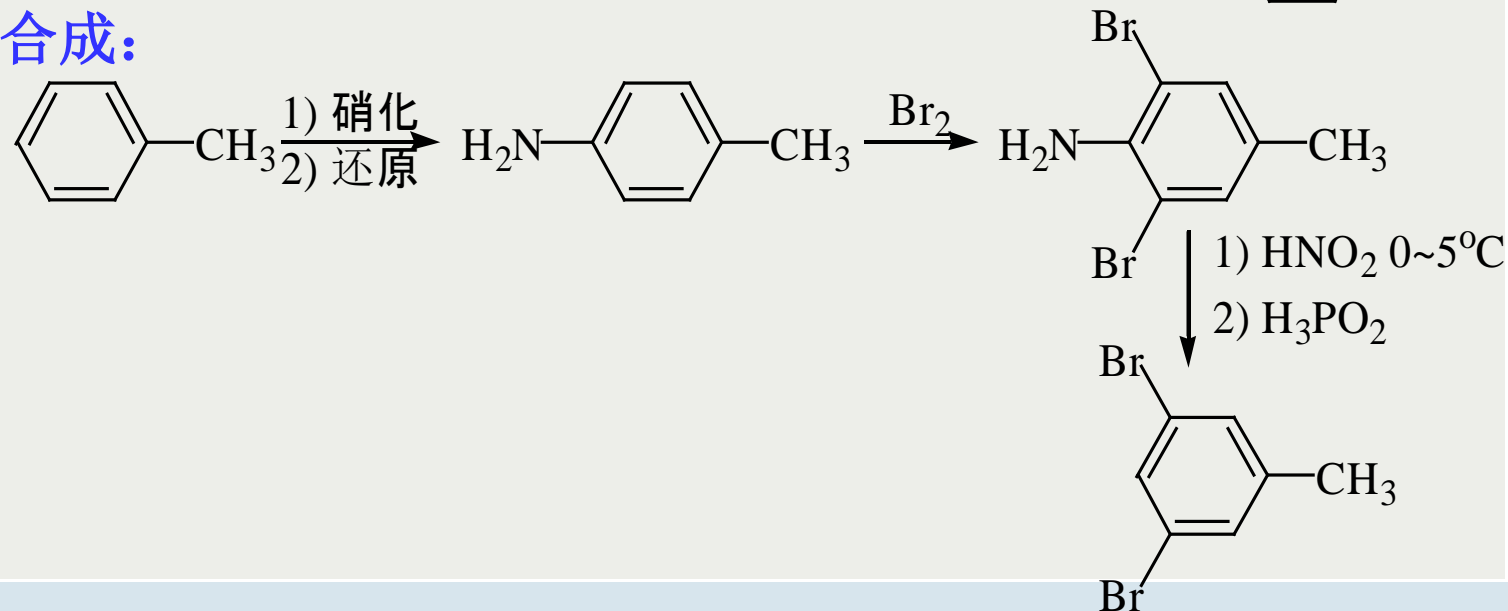
A、 $-N_2^+$ 被氢原子取代

例题2：以甲苯为原料制备：3,5-二溴甲苯。

分析：



合成：



第十四章

含氮有机化合物

第三节 重氮和偶氮

三、重氮盐的反应

1、放出氮的反应

A、 $-N_2^+$ 被氢原子取代

B、 $-N_2^+$ 被羟基取代

C、 $-N_2^+$ 被卤素取代

D、 $-N_2^+$ 被腈基取代

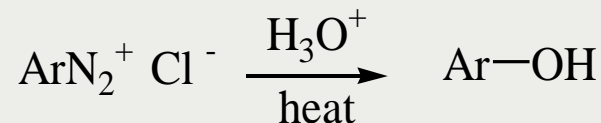
2、保留氮的反应

A、还原反应

B、偶合反应

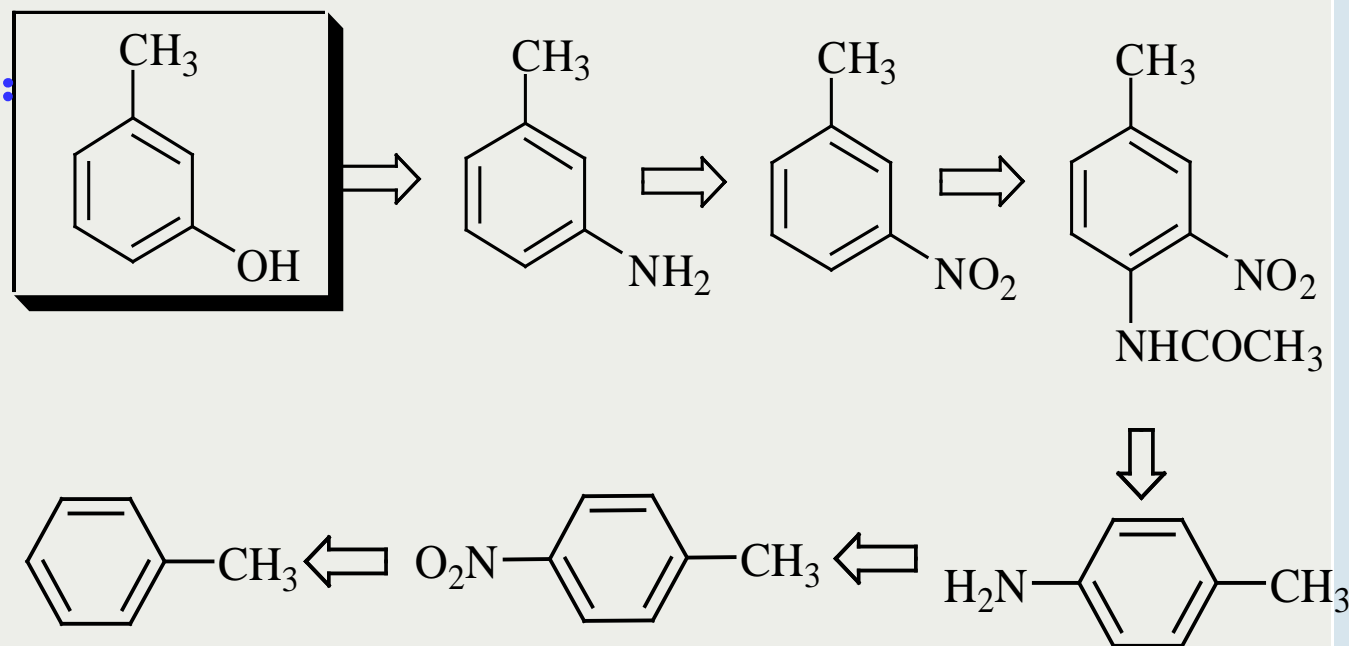
1、放出氮的反应

B、 $-N_2^+$ 被羟基取代



例题1：以甲苯和适当的试剂制备：间甲基苯酚。

分析：



第十四章

含氮有机化合物

第三节 重氮和偶氮

三、重氮盐的反应

1、放出氮的反应

A、 $-N_2^+$ 被氢原子取代

B、 $-N_2^+$ 被羟基取代

C、 $-N_2^+$ 被卤素取代

D、 $-N_2^+$ 被腈基取代

2、保留氮的反应

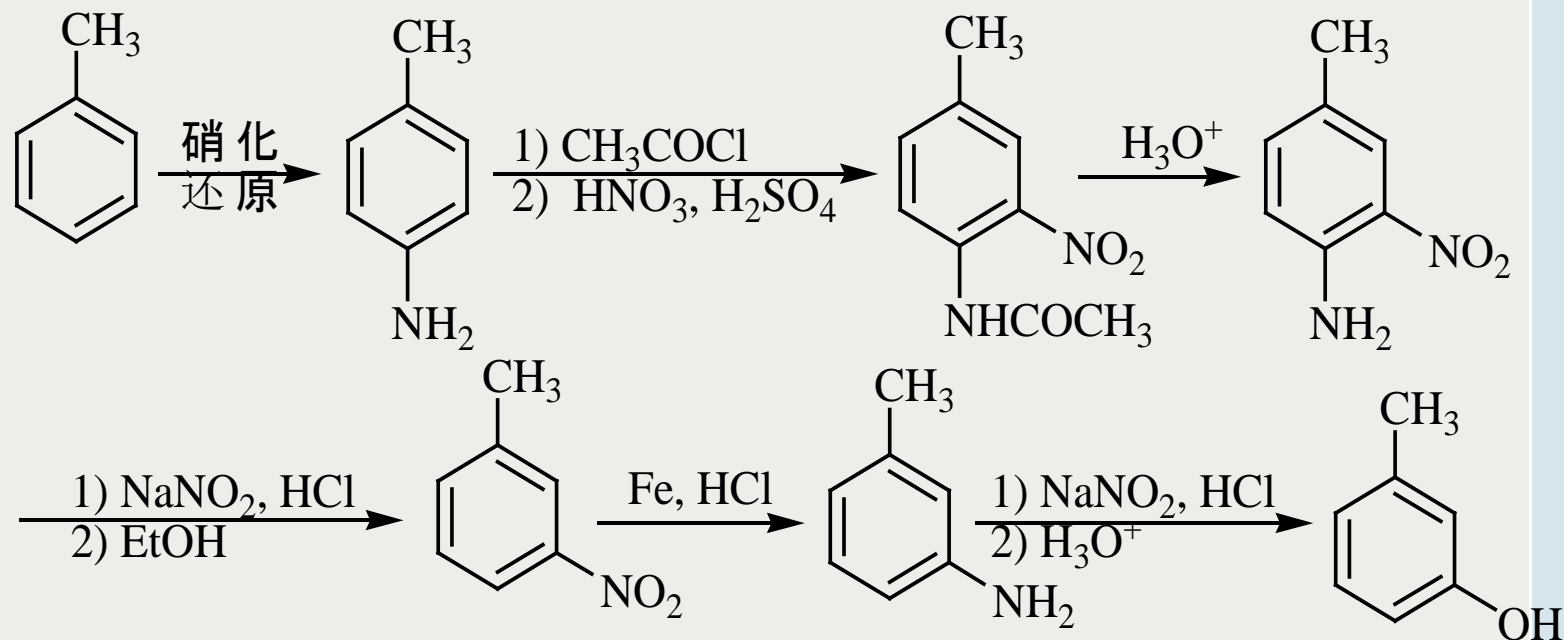
A、还原反应

B、偶合反应

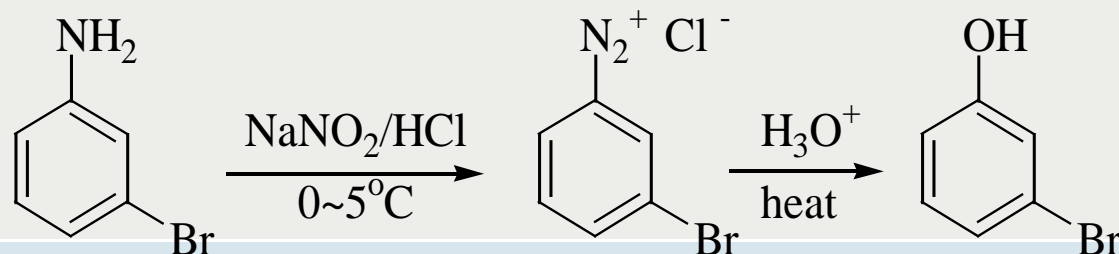
1、放出氮的反应

B、 $-N_2^+$ 被羟基取代

合成:



例题2: 制备不宜用碱熔法制备的酚:



第十四章

含氮有机化合物

第三节 重氮和偶氮

三、重氮盐的反应

1、放出氮的反应

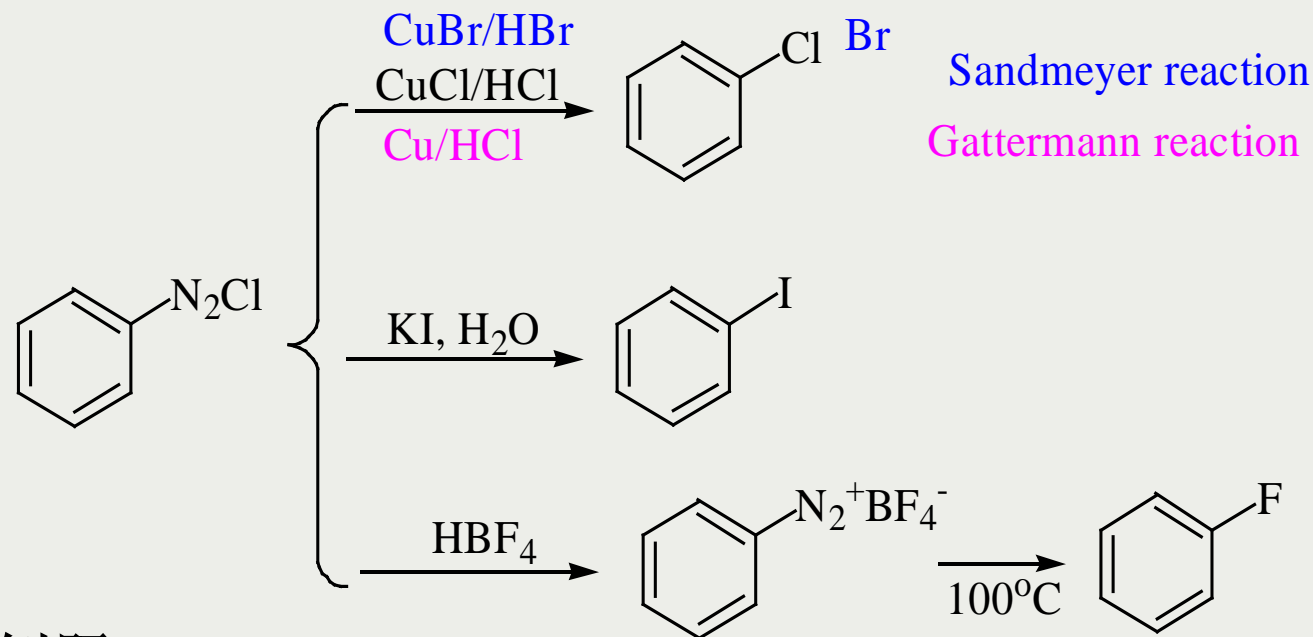
A、 $-N_2^+$ 被氢原子取代B、 $-N_2^+$ 被羟基取代C、 $-N_2^+$ 被卤素取代D、 $-N_2^+$ 被腈基取代

2、保留氮的反应

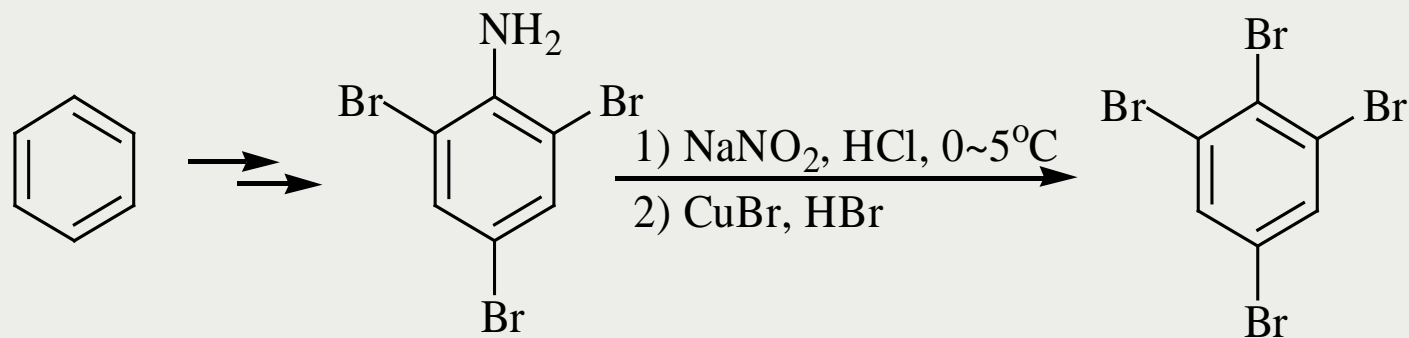
A、还原反应

B、偶合反应

1、放出氮的反应

C、 $-N_2^+$ 被卤素取代 用于制备难引入的卤原子。

例题:



第十四章

含氮有机化合物

第三节 重氮和偶氮

三、重氮盐的反应

1、放出氮的反应

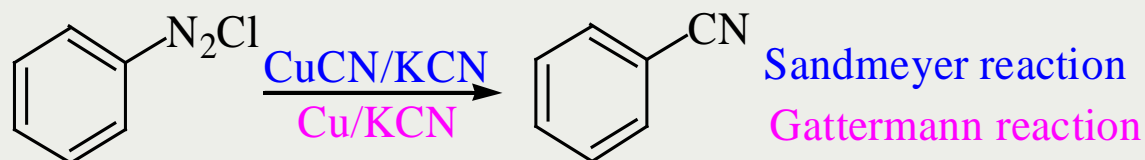
A、 $-N_2^+$ 被氢原子取代B、 $-N_2^+$ 被羟基取代C、 $-N_2^+$ 被卤素取代D、 $-N_2^+$ 被腈基取代

2、保留氮的反应

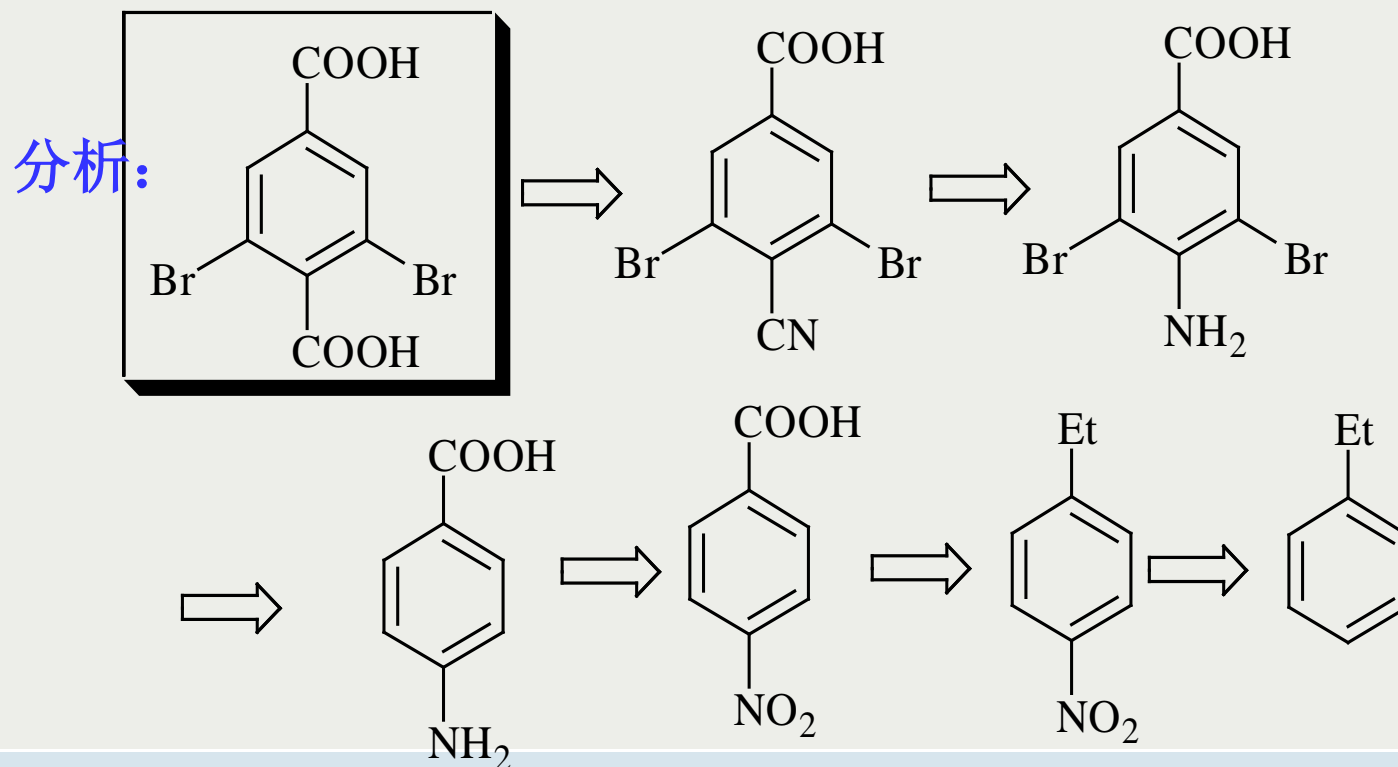
A、还原反应

B、偶合反应

1、放出氮的反应

D、 $-N_2^+$ 被腈基取代 用于制备腈化物。

例题：以甲苯和适当的试剂制备：



第十四章

含氮有机化合物

第三节 重氮和偶氮

三、重氮盐的反应

1、放出氮的反应

A、 $-N_2^+$ 被氢原子取代

B、 $-N_2^+$ 被羟基取代

C、 $-N_2^+$ 被卤素取代

D、 $-N_2^+$ 被腈基取代

2、保留氮的反应

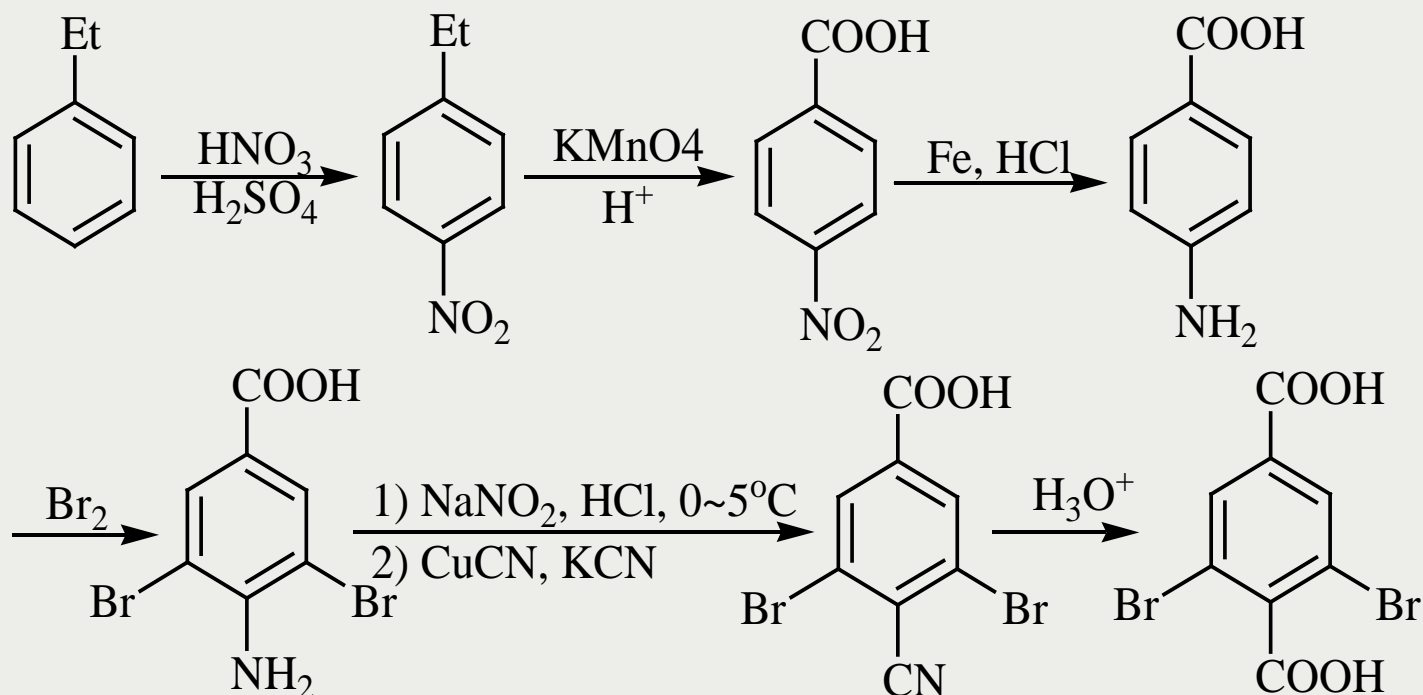
A、还原反应

B、偶合反应

1、放出氮的反应

D、 $-N_2^+$ 被腈基取代

合成:



第十四章

含氮有机化合物

第三节 重氮和偶氮

三、重氮盐的反应

1、放出氮的反应

A、 $-N_2^+$ 被氢原子取代

B、 $-N_2^+$ 被羟基取代

C、 $-N_2^+$ 被卤素取代

D、 $-N_2^+$ 被腈基取代

2、保留氮的反应

A、还原反应

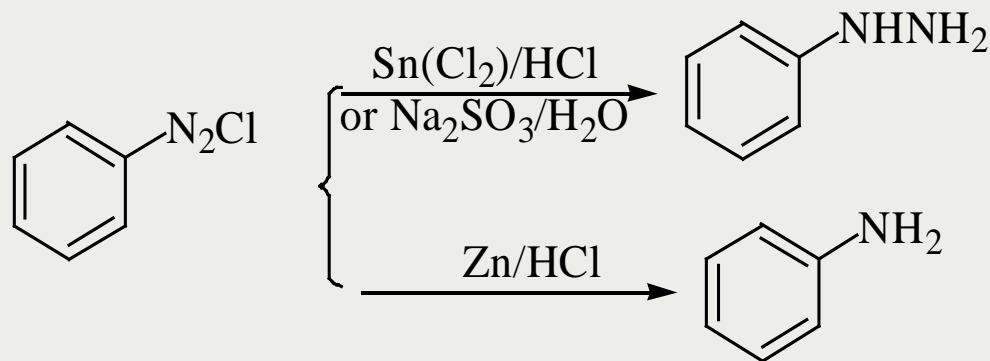
B、偶合反应

2、保留氮的反应

A、还原反应

弱的还原剂还原成苯肼，亚硫酸钠还原不影响硝基；

强的还原剂还原成苯胺。



第十四章

含氮有机化合物

第三节 重氮和偶氮

三、重氮盐的反应

1、放出氮的反应

A、 $-N_2^+$ 被氢原子取代

B、 $-N_2^+$ 被羟基取代

C、 $-N_2^+$ 被卤素取代

D、 $-N_2^+$ 被腈基取代

2、保留氮的反应

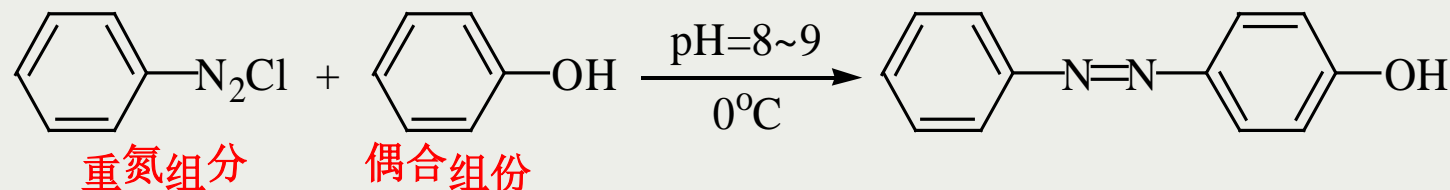
A、还原反应

B、偶合反应

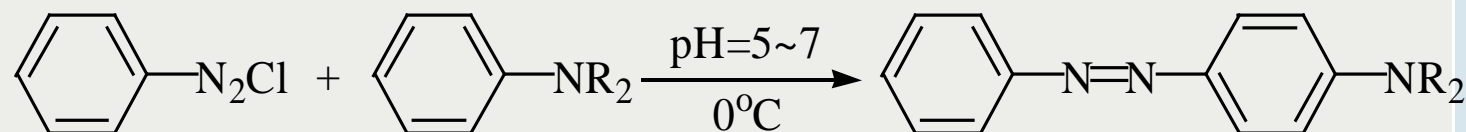
2、保留氮的反应

B、偶合反应

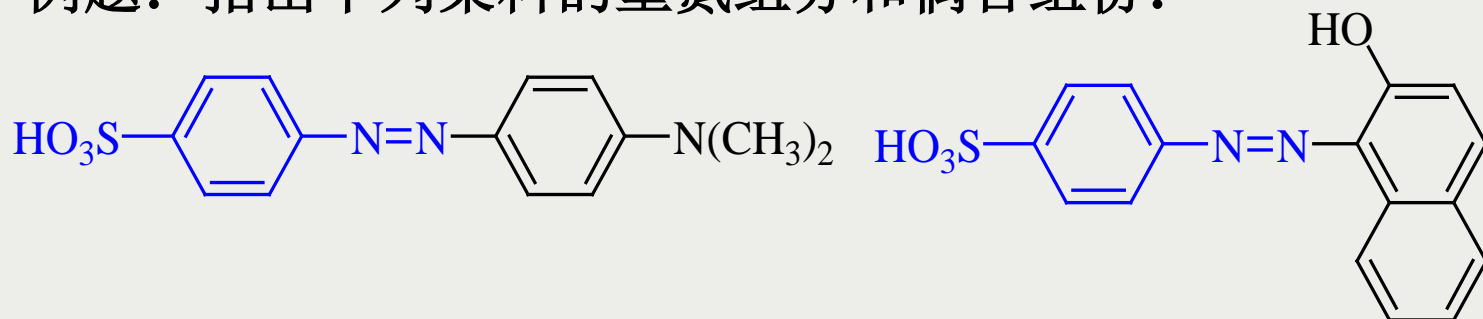
✧与酚偶合，弱碱性，可形成酚氧负离子（活化）；



✧与叔胺偶合，中性或弱酸性，强酸性将生成铵盐（吸电子、钝化），影响偶合。



例题：指出下列染料的重氮组分和偶合组分：



第十四章

含氮有机化合物

第三节 重氮和偶氮

三、重氮盐的反应

1、放出氮的反应

A、 $-N_2^+$ 被氢原子取代B、 $-N_2^+$ 被羟基取代C、 $-N_2^+$ 被卤素取代D、 $-N_2^+$ 被腈基取代

2、保留氮的反应

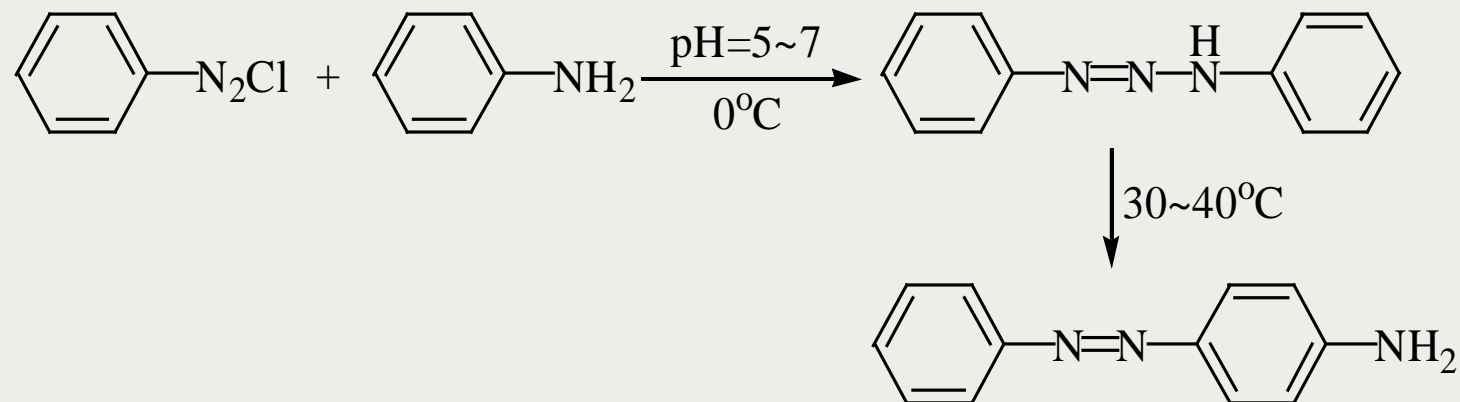
A、还原反应

B、偶合反应

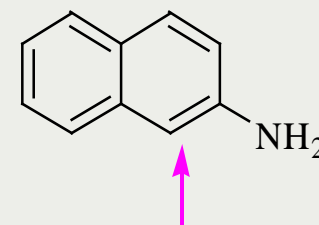
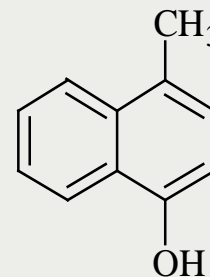
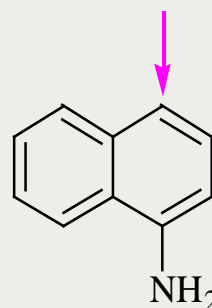
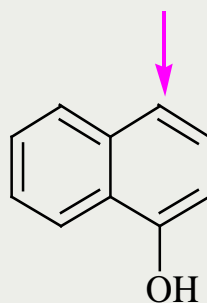
2、保留氮的反应

B、偶合反应

◇与伯胺偶合先生成苯重氮氨基苯，受热重排生成对氨基偶氮苯：



例题：写出下列偶合组分进行偶合时，重氮组分进入的位置：



第十四章

含氮有机化合物

第三节 重氮和偶氮

三、重氮盐的反应

1、放出氮的反应

A、 $-N_2^+$ 被氢原子取代

B、 $-N_2^+$ 被羟基取代

C、 $-N_2^+$ 被卤素取代

D、 $-N_2^+$ 被腈基取代

2、保留氮的反应

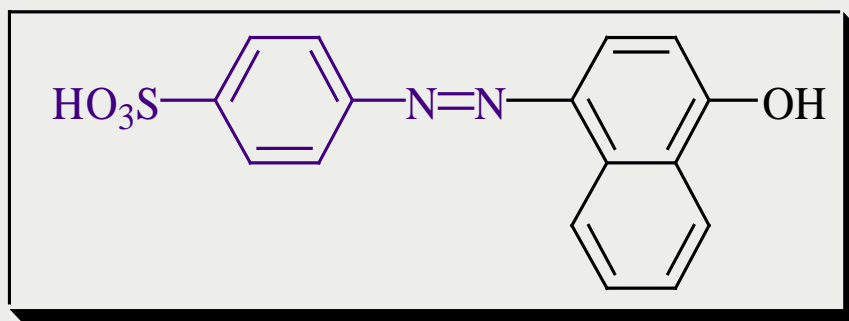
A、还原反应

B、偶合反应

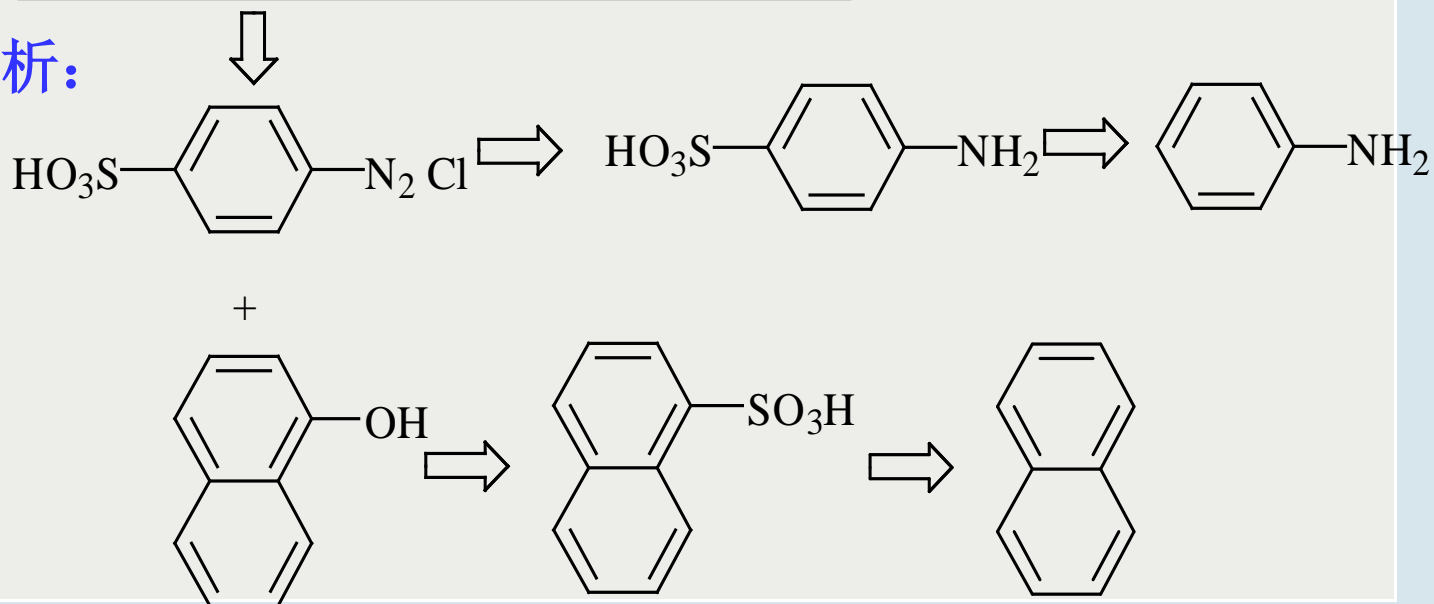
2、保留氮的反应

B、偶合反应

例题：以苯和萘和必要的试剂合成：



分析：



第十四章

含氮有机化合物

第三节 重氮和偶氮

三、重氮盐的反应

1、放出氮的反应

A、 $-N_2^+$ 被氢原子取代

B、 $-N_2^+$ 被羟基取代

C、 $-N_2^+$ 被卤素取代

D、 $-N_2^+$ 被腈基取代

2、保留氮的反应

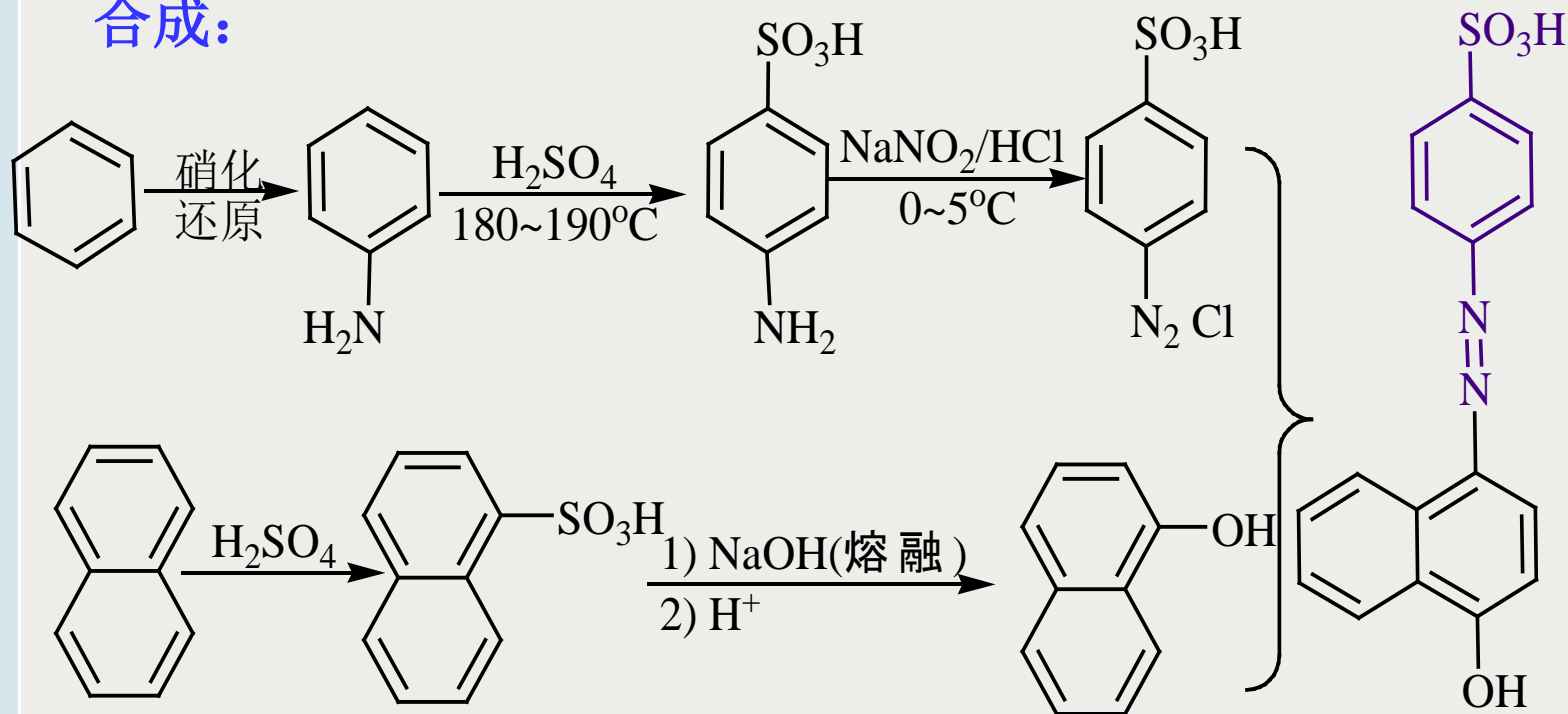
A、还原反应

B、偶合反应

2、保留氮的反应

B、偶合反应

合成:

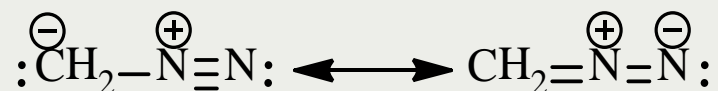
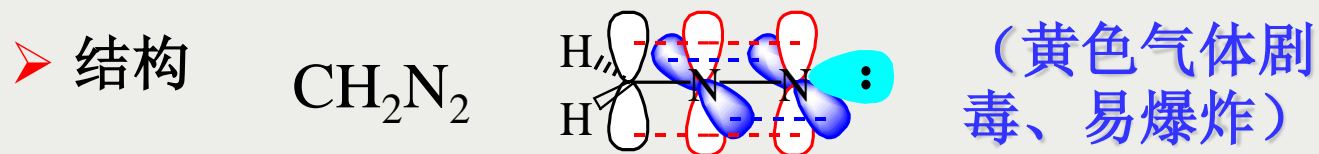


第十四章

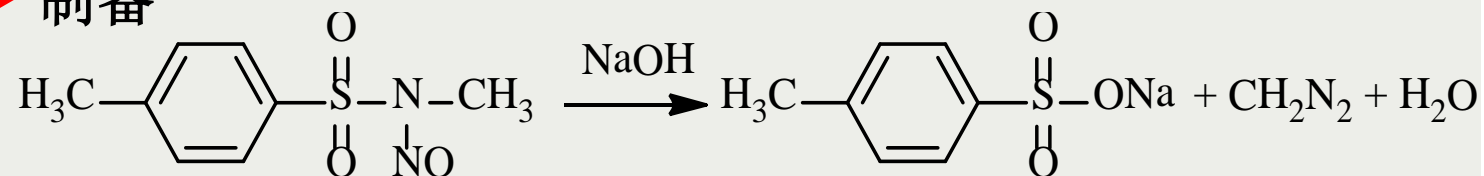
含氮有机化合物

第三节 重氮和偶氮

四、重氮甲烷简介

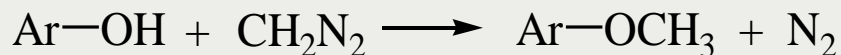
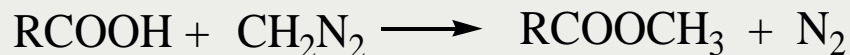


➤ 制备



➤ 反应

☞ 酸性底物的成酯或成醚:



第十四章

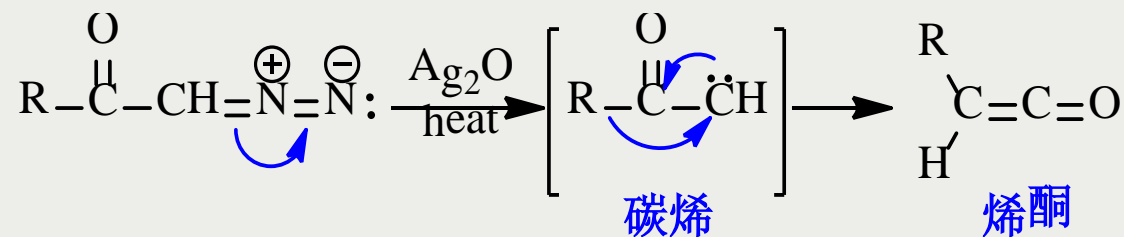
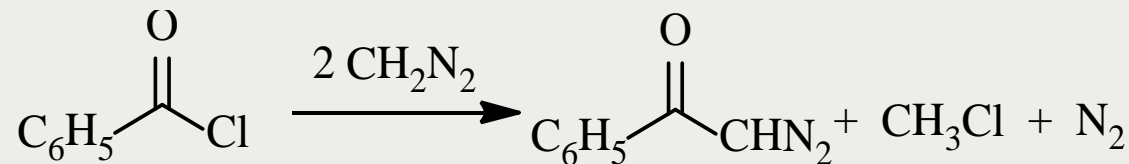
含氮有机化合物

第三节 重氮和偶氮

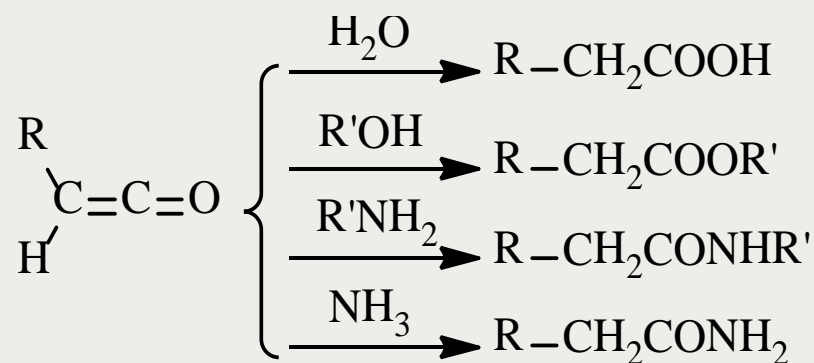
四、重氮甲烷简介

➤ 反应

与酰氯作用：



Wolff(沃尔夫) 重排



Arndt-Eistert反应，包括重氮酮的**wolff**重排，是将羧酸变成它的高一级同系物的重要方法之一。



第十四章

含氮有机化合物

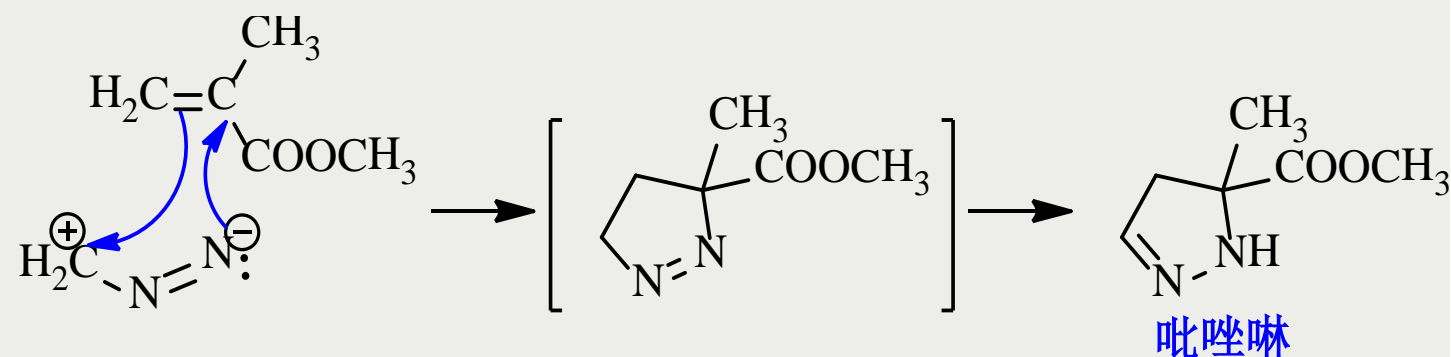
第三节 重氮和偶氮

四、重氮甲烷简介

➤ 反应

☞ 1, 3—偶极环加成反应

重氮化合物的1, 3—偶极体和单个的C=C键很难发生反应，只有共轭体系中的C=C键（如苯乙烯）或α-碳原子上有拉电子基团的双键（如α, β—不饱和的羰基化合物），他们和重氮化合物加成生成二氢吡唑衍生物。



第十四章

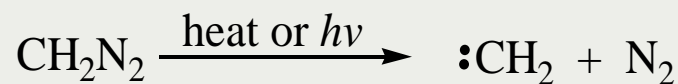
含氮有机化合物

第三节 重氮和偶氮

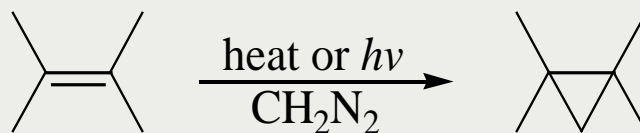
四、重氮甲烷简介

➤ 反应

☞ 生成卡宾（碳烯）



✎ 卡宾的加成反应：



✎ 卡宾的插入反应：

