

ईकाई-XVII नाइट्रोजन युक्त कार्बनिक यौगिक

एल्किल एमीन

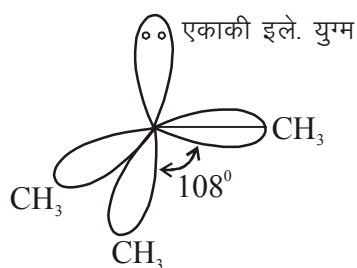
ALKYLAMINE

अध्याय की रूप रेखा

1. संरचना
2. वर्गीकरण
3. नामकरण
4. समावयवता
5. विरचन
6. भौतिक गुण
7. क्षारीय प्रवृत्ति
8. रासायनिक गुण
9. सारांश
10. प्रश्नावली

संरचना -

1. $\ddot{\text{N}}\text{H}_3$ की तरह, एमीन का N परमाणु त्रिसंयोजी है एवं इस पर एक एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म उपस्थित है।
2. N पर sp^3 संकरण होता है तथा आकृति पिरैमिडी होती है।
3. एकाकी इलेक्ट्रॉनयुग्म की उपस्थिति के कारण बंध कोण ($\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{C} \\ \diagdown \text{Z} \end{array}$, जहां Z = C या H) $109^\circ 5'$ से कम होता है। जैसे—
ट्राइमेथिल एमीन में बंध कोण 108° होता है।



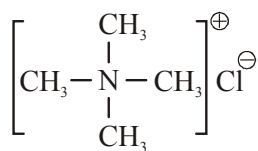
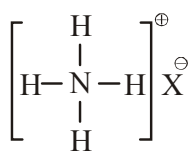
वर्गीकरण

$\text{R}\ddot{\text{N}}\text{H}_2$	$\text{R}-\ddot{\text{N}}\text{H}$ R	$\text{R}-\overset{\text{R}}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}}-\text{R}$	$\left[\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\overset{\oplus}{\text{N}}-\text{R} \\ \\ \text{R} \end{array} \right] \text{X}^\ominus$
प्राथमिक p-एमीन (1° - एमीन) क्षारीय	द्वितीयक sec - एमीन (2° - एमीन) क्षारीय	तृतीयक ter- एमीन (3° - एमीन) क्षारीय	चतुष्क अमोनियम लवण क्षारीय नहीं

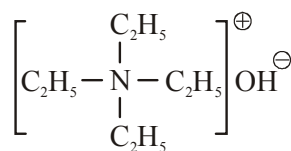
नामकरण

1 ^o -एमीन	रूढ़ पद्धति (सामान्य नाम)	IUPAC नाम
$R\ddot{N}H_2$	एल्किल एमीन	एल्केनामीन
$CH_3\ddot{N}H_2$	मेथिल एमीन	मेथेनामीन
$CH_3CH_2NH_2$	एथिल एमीन	एथेनामीन
2 ^o - एमीन		
R_2NH	डाइएल्किल एमीन	N - एल्किल एल्केनामीन
$(CH_3)_2NH$	डाइमेथिल एमीन	N - मेथिल मेथेनामीन
$\begin{array}{l} CH_3 \\ \diagdown \\ \quad \quad \quad NH \\ \diagup \\ C_2H_5 \end{array}$	एथिलमेथिल एमीन	N - मेथिल एथेनामीन
$\begin{array}{l} C_2H_5 \\ \diagdown \\ \quad \quad \quad NH \\ \diagup \\ C_3H_7 \end{array}$	एथिल प्रोपिल एमीन	N - एथिल प्रोपेनामीन
3 ^o - एमीन		
R_3N	ट्राइएल्किल एमीन	N,N - डाइएल्किल एल्केनामीन
$(CH_3)_3N$	ट्राइमेथिल एमीन	N, N - डाइमेथिल मेथेनामीन
$(CH_3)_2N(C_2H_5)$	एथिल डाइमेथिल एमीन	N, N - डाइमेथिल एथेनामीन
$\begin{array}{l} CH_3 \\ \diagdown \\ \quad \quad \quad N \\ \diagup \quad \quad \quad \diagdown \\ C_2H_5 \quad \quad \quad C_3H_7 \end{array}$	एथिल मेथिल प्रोपिल एमीन	N - एथिल - N - मेथिल प्रोपेनामीन

चतुष्क अमो. लवण



टेट्रामेथिल अमोनियम
क्लोराइड



टेट्राएथिल अमोनियम
हाइड्रॉक्साइड

अन्य उदाहरण -



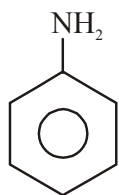
एलिल एमीन

प्रोप - 2 - ईन - 1 - एमीन



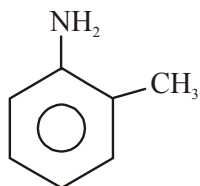
हैक्सामेथिलीन डाइएमीन

हैक्सेन -1,6 - डाइएमीन



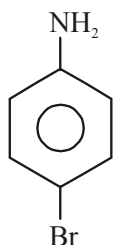
एनिलीन

एनिलीन या बेन्जीनेमीन



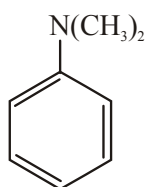
o - टॉलूडीन

2 - एमीनोटॉलूईन



p- ब्रोमोएनिलीन

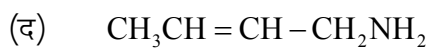
4 - ब्रोमोबेन्जीनेमीन या ब्रोमोएनीलीन



N, N - डाइमेथिलएनिलीन

N, N - डाइमेथिल बेन्जीनेमीन

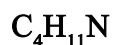
प्र. निम्न यौगिकों के IUPAC नाम दीजिए।



उत्तर (अ) N-मेथिल प्रोपेनामीन (ब) 2-फेनिल एथेनामीन
(स) 2-मेथिल प्रोपेन-2-एमीन (द) ब्यूट-2-ईन-1-एमीन

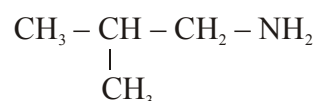
समावयवता – यह चार प्रकार की समावयवता प्रदर्शित करते हैं।

(1) श्रृंखला समावयवता



n - ब्यूटिल एमीन

(1- ब्यूटेनामीन)



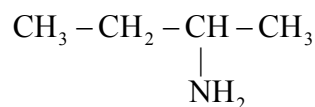
आईसोब्यूटिल एमीन

2 - मेथिल प्रोपेनामीन

(2) स्थिति समावयवता



1 - ब्यूटेनामीन



2 - ब्यूटेनामीन

(3) क्रियात्मक समूह समावयवता

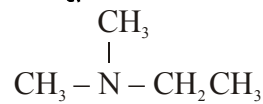
समान अणु सूत्र वाले 1°, 2° व 3° - एमीन्स एक दूसरे के क्रियात्मक समूह समावयवी होते हैं।



(1°)



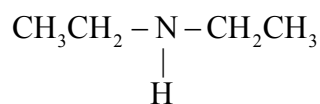
(2°)



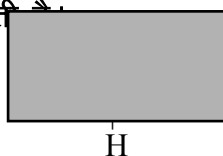
(3°)

(4) मध्यावयवता

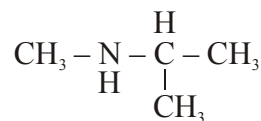
जब किसी बहुसंयोजी क्रियात्मक समूह से जुड़े हुए एल्किल समूह में भिन्नता होती है, तो ऐसी समावयवता, मध्यावयवता कहलाती है।



N - एथिल एथेनामीन



N - मेथिल प्रोपेनामीन

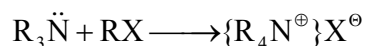
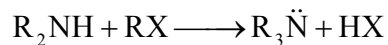
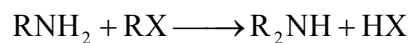
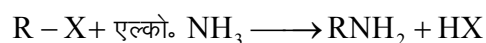


N - मेथिल - 2 - प्रोपेनामीन

विरचन

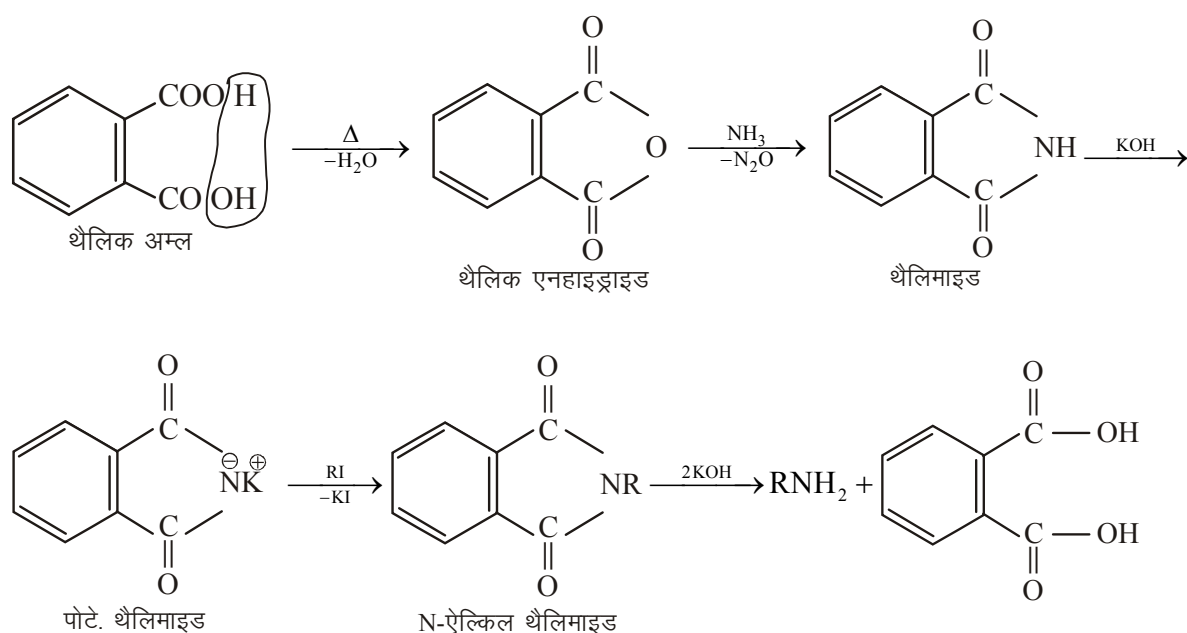
(1) एल्किल हैलाइड से

(a) अमोनी अपघटन

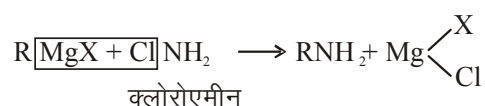


इस प्रकार अमोनी अपघटन से लवण तीनों प्रकार के एमीनों का मिश्रण प्राप्त होता है। यदि एल्कोहॉलिक NH_3 अधिक मात्रा में ली जायें तो 1° एमीन अधिक प्राप्त होता है।

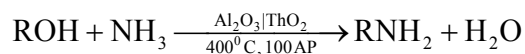
(b) ग्रैबिल - थैलिमाइड अभिक्रिया-



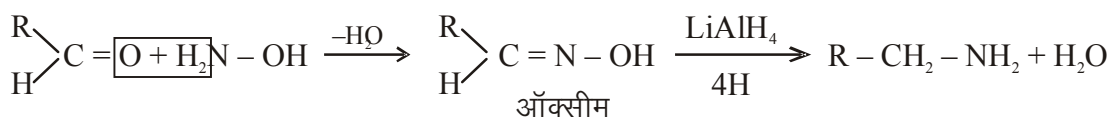
(2) ग्रिन्यार अभिकर्मक से



(3) एल्कोहॉल से (अमोनीअपघटन)

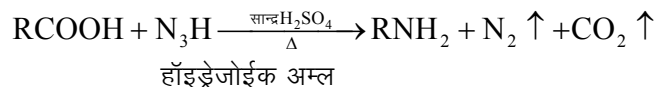


(4) एल्डिहाइड-ऑक्सिम से



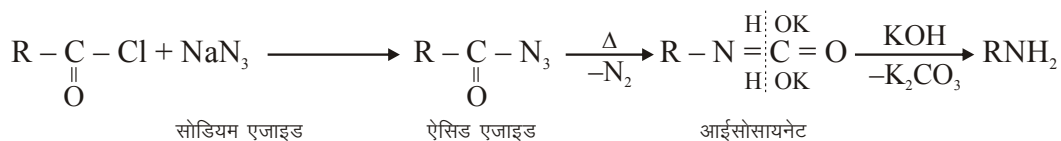
अपचायक के रूप में LAH के स्थान पर $Na - C_2H_5OH$ या $Na - Hg$ या Raney Ni भी काम में लिया जा सकता है।

(5) कार्बोक्सिलिक अम्लों से शिमट अभिक्रिया
(C की संख्या में कमी)

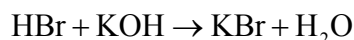
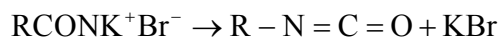
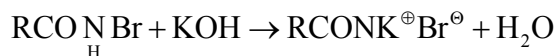
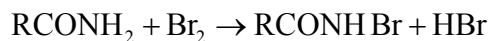
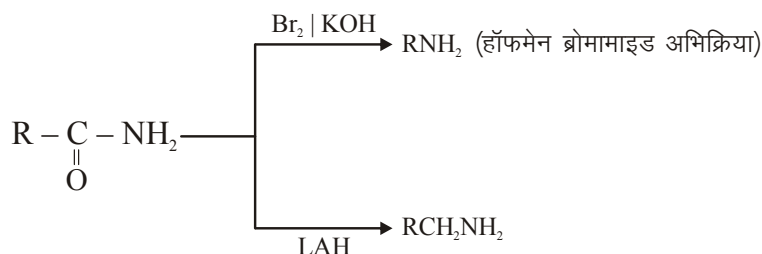


(6) अम्ल व्युत्पन्नो से-

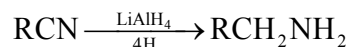
(a) ऐसिड क्लोराइड से (कर्टिअस अभिक्रिया)



(b) ऐसिड एमाइड से



(7) साइनाइड से



यदि अपचायक के रूप में LAH के स्थान पर Na-C₂H₅OH काम में ले तो इसे मेन्डिअस अभिक्रिया कहते हैं।

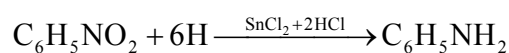
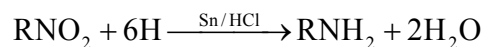
(8) आईसोसानाइड से (कम C वाला एमीन प्राप्त होगा)



(9) आईसोसायनेट से

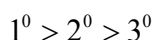


(10) नाइट्रोएल्केन से



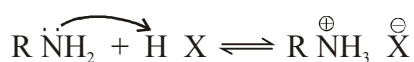
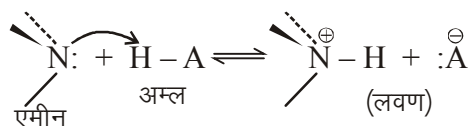
भौतिक गुण

1. निम्नतर (lower) एमीन गैस हैं जिनकी गंध मछली के समान होती है।
2. तीन से अधिक कार्बन वाले प्राथमिक एमीन द्रव एवं उच्चतर एमीन ठोस होते हैं।
3. एरोमेटिक एमीन प्रायः रंगहीन होते हैं परन्तु वातावरण की ऑक्सीजन से ऑक्सीकृत होने के कारण रंगीन हो जाती है।
4. एमीन ध्रुवीय होते हैं।
5. 1° एवं 2° एमीन अंतः अणुक H-बंध बनाते हैं N एवं H की विद्युत ऋणता में अंतर ($3.0 - 2.1 = 0.9$) O एवं H की विद्युत ऋणता में अंतर ($3.5 - 2.1 = 1.4$) की अपेक्षा कम होता है, अतः एमीन का H-बंध दुर्बल होता है।
6. H-बंध बनाने की प्रवृत्ति के कारण एलिफैटिक एमीन, जल में विलेय होते हैं। अणुभार में वृद्धि के साथ, एल्किल भाग बढ़ता है तथा जल में विलेयता घटती है।
7. अतः अणुक H-बंधन के कारण समावयवी एमीनों के क्वथनांक का क्रम निम्न है—



क्षारीय प्रवृत्ति

1. एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म की उपस्थिति के कारण एमीन क्षारीय एवं नाभिक स्नेही होते हैं।
2. ये अम्लों से क्रिया कर लवण बनाते हैं तथा इलेक्ट्रॉन स्नेही से क्रिया करते हैं।

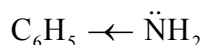


3. एमीन (लुइस क्षारक) के Kb का मान जितना अधिक होता है या PKb का मान जितना कम होता है, क्षारीय प्रवृत्ति उतनी ही अधिक होती है।

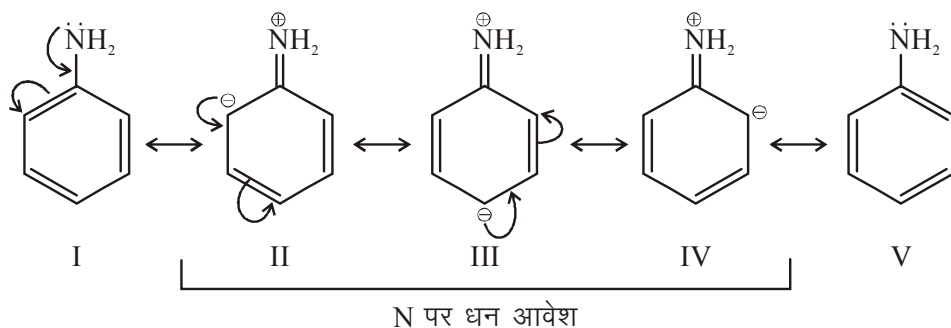
जैसे - NH_3 का $\text{PKb} = 4.75$ होता है

एक H के स्थान पर एल्किल समूह लगाने पर RNH_2 (1° एमीन) बनता है जिसमें R के +I प्रभाव के कारण N पर इलेक्ट्रॉन घनत्व बढ़ जाता है फलतः क्षारीय गुण में वृद्धि होती है। $\text{R} \rightarrow \overset{+}{\text{N}}\text{H}_2$

यदि H के स्थान पर एरिल समूह (फेविल) लगायें तो $\text{C}_6\text{H}_5\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ (एरोमेटिक एमीन) बनता है जिसमें Ar समूह के इलेक्ट्रॉन खींचने की प्रवृत्ति के कारण N पर इलेक्ट्रॉन घनत्व कम हो जाता है जिससे क्षारीय प्रवृत्ति कम होती है।

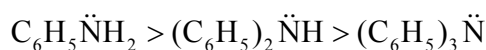


बेंजीन वलय में N के इलेक्ट्रॉन विस्थानीकृत (अनुनाद) हो जाते हैं –



N पर धन आवेश की उपस्थिति के कारण अम्ल का प्रोटॉन प्रतिकर्षित होता है। स्पष्ट है, क्षारीय गुण कम होता है।

N पर दो बेंजीन वलयों (डाइफेनिल एमीन) की उपस्थिति से क्षारीय गुण में और कमी आती है जबकि ट्राइफेनिल एमीन लगभग उदासीन प्रवृत्ति दर्शाते हैं—



एमीनों की क्षारीय प्रवृत्ति, +I प्रभाव की प्रबलता, स्टेरिक प्रभाव एवं विलायकन प्रभाव पर निर्भर करती है।

इसे निम्न उदाहरण/प्रश्नों से समझने का प्रयास करेंगे।

Q. मेथिल एमीन्स में क्षारीयता का क्रम समझाइये—

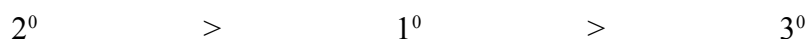


एथिल एमीन्स में क्षारीयता का क्रम समझाइये—

Ans. +I प्रभाव के बढ़ते प्रभाव के कारण क्षारीयता का क्रम निम्न होना चाहिए—

$3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ परन्तु त्रिविम बाधा के कारण 3° एमीन का एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म, अम्ल को उपलब्ध नहीं हो पाता है अतः 3° एमीन की क्षारकता कम होती है।

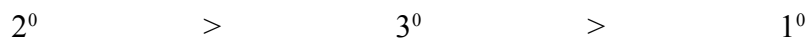
मेथिल एमीन में उक्त स्पष्टीकरण के आधार पर क्षारीयता का क्रम निम्न है—



त्रिविम बाधा कम

+I प्रभाव कम परन्तु दो CH_3 समूहों का होता है।

एथिल एमीन में क्षारीयता का क्रम निम्न है—



+I प्रभाव अधिक एवं दो C_2H_5 समूहों के कारण होता है

(C_2H_5 समूह का +I प्रभाव CH_3 समूह से ज्यादा होता है)

न्यूनतम त्रिविम बाधा

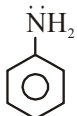
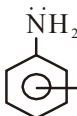
+I प्रभाव कम जो केवल एक CH_3 समूह के कारण होता है।

+I प्रभाव अत्यधिक परन्तु त्रिविम बाधा अधिक

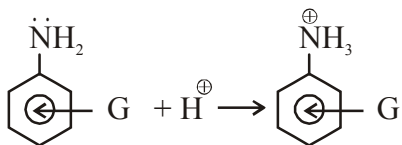
अधिकतम त्रिविम बाधा

+I प्रभाव अधिकतम जो तीन CH_3 समूहों का होता है।

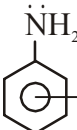
+I प्रभाव न्यूनतम

Q.  की अपेक्षा  (G = -CH₃, -OCH₃, -NH₂ आदि) अधिक क्षारीय होते हैं। क्यों?

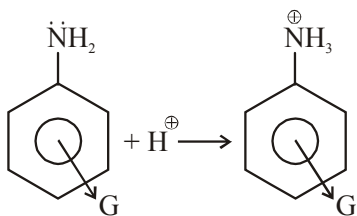
Ans. ये समूह, इलेक्ट्रॉन दाता समूह हैं जो एमीनों समूह पर इलेक्ट्रॉन घनत्व को बढ़ाते हैं इससे क्षारकता बढ़ती है।



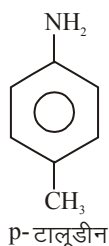
ये समूह N परमाणु पर धन आवेश फैलाकर धनायन को स्थाई करता हैं और एनीलिन को इलेक्ट्रॉन देने की प्रवृत्ति में सहायक करता हैं और एनिलिनियम धनायन बनता है।

Q. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ की अपेक्षा  (G = -NO₂, -X, -CN) आदि कम क्षारीय होते हैं, क्यों?

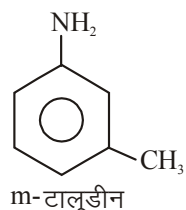
Ans. ये समूह, इलेक्ट्रॉन ग्राही समूह हैं जो एमीनो समूह पर इलेक्ट्रॉन घनत्व को घटाते हैं इससे क्षारकता घटती है। साथ ही, ये समूह N परमाणु पर धनावेश बढ़ाकर, धनायन को अस्थायी करता हैं, इसलिए एनिलिन की धनायन बनने की प्रवृत्ति घटती है।



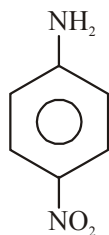
इलेक्ट्रॉन दाता समूह की क्षारीय प्रबलता बढ़ाने वाला प्रभाव और इलेक्ट्रॉन ग्राही समूह का क्षारीय प्रबलता घटाने वाला प्रभाव मेटा स्थान की अपेक्षा पैरा स्थिति पर अधिक रहता है।



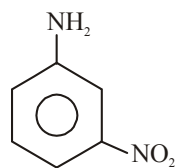
$$(\text{Kb} = 12 \times 10^{-10})$$



$$(\text{Kb} = 5 \times 10^{-10})$$

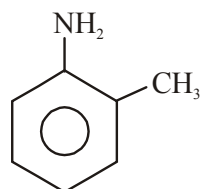


$$(\text{Kb} = 1 \times 10^{-13})$$



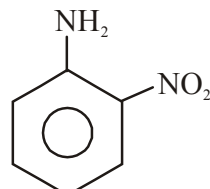
$$(\text{Kb} = 2.9 \times 10^{-12})$$

आर्थो प्रतिस्थापित एनिलीन, एनिलीन से प्रायः दुर्बल क्षार होते हैं, चाहे वह प्रतिस्थापी इलेक्ट्रॉन ग्राही हो या इलेक्ट्रॉन दाता



O - टालूडीन

$$(K_b = 2.6 \times 10^{-10})$$

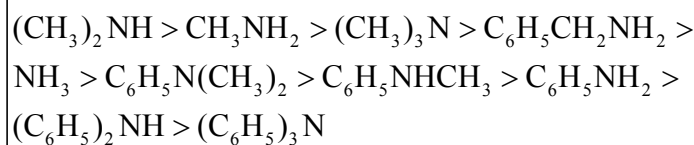


O - नाइट्रोएनीलीन

$$(K_b = 6.0 \times 10^{-15})$$

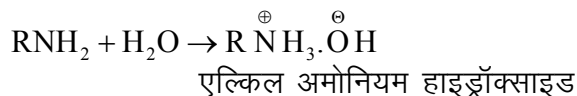
आर्थो स्थिति पर उपस्थित प्रतिस्थापक, एमीनो अम्ल समूह पर अम्ल के आक्रमण को रोकता है, इसे आर्थो प्रभाव कहते हैं।

क्षारीयता का घटताक्रम



रासायनिक गुण -

1. जल के साथ क्रिया

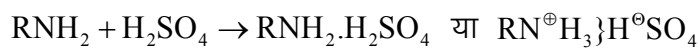


2. अम्लों के साथ क्रिया (लवण निर्माण)

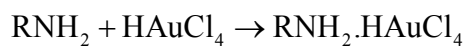
क्षारीय प्रवृत्ति के कारण ये अम्लों से क्रिया कर लवण बनाते हैं -



एल्किल अमोनियम हाइड्रोक्लोराइड

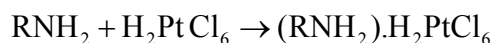


एल्किल अमोनियम हाइड्रोजन सल्फेट



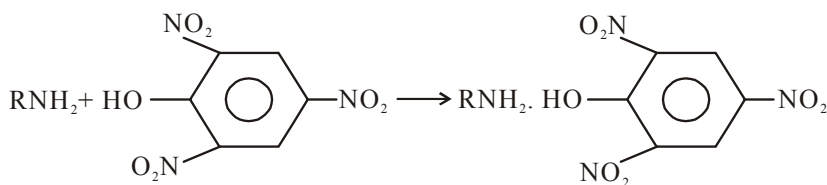
क्लोरोऑरिक एल्किल एमीन क्लोरोऑरेट

अम्ल



क्लोरोप्लेटिनिक एल्किल एमीन क्लोरोप्लेटिनेट

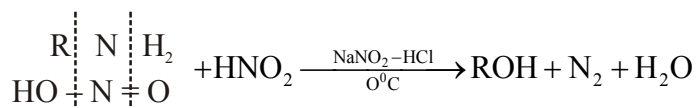
अम्ल



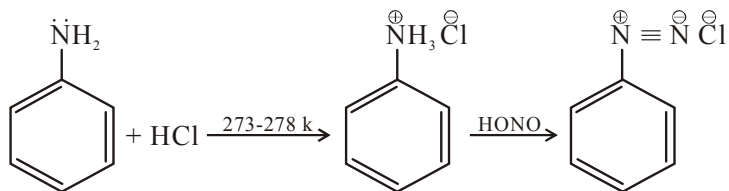
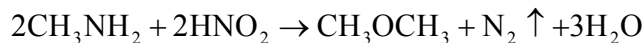
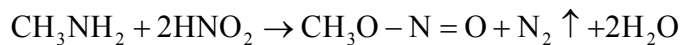
पिक्रिक अम्ल

एल्किल एमीन पिक्रेट

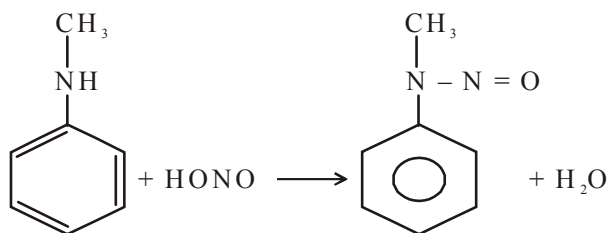
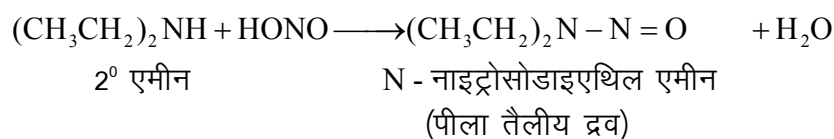
3. नाइट्रस अम्ल से क्रिया



CH_3NH_2 से CH_3OH प्राप्त नहीं होता है, वरन् CH_3OCH_3 प्राप्त होता है—



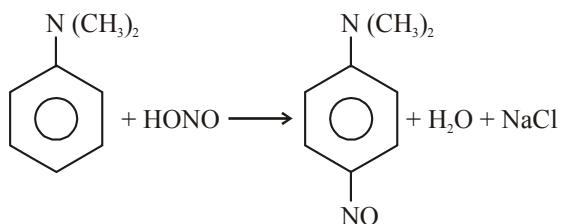
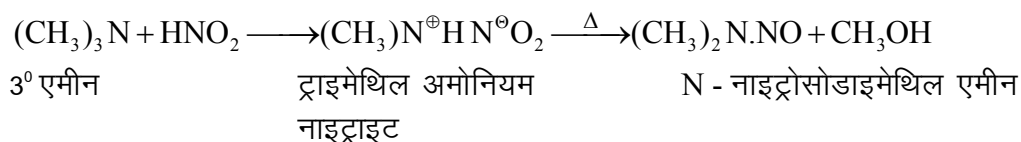
बेंजीन डाइएजोनियम क्लोराइड



N-मेथिल एनीलीन

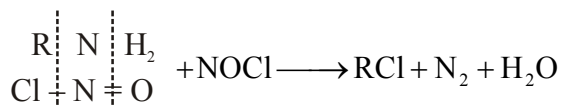
N - नाइट्रोसो - N - मेथिल एनीलीन
(पीला तैलीय द्रव)

पीला तैलीय द्रव, फिनाँल के क्रिस्टल के साथ व सान्द्र H_2SO_4 की कुछ बूंदों के साथ गर्म करने पर हरा विलयन बनता है। यह जल के साथ तनु करने पर लाल रंग में बदल जाता है तथा जलीय NaOH मिलाने पर गहरे नीले रंग में बदलता है। इसे **लीबरमान नाइट्रोसो अभिक्रिया** कहते हैं, तथा द्वितीयक एमीन का परीक्षण करने में काम आती है।

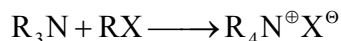
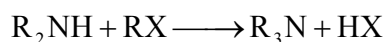
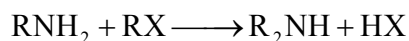


p- नाइट्रोसो -N,N- डाइमेथिल एनीलीन

4. NOCl के साथ क्रिया (नाइट्रोसिल क्लोराइड)
इसे टिलडेन अभिकर्मक भी कहते हैं।

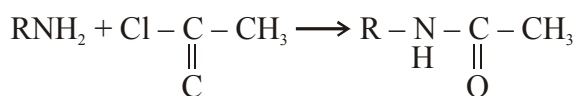


5. एल्कलीकरण (RX से क्रिया)



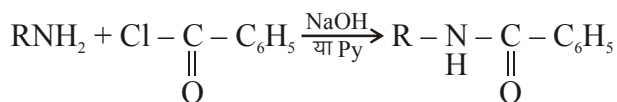
6. एसिलीकरण (1° एवं 2° एमीन)

(a) एसिटलीकरण



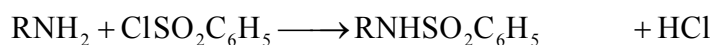
N- एल्किल एसिटामाइड

(b) बेन्जाइलीकरण (शाटन-बॉमन अभिक्रिया)



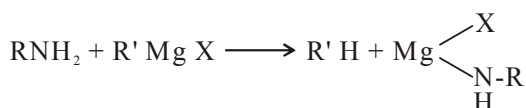
N- एल्किल बेन्जामाइड

7. हिन्सबर्ग अभिकर्मक के साथ क्रिया

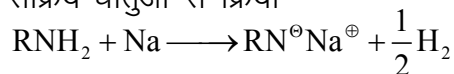


बेन्जीन सल्फोनिल क्लोराइड N- एल्किल बेन्जीन सल्फोनामाइड

8. ग्रिन्यार अभिकर्मक के साथ क्रिया (1° एवं 2° एमीन)



9. सक्रिय धातुओं से क्रिया



N- एल्किल सोडामाइड

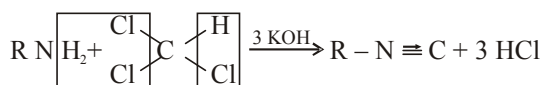
10. हैलोजन के साथ क्रिया



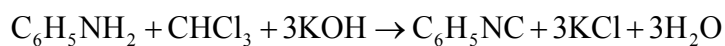
N,N- डाइएल्किल एल्केनामीन

11. संघनन अभिक्रियाएँ (केवल 1° एमीन)

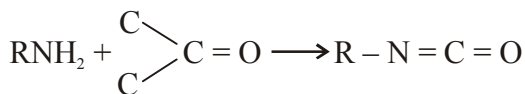
(a) क्लोरोफॉर्म के साथ (कार्बिल एमीन अभिक्रिया)



यह एमीन का आइसोसायनाइड टेस्ट कहलाता है।

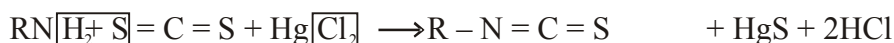


(b) फॉस्जीन के साथ



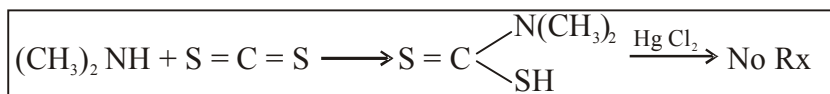
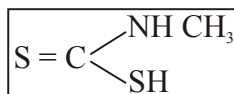
एल्किल आइसोसायनेट

(c) कार्बन डाइसल्फाइड के साथ (हॉफमेन मस्टर्ड ऑयल अभिक्रिया)

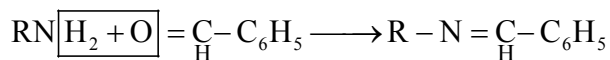


एल्किल आइसोथायोसायनेट

(सरसों के तेल समान गंध)

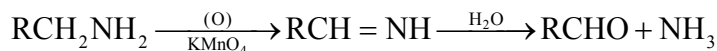


(d) एरोमेटिक एल्डिहाइड के साथ

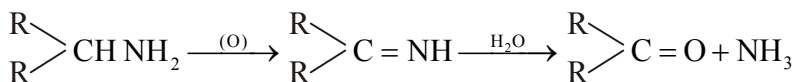


(शिफ क्षारक) एनिल

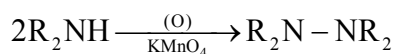
12. ऑक्सीकरण



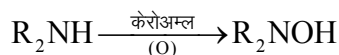
(1⁰) एल्डिमीन



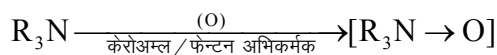
किटिमीन



(2⁰) टेट्राएल्किल हाइड्रेजीन



डाइएल्किल हाइड्रॉक्सिल एमीन

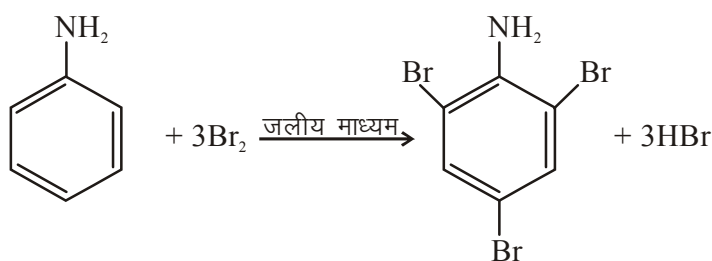


एमीन ऑक्साइड

इलेक्ट्रॉन स्नेही प्रतिस्थापन -

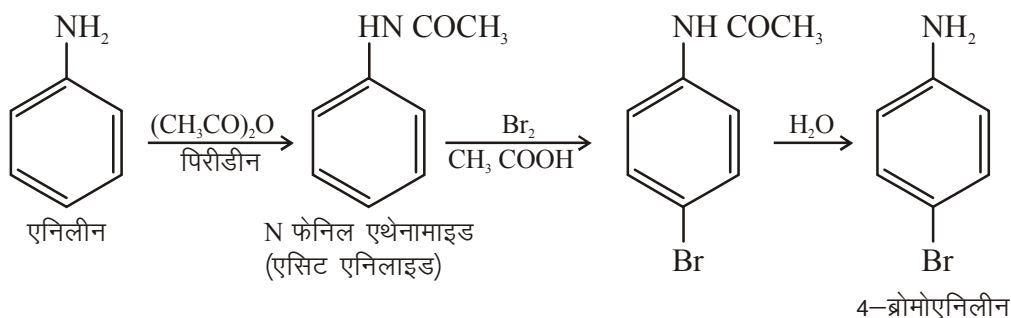
एमीनो समूह के कारण बेन्जीन वलय में आर्थो एवं पैरा स्थिति पर इलेक्ट्रॉन घनत्व बढ़ जाता है अतः यह प्रभावशाली सक्रियणकारी एवं आर्थो एवं पैरा दिष्टकारी होता है-

(i) ब्रोमीनीकरण

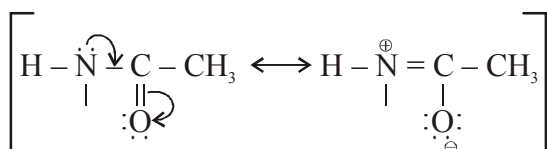


2,4,6-ट्राइब्रोमोएनीलीन

एनीलीन के तीव्र सक्रियणकारी व्यवहार के कारण मोनोप्रतिस्थापी उत्पाद बनाना कठिन होता है, अतः एमीनों समूह को परिरक्षित करने के बाद (एसिटलीकरण द्वारा) इच्छित उत्पाद प्राप्त करके अंत में पुनः प्रतिस्थापी एमाइड समूह को एमीनो समूह में जल अपघटित कराके बदला जाता है—



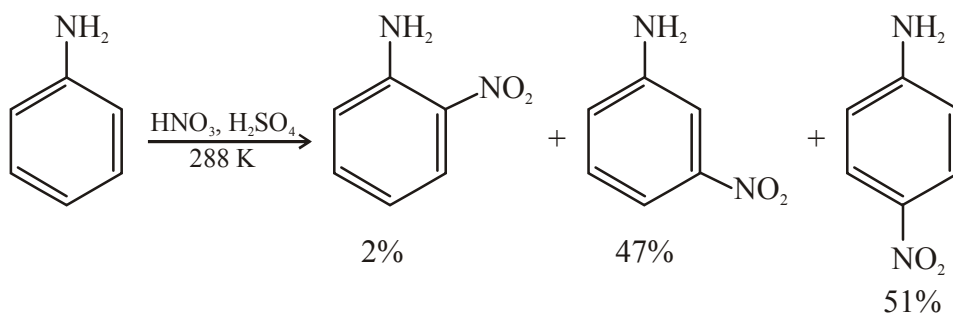
एसिट एनीलाइड की सक्रियता एनीलीन की अपेक्षा कम क्यों होती है?



अनुनाद के कारण N पर एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म उपलब्ध नहीं हो पाता है अतः $-\text{NHCOCH}_3$ समूह का सक्रियणकारी प्रभाव, $-\text{NH}_2$ समूह की तुलना में कम होता है।

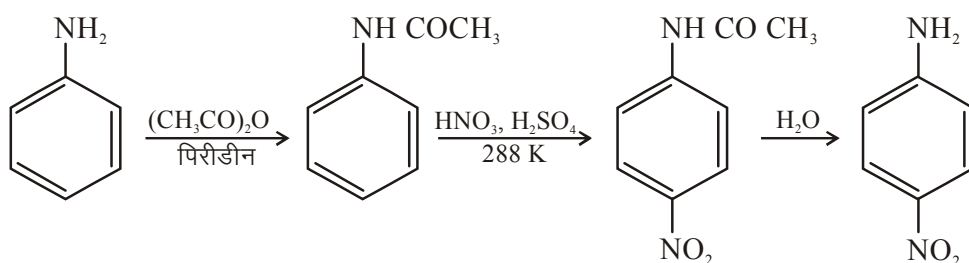
(ii) नाइट्रीकरण

नाइट्रीकारक मिश्रण (HNO_3 एवं H_2SO_4) से एनीलीन का नाइट्रीकरण कराने पर आर्थो, पैरा के अलावा मेटा उत्पाद भी बनता है, क्योंकि अम्लीय माध्यम में एनीलीन, प्रोटॉन ग्रहण कर एनीलीनियम आयन बनाता है, जो मेटा दिष्टकारी होता है।

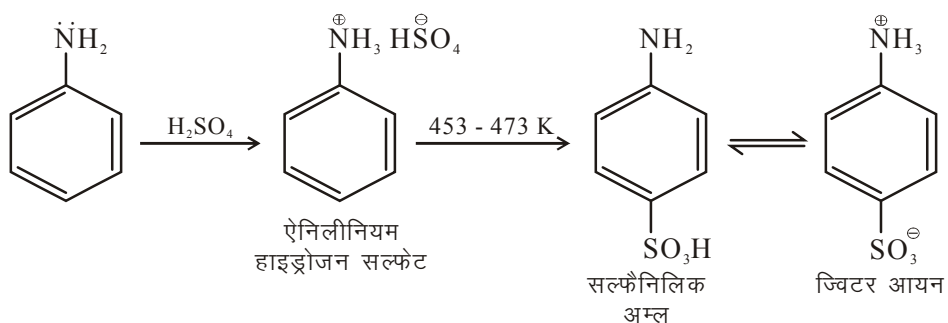


एमीनो समूह का परिरक्षण करके, नाइट्रीकरण अभिक्रिया को नियंत्रित किया जा सकता है, जिससे

पैरा उत्पाद मुख्य उत्पाद के रूप में प्राप्त होता है—

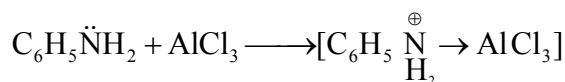


(iii) सल्फोनिकरण



ऐलुमिनियम क्लोराइड के साथ लवण बनाने के कारण ऐनीलीन, फिडेल-क्राफ्ट्स अभिक्रिया नहीं देती हैं। (एल्कलीकरण/एसिटलीकरण)

फिडेल-क्राफ्ट्स अभिक्रिया में $AlCl_3$ उत्प्रेरक के रूप में लिया जाता है, जो कि एक लुईस अम्ल है। लवण बनाने के कारण ऐनीलीन की N पर धन आवेश आ जाता है तथा यह निष्क्रियकारी समूह बन जाता है।



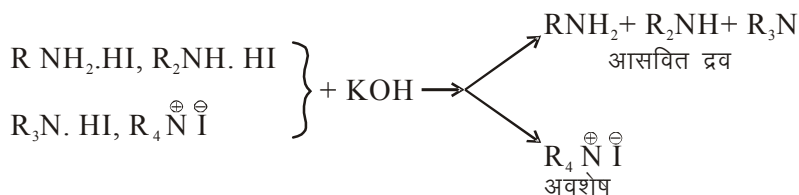
लुईस क्षारक

लवण

एमीनों का पृथक्करण

1° , 2° , 3° एवं चतुष्क अमोनियम लवण के मिश्रण से इन अवयवों को निम्न प्रकार पृथक्कृत किया जाता है—

I. सबसे पहले मिश्रण का KOH के साथ आसवन करने पर तीनों एमीनों का मिश्रण आसवित हो जाता है तथा अवशेष चतुष्क अमोनियम लवण रह जाता है।

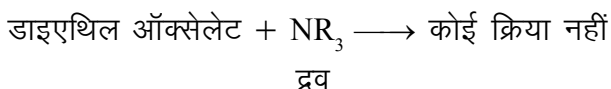
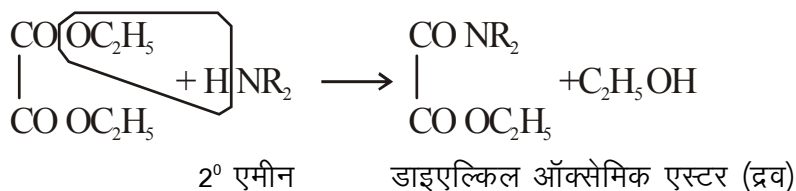
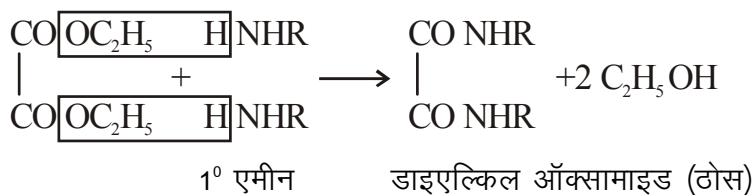


आसवित द्रव से तीनों एमीनों को निम्न विधियों से अलग किया जाता है—

1. प्रभाजी आसवन — तीनों एमीनों के क्वथनांक अलग-अलग होते हैं अतः तीनों को अलग-अलग ताप पर आसवन कर प्राप्त कर सकते हैं।

2. हॉफमेन विधि -

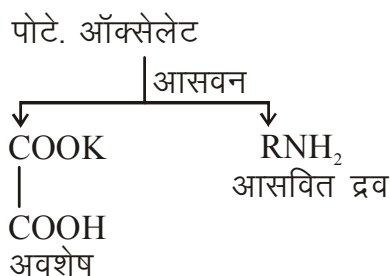
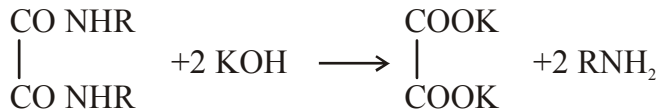
तीनों एमीनों के मिश्रण को डाइएथिल ऑक्सेलेट (हॉफमेन अभिकर्मक) के साथ गर्म करने पर 1° एमीन से ठोस ऑक्सामाइड, 2° एमीन से द्रव ऑक्सेमिक एस्टर बनता है जबकि 3° एमीन क्रिया नहीं करता है।



प्राप्त मिश्रण को फिल्टर करने पर ऑक्सेमाइड, फिल्टर पत्र पर जबकि ऑक्सेमिक एस्टर एवं 3° एमीन फिल्टरित में चला जाता है।

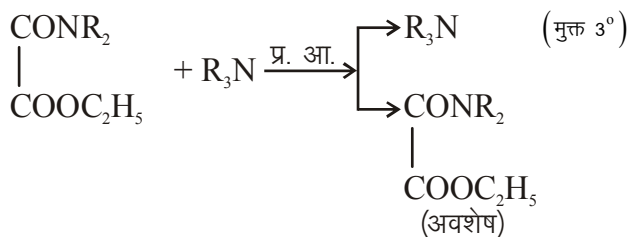
1° एमीन की प्राप्ति -

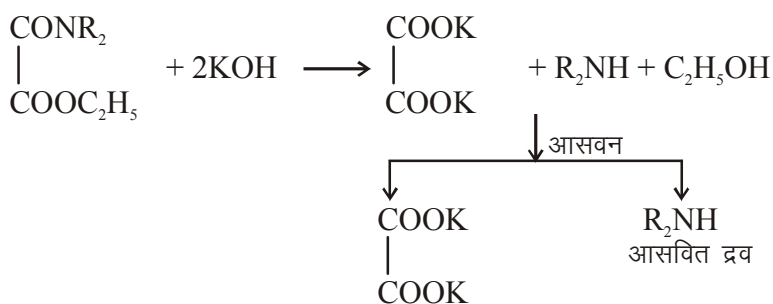
ठोस ऑक्सेमाइड का जल अपघटन, गर्म क्षार से कराने पर 1° एमीन आसवित होता है-



2° एवं 3° एमीन की प्राप्ति -

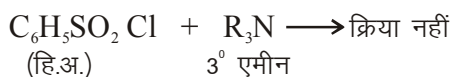
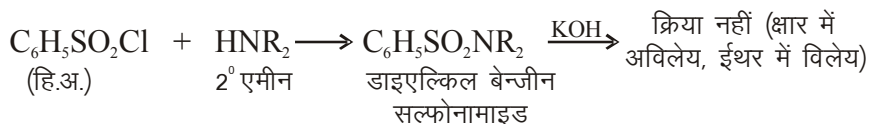
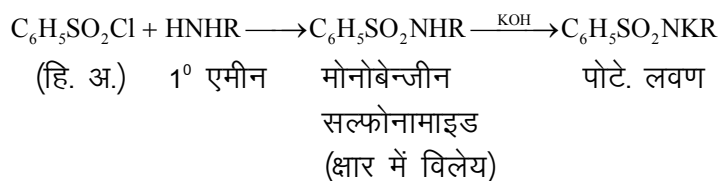
प्रभाजी आसवन से पहले मुक्त 3° एमीन प्राप्त होता है। अवशेष जिसमें ऑक्सेमिक एस्टर होता है का जल अपघटन गर्म क्षार से करवाने पर 2° एमीन आसवित हो जाता है।





3. हिन्सबर्ग विधि –

तीनों एमीनों के मिश्रण को बेन्जीन सल्फोनिल क्लोराइड (हिन्सबर्ग अभिकर्मक) के साथ क्रिया कराई जाती है तथा क्षार के सम्पर्क में लाकर पृथक् किया जाता है—

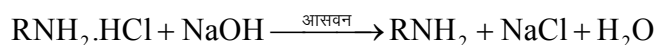
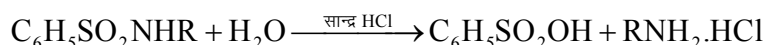
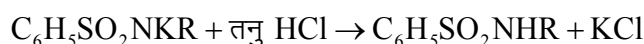


उपरोक्त क्षारीय मिश्रण का ईथर के साथ उत्कर्षण करने पर दो परत बनती है।

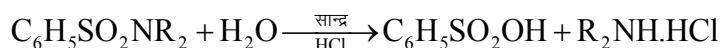
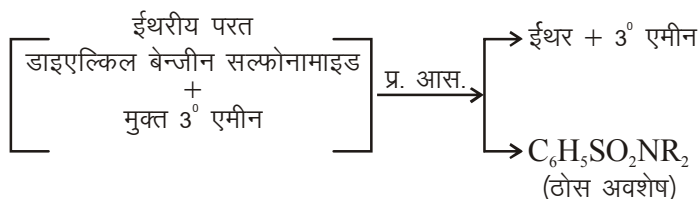
1. ईथरीय परत – इसमें 3° एमीन एवं डाइएल्किल बेन्जीन सल्फोनामाइड होता है।
2. जलीय परत – इसमें पोटेशियम मोनोएल्किल बेन्जीन सल्फोनामाइड होता है।

जलीय परत से 1° एमीन की प्राप्ति—

जलीय परत को तनु HCl से अधिकृत कराने पर मोनोएल्किल बेन्जीन सल्फोनामाइड बनता है। मिश्रण को सान्द्र HCl के साथ गर्म करने पर 1° एमीन हाइड्रोक्लोराइड बनता है जिसको NaOH से आसवित कराने पर 1° एमीन प्राप्त होता है।



ईथरीय परत से 2° एवं 3° एमीन की प्राप्ति –



प्रश्नावली

- एमाइड से एमीन निम्न में से किस अभिक्रिया द्वारा परिवर्तित किए जा सकते हैं—
(अ) पर्किन (ब) क्लेजिन (स) हॉफमेन (द) कोल्बे
- अभिक्रिया $\text{CH}_3\text{CONH}_2 \xrightarrow{\text{NaOBr}} \text{A}$, में A होगा—
(अ) CH_3Br (ब) CH_4 (स) CH_2OBr (द) CH_3NH_2
- एक यौगिक जलीय नाइट्रस अम्ल के साथ तैलीय नाइट्रोसोएमीन देता है। यौगिक है—
(अ) मेथिल एमीन (ब) एथिल एमीन
(स) डाइएथिल एमीन (द) ट्राइएथिल एमीन
- हॉफमेन ब्रोमामाइड अभिक्रिया से एमीन बनते हैं—
(अ) 1° (ब) 2° (स) 3° (द) सभी
- कार्बोक्सिलिक अम्ल, N_3H से क्रिया करके देते हैं—
(अ) एमीन्स (ब) एमाइड्स (स) अम्ल (द) एल्डिहाइड
- ग्रिन्यार अभिकर्मक एवं एसिटिल क्लोराइड क्रिया नहीं करते हैं—
(अ) 1° एमीन से (ब) 2° एमीन से (स) 3° एमीन से (द) कोई नहीं
- प्राथमिक एमीन देते हैं—
(अ) ऑयोडोफॉर्म टेस्ट (ब) विक्टर मेयर टेस्ट
(स) ल्यूकस टेस्ट (द) कार्बिल एमीन टेस्ट
- एक एमीन, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$ के साथ क्रिया करता है तथा उत्पाद क्षार में विलेय है। एमीन होगा—
(अ) 1° (ब) 2° (स) 3° (द) सभी
- एथिलएमीन, नाइट्रस अम्ल के साथ क्रिया करके देता है—
(अ) मेथिल एल्कोहॉल (ब) एथिल एल्कोहॉल
(स) एथेन (द) एथिल नाइट्रेट
- क्षारीय प्रवृत्ति का सही क्रम है—
(अ) $\text{CH}_3\text{NH}_2 > (\text{CH}_3)_2\text{NH} > (\text{CH}_3)_3\text{N} > \text{NH}_3$
(ब) $(\text{CH}_3)_3\text{N} > (\text{CH}_3)_2\text{NH} > \text{CH}_3\text{NH}_2 > \text{NH}_3$
(स) $(\text{CH}_3)_2\text{NH} > \text{CH}_3\text{NH}_2 > (\text{CH}_3)_3\text{N} > \text{NH}_3$
(द) $\text{NH}_3 > (\text{CH}_3)_3\text{N} > \text{CH}_3\text{NH}_2 > (\text{CH}_3)_2\text{NH}$
- अणुसूत्र $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$ से कितने 1° एमीन संभव हैं—
(अ) 1 (ब) 2 (स) 3 (द) 4
- धनात्मक कार्बिलएमीन टेस्ट देगा—
(अ) N, N-डाइमेथिल एनीलीन (ब) 2,4- डाइमेथिल एनीलीन
(स) N-मेथिल -O-मेथिल एनीलीन (द) p-मेथिल बेन्जील एनीलीन

उत्तरमाला

- | | | | | | |
|--------|--------|--------|---------|---------|---------|
| 1. (स) | 2. (द) | 3. (स) | 4. (अ) | 5. (अ) | 6. (स) |
| 7. (द) | 8. (अ) | 9. (ब) | 10. (स) | 11. (द) | 12. (द) |

डाइएजोनियम लवण Diazonium Salt

1. सामान्य सूत्र $R\overset{\oplus}{N}_2X^\ominus$

R = एरिल समूह

X = Cl^- , Br^- , $H\overset{\ominus}{S}O_4$, $B\overset{\ominus}{F}_4$

2. नाम

हाइड्रोकार्बन + डाइएजोनियम + ऋणायन

($\overset{\oplus}{N}_2$ को डाइएजोनियम समूह कहते हैं)

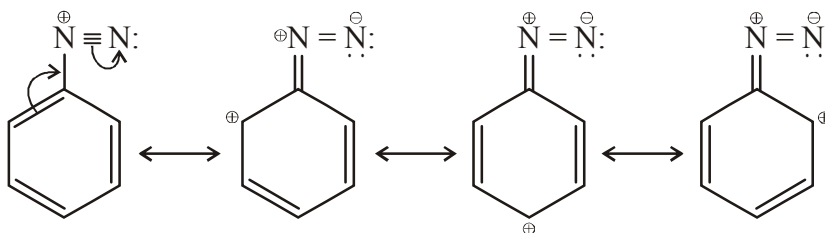
उदाहरण –

$C_6H_5\overset{\oplus}{N}_2\overset{\ominus}{Cl}$ बेन्जीन डाइएजोनियम क्लोराइड

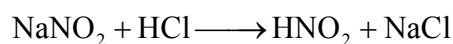
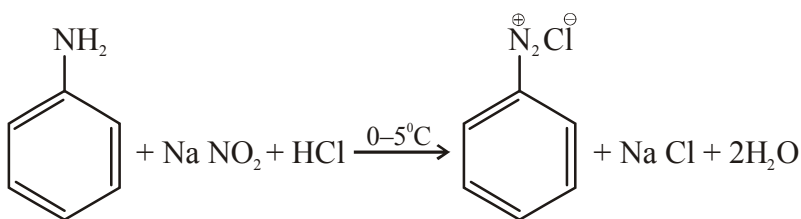
$C_6H_5\overset{\oplus}{N}_2\overset{\ominus}{H}SO_4$ बेन्जीन डाइएजोनियम हाइड्रोजन सल्फेट

3. ऐलिफेटिक 1° एमीन से बनने वाले एल्किल डाइएजोनियम लवण अत्यन्त अस्थायी होते हैं।

4. ऐरोमेटिक 1° एमीन से बनने वाले ऐरीन डाइएजोनियम क्लोराइड विलयन में निम्न ताप ($0-5^\circ C$) पर अल्प समय के लिए स्थायी होते हैं।



5. विरचन – डाइएजोकरण



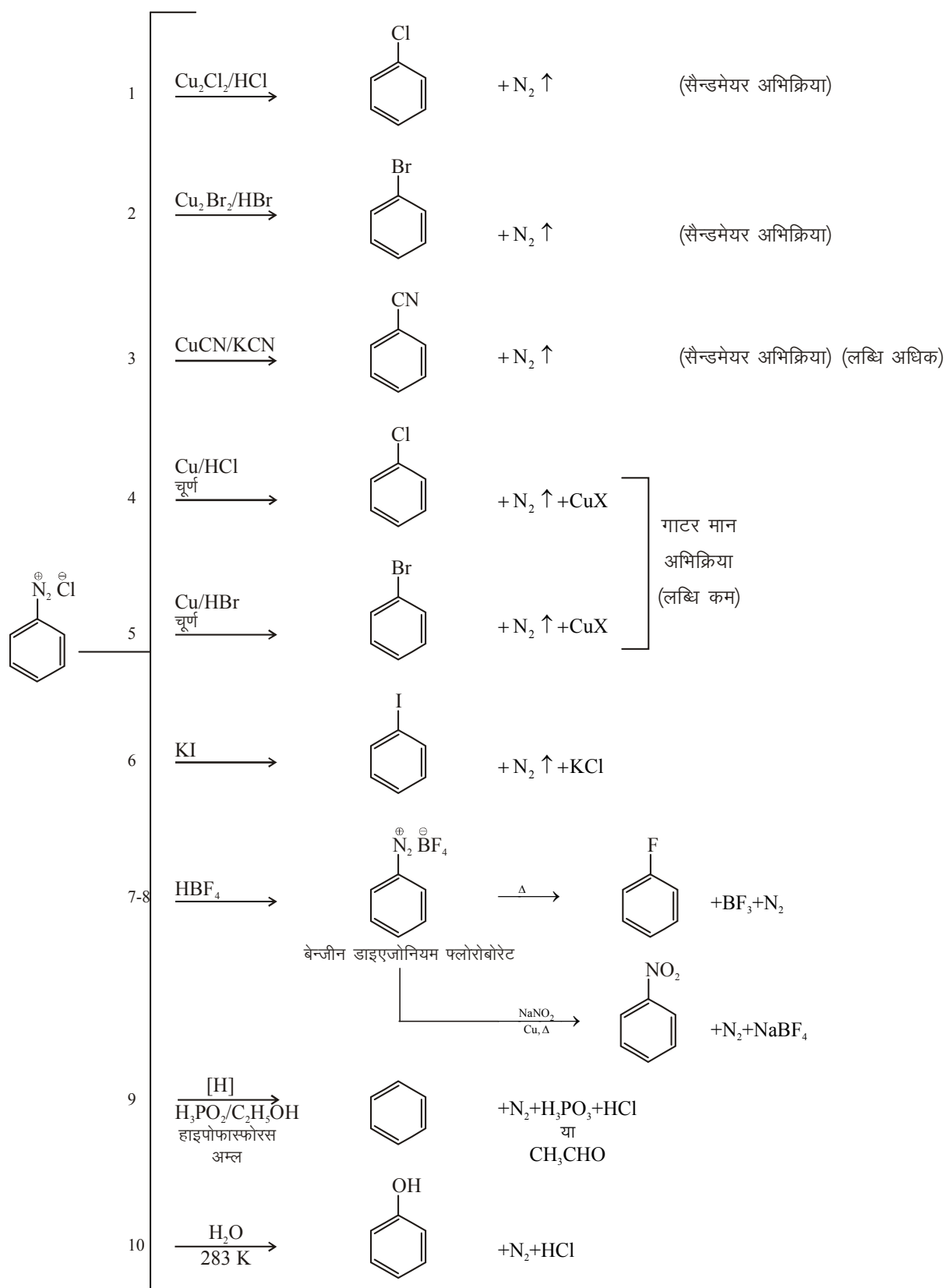
बेन्जीन डाइएजोनियम क्लोराइड अस्थायी होता है अतः इसका स्टोरेज नहीं किया जाता है और बनते ही तुरन्त इसका उपयोग किया जाता है—

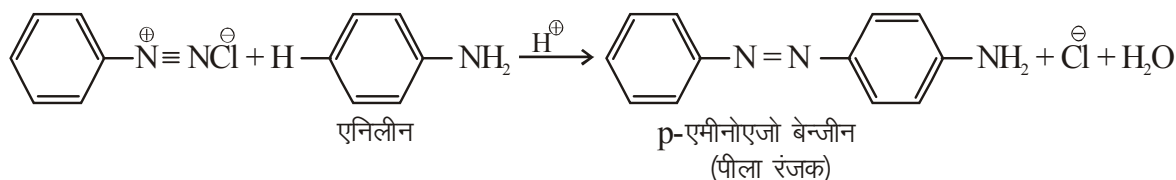
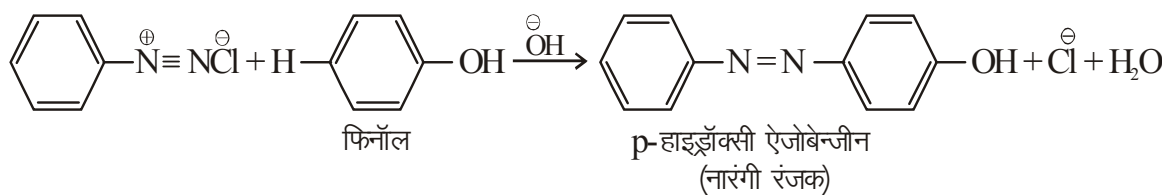
रासायनिक अभिक्रियाएं

I वे अभिक्रियाएँ जिनमें डाइएजोसमूह हटता है

II वे अभिक्रियाएँ जिनमें डाइएजोसमूह सुरक्षित रहता है

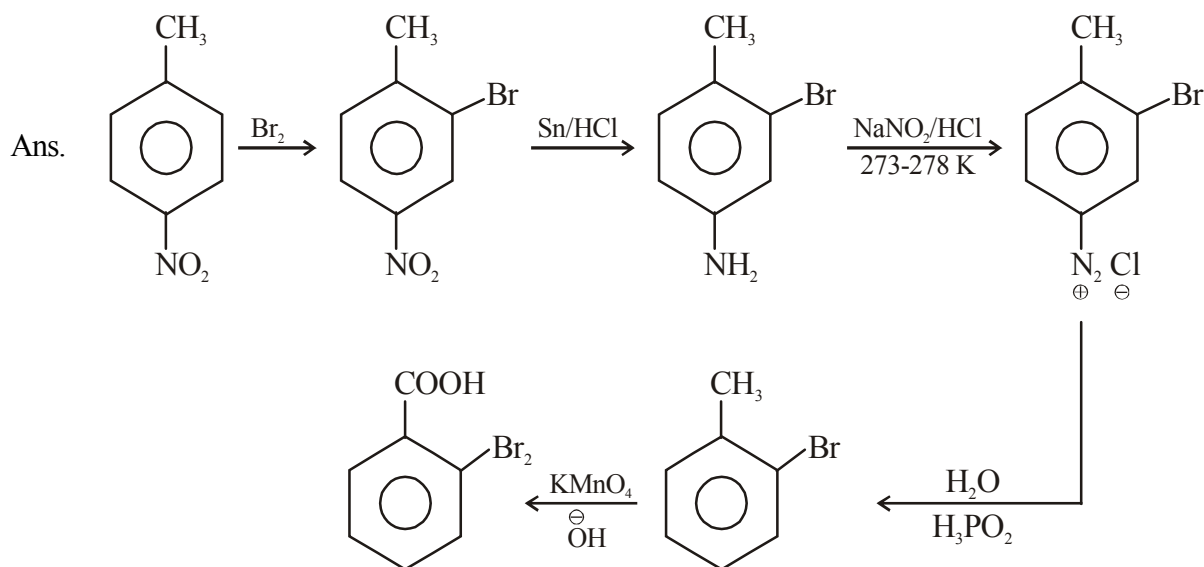
युग्मन अभिक्रियाएँ





Note : डाइएजोनियम लवण से बेन्जीन वलय में -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -OH, -NO₂ आदि समूहों को सरलता से प्रवेशित कराया जा सकता है। क्लोरो बेन्जीन में CN समूह का प्रवेश नहीं कराया जा सकता है, परन्तु डाइएजोनियम लवण से सायनो बेन्जीन को सरलता से बनाया जा सकता है। अतः यह एक उपयोगी अभिकर्मक है।

Q. 1 4-नाइट्रोटॉलूईन से 2-ब्रोमोबेन्जोइक अम्ल कैसे प्राप्त करेंगे?



Q. 3-मेथिल ऐनिलीन से 3-नाइट्रोटॉलूईन

