नाइट्रोजन यौगिक

प्राक्कथन

यह एक साधारण व सरल अध्याय है इसे अमोनिया के एल्किल व्युत्पन्न भी कहा जाता है। विभिन्न ऐमीनों का निर्माण अमोनिया के हाइड्रोजन परमाणुओं का एल्किल समूह द्वारा प्रतिस्थापन से होता है। इस अध्याय के अन्तर्गत अमोनिया बनाने की विभिन्न विधियाँ, ऐमीन के विभिन्न क्रियात्मक समूह के बारे में, विभिन्न रासायनिक अभिक्रियाओं की क्रियाविधि का अध्ययन करते हैं,

यह पुस्तिका इस अध्याय में उपयोग होने वाली सभी संकल्पनात्मक (theory) तथा प्रायोगिक व्याख्याओं को सम्मिलित रखती है। प्रत्येक टॉपिक की थ्योरी के साथ उदाहरण दिये गये हैं। प्रत्येक टॉपिक के थ्योरी भाग के अन्त में सभी तरह के मिश्रित (miscellaneous) साधित (solved) उदाहरण दिये हुए हैं, जो इस अध्याय की सभी संकल्पनाओं के अनुप्रयोग को स्पष्ट करते हैं।

विद्यार्थियों को सलाह दी जाती है, कि प्रत्येक विद्यार्थी इन सभी हल किये उदाहरणों को अवश्य पढ़ें तथा समझें ऐसा करने से इनसे सम्बन्धित टॉपिक को अच्छी तरह समझने में मदद मिलेगी।

नाइट्रोजन यौगिक के कुल प्रश्नों की संख्या :

(i) अध्याय में उदाहरणों की संख्या 10

(ii) दृष्टान्तीय उदाहरणों की संख्या 29

कुल प्रश्नों की संख्या.. **39**

1.सामान्य परिचय

(a) ये अमोनिया के एल्किल व्युत्पन्न कहलाते है।

(b) यदि अमोनिया (NH_3) का एक हाइड्रोजन परमाणु एल्किल समूह द्वारा प्रतिस्थापित हो जाता है तो प्राप्त यौगिक प्राथमिक ऐमीन कहलाते हैं तथा इनमें $-NH_2$ (ऐमीनो) समूह पाया जाता है।

(c) यदि NH_3 के दो हाइड्रोजन परमाणु प्रतिस्थापित हो तो द्वितीयक ऐमीन प्राप्त होते हैं तथा इनमें >NH (इमिनों) समूह पाया जाता है।

(d) यदि NH_3 के सभी हाइड्रोजन परमाणु प्रतिस्थापित कर दिये जाये तो तृतियक ऐमीन प्राप्त होते है तथा इनमें $-\underset{|}{N}-$ (नाइट्रिलों) समूह पाया जाता है।

(e) एलिफेटिक ऐमीन की खोज 'वुर्टज' द्वारा की गई।

(f) ऐलिफेटिक तथा ऐरोमेटिक ऐमीन स्थिति, श्रृंखला, व क्रियात्मक समावयवता दर्शाते हैं।

(g) $-NH_2$ समूह को 'ऐमीनो' समूह कहते हैं।

(h) –NH– समूह को 'ईमिनो' समूह कहते हैं।

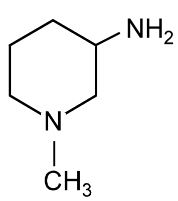
(i) $-\underset{|}{N}-$ समूह को 'नाइट्रिलो' समूह कहते हैं।

(j) N, sp^3 संकरण तथा चतुष्फलकीय ज्यामिति का होता है।

(k) अमोनिया से तृतीयक ऐमीन तक बन्ध कोण निम्न क्रम में बढ़ता है।

$NH_3\ (107^o) < RNH_2 < R_2NH < R_3N$

Examples based on सामान्य बिन्दुओं पर आधारित

Ex.1 यौगिक  है -

(A) 1° तथा 3° एमीन

(B) केवल प्राथमिक एमीन

(C) 2° तथा 3° एमीन

(D) केवल द्वितीयक एमीन **(उत्तर. A)**

Sol. 3–एमीनो–N–मेथिल पिपरीडीन में प्राथमिक तथा तृतीयक एमीन समूह पाये जाते है।

Ex.2 डाइमेथिल ऐमीन की समजात श्रेणी का तीसरा सदस्य है -

(A) $CH_3-CH_2-NH-CH_2-CH_3$

(B) $CH_3-NH-CH_2-CH_2-CH_3$

(C) $CH_3-NH-CH(CH_3)_2$

(D) B तथा C सही है **(उत्तर.D)**

Sol. B तथा C में CH_3-NH- समूह उपस्थित है।

Ex.3 तृतीयक ब्यूटिल एमीन है -

(A) 1° ऐमीन (B) 2° ऐमीन

(C) 3° ऐमीन (D) चतुष्क लवण

(उत्तर.A)

Sol. $(CH_3)_3C-NH_2$ तृतीयक ब्यूटिल एमीन है -

Ex.4 चतुष्क अमोनियम हैलाइड के N– परमाणु की संरचना होगी -

(A) $-\overset{\oplus}{N}-$ (with a fourth bond below) (B) $-\ddot{N}-$ with H below

(C) $\ddot{N}<$ (D) $-\ddot{N}-H$ with H below

(उत्तर.A)

Sol. चतुष्क अमोनियम हैलाइड एक आयनिक यौगिक है अतः N पर धनात्मक आवेश होगा।

Ex.5 $-CONH_2 \xrightarrow{\text{Reduction}} -CH_2NH_2$

कार्बन की संकरण अवस्था ..... → .... में बदलती है।

(A) $sp \longrightarrow sp^2$ (B) $sp \longrightarrow sp^3$

(C) $sp^2 \longrightarrow sp^3$ (D) $sp^2 \longrightarrow sp$

(उत्तर.C)

Sol. कार्बन की संकरण अवस्था sp^2 से sp^3 में बदलती है।

2. बनाने की विधियाँ

2.1 ऐल्केनेमाइड से :

$$R-\underset{\underset{O}{||}}{C}-NH_2 + Br_2 + KOH \longrightarrow R-NH_2 + KBr + K_2CO_3 + H_2O$$

नोट : अभिक्रिया **"हॉफमान ब्रोमेमाइड अभिक्रिया"** कहलाती है।

2.2 एल्किल क्लोराइड से :

$$R-Cl + H-NH_2 \xrightarrow[200°C]{Cu_2O} R-NH_2 + HCl$$

नोट : उपर्युक्त अभिक्रिया में निर्मित HCl, Cu_2O द्वारा उदासीन हो जाता है तथा $Cu_2Cl_2 + H_2O$ बनाता है। अन्यथा HCl अमोनिया के साथ लवण का निर्माण कर लेता है।

2.3 नाइट्रोयौगिकों के अपचयन द्वारा :

नाइट्रोएल्केन उत्प्रेरकों द्वारा प्राथमिक एमीन में अपचयित हो जाते है।

(a) $LiAlH_4$ द्वारा

(b) अम्ल तथा धातु द्वारा (सामान्यतःSn + HCl या Fe + HCl का प्रयोग होता है)

$$RNO_2 \xrightarrow[4H]{\text{reduction}} RNH_2 + 2H_2O$$

नोट :

(i) जब नाइट्रोएल्केन का धातु व उदासीन विलयन जैसे Zn रज तथा NH_4Cl विलयन द्वारा अपचयन किया जाता है तो नाइट्रोएल्केन एल्किल हाइड्रॉक्सिल एमीन में परिवर्तित हो जाते है।

$$RNO_2 \xrightarrow[NH_4Cl]{Zn^{+2}} RNHOH + 2H_2O$$

N-एल्किल हाइड्रॉक्सिल एमीन

(ii) जब नाइट्रोएल्केन का अपचयन $SnCl_2$ तथा सान्द्र HCl, द्वारा किया जाता है तो N- एल्किल हाइड्रॉक्सिल एमीन तथा ऑक्सीम उत्पन्न होते है।

$$RCH_2NO_2 \xrightarrow[\text{conc. HCl}]{SnCl_2} RCH_2NHOH + RCH = NOH$$

2.4 एल्कोहॉल से :

$$R - OH + H - NH_2 \xrightarrow[-H_2O]{300°C} R–NH_2 + H_2O$$

2.5 ग्रिन्यार अभिकर्मक से :

$$R - Mg - Cl + Cl–NH_2 \longrightarrow R - NH_2 + MgCl_2$$

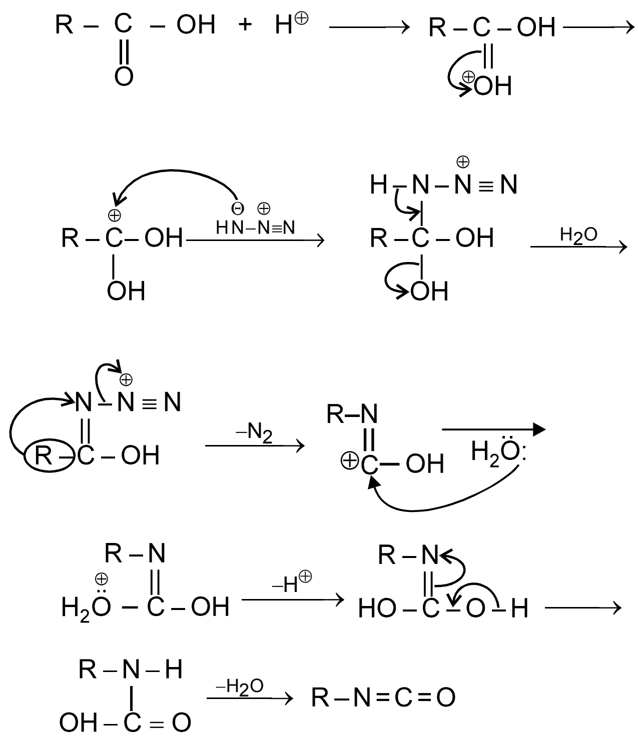
2.6 एल्किल आइसो सायनेट से (क्षारीय जल–अपघटन):

$$R–N=C=O + 2KOH \longrightarrow R - NH_2 + K_2CO_3$$

2.7 एल्केनोइक अम्ल से (श्मिट अभिक्रिया) :

$$R–\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}–O–H + N_3H \xrightarrow{\text{conc. } H_2SO_4} R–NH_2 + N_2 + CO_2$$

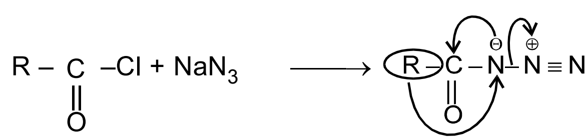
क्रियाविधि : –



एल्किल आइसोसायनेट

$$\xrightarrow[\text{hydrolysis}]{+H_2O} RNH_2 + CO_2$$

नोट : एल्किल आइसोसायनेट का निर्माण एसिल हैलाइड तथा सोडियम एज़ाइड के मिश्रण को गर्म करके भी किया जा सकता है एक बार एल्किल आइसोसायनेट बनने के बाद इसे आसानी से प्राथमिक ऐमीन तथा CO_2 में जल–अपघटित किया जा सकता है।



$$\xrightarrow[\text{rearrangement}]{\Delta} O = C = N - R \xrightarrow{OH^-} RNH_2 + CO_2$$

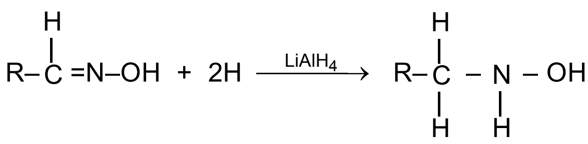
Alkyl isocyanate

2.8 एल्किल सायनाइड द्वारा (अपचयन) :

$$R–C≡N + 4H \xrightarrow[\text{Na+Et OH}]{LiAlH_4} R–CH_2–NH_2$$

नोट: जब (Na + Et.OH) का उपयोग अपचायक के रूप में किया जाता है तो अभिक्रिया **"मेण्डियस अभिक्रिया** कहलाती है।

2.9 एल्डॉक्सिम से (अपचयन):



$\xrightarrow[-H_2O]{2H}$ $R-CH_2-NH_2$

2.10 एसिल हैलाइड से :

$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-X + Na-N=N^+=N^- \longrightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-N=N^+=N^-$

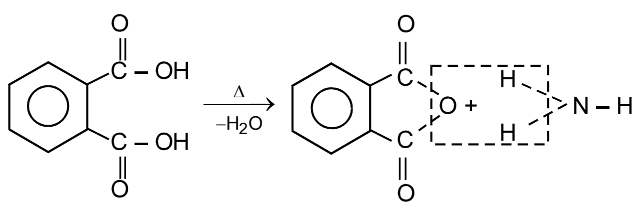
सोडियम एजाइड

$\xrightarrow[-N_2]{\text{Rearrangement } \Delta}$ $2KOH + R-N=C=O$

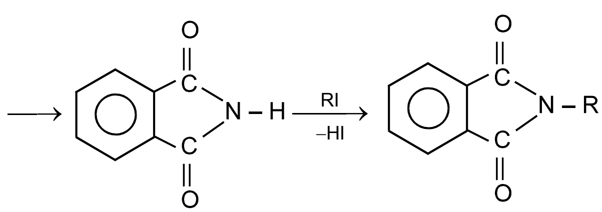
$\xrightarrow{-K_2CO_3}$ $R-NH_2$

नोट : यह एल्किल एमीन बनाने की एक अच्छी विधि है। अभिक्रिया '**कर्टियस अभिक्रिया**' कहलाती है।

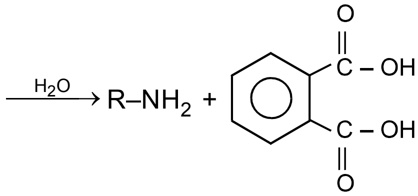
2.11 थैलिक अम्ल से :



थैलिक एनहाइड्राइड



थैलेमाइड N–एल्किल थैलेमाइड



नोट : यह एलिफेटिक ऐमीन बनाने की बहुत अच्छी विधि है। यह अभिक्रिया '**ग्रेबियल-थैलेमाइड अभिक्रिया**'।

2.12 एल्डिहाइड तथा कीटोन द्वारा (H_2 तथा NH_3 के साथ उत्प्रेरक की उपस्थिति में अभिक्रिया द्वारा)

एल्डिहाइड या कीटोन को अमोनिया तथा हाइड्रोजन के साथ उच्च दाब (20-150 वायुमण्डलीय) पर तप्त (40-150ºC) रैने निकल के ऊपर प्रवाहित करने पर प्राथमिक ऐमीन प्राप्त होते है।

$$R_1R_2C=O + NH_3 \xrightarrow{Ni} R_1R_2CHNH_2$$

नोट : उप उत्पाद के रूप में थोड़ी मात्रा में द्वितीयक व तृतीयक एमीन भी उत्पन्न होते है।

2.13 एल्डिहाइड तथा कीटोन द्वारा (अमोनियम फॉर्मेट या फॉर्मेमाइड के साथ तत्पश्चात् प्राप्त उत्पाद के जल अपघटन द्वारा):

एल्डिहाइड तथा कीटोन जब अमोनियम फॉर्मेट या फॉर्मेमाइड या प्राथमिक एमीन के फॉर्मिल व्युत्पन्न के साथ अभिक्रिया करते है तो एक मध्यवर्ती उत्पाद प्राप्त होता है जो जल अपघटन द्वारा प्राथमिक एमीन व फॉर्मेट ऑयन में परिवर्तित हो जाता है।

$$>C=O + 2HCO_2NH_4 \longrightarrow >CH-NHCHO + 2H_2O + NH_3 + CO_2$$

(अमोनियम फॉर्मेट)

$$>C=O + 2HCONH_2 \longrightarrow >CH-NH-CHO + CO_2 + NH_3$$

$$>CH-NH-CHO \xrightarrow[\text{in alkaline medium}]{2H_2O} >CH-NH_2 + HCOO^{\ominus}$$

3.भौतिक गुण

(a) अन्य कार्बनिक यौगिकों से भिन्न ऐमीन्स जल में अधिक विलेय है। क्योंकि ये जल के साथ प्रबल H-बन्ध बनाते है।

(b) अमोनिया की तरह एमीन ध्रुविय यौगिक होते है। तथा 3º ऐमीनों के अलावा अन्य ऐमीन अन्तराण्विक हाइड्रोजन बन्ध बनाते है। जिसके कारण इनके क्वथनांक उच्च होते है।

(c) ऐमीनों के क्वथनांक एल्कोहॉल तथा संगत अणु भार वाले अम्लों से कम होते है। क्योंकि 1º तथा 2º एमीनों का H- बन्ध एल्कोहॉल तथा कार्बोक्सिलिक अम्ल से कम होता है। (नाइट्रोजन की विद्युत-ऋणता ऑक्सीजन से कम होती है।)
अर्थात क्वथनांक से सम्बन्धित कोई भी प्रश्न का उत्तर H- बन्धन के आधार पर दिया जाता है।

(d) 1º, 2º तथा 3º ऐमीनों के क्वथनाकों का निम्न क्रम है।
1º > 2º > 3º ऐमीन

(e) जल में विलेयता का क्रम
$1^o > 2^o > 3^o$ ऐमीन
यह सब कुछ H- बन्धन के कारण है।

4. रासायनिक गुण

(a) अमोनिया के लगभग सभी रासायनिक गुण अमोनिया की क्षारकता से सम्बन्धित होते है। अतः हमें इसे अच्छी तरह समझ लेना चाहिए। नाइट्रोजन परमाणु पर उपस्थित इलेक्ट्रॉन का एकल युग्म अमोनिया तथा प्रत्येक ऐमीन को क्षारीय प्रकृति का बनाता है।

(b) क्षारकता कुछ नहीं केवल इलेक्ट्रॉनों को मुक्त करने की प्रवृत्ति है।

(c) कोई यौगिक जितनी आसानी से इलेक्ट्रॉन त्यागेगा उसकी क्षारकता उतनी ही अधिक होगी। इलेक्ट्रॉन युग्म युक्त नाइट्रोजन से जुड़ा अन्य परमाणु उसकी क्षारकता को प्रभावित करता है।

(d) एल्किल समूह नाइट्रोजन मुक्त करने वाला (electron releasing) समूह है जो नाइट्रोजन पर इलेक्ट्रॉन घनत्व बढ़ाता है। अतः हम यह आशा करते हैं कि अमोनिया व ऐमीनों (1^o, 2^o तथा 3^o) की क्षारकता का क्रम निम्न होना चाहिए।
$3^o > 2^o > 1^o >$ अमोनिया

(e) कुछ अन्य कारक जैसे त्रिविमीय बाधा (Steric effect), जल योजन तथा मुख्य रूप से नाइट्रोजन पर तीन बड़े एल्किल समूहों की सघनता तृतीयक एमीन की क्षारकता को बड़े परिमाण में घटा देती है। अतः इनका क्रम निम्न होता है।
$R_2NH > RNH_2 > R_3N > NH_3$
(2^o) (1^o) (3^o) (अमोनिया)

(f) इसे इस तरह भी समझाया जा सकता है। कि तृतीयक ऐमीन के पास जल से बंध बनाने के लिए हाइड्रोजन परमाणु कमतर है। जो $R_2\overset{+}{N}H$ को स्थिर कर देता है। क्योंकि इसके पास केवल एक हाइड्रोजन है।

5. रासायनिक अभिक्रिया

5.1 लवण का निर्माण: ऐमीन खनिज अम्लों के साथ लवण बनाती है।

$$RNH_2 \xrightarrow{+HCl} [RNH_3]^+ Cl^-$$
$$R_2NH + HCl \longrightarrow [R_2NH_2]^+ Cl^-$$
$$R_3N + HCl \longrightarrow [R_3NH]^+ Cl^-$$

ये लवण उच्च ताप पर विएल्किलीकरण करती है।

उदाहरणार्थ : $C_2H_5NH_3^+ Cl^- \xrightarrow{\Delta} C_2H_5Cl + NH_3$

5.2 जल के साथ अभिक्रिया: ऐमीन एल्किल अमोनियम हाइड्रॉक्साइड देते हैं, जो आयनों में वियोजित हो जाते है।

$$RNH_2 + H_2O \rightleftharpoons RNH_3OH \rightleftharpoons RNH_3^+ + OH^-$$

5.3 HNO_2 के साथ अभिक्रिया : यह अभिक्रिया 1^o, 2^o तथा 3^o एल्कोहॉल में विभेद करती है।

(a) प्राथमिक ऐमीन: मेथिल ऐमीन के अतिरिक्त अन्य से सामान्य ताप क्रम पर अभिक्रिया होती है तथा N_2 गैस का निष्कासन होता है।

$$CH_3CH_2NH_2 + HNO_2 \longrightarrow CH_3CH_2OH + N_2 + H_2O$$

मेथिल ऐमीन भिन्न तरीके से अभिक्रिया करता है।

$$CH_3NH_2 + 2HNO_2 \longrightarrow CH_3\text{-}O\text{-}N = O + N_2 + H_2O$$

मेथिल ऐमीन — मेथिल नाइट्राइट

$$2CH_3NH_2 + 2HNO_2 \longrightarrow CH_3–O–CH_3 + 2N_2 + 3H_2O$$

डाइमेथिल ईथर

(b) द्वितीयक एमीन : HNO_2 के साथ नाइट्रोसोएमीन बनाते है। (N_2 गैस का उत्पादन नहीं होता है।)

$$R_2NH + HNO_2 \longrightarrow R_2 – N – N = O + H_2O$$

(पीला)

नोट : यह नाइट्रोसोएमीन, फीनॉल तथा सान्द्र H_2SO_4 के साथ गर्म करने पर भूरा या लाल रंग देता है जो नीले या हरे रंग में बदल जाता है, तथा पुनः क्षार मिलाने पर लाल रंग में परिवर्तित हो जाता है। यह परीक्षण **लिबरमान नाइट्रोसो परीक्षण** कहलाता है तथा यह 2^o ऐमीन की पहचान में प्रयुक्त होता है।

(c) तृतीयक एमीन : यह HNO_2 के प्रति उदासीन होता है लेकिन क्षारीय प्रकृति का होने के कारण इसके साथ लवण बनाता है।

$$(CH_3)_3N + HNO_2 \longrightarrow (CH_3)_3 N\text{ - }HONO$$

5.4 आइसो सायनाइड परीक्षण या कार्बिल ऐमीन परीक्षण

प्राथमिक ऐमीन को क्लोरोफॉर्म तथा ऐथेनॉलिक KOH के साथ गर्म किया जाता है तो एक दुर्गन्ध युक्त पदार्थ एल्किल आइसोसायनाइड बनता है। यह अभिक्रिया प्राथमिक ऐमीन की लक्षणात्मक अभिक्रिया है। यह परीक्षण कार्बिल ऐमीन परीक्षण या आइसोसायनाइड परीक्षण कहलाता है।

$$RNH_2 + CHCl_3 + 3KOH \longrightarrow RNC + 3KCl + 3H_2O$$

अभिक्रिया डाइक्लोरो कार्बिन ($:CCl_2$). मध्यवर्ती द्वारा सम्पन्न होती है लुईस क्षार उत्प्रेरक की उपस्थिति में जब $HCCl_3$ केवल क्षार के साथ क्रिया करता है तो भी, $:CCl_2$ बनता है। जो तिव्रता से CO, HCO_2^- तथा Cl^- में जल–अपघटित हो जाता है।

$$CHCl_3 + OH^{\ominus} \longrightarrow :CCl_2 + H_2O + Cl^{\ominus}$$

(डाइक्लोरो कार्बिन)

$$RNH_2 + :CCl_2 \longrightarrow R – \overset{\oplus}{N} \equiv \overset{\ominus}{C} + 2HCl$$

(एल्किल आइसोसायनाइड)

$$:CCl_2 \xrightarrow[H_2O]{OH^{\ominus}} CO + HCO_2^{\ominus} + 2Cl^{\ominus}$$

5.5 एसिलीकरण: 1° तथा 2° ऐमीन, एसिटिल क्लोराइड या एसिटिक एनहाइड्राइड के साथ क्रिया करते है तो एसिटिल व्युत्पन्न बनाते है।

$$R\text{-}NH_2 + CH_3COCl \longrightarrow RNHCOCH_3 + HCl$$

$$R{-}NH_2 + (CH_3CO)_2O \longrightarrow RNHCOCH_3 + CH_3COOH$$

$$(CH_3)_2NH + CH_3COCl \longrightarrow (CH_3)_2N - COCH_3 + HCl$$

नोट :

(a) प्रतिस्थापन योग्य H- परमाणु की अनुपस्थिति के कारण तृतीयक ऐमीन यह अभिक्रिया नहीं देते है।

(b) जब ऐसिटिल क्लोराइड की जगह बेंजॉयल क्लोराइड लिया जाता है तो अभिक्रिया '**शॉटन -बॉमान अभिक्रिया**' कहलाती है।

5.6 एल्किलीकरण (Alkylation) :

$$RNH_2 \xrightarrow[-HX]{+R_1X} RNHR_1 \xrightarrow[-HX]{+R_2X} R-\underset{\displaystyle |}{\overset{\displaystyle R_1}{\overset{|}{N}}}-R_2 \xrightarrow[-HX]{+R_3X} \left[R-\underset{R_3}{\overset{R_1}{N}}-R_2 \right]^+ X^-$$

(चतुष्क अमोनियम लवण.)

5.7 ऑक्सीकरण: ऑक्सीकरण की परिस्थितियों के आधार पर तीनों ऐमीन विभिन्न तरीकों से ऑकसीकृत होते है।

(a) प्राथमिक ऐमीन: एल्डिहाइड तथा कीटोन में ऑक्सीकृत होते है।

$$RCH_2NH_2 \xrightarrow[KMnO_4]{[O]} \underset{\text{एल्डिमीन}}{R{-}CH{=}NH} \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{एल्डिहाइड}}{R{-}CHO} + NH_3$$

$$R_2CHNH_2 \xrightarrow[KMnO_4]{[O]} \underset{\text{कीटीमीन}}{R_2C{=}NH} \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{कीटोन}}{R_2C = O} + NH_3$$

(b) द्वितीयक ऐमीन:

$$2R_2NH \xrightarrow[KMnO_4]{[O]} R_2N\text{-}NR_2$$

(टेट्रा-एल्किल हाइड्रेजीन)

$$R_2NH \xrightarrow{\text{caro's acid}} R_2N\text{-}OH$$

(डाइएल्किल हाइड्रोक्सिल एमीन)

(c) तृतीयक ऐमीन : $KMnO_4$ से ऑक्सीकृत नहीं होते लेकिन उदासीन तथा जलिय H_2O_2 (ठण्डा) द्वारा ऑक्सीकृत होकर ट्राइएल्किल एमीन ऑक्साइड बनाते है।

नोट: **(i)**NH_2-NH_2 हाइड्राजीन कहलाता है।
(ii)NH_2-OH हाइड्रॉक्सिल ऐमीन कहलाता है।

5.8 ऐल्डिहाइड तथा कीटोन के साथ अभिक्रिया :

$$RNH_2 + CH_3CHO \longrightarrow RN = CHCH_3 + H_2O$$

[शिफक्षार या एनिल क्षार(anil's base]

5.9 मस्टर्ड ऑयल अभिक्रिया : प्राथमिक (1°) ऐमीन CS_2 तथा फिर $HgCl_2$ के साथ क्रिया कर आइसोथायोसायनेट बनाते है। जिनकी मस्टर्ड ऑयल (सरसों के तेल) सी गंध होती है।

$$2RNH_2 + S = C = S \longrightarrow S = C\begin{matrix} \diagup NHR \\ \diagdown SHNH_2R \end{matrix}$$

$$\xrightarrow{HgCl_2} R - N = C = S + RNH_2 + HgS + 2HCl$$

एल्किल आइसोथॉयोसायनेट

5.10 ग्रिन्यार अभिकर्मक के साथ अभिक्रिया : चूंकि प्राथमिक तथा द्वितीयक एमीन में सक्रिय हाइड्रोजन परमाणु उपस्थित होता है अतः वे ग्रिन्यार अभिकर्मक के साथ अभिक्रिया कर ऐल्केन देते है।

$$RNH_2 + CH_3MgBr \xrightarrow{\text{ईथर}} CH_4 + RNH.MgBr$$

$$R_2NH + CH_3MgBr \xrightarrow{\text{ईथर}} CH_4 + R_2N.Mg\ Br$$

नोट: तृतीयक ऐमीन सक्रिय हाइड्रोजन की अनुपस्थिति के कारण इसके साथ अभिक्रिया नहीं करते।

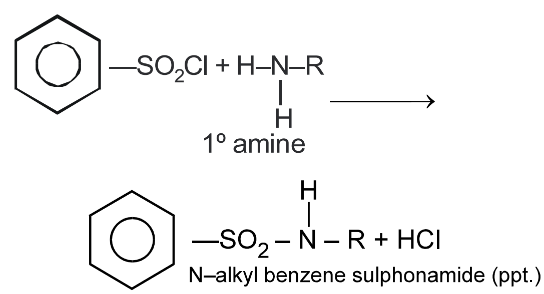
5.11 हिंसबर्ग अभिकर्मक के साथ अभिक्रिया :

यह 1° , 2° तथा 3° ऐमीन के पृथक्करण की विधि है।

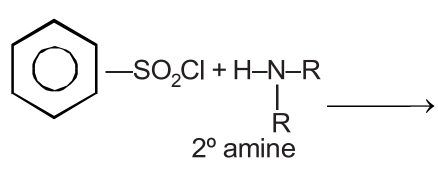
हिंसबर्ग अभिकर्मक – $C_6H_5 - SO_2 - Cl.$
(बेंजीन सल्फोनिल क्लोराइड)

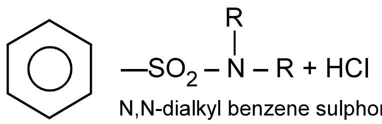
$$RNH_2 + Cl\text{-}SO_2\text{-}C_6H_5 \longrightarrow R\text{-}NH\text{-}SO_2\text{-}C_6H_5 + HCl$$

(a) प्राथमिक एमीन N— एल्किल बेंजीन सल्फोनेमाइड बनाते है।



(b) द्वितीयक एमीन N, N – डाइएल्किल बेंजीन सल्फोनेमाइड बनाते है।





N,N-dialkyl benzene sulphonamide (ppt.)

(c) प्रतिस्थापन योग्य हाइड्रोजन की अनुपस्थिति के कारण तृतीयक एमीन इसके साथ अभिक्रिया नहीं करते है।

5.12 नाइट्रोसिल क्लोराइड (टिल्डेन अभिकर्मक) के साथ अभिक्रिया :

$$R\text{-}NH_2 + NOCl \longrightarrow R\text{-}Cl + N_2 + H_2O$$

5.13 $HAuCl_4$ (क्लोरोऑरिक अम्ल) तथा H_2PtCl_6 (क्लोरोप्लेटिनिक अम्ल):

$$R\text{-}NH_2 + HAuCl_4 \longrightarrow [R\text{-}NH_3^+]\,AuCl_4^-$$

एल्किल एमीन क्लोरोऑरेट

$$2R\text{-}NH_2 + H_2PtCl_6 \longrightarrow [R\text{-}N^+H_3]_2\,PtCl_6^-$$

एल्किल एमीन क्लोरोप्लेटिनेट

5.14 केरो के अम्ल $[H_2SO_5]$ के साथ अभिक्रिया :

केरो अम्ल के साथ प्राथमिक एमीन के ऑक्सीकरण उत्पाद उसमें उपस्थित एल्किल समूह की प्रकृति पर निर्भर करते है।

$$RCH_2NH_2 \xrightarrow[\text{by } H_2SO_5]{[O]}$$

$$RCH_2NHOH + RCH = NOH + R-C\begin{matrix} OH \\ \| \\ NOH \end{matrix}$$

(N–alkyl hydroxyl amine) (aldoxime) (hydroxamic acid)

$$R_2CHNH_2 \xrightarrow[\text{by } H_2SO_5]{[O]} R_2C = NOH$$ (कीटोऑक्सीम)

$$R_3CNH_2 \xrightarrow[\text{by } H_2SO_5]{[O]} R_3CNO$$ (नाइट्रोसोएल्केन)

Examples based on रासायनिक अभिक्रियाओं पर आधारित

उदा.6 सरसों के तेल के जैसी सुगन्ध देने वाला यौगिक है-

(A) कार्बिल ऐमीनो ऐल्केन (B) RNCS

(C) RCNO (D) RCNS **(उत्तर. B)**

हल. ऐल्किल आइसोथायोसायनेट सरसों के तेल जैसी सुगन्ध देता है।

उदा.7 $R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2 \xrightarrow{Br_2/KOH} R-NH_2$

$$\xrightarrow{C_6H_5COCl} R-NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_5$$

उपर्युक्त अभिक्रिया अनुक्रम में प्रयुक्त अभिक्रियाएँ क्रमशः है -

(A) स्टीफेन एवं शॉटन बाऊमान

(B) हॉफमान एवं शॉटन बाऊमान

(C) हॉफमान एवं कैनिजारो

(D) गेब्रिल एवं शॉटन बाऊमान

(उत्तर. B)

हल उपर्युक्त अभिक्रिया अनुक्रम में ऐमाइड की Br_2 एवं KOH से अभिक्रिया द्वारा ऐल्किल ऐमीन का बनना हॉफमान हाइपोब्रोमाइट अभिक्रिया है और दूसरे पद में ऐमीन का बेंजायलीकरण शॉटन बाऊमान अभिक्रिया है।

उदा.8 जब 1-प्रोपेनऐमीन को $NaNO_2$ व HCl के साथ अपचारित किया जाता है तो उत्पाद होंगे -

(A) 1-प्रोपेनॉल, 2-प्रोपेनॉल

(B) प्रोपीन

(C) 2-क्लोरोप्रोपेन, 1-क्लोरोप्रोपेन

(D) उपरोक्त सभी **(उत्तर. D)**

हल. $CH_3CH_2CH_2NH_2$ तथा HNO_2 की अभिक्रिया से प्राप्त उत्पाद होंगे 1- प्रोपेनॉल, 2 प्रोपेनॉल, प्रोपीन, 2-क्लोरोप्रोपेन तथा 1-क्लोरोप्रोपेन

6. एमीनों के मिश्रण का पृथक्करण

6.1 प्रभाजी आसवन (Fractional distillation) :

प्राथमिक, द्वितीयक तथा तृतीयक ऐमीनां के मिश्रण को प्रभाजी आसवन द्वारा पृथक किया जा सकता है। क्योंकि इनके क्वथनांक प्रयाप्त भिन्न होते है। यह विधि उद्यौगों में प्रमुखता से प्रयुक्त होती है।

6.2 हॉफमान विधि (Hofmann method) :

इसमें मिश्रण को डाइएथिल ऑक्सेलेट के साथ उपचारित किया जाता है।

(a) प्राथमिक ऐमीन डाइएल्किल ऑक्सेमाइड बनाते है, जो ठोस है।

(b) द्वितीयक ऐमीन डाइएल्किल ऑक्सेमिक एस्टर बनाते है।, जो एक तेलीय द्रव है।

(c) तृतीयक ऐमीन अभिकृत नहीं होते है।

6.3 हिंसबर्ग विधि (Hinsberg method) :

इसमें मिश्रण को बेंजीन सल्फोनिल क्लोराइड (हिंसबर्ग अभिकर्मक) तथा KOH के साथ उपचारित किया जाता है।

(a) प्राथमिक ऐमीन,N - एल्किल बेंजीन सल्फोनेमाइड बनाता है, KOH के साथ लवण में परिवर्तित हो जाता है। लवण जल में विलेय है।

$$C_6H_5SO_2Cl + H{-}HNR \longrightarrow C_6H_5SO_2{-}\underset{}{N}(R){-}H + HCl$$

बेंजीन सल्फोनिल क्लोराइड — 1° ऐमीन — N- एल्किल बेंजीन एल्फोनेमाइड

(b) द्वितीयक ऐमीन N, N- डाइएल्किल बेंजीन सल्फोनेमाइड बनाता है। जो KOH विलयन में अविलेय है।

(c) तृतीयक ऐमीन अभिक्रिया नहीं करते है।

टिप्पणी : अब आप अभ्यास संख्या # 1 के प्रश्न सं. 22 से 24 तक के प्रश्न हल कर सकते है।

7. साइनाइड, आइसोसाइनाइड, एल्किल नाइट्राइट तथा नाइट्रोएल्केन :

7.1 प्रस्तावना

हाइड्रोजन साइनाइड निम्न दो चलावयवी मिश्रणों के रूप में रहता है

$$H-C\equiv N \rightleftharpoons H-N \equiv C$$

अतः यह दो प्रकार के एल्किल व्युत्पन्न बनाता है जो कि एल्किल साइनाइड तथा एल्किल आइसोसाइनाइड कहलाते हैं।

$R-C\equiv N$ — एल्किल साइनाइड

$R-N\equiv C$ — एल्किल आइसोसाइनाइड

यौगिक जिनका सूत्रा RCN होता है वो एल्किल साइनाइड कहलाते हैं या अम्लों के नाइट्राइल कहलाते हैं जो कि जल अपघटन पर अम्ल देते हैं। IUPAC पद्धति के अनुसार, साइनाइडों को ऐल्केन नाइट्राइल कहा जाता है तथा जनक हाइड्रोकार्बन की श्रृंखला में "नाइट्राइल" अनुलग्न लगा दिया जाता है। अंकन करते समय - CN समूह का कार्बन भी श्रृंखला में गिना जाता है।

सूत्र	साइनाइड नामकरण	IUPAC नामकरण
CH_3CN (एसिटोनाइट्राइल)	मेथिल साइनाइड	एथेन नाइट्राइल
C_2H_5CN (प्रोपिऑनो–नाइट्राइल)	एथिल साइनाइड	प्रोपेन नाइट्राइल
C_3H_7CN	प्रोपिल साइनाइड	ब्यूटेन नाइट्राइल
C_4H_9CN	ब्यूटिल साइनाइड	पेन्टेन नाइट्राइल

यौगिक जिनका सूत्र RNC होता है वे आइसोसाइनाइड अथवा आइसोनाइट्राइल कहलाते हैं। इनका नामकरण साइनाइडो के नामकरण के समान ही होता है।

सूत्र	आइसोसाइनाइड नामकरण (सामान्य नाम)	IUPAC नामकरण
CH_3NC	मेथिल आइसोसाइनाइड (मेथिल आइसोनाइट्राइल)	मेथिल कार्बिल ऐमीन (कार्बिल ऐमीनो मेथेन)
C_2H_5NC	ऐथिल आइसोसाइनाइड (एथिल आइसोनाइट्राइल)	एथिल कार्बिल ऐमीन (कार्बिल ऐमीनो एथेन)
C_3H_7NC	प्रोपिल आइसोसाइनाइड (प्रोपिल आइसोनाइट्राइल)	प्रोपिल कार्बिल ऐमीन (कार्बिल ऐमीनो प्रोपेन)

आइसोसाइनाइड, एल्केन आइसोनाइट्राइल के नाम से भी जाने जाते हैं।

CH_3NC — मेथेन आइसोनाइट्राइल

C_2H_5NC — ऐथेन आइसोनाइट्राइल

C_3H_7NC — प्रोपेन आइसोनाइट्राइल

7.2 एल्किल साइनाइड

7.2.1 बनाने की विधियाँ

(i) **एल्किल हैलाइडों से :**

ऐल्किल हैलाइडों के ऐल्कोहॉलिक विलयन को पोटेशियम साइनाइड के साथ उपचारित कराने पर नाइट्राइल प्राप्त होते हैं। यह विधि असुविधाजनक है क्योंकि इसमें आइसोनाइट्राइलों का मिश्रण भी प्राप्त होता है।

$$RX + KCN\ (or\ NaCN) \rightarrow RCN + RNC$$

एल्किल हैलाइड — नाइट्राइल (मुख्य उत्पाद) — आइसोनाइट्राइल (अल्प उत्पाद)

(ii) **एसिड एमाइडों से :**

एसिड एमाइडों का फॉस्फोरस पेन्टाऑक्साइड की उपस्थिति में निर्जलीकरण करवाने पर शुद्ध नाइट्राइल प्राप्त होते हैं।

$$RCONH_2 \xrightarrow[-H_2O]{P_2O_5} RCN$$

$$CH_3CONH_2 \xrightarrow{P_2O_5} CH_3CN + H_2O$$

ऐसिटेमाइड — मेथिल साइनाइड

ऐल्किल साइनाइडों को औद्योगिक रूप से बनाने के लिए कार्बोक्सिलिक अम्ल पर अमोनिया को 500°C पर प्रवाहित किया जाता है।

$$\underset{Acid}{RCOOH} + NH_3 \longrightarrow \underset{Ammonium\ Salt}{RCOONH_4} \xrightarrow[-H_2O]{Al_2O_3,\ 500°C}$$

$$RCONH_2 \xrightarrow[-H_2O]{Al_2O_3} RCN$$

एमाइड एल्किल साइनाइड

(iii) **ग्रिगनार्ड अभिकर्मक से :** ग्रिगनार्ड अभिकर्मक साइनोजन क्लोराइड से अभिक्रिया पर एल्किल साइनाइड देता है।

$$RMgX + ClCN \rightarrow RCN + Mg\begin{smallmatrix}X \\ Cl\end{smallmatrix}$$

ग्रिगनार्ड अभिकर्मक एल्किल साइनाइड

$$CH_3MgBr + ClCN \rightarrow CH_3CN + Mg\begin{smallmatrix}Br \\ Cl\end{smallmatrix}$$

मेथिल मेग्निशियम ब्रोमाइड, साइनोजन क्लोराइड, मेथिलसाइनाइड

(iv) **प्राथमिक ऐमीनों से :** प्राथमिक ऐमीनों को जब कॉपर अथवा निकिल की उपस्थिति में उच्च ताप पर प्रवाहित करने पर इनका विहाइड्रोजनीकरण हो जाता है तथा एल्किल साइनाइड प्राप्त होते हैं। यह औद्योगिक विधि भी है।

$$RCH_2NH_2 \xrightarrow[500°C]{Cu\ or\ Ni} RCN + 2H_2$$

प्राथमिक एमीन

$$CH_3CH_2NH_2 \xrightarrow[500°C]{Cu\ or\ Ni} CH_3CN + 2H_2$$

एथिल एमीन मेथिल साइनाइड

(v) **ऑक्सिमों से :** ऐल्डॉक्सिम को जब फॉस्फोरस पेन्टाऑक्साइड या ऐसिटिक एनहाइड्राइड के साथ आसवित किया जाता है, तो ये एल्किल साइनाइडों में परिवर्तित हो जाते हैं। इस प्रक्रिया में ऐल्डॉक्सिम का निर्जलीकरण होता है।

$$R-\overset{H}{\overset{|}{C}}=NOH \xrightarrow[-H_2O]{P_2O_5} R-CN + H_2O$$

ऐल्डॉक्सिम एल्किल साइनाइड

7.3 भौतिक गुणधर्म :

(i) एल्किल साइनाइड उदासीन होते हैं तथा कड़वे बादाम की सुखद गंध युक्त होते हैं।

(ii) 15 कार्बन तक के साइनाइड द्रव होते हैं, जबकि ऊपर के ठोस।

(iii) ये जल मे विलेय होते हैं। विलेयता यौगिकों में कार्बन परमाणुओं की संख्या बढ़ने पर कम होती है।

(iv) ये कार्बनिक विलायकों में विलेय होते हैं।

(v) ये विषाक्त होते हैं। किन्तु विषाक्त प्रभाव HCN से कम होता है।

7.4 रासायनिक गुणधर्म :

(i) **जल अपघटन :** एल्किल साइनाइड अम्लीय अथवा क्षारीय माध्यम में जल अपघटित हो जाते हैं। आंशिक जल अपघटन से एमाइड तथा पूर्ण जल अपघटन से अम्ल प्राप्त होते हैं।

$$RCN \xrightarrow[H^+]{H_2O} RCONH_2 \xrightarrow[H^+]{H_2O} RCOOH + NH_3$$

एल्किल साइनाइड एमाइड अम्ल

$$CH_3CN \xrightarrow[H^+]{H_2O} CH_3CONH_2 \xrightarrow[H^+]{H_2O} CH_3COOH + NH_3$$

मेथिल साइनाइड एसिटेमाइड ऐसिटिक अम्ल

(ii) **अपचयन :** जब साइनाइडों को Pt या Ni या $LiAlH_4$ (लिथियम एल्युमिनियम हाइड्राइड) या सोडियम तथा एल्कोहॉल की उपस्थिति में अपचयित किया जाता है, तो प्राथमिक ऐमीन प्राप्त होते हैं -

$$RCN \xrightarrow{4H} RCH_2NH_2$$

एल्किल साइनाइड प्राथमिक ऐमीन

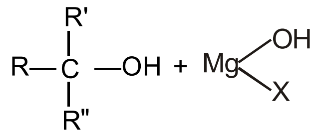
जब एल्किल साइनाइड के विलयन को स्टेनस क्लोराइड तथा हाइड्रोक्लोरीक अम्ल तथा ईथर की उपस्थिति में अपचयित किया जाता है, तो भाप आसवित करने पर एल्डिहाइड प्राप्त होते हैं। (**स्टीफन अभिक्रिया**)

$$R-C\equiv N \xrightarrow[{[2H]}]{SnCl_2/HCl} \underset{\text{Imine hydrochloride}}{RCH=NH.HCl} \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{Aldehyde}}{RCHO} + NH_4Cl$$

(iii) **ग्रिगनार्ड अभिकर्मक के साथ अभिक्रिया :** ग्रिगनार्ड अभिकर्मक के साथ एल्किल साइनाइड एक किटोन बनाता है, जो पुनः ग्रिगनार्ड अभिकर्मक के साथ क्रिया कर तृतीयक एल्कोहॉल देता है।

$$R-C\equiv N + R'MgX \rightarrow R-\overset{R'}{\overset{|}{C}}=NMgX \xrightarrow{2H_2O} R-\overset{R'}{\overset{|}{C}}=O + NH_3 + Mg\begin{smallmatrix}OH \\ X\end{smallmatrix}$$

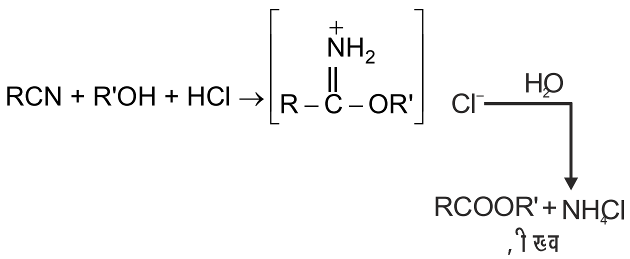
$$R-\overset{R'}{\overset{|}{C}}=O + R''MgX \rightarrow R-\underset{R''}{\underset{|}{\overset{R'}{\overset{|}{C}}}}-OMgX \xrightarrow{H_2O}$$



तृतीयक एल्कोहॉल

(iv) **एल्कोहॉलिक अपघटन :**

जब किसी एल्किल साइनाइड को शुष्क HCl की उपस्थिति में निर्जल एल्कोहॉल के साथ पश्चवाहित किया जाता है तो एक ईमीडो एस्टर बनता है, जो कि जल अपघटित होकर एस्टर बनाता है।



उपयोग :

एल्किल साइनाइड प्रयोगशाला में बहुत से यौगिकों जैसे अम्ल, एमाइड, एस्टर, ऐमीन आदि के संश्लेशण में महत्वपूर्ण मध्यवर्ती के रूप में प्रयुक्त होते हैं।

7.5 एल्किल आइसोसाइनाइड

7.5.1 बनाने की विधियाँ

(i) एल्किल हेलाइडों से :

आइसोसाइनाडों को एल्किल हैलाइड विलयन में सिल्वर साइनाइड को मिलाकर प्राप्त किया जाता है। इस अभिक्रिया में कुछ मात्राा में साइनाइड भी बनते हैं।

$R - X + AgCN \longrightarrow RNC + RCN$

एल्किल हैलाइड   आइसोसाइनाइड (आइसोनाइट्राइल) मुख्य उत्पाद   साइनाइड (नाइट्राइल) अल्प उत्पाद

$CH_3Cl + AgCN \longrightarrow CH_3NC + CH_3CN$

मेथिल क्लोराइड   मेथिल आइसोसाइनाइड (मुख्य उत्पाद)

अतः यह विधि आइसोसाइनाइडों को बनाने के लिए उपयुक्त नहीं है।

(ii) **प्राथमिक एमीनों से : (कार्बिल एमीन अभिक्रिया):**

एल्किल आइसोसाइनाडों को प्राथमिक एमीन पर क्लोरोफॉर्म तथा क्षार की अभिक्रिया द्वारा प्राप्त किया जाता है।

$RNH_3 + CHCl_3 + 3KOH$

प्राथमिक एमीन   क्लोरोफॉर्म

$\longrightarrow RNC + 3KCl + 3H_2O$

आइसोसाइनाइड

(iii) **N-एल्किल फॉर्मेमाइड से :**

N-एल्किल फॉर्मेमाइड को जब पिरिडिन की उपस्थिति में $POCl_3$ द्वारा निर्जलीकृत किया जाता है, तो आइसोसाइनाइड प्राप्त होते हैं।

$$R - NH - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - H \xrightarrow[\text{Pyridine}]{POCl_3} R - N \equiv C$$

N-एल्किल फॉर्मेमाइड   आइसोसाइनाइड

7.5.2 भौतिक गुणधर्म :

(i) एल्किल आइसोसाइनाइड रंगहीन तथा अरूचिकर गंधयुक्त द्रव होते हैं।

(ii) इनका क्वथनांक एल्किल साइनाइडों के क्वथनांक से कम होता है।

(iii) ये जल में अविलेय रहते हैं, किन्तु कार्बनिक विलायकों में विलेय।

(iv) ये साइनाइडों की अपेक्षा अधिक विषाक्त होते हैं।

7.5.3 रासायनिक गुणधर्म :

(i) **जल अपघटन :**

एल्किल आइसोसाइनाइड जलीय खनिज अम्लों से जल अपघटित होकर प्राथमिक एमीन बनाते हैं। (लेकिन क्षारों से नहीं)

$$RN \equiv C + 2H_2O \xrightarrow{H^+} RNH_2 + HCOOH$$

एल्किल आइसोसाइनाइड   प्राथमिक एमीन   फॉर्मिक अम्ल

(ii) **अपचयन :**

जब इनको नवजात हाइड्रोजन के साथ निकिल उत्प्रेरक की उपस्थिति में अपचयित किया जाता है, तो मेथिल समूहयुक्त द्वितीयक एमीन प्राप्त होती है।

$R - N \equiv C + 4H \longrightarrow RNHCH_3$

एल्किल आइसोसाइनाइड   द्वितीयक एमीन

(iii) **ताप का प्रभाव :**

जब इन्हें 250°C पर गर्म किया जाता है, तो ये समावयवी नाइट्राइलों में परिवर्तित हो जाते हैं।

$RNC \xrightarrow{heat} RCN$

(iv) **योगात्मक अभिक्रिया :**

एल्किल आइसोसाइनाइडों में कार्बन पर असहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म की उपस्थिति के कारण ये योगात्मक अभिक्रियाएँ देते हैं।

$R : N :::C : \text{or } R - \overset{+}{N} \equiv \overset{-}{C}$

कुछ योगात्मक अभिक्रियाओं के उदाहरण नीचे दिये गये हैं।

$RNC + X_2 \rightarrow RNCX_2$ एल्किल ईमीनों कार्बोनिल हैलाइड
(हैलोजन)

$RNC + S \longrightarrow RNCS$ एल्किल आइसोथायोसायनेट

$RNC + HgO \longrightarrow RNCO + Hg$
(एल्किल) आइसोसायनेट

7.6 एथिल साइनाइड तथा एथिल आइसोसाइनाइड के बीच अन्तर

Test	Ethyl Cyanide (C_2H_5CN)	Ethyl isocyanide (C_2H_5NC)
1. Odour	Not unpleasant	Extremely unpleasant
2. Solublity in water	Soluble	Insoluble
3. Hydrolysis	Yields propionic aci	Produces ethyl amine
4.Reduction	Gives propylamine	Gives ethylmethylamine
	(Primary amine)	(Secondary amine)
5.Heating at 250°C	No effect	Changes to ethyl cyanide

Examples based on **साइनाइडों तथा आइसोसाइनाइडो पर आधारित**

उदा.9 एल्किल हैलाईड AgCN के साथ क्रियाकर देता है –
(A) एल्कोहॉल
(B) साइनाइड
(C) आइसोसाइनाइड
(D) 2nd व 3rd दोनों

(उत्तर.D)

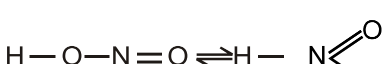
हल. उपरोक्त अभिक्रिया में मुख्य उत्पाद आइसोसाइनाइड है तथा अल्प उत्पाद साइनाइड बनता है।

उदा.10 एमाइड को P_2O_5 के साथ गर्म करने पर देता है -
(A) एल्केन नाइट्राइल
(B) एल्किल हैलाइड
(C) ऐमीन
(D) कोई नहीं **(उत्तर.A)**

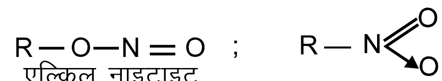
हल. संबंधित थ्योरी देखें।

7.7. एल्किल नाइट्राइट तथा नाइट्रो एल्केन

नाइट्रस अम्ल निम्न दो चलावयव रूपों में रहता है।


Nitrile ; नाइट्रो रूप

उपरोक्त दो रूप निम्न दो व्युत्पन्नों का मिश्रण देते हैं, जो कि एल्किल नाइट्राइट तथा नाइट्रोएल्केन कहलाते हैं।


एल्किल नाइट्राइट ; नाइट्रो एल्केन

सबसे महत्वपूर्ण एल्किल नाइट्राइट, एथिल नाइट्राइट है।

7.7.1 एथिल नाइट्राइट $C_2H_5O–N=O$

(i) इसे सोडियम नाइट्राइट तथा एथिल एल्कोहॉल में सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक अम्ल अथवा सल्फ्यूरिक अम्ल प्रवाहित कर बनाया जाता है (0°C).

$NaNO_2 + HCl \longrightarrow NaCl + HNO_2$

$C_2H_5I + KONO \longrightarrow C_2H_5ONO + KI$
एथिल नाइट्राइट

(ii) **एथिल आयोडाइड से :**

$C_2H_5I + KONO \longrightarrow C_2H_5ONO + KI$
एथिल आयोडाइड ; पोटेशियम नाइट्राइट ; एथिल नाइट्राइट

(iii) इसे एथिल एल्कोहॉल पर N_2O_3 की क्रिया द्वारा बनाया जाता है।

$2C_2H_5OH + N_2O_3 \rightarrow 2C_2H_5ONO + H_2O$

7.7.2 गुणधर्म :

एथिल नाइट्राइट सामान्य तापक्रम पर गैस है। इसमें सेव जैसी गंध आती है। यह जल में अविलेय है। यह जलीय अम्ल अथवा क्षार से एथिल एल्कोहॉल में परिवर्तित हो जाता है।

$C_2H_5ONO + H_2O \xrightarrow{NaOH} C_2H_5OH + HNO_2$

जब इसे टिन अथवा HCl से अपचयित किया जाता है, तो यह एल्कोहॉल व अमोनिया में परिवर्तित हो जाता है।

$C_2H_5ONO + 6H \xrightarrow[HCl]{Sn} C_2H_5OH + NH_3 + H_2O$

इसमें कुछ मात्रा में हाइड्रॉक्सिल एमीन भी बनता है।

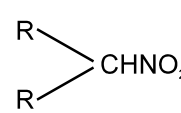
$C_2H_5ONO + 4H \longrightarrow C_2H_5OH + NH_2OH$

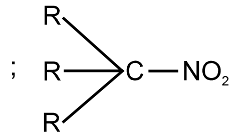
यह रक्त चाप को कम करता है तथा श्वसन रोगी के उपचार में प्रयुक्त होता है। यह हृदय रोग के लिए भी लाभकारी है। इसका 4% एल्कोहॉलिक विलयन "नाइटर" कहलाता है।

7.7.3 नाइट्रो एल्केन

यह एल्केन के व्युत्पन्न होते हैं। ये नाइट्राइटों (एस्टरों) के समावयवी होते हैं। यह प्राथमिक द्वितीयक तथा तृतीयक के रूप में वर्गीकृत किये गये हैं।

RCH_2NO_2 ;
प्राथमिक नाइट्रो एल्केन


द्वितीयक नाइट्रो एल्केन



तृतीयक नाइट्रो एल्केन

(a) बनाने की सामान्य विधियाँ :

(i) **एल्किल हैलाइडों से :** इन्हें एल्किल हैलाइडों की सिल्वर नाइट्राइट के एल्कोहॉलिक विलयन के साथ गर्म करके बनाया जाता है।

$R - X + AgNO_2 \longrightarrow R - NO_2 + AgX$

इस अभिक्रिया में कुछ मात्राा में एल्किल नाइट्राइट भी बनता है। जिसे प्रभाजी आसवन विधि द्वारा पृथक किया जा सकता है, क्योंकि एल्किल नाइट्राइटों का क्वथनांक नाइट्रो एल्केनों की तुलना में बहुत कम होता है।

(ii) **नाइट्रीकरण :** पेराफिन (एल्केन) सान्द्र नाइट्रिक अम्ल से सीधे नाइट्रीकृत हो जाते हैं।

नाइट्रीकरण द्रव अवस्था अथवा वाष्प अवस्था में लगभग 400°C पर कराया जाता है।

(iii) सोडियम नाइट्राइट के जलीय विलयन को α-हैलोजन अम्ल के साथ उपचारित कराने पर α-नाइट्रो व्युत्पन्न अम्ल बनते हैं, जो CO_2 मुक्त करके नाइट्रो एल्केनो में परिवर्तित हो जाते हैं।

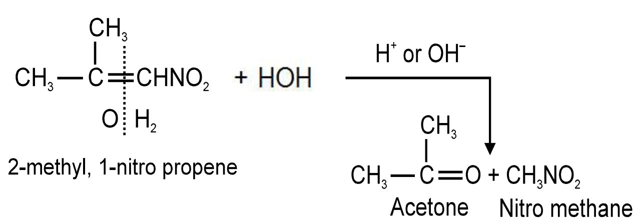
$$CH_2ClCOOH \xrightarrow[-NaCl]{NaNO_2}$$

α-क्लोरो एसिटिक अम्ल

$$CH_2NO_2COOH \xrightarrow{heat} CH_3NO_2 + CO_2$$

α-नाइट्रो एसिटिक अम्ल — नाइट्रो मेथेन

(iv) α-नाइट्रो एल्कीन की अम्ल अथवा क्षार की उपस्थिति में जल अपघटन से नाइट्रो एल्केन का बनाना एक आधुनिक विधि है।



7.7.4 भौतिक गुणधर्म : नाइट्रो एल्केन सुखद गंधयुक्त रंगहीन द्रव है। इनका क्वथनांक अपने समावयवी एल्किल नाइट्राइटो से अधिक होता है। ये जल में कम विलय होते हैं, लेकिन कार्बनिक विलायकों में आसानी से घुल जाते हैं।

7.7.5 रासायनिक गुणधर्म :

(i) **अपचयन :** नाइट्रो एल्केन Sn तथा HCl अथवा लोह तथा HCl अथवा उत्प्रेरकीय हाइड्रोजनीकरण अथवा निकिल उत्प्रेरक की उपस्थिति में प्राथमिक एमीनों में परिवर्तित हो जाते हैं।

$RNO_2 + 6H \rightarrow RNH_2 + 2H_2O$

जब कि उदासीन अपचायक प्रयुक्त करने पर (जिंक चूर्ण + NH_4Cl) हाइड्रॉक्सिल एमीन में परिवर्तित हो जाते हैं।

$$R - NO_2 + 4H \xrightarrow{Zn + NH_4Cl} R - NHOH + H_2O$$

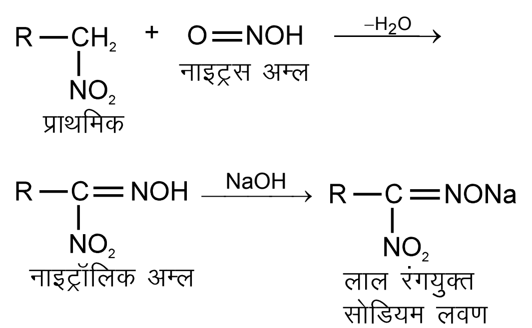
(ii) **जल अपघटन :** प्राथमिक नाइट्रो एल्केन HCl या 80% H_2SO_4 की उपस्थिति में जल अपघटित होकर हाइड्रॉक्सिल एमीन तथा कार्बोक्सिलिक अम्ल में परिवर्तित हो जाते हैं।

$RCH_2NO_2 + H_2O \rightarrow RCOOH + NH_2OH$

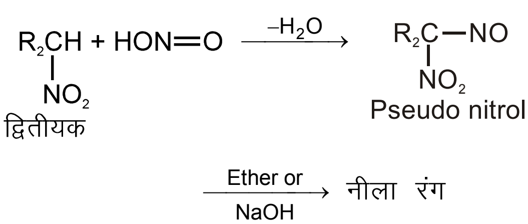
द्वितीयक नाइट्रो एल्केन जल अपघटन पर कीटोन बनाते हैं।

$$2R_2CHNO_2 \xrightarrow{HCl} 2R_2CO + N_2O + H_2O$$

(iii) **नाइट्रस की क्रिया :** नाइट्रस अम्ल विभिन्न प्रकार से प्राथमिक, द्वितीयक तथा तृतीयक नाइट्रोएल्केन के साथ अभिक्रिया करता है, प्राथमिक नाइट्रो यौगिक नाइट्रॉलिक अम्ल बनाता है जो लाल रंग का विलयन देने के लिए क्षार में घुल जाता है।



द्वितीयक नाइट्रो यौगिक छद्म नाइट्रॉल बनाते हैं जो कि रंगहीन ठोस होते हैं, लेकिन ईथर अथवा NaOH में विलय होकर नीला रंग देते हैं।



तृतीयक नाइट्रो एल्केन नाइट्रस अम्ल से क्रिया नहीं करते हैं।

प्राथमिक, द्वितीयक एवं तृतीयक नाइट्रो यौगिकों का नाइट्रस अम्ल के प्रति भिन्न-भिन्न व्यवहार **विक्टर मेयर परीक्षण** करने में सहायता देता है, जो कि एल्कोहलों को विभेद करने में प्रयुक्त होता है।

(vi) **तापीय अपघटन:**

शीघ्रता से गर्म करने पर नाइट्रो एल्केन भीषणता से विघटित होते हैं। यह सिद्धान्त विस्फोटकों में प्रयुक्त होता है।

(v) **हैलोजनीकरण:**

प्राथमिक तथा द्वितीयक नाइट्रो एल्केन अपनी α-स्थिति पर आसानी से क्लोरीन अथवा ब्रोमीन की क्रिया से हैलोजनीकृत हो जाते हैं तथा नाइट्रो मेथेन क्लोरीन की क्रिया से क्लोरोपिक्रिन बनाते हैं, जो कि जीवाणु नाशक है।

$$CH_3 - NO \xrightarrow[NaOH]{Cl_2} CCl_3NO_2$$

क्लोरोपिक्रिन

7.7.6 उपयोग:

(i) सेलुलोस एसीटेट, संश्लेषित रबड़ आदि ध्रुवीय पदार्थों हेतु विलायक के रूप में।

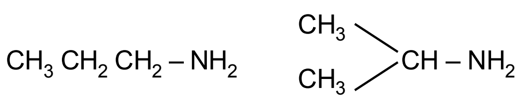
(ii) विस्फोटक के रूप में

(iii) एमीन, हाइड्रॉक्सिल एमीन बनाने में।

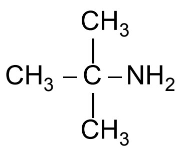
हल सहित उदाहरण

उदा.1 प्राथमिक एमीन का उदाहरण है -
(A) नॉर्मल प्रोपिल एमीन (B) आइसोप्रोपिल एमीन
(C) तृतीयक ब्यूटिल एमीन (D) उपरोक्त सभी
(उत्तर.D)

हल. उपर्युक्त सभी उदाहरण प्राथमिक एमीन के है।



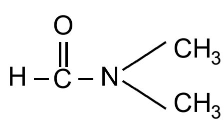
नॉर्मल प्रोपिल एमीन आयसोप्रोपिल एमीन



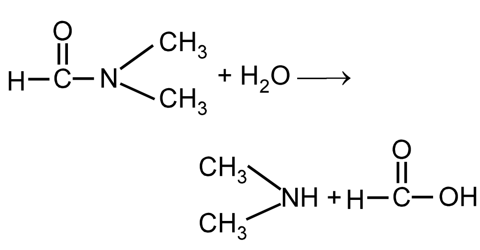
तृतीयक ब्युटिल एमीन

उदा.2 ऐमाइड से $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$ समूह का विलोपन निम्न अभिक्रिया में होता है -
(A) हॉफमान हाइपोब्रोमाइट अभिक्रिया
(B) कोल्बे अभिक्रिया
(C) हुन्सडीकर अभिक्रिया
(D) लीबरमान अभिक्रिया
(उत्तर.A)

हल. $RCONH_2$ से RNH_2 बनाते हुए NaOH व Br_2 अभिकर्मक प्रयुक्त करते हैं। इसे हॉफमान हाइपोब्रोमाइट अभिक्रिया कहते है।

उदा.3 निम्न में से कौन जल अपघटन पर द्वितीयक ऐमीन देगा -
(A) एल्किल सायनाइड
(B) 
(C) नाइट्रोपेराफीन
(D) एसिडएमाइड **(उत्तर.B)**

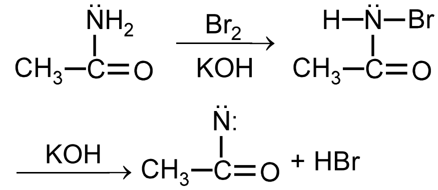
हल. यौगिक $H-CO-N(CH_3)_2$ जल अपघटन पर द्वितीय एमीन देता है -



डाइ मेथिल एमीन फॉर्मिक अम्ल

उदा.4 मध्यवर्ती एसिटिल नाइट्रीन की संरचना है -
(A) $CH_3-CO-\overset{+}{N}:$ (B) $CH_3-CO-\overset{-}{N}:$
(C) $CH_3-CO-\ddot{N}:$ (D) $CH_3-CO=\ddot{N}:$
(उत्तर.C)

हल. मध्यवर्ती नाइट्रीन की संरचना $CH_3-CO-\ddot{N}:$ है। यह निम्न अभिक्रिया द्वारा बनता है -



उदा.5 ऐमाइड की हाइपोब्रोमाइट अभिक्रिया में कार्बोनिल कार्बन परमाणु की हानि किस रूप में होती है -
(A) CO (B) CO_2
(C) CO_3^{-2} (D) कोई नहीं
(उत्तर.C)

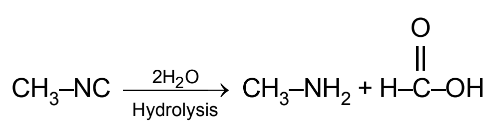
हल. ऐमाइड की हाइपोब्रोमाइट अभिक्रिया में कार्बोनिल कार्बन परमाणु की हानि CO_3^{-2} के रूप में होती है। अभिक्रिया निम्न प्रकार है।

$$CH_3CONH_2 + Br_2 + 4KOH \longrightarrow CH_3NH_2 + 2KBr + K_2CO_3 + H_2O$$

K_2CO_3 एक आयनिक यौगिक है इसके आयनीकरण से K^+ तथा CO_3^{-2} आयन प्राप्त होते है।

उदा.6 निम्न में से कौन जल अपघटन पर प्राथमिक एमीन देता है -
(A) नाइट्रो पेराफीन
(B) एल्किल सायनाइड
(C) एमाइड
(D)एल्किल आइसोसायनाइड
(उत्तर.D)

हल. एल्किल आइसोसायनाइड जल अपघटन पर प्राथमिक एमीन देता है। अभिक्रिया निम्न प्रकार है–



मेथिल आयसोसायनाइड मेथिल ऐमीन

उदा.7 अधोलिखित अभिक्रियाओं के उत्पादों का सही समूह होगा-

(A) $RCN \xrightarrow{\text{reduction}}$

(B) $RCN \xrightarrow[\text{(ii) } H_2O]{\text{(i) } CH_3MgBr}$

(C) RNC $\xrightarrow{\text{hydrolysis}}$

(D) RNH_2 $\xrightarrow{HNO_2}$

सही उत्तर है-

	A	B	C	D
(A)	2^o ऐमीन	मेथिल कीटोन	1^o ऐमीन	ऐल्कोहॉल
(B)	1^o ऐमीन	मेथिल कीटोन	1^o ऐमीन	ऐल्कोहॉल
(C)	2^o ऐमीन	मेथिल कीटोन	2^o ऐमीन	एसिड
(D)	2^o ऐमीन	मेथिल कीटोन	2^o ऐमीन	ऐल्डिहाइड

(उत्तर.B)

हल. अभिक्रिया A, B, C तथा D के उत्पाद क्रमशः 1^o ऐमीन, मेथिल कीटोन, 1^o ऐमीन तथा ऐल्कोहॉल है।

उदा.8 एल्किल सायनाइड की अभिक्रिया Na और एल्कोहल से कराने पर एक एल्किल ऐमीन बनता है। इस अभिक्रिया का नाम है -

(A) मेन्डियस अभिक्रिया (B) हॉफमान अभिक्रिया

(C) गेब्रिल अभिक्रिया (D) अमोनी अपघटन

(उत्तर.A)

हल. सायनोएल्केन को Na और एथेनॉल की उपस्थिति में अपचयित करवाने पर प्राथमिक एमीन बनता है। इसे मेन्डियस अभिक्रिया कहते है।

$$R\text{-}C\equiv N + 4[H] \xrightarrow{Na/C_2H_5OH} RCH_2\text{–}NH_2$$

एल्किलएमीन

उदा.9 फॉर्मऐल्डॉक्सिम Na/EtOH से अभिक्रिया कर देता है-

(A) 1^o ऐमीन (B) 2^o ऐमीन

(C) 3^o ऐमीन (D) उपरोक्त सभी

(उत्तर.A)

हल. फॉर्मऐल्डॉक्सिम Na/EtOH से अभिक्रिया कर 1^o एमीन देता है। अभिक्रिया को निम्न प्रकार से व्यक्त किया जाता है।

$$H\text{–}CH{=}N\text{–}OH \xrightarrow[4H]{Na/EtOH} CH_3NH_2 + H_2O$$

फॉर्मऐल्डॉक्सिम मेथिल ऐमीन

इस विधि का उपयोग प्राथमिक ऐमीन बनाने में किया जाता है।

उदा.10 निम्न में से कौनसा यौगिक अपचयन पर ऐमीन देता है-

(A) एल्किल सायनाइड

(B) एल्डोक्सिम

(C) एल्किल आइसोसायनाइड

(D) उपरोक्त सभी

(उत्तर.D)

हल. सभी यौगिक एल्किल सायनाइड, एल्डोक्सिम और एल्किल आइसोसायनाइड अपचयन पर ऐमीन देते है।

$$CH_3\text{–}C\equiv N \xrightarrow[Sn/HCl]{4H} CH_3\,CH_2NH_2$$

एसीटोनाइट्राइल एथिल ऐमीन

$$CH_3\text{–}CH{=}NOH \xrightarrow[H_2O]{4H} CH_3\text{–}CH_2\text{–}NH_2 + H_2$$

एसीटेल्डॉक्सिम एथिल ऐमीन

$$CH_3\text{–}NC \xrightarrow[Sn/HCl]{4H} CH_3\text{–}NH\text{–}CH_3$$

मेथिल आयसोसायनाइड डाइमेथिल ऐमीन

(2^o ऐमीन)

उदा.11 एक एल्किल एमीन को निम्न अभिक्रिया द्वारा बनाया जाता है-

$$RCOOH + N_3H \xrightarrow{Conc.\ H_2SO_4} RNH_2 + CO_2 + N_2$$

उपरोक्त अभिक्रिया का नाम है :

(A) शिमट अभिक्रिया

(B) स्टीफन अभिक्रिया

(C) शॉटन बॉमन अभिक्रिया

(D) राइमर टीमान अभिक्रिया

(उत्तर.A)

हल. दी गई अभिक्रिया को निम्न प्रकार प्रदर्शित किया जाता है।

$$RCOOH + N_3H \xrightarrow{Conc.\ H_2SO_4} RNH_2 + CO_2 + N_2$$

एल्केनोइक अम्ल हाइड्रेजोइक अम्ल

एल्कील एमीन

उपरोक्त अभिक्रिया शिमट अभिक्रिया के नाम से जानी जाती है। यह प्राथमिक एमीन बनाने की महत्वपूर्ण विधि है।

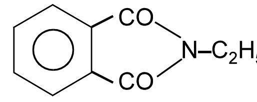
उदा.12 N- एथिल थेलेमाइड जल अपघटन पर क्या देता है -

(A) मेथिल एल्कोहल (B) ऐथिल एमीन

(C) डाइमेथिल एमीन (D) डाइऐथिल एमीन

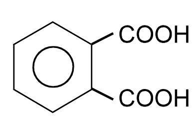
(उत्तर.2)

हल. N- एथिल थेलेमाइड जल अपघटन पर एथिल एमीन बनाती है उसे ग्रेब्रिल थेलेमाइड अभिक्रिया कहते है। यह प्राथमिक एमीन बनाने की महत्वपूर्ण विधि है।



$+ 2H_2O$

नार्मल एथिल थेलेमाइड



$+ \quad C_2H_5NH_2$

थेलिक अम्ल ऐथिल एमीन

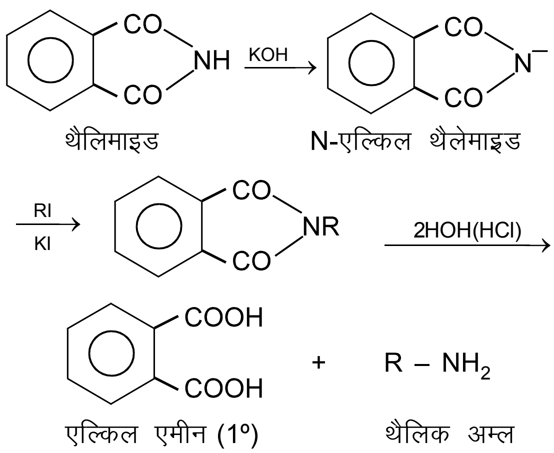
उदा.13 गेब्रिल थैलेमाइड अभिक्रिया का उपयोग किसको बनाने में किया जाता है -

(A) प्राथमिक एमीन (B) द्वितीयक एमीन

(C) तृतीयक एमीन (D) उपर्युक्त सभी

(उत्तर.A)

हल. गेब्रिल थैलिमाइड अभिक्रिया का उपयोग प्राथमिक ऐमीन बनाने में होता है।



उदा.14 निम्न की आपेक्षित क्षारीय क्षमता को दर्शाने के लिए दुर्बलतम को संख्या 1 तथा प्रबलतम को संख्या 4 प्रदान करते हुए इंगित करो-

I	II
$C_6H_5NH_2$	$p–NO_2C_6H_4NH_2$
III	**IV**
$m–NO_2C_6H_4NH_2$	$p–CH_3OC_6H_4NH_2$

	I	II	III	IV
(A)	2	3	1	4
(B)	1	2	3	4
(C)	2	3	4	1
(D)	4	1	2	3

(उत्तर. A)

हल. $p–NO_2C_6H_4NH_2$ के p–स्थिति (NH_2 समूह के साथ संयुग्मन में) पर इलेक्ट्रॉन आकर्षि समूह होने के कारण यह दुर्बलतम क्षारीय है। $p–CH_3OC_6H_4NH_2$ में $–OCH_3$ समूह में ऑक्सीजन परमाणु के एकल इलेक्ट्रॉन युग्म को बेंजीन वलय के साथ संयुग्मन के कारण यह प्रबलतम क्षारीय है। क्योंकि इसमें –NH_2 समूह का इलेक्ट्रॉन युग्म आसानी से उपलब्ध हो जाता है।

उदा.15 कौनसा यौगिक जल में घुलनशील है-

(A) $[(CH_3)_2NH_2]^+ Cl^–$ (B) $[CH_3NH_3]^+ Cl^–$

(C) $[(CH_3)_3NH]^+ Cl^–$ (D) उपरोक्त सभी

(उत्तर.D)

हल. ऐमीन लवण जल में घुलनशील होते है।

उदा.16 $NaHCO_3$ विलयन में कौनसे यौगिक से CO_2 मुक्त होती है-

(A) $CH_3CO\ NH_2$ (B) CH_3NH_2

(C) $(CH_3)_4\ N^+OH^–$ (D) $CH_3N^+H_3Cl^–$

(उत्तर.D)

हल. $CH_3N^+\ H_3Cl^–$ से $NaHCO_3$ विलयन में CO_2 मुक्त होती है। अभिक्रिया निम्न प्रकार है–

$CH_3N^+H_3Cl^–$ + $NaHCO_3$ $\longrightarrow$

मेथिलएमीन हाइड्रोजनक्लोराइड

$CH_3 – NH_2 + NaCl + H_2O + CO_2\uparrow$

मेथिल ऐमीन

उदा.17 निम्न में से कौनसी एमीन नाइट्रस अम्ल के साथ अभिक्रिया नहीं करती है -

(A) मेथिल एमीन

(B) ऐथिल ऐमीन

(C) डाइमेथिल ऐमीन

(D) N, N डाइमेथिल ऐथेन ऐमीन

(उत्तर.D)

हल. प्राथमिक व द्वितीयक ऐमीन HNO_2, के साथ अभिक्रिया करती है। जबकि तृतीयक ऐमीन HNO_2से अभिक्रिया नहीं करती है। चूंकि N, N डाईमेथिल ऐथेन ऐमीन

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\rangle N – CH_2 – CH_3$$ एक तृतीयक एमीन है

HNO_2 से क्रिया नहीं करती है।

उदा.18 $[CH_3CH_2NH_2 + (CH_3)_2CHNH_2]$ को सोडियम नाइट्राइट तथा तनु HCl के साथ अपचारित कराते हैं तो कौनसी गैस निकलेगी -

(A) क्लोरीन (B) अमोनिया

(C) नाइट्रोजन (D) NO_2

(उत्तर.C)

हल. प्राथमिक ऐमीन व HNO_2 की क्रिया से N_2 गैस निकलती है।

$$RNH_2 + HNO_2 \longrightarrow ROH + N_2 + H_2O$$

उदा.19 1-प्रोपेन ऐमीन तथा $NaNO_2$ व HCl की क्रिया से कौनसा उत्पाद नहीं बनता-

(A) प्रोपेन-1-ऑल (B) प्रोपेन-2-ऑल

(C) 2-क्लोरो प्रोपेन (D) 2-प्रोपेन ऐमीन

(उत्तर.D)

हल. अभिक्रिया में $CH_3–CH_2–^{\oplus}CH_2$ व $CH_3–^{\oplus}CH – CH_3$, कार्बोनियम ऑयन बनते है जिनसे 1-प्रोपेनॉल, 2-प्रोपेनॉल, 2-क्लोरोप्रोपेन, 1-क्लोरोप्रोपेन तथा प्रोपीन बनते हैं, जबकि 2-प्रोपेन ऐमीन नहीं बनता है।

उदा.20 अभिक्रिया के क्रम में उत्पाद B है-

$$C_2H_5MgBr \xrightarrow{ClNH_2} A \xrightarrow[HCl]{NaNO_2} B$$

(A) C_2H_5OH (B) $C_2H_5NO_2$
(C) C_2H_2 (D) उपर्युक्त सभी

(उत्तर.A)

हल. दी गई अभिक्रिया के अनुक्रम में उत्पाद B एथेनोल है। अभिक्रिया निम्न प्रकार होती है।

$$C_2H_5MgBr \xrightarrow[MgBrCl]{ClNH_2} C_2H_5NH_2 \xrightarrow[NaNO_2/HCl]{HONO} \underset{\text{'B'}}{C_2H_5OH} + N_2 + H_2O$$

उदा.21 निम्न में से यौगिकों का कौनसा जोड़ा एल्किल एमीन के साथ क्रिया करके शिफ क्षार देता है।
(A) HCHO, C_6H_5CHO, CH_3CHO
(B) HCHO, NH_2OH, NH_2-NH_2
(C) CH_3CHO, NH_2OH, NH_2-NH_2
(D) CH_3COCH_3, C_2H_5OH

(उत्तर.A)

हल. एल्डिहाइड जैसे HCHO, C_6H_5CHO और CH_3CHO एल्किल एमीन के साथ अभिक्रिया करके शिफ क्षार देता है।

$$\underset{\text{बेंजएल्डिहाइड}}{C_6H_5CHO} + \underset{\text{मेथिल एमीन}}{H_2NCH_3} \longrightarrow \underset{\text{शिफ क्षार (schiff's base)}}{C_6H_5CH = N\text{–}CH_3} + H_2O$$

उदा.22 निम्न में से कौन 1° एमीन से क्रिया कर सल्फर यौगिक नहीं देता है-
(A) हिन्सबर्ग अभिक्रिया
(B) मस्टर्ड ऑयल अभिक्रिया
(C) शॉट्न बॉमन अभिक्रिया
(D) सान्द्र H_2SO_4 **(उत्तर.C)**

हल. शॉटन बॉमन अभिक्रिया 1° एमीन के साथ सल्फर यौगिक नहीं देता है।

$$\underset{\text{एल्किल एमीन}}{R-NH_2} + \underset{\text{बेंजोइल क्लोराइड}}{Cl-CO-C_6H_5} \xrightarrow{NaOH} \underset{\text{नार्मल एल्किल बेंजामाइड}}{R-NHCOC_6H_5} + HCl$$

उदा.23 एथिल ऐमीन के अम्लीय $KMnO_4$ से ऑक्सीकरण पर प्राप्त उत्पाद है-
(A) ऐसीटेल्डिहाइड
(B) एथिल ऐमीन ऑक्साइड
(C) एथेनॉल
(D) ऐसीटेमाइड **(उत्तर.A)**

हल. एथिलऐमीन के ऑक्सीकरण पर ऐसीटेल्डिहाइड बनता है।

उदा.24 मस्टर्ड ऑयल अभिक्रिया देगा-
(A) प्राथमिक एमीन (B) यूरिया
(C) द्वितीयक एमीन (D) एसिड एमाइड

(उत्तर.A)

हल. प्राथमिक एमीन मस्टर्ड ऑयल अभिक्रिया देती है। इसे हॉफमेन मस्टर्ड ऑयल अभिक्रिया के नाम से जाना जाता है।

$$R-NH_2 + S = C = S + HgCl_2 \longrightarrow \underset{\text{एल्किल आयसोथायोसाइनेट}}{R-N = C = S} + HgS\downarrow + 2HCl$$

इस एल्किल आइसोथायोसायनेट में मस्टर्ड ऑयल की तरह गन्ध आती है।

उदा.25 निम्न में से कौनसा यौगिक सरसों के तेल जैसी गंध देता है -
(A) एल्किल सायनेट
(B) एल्किल थायोसायनेट
(C) एल्किल आइसोथायोसायनेट
(D) एल्किल आयसोसायनेट **(उत्तर.C)**

हल. प्राथमिक एमीन $HgCl_2$ की उपस्थिति में CS_2 के साथ संघनित होकर एल्किल आइसोथायोसायनेट बनाती है। इस यौगिक में सरसों के तेल जैसी गन्ध आती है। इसको हॉफमान मस्टर्ड ऑयल अभिक्रिया कहते है।

$$\underset{\text{एल्किल एमीन}}{R-NH_2} + S = C = S + HgCl_2 \longrightarrow \underset{\text{एल्किल आयसो थायोसायनेट}}{R-N = C = S} + HgS\downarrow + 2HCl$$

उदा.26 कौनसा ऐमीन हिन्सबर्ग अभिकर्मक से अभिक्रिया नहीं करता-
(A) नियोपेन्टिल ऐमीन (B) आइसोप्रोपिल ऐमीन
(C) ट्राइएथिल ऐमीन (D) एथिल मेथिल ऐमीन

(उत्तर.C)

हल. ट्राइएथिल ऐमीन एक तृतीयक ऐमीन है। यह हिन्सबर्ग अभिकर्मक से अभिक्रिया नहीं करता है।

उदा.27 अधोलिखित अभिक्रिया में किसका अन्तिम उत्पाद चलावयवता नहीं दर्शाता है-
(A) $CH_3CH_2NH_2 \xrightarrow{NOCl} \xrightarrow{AgNO_2}$
(B) $(CH_3)_2CHNH_2 \xrightarrow{NOCl} \xrightarrow{AgNO_2}$
(C) $(CH_3)_3CNH_2 \xrightarrow{NOCl} \xrightarrow{AgNO_2}$
(D) $CH_3CH(NH_2)C_2H_5 \xrightarrow{NOCl} \xrightarrow{AgNO_2}$

(उत्तर.C)

हल. अनुक्रम 3^{rd} का अन्तिम उत्पाद 3° नाइट्रो यौगिक है। $(CH_3)_3CNO_2$ इसमें α-हाइड्रोजन की अनुपस्थिति के कारण चलावयवता सम्भव नहीं है।

उदा.28 एमीन का अणुभार ज्ञात करने के लिए निम्न में से किस अम्ल का उपयोग किया जाता है-

(A) H_2PtCl_6 (B) पिक्रिक अम्ल
(C) $HAuCl_4$ (D) H_2SO_4

(उत्तर.A)

हल. H_2PtCl_6 अम्ल का उपयोग एमीन का अणुभार ज्ञात करने में किया जाता है। यह एक प्लेटिनिक क्लोराइड $PtCl_4$ का सान्द्र HCl में विलयन है।

$$2R\text{-}NH_2 + H_2[PtCl_6] \longrightarrow [R\,NH_3]_2^+[PtCl_6]^{-2}$$

एल्किल एमीन प्लेटिनिक क्लोराइड

क्लोरोप्लेटिनेट को जलाने पर धात्विक Pt का अपशिष्ट रहता है। इस अभिक्रिया को एमीन का अणुभार ज्ञात करने में प्रयुक्त करते है।

उदा.29 मेथिल एमीन क्लोरीन के साथ NaOH की उपस्थिति में अभिक्रिया कर देता है-

(A) क्लोरोफॉर्म (B) मेथिल क्लोराइड
(C) N-मेथिल क्लोरएमीन (D) क्लोरएमीन

(उत्तर.C)

हल. मेथिल एमीन Cl_2 के साथ NaOH की उपस्थिति में क्रिया द्वारा एमीनों समूह के H-परमाणु Cl समूह द्वारा प्रतिस्थापन हो जाता है, तथा N-मेथिल क्लोर एमीन बनता है।

$$CH_3NH_2 + Cl_2 \xrightarrow[NaCl,\,H_2O]{NaOH} CH_3\text{–}NHCl$$

N-मेथिल क्लोरऐमीन