

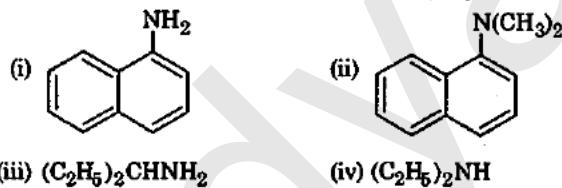
अध्याय 13

ऐमीन

Amines

पाठ्यनिहित प्रश्न

प्रश्न 1. निम्नलिखित ऐमीनों को प्राथमिक, द्वितीयक अथवा तृतीयक ऐमीनों में वर्गीकृत कीजिए।

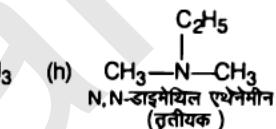
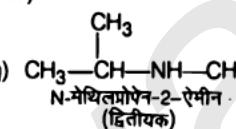
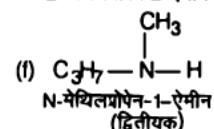
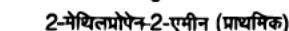
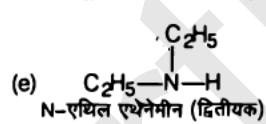
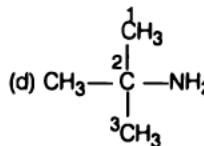
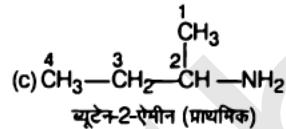
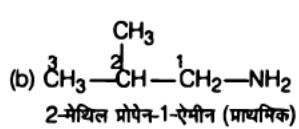
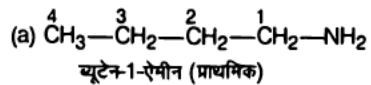


हल (i) प्राथमिक ऐमीन
(ii) तृतीयक ऐमीन
(iii) प्राथमिक ऐमीन
(iv) द्वितीयक ऐमीन

प्रश्न 2.

- (i) अणुसूत्र $C_4H_{11}N$ से प्राप्त विभिन्न समावयवी ऐमीनों की संरचना लिखिए।
- (ii) सभी समावयवों के आई.यू.पी.ए.सी. नाम लिखिए।
- (iii) विभिन्न युग्मों द्वारा कौन-से प्रकार की समावयवता प्रदर्शित होती है?

हल (i) तथा (ii)
 $C_4H_{11}N$ के निम्न आठ समावयवी हैं



(iii) विभिन्न ऐमीनों द्वारा निम्न समावयवता प्रदर्शित की जाती है

- (a) शृंखला समावयवी अर्थात् कार्बन शृंखला भिन्न रखते हैं।
(a) तथा (b); (c) तथा (d)

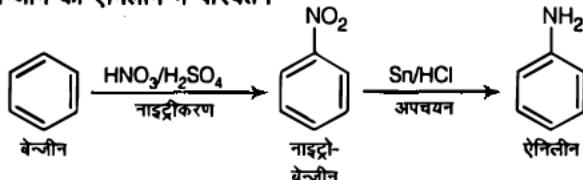
(b) स्थान समावयवी अर्थात् क्रियात्मक समूह भिन्न स्थान रखते हैं।
(b) तथा (c); (b) तथा (d); (a) तथा (d)

(c) मध्यावयवी अर्थात् समान क्रियात्मक समूह से जुड़े ऐल्किल समूह भिन्न होते हैं।
(e) तथा (f); (g) तथा (e)

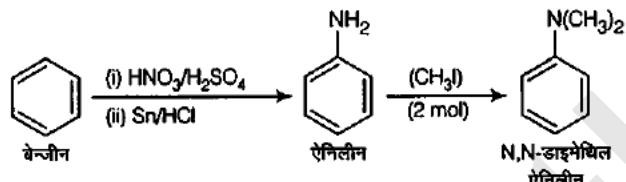
(d) क्रियात्मक समावयवी अर्थात् क्रियात्मक समूह भिन्न रखते हैं। ऐमीन के तीनों वर्ग
(1°, 2° तथा 3°) एक-दूसरे के क्रियात्मक समावयवी होते हैं।

प्रश्न 3. आप निम्नलिखित परिवर्तन कैसे करेंगे?

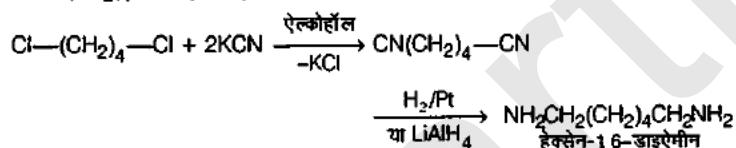
हल (i) बेन्जीन का ऐनिलीन में परिवर्तन



(ii) बेन्जीन का N, N-डाइमेथिल एनिलीन में परिवर्तन



(iii) $\text{Cl} - (\text{CH}_2)_4 - \text{Cl}$) का हेक्सेन-1,6-डाइऐमीन में परिवर्तन



प्रश्न 4. निम्नलिखित को उनके बढ़ते हुए क्षारकीय प्रबलता के क्रम में लिखिए।

- (i) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, NH_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ तथा $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$
(ii) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$
(iii) CH_3NH_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$

हल (i) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 < \text{NH}_3 < \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2 < \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 < (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$

$$(ii) \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 < \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 < (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} < (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$$

$$(iii) C_6H_5NH_2 < C_6H_5CH_2NH_2 < (CH_3)_3N < CH_3NH_2 < (CH_3)_2NH$$

प्रश्न 5. निम्नलिखित अम्ल-क्षारक अधिक्रिया को पूर्ण कीजिए तथा उत्पादों के नाम लिखिए।

- $$(i) \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{HCl} \longrightarrow$$

- (ii) $(C_2H_5)_3N + HCl \longrightarrow$

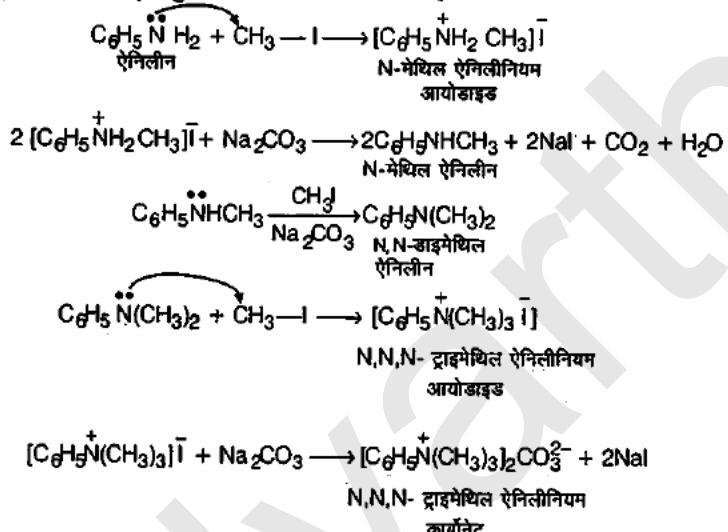
हल (i) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{HCl} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+ \text{Cl}^-$
 n-प्रोपेनामिन n-प्रोपिल अमोनियम क्लोराइड

(ii) $(C_2H_5)_3N + HCl \longrightarrow (C_2H_5)_3NH_3^+Cl^-$

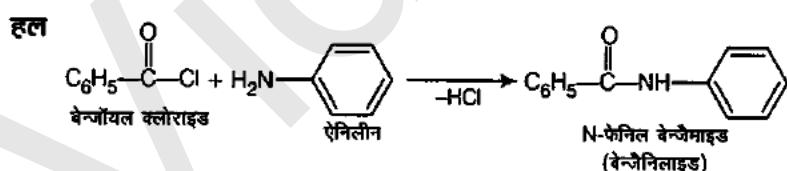
ट्राइएथिल एमीन ट्राइएथिल अमोनियम क्लोराइड

प्रश्न 6. सोडियम कार्बोनेट विलयन की उपस्थिति में मेथिल आयोडाइड के अधिक्य द्वारा एनिलीन के ऐल्किलन में उत्पन्न होने वाले उत्पादों के लिए अभिक्रिया लिखिए।

हल हॉफमान अनोनीअपघटन अभिक्रिया मेथिल आयोडाइड के आधिक्य की उपस्थिति में, ऐनिलीन (प्राथमिक ऐमीन) चतुर्थ अमोनियम लवण बनाता है।

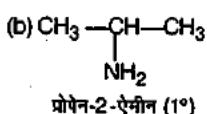
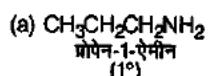


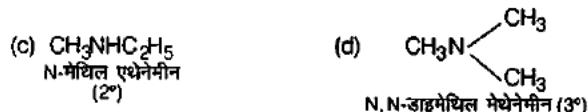
प्रश्न 7. ऐनिलीन की बेन्जोयल क्लोराइड के साथ रासायनिक अभिक्रिया द्वारा उत्पन्न उत्पादों के नाम लिखिए।



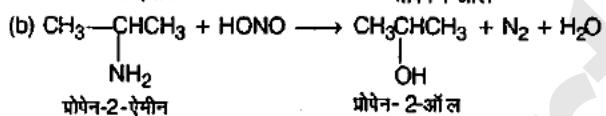
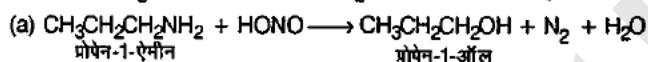
प्रश्न 8. अणुसूत्र $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$ से प्राप्त विभिन्न समावयवों की संरचना लिखिए। उन समावयवों के आई.यू.पी.ए.सी. नाम लिखिए जो नाइट्रोजन अम्ल के साथ नाइट्रोजन गैस मुक्त करते हैं।

हल अणुसूत्र $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$ निम्न घार समावयवियों को प्रदर्शित करता है





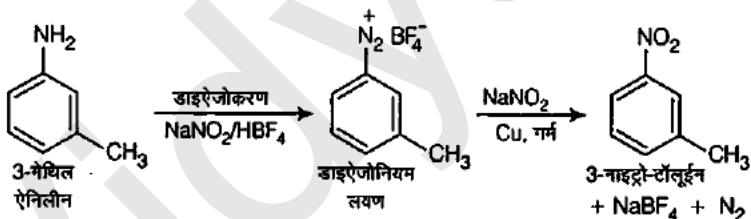
प्राथमिक ऐमीन HNO_3 के साथ क्रिया करके N_2 गैस उत्पन्न करता है।



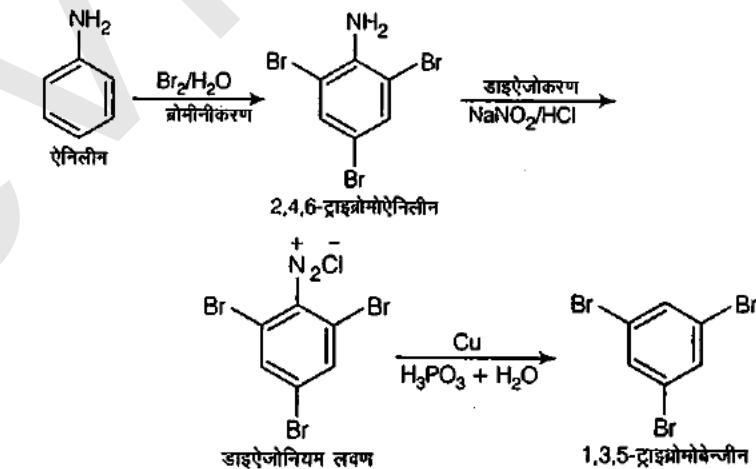
प्रश्न 9. निम्नलिखित परिवर्तन कीजिए।

(i) 3-मेथिलएनिलीन से 3-नाइट्रोटॉल्डीन (ii) एनिलीन से 1,3,5-ट्राइब्रोमोबेंजीन

हल (i) 3-मेथिल ऐनिलीन का 3-नाइट्रोऐनिलीन में परिवर्तन



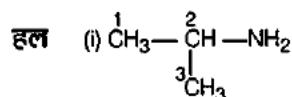
(ii) ऐनिलीन का 1,3,5-ट्राइब्रोमोबेन्जीन में परिवर्तन



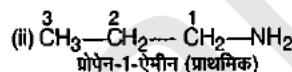
अभ्यास

प्रश्न 1. निम्नलिखित यौगिकों को प्राथमिक द्वितीय एवं तृतीयक ऐमीनों में वर्गीकृत कीजिए तथा इनके आई.यू.पी.ए.सी. नाम लिखिए।

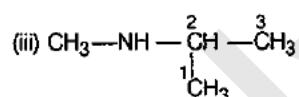
- | | |
|---|---|
| (i) $(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2$ | (ii) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ |
| (iii) $\text{CH}_3\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$ | (iv) $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2$ |
| (v) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$ | (vi) $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NCH}_3$ |
| (vii) $m\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ | |



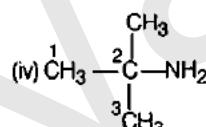
प्रोपेन-2-ऐमीन (प्राथमिक)



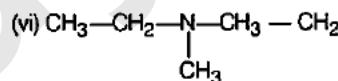
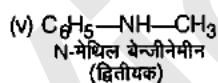
प्रोपेन-1-ऐमीन (प्राथमिक)



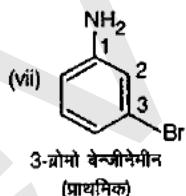
N-मेथिल प्रोपेन-2-ऐमीन
(द्वितीयक)



2-मेथिल प्रोपेन-2-ऐमीन
(प्राथमिक)



N-एथिल-N-मेथिल ईथेनेमीन (तृतीयक)

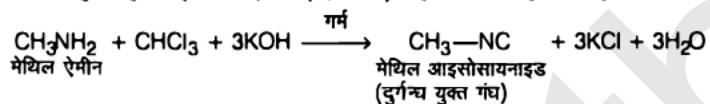


3-ब्रॉमो बेन्जीनेमीन
(प्राथमिक)

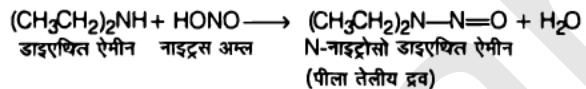
प्रश्न 2. निम्नलिखित युगलों के यौगिकों में विभेद के लिए एक रासायनिक परीक्षण दीजिए-

- मेथिलऐमीन एवं डाइमेथिलऐमीन
- द्वितीयक एवं तृतीयक ऐमीन
- एथिलऐमीन एवं ऐनिलीन
- ऐनिलीन एवं बैन्जिलऐमीन
- ऐनिलीन एवं N-मेथिलऐनिलीन।

हल (i) मेथिलऐमीन एवं डाइमेथिलऐमीन (आइसोसायनाइड परीक्षण) मेथिल ऐमीन (प्राथमिक) कार्बिलऐमीन अभिक्रिया को देते हैं। मेथिल ऐमीन को कलोरोफॉर्म तथा KOH के साथ गर्म करने पर मेथिल आइसोसायनाइड की अप्रिय तीक्ष्ण गंध उत्पन्न होती है। डाइमेथिल ऐमीन (द्वितीयक) यह परीक्षण नहीं देता है।



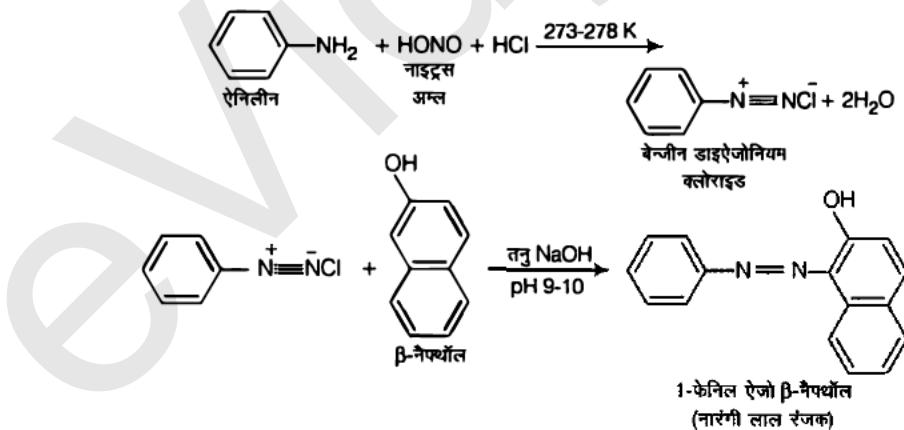
(ii) द्वितीयक एवं तृतीयक ऐमीन (लिबरमैन नाइट्रोसो अभिक्रिया) द्वितीयक, ऐमीन (ऐलिफैटिक एवं ऐरोमैटिक दोनों) नाइट्रस अम्ल से क्रिया करके नाइट्रोसो ऐमीन (पीला तेलीय द्रव) बनाते हैं।



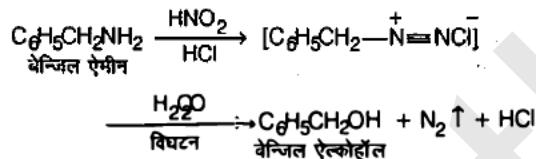
पीले रंग के तेलीय नाइट्रोसो ऐमीन को फीनॉल तथा सान्द्र H₂SO₄ की कुछ वृँदों के साथ गर्म करने पर एक हरे रंग का विलयन प्राप्त होता है, जिसे NaOH द्वारा क्षारीय करने पर इसका रंग गहरा नीला हो जाता है। इस नीले विलयन को तनु करने पर इसका रंग लाल हो जाता है। (लिबरमैन नाइट्रोसो परीक्षण) तृतीयक ऐमीन यह परीक्षण नहीं देते हैं।

(iii) एथिल ऐमीन एवं ऐनिलीन एथिल ऐमीन (प्राथमिक ऐलिफैटिक ऐमीन) तथा ऐनिलीन (प्राथमिक ऐरोमैटिक ऐमीन) ऐजो रंजक परीक्षण द्वारा विभेदित किये जा सकते हैं।

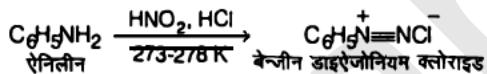
ऐनिलीन ऐजो रंजक परीक्षण देता है जबकि एथिल ऐमीन नहीं देता है।



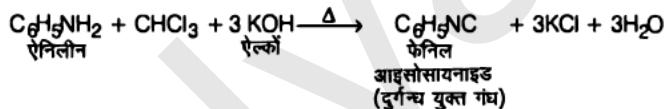
- (iv) ऐनिलीन एवं बेन्जिलऐमीन (नाइट्रस अम्ल परीक्षण) बेन्जिलऐमीन नाइट्रस अम्ल से क्रिया करने पर एक डाइऐजोनियम लवण बनाता है जो अस्थायी होता है। यह अत्यन्त कम ताप पर भी विघटन द्वारा N_2 गैस मुक्त करता है।



ऐनिलीन नाइट्रस अम्ल के साथ क्रिया करने पर बेंजीन डाइऐजोनियम क्लोराइड बनाता है जो विघटन पर N_2 गैस नहीं देता है।



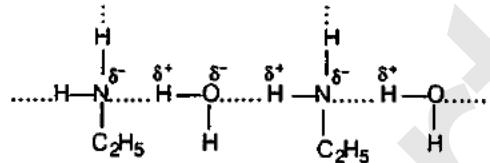
- (v) ऐनिलीन एवं N-मेथिल ऐनिलीन (कार्बिलऐमीन परीक्षण) ऐनिलीन कार्बिलऐमीन परीक्षण देता है क्योंकि यह एक प्राथमिक ऐमीन है जबकि N-मेथिल ऐनिलीन (द्वितीयक ऐमीन) यह परीक्षण नहीं देता है।



प्रश्न 3. निम्नलिखित के कारण बताइए-

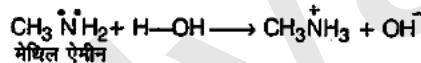
- (i) ऐनिलीन का pK_b मेथिलऐमीन की तुलना में अधिक होता है।
- (ii) ऐथिलऐमीन जल में विलेय है जबकि ऐनिलीन नहीं है।
- (iii) मेथिलऐमीन फेरिक क्लोराइड के साथ जल में अभिक्रिया करने पर जलयोजित फेरिक ऑक्साइड का अवक्षेप देता है।
- (iv) यद्यपि ऐमीनों समूह इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं में आर्थों एवं ऐरा निर्देशक होता है फिर भी ऐनिलीन नाइट्रोइकरण द्वारा यथेष्ट मात्रा में मेटा-नाइट्रोऐनिलीन देती है।
- (v) ऐनिलीन फ्रॉडेल क्राफ्ट अभिक्रिया प्रदर्शित नहीं करती है।
- (vi) ऐरोमैटिक ऐमीनों के डाइऐजोनियम लवण ऐल्लीफेटिक ऐमीनों से प्राप्त लवण से अधिक स्थायी होते हैं।
- (vii) प्राथमिक ऐमीन के संश्लेषण में गैल्रिएल थैलिमाइड संश्लेषण को प्राथमिकता दी जाती है।

- हल** (i) ऐनिलीन में अनुग्राद के कारण नाइट्रोजन परमाणु पर इलेक्ट्रॉन घनत्व घट जाता है तथा उस पर उपस्थित एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म प्रोटॉनीकरण के लिए कम आसानी से प्राप्त होता है। अतः ऐनिलीन का pK_b मान मैथिल ऐमीन से अधिक होता है तथा ऐनिलीन, मैथिल ऐमीन की तुलना में कम क्षारीय होता है (क्योंकि pK_b मान अधिक होने पर क्षारीयता कम होती है)।
- (ii) मैथिल ऐमीन जल में हाइड्रोजन आबंध के कारण विलेय है।



ऐनिलीन में बड़े हाइड्रोकार्बन भाग के कारण हाइड्रोजन बन्धन के बनने का अवसर कम होता है अतः यह जल में विलेय नहीं है।

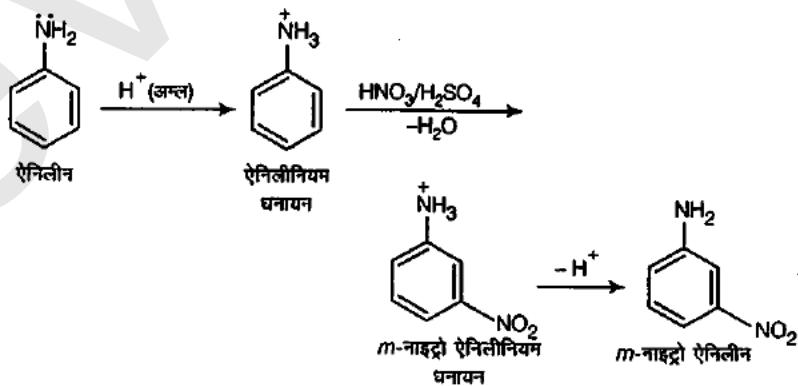
- (iii) मैथिल ऐमीन, जल से अधिक क्षारीय होने के कारण, जल से प्रोटोन ग्रहण कर OH^- आयनों को मुक्त कर देता है। ये OH^- आयन Fe^{3+} आयनों से क्रिया कर जलयोजित फेरिक ऑक्साइड का अवक्षेप देते हैं।

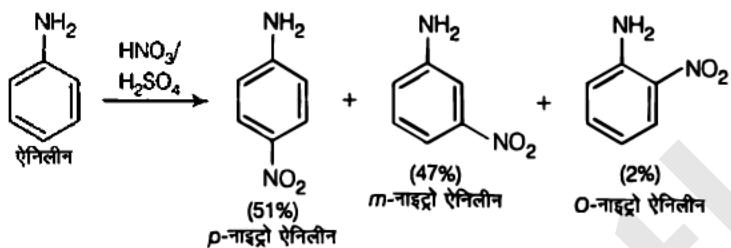


जलयोजित फेरिक ऑक्साइड

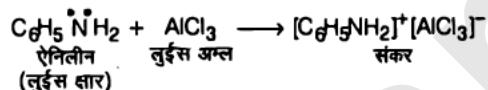
(पूरा अवक्षेप)

- (iv) सान्द्र HNO_3 तथा सान्द्र H_2SO_4 की उपस्थिति में अधिकांश ऐनिलीन प्रोटॉनीकृत होकर ऐनिलीनियम आयन बनाती है। अब अभिक्रिया मिश्रण में ऐनिलीन तथा ऐनिलीनियम आयन दोनों उपस्थित होते हैं। ऐनिलीन में $-NH_2$ समूह O^- तथा p -दैशिक है किन्तु ऐनिलीनियम आयन m -दैशिक है। ऐनिलीनियम आयन की अधिक मात्रा के कारण यथेष्ट मात्रा में m -नाइट्रो ऐनिलीन प्राप्त होती है।



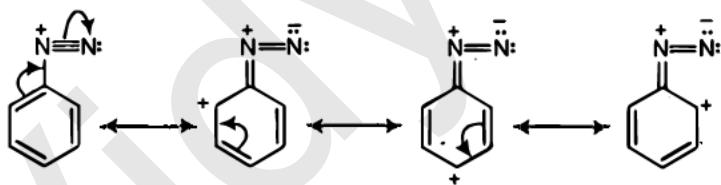


(v) ऐनिलीन एक तुईस कार होने के कारण AlCl_3 (तुईस अम्ल) के साथ एक संकर बनाता है।



इसके परिणामस्वरूप ऐनिलीन का नाइट्रोजन धनात्मक आवेशित हो जाता है तथा इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया के प्रति एक प्रबल विस्क्रियक समूह के रूप में कार्य करता है। इस कारण ऐनिलीन प्रीडेल क्राफ्ट अभिक्रिया प्रदर्शित नहीं करती है।

(vi) ऐरोमेटिक ऐमीनों के डाइएजोनियम लवण, ऐलिफेटिक ऐमीनों से प्राप्त लवण से अधिक स्थायी होते हैं क्योंकि ये अनुनाद स्थायित्व है जबकि ऐलिफेटिक ऐमीनों के डाइएजोनियम लवणों में इस प्रकार का अनुनाद स्थायित्व सम्भव नहीं है।

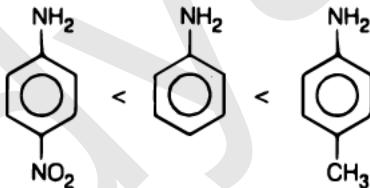


(vii) गैड्रिएल थैलिमाइड संश्लेषण से प्राप्त प्राथमिक ऐमीन शुद्ध होते हैं और उनमें द्वितीयक अथवा तृतीयक ऐमीनों के अंश नहीं पाये जाते हैं। अतः इस विधि को प्राथमिक ऐमीनों के संश्लेषण के लिए प्रसन्न किया जाता है।

प्रश्न 4. निम्नलिखित को क्रम में लिखिए

- pK_b मान के घटते क्रम में
 $C_2H_5NH_2, C_6H_5NHCH_3, (C_2H_5)_2NH$ एवं $C_6H_5NH_2$
- क्षारकीय प्राबल्य के घटते क्रम में
 $C_6H_5NH_2, C_6H_5N(CH_3)_2, (C_2H_5)_2NH$ एवं CH_3NH_2
- क्षारकीय प्राबल्य के बढ़ते क्रम में
 - ऐनिलीन, पैरा-नाइट्रोऐनिलीन एवं पैरा-टॉलूडीन
 - $C_6H_5NH_2, C_6H_5NHCH_3, C_6H_5CH_2NH_2$
- गैस अवस्था में घटते हुए क्षारकीय प्राबल्य के क्रम में
 $C_2H_5NH_2, (C_2H_5)_2NH, (C_2H_5)_3N$ एवं NH_3
- क्वथनांक के बढ़ते क्रम में
 $C_2H_5OH, (CH_3)_2NH, C_2H_5NH_2$
- जल में विलेयता के बढ़ते क्रम में
 $C_6H_5NH_2, (C_2H_5)_2NH, C_2H_5NH_2$

हल (i) $C_6H_5NH_2 > C_6H_5NHCH_3 > C_2H_5NH_2 > (C_2H_5)_2NH$
(ii) $C_6H_5NH_2 < C_6H_5N(CH_3)_2 < CH_3NH_2 < (C_2H_5)_2NH$
(iii) (a) p -नाइट्रो ऐनिलीन < ऐनिलीन < p -टॉलूडीन

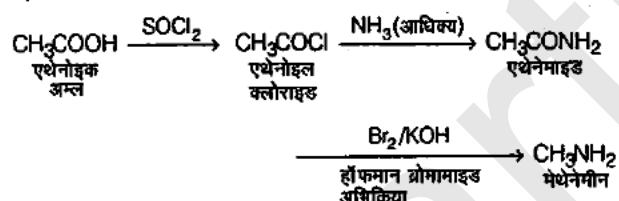


- $C_6H_5NH_2 < C_6H_5NHCH_3 < C_6H_5CH_2NH_2$
- $(C_2H_5)_3N > (C_2H_5)_2NH > C_2H_5NH_2 > NH_3$
- $(CH_3)_2NH < C_2H_5NH_2 < C_2H_5OH$
- $C_6H_5NH_2 < (C_2H_5)_2NH < C_2H_5NH_2$

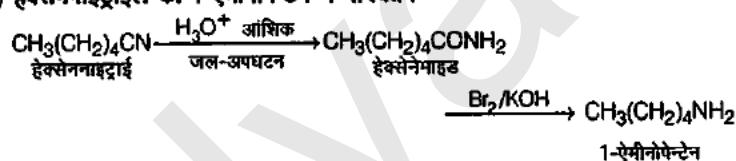
प्रश्न 5. इन्हें आप कैसे परिवर्तित करेंगे?

- ऐयोइक अम्ल को येथेनोपीन में
- हेक्सेननाइट्राइल को 1-ऐमीनोपेनेन में
- येथेनॉल को ऐयोइक अम्ल में
- ऐयेनोइन को येथेनोपीन में
- ऐयोइक अम्ल को प्रोपेनोइक अम्ल में
- येथेनोपीन को ऐयेनोपीन में
- नाइट्रोमेथेन को डाइमेथिलऐमीन में
- प्रोपेनोइक अम्ल को ऐयोइक अम्ल में

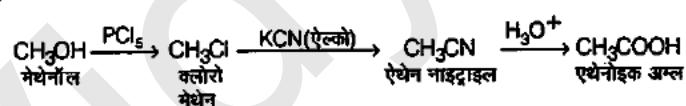
हल (i) एथेनोइक अम्ल का मेथेनेमीन में परिवर्तन



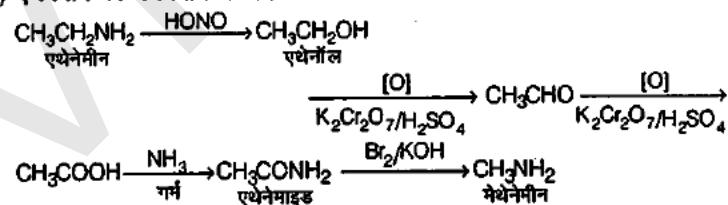
(ii) हेक्सेननाइट्रोइल का 1-ऐमीनोपेटेन में परिवर्तन



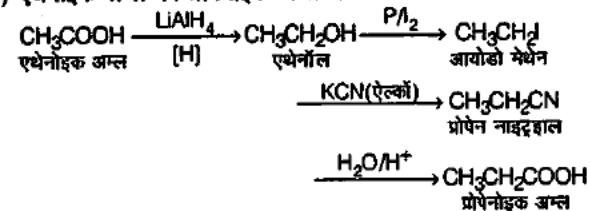
(iii) मेथोनॉल का एथेनोइक अम्ल में परिवर्तन



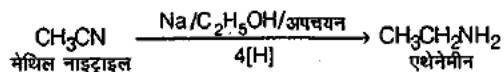
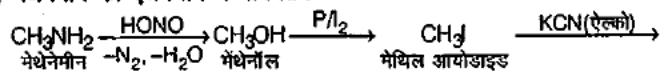
(iv) एथेनेमीन का मेथेनेमीन में परिवर्तन



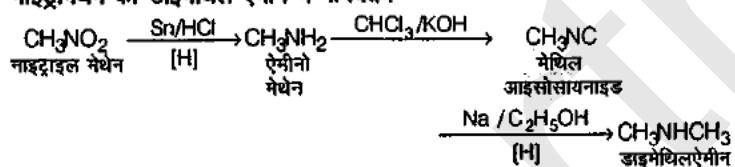
(v) एथेनोइक अम्ल का प्रोऐथेनोइक अम्ल में परिवर्तन



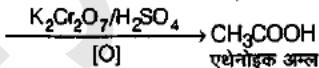
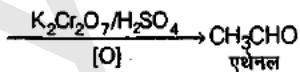
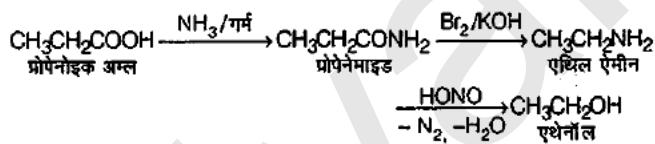
(vi) मेथेनेमीन का एथेनेमीन में परिवर्तन



(vii) नाइट्रोमेथेन का डाइमेथिल ऐमीन में परिवर्तन



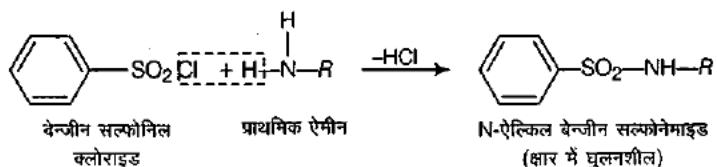
(viii) प्रोपेनोइक अम्ल का एथेनोइक अम्ल में परिवर्तन



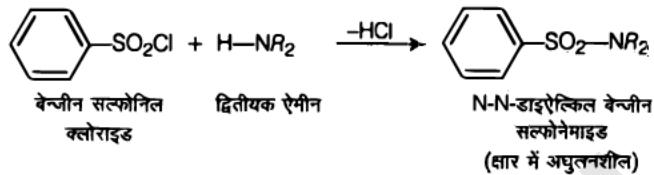
प्रश्न 6. प्राथमिक, द्वितीयक एवं तृतीयक ऐमीनों की पहचान की विधि का वर्णन कीजिए।
इन अभिक्रियाओं के रासायनिक समीकरण भी लिखिए।

हल हिन्सबर्ग अभिकर्मक (बेन्जीन सल्फोनिल क्लोराइड $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$) प्राथमिक, द्वितीयक तथा तृतीयक ऐमीनों के साथ अलग-अलग प्रकार से अभिक्रिया देता है। अतः यह तीनों प्रकार की ऐमीनों के विभेदीकरण के लिए उपयोग किया जाता है।

(i) प्राथमिक ऐमीन बेन्जीन सल्फोनिल क्लोराइड की प्राथमिक ऐमीन के साथ अभिक्रिया कराने से N-ऐल्किल बेन्जीन सल्फोनेमाइड प्राप्त होता है। उत्पाद में नाइट्रोजन से जुड़ा हाइड्रोजन अस्तीय होता है अतः यह क्षार में घुलनशील होता है।



(ii) द्वितीयक ऐमीन हिन्सबर्ग अभिकर्मक के साथ क्रिया करके N,N-डाइऐलिकल बेन्जीन सल्फोनेमाइड बनाती है जो क्षार में अघुलनशील है।



(iii) तृतीयक ऐमीन बेन्जीन सल्फोनिल क्लोराइड के साथ अभिक्रिया नहीं करती है।

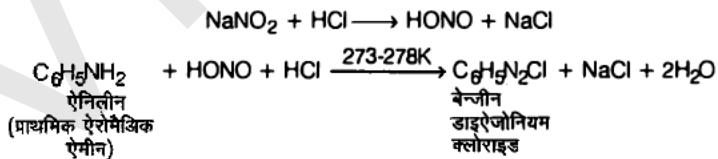
प्रश्न 7. निम्न पर लघु टिप्पणी लिखिए।

- कार्बिलऐमीन अभिक्रिया
- डाइऐजोकरण
- हॉफमान ब्रोमामाइड अभिक्रिया
- युग्मन अभिक्रिया
- अमोनीअपघटन
- ऐसीटिलीकरण
- गैब्रिएल थैलिमाइड संश्लेषण

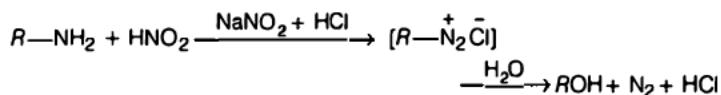
हल (i) कार्बिलऐमीन अभिक्रिया जब ऐलिफेटिक तथा ऐरोमेटिक प्राथमिक ऐमीन को क्लोरोफॉर्म तथा ऐल्कोहॉलीय KOH के साथ गर्म किया जाता है, तो एक अत्यन्त अप्रिय तीक्ष्ण गंधगुरुत्व यौगिक आइसो सायनाइड अथवा कार्बिलऐमीन प्राप्त होता है। द्वितीयक तथा तृतीयक ऐमीन यह अभिक्रिया नहीं देते हैं। यह अभिक्रिया प्राथमिक ऐमीनों की पहचान में उपयोग होती है।



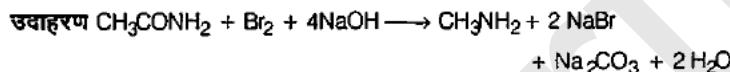
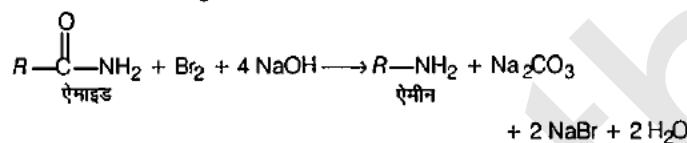
(ii) डाइऐजोकरण ऐरोमेटिक ऐमीन कम ताप (273 - 278 K) पर नाइट्रोस अम्ल के साथ क्रिया करके डाइऐजोनियम लवण बनाते हैं। यह अभिक्रिया डाइऐजोकरण अभिक्रिया कहलाती है।



नोट जब ऐलिफेटिक प्राथमिक ऐमीन नाइट्रोस अम्ल के साथ क्रिया करती है तो अस्थायी डाइऐजोनियम लवण बनते हैं जो नाइट्रोजन गैस तथा ऐल्कोहॉल मुक्त करते हैं।

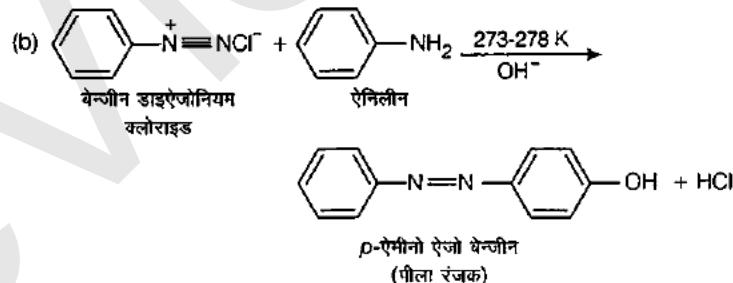
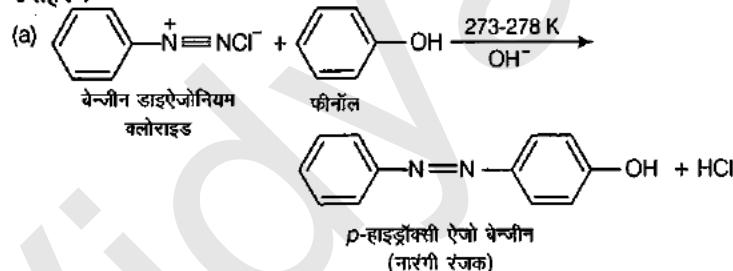


(iii) हॉफमान ब्रोमामाइड अभिक्रिया यह विधि प्राथमिक ऐमाइड को प्राथमिक ऐमीन में परिवर्तित करने के लिए उपयोग की जाती है। इस अभिक्रिया में एक प्राथमिक ऐमाइड की क्रिया जलती य अथवा ऐल्कोहॉलीय सोडियम हाइड्रॉक्साइड के विलयन में ब्रोमीन के साथ करते हैं। अभिक्रिया के फलस्वरूप प्राथमिक ऐमीन बनता है जिसमें ऐमाइड की तुलना में एक कार्बन परमाणु कम होता है।

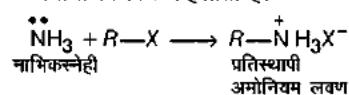


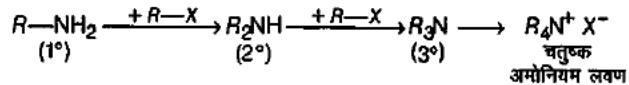
(iv) युग्मन अभिक्रिया जब डाइएजोनियम लवणों की अभिक्रिया फीनॉल अथवा प्राथमिक ऐमीनों से करते हैं, तो ये $\text{Ar}-\text{N} = \text{N}-\text{Ar}$ सूत्र के ऐजो यौगिकों को बनाते हैं। यह अभिक्रिया युग्मन अभिक्रिया कहलाती है। अभिक्रिया क्षारीय माध्यम (pH 9 से 10) में कराई जाती है।

उदाहरण

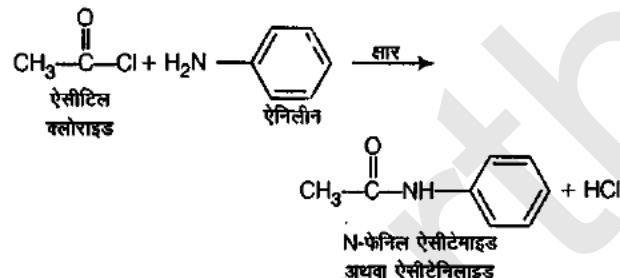


(v) अमोनीअपघटन अमोनिया अणु के द्वारा C—X बन्ध का विदलन करता है।

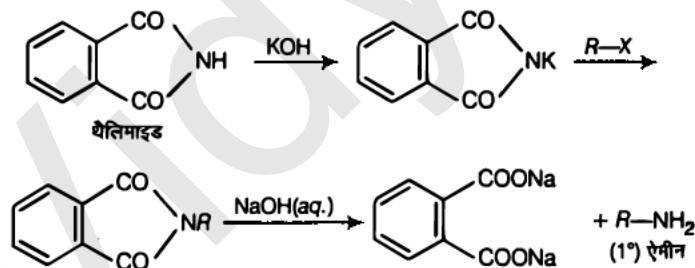




(vi) ऐसीटिलीकरण वह प्रक्रम जिसमें एक अणु में ऐसीटिल ($\text{CH}_3\text{CO}-$) समूह का प्रवेश कराया जाता है, ऐसीटिलीकरण कहलाता है। इसके लिए ऐसीटिल क्लोरोइड अथवा ऐसीटिल ऐनहाइड्राइड अभिरक्षकों का उपयोग किया जाता है।



(vii) ऐंट्रिएल थैलिमाइड संश्लेषण यह विधि ऐलिफेटिंग प्राथमिक रेमीनों को बनाने के लिए उपयोग की जाती है। थैलिमाइड एथेनॉलिक पोटैशियम हाइड्रोक्साइड के साथ क्रिया करने पर थैलिमाइड का पोटैशियम लवण बनाता है। यह पोटैशियम लवण ऐंट्रिकल हैलाइड के साथ क्रिया, तथा फिर क्षारीय जल-अपघटन द्वारा प्राथमिक रेमीन उत्पन्न करता है।

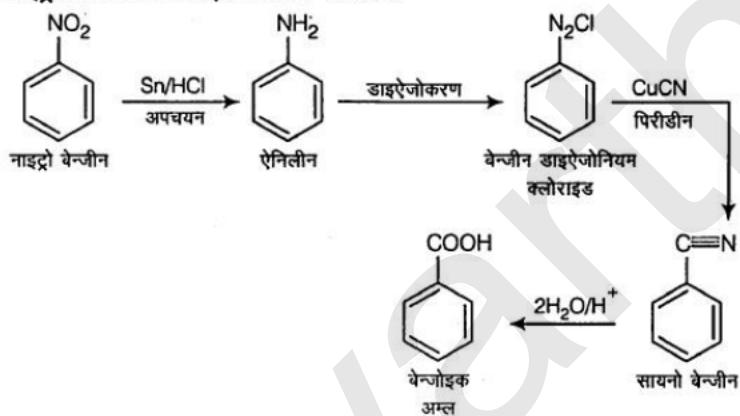


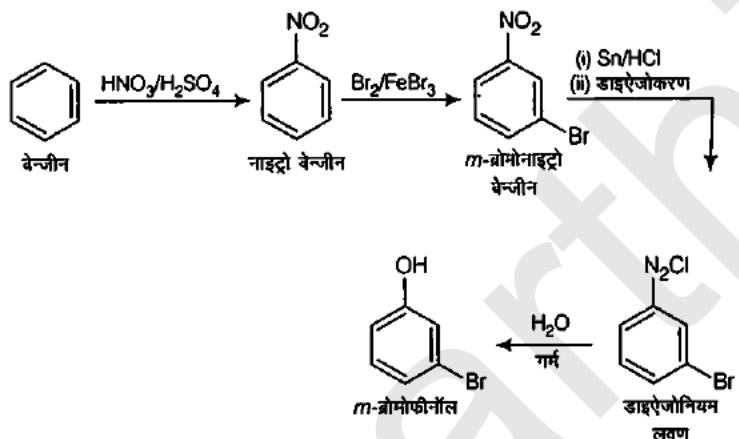
प्रश्न 8. निम्न परिवर्तन निष्पादित कीजिए

- नाइट्रोबेन्जीन से बेन्जोइक अम्ल
 - बेन्जीन से m -ब्रोमोफीनॉल
 - बेन्जोइक अम्ल से ऐनिलीन
 - ऐनिलीन से 2, 4, 6-द्राइब्रोमोफ्टुओरोबेन्जीन
 - बेन्जिल क्लोराइड से 2-फेनिलएथेनेमीन
 - क्लोरोबेन्जीन से p -क्लोरोऐनिलीन

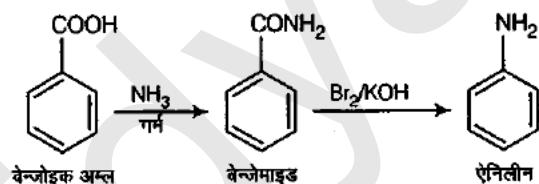
- (vii) ऐनिलीन से *p*-ब्रोमोऐनिलीन
 (viii) बेन्जेएमाइड से टॉल्बुइन
 (ix) ऐनिलीन से बेन्जाइल ऐल्कोहॉल

हल (i) नाइट्रोबेन्जीन का बेन्जोइक अम्ल में परिवर्तन

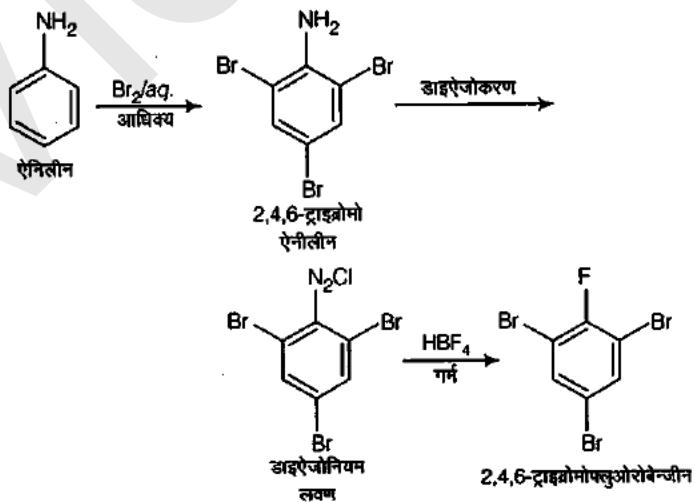


(ii) बेन्जीन का *m*-ब्रोमोफीनॉल में परिवर्तन

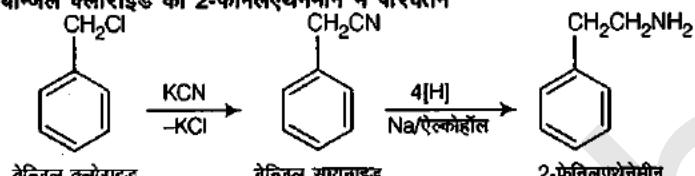
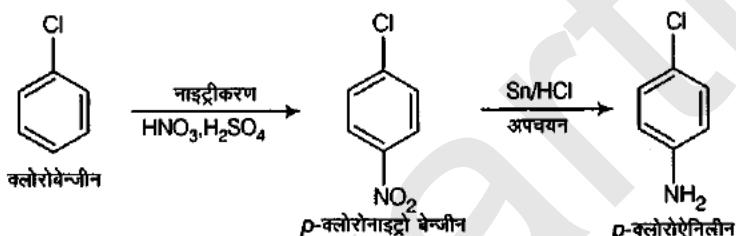
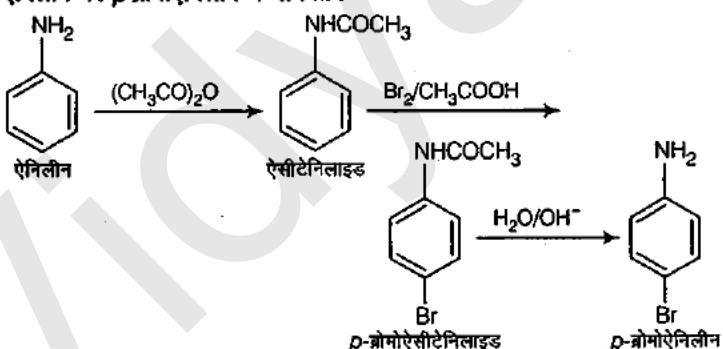
(iii) बेन्जोइक अम्ल का ऐनिलीन में परिवर्तन



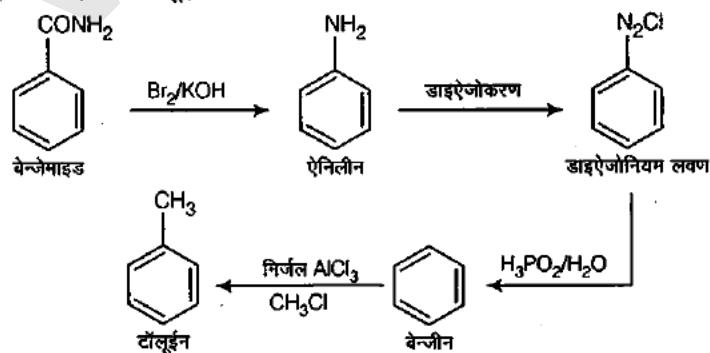
(iv) ऐनिलीन का 2, 4, 6-ट्राइब्रोमोपलुओरोबेन्जीन में परिवर्तन



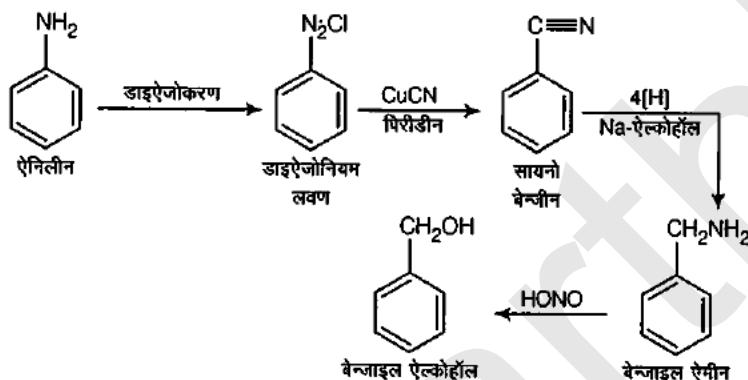
(v) बेन्जिल क्लोराइड का 2-फेनिलएथेनीन में परिवर्तन

(vi) क्लोरोऐन्जीन का *p*-क्लोरोऐनिलीन में परिवर्तन(vii) ऐनिलीन का *p*-ब्रोमोऐनिलीन में परिवर्तन

(viii) बेन्जेमाइड का टॉल्यूइन में परिवर्तन

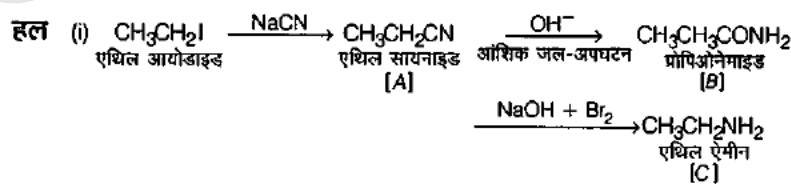


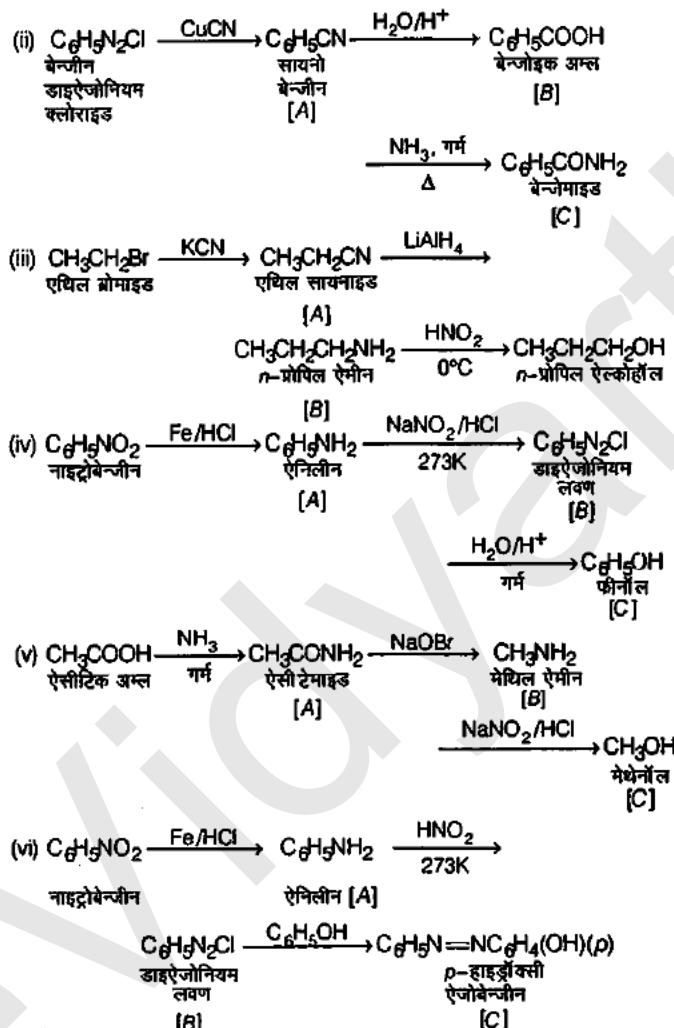
(ix) ऐनिलीन का बेन्जिल एल्कोहॉल में परिवर्तन



प्रश्न 9. निम्न अधिक्रियाओं में A, B तथा C की संरचना दीजिए

- (i) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I} \xrightarrow{\text{NaCN}} A \xrightarrow[\text{आसिक जलयोजन}]{\text{OH}^-} B \xrightarrow{\text{NaOH} + \text{Br}_2} C$
- (ii) $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl} \xrightarrow{\text{CuCN}} A \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+} B \xrightarrow[\Delta]{\text{NH}_3} C$
- (iii) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} \xrightarrow{\text{KCN}} A \xrightarrow{\text{LiAlH}_4} B \xrightarrow[0^\circ\text{C}]{\text{HNO}_2} C$
- (iv) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \xrightarrow{\text{Fe}/\text{HCl}} A \xrightarrow[273\text{ K}]{\text{NaNO}_2 + \text{HCl}} B \xrightarrow[\Delta]{\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+} C$
- (v) $\text{CH}_3\text{COOH} \xrightarrow[\Delta]{\text{NH}_3} A \xrightarrow{\text{NaOBr}} B \xrightarrow{\text{NaNO}_2/\text{HCl}} C$
- (vi) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \xrightarrow{\text{Fe}/\text{HCl}} A \xrightarrow[273\text{ K}]{\text{HNO}_2} B \xrightarrow{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} C$

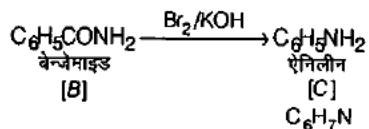




प्रश्न 10. एक ऐरोमैटिक यौगिक 'A' जलीय अमोनिया के साथ गर्म करने पर यौगिक 'B' बनाता है जो Br_2 एवं KOH के साथ गर्म करने पर अणुसूत्र $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ वाला यौगिक 'C' बनाता है। A, B एवं C यौगिकों की संरचना एवं इनके आइ.यू.पी.ए.सी. नाम लिखिए।

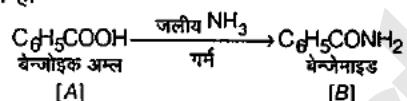
हल (i) B तथा C की संरचनाएँ ज्ञात करना।

यौगिक 'B' Br_2 तथा KOH के साथ गर्म करने पर यौगिक 'C' बनाता है। अतः 'B' ऐमाइड है तथा 'C' ऐमीन है। 'C' का अणुसूत्र $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ बताता है कि यह ऐनिलीन ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) है।



(ii) A की संरचना ज्ञात करना।

योगिक 'A' की जलीय अमोनिया के साथ क्रिया कराने पर 'B' बनता है, अतः 'A' वेन्जुइक अस्त है।



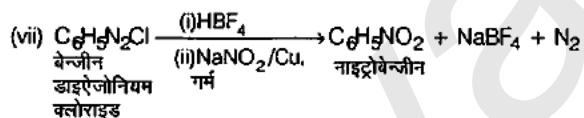
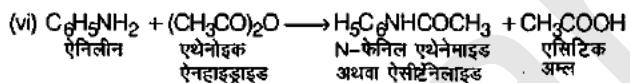
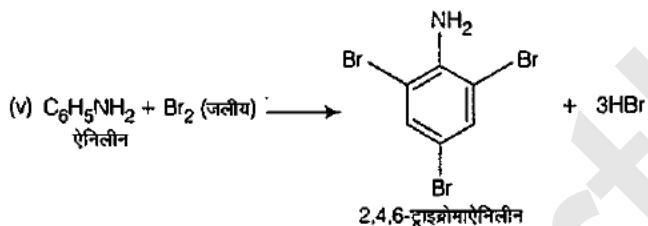
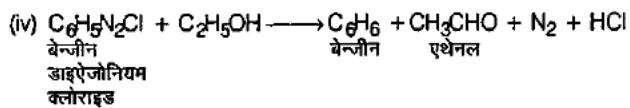
प्रश्न 11. निम्नलिखित अभिक्रियाओं को पर्ण कीजिए

- (i) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{CHCl}_3 + \text{(ऐल्कोहॉली)} \text{ KOH} \longrightarrow$
 - (ii) $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl} + \text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow$
 - (iii) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{(सार्व)} \longrightarrow$
 - (iv) $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \longrightarrow$
 - (v) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{Br}_2 \text{(जलीय)} \longrightarrow$
 - (vi) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} \longrightarrow$
 - (vii) $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl} \xrightarrow{\begin{array}{l} \text{(i) HBF}_4 \\ \text{(ii) NaNO}_2/\text{Cu, } \Delta \end{array}}$

हल (i) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{CHCl}_3 + \text{KOH} \xrightarrow{\text{राम्फ}} \text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{C} + 3\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$
 एनिलीन कार्बिलत्रेसीन अभिक्रिया फैनिल आइसो सायनाइड (दर्गन्य युक्त राम्फ)

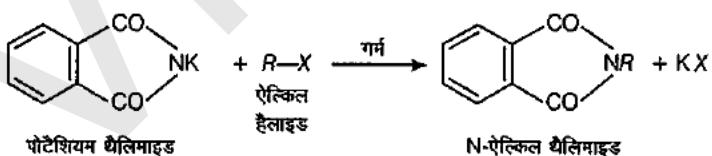
(iii) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ सान्द्र $\xrightarrow{\text{453-473 K}}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ \text{HSO}_4^-$

ऐनिलीन सल्फोनेक अम्ल

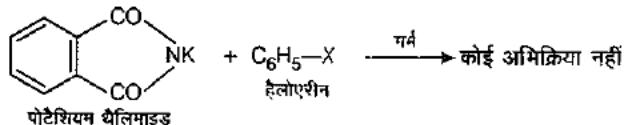


प्रश्न 12. ऐरोमैटिक प्राथमिक ऐमीन को गैब्रिएल थैलिमाइड संश्लेषण द्वारा क्यों नहीं बनाया जा सकता है?

हल गैब्रिएल थैलिमाइड अभिक्रिया में थैलिमाइड का पोटेशियम लवण बनता है। यह ऐल्किल हैलाइड से आसानी से क्रिया करता है तथा सम्पन्नित ऐल्किल व्युत्पन्न बनाता है।

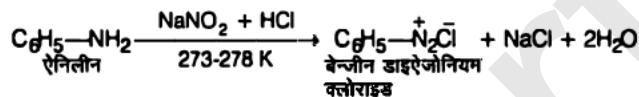


किन्तु पेरिल हैलाइड पोटेशियम थैलिमाइड के साथ अभिक्रिया नहीं करते हैं क्योंकि हैलोऐरीन (ऐरिल हैलाइड) में आंशिक द्विबन्ध लक्षण के कारण $\text{C}-\text{X}$ बन्ध का दूटना कठिन है। अतः ऐरोमैटिक ऐमीन को गैब्रिएल थैलिमाइड संश्लेषण द्वारा नहीं बनाया जा सकता है।

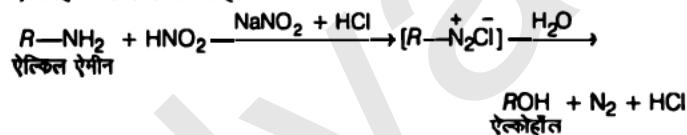


प्रश्न 13. ऐलिफेटिक तथा ऐरोमैटिक प्राथमिक ऐमीनों की नाइट्रस अम्ल से अधिक्रिया लिखिए।

हल (i) ऐरोमैटिक प्राथमिक ऐमीन कम ताप (273–278 K) पर नाइट्रस अम्ल के साथ क्रिया करके डाइएजोनियम लवण बनाते हैं।



(ii) ऐलिफेटिक प्राथमिक ऐमीन नाइट्रस अम्ल के साथ क्रिया करके ऐलिफेटिक डाइएजोनियम लवण (अस्थायी) बनाते हैं, जो विघटन के बाद नाइट्रोजन गैस तथा ऐल्कोहॉल उत्पन्न करते हैं।



प्रश्न 14. निम्नलिखित में प्रत्येक का संभावित कारण बताइए

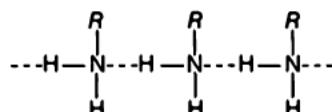
(i) समतुल्य अणु द्रव्यमान वाले ऐमीनों की अस्तिता ऐल्कोहॉलों से कम होती है।

(ii) प्राथमिक ऐमीनों का क्षयनांक तृतीयक ऐमीनों से अधिक होता है।

(iii) ऐरोमैटिक ऐमीनों की तुलना में ऐलिफेटिक ऐमीन प्रबल क्षारक होते हैं।

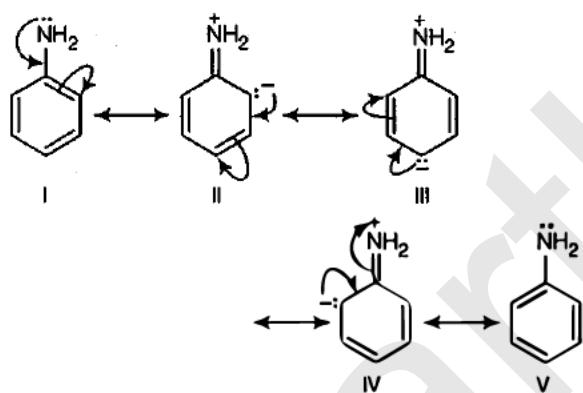
हल (i) समतुल्य आण्विक द्रव्यमान वाले ऐमीनों की अस्तिता ऐल्कोहॉलों से कम होती है क्योंकि N—H बन्ध O—H बन्ध से कम ध्रुवीय है। अतः ऐमीनों में H⁺ आयन, ऐल्कोहॉल की तुलना में अधिक कठिनाई से मुक्त होते हैं।

(ii) अंतराणिक हाइड्रोजन बन्ध प्राथमिक ऐमीनों में उपस्थित होता है किन्तु तृतीयक ऐमीनों में H-परमाणु की अनुपस्थिति के कारण H आबंध भी अनुपस्थित होता है। अतः, प्राथमिक ऐमीन, तृतीयक ऐमीनों से अधिक क्षयनांक रखते हैं।

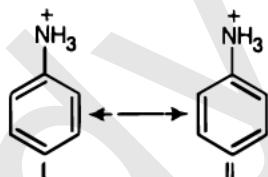


(iii) ऐलिफेटिक ऐमीन निम्नलिखित कारणों से ऐरोमैटिक ऐमीनों की अपेक्षा प्रबल क्षारक होते हैं।

(a) ऐरोमैटिक ऐमीन में नाइट्रोजन परमाणु पर उपस्थित इलेक्ट्रॉन युग्म वलय के π -इलेक्ट्रॉन युग्मों के साथ संयुग्मन में सम्बद्ध रहता है।



(b) प्रोटीन ग्रहण द्वारा प्राप्त ऐनिलीनियम आयन का स्थायित्व अनुनाद द्वारा कम होता है क्योंकि ऐनिलीनियम आयन की केवल दो अनुनादी संरचनाएँ होती हैं।



अतः ऐनिलीन, ऐलिफेटिक ऐमीनों की तुलना में दुर्बल क्षारक है। ऐलिफेटिक ऐमीनों में $+/\text{प्रमाण नाइट्रोजन परमाणु पर इलेक्ट्रॉन घनत्व को बढ़ाता है।}$