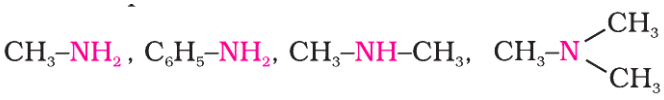
Unit 9 : Amines

ऐमीन — Class 12 Chemistry (NCERT) · Bilingual Notes

Amines = derivatives of **ammonia (NH_3)** in which one, two or all three H atoms are replaced by alkyl/aryl groups.
ऐमीन = अमोनिया के व्युत्पन्न, जिनमें एक, दो या तीनों H परमाणु ऐल्किल/ऐरिल समूहों से प्रतिस्थापित होते हैं।



In nature: proteins, vitamins, alkaloids, hormones. **Uses: adrenaline & ephedrine** (2° amines) raise blood pressure; **novocain** — dental anaesthetic; **benadryl** (3° amine) — antihistamine; quaternary ammonium salts — surfactants; diazonium salts — dyes.
प्रकृति में प्रोटीन, विटामिन, ऐल्केलॉइड, हॉर्मोन में। ऐड्रिनलिन व एफ़ेड्रिन रक्तचाप बढ़ाते हैं; नोवोकेन दाँतों के उपचार में निश्चेतक; बेनाड्रिल प्रति-हिस्टैमिन।

Memory trick: "**Adrenaline-Ephedrine = BP Up (2°), Novocain = Numb (dentist), Benadryl = Bye-allergy (3°)**".
ऐड्रिनलिन-एफ़ेड्रिन = BP ऊपर; नोवोकेन = सुन्न; बेनाड्रिल = एलर्जी बाय।

9.1 Structure of Amines (ऐमीन की संरचना)

- N is **trivalent**, **sp^3 hybridised**, has **one lone pair** → **pyramidal** geometry. — N त्रिसंयोजी, sp^3 संकरित, एक एकाकी युग्म, पिरामिडी आकृति।
- C–N–E angle < 109.5° (lone pair repulsion); **108°** in trimethylamine. — एकाकी युग्म के प्रतिकर्षण से कोण 109.5° से कम।

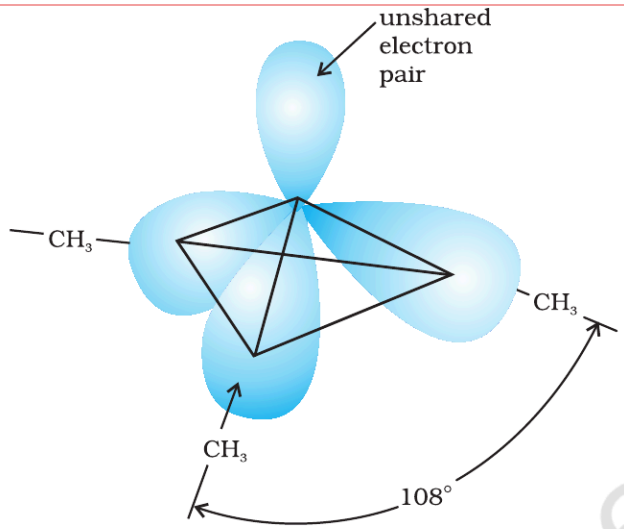
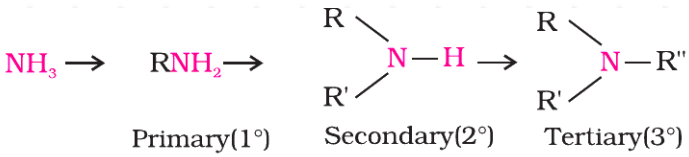


Fig. 9.1 Pyramidal shape of trimethylamine

Trick: "**NH_3 jaisa hi — Pyramid with one lone pair (108°)**".
अमोनिया जैसा ही — एक एकाकी युग्म वाला पिरामिड।

9.2 Classification (वर्गीकरण)

By number of H replaced: **1° (RNH_2)**, **2° (R_2NH)**, **3° (R_3N)**. **Simple** — all groups same; **mixed** — different.
जितने H प्रतिस्थापित: प्राथमिक (1°), द्वितीयक (2°), तृतीयक (3°)। सभी समूह समान = सरल, भिन्न = मिश्रित।



Careful: 1°/2°/3° in amines = number of **groups on N**, NOT the type of carbon (unlike alcohols). $(CH_3)_3C-NH_2$ is a **1° amine**!
ऐमीन में 1°/2°/3° = N पर कितने समूह; ऐल्कोहॉल की तरह कार्बन का प्रकार नहीं। tert-ब्यूटिलऐमीन भी प्राथमिक ऐमीन है।

9.3 Nomenclature (नामकरण)

- **Common:** alkyl + amine as one word (methylamine); di/tri for same groups. — ऐल्किल + ऐमीन (एक शब्द)।
- **IUPAC:** alkane → alkan**amine** (CH_3NH_2 = methanamine). Polyamines keep 'e': $H_2N-CH_2CH_2-NH_2$ = **ethane-1,2-diamine**. — 'e' के स्थान पर 'amine'।

- 2°/3°: use locant **N** for groups on nitrogen; largest chain = parent: $CH_3NHCH_2CH_3$ = **N-methylethanamine**. — N पर लगे समूहों के लिए 'N-' लिखें।
- Arylamines: $C_6H_5NH_2$ = **aniline** = **benzenamine**. — ऐनिलीन = बेंज़ीनऐमीन।

Amine	Common name	IUPAC name
$CH_3CH_2NH_2$	Ethylamine	Ethanamine
$CH_3CH_2CH_2NH_2$	n-Propylamine	Propan-1-amine
$CH_3CH(NH_2)CH_3$	Isopropylamine	Propan-2-amine
$CH_3NHCH_2CH_3$	Ethylmethylamine	N-Methylethanamine
$(CH_3)_3N$	Trimethylamine	N,N-Dimethylmethanamine
$(C_2H_5)_2N(CH_2)_3CH_3$	N,N-Diethylbutylamine	N,N-Diethylbutan-1-amine
$NH_2CH_2CH{=}CH_2$	Allylamine	Prop-2-en-1-amine
$NH_2(CH_2)_6NH_2$	Hexamethylenediamine	Hexane-1,6-diamine
$C_6H_5NH_2$	Aniline	Aniline / Benzenamine
$o\text{-}CH_3C_6H_4NH_2$	o-Toluidine	2-Methylaniline
$p\text{-}BrC_6H_4NH_2$	p-Bromoaniline	4-Bromobenzenamine / 4-Bromoaniline
$C_6H_5N(CH_3)_2$	N,N-Dimethylaniline	N,N-Dimethylbenzenamine

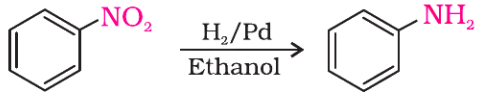
Trick: "**N- lagao jab group Nitrogen pe baitha ho**" — biggest chain becomes "-amine", rest get "N-".
जो समूह नाइट्रोजन पर बैठा है, उसके आगे 'N-' लगाओ।

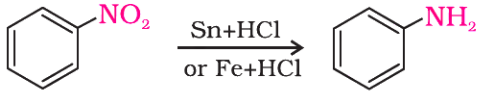
9.4 Preparation of Amines (ऐमीन बनाने की विधियाँ)

6 methods — "Nitro Ammi Nitrile Amide Gabriel Hoffmann" → "NANA Gaye Hospital"
Nitro reduction, **A**mmonolysis, **N**itrile reduction, **A**mide reduction, **G**abriel, **H**offmann.
"नाना गए हॉस्पिटल" — नाइट्रो, अमोनी-अपघटन, नाइट्राइल, ऐमाइड, गैब्रिएल, हॉफ़मान।

1. Reduction of nitro compounds / नाइट्रो यौगिकों का अपचयन

H_2 with finely divided **Ni / Pd / Pt**, or metal + acid (**Sn + HCl** or **Fe + HCl**).
Nitroalkanes → alkanamines similarly.
H_2 (Ni/Pd/Pt) या धातु + अम्ल (Sn/HCl, Fe/HCl) से अपचयन।

(i) 

(ii) 

Fe scrap + HCl preferred — $FeCl_2$ formed gets hydrolysed and **releases HCl**, so only a little HCl is needed.

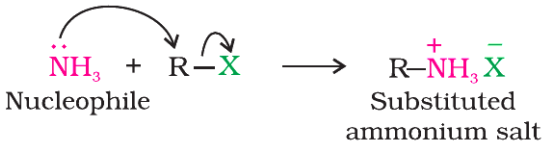
लोहे की छीलन + HCl श्रेष्ठ — बना $FeCl_2$ जल-अपघटित होकर HCl वापस देता है, इसलिए थोड़ा HCl ही चाहिए।

> **Trick:** "**Fe = Fayda (economy) — HCl khud wapas bana leta hai**".
> Fe में फ़ायदा — HCl खुद वापस बन जाता है।

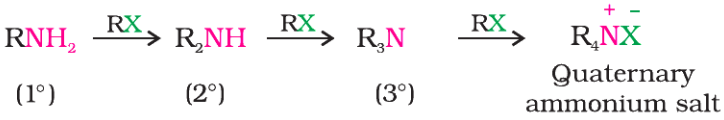
2. Ammonolysis of alkyl halides / ऐल्किल हैलाइड का अमोनी-अपघटन

R–X + **ethanolic NH_3**, sealed tube, **373 K** → nucleophilic substitution (S_N). C–X cleavage by NH_3 = **ammonolysis**.

ऐल्किल/बेंज़िल हैलाइड + एथेनॉलिक NH_3, बंद नली में 373 K पर — नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन।



The 1° amine is itself a nucleophile → keeps reacting → 2°, 3° and **quaternary ammonium salt**.

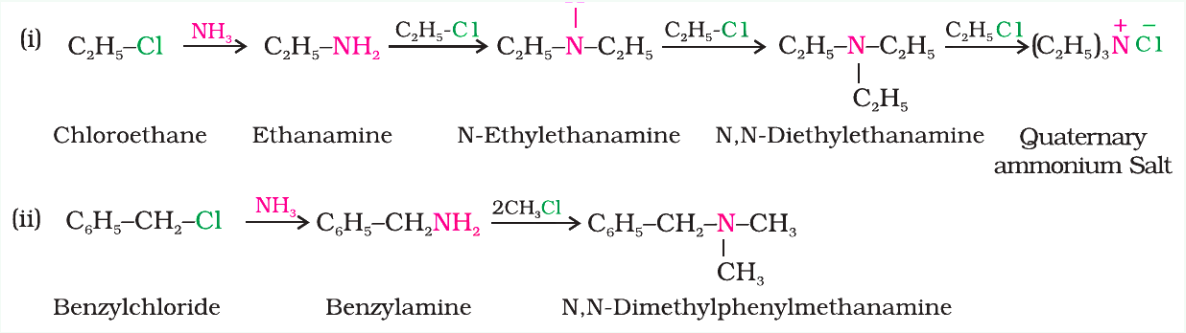


Free amine from salt with strong base:

$$R\text{–}\overset{+}{N}H_3\overset{-}{X} + NaOH \longrightarrow R\text{–}NH_2 + H_2O + \overset{+}{N}a\overset{-}{X}$$

- **Disadvantage:** gives a **mixture** of 1°, 2°, 3° amines + quaternary salt. — कमी: मिश्रण बनता है।
- **Large excess of NH_3** → 1° amine major. — NH_3 अधिक लेने पर प्राथमिक ऐमीन मुख्य।
- Reactivity: **RI > RBr > RCl**. — अभिक्रियाशीलता क्रम।

Example 9.1: (i) $C_2H_5Cl + NH_3 \rightarrow$ ethanamine $\rightarrow$ N-ethylethanamine $\rightarrow$ N,N-diethylethanamine $\rightarrow$ quaternary salt. (ii) Benzyl chloride + $NH_3 \rightarrow$ benzylamine $\rightarrow$ + $2CH_3Cl \rightarrow$ N,N-dimethylphenylmethanamine.



3. Reduction of nitriles / नाइट्राइल का अपचयन

$R-C\equiv N$ + $LiAlH_4$ or H_2/Ni (or $Na(Hg)/C_2H_5OH$) $\rightarrow$ $R-CH_2-NH_2$. Used for **ascent of series** (one C more).

नाइट्राइल से प्राथमिक ऐमीन — श्रेणी में आरोहण (एक कार्बन अधिक)।

$$R-C\equiv N \xrightarrow[Na(Hg)/C_2H_5OH]{H_2/Ni} R-CH_2-NH_2$$

4. Reduction of amides / ऐमाइड का अपचयन

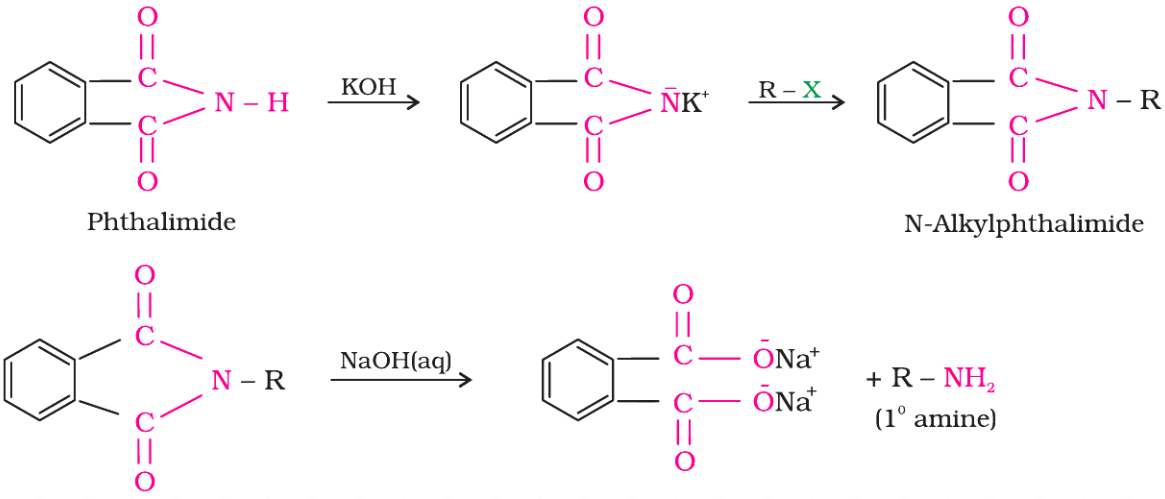
$R-CO-NH_2$ + $LiAlH_4$, $H_2O \rightarrow$ $R-CH_2-NH_2$ (**same number of C**).

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH_2 \xrightarrow[(ii)\ H_2O]{(i)\ LiAlH_4} R-CH_2-NH_2$$

5. Gabriel phthalimide synthesis / गैब्रिएल थैलिमाइड संश्लेषण

Phthalimide + **ethanolic KOH** $\rightarrow$ potassium phthalimide $\rightarrow$ + **R–X**, heat $\rightarrow$ N-alkylphthalimide $\rightarrow$ **alkaline hydrolysis** (NaOH aq) $\rightarrow$ **pure 1° amine**.

थैलिमाइड + एथेनॉलिक KOH $\rightarrow$ पोटैशियम थैलिमाइड $\rightarrow$ ऐल्किल हैलाइड $\rightarrow$ N-ऐल्किलथैलिमाइड $\rightarrow$ क्षारीय जल-अपघटन $\rightarrow$ शुद्ध प्राथमिक ऐमीन।



- *Gives **only 1° amines** (no 2°/3° mixture) — that's why it is preferred. — केवल प्राथमिक ऐमीन, कोई मिश्रण नहीं।*
- ***Aromatic 1° amines cannot** be made — aryl halides don't undergo S_N with phthalimide anion. — ऐरोमैटिक ऐमीन (ऐनिलीन) इससे नहीं बनती।*

***Gabriel trick:** "**Gabriel = Guaranteed Primary, but Gaadi Aromatic pe nahi chalti**" — only aliphatic 1° amines.*
गैब्रिएल = पक्का प्राथमिक ऐमीन, पर ऐरोमैटिक पर नहीं चलता।

6. Hoffmann bromamide degradation / हॉफ़मान ब्रोमैमाइड निम्नीकरण

*Amide + **Br_2 + 4NaOH** (aq/ethanolic) → 1° amine with **one C less**. Alkyl/aryl group **migrates** from carbonyl C to N.*

ऐमाइड + Br_2 + NaOH → एक कार्बन कम वाली प्राथमिक ऐमीन; ऐल्किल/ऐरिल समूह कार्बोनिल C से N पर स्थानांतरित।

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH_2 + Br_2 + 4NaOH \longrightarrow R-NH_2 + Na_2CO_3 + 2NaBr + 2H_2O$$

***Hoffmann trick:** "**Hoffmann = Hatao ek Carbon (C–1)**"; reagents "**Br_2 + NaOH = BN (Bromine-NaOH)**". Nitrile reduction = "add one C", Hoffmann = "remove one C".*
हॉफ़मान = एक कार्बन हटाओ; नाइट्राइल अपचयन = एक कार्बन जोड़ो।

Example 9.2: (i) CH_3CH_2Cl → NaCN → propanenitrile → reduction → propan-1-amine. (ii) $C_6H_5CH_2Cl$ → NaCN → benzyl cyanide → H_2/Ni → 2-phenylethanamine.

(i) $CH_3–CH_2–Cl$ (Chloroethane) $\xrightarrow{\text{Ethanolic NaCN}}$ $CH_3–CH_2–C\equiv N$ (Propanenitrile) $\xrightarrow{\text{reduction}}$ $CH_3–CH_2–CH_2–NH_2$ (Propan-1-amine)

(ii) $C_6H_5–CH_2–Cl$ (Chlorophenylmethane (Benzyl chloride)) $\xrightarrow{\text{Ethanolic NaCN}}$ $C_6H_5–CH_2–C\equiv N$ (Phenylethanenitrile (Benzyl cyanide)) $\xrightarrow{H_2/Ni}$ $C_6H_5–CH_2–CH_2–NH_2$ (2-Phenylethanamine)

Example 9.3: (i) Propanamine (3C) ← **butanamide** (4C) $CH_3CH_2CH_2CONH_2$. (ii) Benzamide (7C) → **aniline** (6C).

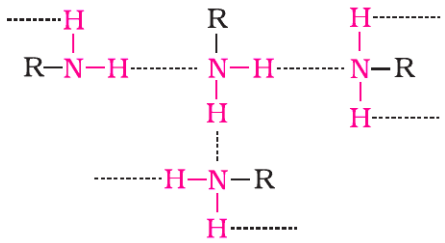
9.5 Physical Properties (भौतिक गुण)

- Lower aliphatic amines: **gases with fishy odour**; ≥3C 1° amines liquids; higher ones solids. — निम्न ऐमीन मछली जैसी गंध वाली गैसें।
- Aniline/arylamines colourless but **turn coloured on storage** (atmospheric oxidation). — रखने पर वायु से ऑक्सीकरण होकर रंगीन।
- Lower amines **soluble in water** (H-bonding); solubility ↓ as alkyl (hydrophobic) part grows. — जल से H-बंध के कारण विलेय।
- Alcohols more polar (O = 3.5 vs N = 3.0) → **butan-1-ol more soluble** than butan-1-amine. — ऐल्कोहॉल अधिक ध्रुवीय, अधिक विलेय।

Boiling points / क्वथनांक

1° & 2° amines show intermolecular H-bonding; **1° more** (two H on N); **3° none** (no H on N).

प्राथमिक में दो H — अधिक H-बंध; तृतीयक में N पर H नहीं — H-बंध नहीं।



2 Intermolecular hydrogen bonding

b.p.: 1° > 2° > 3°

(isomeric amines)

Sl. No.	Compound	Molar mass	b.p./K
1.	$n\text{-}C_4H_9NH_2$	73	350.8
2.	$(C_2H_5)_2NH$	73	329.3
3.	$C_2H_5N(CH_3)_2$	73	310.5
4.	$C_2H_5CH(CH_3)_2$	72	300.8
5.	$n\text{-}C_4H_9OH$	74	390.3

Order: **alcohol (390 K) > 1° amine (350 K) > 2° (329 K) > 3° (310 K) > alkane (300 K)**.

Trick: "**Jitne H, utne Haath — utna zyada jude, utna zyada b.p.**" (more H on N = more H-bonds).
जितने H, उतने हाथ — उतना ज़्यादा जुड़ाव, उतना ऊँचा क्वथनांक।

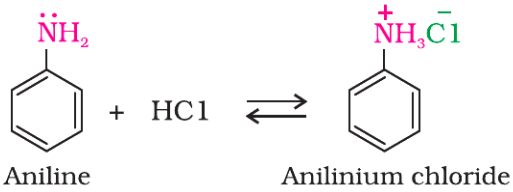
9.6 Chemical Reactions (रासायनिक अभिक्रियाएँ)

Reactivity due to N–H polarity and **lone pair on N** → amines are **nucleophiles & bases**. Number of H on N decides the reaction → 1°, 2°, 3° behave differently.
N पर एकाकी युग्म के कारण ऐमीन नाभिकस्नेही व क्षारक; N पर H की संख्या अभिक्रिया तय करती है।

I. Basic character / क्षारीय गुण

Amines + acids → salts. Salts + NaOH → amine back. Salts are water-soluble, ether-insoluble → used to **separate amines** from non-basic compounds.
अम्लों से लवण; NaOH से पुनः ऐमीन। लवण जल में विलेय, ईथर में नहीं — पृथक्करण में उपयोगी।

$$R-\ddot{N}H_2 + H-X \rightleftharpoons R-\overset{+}{N}H_3\ \overset{-}{X} \quad \text{(Salt)}$$



Amines are **Lewis bases** (lone pair). Strength via K_b, pK_b:

$$R-NH_2 + H_2O \rightleftharpoons R-\overset{+}{N}H_3 + \overset{-}{O}H$$

$$K = \frac{[R-\overset{+}{N}H_3][\overset{-}{O}H]}{[R-NH_2][H_2O]}$$

$$\text{or } K[H_2O] = \frac{[R-\overset{+}{N}H_3][\overset{-}{O}H]}{[R-NH_2]}$$

$$\text{or } K_b = \frac{[R-\overset{+}{N}H_3][\overset{-}{O}H]}{[R-NH_2]}$$

$$pK_b = -\log K_b$$

Larger K_b / smaller pK_b ⇒ stronger base

K_b जितना अधिक या pK_b जितना कम — उतना प्रबल क्षारक।

Name of amine	pK_b
Methanamine	3.38
N-Methylmethanamine	3.27
N,*N*-Dimethylmethanamine	4.22
Ethanamine	3.29
N-Ethylethanamine	3.00
N,*N*-Diethylethanamine	3.25
Benzenamine	9.38
Phenylmethanamine	4.70
N-Methylaniline	9.30
N,*N*-Dimethylaniline	8.92

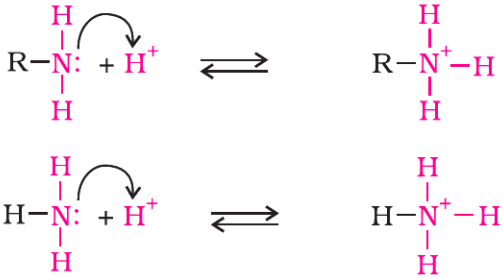
NH_3 pK_b = **4.75**.

- Aliphatic amines (pK_b 3–4.22) **stronger** than NH_3 — **+I** effect of alkyl groups.
- Aromatic amines (aniline 9.38) **weaker** than NH_3 — aryl group withdraws electrons.

ऐलिफ़ैटिक ऐमीन NH_3 से प्रबल (+I प्रभाव); ऐरोमैटिक ऐमीन NH_3 से दुर्बल।

(a) Alkanamines vs ammonia / ऐल्केनऐमीन बनाम अमोनिया

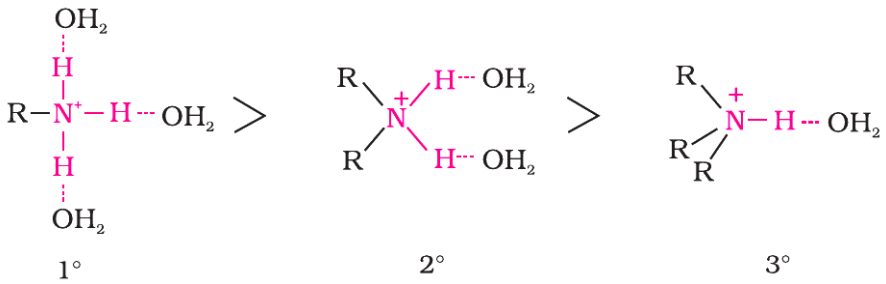
Alkyl group pushes electrons to N (lone pair more available) and stabilises the cation by +I. So alkylamines > NH_3.



Gas phase (only +I matters): **3° > 2° > 1° > NH_3.** — गैस अवस्था में केवल +I प्रभाव।

Aqueous phase: three factors — **+I effect, solvation (H-bonding with water), steric hindrance**. More H on N^+ → better solvation → more stable cation: 1° > 2° > 3°.

जलीय अवस्था में तीन कारक: +I प्रभाव, विलायकन (जल से H-बंध), त्रिविम बाधा। धनायन पर जितने अधिक H, उतना अच्छा विलायकन।



$(C_2H_5)_2NH > (C_2H_5)_3N > C_2H_5NH_2 > NH_3$ (ethyl: 2° > 3° > 1°)

$(CH_3)_2NH > CH_3NH_2 > (CH_3)_3N > NH_3$ (methyl: 2° > 1° > 3°)

Basicity trick (aqueous):

Ethyl: "**2 > 3 > 1**" → "**Do Teen Ek**" (ethyl is big → 3° steric less of a problem than solvation loss).

Methyl: "**2 > 1 > 3**" → "**Do Ek Teen**" (methyl small → 3° worst due to poor solvation).

Both: **2° always first, NH_3 always last** among aliphatic.

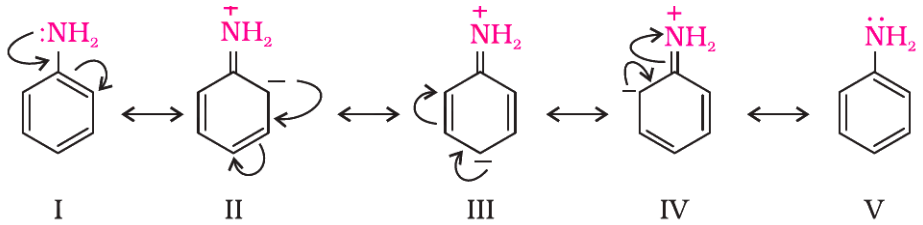
एथिल: 2 > 3 > 1 ("दो-तीन-एक"); मेथिल: 2 > 1 > 3 ("दो-एक-तीन")। दोनों में 2° सबसे आगे, NH_3 सबसे पीछे।

(b) Arylamines vs ammonia / ऐरिलऐमीन बनाम अमोनिया

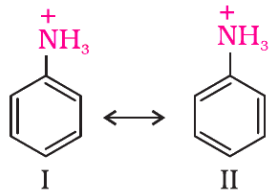
Lone pair of N is in **conjugation** with benzene ring → less available. Aniline has **5 resonance structures**; anilinium ion only **2** → aniline more stable than its cation → **weak base**.

ऐनिलीन में N का एकाकी युग्म वलय से संयुग्मित; ऐनिलीन के 5 अनुनादी रूप, ऐनिलिनियम आयन के केवल 2 — अतः ऐनिलीन दुर्बल क्षारक।

Aniline (5 structures):



Anilinium ion (only 2 Kekulé):



EDG ($-OCH_3$, $-CH_3$) ↑ basicity; **EWG** ($-NO_2$, $-SO_3H$, $-COOH$, $-X$) ↓ basicity.

इलेक्ट्रॉन-दाता समूह क्षारकता बढ़ाते, इलेक्ट्रॉन-आकर्षी घटाते हैं।

Trick: "**Aniline ka lone pair ring ke saath busy — proton ko time nahi**". "**Toluidine Tagda, Nitroaniline Naram**" (p-toluidine > aniline > p-nitroaniline).
ऐनिलीन का एकाकी युग्म वलय में व्यस्त — प्रोटॉन के लिए समय नहीं।

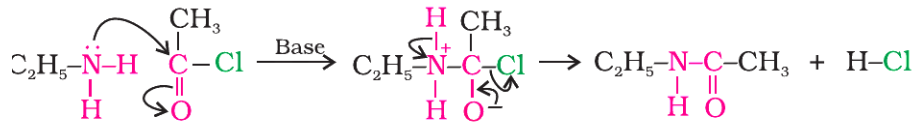
Example 9.4 (decreasing basicity): $(C_2H_5)_2NH > C_2H_5NH_2 > NH_3 > C_6H_5NH_2$
Benzylamine ($C_6H_5CH_2NH_2$, pK_b 4.70) behaves like an aliphatic amine — N not attached to the ring — so it is much stronger than aniline. — बेंज़िलऐमीन में N वलय से सीधे नहीं जुड़ा।

2. Alkylation / ऐल्किलीकरण

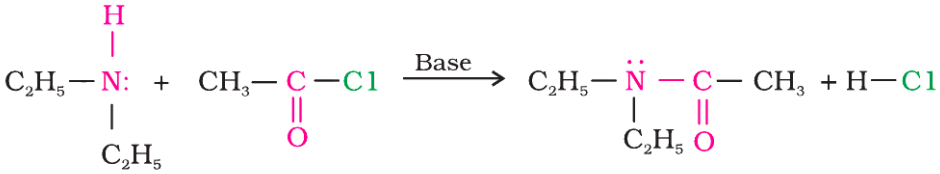
Amines + alkyl halides → 2°, 3° amines → quaternary salts (same as ammonolysis). — ऐल्किल हैलाइड से उच्च ऐमीन।

3. Acylation / ऐसिलीकरण

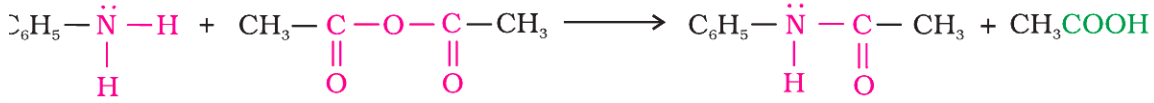
1° and 2° amines (aliphatic & aromatic) + acid chlorides / anhydrides / esters → **amides** (nucleophilic substitution; H of N replaced by acyl). **Pyridine** (stronger base) removes HCl → shifts equilibrium right. **3° amines: no acylation** (no H on N).
प्राथमिक व द्वितीयक ऐमीन ऐसिल क्लोराइड/ऐनहाइड्राइड से ऐमाइड बनाते हैं; पिरिडीन HCl हटाता है। तृतीयक ऐमीन — N पर H नहीं, अभिक्रिया नहीं।



Ethanamine — N-Ethylethanamide



N-Ethylethanamine — N,N-Diethylethanamide



Benzenamine — Ethanoic anhydride — N-Phenylethanamide or Acetanilide

Benzoylation: with benzoyl chloride (C_6H_5COCl). — बेंज़ॉयल क्लोराइड से बेंज़ॉयलीकरण।

$$CH_3NH_2 + C_6H_5COCl \rightarrow CH_3NHCOC_6H_5 + HCl$$

Methanamine — Benzoyl chloride — N – Methylbenzamide

*With carboxylic acids at room temp → only **salts**. — कार्बोक्सिलिक अम्ल से केवल लवण।*

> ***Trick:** "**Acylation ke liye N pe H chahiye — Teesra (3°) khaali haath**". Aniline + acetic anhydride = **acetanilide**.*
> *ऐसिलीकरण के लिए N पर H चाहिए — तृतीयक ऐमीन खाली हाथ।*

4. Carbylamine reaction (isocyanide test) / कार्बिलऐमीन अभिक्रिया

***Only 1° amines** (aliphatic & aromatic) + **$CHCl_3$ + ethanolic KOH**, heat → **isocyanide (R–NC)** — **foul smell**. 2° and 3° don't react → **test for 1° amines**.*

केवल प्राथमिक ऐमीन + क्लोरोफ़ॉर्म + एथेनॉलिक KOH → आइसोसायनाइड (दुर्गंध) — प्राथमिक ऐमीन का परीक्षण।

$$R{-}NH_2 + CHCl_3 + 3KOH \xrightarrow{\text{Heat}} R{-}NC + 3KCl + 3H_2O$$

> ***Carbylamine trick:** "**Pehla (1°) + Chloroform = Badbu (foul smell)**". Note: same reagents as Reimer–Tiemann ($CHCl_3$ + KOH) but with an amine!*
> *प्राथमिक ऐमीन + क्लोरोफ़ॉर्म = बदबू। राइमर-टीमन जैसे ही अभिकर्मक, पर फ़ीनॉल की जगह ऐमीन।*

5. Reaction with nitrous acid ($NaNO_2$ + HCl, in situ) / नाइट्रस अम्ल से

***(a) 1° aliphatic:** unstable aliphatic diazonium salt → **N_2 gas (quantitative)** + alcohol. Used to estimate amino acids & proteins.*

प्राथमिक ऐलिफ़ैटिक ऐमीन — अस्थायी डाइऐज़ोनियम लवण → N_2 गैस (मात्रात्मक) + ऐल्कोहॉल।

$$R{-}NH_2 + HNO_2 \xrightarrow{NaNO_2 + HCl} [R{-}\overset{+}{N}_2\overset{-}{Cl}] \xrightarrow{H_2O} ROH + N_2 + HCl$$

***(b) Aromatic 1° amines** at **273–278 K** → **diazonium salts** (stable in cold).*

ऐरोमैटिक प्राथमिक ऐमीन 273–278 K पर डाइऐज़ोनियम लवण देते हैं।

$$C_6H_5{-}NH_2 \xrightarrow[273-278\ K]{NaNO_2 + 2HCl} C_6H_5{-}\overset{+}{N}_2\overset{-}{Cl} + NaCl + 2H_2O$$

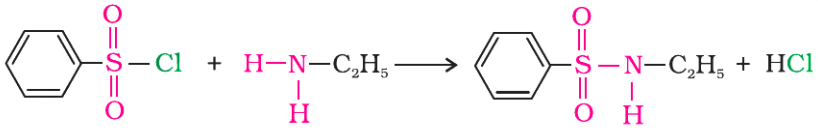
Aniline — Benzenediazonium chloride

2° and 3° amines react differently. — द्वितीयक/तृतीयक अलग तरह से अभिक्रिया करते हैं।

> ***Trick:** "**Aliphatic = Air mein ud gaya (N_2 bubbles); Aromatic = Thanda rakho, Diazonium bachao (0–5 °C)**".*
> *ऐलिफ़ैटिक में N_2 उड़ जाती है; ऐरोमैटिक को ठंडा रखो, डाइऐज़ोनियम बचा रहता है।*

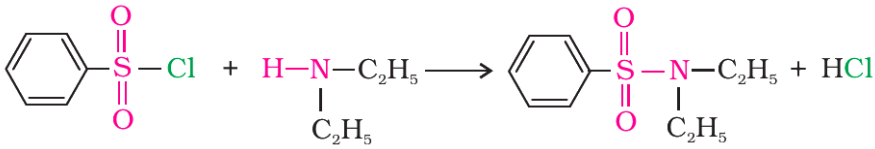
6. Hinsberg's test (benzenesulphonyl chloride, $C_6H_5SO_2Cl$) / हिन्सबर्ग परीक्षण

(a) 1° amine → N-alkylbenzenesulphonamide; H on N is **acidic** (strong EWG $-SO_2-$) → **soluble in alkali**.



N-Ethylbenzenesulphonamide
(soluble in alkali)

(b) 2° amine → N,N-dialkylbenzenesulphonamide; **no H on N** → **insoluble in alkali**.



N,N-Diethylbenzenesulphonamide

(c) 3° amine → **no reaction**. Used to distinguish & separate amines. Now replaced by **p-toluenesulphonyl chloride**.

हिन्सबर्ग अभिकर्मक: प्राथमिक → क्षार में विलेय उत्पाद; द्वितीयक → क्षार में अविलेय; तृतीयक → कोई अभिक्रिया नहीं।

Amine	With $C_6H_5SO_2Cl$	In KOH
1°	Sulphonamide with N–H	**Soluble** — घुलता है
2°	Sulphonamide, no N–H	**Insoluble** — नहीं घुलता
3°	**No reaction**	— — अभिक्रिया नहीं

Hinsberg trick — "1 Ghulta, 2 Girta, 3 Ghoorta": 1° product dissolves in alkali, 2° precipitates (insoluble), 3° just stares (no reaction).
"एक घुलता, दो गिरता (अवक्षेप), तीन घूरता (अभिक्रिया नहीं)।"

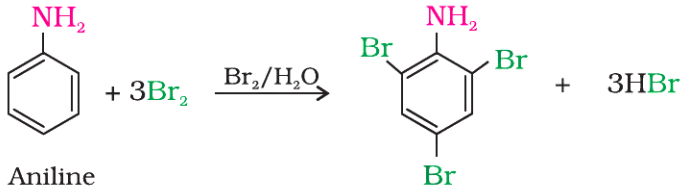
7. Electrophilic substitution (aniline) / इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन

$-NH_2$ is a **powerful activating, o/p-directing** group (high electron density at o/p via resonance).

$-NH_2$ प्रबल सक्रियक और ऑर्थो/पैरा निर्देशक।

(a) Bromination: aniline + **bromine water**, room temp → **2,4,6-tribromoaniline** (white ppt).

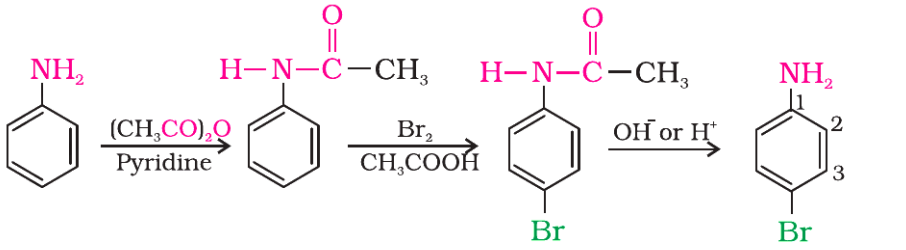
ब्रोमीन जल से 2,4,6-ट्राइब्रोमोऐनिलीन का सफ़ेद अवक्षेप।



Aniline — 2,4,6-Tribromoaniline

Controlling reactivity: *protect $-NH_2$ by* **acetylation** *(acetic anhydride/pyridine) → acetanilide → substitute → hydrolyse back. Lone pair of N in acetanilide is shared with C=O (resonance) →* **$-NHCOCH_3$ less activating** *than $-NH_2$.*

सक्रियता नियंत्रण: ऐसीटिलीकरण से $-NH_2$ की सुरक्षा → ऐसीटैनिलाइड; N का एकाकी युग्म C=O से अनुनाद में बँट जाता है → कम सक्रिय। फिर जल-अपघटन से वापस।



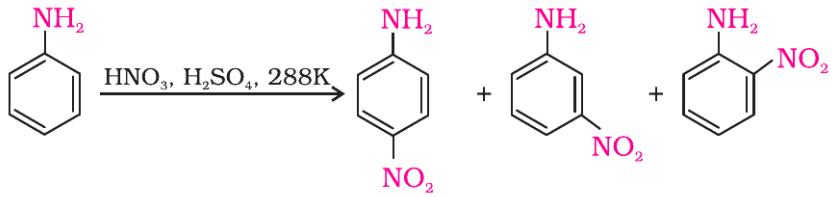
Aniline — *N*-Phenylethanamide (Acetanilide) — (Major) — 4-Bromoaniline



Protection trick: "**Acetyl ka helmet pehnao — Aniline shaant, sirf ek Br (para)**".
ऐसीटिल का हेलमेट पहनाओ — ऐनिलीन शांत, केवल एक Br (पैरा पर)।

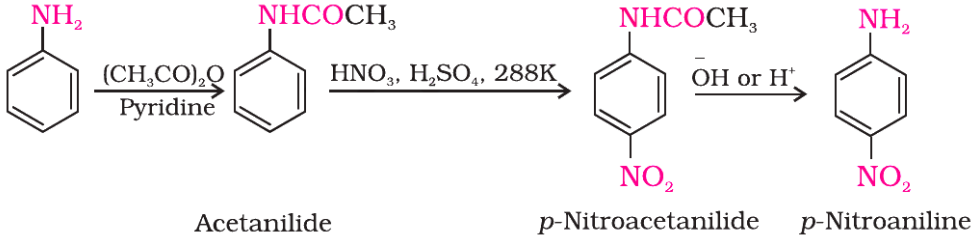
(b) Nitration: *direct nitration → tarry oxidation products; in strong acid, aniline →* **anilinium ion (meta-directing)** *→ significant* **meta (47%)**: *p 51%, m 47%, o 2%.*

सीधा नाइट्रीकरण: ऑक्सीकरण से तारकोल जैसे उत्पाद; प्रबल अम्ल में ऐनिलिनियम आयन (मेटा-निर्देशक) बनने से 47% मेटा उत्पाद।



(51%) (47%) (2%)

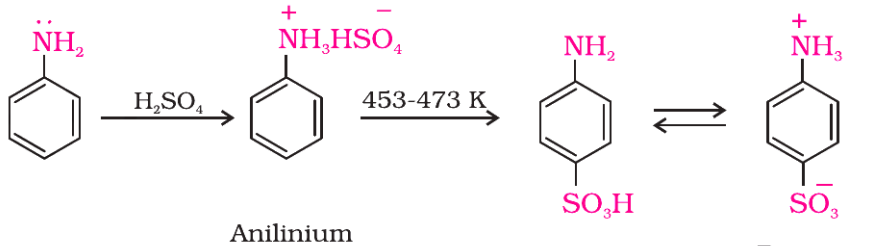
With acetylation protection → **p-nitroaniline major.**



Acetanilide — *p*-Nitroacetanilide — *p*-Nitroaniline

Trick: "**Acid mein Aniline ban jaata Anilinium — Meta ka Mehmaan**" ($+NH_3$ is meta-directing).
अम्ल में ऐनिलीन बन जाता ऐनिलिनियम — मेटा का मेहमान।

(c) Sulphonation: aniline + conc. H_2SO_4 → anilinium hydrogensulphate → heat **453–473 K** → **sulphanilic acid** (p-aminobenzenesulphonic acid) — exists as **zwitter ion**.
सल्फ़ोनीकरण: 453–473 K पर सल्फ़ैनिलिक अम्ल (पैरा), द्विध्रुवीय आयन (ज़्विटर आयन) रूप में।



Anilinium hydrogensulphate | Sulphanilic acid | Zwitter ion

No Friedel–Crafts: aniline forms a salt with $AlCl_3$ (Lewis acid) → N gets + charge → strongly deactivating.
फ़्रीडेल-क्राफ़्ट्स नहीं: ऐनिलीन $AlCl_3$ से लवण बनाता है, N पर धनावेश → प्रबल निष्क्रियक।

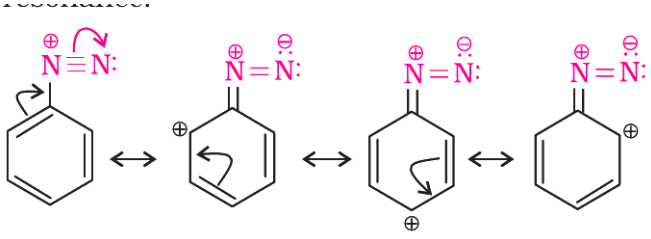
Trick: "**Aniline aur $AlCl_3$ ki dosti (salt) — Friedel-Crafts ki chhutti**".
ऐनिलीन और $AlCl_3$ की दोस्ती (लवण) — फ़्रीडेल-क्राफ़्ट्स की छुट्टी।

II. Diazonium Salts (डाइऐज़ोनियम लवण)

General formula **$R\text{–}N_2^+X^-$** (R = aryl; $X = Cl^-, Br^-, HSO_4^-, BF_4^-$). $-N_2^+$ = **diazonium group**. $C_6H_5N_2^+Cl^-$ = benzenediazonium chloride.

सामान्य सूत्र $RN_2^+X^-$; नाम: मूल हाइड्रोकार्बन + डाइऐज़ोनियम + ऋणायन का नाम।

Stability: aliphatic diazonium — highly unstable; **arenediazonium stable** at 273–278 K due to **resonance** with the ring.
ऐरोमैटिक डाइऐज़ोनियम आयन वलय से अनुनाद के कारण ठंडे में स्थायी।



9.7 Preparation — Diazotisation (डाइऐज़ोटीकरण)

Aniline + **$NaNO_2$ + HCl** (HNO_2 *in situ*) at **273–278 K** → benzenediazonium chloride. Used **immediately** (unstable, not stored).

ऐनिलीन + $NaNO_2$ + HCl, 273–278 K पर → बेंज़ीनडाइऐज़ोनियम क्लोराइड; तुरंत प्रयोग।

$$C_6H_5NH_2 + NaNO_2 + 2HCl \xrightarrow{273\text{–}278K} C_6H_5\overset{+}{N_2}\overset{-}{Cl} + NaCl + 2H_2O$$

Trick: "**Diazotisation = Zero se Paanch degree (0–5 °C = 273–278 K)**".
डाइऐज़ोटीकरण = शून्य से पाँच डिग्री।

9.8 Physical Properties (भौतिक गुण)

- Benzenediazonium chloride: **colourless crystalline solid**, water-soluble, stable in cold, reacts with water on warming, **decomposes in dry state**. — रंगहीन क्रिस्टलीय, शुष्क अवस्था में अपघटित।
- Benzenediazonium **fluoroborate**: water-insoluble, **stable at room temperature**. — फ़्लुओरोबोरेट कमरे के ताप पर स्थायी।

9.9 Chemical Reactions of Diazonium Salts (रासायनिक अभिक्रियाएँ)

A. Displacement of nitrogen (N_2 leaves) / नाइट्रोजन का विस्थापन

$-N_2^+$ is an excellent leaving group; N_2 escapes as gas.

I. Sandmeyer reaction: Cl^-, Br^-, CN^- introduced with **Cu(I)** salts (Cu_2Cl_2/HCl, Cu_2Br_2/HBr, CuCN/KCN).

सैंडमेयर अभिक्रिया: क्यूप्रस (Cu^+) लवणों से Cl, Br, CN का प्रवेश।

$$ArN_2X \xrightarrow{\begin{cases} Cu_2Cl_2/HCl \\ Cu_2Br_2/HBr \\ CuCN\ /KCN \end{cases}} \begin{cases} ArCl + N_2 \\ ArBr + N_2 \\ ArCN + N_2 \end{cases}$$

Gatterman reaction: halogen acid + **copper powder** → ArCl / ArBr. **Sandmeyer gives better yield.**

गाटरमान अभिक्रिया: हैलोजन अम्ल + ताँबे का चूर्ण; सैंडमेयर की लब्धि बेहतर।

$$ArN_2X \xrightarrow[Cu/HBr]{Cu/HCl} \begin{matrix} ArCl + N_2 + CuX \\ ArBr + N_2 + CuX \end{matrix}$$

Trick: "**Sandmeyer = Salt of Cu (Cu^+ salt); Gatterman = Gold-like Cu powder (metal)**". Sandmeyer also gives **CN**, Gatterman only Cl/Br.
सैंडमेयर = Cu^+ का लवण (Cl, Br, CN); गाटरमान = Cu धातु चूर्ण (केवल Cl, Br)।

2. Iodide: ArN_2Cl + **KI** → ArI (direct iodination of benzene isn't easy). — KI से आयोडोबेंज़ीन।

$$ArN_2Cl + KI \longrightarrow ArI + KCl + N_2$$

3. Fluoride (Balz–Schiemann): + **HBF_4** → ArN_2BF_4 (ppt) → heat → **ArF**. — फ़्लुओरोबोरिक अम्ल, फिर गरम करने पर फ़्लुओरोबेंज़ीन।

$$ArN_2Cl + HBF_4 \longrightarrow Ar-N_2BF_4 \xrightarrow{\Delta} Ar-F + BF_3 + N_2$$

4. By H (deamination): mild reducing agents — **H_3PO_2** (hypophosphorous/phosphinic acid) or **ethanol** → arene (ArH). They get oxidised to H_3PO_3 / ethanal.

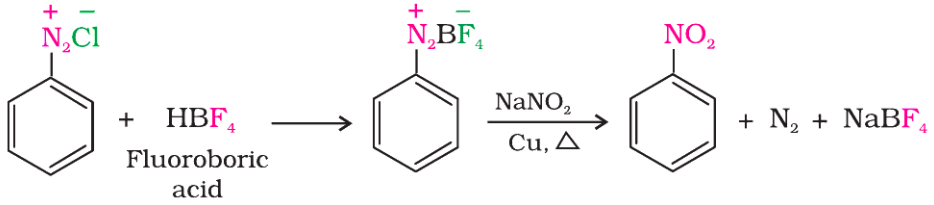
H_3PO_2 या एथेनॉल से अपचयन → ऐरीन ($-N_2^+$ की जगह H)।

$$ArN_2Cl + H_3PO_2 + H_2O \longrightarrow ArH + N_2 + H_3PO_3 + HCl$$
$$ArN_2Cl + CH_3CH_2OH \longrightarrow ArH + N_2 + CH_3CHO + HCl$$

5. By –OH: let temperature rise to **283 K** → hydrolysis → **phenol**. — 283 K तक गरम होने पर फ़ीनॉल।

$$ArN_2Cl + H_2O \longrightarrow ArOH + N_2 + HCl$$

6. By $-NO_2$: diazonium fluoroborate + aq. **$NaNO_2$, Cu**, heat → nitrobenzene. — $NaNO_2$ और Cu से नाइट्रोबेंज़ीन।



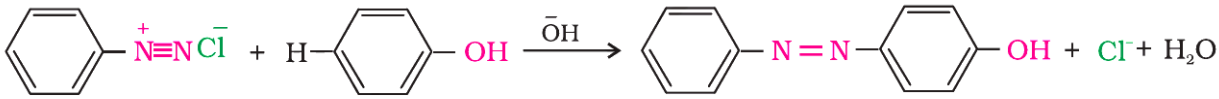
Reagent → group trick:
"**KI → I, HBF_4 → F, H_3PO_2/EtOH → H, H_2O(warm) → OH, $NaNO_2$/Cu → NO_2**" — **the reagent already contains the group it adds!** (KI, HBF_4, H_3PO_2, H_2O, $NaNO_2$)
अभिकर्मक में वही समूह छिपा है जो जुड़ता है!

B. Retention of diazo group — Coupling / युग्मन अभिक्रिया

Diazonium salt + phenol / aniline → **azo compounds** (–N=N– joins two rings; extended conjugation) → **coloured, used as dyes**. Coupling at **para** position. Electrophilic substitution.

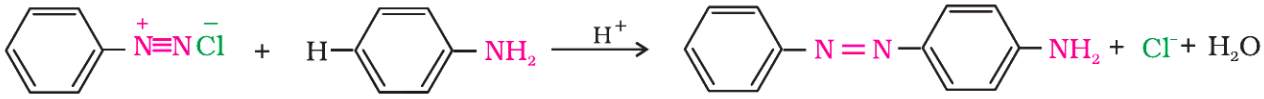
युग्मन: फ़ीनॉल या ऐनिलीन के पैरा स्थान पर जुड़कर ऐज़ो यौगिक (–N=N–) — रंगीन, रंजक के रूप में उपयोग।

· With **phenol** (alkaline, OH^-) → **p-hydroxyazobenzene (orange dye)**



p-Hydroxyazobenzene (orange dye)

· With **aniline** (acidic, H^+) → **p-aminoazobenzene (yellow dye)**



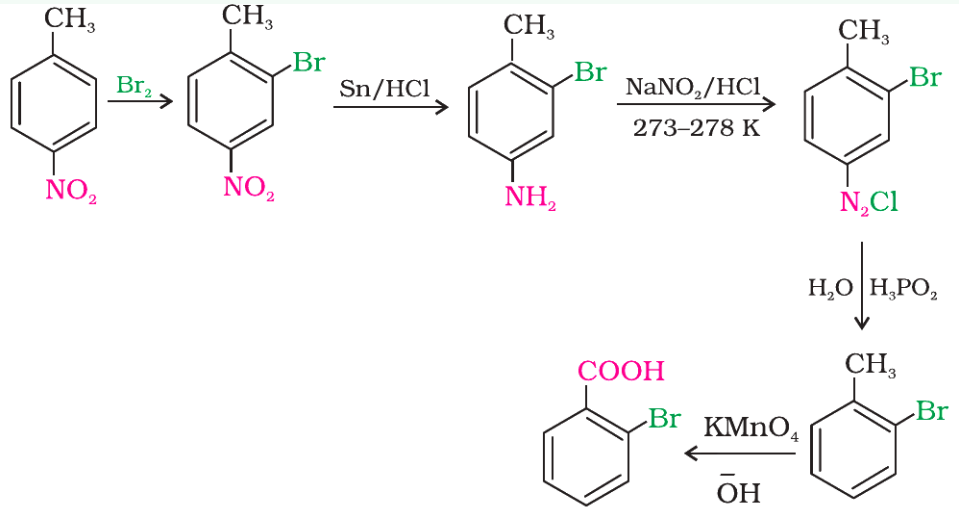
p-Aminoazobenzene
(yellow dye)

Coupling trick: "**Phenol = Orange (P-O), Aniline = Yellow (A-Y)**"; "**Phenol ko Base, Aniline ko Acid**"; always at **Para**.
फ़ीनॉल = नारंगी (क्षारीय माध्यम), ऐनिलीन = पीला (अम्लीय माध्यम); हमेशा पैरा पर।

9.10 Importance in Synthesis (संश्लेषण में महत्व)

- Introduce –F, –Cl, –Br, –I, –CN, –OH, $-NO_2$ into the ring. — कई समूह वलय में प्रवेश कराने के उत्तम मध्यवर्ती।
- **ArF and ArI** can't be made by direct halogenation. — फ़्लुओराइड व आयोडाइड सीधे नहीं बनते।
- **Cyanobenzene** can't be made from chlorobenzene by S_N, but easily from diazonium salt. — सायनोबेंज़ीन डाइऐज़ोनियम से आसानी से।

Example 9.5: 4-nitrotoluene → **2-bromobenzoic acid**: Br_2 (ortho to CH_3) → Sn/HCl ($NO_2 \rightarrow NH_2$) → $NaNO_2$/HCl, 273–278 K → H_3PO_2/H_2O (remove N_2^+) → $KMnO_4/OH^-$ ($CH_3 \rightarrow COOH$).



यहाँ $-NH_2$ को एक "अस्थायी निर्देशक" के रूप में प्रयोग किया, फिर डाइऐज़ोनियम द्वारा हटा दिया।

Master Sheet — Amines (सारांश)

Preparation summary

Method	Reagent	Product / carbon change
Nitro reduction	H_2/Pd; Sn/HCl; Fe/HCl	1° amine (same C)
Ammonolysis	alc. NH_3, 373 K, sealed tube	Mixture 1°/2°/3°/quaternary
Nitrile reduction	$LiAlH_4$ / H_2-Ni	1° amine (+1 C from RX)
Amide reduction	$LiAlH_4$; H_2O	1° amine (same C)
Gabriel	Phthalimide, KOH, RX, NaOH(aq)	Pure aliphatic 1° amine
Hoffmann bromamide	Br_2 + NaOH	1° amine (−1 C)

Tests to distinguish 1°, 2°, 3°

Test	1°	2°	3°
Carbylamine ($CHCl_3$+KOH)	Foul smell ✔	✘	✘
Hinsberg ($C_6H_5SO_2Cl$)	Soluble in alkali	Insoluble	No reaction
HNO_2 (aliphatic)	N_2 gas + alcohol	Different	Different
Acylation	✔ amide	✔ amide	✘

Diazonium reactions

Reagent	Product	Name
Cu_2Cl_2/HCl, Cu_2Br_2/HBr, CuCN/KCN	ArCl, ArBr, ArCN	Sandmeyer
Cu powder + HCl/HBr	ArCl, ArBr	Gatterman
KI	ArI	—
HBF_4, heat	ArF	(Balz–Schiemann)
H_3PO_2 or CH_3CH_2OH	ArH	Reduction
H_2O, 283 K	ArOH	Hydrolysis
$NaNO_2$, Cu, heat (on BF_4 salt)	$ArNO_2$	—
Phenol, OH^-	p-Hydroxyazobenzene (orange)	Coupling
Aniline, H^+	p-Aminoazobenzene (yellow)	Coupling

Quick Revision / त्वरित दोहराव

- Amines: sp^3 N, pyramidal, 108° in $(CH_3)_3N$. — पिरामिडी।
- b.p.: 1° > 2° > 3° (H-bonding); alcohols > amines. — H-बंध पर निर्भर।
- Gas-phase basicity 3° > 2° > 1° > NH_3; aqueous: ethyl 2°>3°>1°, methyl 2°>1°>3°. — क्षारकता क्रम।
- Aniline (pK_b 9.38) weaker than NH_3 (4.75); benzylamine (4.70) ≈ aliphatic. — ऐनिलीन दुर्बल क्षारक।
- Ethylamine water-soluble (H-bond), aniline not (large hydrophobic ring). — एथिलऐमीन विलेय, ऐनिलीन नहीं।
- Methylamine + $FeCl_3$(aq) → hydrated ferric oxide ppt (amine is basic → OH^- in water). — क्षारीय होने से OH^- बनता है।
- Aromatic diazonium more stable than aliphatic (resonance). — अनुनाद से स्थायित्व। **All the best! शुभकामनाएँ!**