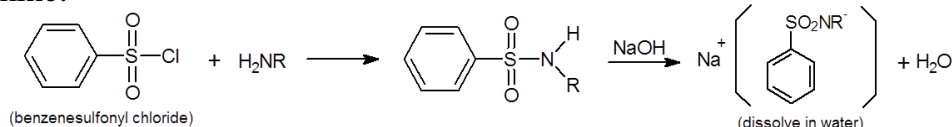


胺類的判定

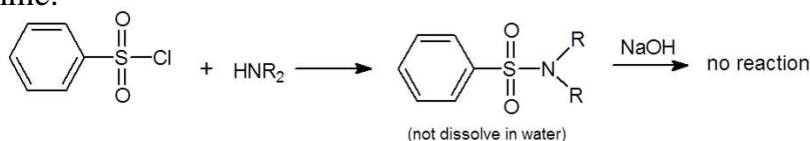
目的 使用辛士柏試驗 (Hinsberg test) 來鑑定一級、二級或三級胺。

反應方程式

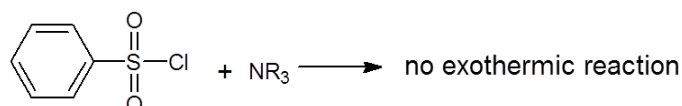
1^o- amine:



2^o- amine:



3^o- amine:



原理

1、胺的性質：

①胺類化合物具有鹼性，會和酸形成有機銨鹽 (organoammonium ion)。

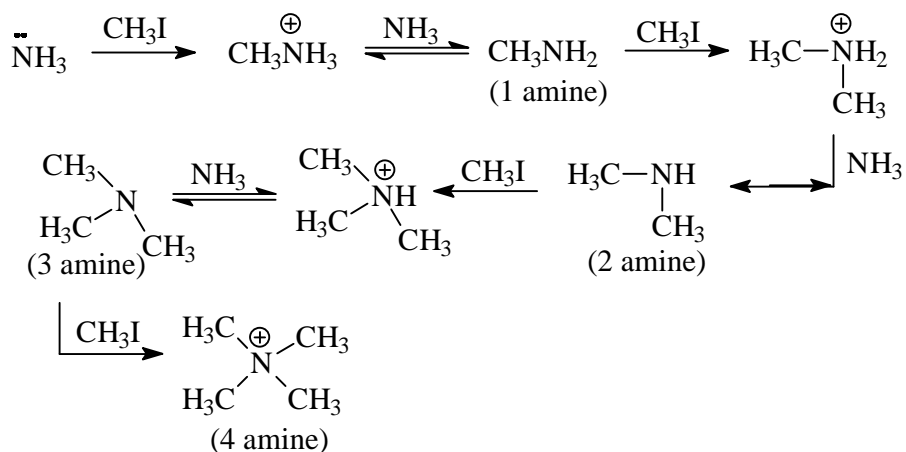
②為氨 (ammonia) 的有機取代產物，脂肪族胺 (alkyl amine) 鹼性大於氨，因為烷基為推電子基；芳香族胺 (aromatic amine) 鹼性小於氨，因為苯基易與氮上未鍵結電子對形成共振，使得氮原子上的電子對不容易提供出去。同理，所以醯胺類並非鹼性的，而是帶有微弱的酸性。



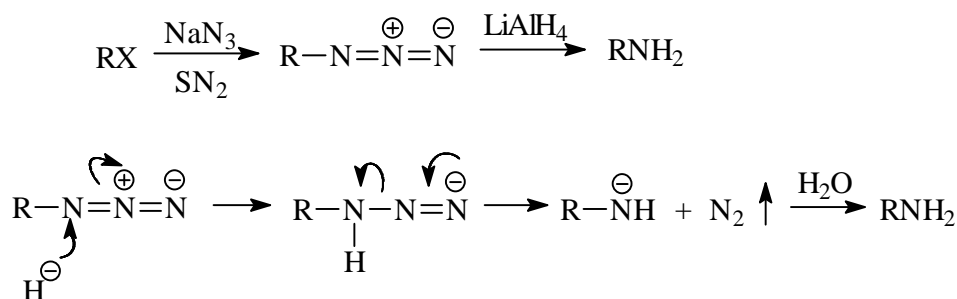
③低分子量的胺類具有魚腥味，低於 5 個碳以下的胺類可溶於水中，高分子量的胺類不溶於水，但可與酸進行酸鹼中和形成銨鹽而溶解在水中。

2、胺類的合成：

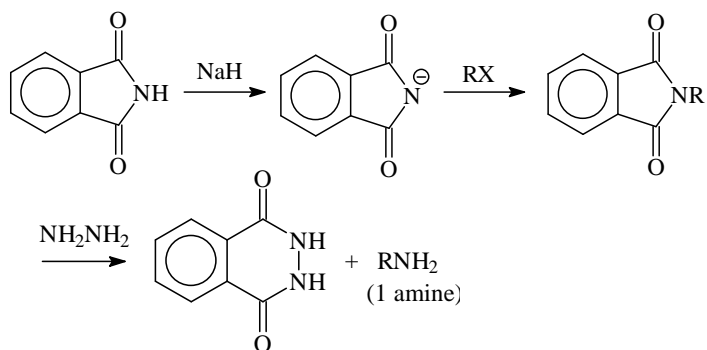
①早期合成胺類的方法，但並無法有效地控制而得到一級、二級或三級胺，最後往往得到四級銨鹽：



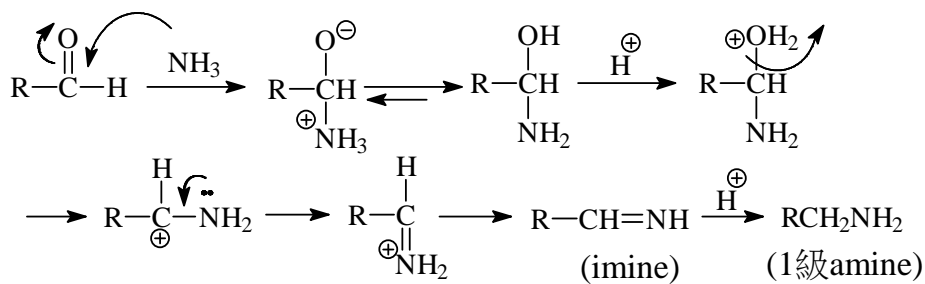
② 還原疊氮化合物

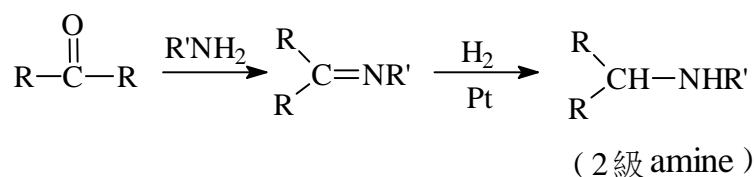


③ 加柏利合成法 (Gabriel Synthesis)

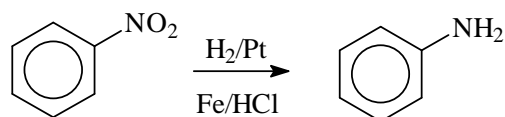


④ 還原胺化反應

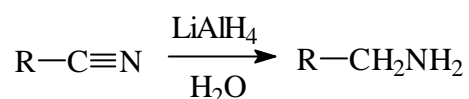




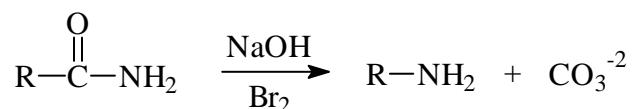
⑤ 還原硝基化合物



⑥ 還原醯胺類及腈類



⑦ 霍夫曼的重排反應



3、辛士柏試驗 (Hinsberg test)：用來鑑定一級、二級或三級胺

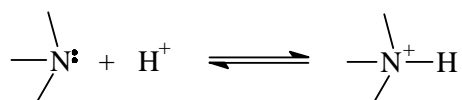
① 一級胺：與苯磺醯氯作用形成 N-取代苯磺醯胺，然後和過量的氫氧化鈉溶液發生酸鹼反應產生可溶於水的鈉鹽。

② 二級胺：與苯磺醯氯作用形成 N,N-取代苯磺醯胺。N,N-取代苯磺醯胺因為不具有酸性氫，故不溶解於氫氧化鈉溶液。

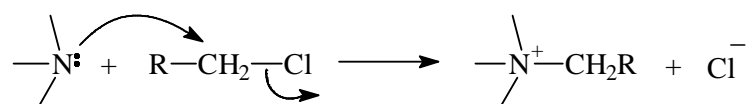
③ 三級胺：不與苯磺醯氯作用，故無任何變化發生（無放熱現象）。

4、胺類的反應：

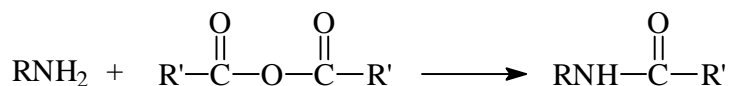
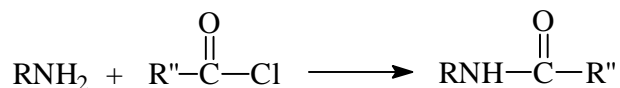
① 當鹼的角色，與質子或路易士酸結合



②作為親核性試劑與鹵烷類進行親核性取代反應



③利用胺與醯氯類或酸酐反應轉化成醯胺類



辛士柏試驗 (Hinsberg test) 實驗步驟：

取五支乾淨的試管，依序排列，由左而右分別各加入 3 滴胺類 (分別為已知一級、二級、三級胺、未知一、未知二)

↓

每支試管各加入 4 滴苯磺醯氯 (benzenesulfonyl chloride)

(以上試劑需在通風櫃內精準滴加)

↓

搖晃攪拌 → 若無放熱反應 → 三級胺

↓

若產生放熱反應，等待冷卻

↓

加入 1 毫升 10% 氫氧化鈉溶液

↓

搖晃攪拌 → 若苯磺醯胺不溶解 → 二級胺

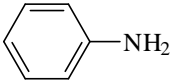
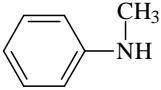
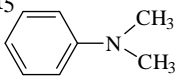
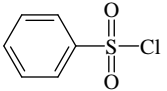
↓

若苯磺醯胺溶解 → 一級胺

↓

將結果記錄於 p. 7 表格中

藥品性質

<p>Aniline 苯胺 $C_6H_5NH_2$</p> 	<p>無色油狀可燃液體，比重 1.022，沸點 184~186°C。露在空氣中逐漸氧化褪色。有魚腥味，有毒！微溶於水，易溶於醇、醚中。溶液呈鹼性，與鹽酸及硫酸等作用形成鹽類。化學性質活潑易起氧化、重氮化、烷基化以及醯化等取代反應。為合成染料、藥物、樹脂及橡膠硫化促進劑等的中間體。</p>
<p>N-Methyl Aniline N-甲基苯胺 $CH_3NHC_6H_5$</p> 	<p>無色或微黃色液體。有毒！對肝臟有極大損害。暴露在空氣中逐漸氧化成棕色。比重 0.989，沸點 194~196°C，熔點 -57°C。略溶於水、溶於乙醇及乙醚。用於有機合成中作脫酸劑，也是製作染料、藥物等的原料。</p>
<p>N,N-Dimethyl Aniline N,N-二甲基苯胺 $(CH_3)_2NC_6H_5$</p> 	<p>油狀液體，有毒！對肝臟有極大損害。比重 0.956，沸點 192~194°C，熔點 2°C。不溶於水，易溶於乙醇、乙醚及氯仿中。溶液呈鹼性，與酸作用成鹽，用於有機合成中作脫酸劑。重要化工原料。用於染料、藥物工業中。</p>
<p>Benzenesulfonyl Chloride 苯磺醯氯 $C_6H_5ClO_2S$</p> 	<p>無色油狀易固化液體。比重 1.3842，沸點 251~252°C，熔點 14.5°C。遇冷水穩定。不溶於水，易溶於乙醇、乙醚中。化學性質活潑，能與氨、胺、醇反應分別生成苯磺醯胺、苯磺酸酯。用作分離一級、二級或三級胺的試劑，也是染料、醫藥工業重要的中間體。</p>

注意事項：

- 1、各種胺的試劑有魚腥臭味且有毒，需在通風櫃內小心取用。
- 2、為求實驗準確性，試管需仔細洗淨依序排列；試藥不可過量。
- 3、實驗完畢，廢液需倒入廢液回收桶。

胺類的判定

實驗報告

組別: _____ 組員簽名: _____

結果 (測試產生正反應標示“+”，若測試產生負反應標示“-”)

胺類	放熱與否?	溶於 NaOH _(aq) ?	結果
苯胺			1°- amine
N-甲基苯胺			2°- amine
N,N-二甲基苯胺			3°- amine
Unknown 1			
Unknown 2			

問題

- 1、實驗中，未知一的分子式為 C₅H₁₁N，¹H-NMR 光譜如下圖，根據實驗結果，請畫出未知一的結構式，並說明。

