PAUL KOGERMAN

ORGAANILINE KEEMIA

II

RK „TEADUSLIK KIRJANDUS“

PAUL KOGERMAN
TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI PROFESSOR

Kat. nr. 2884
T. Ü. Keemia-inst
raamatukogu.
35 48

ORGAANILINE KEEMIA
II

RK „TEADUSLIK KIRJANDUS“
TARTU, 1947

2
Tartu Riikliku Ülikooli
Raamatukogu
98010

TEINE OSA

TSÜKLILISED ÜHENDID

A. Alitsüklilised ühendid.

I peatükk.

Polümetüleenid ja nende derivaadid.

Alifaatsete ehk lahtise ahelaga ühendite reaktsioonide tulemuseks on sageli ahelat moodustavate aatomite sulgumine uueks molekulaarseks konfiguratsiooniks — r i n g - ehk t s ü k l i l i s e k s ü h e n d i k s. Nii toimus see tsüklisatsioon, nagu nägime esimeses osas, γ-oksühapete laktonisatsiooni puhul, aldehüüdide polümeriseerimisel, kahealuseliste hapete anhüdriidide moodustamise juhul, tsüanuurhappe tekkimise protsessis jne. Paljudel juhtudel on sellised ringid suhteliselt labiilsed ja isegi nõrkade reaktiivide toimel avaneb ring uuesti lahtiseks ahelaks.

Ringide moodustamisest võivad osa võtta kas üksinda süsinikuaatomid või peale nende veel teiste elementide aatomid: esimesel juhul tekivad k a r b o t s ü k l i l i s e d ehk h o m o t s ü k l i l i s e d ü h e n d i d, teisel juhul aga h e t e r o t s ü k l i l i s e d ü h e n d i d (vt. I osa, VII peatükk). Suur osa karbotsüklilisi ühendeid sisaldab molekuli „ehitusühikuna" b e n s o o l i t u u m a; neid ühendeid võime vaadelda bensooli derivaatidena ja neid kutsutakse ajaloolise nimega „a r o m a a t s e t e k s ü h e n d i t e k s".

Orgaanilise keemia arengu algul nimetati aromaatseks iga meeldiva lõhnaga ehk „aroomiga" ühendit, mida saadi vaikudest, palsamitest jne. Praegusel ajal ühtib aromaatse ühendi mõiste bensoolirea ühendi mõistega.

Tsükliline süsivesinik — bensool, C_6H_6 — erineb mõnede reaktsioonide suhtes alifaatseist süsivesinikest, mille tõttu käsitletakse aromaatseid süsivesinikke ja nende derivaate orgaanilises keemias eraldi osana. Paljude bensooli derivaatide puhul kulgevad aga reaktsioonid täiesti analoogiliselt

alifaatsete süsivesinike derivaatide reaktsioonidele, nagu seda on tõendanud Angeli ja teised uurijad. Asenduse teel saame bensoolist ja tema homoloogidest tuletada alkohole, happeid, estreid ja teisi derivaate, kusjuures jäävad funktsionaalse rühma reaktsioonid enamikul juhtudel samadeks kui alifaatsete ühendite puhul. Erilist käsitlust nõuavad seetõttu vaid need juhud, kus aromaatne süsivesiniku radikaal ehk lühidalt arüülradikaal tunduvalt moonutab funktsionaalse rühma tüüpilisi reaktsioone.

Eriosa karbotsüklilistest ühenditest moodustavad tsükloparafiinid ja tsüklo-olefiinid, mis meenutavad struktuurselt küll bensoolirea ühendeid, kuid reaktsioonide üldiseloomult seisavad väga lähedal alifaatsetele ühenditele, mille tõttu neid nimetatakse ka alitsüklilisteks ühenditeks (lühend sõnast „alifaatne" + tsükliline).

Tsüklilisi ühendeid võime seega jagada kolme suurde rühma:

A) alitsüklilised ühendid,

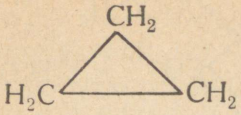
B) bensoolirea ühendid ja

C) heterotsüklilised ühendid.

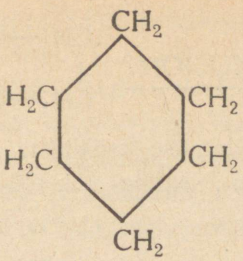
Polümetüleenid ja nende derivaadid.

Süsinikuaatomite arv ringis võib olla võrdlemisi suur: senini sünteetiliselt valmistatud tsükloparafiinide puhul kuni 30 C-aatomit; enam tuntud on aga lihtsamad ringühendid, kus tsüklit moodustavate süsinikuaatomite arv ulatub kolmest kaheksani.

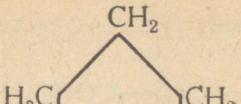
Genfi nomenklatuuri järgi nimetatakse küllastatud tsüklilisi süsivesinikke tsükloparafiinideks ehk tsüklaanideks, kusjuures vastava parafiini nimetus liidetakse prefiksiga tsüklo-, nagu tsüklopropaan, C_3H_6, tsüklobutaan, C_4H_8, jne. Tavaliselt nimetatakse aga tsükloparafiine molekulis sisalduvate metüleenrühmade arvu järgi, näiteks trimetüleen, C_3H_6 (tsüklopropaan), tetrametüleen, C_4H_8 (tsüklobutaan), jne. Analoogiliselt on tuletatud küllastumata tsükliliste süsivesinike — tsüklo-olefiinide nimetused vastavate olefiinide nimetustest, nagu tsüklopenteen, C_5H_8. Tsükloheksaani võib saada bensooli hüdreerides ja bensoolirea ühendite seisukohalt võib tsükloheksaani ning selle derivaate nimetada ka hüdroaromaatseteks ühenditeks. Tsüklopentaani, C_5H_{10}, ja tsükloheksaani, C_6H_{12}, leidub Kaukasuse ja Galiitsia maaõlis ehk naftas, mille tõttu nimetas Markovnikov tsükloparafiine veel nafteenideks.



(trimetüleen
e. tsüklopropaan)



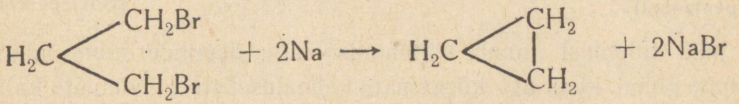
(tsükloheksaan
e. heksahüdrobensool)



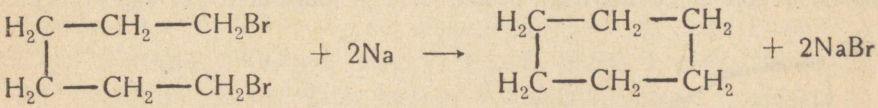
(tsüklopenteen)

Tähtsamad tsükloparafiinide valmistamise viisid on järgmised.

1. Wurtz-Frankland'i parafiinide sünteesi rakendamise abil parafiinide dihalogeenderivaatidest, milledes ei asetse halogeeniaatomid naabruses olevate (vitsinaalsete) süsinikuaatomite küljes:



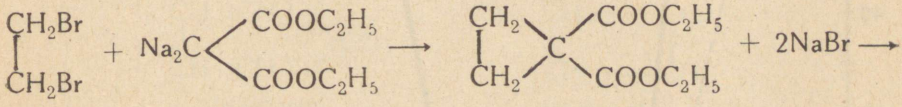
(tsüklopropaan)

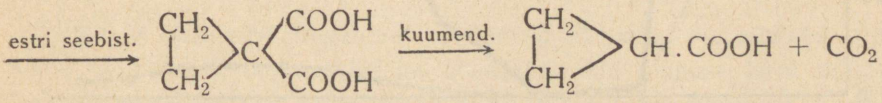


(tsükloheksaan)

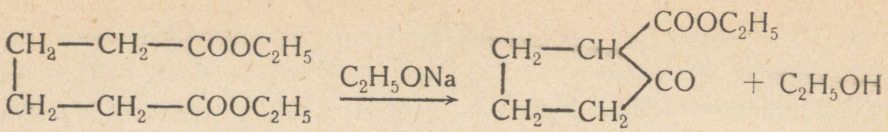
Selle meetodi abil sünteesis Freund 1,3-dibroompropaanist trimetüleeni. Naatriumi asemel võib kasutada ka tsinki (Gustavson).

2. Ülalnimetatud dihalogeenidest saadakse maloonestri naatriumderivaatide kaudu tsüklilisi karboonhappeid:

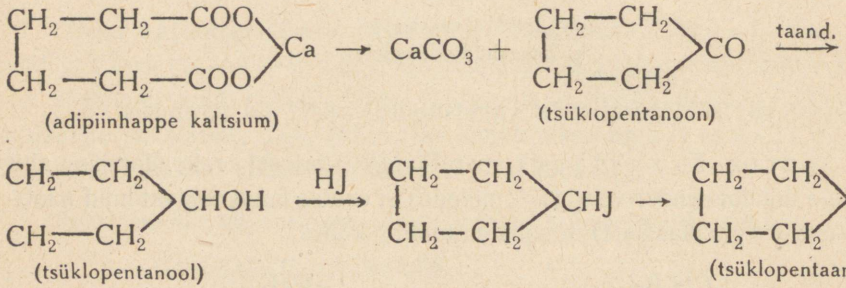




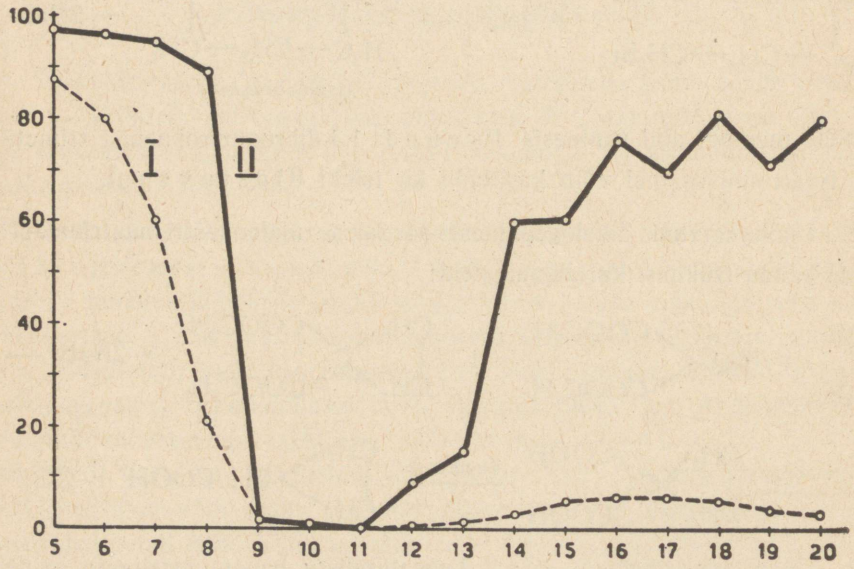
3. Naatriumalkoholaadi toimel kahealuseliste hapete estritesse esineb sageli intramolekulaarne kondensatsioon (Claisen'i estrikondensatsioon), mille tagajärjel tekivad tsüklilised ketoonid või ketohapped:



4. Väga laialdaselt tarvitatakse tsükliliste ketoonide valmistamiseks kahealuseliste hapete kaltsiumi-, seatina- ehk plii- ja tooriumisoolade destilleerimist:



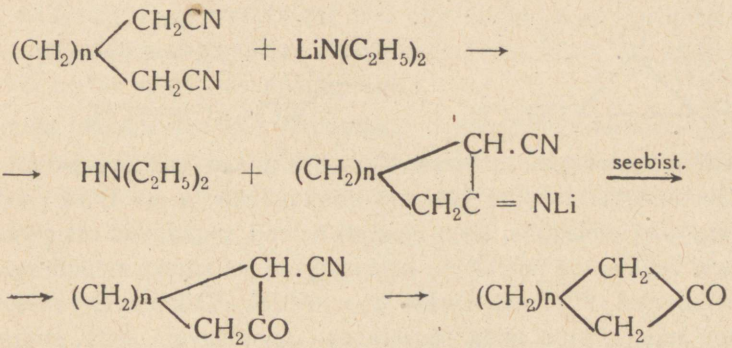
Eriti häid tulemusi annab kaltsiumisoolade destilleerimine adipiin- ja pimeliinhappe puhul, kuna aga kõrgemate kahealuseliste rasvhapete kaltsiumisoolade destilleerimisel, näiteks sebatsiinhappe, $HOOC(CH_2)_8COOH$, puhul, saagised järsult langevad, nagu näitab kõver I joonisel 1. Kui aga kaltsiumi-



Joon. 1. Tsükliliste ketoonide saagiste kõverad: I — Ruzicka meetodi järgi, II — Ziegler'i meetodi järgi. Arvud abstsissil tähendavad C-aatomite arvu molekulis, arvud ordinaadil — ketoonide saagist protsentides.

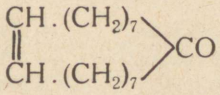
soolade asemel kasutada tooriumi- või ütriumisoolasid ja destilleerimist toimetada vaakuumis, siis võib tsüklilisi ketoone saada ka kõrgematest kahealuselistest hapetest, olgugi et saagised ei ületa 10% (Ruzicka).

Avarate ringidega tsüklilisi ketoone võib heade tulemustega valmistada kahealuseliste hapete nitriilidest sekundaarsete amiinide Li- ja Na-ühendite toimel (Ziegler). Oluline selle meetodi edukaks teostamiseks on töötamine väga lahjendatud lahustes, et vältida polümerisatsiooni.

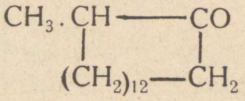


Kõver II joonisel 1 kujutab tsükliliste ketoonide saagiseid, mis on valmistatud Ziegler'i meetodi järgi. Ruzicka meetodi rakendamisel tekivad tsükliliste ketoonide kõrval veel diketoonid. Kõverate käigust selgub, et tsükliliste ketoonide tekkimine langeb järsult, alates kaheksaliikmelistest ringidest, ja tõuseb uuesti, alates kaheteistkümneliikmelistest ringidest.

Looduses esinevad peamiselt viit ja kuut süsinikuaatomit sisaldavad ringid, avarate ringidega leidub aga ka ketoone, nagu tsibetoon, 17-liikmeline küllastumata tsükliline ketoon, ja muskoon, mis sisaldab 15 C-aatomit ringis (Ruzicka). Need mõlemad ketoonid on muskuslõhnalised ained: tsibetoon esineb tsiibetkassi ehk kärpkassi näärmeis, ent muskoon on muskushirve (*Moschus*) muskusnäärme sekreedi lõhna-aine:

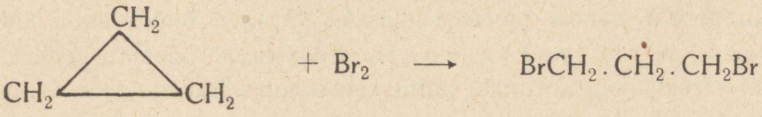


(tsibetoon)



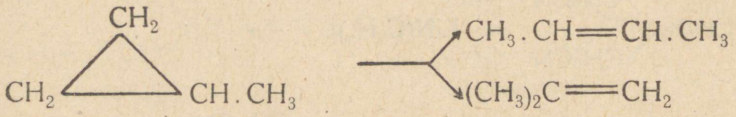
(muskoon)

Kolme ja nelja süsinikuaatomit sisaldavad ringid ei ole püsivad, vaid moonduvad kergesti lahtise ahelaga ühendeiks; kui valguse käes toimida broomiga trimetüleenisse, avaneb ring ja tekib 1,3-dibroompropaan:



Ringi avarusest sõltub ka katalüütilise hüdreerimise kulgemine (Pt-katalüst): tsüklopropaan moondub propaaniks juba 50—70°, tsüklobutaani ring avaneb 180° ja tsüklopentaani moondumine pentaaniks toimub alles 350° kuumuses (Zelinski, Willstätter).

Kui tsüklopropaan- või tsüklobutaanderivaate juhtida üle kuuma alumiiniumoksüüdi, isomeriseeruvad nad sageli olefiinideks (Ipatjev, Dojarenko):



Baeyer'i pingeteooria. „Kitsaste" ringide (nagu tsüklopropaani) labiilsust ja küllastumata ühendite liitumisvõimet püüdis A. v. Baeyer seletada „pingete" abil molekulis. Nagu eespool öeldud, suunduvad süsinikuaatomi valentstungid regulaarse nelitahuka keskpunktist nelitahuka tippudesse, moodustades omavahel võrdseid nurki, $\alpha = 109^{0}28'$. Välistungide mõjul võib seda suunda muuta, kuid mida suurem on deviatsioon, seda suurem on valentstungi vastupanu välisele mõjule, seda suuremaks osutub molekulis „pinge". Pinge suurust määras Baeyer hälbe- ehk kõrvalekalde-nurga suuruse abil: mida suurem on see nurk (α), seda labiilsem on ring. Nurga numbrilist väärtust võib arvutada üldvalemi abil:

$$\alpha = \frac{1}{2}\left[109^{0}28' - \frac{2(n-2)}{n} \cdot 90^{0}\right],$$

kus n tähendab süsinikuaatomite arvu ringis; et kaksiksidet võib vaadelda kaheliikmelise ringina, siis kuulub ka kaksikside „ringide" hulka. Alljärgnevas tabelis on toodud andmed hälbenurga suuruse kohta:

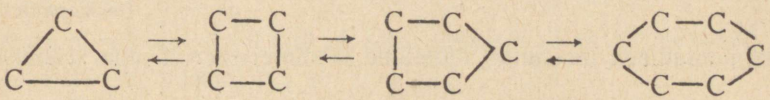
Ühend	α	Ühend	α
Etüleen	$+ 54^{0}44'$	Tsüklopentaan	$+ 0^{0}44'$
Tsüklopropaan	$24^{0}44'$	Tsükloheksaan	$- 5^{0}16'$
Tsüklobutaan	$9^{0}44'$	Tsükloheptaan	$- 9^{0}33'$

Küllastumata ja pingega ringühendid on energiarikkamad kui küllastatud ja pingevabad tsüklilised ühendid: lahtise ahelaga küllastatud ühendite puhul on ühe CH_2-rühma põlemissoojus keskmiselt 156—158 kcal, tsüklopropaanis aga 166, tsüklopentaanis 159, mis on väga lähedane alifaatsete ühendite CH_2-rühma põlemissoojusele. Pinged molekulis avalduvad ka molekulaarrefraktsioonis. Küllastatud ühendite puhul võib molekulaarrefraktsiooni arvutada aditiivselt aatomrefraktsioonide summana,

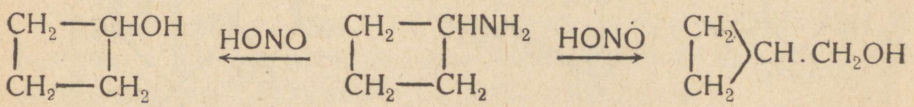
kuna aga küllastumata ja pingega ringsüsteemide puhul esineb kõrvalekalle. Vahet aatomrefraktsioonide summa ja eksperimentaalsete andmete vahel nimetatakse *inkremendiks* (mida tähistatakse märgiga $\overline{\overline{|}}$). Kaksiksidemega ühendite inkremendi numbriline suurus on 1,73—1,9, kolmeliikmelisel ringil — 0,7, neljaliikmelisel — 0,48 ja viieliikmelisel — peaaegu 0.

Baeyer'i pingeteooria kehtib ringühendite jaoks eeldusel, et kõik süsinikuaatomid asetsevad *ühel tasapinnal*. *Mohr'i* ja *Sachse* arvutused aga näitavad, et avarad ringid, mis sisaldavad enam kui kuus süsinikuaatomit ringis, võivad esineda ka pingevabadena, juhul, kui kõik süsinikuaatomid ei asetse samal tasapinnal.

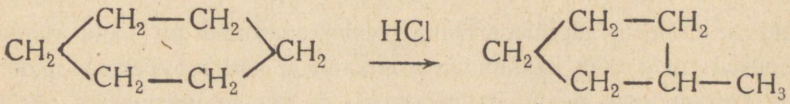
Ringide koondamine ja avardamine. Soojuse ja reaktiivide toimel esineb ringsüsteemides rida muutusi, mida ei saa ennustada pingeteooria põhjal. Katsed näitavad, et on võimalik üle minna ühest ringsüsteemist teise:



Tsüklobutüülamiin moondub salpeetrishappe toimel vaid osalt tsüklobutanooliks; kaassaadusena tekib ka tsüklopropüülkarbinool ringsüsteemi koondumise tagajärjel:

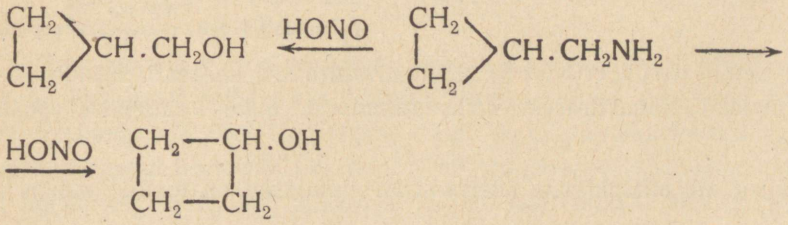


Kui tsükloheksaani soojendada veevaba $AlCl_3$-ga, tekib ringi koondumise tulemusena metüültsüklopentaan:



(metüültsüklopentaan)

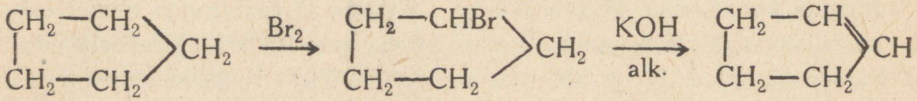
Paljudel juhtudel esineb ka ringi avardumine; näiteks tsüklopropüülmetüülamiin moondub HNO_2 toimel osalt tsüklopropüülkarbinooliks, osalt aga tsüklobutanooliks (*Demjanov*):



Rohkearvuliste katsete tulemusena jõudis Demjanov otsusele, et külgahelas asetsevate NH_2- ja OH-rühma puhul toimub sageli ringi koondumine, kuna külgahelas asetsevate CH_2NH_2 või CH_2OH puhul esineb sageli vastuoksa — ringi avardumine.

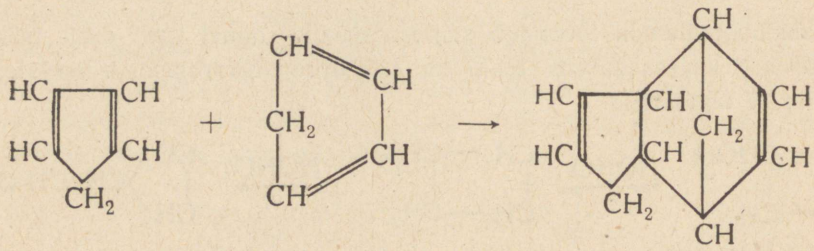
Tsüklo-olefiinidest on kõige enam tuntud tsüklopenteen, tsükloheksseen, tsüklopentadieen ja tsükloheksadieen, kuna kolmekordne side võib esineda vaid õige avarates ringides (F a v o r s k i).

Tsüklo-olefiinid sarnanevad reaktsioonides olefiinidega ja nende valmistamiseks võib rakendada ka analoogilisi meetodeid:



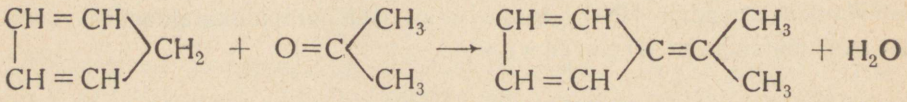
(tsüklopenteen)

Tsüklopentadieen meenutab diolefiine ja dimeriseerub juba seismisel:



Kui $SnCl_4$-ga toimida tsüklopentadieenisse kloroformilahuses, polümeriseerub tsükliline dieen kummisarnaseks aineks.

Tsüklopentadieeni metüleenrühma vesinikuaatomid on väga reageerimisvõimelised: neid võib kaaliumiga asendada ja nad reageerivad aldehüüdide ning ketoonidega, moodustades oranž- ja punase värvusega süsivesinikke — f u l v e e n e:



(dimetüülfulveen; oranž-värvusega õli)

Fulveenid oksüdeeruvad ja polümeriseeruvad kergesti. Nende värvus sõltub molekuli omapärasest küllastamatusest, mille vaatlemisel peatume hiljemini.

Tähtsamate alitsükliliste süsivesinike omadused on toodud tabelis I.

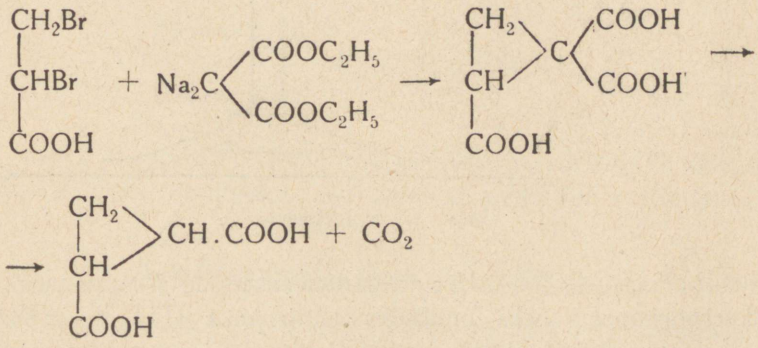
Tabel I.

Ühend	Valem	S.-t. °C	K.-t. °C	Erikaal 20°
Tsüklopropaan . . .	C_3H_6	— 126,6	— 34,4	0,720 (— 79°)
Tsüklobutaan	C_4H_8	— 50	+ 13	0,703 (0°)
Tsüklopentaan . . .	C_5H_{10}	— 93,3	49,5	0,754
Tsükloheksaan . . .	C_6H_{12}	+ 6,5	81,4	0,779
Tsükloheptaan . . .	C_7H_{14}	— 12	118,1	0,811
Tsüklodekaan	$C_{10}H_{20}$	+ 10	201	0,858
Tsüklopenteen . . .	C_5H_8	—	43,6	0,776
Tsükloheksen . . .	C_6H_{10}	— 103,7	83	0,810
Tsüklopentadieen . .	C_5H_6	—	42,5	0,805
Tsükloheksadieen-1,3	C_6H_8	— 98	80,5	0,842
Tsüklo-oktatetraeen . .	C_8H_8	—	36,3/14 mm	0,923

Nagu alifaatsed süsivesinikud, nii moodustavad ka alitsüklilised alkohole, estreid, ketoone, happeid jne.

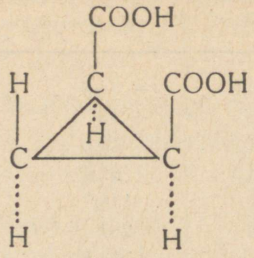
Lihtsamatest alitsüklilistest hapetest väärivad tähelepanu tsüklopropaan-1,2-dikarboonhapped, metüültsüklopentaankarboonhape, kamperhapped ja tšoolmuugrahape.

Tsüklopropaan-1,2-dikarboonhappeid saadakse sünteetiliselt α, β-dibroompropioonhappe kondenseerimisel dinaatriummaloonestriga tekkivast tsüklopropaan-1,1,2-trikarboonhappest:

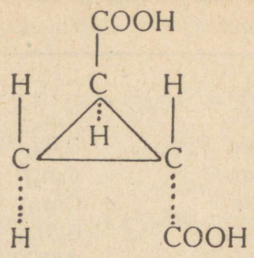


Tsüklopropaani kaksis-asendusproduktid esinevad kahel stereoisomeersel kujul, vastavalt sellele, kas mõlemad substituendid asetsevad ühel pool tsükli-tasapinda või üks ühel, teine teisel pool; 1,2-dikarboonhappe puhul tuntakse mõlemat isomeeri: üks sulab 139° temperatuuril ja moodustab hõlpsasti anhüdriidi, tähendab, mõlemad karboksüülrühmad peavad asetsema

naabruses, kuna teine isomeer sulab 175° temperatuuril ega moodusta anhüdriidi:

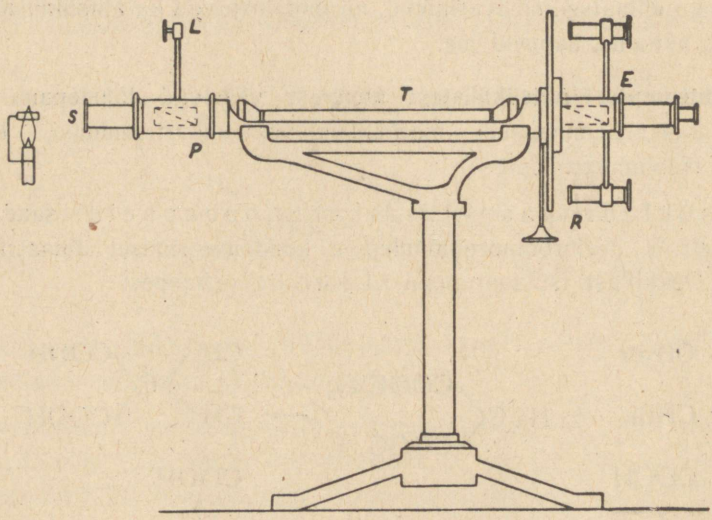


(cis-kujund)



(trans-kujund)

Madalama sulamistäpiga isomeer osutub cis-kujundiks, kõrgema sulamistäpiga aga trans-kujundiks. Trans-happe molekul on ehituselt ebasümmeetriline ja seega võib ennustada kahe optiliselt tegeva isomeeri olemasolu.



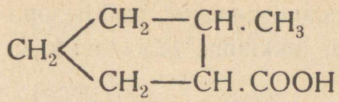
Joon. 2. Polarimeeter*).

Tegelikult õnnestuski B u c h n e r'il deratsemiseerida *dl*-trans-tsüklopropaan-1,2-dikarboonhapet kaheks optiliseks antipoodiks ($[\alpha]_D = \pm 84{,}8^0$). See hape ei sisalda ühtegi asümmeetrilist C-aatomit, vaid optiline aktiivsus on põhjustatud molekuli asümmeetriast.

M e t ü ü l t s ü k l o p e n t a a n m o n o k a r b o o n h a p e t leidub koos teiste nn. „nafteenhapetega" Bakuu maaõlis (M a r k o v n i k o v); ta keeb

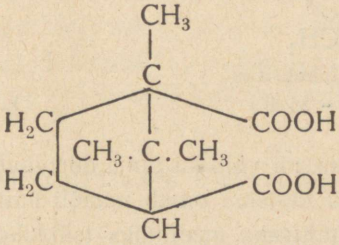
*) Vrd. I, lk. 150.

213—214° temperatuuril. Nafteenhappeid, üldvalemiga $C_nH_{2n-2}O_2$, kasutatakse seepide keetmiseks.



(metüültsüklopentaan-monokarboonhape)

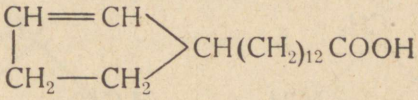
Kamperhape tekib kampri hapendamisel salpeeterhappega. Kamperhappe molekulis leiduvad kaks ebasümmeetrilist C-aatomit, seetõttu esineb ta nelja stereoisomeerina:



(*dl*-kamperhape)

Cis-kujundile vastavad *d*- ja *l*-kamperhapped, mis sulavad 187° temperatuuril, kuna trans-kujundist tuletatud *d*- ja *l*-isokamperhapped omavad käesoleval juhul madalama sulamistäpi, nimelt 171°.

Küllastumata tšoolmuugrahape esindab tsüklopenteen-derivaate:



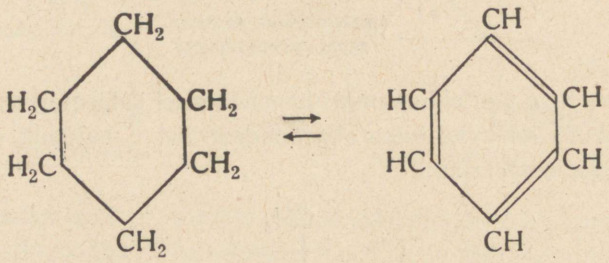
Seda hapet, s.-t-ga 68°, leidub rohkesti tšoolmuugraõlis *), samuti ka *Hydnocarpus*'e liikide seemnetes. Tarvitatakse pidalitõve ravimiseks.

Tsükloheksaan ja tema derivaadid.

Tsükloheksaani ehk heksahüdrobensooli saadakse bensooli hüdrogeenimisel äädikhappelahuses vesiniku ja Pt-katalüstiga harilikul temperatuuril (Willstätter) või toimetades bensooli aurude ja vesiniku segu hüdrogeenimist Ni-katalüsti abil 180—250° temperatuuril (Sabatier

*) Tšoolmuugra-, chaulmoogra- ehk günokardiaõli (*Gynocardia odorata* järgi) võib nimetada ka taimerasvaks; tema s.-t. on 22—23°.

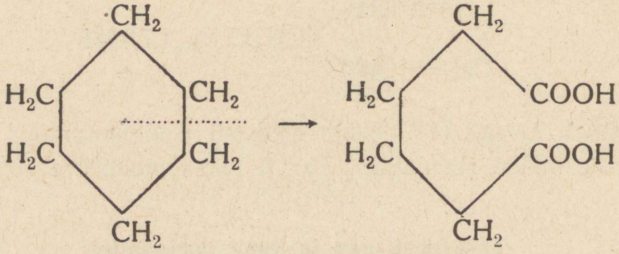
ja Sanderens). Pd-katalüsti abil võib bensooli hüdreerida vesinikuga 100—110° temperatuuril, aga kõrgemas kuumuses, 300° puhul, toimub sama katalüsti manulusel vastandsuunaline reaktsioon — tsükloheksaani dehüdrogenisatsioon ja bensooli tekkimine (Zelinski):



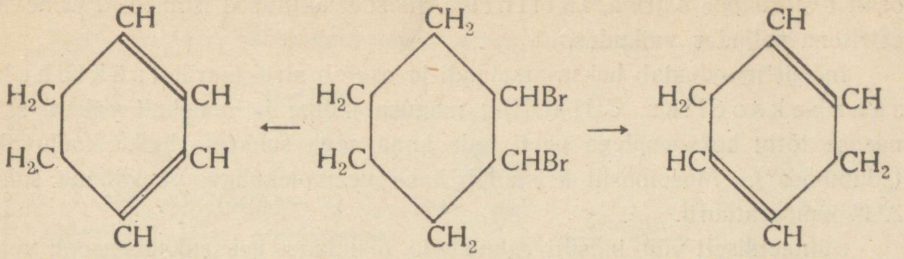
(tsükloheksaan k.-t = 81,4°) (bensool k.-t. = 80,1°)

Nagu tsükloheksaani, nii võib ka tema derivaate moondada aromaatseiks ühendeiks. Tööstuslikku tähtsust omab maaõli nafteenide „aromatisatsioon". Dehüdrogeenimine on tähtsaks meetodiks tsükloheksaani derivaatide struktuuri määramisel, sest bensooli derivaate on hõlpus määrata karboonhapetena. Peale katalüütilise dehüdrogeenimise protsessi toimetatakse laboratooriumides dehüdrogeenimist veel kuumendamisel seleeniga (Diels).

Tsükloheksaani võib valmistada ka ülalmainitud üldmeetodite abil. Kui tsükloheksaani hapendada HNO_3-ga või $KMnO_4$-ga, avaneb ring ja tekib adipiinhape:



Valguse käes toimib broom tsükloheksaanisse substitueerivalt: tekib tsüklohekssüülbromiid, $C_6H_{11}Br$, k.-t-ga 165,5°, millest analoogiliselt alifaatsetele alküülhaliididele lõhmab KOH-alkohol-lahus HBr-i ja moodustub tsüklohekseen ehk tetrahüdrobensool, C_6H_{10}; dibroomtsükloheksaanist tekib kinoliini toimel kahe tsükloheksadieeni ehk dihüdrobensooli segu:

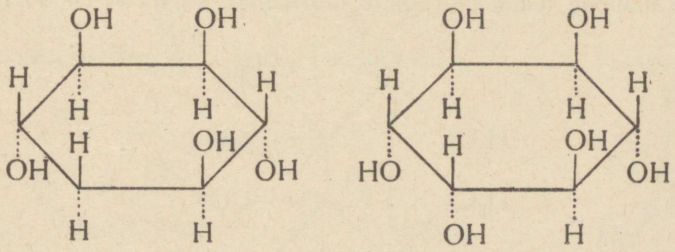


(tsükloheksadieen-1,3) (tsükloheksadieen-1,4)

Esimene isomeer (tsükloheksadieen-1,3) laostub hapendamisel meri-vaik- ja oblikhappeks, kuna teine annab maloonhappe. Tsükloheksaani küllastumata derivaadid, välja arvatud bensool ja tema homoloogid, sarnanevad reaktsioonide suhtes alifaatsete olefiinidega, samuti meenutavad hüdroksü-, amiin- ja teised derivaadid reaktsioonides vastavaid alifaatseid ühendeid.

Mõned tsükloheksaani derivaadid esinevad looduses; siinkohal käsitleme vaid tähtsamaid.

K v e r t s i i t i, $C_6H_{12}O_5$, leidub tammetõrudes („tõrusuhkur"); ehituselt osutub ta t s ü k l o h e k s a a n p e n t o o l i k s; tema suhet aromaatsete ühenditega selgitab vaakuumis destilleerimine ja taandamine HJ-ga: vaakuumis soojendamisel tekivad hüdrokinoon, kinoon ja pürogallool, taandamisel HJ-ga aga bensool, fenool, kinoon, pürogallool ja lõppeks heksaan. Äädikhappega moodustab ta penta-atsetaadi; järelikult sisaldab tema molekul viis alkohoolset hüdroksüüli. Kvertsiit on optiliselt aktiivne ja paremale pöörav, tal on magus maik, sulab 234° temperatuuril.



(*d*-kvertsiit) (aktiivne inosiit)

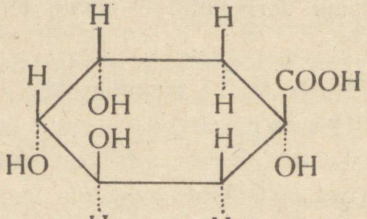
I n o s i i t, $C_6H_{12}O_6$, esineb neljal stereoisomeersel kujul, milledest kaks on optiliselt aktiivsed ja kaks inaktiivsed. Inaktiivne, m e s o i n o s i i t, on looduses laialt levinud: teda leidub paljudes inimese ja loomade organites, nagu maksas, neerudes, lihastes ja peaajus; taimedes esineb ta osalt vabana,

osalt fosforhappe estrina, fütiinina. Inosiidi aktiivsed isomeerid esinevad estritena paljudes vaikudes.

Inosiit moodustab heksa-atsetaadi ja osutub struktuurilt tsükloheksaanheksooliks, $C_6H_6(OH)_6$; magusa maigu ja molekuli valemi sarnasuse tõttu heksoosidega peeti teda kaua aega suhkrute hulka kuuluvaks („damboos"). Mesoinosiit kristallub kahe veemolekuliga, veevabana sulab 224° temperatuuril.

Sünteetiliselt võib inosiiti valmistada, taandades heksaoksübensooli vesinikuga Pt-katalüsti manulusel (Wieland). Inosiidi optilise aktiivsuse põhjusele juhtisime tähelepanu juba varemalt.

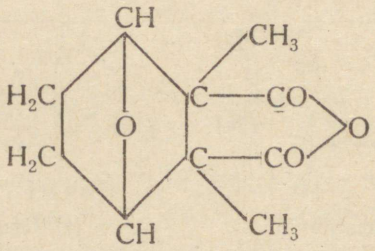
Tsükloheksaanirea happeist on kõige tähtsamad kiinahape (Chinasäure), mis on looduses laialt levinud; rohkemal määral leidub teda kiinakoores, vähemal määral mustikais, peedilehtedes, kohviubades jm. Struktuuri uurimiste tulemusena võib kiinahapet vaadelda tetraoksütsükloheksaankarboonhappena:



(kiinahappe stereovalem*)

Kiinahappe kristallid sulavad 163° temperatuuril.

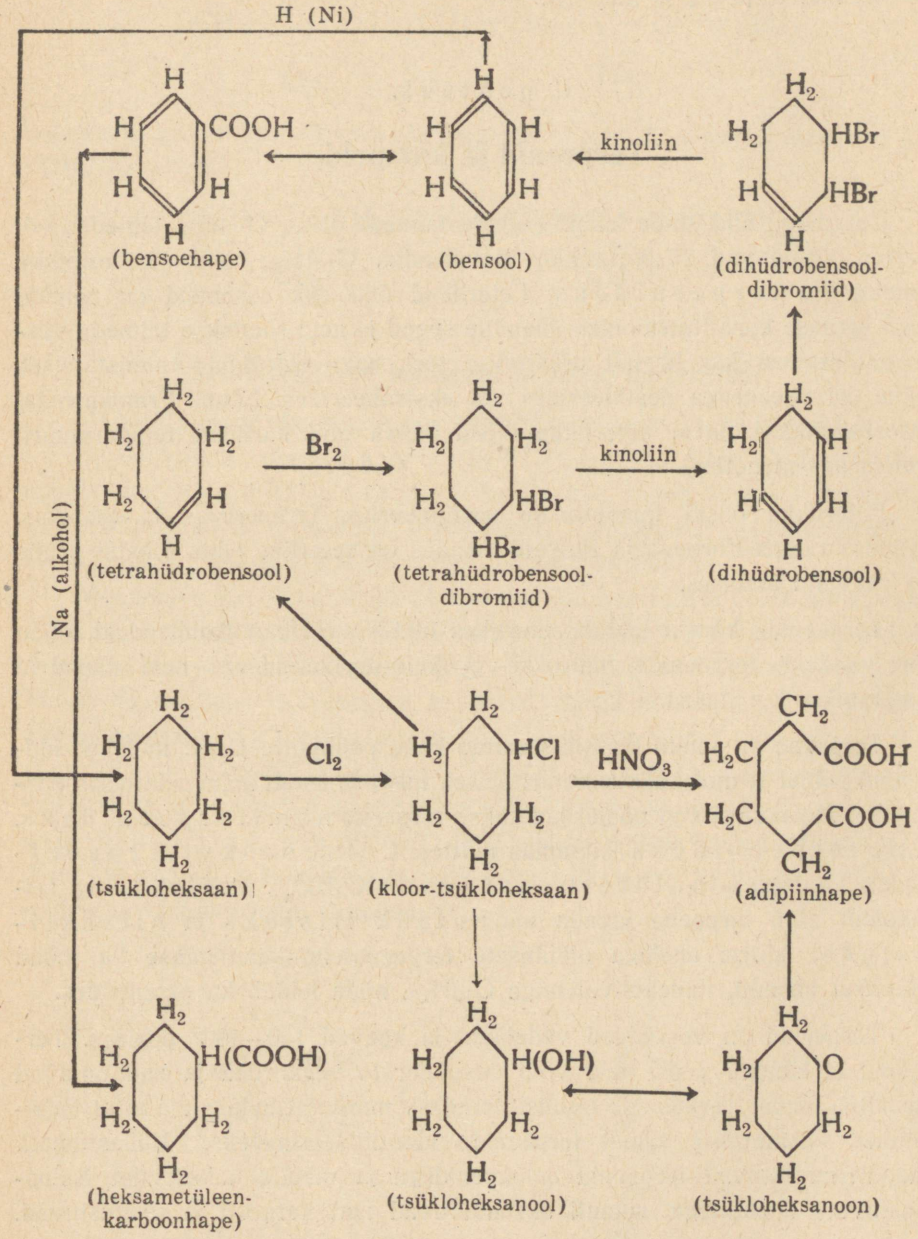
Tsükloheksaandikarboonhappe anhüdriidina võib vaadelda „hispaania kärbse" ja mõnede teiste mardikate mürkainet, kantaridiini:



*) Skemaatilistes stereovalemites on lihtsustamise mõttes ära jäetud tsükloheksaanringi C-aatomid. Vesinikuaatomite, hüdroksüül- ja teiste rühmade asendid ringi tasapinna suhtes märgitakse joonega ja punktiiriga: sama märgiga aatomid või rühmad asetsevad ka ühel poolel.

Tabel II.

Tsükloheksaan ja tema derivaadid.



Märkus: Lihtsustamise mõttes on kuusnurga tippudest ära jäetud C-aatomid.

See ühend sulab 212° kuumuses; tekitab mürgina kohalikke põletikke. Tsükloheksaani derivaatidest käsitleme eripeatükina looduses laialdaselt levinud terpeene ja kamprit.

II peatükk.

Terpeenid ja kamprid.

Eeterlikud õlid, mida leidub paljude taimede õites, viljades, lehtedes või juurtes, sisaldavad süsivesinikke üldvalemiga $C_{10}H_{16}$; neid süsivesinikke nimetatakse terpeenideks. Eeterlikud õlid ehk essentsid on paljude väga sarnase konstitutsiooniga ühendite segud ja neid saadakse taimede vastavaist osadest kas lihtsalt pressimise teel, nagu sidruniõli valmistamisel, taime osi veeauruga destilleerides või ekstraheerides. Lõuna-Prantsusmaal absorbeeritakse õitest eeterlikke õlisid rasva abil harilikul temperatuuril (*enfleurage*-menetlus).

Eeterlikke õlisid tarvitatakse parfümeerias, farmaatsias ja tehnikas. Paljudes Lõuna-Euroopa ja Balkani maades on eeterlike õlide tööstus tähtis ala rahvamajanduses.

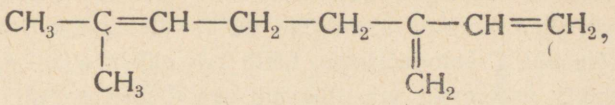
Terpeenide kõrval leidub eeterlikes õlides veel hapnikuühendeid, mida võib vaadelda terpeenide hüdroksü- ja keto-derivaatidena; neid ühendeid nimetatakse kampriteks.

Terpeene on senini klassifitseeritud kahe põhimõtte järgi: molekuli-üldvalemi põhjal ja molekulistruktuuri alusel, mis põhjustab nomenklatuuris ebaühtluse. Molekulivalemi põhjal jagatakse terpeene hemiterpeenideks, C_5H_8, terpeenideks kitsamas mõttes, $C_{10}H_{16}$, seskviterpeenideks, $C_{15}H_{24}$, ja polüterpeenideks, $(C_5H_8)_n$. Molekuliehituse seisukohalt võib terpeene jagada monotsüklilisteks ja bitsüklilisteks; lahtise ahelaga olefiinsete terpeenidena käsitletakse ka mõnd alifaatset ühendit, molekulivalemiga $C_{10}H_{16}$, mida leidub ka essentsides.

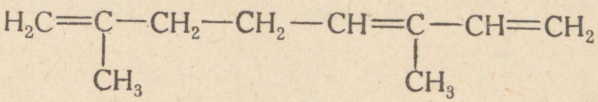
Terpeenid on vesiselged vedelikud ja keevad 150—180° piirides. Terpeenid ei lahustu vees, neid võib destilleerida veeauruga ja nad omavad meeldiva lõhna. Terpeenide optilisi omadusi, murdumisindeksit ja rotatsioonivõimet, kasutatakse sageli terpeenide identifitseerimiseks. Küllastumata ühenditena liituvad terpeenid halogeenidega ja muude kaksiksidet iseloomustavate ühenditega, samuti oksüdeeruvad nad kergesti ja vaigustuvad.

Kamprid on tahked kehad.

Terpeenide sarnastest alifaatsetest trieenidest mainime humalaessentsis leiduvat mürtseeni ja basiilikumi- (*Ocimum basilicum*) õlis esinevat otsimeeni. Mürtseen on 2-metüül-6-metüleenoktadieen-2,7; keeb 171° temperatuuril:



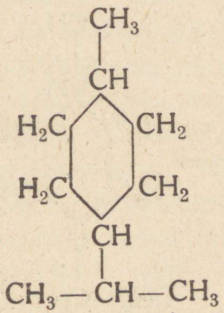
otsimeen on geomeetriliste isomeeride segu, mis omavad 2,6-dimetüül-oktatrieen-1,5,7 struktuuri:



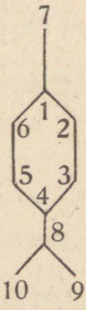
Monotsüklilised terpeenid ja nende derivaadid.

Monotsükliliste terpeenide põhiühendiks on 1-metüül-4-isopropüülheksaan ehk heksahüdrotsümool, mida Wagner'i järgi nimetatakse p-mentaaniks. Seda ühendit ei ole looduses avastatud, teda valmistatakse aromaatse süsivesiniku — p-tsümooli — taandamisel. Ta on omapärase lõhnaga vedelik, keeb 170° temperatuuril.

Mentaanile vastavaid küllastumata tsüklohekseeni derivaate nimetatakse menteenideks ehk tetrahüdrotsümoolideks, kahe kaksiksidemega aga mentadieenideks ehk dihüdrotsümoolideks. Menteene on kuus isomeeri, ja et kaksiksideme asukohta ringis määrata, nummerdatakse Baeyer'i ettepanekul kõik mentaani C-aatomid selliselt, nagu allpool märgitud, kusjuures märgiga Δ (kreeka delta) tähistatakse kaksiksidet ja indeksid Δ juures märgivad C-aatomeid, millede juurest algab kaksikside; näiteks Δ^1 tähendab kaksiksidet C-aatomite 1 ja 2 vahel; asetseb kaksikside aga väljaspool tsüklit, siis tähistatakse sulgudes numbriga kaksiksideme lõppaatomit:

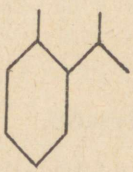


(p-mentaan)

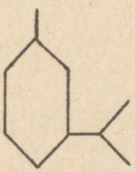


(p-mentaani skeemvalem)

Tsükloheksaani kaksisasendusproduktide puhul, nagu bensooli puhulgi, on võimalikud kolm isomeeri vastavalt substituentide suhtelisele asendile tsüklis: asetsevad asendajad naabruses, s. o. omavahel seoses olevate C-aatomite küljes, siis esineb 1,2-asend ehk o r t o- (lühend. o-) asend; asetsevad asendajad üle ühe C-aatomi ringis, tekib 1,3- ehk m e t a- (m-) disubstitutsiooni produkt; asetsevad substituendid aga diametraalselt vastandasendis, saame 1,4- ehk p a r a- (p-) isomeeri. Kõigist kolmest disubstitutsiooniproduktist võib tuletada isomeerseid menteene ja mentadieene. Peale paramentaani derivaatide esinevad looduses veel metamentaani derivaadid, näiteks sülvestreen.



(1,2-ehk (o-mentaan)



(1,3- e. m-mentaan)



(1,4-e. p-mentaan)

Kuue võimaliku p-menteeni jaoks on tarvitusel järgmised lihtsustatud skeemvalemid:



(Δ^1-menteen



Δ^2-menteen



Δ^3-menteen



$\Delta^1(^7)$ menteen

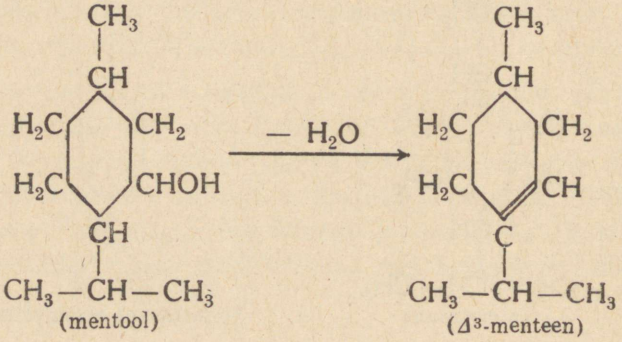


$\Delta^4(^8)$-menteen



$\Delta^8(^9)$-menteen)

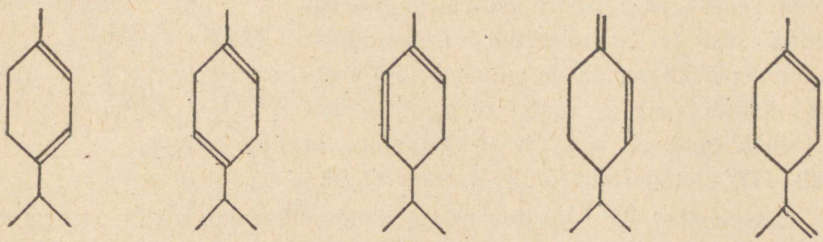
Nendest isomeeridest on tähtsaim Δ^3-menteen ehk harilik menteen, mida leidub tüümianiõlis. Hõlpsasti võib teda valmistada mentoolist veemolekuli eraldamisel:



(mentool) (Δ^3-menteen)

Menteen on tuntud inaktiivse ja mõlema aktiivse isomeerina: $[\alpha]_D$ = = ± 112,7°, k.-t. = 168°.

M e n t a d i e e n i d on laialdaselt levinud taime-essentsides; neist on tähtsamad terpineenid, fellandreenid ja limoneen:



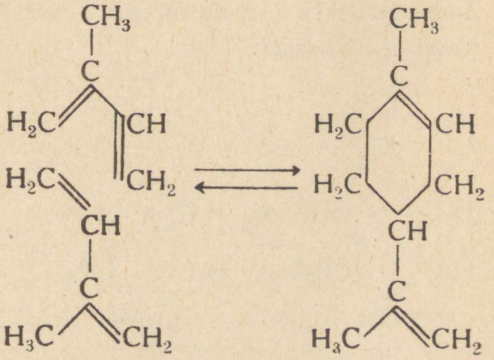
$\Delta^{1,3}$-α-terpineen | $\Delta^{1,4}$-γ-terpineen | $\Delta^{1,5}$-α-fellandreen | $\Delta^{1(7)2}$-β-fellandreen | $\Delta^{1,8(9)}$-mentadieen, limoneen

T e r p i n e e n e (α ja γ) leidub koos paljudes eeterlikes õlides, nagu kardamomi- ja koriandriõlis. Hapendumisel $KMnO_4$-ga laostub α-isomeer adipiinhappe derivaadiks, kuna γ-isomeer moondub alkoholiks, $C_{10}H_{18}(OH)_4$.

α-f e l l a n d r e e n on optiliselt aktiivne: tema *d*-kujund leidub mõrutilliõlis jm., *l*-isomeer — eukalüptiõlis jm.; β-fellandreen esineb vesiputkes (*Phellandrium aquaticum*). Fellandreeni α-kujund keeb 175° ja β-kujund 171° temperatuuril; β-fellandreen sisaldab „semitsüklilise" kaksiksideme ($\Delta^{1(7)}$) ja hapendub kergesti tsükliliseks ketooniks.

L i m o n e e n esineb nii inaktiivsel kujul kui ka optiliselt aktiivsete antipoodidena paljudes eeterlikes õlides: *d*-limoneeni leidub muuseas pomerantsi-, köömne- ja sidruniõlis, *l*-limoneeni — männiokka- ja kuusekäbi-õlis. Ratseemilist limoneeni nimetatakse d i p e n t e e n i k s ja teda leidub tärpentiniõlis. Limoneenil on sidrunilõhn, k.-t. 177°; ta moodustab broomiga kristalse tetrabromiidi.

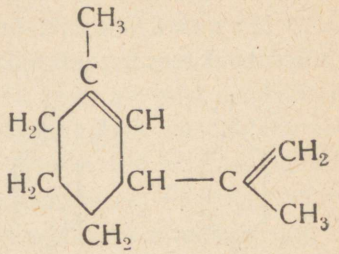
Dipenteeni tekib kautšuki kuivdestilleerimisel; kui tema aure juhtida üle hõõguva plaatina või läbi punahõõguvate torude, laostub dipenteenimolekul kaheks isopreenimolekuliks; vastuoksa, kui isopreeni kuumendada umbes 300° kuumuses, dimeriseeruvad isopreenimolekulid dipenteeniks (polümeriseerimisel tekib ka muid produkte):



(2 mol. isopreeni 1,4 — 1,2 — liitumine) (dipenteen)

Sünteetiliselt võib dipenteeni valmistada ka γ-karboksüpimeliinhappest (W. H. Perkin *jun.*).

Sülvestreen sarnaneb füüsikaliste ja keemiliste omaduste poolest limoneeniga, erineb sellest vaid isopropüül-rühma asendi suhtes, sest ta on tuletatud m-mentaanist ja temast võib saada m-tsümooli. Sülvestreeni leidub vene ja rootsi tärpentinis, kus ta esineb optiliselt aktiivse *d*-kujundina; ta keeb 177° temperatuuril, $[\alpha]_D = +66{,}3^0$.



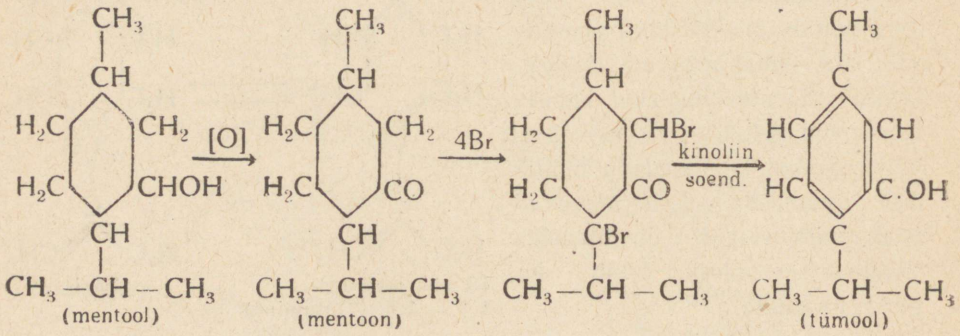
Ratseemilist (*d*, *l*-) sülvestreeni nimetatakse ka karvestreeniks ja seda võib sünteesida, lähtudes kas karoonist või 1-broom-1-metüül-tsükloheksaan-3-karboonhappest (Haworth ja Perkin).

Tsükloheksaanirea alkoholid ja ketoonid.

Tsükloheksaanirea tähtsamad alkoholid ja ketoonid on tuletatud terpeenidest; neist käsitleme mentooli, terpiini, terpineooli, tsineooli, pulegooni ja karvooni.

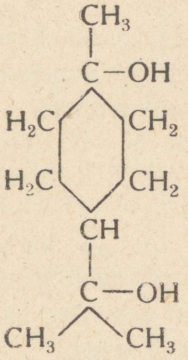
Mentool ehk „piparmündikamper", $C_{10}H_{19}(OH)$, on 3-mentanool; teda leidub piparmündiõlis, millest ta jahutamisel eraldub kristalse ainena, s.-t-ga 42,5°. Sünteetiliselt võib teda valmistada tümooli taandamisel; dehüdratatsiooni tagajärjel moondub ta menteeniks, nagu eespool nägime. Looduses esinev mentool on pahemale pöörav: $[\alpha]_D = -49{,}7^0$. Mentooli tarvitatakse ravimina antiseptilise, valuvaigistava ja ergutava vahendina.

Mentool moondub hapendamisel kroomhappega vastavaks ketooniks — mentooniks, mida hõlpsasti võib edasi moondada bensooli derivaadiks — tümooliks:

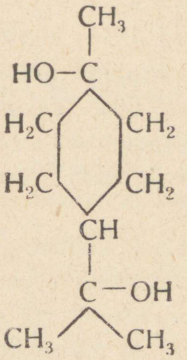


Mentoon on piparmündilõhnaga vedelik, k.-t-ga 207°; ta ei liitu naatriumbisulfitiga.

Terpiin e. 1,8-mentaandiool, $C_{10}H_{18}(OH)_2$, esineb kahel stereoisomeersel kujundil, cis- ja trans-isomeeridena, olgugi et see ühend ei sisalda kaksiksidet:

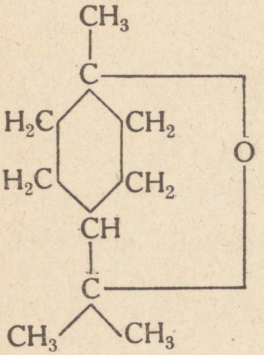


(cis-terpiin)

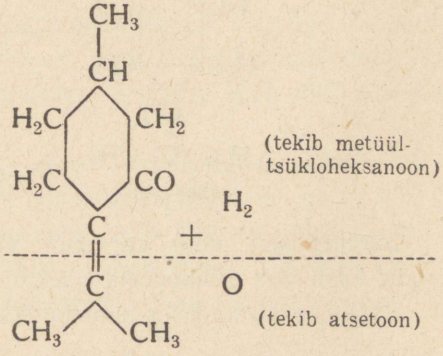


(trans-terpiin)

Tema hüdraati, harilikku terpiinhüdraati, võib saada tärpentinist lahjendatud mineraalhapete toimel. Terpiinhüdraat sulab 117° temperatuuril. Terpiinhüdraadist tekib soojendamisel cis-terpiin, mille mõlemad hüdroksüülid on cis-asendis. Terpiinhüdraati võib sünteetiliselt valmistada geranioolist lahjendatud H_2SO_4 toimel. Kui hapetega keeta cis-terpiini, eraldub molekul vett ja tekib intramolekulaarne eeter — tsineool ehk eukaliüptool, mis on kamprilõhnaga vedelik, k.-t-ga 176,4°.



(tsineool)



(pulegoon)

Eucalyptus'e ja *Melaleuca* liikide eeterlikud õlid sisaldavad tsineooli. Hapetega, halogeenidega, fenoolidega ja mõne muu ühendiga moodustab tsineool liitumisprodukte, mis kuuluvad oksoonium-ühendite rühma.

Cis-terpiin sulab 104,7° ja trans-isomeer 158° temperatuuril.

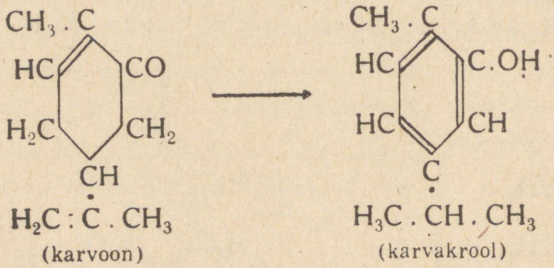
Kui terpiinhüdraati soojendada lahjendatud fosforhappega, eralduvad kaks molekuli vett ja tekib harilik, tehniline terpineool; see osutub mitme isomeerse terpineooli seguks, milles domineerib sirelilõhnaga α-terpineool e. Δ^1-menteen-8-ool. Terpineooli kasutatakse parfümeerias.

Pulegoon, $\Delta^{4(8)}$-menteen-3-oon, on mentoolilõhnaga küllastumata ketoon; sisaldub optiliselt aktiivse, *d*-isomeerina „kollase mündi" (*Mentha pulegium*) õlis. Vesinikuga *in statu nascendi* võib teda taandada mentooliks; soojendamisel veega autoklaavis või sipelghappe toimel lõhmub hüdrolüütiliselt tema semitsükliline side ja tekivad metüültsükloheksanoon ja atsetoon.

Pulegooni semitsükliline kaksikside asetseb karbonüülrühma suhtes α, β-asendis; seesugused ketoonid reageerivad hüdroksüülamiiniga kahel viisil: moodustades oksiime või andes liitumisprodukte kaksiksidemega. Need reaktsioonid esinevad mõlemad ka pulegooni puhul.

Karvoon, $\Delta^{6,8}$-mentadieen-2-oon, leidub optiliselt aktiivse *d*-isomeerina köömneõlis jm.; *l*-isomeer esineb eeterlikes õlides palju harvemini, samuti leidub harva taimedes ka ratseemilist, *d,l*-karvooni. Ta on köömnelõhnaga kristalne aine, s.-t-ga 62°, keeb 225° t°-l.

Hapete kui ka leeliste toimel isomeriseerub karvoon kergesti karvakrooliks (aromaatseks ühendiks):



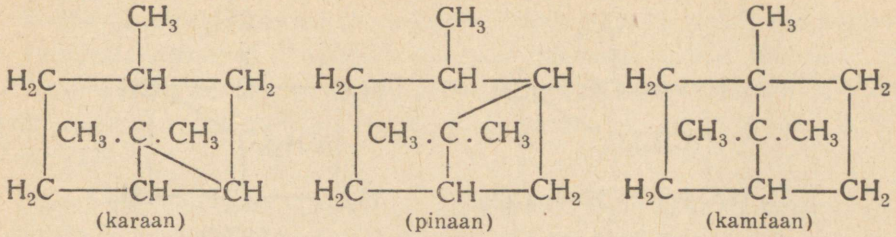
Sünteetiliselt võib karvooni valmistada limoneenist karvoonoksiimi kaudu, kusjuures *d*-limoneenist tekib *l*-karvoon.

Vanemas kirjanduses nimetatakse karvooni ka karvooliks.

Bitsüklilised terpeenid ja kamprid.

Monotsüklilisi terpeene tuletasime kõiki põhiühendist — mentaanist; ka bitsüklilisi terpeene võib vaadelda p-mentaani derivaatidena; p-mentaani isopropüülrühma keskmine (8) C-aatom on aga bitsüklilistes ühendi-

tes seoses mõne tsükloheksaanringi C-aatomiga, moodustades tsüklis „silla", kusjuures tekivad kolm tähtsamat bitsüklilist terpeenide põhitüüpi:



P i n a a n i pole eeterlikes õlides senini avastatud, kuid temale vastavad kaks isomeerset küllastumata terpeeni, α- ja β-pineen, moodustavad peaosa tärpentiniõlist.

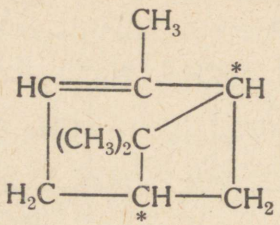
Tärpentiniõli, rahvapäraselt jooksjaõli, saadakse tärpentini veeauruga destilleerimisel; ta on omapärase lõhnaga vedelik, erikaaluga 0,85—0,87, ja keeb 152—164^0 piirides. Tavaliselt nimetatakse meil tärpentiniõli ka tärpentiniks, kuid „t ä r p e n t i n" sõna kitsamas ja tehnilises mõttes tähendab okaspuude, peamiselt männiliikide vaikmahla *) ja osutub vaikude lahuseks terpeenides. Vaikmahl sisaldab kuni 30% eeterlikke õlisid, millede eemaldamisel vaikmahlast järele jääb tahke vaik — k a m p o l (kolofoonium). Tärpentiniõli kasutatakse lahustusainena, sünteetilise kampri valmistamiseks ja farmaatsias mitmesuguste salvide jm. preparaatide valmistamisel.

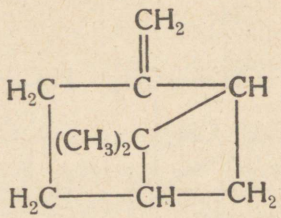
P i n e e n e, $C_{10}H_{16}$, leidub peale tärpentiniõli veel teistes eeterlikes õlides, nagu koriandri- ja eukalüptiõlis, kus esineb peamiselt α-pineeni *d*-kujund, kuna sidruni-, lavendli- ja mõnes muus õlis esineb *l*-isomeer. Looduses leidub samuti ka *dl*-pineen. Ebasümmeetrilised C-aatomid on valemis märgitud tähekestega (*). Teist isomeeri, β-pineeni ehk nopineeni, leidub looduses paljudel juhtudel koos α-isomeeriga; α-pineen keeb 154^0 ja β-pineen 164^0 temperatuuril.

Õhu käes oksüdeerub α-pineen ja annab peroksüüdi kaudu oksüüdi; kui aga õhus palju niiskust leidub, osutub hapendumisproduktiks p i n o o l h ü d r a a t ehk s o b r e r o o l (valgus soodustab seda reaktsiooni), mis sadestub tärpentiniõlist õhu käes seismisel nõeljate kristallidena. Küllastumata ühendina liitub α-pineen halogeenidega ja halogeenvesinikhapetega; nendest reakt-

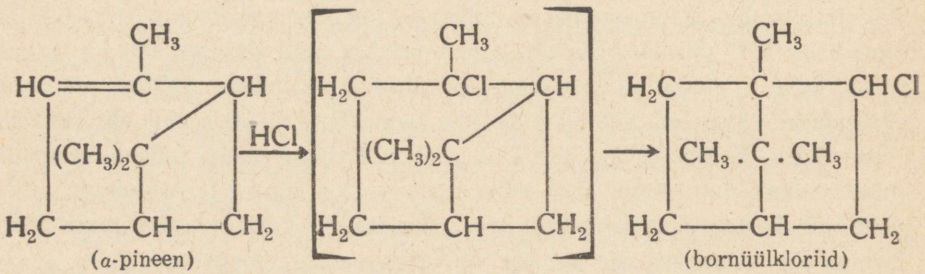
*) Vaikmahla nimetatakse meil igapäevases elus lihtsalt vaiguks. Tehnilises mõttes on aga soovitatav vahet teha taimede sekreetide — vaikmahlade (живица, Harzsaft, suc *résineux* ehk *la gemme*) ja ühendite rühma „vaikude" vahel (смола, Harz, résine). Taimede vedelaid sekreete (mitte okaspuudest), mida kasutatakse farmaatsias ja parfümeerias, nimetatakse tavaliselt p a l s a m i t e k s, tehnikas aga v a i k õ l i d e k s (*oléorésines*).

sioonidest on suure praktilise tähtsusega α-pineeni liitumine kuiva HCl-ga, mille tagajärjel tekib pineenhüdrokloriid või bornüülkloriid.


(α-pineen)


(β-pineen)

Selle reaktsiooni puhul toimub pineenis sisemolekulaarne ümberasetus: „sild" nihkub meta-asendist para-asendisse ja seetõttu võime bornüülkloriidi vaadelda kamfaani derivaadina *):


(α-pineen) (bornüülkloriid)

Bornüülkloriid moodustab valgeid kamprilõhnaga kristalle; välise sarnasuse tõttu hariliku kampriga nimetatakse kirjanduses bornüülkloriidi (ebaõigelt) ka „sünteetiliseks" kampriks; temast võib aga valmistada tõelist sünteetilist kamprit, mis on identne loodusliku jaapani (hariliku) kampriga. Ka β-pineenist saab bornüülkloriidi.

Aktiivse bornüüljodiidi taandamisel tekib optiliselt inaktiivne küllastatud kamfaan. Kui aga bornüülkloriidi soojendada leelistega, näiteks aniliiniga, lõhmub HCl ja moodustub kamfaani küllastumata derivaat — kamfeen. Kamfeen on kamprilõhnaga kristalne aine, mis kroomhappega hapendamisel moondub jaapani kampriks. Bornüülkloriid reageerib Mg-ga eetrilahuses ja moodustab Grignard'i ühendi, $C_{10}H_{17}MgCl$, mis vee toimel laostub borneooliks ehk borneo kampriks. Borneool osutub sekundaarseks alkoholiks ja tema hapendumisel tekib vastav keto-ühend — harilik ehk jaapani kamper ja vastuoksa — hariliku kampri taandamisel tekib borneool.

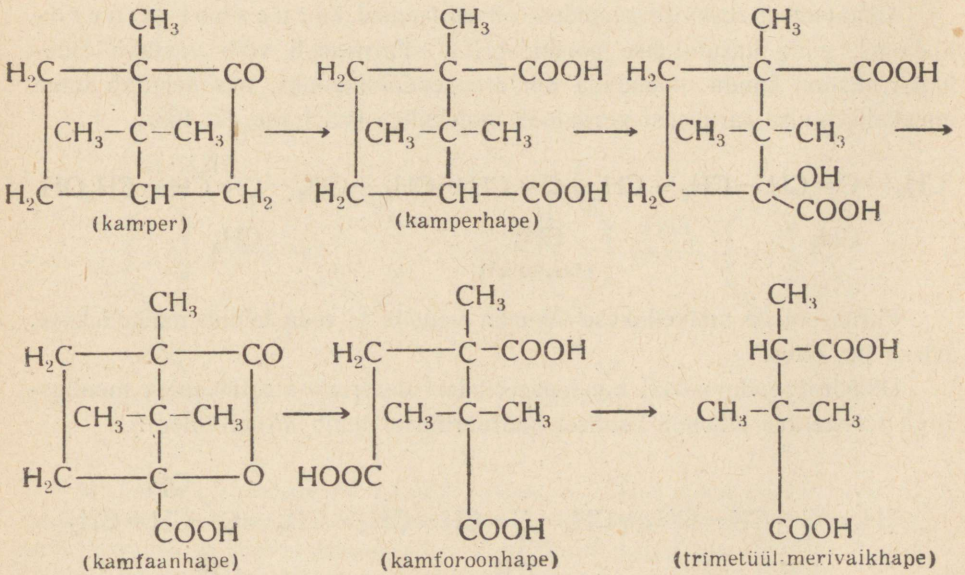
*) Kui reaktsiooni toimetada jahutussegus, võib isoleerida ka sulgudes näidatud pineenhüdrokloriidi, mis reaktsioonisegu soojenemisel ümber asetub bornüülkloriidiks (Wagner-Meerwein'i ümberasetus).

Kampri esimese täieliku sünteesi teostas K o m p p a, lähtudes dimetüülglutaarhappest.

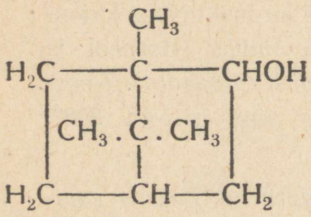
Borneool esineb looduses nii optiliselt aktiivses kui ka inaktiivses kujundis. Paremale pööravat borneooli saadakse Hollandi Indias (Borneol ja Sumatral) kasvavast borneo kampripuust (*Dryobalanops camphora*). *l*-borneooli sisaldab palderjaniõli. Borneool on kristalne aine, s.-t-ga 208°, k.-t-ga 213°.

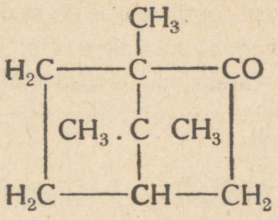
J a a p a n i ehk h a r i l i k k a m p e r esineb kampripuu (*Laurus camphora*) tüves, okstes ja lehtedes, milledest teda ka toodetakse. Jaapani kamper on paremale pöörav: $[\alpha]_D = +44{,}2^0$, tema kristallid sulavad 179° temperatuuril. Pahemale pöörav isomeer esineb neitsiärtsest (*Matricaria Parthenium*) või reinvarrest (*Tanacetum vulgare*) saadud eeterlikes õlides. Kamper on tehniliselt väärtuslik produkt: teda kasutatakse arstimina (südame tegevuse ergutamiseks), lisandina nitro- ja atsetaat-tselluloosi, samuti ka suitsuta püssirohu valmistamisel.

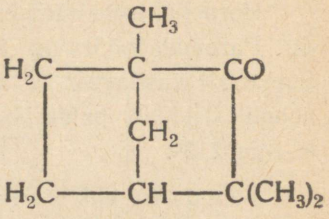
Keemiliselt on kampril ketooni omadused; ta moodustab hüdroksüülamiiniga oksiimi jne. Fosforpentoksüüdi toimel moondub ta aromaatseks ühendiks — p - t s ü m o o l i k s. Salpeeterhape oksüdeerib kampri k a m p e r h a p p e k s, mida omakorda võib edasihapendamisel moondada k a m f a a n - ja k a m f o r o o n h a p p e k s; hapendumise lõpp-produkt on t r i m e t ü ü l - m e r i v a i k h a p e:



Nende reaktsioonide põhjal püstitas Bredt kampri struktuurvalemi, mida hiljem süntees ka kinnitas.


(borneo kamper)


(jaapani kamper)

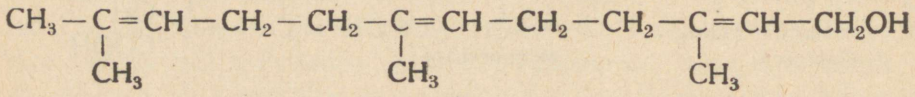

(fenhoon)

Hariliku kampriga on isomeerne fenhoon, mis on üldiselt hariliku kampriga väga sarnane, oksüdeerub aga raskemini. Tema *d*-kujundit sisaldab tilliõli ja *l*-kujundit elupuu- (*Thuja*) õli. Fenhoon sulab 6^0 ja keeb 195^0 temperatuuril.

Seskvi- ja polüterpeenid.

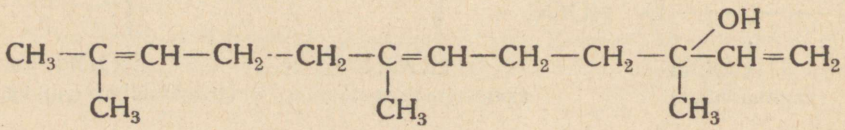
Seskviterpeenide hulka kuuluvad süsivesinikud üldvalemiga $C_{15}H_{24}$, samuti ka nende hüdraadid, mida leidub eeterlikes õlides. Ruzicka uurimiste tulemusena on selgunud, et seskvi- ja polüterpeenid osutuvad isopreeni polümerisatsiooni saadusteks, nagu kautšukki. Vastavalt isopreeni molekulide liitumisviisile tekivad kas lahtise ahelaga või bi- ja polütsüklilised ringsüsteemid.

Alifaatsetest seskviterpeenidest on tähtsamad farnesool ja nerolidool, mida kasutatakse parfümeerias. Farnesooli võib vastava aldehüüdi oksiimi kaudu moondada dihüdropseudojonooniks, mis selgitab tema molekuli ehituse sarnasust geraniooli molekuliga (vt. I osa, lk. 108):


(farnesool)

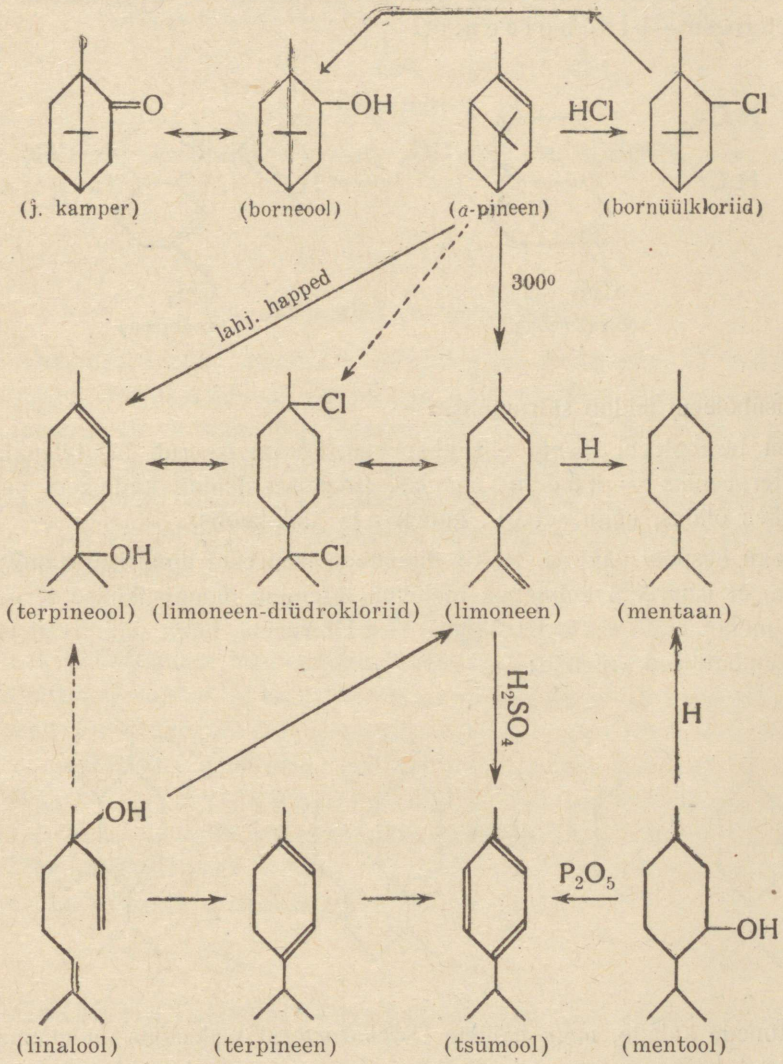
Farnesool on maikellukese-lõhnaga vedelik ja teda leidub maikellukese, pärna jm. õites.

Dihüdropseudojonooni kondenseerimisel naatrium-atsetüleeniga moodustuva tertsiaarse alkoholi osalisel hüdreerimisel tekib *dl*-nerolidool:



Tabel III.

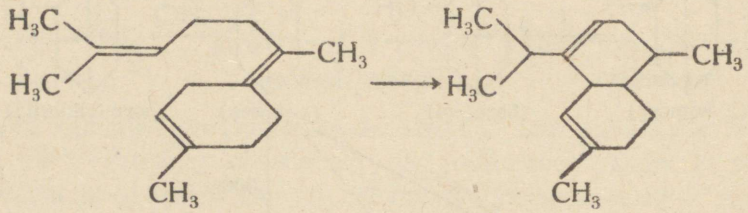
Terpeenid ja kamprid.



Märkus: Skemaatiliste valemite põhjal on lihtne konstrueerida struktuurvalemeid, sest valentsuse alusel võime märkida C-aatomite juurde vesinikuaatomeid ja lahtiste otstega jooned külgahelas ning sildsideme küljes lõpevad CH_3-rühmaga. Linalool on tertsiaarne küllastumata alkohol, isomeerne geraniooliga.

Äädikhappe anhüdriidi toimel moondub nerolidool farnesooliks. Peruu palsam sisaldab nerolidooli.

Kui tugevate hapetega (äädikhappe ja väävelhappe seguga) toimida farnesoolisse, esineb ahela ühe osa tsüklisatsioon ja tekib monotsükliline seskviterpeen — bisaboleen:

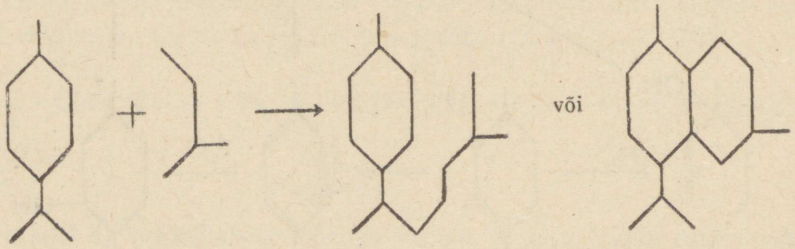


(bisaboleen) (kadineen)

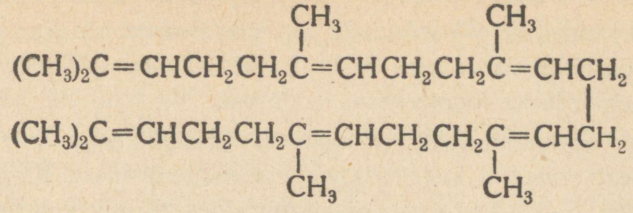
Bisaboleeni leidub sidruniõlis.

Kui bisaboleeni keeta sipelghappega, isomeriseerub ta bitsükliliseks seskviterpeeniks — kadineeniks. Looduses leidub kadineeni paljudes eeterlikes õlides, nagu seedri-, kampri- ja kadakaõlis.

Nagu eespool nägime, tekkis dipenteen isopreeni dimerisatsioonil; võib oletada, et isopreeni kolmanda molekuli liitumine monotsüklilise terpeeniga annab monotsüklilise või bitsüklilise seskviterpeeni, mida selgitavad järgmised skemaatilised valemid:



Mõnede kalade, nagu hailiste (*Squaliformes*) maksaõlis on uuemal ajal avastatud küllastumata süsivesinikke, mis seisavad ehituselt väga lähedal alifaatsetele triterpeenidele. Sellistest süsivesinikest on tähtsamad skvaleen, $C_{30}H_{50}$, ja spinatseen, $C_{29}H_{48}$. Skvaleen on moodustatud 6 isopreeni „jäägist" ja sisaldab kuus kaksiksidet; Karrer'il õnnestus teda sünteesida farnesüülbromiidist Mg toimel:



(skvaleen)

Struktuurilt meenutab skvaleen ka taimede kollaseid värvaineid — karotinoide.

III peatükk.

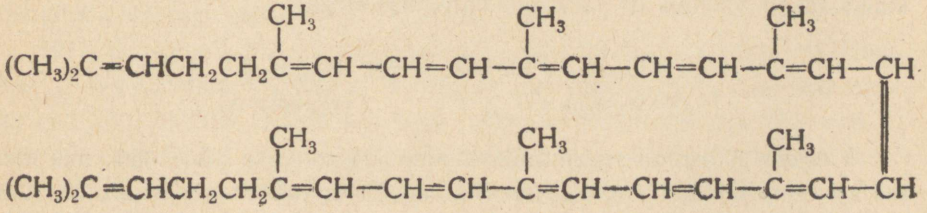
Karotinoidid ja vitamiinid.

Orgaanilise keemia meetodite rakendamine biokeemias ja füsioloogias on viimaseil aastail tunduvalt avardanud meie teadmisi füsioloogiliselt tähtsate ainete, nagu vitamiinide ja hormoonide struktuuri alal. Samuti on saavutatud tunduvaid tulemusi ka taimepigmentide, eriti kollaste või kollakasruugete värvainete omaduste ja struktuuri selgitamisel, milliseid aineid nimetatakse Tsvet'i ettepanekul porgandi-värvaine — karoteeni — (porgand — *Daucus carota*) järgi

karotinoidideks.

Need küllastumata süsivesinikud sarnanevad keemiliselt terpeenidega. Nad lahustuvad taime- ja loomarasvades, milledes nad esinevad ka looduses; selle tõttu nimetatakse karotinoide veel lipokroom-värvaineiks. Genfi nomenklatuuri järgi võib neid nimetada polüeenideks.

Lükopeen ehk lükopiin, $C_{40}H_{56}$, on tomatite kollakaspunane värvaine; ta sisaldab 13 kaksiksidet ja moondub hüdreerimisel küllastatud alifaatseks süsivesinikuks, $C_{40}H_{82}$. Nii analüüs kui ka süntees tõestavad, et lükopeen on tekkinud 8 isopreenijäägi liitumisel:



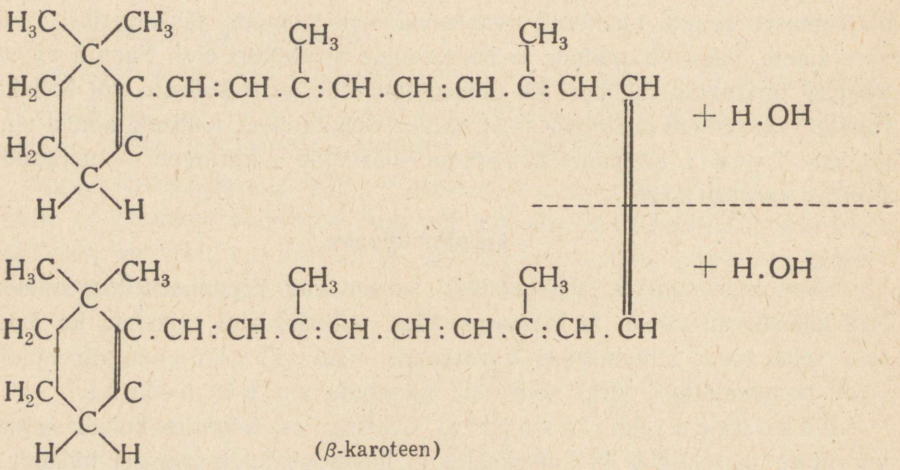
Lükopeeni ja teiste karotinoidide värvuse põhjustab rohkete kaksiksidemete konjugatsioon.

Karoteen ehk karotiin, $C_{40}H_{56}$, omab sedasama molekulivalemit, mis lükopiingi, ja osutub seega lükopiini isomeeriks. Karoteen on levinumaid looduslikke värvaineid, mida leidub taimede lehtedes, õites jm., samuti esineb teda ka loomarasvas, võis jne.

Karoteen on tuntud kolmes isomeerses kujundis: α-, β- ja γ-karoteenina, mis üksteisest erinevad kaksiksidemete asendite poolest. Karoteenidest on kõige tähtsam β-karoteen, mida võrreldes teiste isomeeridega esineb taimedes sagedamini ning suuremal määral; eriti rohkesti leidub teda porgandis ja aprikoosis.

Euler'i, Moore'i, Karrer'i jt. uurimised on selgitanud karoteeni tähtsust toidus: karoteen on pro-vitamiin, mis organismis moondub vitamiin A-ks.

Karoteenis on lükopeeniahela otsad kaheks jonooni tuumaks tsükliseerunud:



(β-karoteen)

Loomorganismis liituvad kaks molekuli vett ahela keskel asetseva kaksiksidemega, kusjuures karoteeni molekul lõhmub kaheks vitamiin A molekuliks (nagu valemis on näidatud punktiirjoonega):

$$\underset{(\beta\text{-karoteen})}{C_{40}H_{56}} + 2H_2O \longrightarrow \underset{(\text{vitamiin A})}{2C_{20}H_{30}O}$$

Vitamiin A osutub seega küllastumata primaarseks alkoholiks, mis nähtub ka tema tekkimise skeemist. Füsioloogiliselt toimelt on β-karoteen umbes kaks korda mõjuvam kui α- ja γ-isomeer; β-karoteen sulab 182^0 temperatuuril.

Katalüütilisel hüdreerimisel liituvad 11 vesinikumolekuli karoteeniga, mis osutab 11 kaksiksidemele molekulis. Õhu käes liituvad lükopeen ja karoteen hapnikuga (auto-oksüdatsioon).

Karoteenist on tuletatud ka rida hapnikku sisaldavaid taimepigmente, milledes on hapnik peamiselt seotud hüdroksüülina; neid pigmente nimetatakse üldnimetusega „fütoksantiinideks".

Vitamiinid. Aineid, mis on toidus vähesel hulgal tarvilikud organismi normaalse tervise ja kasvu säilitamiseks, nimetatakse täiend-toiteaineiks ehk vitamiinideks. Vitamiinid ei anna organismile ener-

Vitamiin	Lahustuv	Inimese päevane vajadus milligr-des	Toimivus
A	rasvas	0,875	Kasvamist soodustav, anti-infektsioosne
Karotiin		3—5	
B_1	vees	0,5	Antineuriitiline
B_2	„	1,0—3,0	Pellagravastane, ka kasvamist soodustav
C	„	40—50	Antiskorbuutiline
D	rasvas	0,025 (0,1)	Antirahhiitiline, vajalik luude normaalseks kasvamiseks (kaltsifitseeriv v.)
E	„		Steriilsusevastane, vajalik mõlemale sugupoolele

giat, nagu harilikud toiteained, vaid etendavad pigemini „katalüstide" osa. Vitamiinide puudumisest toidus sugenevad vaegushaigused ehk avitaminoosid.

Mitte kõiki aineid, mida organism vähestes annustes vajab normaalseks funktsioneerimiseks, ei nimetata vitamiinideks, näiteks trüptofaani jt., vaid selliseid, millede puudumine organismis osutub ebaõige toitumise tagajärjeks (Carr). Loomorganismil puudub võime võrdlemisi keeruka koostisega ja suhteliselt ebastabiilseid vitamiine sünteesida lihtsamaist aineist: neid tuleb organismile anda kas valmis ühenditena või ühenditena, mida võib hõlpsasti moondada vitamiinideks.

1911. a. nimetas Funk aktsessoorseid ehk täiend-toiteaineid „elu-amiinideks" — vitamiinideks, sest et ta ühes preparaadis avastas aluseliste omadustega lämmastikku-sisaldava rühma. Uuemad uurimised aga näitavad, et paljudel vitamiinidel pole midagi ühist amiinidega, kuid nimetus on siiski säilitatud *). Toimivuse ja lahustuvuse järgi eristatakse mitut liiki vitamiine,

*) Et segadust vältida, kirjutatakse inglise keeles *vitamin* ilma *e*-ta (*amine* = = amiin).

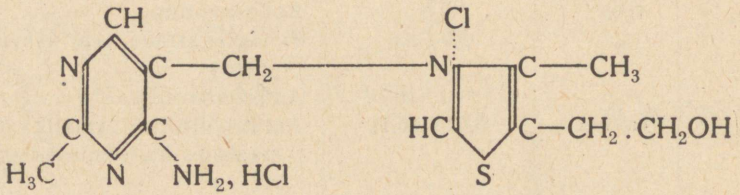
mida märgitakse suurte tähtedega A, B, C jne. Tänapäev tuntakse üle 30 vitamiini. Tabelis lk. 35 on toodud tähtsamate vitamiinide lahustuvus, nende päevane vajadus inimesel ja toimivus.

Vitamiin B pole ühtlane aine, vaid teda jagatakse mitmeks komponendiks, mida märgitakse B_1, B_2 jne.; ka vitamiin D puhul eristatakse mitut komponenti.

Vitamiin A struktuuri käsitlesime juba karoteeni puhul ja vitamiin C ehk *l*-askorbiinhapet vaatlesime koos monosahhariididega (I osa, lk. 175).

Vitamiin B rühma komponente sisaldub aedviljades, seemneis, riisi kestades, rohkesti pärmis ja munakollases.

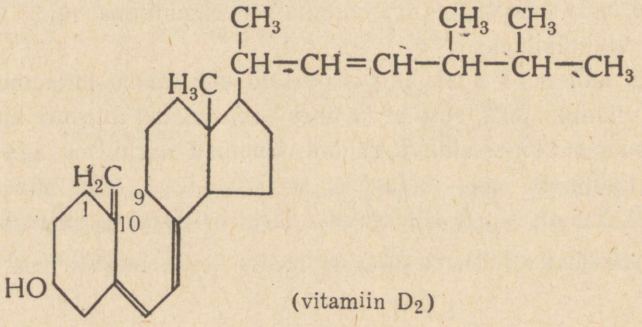
Vitamiin B_1, aneuriin, omab molekulivalemi $C_{12}H_{16}ON_4S$ ja on senini tuntud vitamiinide seas ainuke, mis sisaldab väävlit. Aneuriini molekul sisaldab kahte heterotsüklilist tuuma ja esineb kvaternaarse ammooniumsoolana:



Aneuriini valmistatakse tänapäev sünteetiliselt; esmakordselt sünteesis seda ühendit Williams (1936. a.).

Vitamiin B_2 nimetatakse laktoflaviiniks tema kristallide kollaka värvuse tõttu. Tema molekulivalem on $C_{17}H_{20}N_4O_6$.

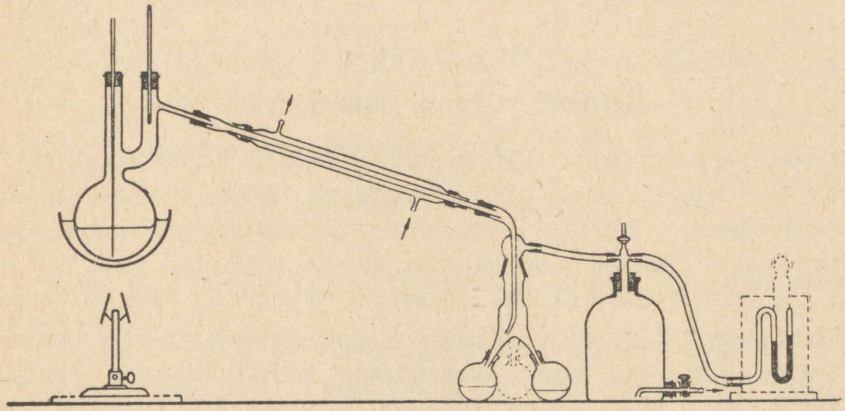
Vitamiin D_2 ehk kaltsiferooli leidub rohkesti kalarasvas, teda võib saada ka ergosterooli ehk ergosteriinist ultravioletsete kiirtega kiiritamisel; et ka nahas leidub ergosterooli, siis võib ka naha kiiritamisel tekitada kaltsiferooli. Seega on vitamiin D_2 struktuurilt väga sarnane steroolidega, mida käsitleme koos fenantreeni derivaatidega:



(vitamiin D_2)

Kaltsiferool moodustab värvuseta kristalle, s.-t-ga 115—116°.

Kui kaltsiferooli molekulis sulgub ahel C-aatomite 9 ja 10 kaudu, mille puhul ka C-aatomi 10-ga seotud metüleenrühm moondub metüüliks, saame ergosterooli valemi, mis koosneb neljast ringist ja külgahelast. Ergosterooli kiiritamisel ultravioletsete kiirtega toimub vastupidine protsess: teine ring avaneb C-aatomite 9 ja 10 kohal ning metüül moondub metüleenrühmaks (vt. steroolid).



Joon. 3.

Destilleerimine vaakuumis. Paljud siirupilised vedelikud ja küllastumata kõrgemolekulaarsed ühendid laostuvad kuumuses ja neid ei saa destilleerida hariliku õhurõhu puhul. Seesuguseid aineid destilleeritakse vähendatud rõhuga seadeldises e. *in vacuo*. Joon. 3 näitab skemaatiliselt seadeldist destilleerimiseks *in vacuo*. Ta koosneb Claisen'i kolvist, mis on varustatud termomeetriga ja kapillaartoruga, et tagada pidevat keemist, kolmeharalisest vastuvõtjast fraktsioonide kogumiseks, kaitsepudelist ja manomeetrist, mis on ühendatud pumbaga. Tavaliselt kasutatakse laboratooriumis veejoapumpa, mis annab surve 10—25 mm Hg-sambas. Elavhõbedapumba abil võib aga õhusurvet seadeldises vähendada kuni 1 mm-ni.

Glütserool destilleerub normaalse surve puhul (760 mm) 290° t°-l, omandades pruunika värvuse; 12 mm puhul keeb ta juba 175° kuumuses ja valgub kogujasse selge, värvuseta vedelikuna. Pseudojonoon keeb laostumata 145° kuumuses 12 mm surve puhul.

B. Bensoolirea ühendid.

IV peatükk.

Bensool ja tema homoloogid.

Aromaatsete ühendite lihtsamaks ja tüüpilisemaks esindajaks on bensool ehk benseen, C_6H_6, mille avastas 1825. a. Faraday, uurides vaalavõidisest valmistatud „õligaasi" kõrvalsaadusena tekkivat õli. Kakskümmend aastat hiljemini õnnestus sama ühendit isoleerida kivisõetõrvast (A. W. Hofmann), mis tänapäevgi on tähtsaim bensooli allikas.

Kivisõetõrv tekib kõrvalsaadusena valgustusgaasi ja koksi valmistamisel. Nende protsesside puhul kuumutatakse kivisütt suurtes retortides, mis kujult võivad olla väga mitmesugused, kuid milledes on temperatuuritingimused enam-vähem samad; nimelt toimub ülalnimetatud menetluste puhul kivisöe destillatsioon kõrgel temperatuuril, s. o. 900—1150° piirides. Uuemal ajal destilleeritakse kivisütt eriotstarbeiks ka madalamal temperatuuril, 450—600° piirides, millist protsessi tööstuses nimetatakse madaltemperatuur-destillatsiooniks. Viimati-nimetatud protsessi puhul tekib suhteliselt rohkem tõrva ja vähem gaasi kui kõrgetemperatuur-destillatsioonil. Ka meie põlevkivist õli ajamine toimub madalal temperatuuril.

Kivisõetõrva saagis koksi ja valgustusgaasi valmistamisel sõltub kivisöe omadustest ja ka menetlusviisist, kõikudes keskmiselt 4—7% piirides. Tähtsamate osiste eraldamiseks destilleeritakse kivisõetõrva; tavaliselt kogutakse neli fraktsiooni: 1) kerge õli, mis keeb kuni 150°-ni, 2) keskõli, 150—220°, 3) raske õli, 220—270°-ni, ja 4) roheline e. antratseenõli, 270—400°-ni. Destillatsiooni jäägiks on pigi. Keemispiirid on antud keskmistena, kuna üksikute fraktsioonide piirid võivad teissugused olla, vastavalt tõrva omadustele.

Kergest õlist, mis moodustab umbes 2% tõrvast, saadakse korduval fraktsioneerimisel bensooli ja tema homolooge.

Gaasivabrikuis põlevkivist valgustusgaasi tootmisel tekib kõrvalsaadusena umbes 5% põlevkivitõrva, mis koostiselt tunduvalt erineb tavalisest põlevkiviõlist: ta sisaldab rohkesti aromaatseid ühendeid. Alifaatsete ja ali-

tsükliliste ühendite „aromatiseerimist“ soodustab gaasiretortides valitsev kõrge temperatuur.

Bensooli sünteesidest mainisime juba eespool tema tekkimist atsetüleenist (Berthelot). Edasi võib bensooli saada pimeliinhapust kaltsiumist alitsükliliste ühendite kaudu (Willstätter).

Bensooli võib saada ka paljudest aromaatsetest ühenditest, näiteks bensoehapu kaltsiumi või bensoehappe ja lubja kuumendamisel (Mitscherlich)*):

$$\underset{\text{(bensoehape)}}{C_6H_5COOH} + CaO \longrightarrow \underset{\text{(bensool)}}{C_6H_6} + CaCO_3$$

Bensool tekib ka fenooli destilleerimisel Zn-tolmuga:

$$\underset{\text{(fenool)}}{C_6H_5OH} + Zn \longrightarrow C_6H_6 + ZnO$$

Samuti võib bensooli saada aniliinist diazo-ühendite kaudu, millist reaktsiooni käsitleme allpool.

Bensool, C_6H_6, on iseloomuliku lõhnaga vedelik, keeb 80^0 ja sulab $5{,}5^0$ temperatuuril; tema erikaal on 0,879. Bensool ei lahustu vees, kuid segub alkoholiga ja eetriga; ta põleb helenduva, suitseva leegiga.

Bensool osutub heaks lahustusaineks; teda tarvitatakse tehnikas väga laialdaselt värv- ja lõhkeainete, arstimite jm. sünteesimiseks.

Bensooli iseloomustavamaid reaktsioone.

Elementaaranalüüs ja molekulkaalu määramine näitavad, et bensooli valem osutub küllastumata ühendi valemiks, C_6H_6, kuna vastavat arvu süsinikuaatomeid sisaldav parafiin (heksaan) sisaldab 14 vesinikuaatomit ja vastav olefiin 12 vesinikuaatomit. Seetõttu võiks oletada, et bensool kergesti annab liitumis- ja oksüdatsiooniprodukte. Katsed annavad aga sootuks teissuguseid tulemusi.

Bensool on väga püsiv aine; teda võib kroomhappega ja permanganaadilahusega keeta, ilma et ta märgatavalt laguneks. Puhas bensool ei muutu koondatud väävelhappe toimel ega valasta broomvett. Neis omadusis erineb bensool tunduvalt olefiinidest.

Teiselt poolt on teda kerge kloorida ja broomida. Teatud tingimustes toimivad temasse ka väävel- ja salpeeterhape.

---

*) Mitscherlich andis bensoehappest tekkinud süsivesinikule, C_6H_6, nime „bensiin“, aga Liebig'i ettepanekul hakati seda ühendit kutsuma bensooliks.

Halogeenimine. Kui bensooli broomiga soojendada, eraldub HBr-gaas ning tekivad broomi-asendusproduktid:

$$C_6H_6 + Br_2 = C_6H_5Br + HBr;$$
$$C_6H_5Br + Br_2 = C_6H_4Br_2 + HBr$$

Kui broomiaurud on kolvist kadunud, pestakse saadust veega ning lahja leelisega ja destilleeritakse auruga. Raske broombensool eraldatakse veest ja fraktsioonitakse. Monobroombensooli kõrval tekib veel teisi bensooli broomi-asendusprodukte (dibroombensool).

Broombensool, C_6H_5Br, on raske, värvuseta, vees lahustumatu vedelik; keeb 156° t°-l, erikaal 1,497. Kaksis-asendusprodukte, dibroombensoole, $C_6H_4Br_2$, on kolm isomeeri; broomiga asendamise lõpp-produkt, heksabroombensool, C_6Br_6, on kristalne aine s.-t-ga 306°.

Broombensoolide tekkimine asendusreaktsiooni tulemusena meenutab alküülhalogeniidide tekkimist parafiinidest. Halogeeniaatom on aga bensooli-asendusproduktides palju vähem aktiivne (vähem „liikuv") kui alküülhalogeniidides:

(1) teda ei saa hüdroksüüliga asendada leelistega (NaOH, KOH) keetmisel,

(2) teda ei saa asendada kaaliumtsüaniidi toimel ja

(3) halogeen ei eraldu ka keetmisel hõbeatsetaadiga.

Aromaatseid halogeniide saab aga hõlpsasti taandada süsivesinikeks naatriumamalgaamiga.

Analoogia alküül- ja arüül- (bensoolirea) halogeniidide omadustes ilmneb aga Grignard'i ja Wurtz-Fittig'i reaktsioonis.

Kloorderivaate valmistatakse bensoolist halogeeni otsetoimel, nagu broomigi puhul, aga jood-derivaate valmistatakse kaudsel teel, sest joodi otsetoimel bensoolisse vabanev HJ taandab halogeniidi uuesti süsivesinikuks.

Bensooli halogeeni-asendusproduktid on kas värvuseta vedelikud või kristalsed ained.

Kui halogeeniaatom ei asetse bensooli „tuumas", vaid külgahelas, siis sarnaneb ta reaktsioonides halogeeniga alküülhalogeniidides. Olgu tähendatud, et ka alifaatseis ühendeis avaldab halogeen vähem aktiivsust, kui ta asetseb kaksiksidemega seotud C-aatomi küljes, nagu vinüülkloriidis, $H_2C = = C(Cl)H$.

Nitratsioon. Koondatud salpeeterhappe või HNO_3 ja H_2SO_4 segu toimel asendub üks või enam bensooli vesinikuaatomeid nitrorühmaga:

$$C_6H_5H + HO.NO_2 \longrightarrow C_6H_5.NO_2 + H_2O$$
(nitrobensool)

Nitrobensool, $C_6H_5NO_2$, on nõrgalt kollakas, mõrumandli-lõhnaga mürgine vedelik, sulab 5,7° ja keeb 211° temperatuuril, erikaal 1,207. Teda tarvitatakse peamiselt aniliini tootmiseks, vähemal määral ka odava lõhna-ainena seebitööstuses („mirbaniõli").

Edasisel nitreerimisel tekivad peamiselt (meta-)dinitrobensool ja muud bensooli nitreerimise produktid:

$$C_6H_5.NO_2 + HO.NO_2 \longrightarrow C_6H_4(NO_2)_2 + H_2O$$
(dinitrobensool)

Mainitud m-dinitrobensool on kristalne ühend, s.-t-ga 89,7°; tarvitatakse lõhkeainena. Tugevajõuliseks lõhkeaineks osutub s-trinitrobensool, $C_6H_3(NO_2)_3$, mis samuti on kristalne aine s.-t-ga 121°.

Sulfonatsioon ehk **sulfureerimine.** Koondatud H_2SO_4 toimel bensoolisse, asenduvad bensooli üks, kaks või kolm vesinikuaatomit sulforühmadega, $-SO_3H$:

$$C_6H_5H + HO.SO_3H \longrightarrow C_6H_5SO_3H + H_2O$$
(bensool-sulfohape)

Bensoolsulfo- ehk bensoolsulfoonhape on vees kergesti lahustuv kristalne aine, sulab 46° t°-l. Ta osutub tugevaks ühealuseliseks happeks.

Nitreerimine ja sulfureerimine on bensooli ja tema homoloogide iseloomulikke reaktsioone, kuna alifaatsed süsivesinikud neissamus reaktsioonitingimustes ei moodusta vastavaid ühendeid.

Bensooli liitumisreaktsioonid. Olgugi et bensooli iseloomustavad reaktsioonid on asendusreaktsioonid, nagu parafiinidelgi, võib bensool teatud tingimustes siiski avaldada küllastumata ühendi omadusi ja moodustada liitumisprodukte.

Katalüütilisel hüdreerimisel, kolloidaalse plaatina või nikli abil, liitub bensool vesinikuga ja moondub tsükloheksaaniks. Kui kloori küllastada bensooli aurudega ja hoida päikesevalguse käes, liitub kloor bensooliga, moodustades kristalset bensoolheksakloriidi, $C_6H_6Cl_6$. Samalaadilise liitumisprodukti moodustab ka broom.

Bensooli küllastumata iseloomu tõestab liitumine ka osooniga: tekib triosoniid, mis vee toimel laostub kolmeks glüoksaali molekuliks.

Ülaltoodud reaktsioonide põhjal peab bensoolimolekul sisaldama kolme kaksiksidet; et aga bensoolimolekul on hapendajate toime suhtes palju püsivam kui alifaatsete küllastumata ühendite molekulid, oletas Kekulé juba 1865. aastal, et bensoolimolekuli kuus C-aatomit moodustavad ringi. Bensool osutub seega tsükloheksatrieeniks.

Bensooli isomeerid alifaatses reas. Küllastumata alifaatsete ühendite seas leiduvad neli süsivesinikku, mis omavad sellesama molekulivalemi C_6H_6 nagu bensoolgi. Esimest neist võib valmistada allüülbromiidist, nagu näitab alamaltoodud reaktsioonide skeem:

$$H_2C{=}CH{-}CH_2Br \longrightarrow \underset{\text{(diallüül)}}{H_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underset{\text{(diallüüli tetrabromiid)}}{CH_2Br.CHBr.CH_2.CH_2.CHBr.CH_2Br} \longrightarrow \underset{\text{(dipropargüül)}}{HC{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_2{-}C{\equiv}CH}$$

Dipropargüül ehk heksadiin-1,5 on värvuseta vedelik, keeb 86° t°-l, erikaal 0,787; ta avaldab kõiki atsetüleenirea ühendi reaktsioone: liitub halogeenidega ja halogeenvesinikhapetega, hapendub kergesti CO_2-ks ja oblikhappeks ning moodustab kergestiplahvatavaid metallderivaate.

Dipropargüüli valmistamisel diallüültetrabromiidist tekib vähesel määral ka tema isomeer, dimetüüldiatsetüleen ehk heksadiin-2,4: $H_3C{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}CH_3$. Keemiliste reaktsioonide suhtes sarnaneb heksadiin-2,4 dipropargüüliga, ta ei moodusta aga metallderivaate; k.-t. on 129°. Heksadiin-1,3 ehk etüüldiatsetüleen, $H{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_3$ ja heksadiin-1,4 ehk metüül-propargüül-atsetüleen, $H{-}C{\equiv}C{-}CH_2{-}C{\equiv}C{-}CH_3$, on eelmiste isomeeride sarnased küllastumata ühendid, mis ei avalda ühtegi bensooli tüüpilist reaktsiooni. Bensoolimolekuli ehitus peab seega tunduvalt erinema alifaatsete küllastumata ühendite struktuurist.

Bensoolimolekuli ehitus.

Bensooli homoloogid, milledes asetseb üks või enam C-aatomit nn. „külgahelas", annavad hapendamisel kõik bensoehappe, C_6H_5COOH, kuna bensooli „tuum" jääb muutumatuks. Seega võtavad kõik kuus bensooli C-aatomit ringi moodustamisest osa. Rohkearvuliste katsete tulemusena on selgunud, et kõik kuus bensooli vesinikuaatomit on samaväärsed ja igaüks asetseb eri C-aatomi küljes. Esimese põhjaliku uurimise sel alal teostas Ladenburg juba 1874. aastal. Nende katsete põhimõte oli järgmine. Lähtudes bensooli üksis-asendusproduktist, näiteks bensoehappest, viiakse bensoolimolekuli veel teine asendaja, näiteks NO_2-rühm. Bensool moodustab kolm erinevat disubstitutsiooniprodukti, nagu seda vaatlesime juba tsükloheksaani puhul, milledes nitrorühmad peavad asendama erinevaid vesinikuaatomeid. Igaüks neist kolmest nitrobensoehappest moodustab CaO-ga kuu-

mutamisel nitrobensooli: olgu mistahes isomeer, millest me lähtume, ikka tekib vaid üks nitrobensool. Katsete käiku selgitab alljärgnev skeem: märgime vesinikuaatomid bensoolimolekulis tähtedega *a*-st kuni *f*-ni ja oletame, et bensoehappes asendab karboksüül vesinikuaatomi *f*:

$$\text{Bensool:}\quad C_6\overset{a}{H}\ \overset{b}{H}\ \overset{c}{H}\ \overset{d}{H}\ \overset{e}{H}\ \overset{f}{H}$$

$$\text{Bensoehape:}\quad C_6H\ H\ H\ H\ H\ COOH$$

Bensoehappest võime tuletada (nitreerimisel) kolme isomeerset nitrobensoehapet:

$$(1)\quad C_6NO_2H\ H\ H\ H\ COOH \longrightarrow C_6\overset{a}{NO_2}\ \overset{b}{H}\ \overset{c}{H}\ \overset{d}{H}\ \overset{e}{H}\ \overset{f}{H}$$

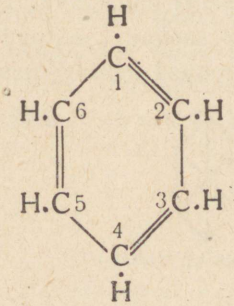
$$(2)\quad C_6H\ NO_2H\ H\ H\ COOH \longrightarrow C_6H\ NO_2H\ H\ H\ H$$

$$(3)\quad C_6H\ H\ NO_2H\ H\ COOH \longrightarrow C_6H\ H\ NO_2H\ H\ H$$

(kõik identsed)

Nii võime vastava valiku järgi igaühe kuuest vesinikuaatomist asendada mõne rühmaga ja jõuame otsusele, et b e n s o o l m o o d u s t a b v a i d ü h e m o n o s u b s t i t u t s i o o n i p r o d u k t i, kuna disubstitutsiooniproduktid esinevad kolmel isomeersel kujul.

Tuginedes bensooli reaktsioonide omapärasusele püstitas K e k u l é 1865. aastal bensooli esimese ringvalemi, milles kuusnurga moodustamisest osa võtavad kuus CH-rühma:



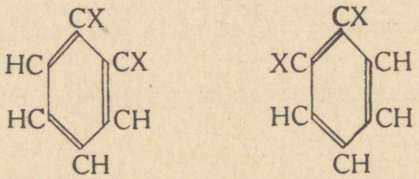
(Kekulé valem)



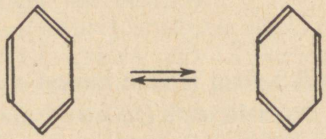
(bensooli skeemvalem)

Kekulé valem selgitab rahuldavalt enamiku bensooli ja tema derivaatide reaktsioonidest, samuti ka isomerisminähtusi bensoolireas; see valem oli suureks abistajaks aromaatsete ühendite struktuuri selgitamisel ja suunanäita-

jaks uute sünteeside otsinguil. Kuid kõiki fenomene bensoolireas ei hõlma ta siiski: esiteks ei seleta ta bensooli „küllastatud" iseloomu, teiseks võime selle valemi põhjal ennustada nelja disubstitutsiooniprodukti tekkimise võimalust, nimelt kahe o r t o-derivaadi (1,2 ja 1,6) olemasolu, kuna asendid 1,2 ja 1,6 ei võiks olla päris võrdsed, sest ühel juhul asendajatega liitunud C-aatomid on seotud liht-, teisel juhul aga kaksiksidemega:



Seda vastuolu püüdis Kekulé lahendada uue oletusega, et sidemed bensoolis ei ole statsionaarsed, vaid „voolavad" ja kaksiksidemed vahetavad alatasa oma kohti lihtsidemetega (võnkumisteooria); bensooli kinnisvalem muutub seega „dünaamiliseks" valemiks, mida väljendab järgmine skeem:



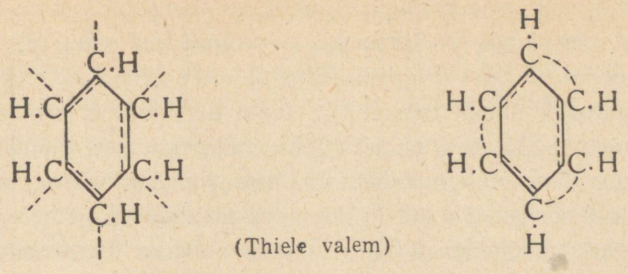
Raskusi teeb C-aatomite „neljanda" valentsi rahuldav paigutamine bensoolivalemisse.

A r m s t r o n g ja B a e y e r püüavad kaksiksidemete tunnustamist bensoolivalemis vältida sel teel, et nad suunavad C-aatomite neljanda valentsi heksagooni tsentrumisse, kus need valentsid üksteist küllastavad (tsentriline valem), kuna K l a u s'i diagonaalse valemi järgi seovad C-aatomite neljandad valentsid diametraalselt vastupidiseid C-aatomeid heksagoonis:



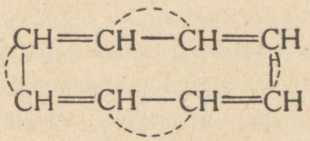
(tsentriline valem) (diagonaalne valem)

Tsentriline ja diagonaalne valem rõhutavad küll bensoolimolekuli suurt stabiilsust, kuid ei seleta rahuldavalt bensooli liitumisreaktsioone, näiteks triosoniidi tekkimist; seetõttu pöördus T h i e l e tagasi Kekulé esimese valemi juurde ja täiendas seda oma partsiaalvalentsi-hüpoteesiga:



(Thiele valem)

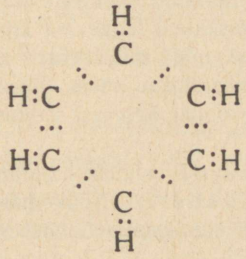
Thiele valemi järgi omab bensool stabiilse konfiguratsiooni, on võimeline aga ka liitumisreaktsioonideks. Niisamasugust alternatiivset liht- ja kaksiksidemete süsteemi, nagu bensool, sisaldavad veel teisedki küllastumata tsüklilised süsteemid, näiteks tsüklo-oktatetraeen (vt. tabel I):



(tsüklo-oktatetraeen)

Kuid see ühend osutub tüüpiliseks küllastumata ühendiks, mis kergesti hapendub, polümeriseerub ja liitub etüleen-kaksiksideme reaktiividega. Analoogia põhjal bensooliga võiksime Thiele hüpoteesi järgi ennustada ka tsüklo-oktatetraeeni puhul molekuli suurt stabiilsust, mida katsed aga ei tõenda.

Ülaltoodud bensooli-struktuurvalemitest ei väljenda ükski täielikult bensooli omadusi ega reaktsioone. Ka moodsa elektroniteooria sümbolite ülekanne bensoolivalemisse pole suutnud veel lahendada „bensooli probleemi". Mainime siinkohal vaid Stark'i, Pauli, Sugden'i jt. püüdeid uue mõiste „kolmik-elektronsideme" (poolteisekordse sideme) abil lahendada bensooli sidemete iseloomu. Seda väidet püütakse põhjendada termokeemiliste andmetega, mis näitavad, et bensooliringi sidemete keskmine side-energia on 96 kcal, kuna lihtsidemel on see 71 kcal ja kaksiksidemel 125 kcal.

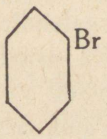


(kolmik-elektronside)

Peale heksagonaalse konfiguratsiooni, kus bensooli kuus C-aatomit asetsevad samal tasapinnal, on teoreetiliselt võimalikud veel teised ruumilised konfiguratsioonid, näiteks prismakujuline (L a d e n b u r g), aga uuemad füüsikalised meetodid, nimelt bensooli ja tema derivaatide uurimine röntgenograafilise meetodi abil ja Raman'i spektrumitevaatlused tõendavad, et bensooliringi kuus C-aatomit moodustavad tasapinnalise heksagooni.

Kvantide-teooriast lähtudes väidetakse tänapäeval, et bensooli molekuliehitust ei saagi väljendada ü h e struktuurvalemiga. Bensoolimolekuli moodustavate aatomite kolmekümnest väliselektronist (4x6 + 1x6) moodustavad 12 elektroni kuus C—C-sidet ja 12—kuus C—H-sidet, kuna ülejäänud kuus ei ole lokaliseeritud üksikute sidemete ruumi, vaid moodustavad sümmeetrilise suletud rühma, mille võnkumisseisundit või konfiguratsiooni võib vaadelda üksikutele valentsstruktuuridele vastavate elektron-konfiguratsioonide s u p e r p o s i t s i o o n i n a e. r e s o n a n t s i n a. Kekulé ja Dewar'i struktuurvalemid osutuksid seega mainitud vahepealse e. mesokujundilise elektron-konfiguratsiooni piirseisunditeks. Kvantide mehaanika rikastas struktuuriteooriat uue mõistega „resonants", mille energia sõltub elektronide orbiitide superpositsiooni suurusest või nende vastastikuse penetratsiooni ulatusest: mida ulatuslikum superpositsioon, seda suurem on resonantsienergia.

Tavaliselt kasutatakse bensoolimolekuli sümbolina lihtsalt kuusnurka, kusjuures nurkade juurde märgitakse vaid asendajad rühmad, näiteks monobroombensool, C_6H_5Br:



Sellist bensooli sümbolit ehk skeemvalemit ei tohi ära segada tsükloheksaani vastava sümboliga: tsükloheksaanis asetsevad heksagooni nurkades CH_2-rühmad, bensoolis aga CH-rühmad.

Raman'i efekt. Kui läbinähtavaid aineid valgustada kiirtega, mis sisaldavad vaid monokromaatilist valgust või üksikuid spektraaljooni, näiteks elavhõbelambi valgusega, siis hajutab läbinähtav keskkond langevaid kiiri; seejuures leidub hajunud valguse spektris ka spektraaljooni, mida põhispektris ei olegi. Neid põhispektri joonte kõrvale tekkivaid lisajooni nimetatakse india füüsiku R a m a n'i järgi „Raman'i joonteks" ja läbinähtava aine toimet hajunud valguse võnkesagedusse — „R a m a n'i e f e k t i k s".

Ühel ajal Ramani'ga avastasid valguse hajutamise efekti NSVL-s ka füüsikud M a n d e l s t a m m ja L a n d s b e r g. Nõukogude Liidu kirjanduses nimetatakse Raman'i efekti ka „Raman-Mandelstamm-Landsberg'i efektiks" e. „kombineeritud valguse hajutamiseks".

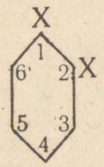
Raman'i joonte uurimisel leiti, et nende joonte intensiivsus kasvab valgustatava aine tihedusega ja joonte kaugused neid põhjustavast primaarjoonest antud keskkonnas ei olene primaarjoone sagedusest. Raman'il õnnestus avastada suhe tema nime kandvate joonte ja aatomite võnkesageduste vahel molekulis.

Teiste sõnadega: tal õnnestus identifitseerida teatud Raman'i jooni molekulis esinevate „keemiliste sidemete" võnkumistega.

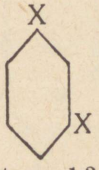
Heteropolaarsed (joon-) sidemed ei tekita Raman'i jooni, aga homopolaarsete sidemete puhul tekivad iseloomulikud Raman'i spektrid; seega osutub Raman'i spektrite uurimine väärtuslikuks vahendiks orgaaniliste ühendite molekuliehituse selgitamisel.

Bensooli asendusprodukte isomerism.

Nagu eespool juba tähendatud, esinevad bensooli üksis-asendusprodukt-tid vaid ühel kujul. Kaksis-asendusprodukte on kolm: orto-, meta- ja para-derivaadid; seejuures pole oluline, kas substituendid on ühed ja samad või erinevad (X = asendaja):



(orto- e. 1,2-)

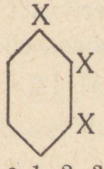


(meta- e. 1,3-)

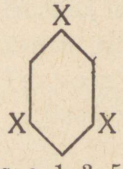


(para- e. 1,4-)

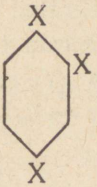
Kolmis-asendusprodukte on samade substituentide puhul kolm: realine e. vitsinaalne (v), sümmeetriline (s) ja ebasümmeetriline (a); erinevate substituentide puhul on isomeeride arv suurem:



(v- e. 1, 2, 3-)



(s- e. 1, 3, 5-)



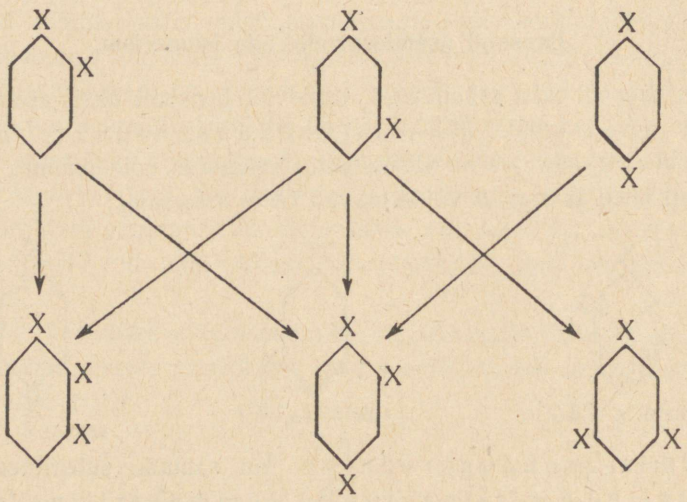
(a- e. 1, 2, 4-)

Nelis-asendusprodukte samade asendajate puhul on samuti kolm; asendid märgitakse numbritega.

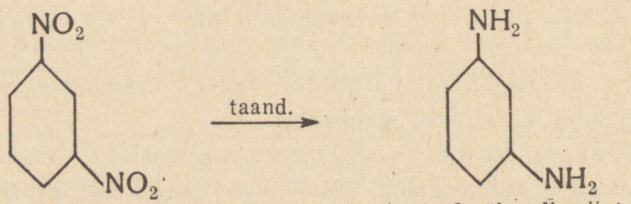
Viisis- ja kuusis-asendusprodukte (samade substituentide puhul) on kumbagi ainult üks kujund; erinevate substituentide puhul kasvab isomeeride arv.

Kui substituent asendab bensoolimolekuli vesinikuaatomi ja liitub bensooliheksagooni C-aatomiga (tuumaga), nimetatakse seesugust protsessi „asendamiseks tuumas".

Substituendi asendi määramiseks tuumas on mitu meetodit; neist käsitleme siinkohal vaid nn. absoluutset meetodit (Körner). Lähtudes kahe võrdse rühmaga disubstitutsiooniproduktist, asendatakse veel kolmas vesinikuaatom mõne substituendiga: orto-isomeerist saadakse kaks kolmis-asendusprodukti, meta-ühendist kolm erinevat produkti, kuna para--derivaadist võib moodustada ainult ühe trisubstitutsiooniprodukti:

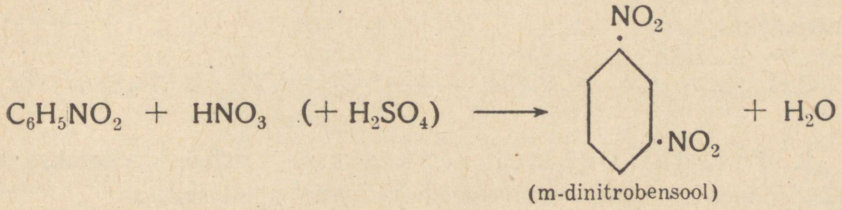


Kolmis-asendusproduktide arv määrab seega kaksis-asendusprodukti isomerismi liigi. Absoluutse meetodi abil on suurel hulgal bensooli derivaatidest määratud asendid; paljudel juhtudel on mõne uue derivaadi isomerismi lihtne määrata tema saamisviisist, näiteks meta-dinitrobensooli taandamisel tekib meta-diamiin ehk meta-fenüleendiamiin (—C_6H_5 on fenüül- ja $=C_6H_4$ — fenüleenradikaal):

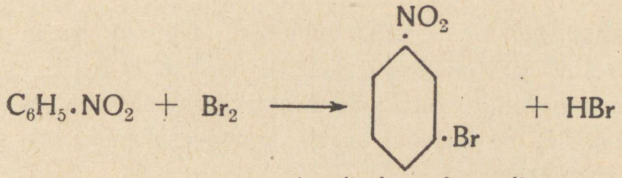


(meta-dinitrobensool) (meta-fenüleendiamiin)

Substituendi suunav mõju asendamisel. Bensooli disubstitutsiooniproduktide valmistamisel pandi tähele teatud sõltumust, mis valitseb teise substituendi ja asendi vahel, millesse ta asub esimese substituendi suhtes. Selgus, et teise substituendi asend sõltub bensooltuumas juba sisalduva substituendi keemilisest loomusest ega olene juurdetuleva aatomi või rühma loomusest; näiteks nitrobensooli nitreerimisel tekib peamiselt m e t a-dinitrobensool, samuti suunab nitro-rühm nitrobensooli broomimisel broomiaatomi m e t a-asendisse:



(m-dinitrobensool)



(m-nitrobroombensool)

Kõige enam tuntud substituente võib jagada kahte rühma.

I rühm: halogeenid, alküülradikaalid, OH, OCH_3, NH_2, NR_2, ja $NH(COCH_3)$ suunavad teise substituendi o r t o- või p a r a-asendisse;

II rühm: NO_2, SO_3H, COOH, COOR, CHO ja CN suunavad teise substituendi m e t a-asendisse; selle rühma asendajad omavad dipooli iseloomu ($-\overset{+-}{N}O_2$, $-\overset{+}{C}=\overset{-}{O}$ jne.).

Neid empiirilisi seaduspärasusi asendajate orienteeriva toime alal võib kokkuvõtlikult väljendada ühe lausega: Kui ühend, mis tekib vesiniku liitumisel bensooli esimese substituendiga, HX-ga, on kergesti hapendatav ($H-NO_2$, H — CHO)X.OH-ks, asub uus substituend m e t a-asendisse; vastasel juhul, kui HX pole hõlpsasti oksüdeeritav (H — Cl, H — OH), moodustuvad p a r a- ja o r t o-derivaadid (C r u m B r o w n'i lause).

Sellel empiirilisel lausel on aga väga palju erandeid ja teda võib käsitleda vaid üldise tööjuhendina.

Bensooli homoloogid.

Tehnikas saadakse bensooli ja tema homolooge kivisöetõrva kergest ja keskõlist. Sünteetiliselt võib bensooli homolooge valmistada mitme meetodi järgi.

1. Fittig'i reaktsioon osutub Wurtz'i reaktsiooni rakendamiseks aromaatses reas; tavaliselt kasutatakse aromaatse süsivesiniku broomderivaadi ja mõne alküülhaliidi segu kuivas eetris, millesse toimitakse metallnaatriumiga:

$$C_6H_5 \cdot Br + 2Na + J \cdot CH_3 \longrightarrow \underset{\text{(toluool)}}{C_6H_5 \cdot CH_3} + NaBr + NaJ$$

2. Friedel-Crafts'i reaktsiooni puhul kasutatakse kuiva $AlCl_3$ toimet aromaatse süsivesiniku ja alküülhaliidi segusse:

$$C_6H_6 + Cl \cdot CH_3 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5 \cdot CH_3 + HCl$$

Kui alküülhaliidi on võetud ülihulgas, tekivad peale metüülbensooli (toluooli) veel di- ja trimetüülbensool. Arvatakse, et $AlCl_3$ toime pole lihtne reageerivate molekulide katalüütiline aktiveerimine, vaid et $AlCl_3$ moodustab alküülhaliidiga reaktsiooni kestel kompleksühendi, mis reageerib aromaatse süsivesinikuga.

Teatud tingimustes võib $AlCl_3$ toimida ka külgahelat elimineerivalt; seda toimet kasutatakse isegi tehnikas toluooli valmistamiseks ksüloolist:

$$\underset{\text{(ksülool)}}{C_6H_4(CH_3)_2} + HCl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5 \cdot CH_3 + CH_3Cl$$

3. Bensooli homoloogid tekivad nagu bensoolgi aromaatsete hapete destilleerimisel põletatud lubjaga:

$$\underset{\text{(toluhape)}}{CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot COOH} + CaO \longrightarrow CH_3 \cdot C_6H_5 + CaCO_3$$

4. Magneesium-orgaanilistest ühenditest alküülhaliidide või alküülsulfaatide toimel:

$$\underset{\substack{\text{(fenüül-magneesium-}\\\text{bromiid)}}}{C_6H_5 \cdot MgBr} + Br \cdot C_2H_5 \longrightarrow \underset{\text{(etüülbensool)}}{C_6H_5 \cdot C_2H_5} + MgBr_2$$

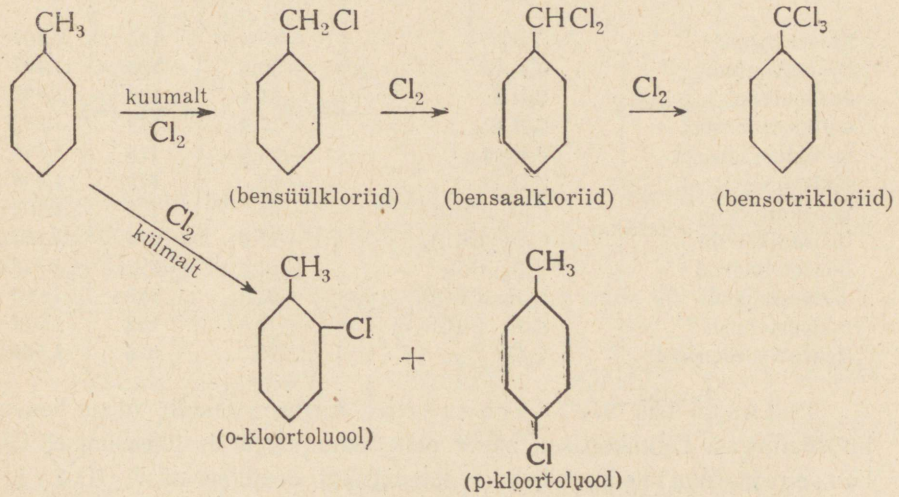
Bensooli lähemad homoloogid on vesiselged vedelikud. Nad ei lahustu vees, lahustuvad aga orgaanilistes solventides, nagu eetris, kloroformis jt. Nende omadustest annab ülevaate tabel IV.

Tabel IV.

Bensooli ja tema homoloogide omadusi.

Aine	Valem	S.-t. °C	K.-t. °C	Erikaal
Bensool	C_6H_6	5,5	80,1	0,879
Toluool	$C_6H_5 . CH_3$	−95	110,7	0,867
o-ksülool	$C_6H_4 . (CH_3)_2$	−25	144	0,880
m-ksülool	$C_6H_4 . (CH_3)_2$	−47,4	139,3	0,864
p-ksülool	$C_6H_4 . (CH_3)_2$	+13,3	138,4	0,861
Mesitüleen	$C_6H_3 . (CH_3)_3$	−51,7	164,6	0,865
Etüülbensool	$C_6H_5 . C_2H_5$	−94,4	136	0,867
p-tsümool	$CH_3 . C_6H_4 . CH . (CH_3)_2$	−74	176,8	0,857
p-propüültoluool	$CH_3 . C_6H_4 . C_3H_7$	—	183,2	0,860
Stürool	$C_6H_5 . CH = CH_2$		146	0,903
Fenüülatsetüleen	$C_6H_5 . C \equiv CH$		143	0,930

Salpeeter- ja väävelhappe toime suhtes sarnanevad nad bensooliga, s. t. nitreerimine ja sulfureerimine toimuvad tuumas. Halogeenid toimivad asendavalt, kuid reaktsiooni tingimustest sõltub, kas halogeeniaatom asetub tuumasse või külgahelasse: harilikul temperatuuril ja halogeeni siirjate manulusel asendab kloor vesiniku tuumas; kui aga klooriga toimida keevasse toluoolisse päikesevalguse käes, siis asenduvad alküülradikaali, s. o. külgahela vesinikuaatomid; valgus soodustab eriti broomimist:



Kloori otsetoimel toimub katalüstide manulusel ($FeCl_3$, $AlCl_3$) järk-järgult kõikide tuuma vesinikuaatomite asendamine halogeeniga. Need asen-

dusproduktid sarnanevad halogeeni „inertsuse“ suhtes kloor- ja broombensooliga; sootuks teisiti reageerivad bensooli homoloogide halogeenderivaadid, milledel on asendamine toimunud külgahelas: nad sarnanevad reaktsioonides alküülhaliididega. Kui bensüül- ja bensaalkloriidi ning bensotrikloriidi soojendada kaltsiumhüdroksüüdiga, hüdrolüüsuvad nad ja moodustavad vastava hüdroksü-ühendi:

$$C_6H_5 \cdot CH_2Cl \xrightarrow{Ca(OH)_2} C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH$$
(bensüülalkohol)

$$C_6H_5 \cdot CHCl_2 \longrightarrow C_6H_5 \cdot CH(OH)_2 \longrightarrow C_6H_5 \cdot CHO$$
(bensaldehüüd)

$$C_6H_5 \cdot CCl_3 \longrightarrow C_6H_5 \cdot C(OH)_3 \longrightarrow C_6H_5 \cdot COOH$$
(bensoehape)

Bensooli ja toluooli halogeenderivaatide omadustest annab ülevaate tabel V.

Tabel V.

Aromaatsete süsivesinike halogeenderivaadid.

Aine	Valem	S.-t. °C	K.-t. °C	Erikaal
Kloorbensool	C_6H_5Cl	−45,2	132	1,107
Broombensool	C_6H_5Br	−30,6	156	1,497
Joodbensool	C_6H_5J	−31,4	189	1,832
o-dikloorbensool	$C_6H_4Cl_2$	−17,6	179	1,298
m-dikloorbensool	$C_6H_4Cl_2$	−24,8	173	1,288
p-dikloorbensool	$C_6H_4Cl_2$	+53	173	1,458
Bensüülkloriid	$C_6H_5 \cdot CH_2Cl$	−39	179	1,103 (18°)
Bensaalkloriid	$C_6H_5 \cdot CHCl_2$	−17,4	214	1,295 (16°)
Bensotrikloriid	$C_6H_5 \cdot CCl_3$	− 4,8	221	1,378 (15°)
o-kloortoluool	$C_6H_4 \cdot Cl(CH_3)$	−35	159	1,080
p-kloortoluool	$C_6H_4 \cdot Cl(CH_3)$	+ 7,8	162	1,071
Heksakloorbensool	C_6Cl_6	226	326	1,569 (236°)

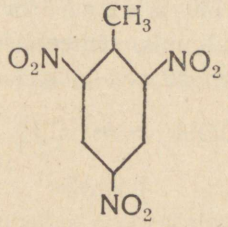
Toluool ehk metüülbensool, C_7H_8, sisaldub, nagu bensoolgi, kivisöetõrvas. Esmakordselt saadi teda männivaigu destilleerimisel (Pelletier ja Walter), hiljemini tolupalsami destilleerimisel (Deville); tolupalsami *) (*Toluifera balsamum*) järgi nimetatakse seda süsivesinikku.

*) Tolupalsami nimetus on tuletatud Kolumbia sadamalinnast Tolu.

Hapendamisel kroomhappega või kaaliumpermanganaadiga hapendub metüülrühm karboksüüliks ja toluool moondub bensoehappeks:

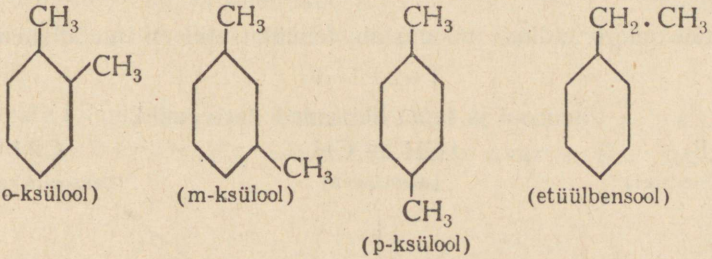
$$C_6H_5 . CH_3 + 30 \rightarrow C_6H_5 . COOH + H_2O$$

Toluooli tarvitatakse paljude aromaatsete ühendite, nagu sahhariini, bensaldehüüdi, lõhkeainete (trotüüli) jm. valmistamiseks. Tugevajõuline, brisantne lõhkeaine trotüül osutub 2,4,6-trinitrotoluooliks:



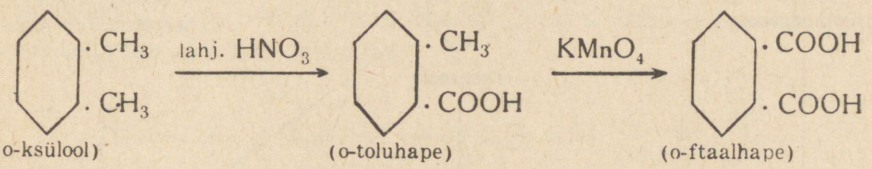
Trotüül (inglise T. N. T.) on kollane kristalne aine, s.-t-ga 81°. Teda kasutatakse väga laialdaselt lõhkeainena granaatides, mürskudes, miinides ja torpeedodes.

Süsivesinikke molekulivalemiga C_8H_{10} on neli: etüülbensool ja kolm dimetüülbensooli ehk ksülooli:



Nagu nähtub tabelist IV, asetsevad ksüloolide keemistäpid üksteisele väga lähedal, mille tõttu kivisöetõrva kerge õli fraktsioonimisel saadakse tavaliselt isomeeride segu.

Hapendamisel tekivad ksüloolidest vastavad tolu- või ftaalhapped:



Etüülbensoolist tekib hapendamisel bensoehape.

Bensooli homoloogid molekulivalemiga C_9H_{12} esinevad kaheksa isomee-

rina; neist mainisime eespool juba mesitüleeni, mis osutub 1,3,5- e. s-trimetüülbensooliks.

Aromaatseist süsivesinikest molekulivalemiga $C_{10}H_{14}$ mainime vaid p-tsümooli ehk p-metüül-isopropüül-bensooli, mille taandamisel saadakse p-mentaan (vt. lk. 21). Teda leidub eeterlikes õlides (köömne-, eukalüpti- jt. õlid); hapendamisel moondub ta p-toluhappeks.

Küllastumata külgahelaga bensooli derivaate esindavad stürool ehk fenüületüleen (vt. tab. IV) ja fenüülatsetüleen.

Stürooli leidub stooraksbalsamis, sünteetiliselt saadakse teda etüülbensoolist katalüütilise dehüdreerimise abil ja kaneelhappe aeglasel destilleerimisel:

$$\underset{\text{(kaneelhape)}}{C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot COOH} \longrightarrow \underset{\text{(stürool)}}{C_6H_5 \cdot CH = CH_2} + CO_2$$

Stürool polümeriseerub hõlpsasti ja moodustab kõrge molekulkaaluga polüstüroole.

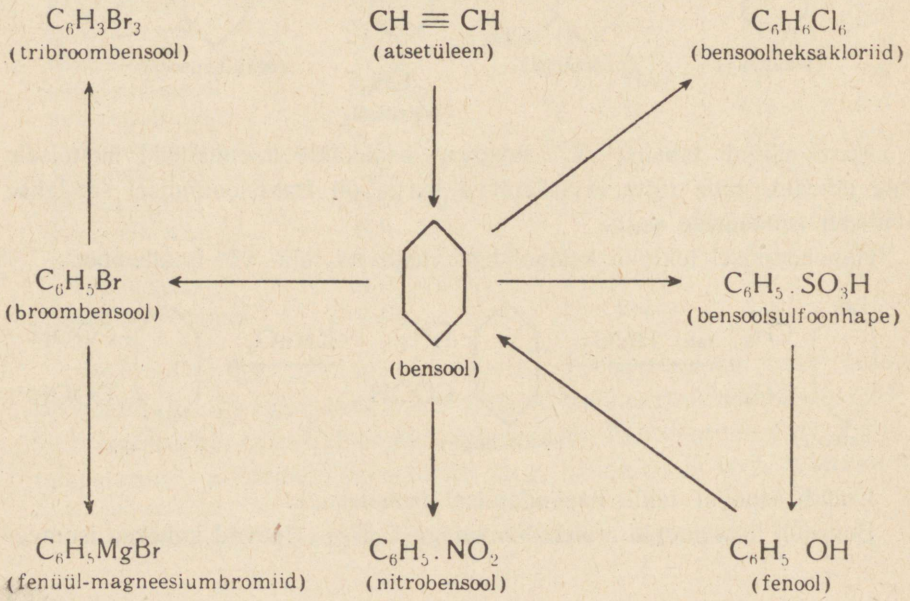
Kaneelhappest võib broomderivaadi kaudu valmistada fenüülpropioolhapet, mille destilleerimisel tekib fenüülatsetüleen:

$$\underset{\text{(fenüülpropioolhape)}}{C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot COOH} \longrightarrow \underset{\text{(fenüülatsetüleen)}}{C_6H_5 \cdot C \equiv CH} + CO_2$$

Atsetüleenderivaadina moodustab fenüülatsetüleen metallühendeid.

Tabel VI.

Bensool ja tema lihtsamad derivaadid.



Bensooli tähtsamaid hapnikderivaate.

Bensooli ja toluooli halogeenderivaate käsitlesime juba eelmises peatükis; kõrgemate homoloogide halogeenderivaadid sarnanevad reaktsioonide suhtes eespoolkirjeldatud halogeenühendite peatüüpidega.

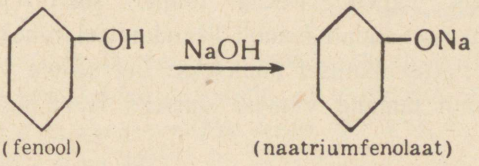
Hapnikku sisaldavad bensoolirea ühendid moodustavad, nagu alifaatsedki, mitu homoloogilist rida; neist on tähtsamad aromaatsed hüdroksüühendid, aldehüüdid ning ketoonid ja karboonhapped.

Fenoolid.

Bensoolirea süsivesinike vesinikuaatomite asendamine hüdroksüülidega võib toimuda kas tuumas või külgahelas: kui asendamine toimub tuumas, tekivad fenoolid, toimub asendamine aga külgahelas (alküülradikaalis), moodustuvad aromaatsed alkoholid.

Hüdroksüülide arvu järgi jagatakse fenoole monohüdroksü-, dihüdroksü- ja polühüdroksüfenoolideks ehk lihtsalt mono-, di-, tri- ja polüfenoolideks. Vanema nomenklatuuri järgi jagati neid ühe-, kahe- ja mitmevalentseteks fenoolideks.

Fenoolide tüüpiliseks esindajaks on harilik fenool, hüdroksübensool ehk karboolhape, $C_6H_5 . OH$, mille avastas Runge kivisöetõrvas:



Sünteetiliselt võib fenooli valmistada bensoolsulfoonhapu naatriumi sulatamisel naatriumhüdroksüüdiga:

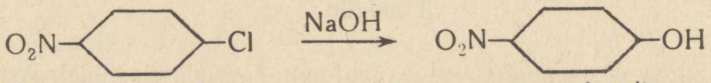
$$C_6H_5 \cdot SO_3Na + NaOH \longrightarrow C_6H_5 \cdot OH + Na_2SO_3$$

Leelise ülihulga kasutamisel tekib naatriumfenolaat, millest väävelhappe toimel vabastatakse fenool.

Uusimaks sünteetilise fenooli tootmise viisiks tööstuses on Hale-Britton'i menetlus: lahja naatrium- või kaltsiumhüdroksüüdiga toimitakse autoklaavides 360° temperatuuril ja umbes 340 at survel kloorbensoolisse:

$$2C_6H_5Cl + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2C_6H_5.OH + CaCl_2$$

Fenooli nitroderivaati, p-nitrofenooli, võib valmistada juba p-nitrokloorbensooli keetmisel naatriumhüdroksüüdiga: nitrorühm orto- või para-asendis kloori suhtes bensooltuumas tõstab halogeeni reageerimisvõimet:



(p-nitrokloorbensool) (p-nitrofenool)

Fenooli võib hõlpsasti valmistada ka aromaatseist primaarseist amiinidest diazo-ühendite kaudu (vt. diazo-ühendid).

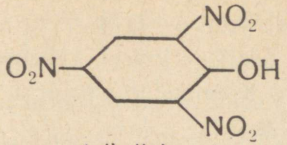
Puhas fenool kristallub värvuseta nõeljate kristallidena, s.-t-ga 41°, keeb 182° temperatuuril. Ta lahustub kergesti alkoholis ja eetris; külmas vees (20°) lahustub 1 osa fenooli 15 osa vee kohta; tal on omapärane „karbooli" lõhn.

Fenooli lahuseid vees ja taimeõlis kasutatakse antiseptilise vahendina, aga suurem osa fenoolist läheb tööstuses kunstvaikude (bakeliidi jm.) ja arstimite valmistamiseks.

Fenooli vesilahus värvub $FeCl_3$ toimel sügav-lillaks; koondatud H_2SO_4 ja KNO_2 lahus omandab fenooli lisandamisel rohekassinise värvuse, mis muutub lahuse vettevalamisel punaseks; kui sellele vesilahusele lisandada leelist, moondub punane värvus siniseks (Liebermann'i reaktsioon).

Struktuurilt osutub fenool tertsiaarseks alkoholiks, kuid reaktsioonides erineb ta tunduvalt alkoholidest. Ta lahustub NaOH- ja KOH-lahuses, mis osutab fenooli happelisele loomusele, ei lahustu aga naatriumkarbonaadilahuses, mis võimaldab teda eraldada karboonhapetest.

Elektronegatiivsete aatomite või rühmade (Cl, $-NO_2$ jm.) toomine fenoolimolekulisse tõstab fenooli happelisust ja 2,4,6-trinitrofenool ehk pikriinhape osutub juba tugevaks happeks, mis lahustub naatriumkarbonaadi-lahuses:



(pikriinhape)

Fenoolide sarnasus alkoholidega ilmneb aga eetrite ja estrite moodustamises.

F e n o o l e e t r e i d võib valmistada toimides metüüljodiidiga või dimetüülsulfaadiga naatriumfenolaadisse:

$$C_6H_5ONa + JCH_3 \longrightarrow C_6H_5O.CH_3 + NaJ$$

Metüüljodiidi asemel võib kasutada ka etüüljodiidi.

Metüülfenüüleeter ehk a n i s o o l, $C_6H_5.O.CH_3$ (k.-t. 156°), ja etüülfenüüleeter ehk f e n e t o o l, $C_6H_5.O.C_2H_5$ (k.-t. 172°), on vees lahustumatud neutraalsed vedelikud. Leelised ei toimi neisse, aga HJ laostab nad soojendamisel fenooliks ja alküüljodiidiks, mis võimaldab ka kvantitatiivselt määrata fenooli eeter-rühmi (Z e i s e l'i meetod):

$$C_6H_5.O.CH_3 + HJ = C_6H_5OH + CH_3J$$

F e n o o l e s t r e i d valmistatakse tavaliselt S c h o t t e n - B a u m a n n'i meetodi järgi: fenooli leelislahusele lisandatakse happekloriide, lahust tublisti segades; esterifikatsioon toimub eriti hästi aromaatsete hapete kloriididega:

$$C_6H_5OH + Cl.COC_6H_5 + KOH = C_6H_5O.CO.C_6H_5 + KCl + H_2O$$
(fenüülbensoaat)

Kaaliumhüdroksüüdi asemel kasutatakse sageli püridiini, mis neutraliseerib reaktsiooni kestel tekkiva happe, ei toimi aga seebistavalt estrisse.

F e n ü ü l a t s e t a a t on vedelik, keeb 195° t°-l; f e n ü ü l b e n s o a a t on kristalne ühend, s.-t-ga 70°.

Koondatud väävelhappe toimel fenoolisse moodustuvad o- ja p-f e n o o l s u l f o h a p e; nende segu kasutatakse antiseptilise vahendina, „aseptoolina"; o-isomeer (s.-t. = 50°) moondub soojendamisel p-isomeeriks.

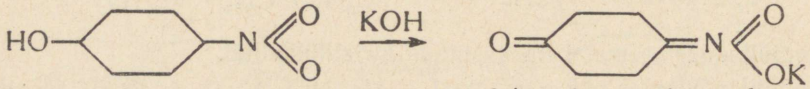
Broomvee toimel fenooli vesilahusesse sadestub vees raskestilahustuv kollakas kristalne ühend, „tribroomfenoolbromiid", $C_6H_2OBr_4$, millest naatriumbisulfiti toimel lõhmub üks aatom broomi ja moodustub 2,4,6-t r i b r o o m f e n o o l, s.-t-ga 96°.

Nitrofenoolid. Fenooli nitroderivaadid tekivad palju hõlpsamini kui ben-

sooli nitroderivaadid, ja harilikku fenooli võib nitreerida lahja salpeeterhappega. Seejuures moodustuvad o- ja p-nitrofenoolid; o-isomeeri võib p-isomeerist eraldada destilleerimisel veeauruga, kuna ainult o-nitrofenool on lenduv veeauruga. Kolmandat isomeeri, m-nitrofenooli, valmistatakse kaudselt m-nitraniliinist.

o-nitrofenool on kollane kristalne aine, s.-t-ga 45°; teda kasutatakse amiinfenooli ja mõnede värvainete valmistamiseks; p-nitrofenool on värvuseta tahke aine, s.-t-ga 126°, ent leelises omavad tema lahused kollase värvuse.

Hantzsch'i järgi põhjustab p-nitrofenooli leelislahuste värvuse tautomerism: leeliste toimel tekib pseudohape, nn. „nitroonhape":

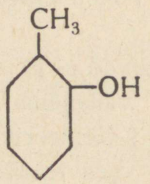


[p-nitrofenool (nitro-kujund)] [nitroonhape (aci-kujund)]

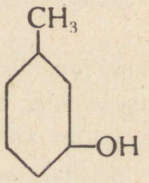
Kuuma nitreerimissegu toimel fenoolisse tekib pikriinhape. Ta moodustab helekollaseid kristalle, mis sulavad 122° t°-l. Tema soolad, „pikraadid", on kristalsed ühendid, lahustuvad raskesti vees ja plahvatavad kuumusest või löögist. Pikriinhape moodustab iseloomulikke kristalseid liitumisprodukte mõnede aromaatsete süsivesinikega, nagu antratseeniga jt. Pikriinhape on vanim sünteetiline värvaine, aga tänapäev kasutatakse teda selleks otstarbeks õige harva. Pikriinhape, peamiselt aga ammooniumpikraat, leiab laialdast rakendamist lõhkeainena (meliniit, lüdiit jt.). Pikriinhape on mürgine.

Kaaliumpikraadi-lahust tarvitati juba XVII sajandil *Tinctura nitri Glauberi* nime all. Selle tinktuuri mõru maigu tõttu nimetatakse ka hapet pikriinhappeks (πικρός = mõru).

Kresoolid. Toluooli monohüdroksüderivaate nimetatakse kresoolideks. Kõik kolm isomeeri, o-, m- ja p-kresool, leiduvad kivisõe- ja puidutõrvas, samuti ka põlevkiviõlis:



(o-kresool, s.-t. = 30°)



(m-kresool, s.-t. = 10°)



(p-kresool, s.-t. = 35°)

p-kresooli leidub ka valkude lagunemisproduktide hulgas. Et isomeersete kresoolide keemistäpid asetsevad lähestikku (190—203°), siis saadakse

kivisöetõrvast tavaliselt kresoolide segu, nn. „trikresool", mis leiab kasutamist peamiselt desinfitseeriva ja immutusvahendina. Kresoolide lahust seebis nimetatakse lüsooliks.

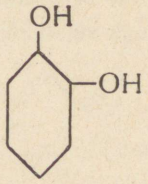
Puhaste kresoolide saamiseks eraldatakse trikresoolist esmalt o-kresool (k.-t. 191°) fraktsioneerimise teel ja järelejäävast m- ja p-kresooli segust eraldatakse puhtad isomeerid kaudsel teel: kas sulfoonhapete abil või toimides kresoolide segusse äädikhapu naatriumiga ja oblikhappega orgaaniliste lahustite manulusel. Sel puhul moodustab m-kresool kristalse kompleksühendi naatriumatsetaadiga, kuna p-kresool sadestub lahusest oblikhappe kompleksühendina.

m-kresooli derivaatidest on tähtsamad: 1) trinitro-m-kresool, $CH_3(OH)C_6H(NO_2)_3$, moodustab kollaseid nõeljaid kristalle, s.-t-ga 109°; teda kasutatakse, nagu pikriinhapetki, brisantse lõhkeainena (kresiliit); 2) dinitro-terbutüül-m-kresooli metüüleeter on tarvitusel hinnalise lõhna-ainena, *ambre*-muskusena parfümeerias.

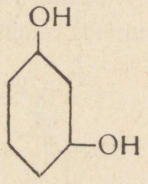
Tümool ehk 3-metüül-6-isopropüülfenool osutub p-tsümooli hüdroksüderivaadiks; ta sisaldub paljudes eeterlikes õlides, nagu tüümianiõlis jm. Teda tarvitatakse antiseptilise vahendina („tüümiankamper"). Tümool on värvuseta kristalne aine, s.-t-ga 51,5°. Tema isomeer on karvakrool (vt. lk. 26).

Di- ja trifenoolid.

Di- ja polüfenoole leidub looduses samblikes, parkaineis ja vaikudes. Sünteetiliselt võib difenoole valmistada bensool-disulfohapetest sulatamisel naatrium- või kaaliumhüdroksüüdiga, kloorfenoolidest leeliste toimel või kinooni taandamisel (hüdrokinoon). Nad on värvuseta kristalsed ained, hapenduvad kergesti leelislahuses ja paljusid neist kasutatakse taandavate omaduste tõttu päevapilditööstuses ilmutitena. $FeCl_3$-lahusega annavad difenoolid värvusreaktsioone. Kõik kolm dioksübensooli omavad erinimetusi:



(pürokatehhiin
e. katehhool)



(resortsiin
e. resortsinool)



(hüdrokinoon
e. kinool)

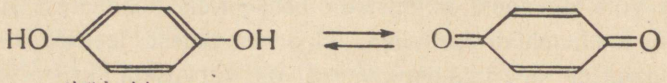
Pürokatehhiin, o-dihüdroksübensool, on värvuseta kristalne aine, s.-t-ga 105°. Ta lahustub vees; vesilahus omandab $FeCl_3$ toimel roheka värvuse. Pürokatehhiin tekib katehhu (parkaine) destilleerimisel ja mõnede vaikude sulatamisel naatriumhüdroksüüdiga; tehnikas saadakse teda o-kloorfenoolist või fenool-o-sulfoonhappest leelistega sulatamisel. Tema lahused leelistes on kergesti hapenduvad.

Katehhooli monometüüleeter, guajakool, $(HO)C_6H_4OCH_3$, tekib guajakivaigu kuivdestilleerimisel; teda leidub rohkesti ka pöökpuutõrvas. Guajakoolist valmistatakse arstimeid.

Resortsiin, m-dihüdroksübensool, on värvuseta kristalne aine, s.-t-ga 110°. Ta tekib kõigi kolme isomeerse bensool-disulfoonhappe sulatamisel NaOH-ga, mis tõendab, et selle reaktsiooni puhul toimuvad asendite vahetused bensooltuumas. Teda kasutatakse paljude värvainete, nagu fluorestseiini jt., samuti ka mõnede arstimite valmistamiseks. Resortsiinilahus värvub $FeCl_3$ toimel lillaks.

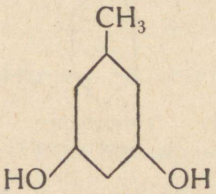
Hüdrokinoon, p-dihüdroksübensool, on, nagu eelmisedki isomeerid, kristalne ühend, s.-t-ga 170°. Teda saadi esmakordselt kiinahappe destilleerimisel (Caventou ja Pelletier); tavaliselt valmistatakse teda kinooni taandamisel. Looduses leidub hüdrokinooni glükosiididest, näiteks arbutiinis, $C_{12}H_{16}O_7$, mis sisaldub kanarbikuliste sugukonda kuuluvais taimedes; see glükosiid hüdrolüüsub hapete toimel glükoosiks ja hüdrokinooniks.

Hüdrokinoon on tugev taandaja ja teda kasutatakse päevapilditööstuses ilmutina. Hüdrokinoon hapendub kergesti (isegi $FeCl_3$ toimel) kinooniks:



(hüdrokinoon) (kinoon)

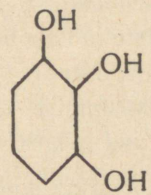
Toluooli dihüdroksüderivaatidest on tuntuimad ortsiin ehk 3,5-dihüdroksütoluool (metüülresortsiin), mida sisaldub mitmeis samblike liikides, peamiselt *Roccella*- ja *Lecanora*-liikides. Ta on kristalne aine, sulab 108° t°-l. Ortsiin moondub ammoniaagilahuses õhu käes seismisel orseii-



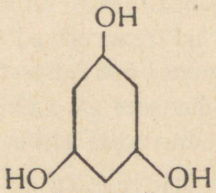
(ortsiin)

niks, $C_{28}H_{24}N_2O_7$, pruunruugeks tahkeks aineks, mis osutub *orseille*-värvainete peaosiseks. Ülalnimetatud samblike liikidest saadakse ka lakmus-värvaineid, mida kasutatakse indikaatorina. Ortsiini nimetatakse ka orsinooliks.

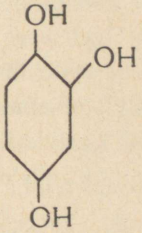
Kolmest trihüdroksübensoolist on tähtsamad pürogallool ja floroglutsinool ehk floroglutsiin:



(pürogallool)



(floroglutsiin)

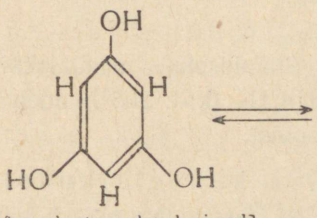


(oksühüdrokinoon)

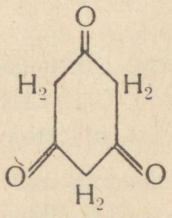
Pürogallooli saadakse gallushappe ehk 3,4,5-trihüdroksübensoehappe kuumendamisel. Gallushape esineb tindipähkleis ja mitmesuguseis parkhappeis glükosiidina. Pürogallool on kristalne ühend, s.-t-ga 134°; ta lahustub kergesti vees. Leeliseses lahuses absorbeerib pürogallool hapnikku ja teda kasutatakse ka gaaside analüüsis hapniku kvantitatiivseks määramiseks. Taandavate omaduste tõttu kasutatakse pürogallooli fotograafias ilmutina. Pürogalloolilahus värvub $FeCl_3$ toimel punaseks.

Floroglutsinooli ehk s-trihüdroksübensooli saadakse paljude vaikude sulatamisel KOH-ga, tema kristallid sulavad 219° t°-l. Floroglutsinooli võib sünteesida maloonestrist.

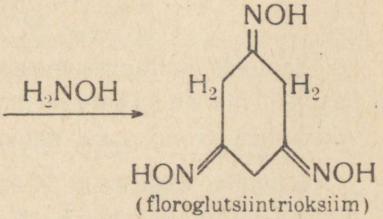
Floroglutsinool sarnaneb keemiliste reaktsioonide suhtes üldiselt pürogallooliga, kuid erineb seetõttu, et ta reageerib kahe tautomeerse kujundina: trifenoolina moodustab ta triatsetaadi ja trimetüüleetri, teiselt poolt aga triketoonina trioksiimi:



[fenool- (enool-) kujund]



(keto-kujund)



(floroglutsiintrioksiim)

Floroglutsinooli kasutatakse keemilises analüüsis pentosaanide ja pentooside kvantitatiivseks määramiseks (Tollens'i meetod) ja ligniini kvali-

tatiivseks määramiseks paberis (floroglutsinooli soolhappe-lahus värvub ligniini toimel kirsspunaseks).

Aromaatsed alkoholid.

Aromaatsed alkoholid tekivad bensooli homoloogide külgahela vesinikuaatomi asendamisel hüdroksüüliga. Nad erinevad fenoolidest, sest nad ei lahustu leeliseses lahuses, vaid reageerivad tüüpiliste alkoholidena: moodustavad aldehüüde või ketoone, eetreid, estreid jne. Nende valmistamise meetodid on analoogilised alifaatsete alkoholide valmistamise viisidele, aga bensooli derivaatidena sulfureeruvad ja nitreeruvad nad hõlpsasti.

Bensüülalkohol, $C_6H_5 . CH_2OH$, esineb estrina tolu- ja peruu palsamis, sünteetiliselt võib teda valmistada mitme meetodi järgi, näiteks bensüülkloriidist leeliste toimel (kuuma soodalahuse toimel):

$$C_6H_5 . CH_2Cl + H.OH \longrightarrow C_6H_5 . CH_2OH + HCl$$

Bensüülalkohol on meeldiva lõhnaga vedelik, k.-t-ga 206°. Tema estrid leiavad tarvitamist parfümeerias: bensüülatsetaadi lõhn meenutab tuberoosilõhna, kuna bensüülpropionaadi lõhn sarnaneb jasmiinilõhnaga.

Primaarse alkoholina hapendub bensüülalkohol vastavalt hapendajale kas bensaldehüüdiks või bensoehappeks.

β-fenüületüülalkoholi, $C_6H_5CH_2CH_2OH$ (k.-t. 220°), leidub roosiõlis; ta omab roosilõhna ja teda kasutatakse lõhna-ainete tootmisel. Seda alkoholi võib sünteetiliselt valmistada mitme meetodi järgi, milledest tähtsaim tööstuslik menetlus on etüleenoksüüdi toime bensoolisse $AlCl_3$ manulusel:

$$C_6H_6 + \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ O \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \longrightarrow C_6H_5\,CH_2\,CH_2\,OH$$

Sekundaarsete aromaatsete alkoholide tüüpiliseks esindajaks on fenüülmetüülkarbinool, $C_6H_5CH(OH)CH_3$ (k.-t. 205°), mida võib valmistada aromaatsest ketoonist, atseetofenoonist.

Lihtsaim küllastumata aromaatne alkohol on kaneelalkohol ehk β-fenüülallüülalkohol, $C_6H_5CH = CHCH_2OH$, mis esineb kaneelhappe estrina stooraksis ja peruu palsamis. Sünteetiliselt saadakse teda tavaliselt kaneelaldehüüdi taandamisel alumiiniumalkoholaadiga; etüülalkohol hapendub seejuures atseetaldehüüdiks:

$$C_6H_5.CH. = CH.CHO + CH_3.CH_2OH \longrightarrow$$
(kaneelaldehüüd)

$$\longrightarrow C_6H_5.CH = CH.CH_2OH + CH_3.CHO$$
(kaneelalkohol)

Kaneelalkohol, mida nimetatakse ka stürooniks, kristallub valgete nõeljate kristallidena, s.-t-ga 33°. Tema lõhn meenutab hüatsindilõhna ja teda kasutatakse parfümeerias.

Salitsüülalkohol, o-hüdroksübensüülalkohol ehk saligeniin, $HO.C_6H_4.CH_2OH$, on tuntumaid aromaatseid hüdroksü- ehk fenoolalkohole, mis reageerib nii fenoolina kui ka alkoholina. Tema glükosiid, salitsiin, esineb pajuliste (*Salix*) koores. Salitsiin hüdrolüüsub hapete või fermentide toimel saligeniiniks ja glükoosiks:

$$CH_2OH.C_6H_4.O.C_6H_{11}O_5 + H.OH \longrightarrow CH_2OH.C_6H_4.OH + C_6H_{12}O_6$$
(salitsiin) (saligeniin) (glükoos)

Salitsüülalkoholi kristallid sulavad 86° temperatuuril. Fenoolina lahustub saligeniin NaOH- ja KOH-lahuses, $FeCl_3$-ga annab sinise värvuse.

Aromaatsed aldehüüdid.

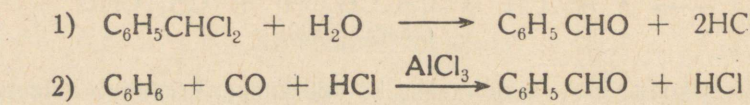
Aldehüüdrühm võib aromaatseis süsivesinikes asendada vesinikuaatomi kas tuumas või külgahelas. Mõlemal juhul avalduvad reaktsioonides aldehüüdi tüüpilised omadused, nagu oksiimi moodustamine hüdroksüülamiiniga, liitumissaaduste tekkimine $NaHSO_3$-ga ja HCN-ga, hõbenitraadi ammoniaagi lahuse taandamine jne. Tuumas asetseva aldehüüdrühma puhul esinevad aga veel mõned karakteersed reaktsioonid, mida tundma õpime lihtsaima aromaatse aldehüüdi, bensaldehüüdi puhul ja mis ei esine külgahelas asetseva aldehüüdrühma reaktsioonides.

Bensaldehüüdi, $C_6H_5.CHO$, saadi esmakordselt mõrumandlitest, mis sisaldavad kristalset glükosiidi, amügdaliini, koos ensüüm emulsiiniga.

Kui mõrumandleid jahvatada, satub emulsiin kontakti glükosiidiga ja hüdrolüüsib selle bensaldehüüdiks, glükoosiks ja sinihappeks; amügdaliini hüdrolüüsi võib toimetada ka lahjendatud mineraalhapetega:

$$C_{20}H_{27}O_{11}N + 2H_2O \longrightarrow C_6H_5.CHO + 2C_6H_{12}O_6 + HCN$$
(amügdaliin) (bensaldehüüd)

Tavaliselt sünteesitakse bensaldehüüdi kas hüdrolüüsides lubjapiimaga bensaalkloriidi või otse bensoolist CO ja HCl toimel $AlCl_3$ manulusel (G a t t e r m a n n'i sünteesi):



1) $C_6H_5CHCl_2 + H_2O \longrightarrow C_6H_5CHO + 2HCl$

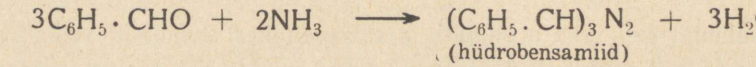
2) $C_6H_6 + CO + HCl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5CHO + HCl$

Bensaldehüüdi võib valmistada ka bensüülalkoholi hapendamisel.

B e n s a l d e h ü ü d on värvuseta vedelik, k.-t-ga 179,5°, omab mandlilõhna („mõrumandliõli"). Õhu käes absorbeerib ta hapnikku, tekitades algul labiilset liitumisprodukti, mooloksüüdi („peroksüüdi"), mis aga kiiresti laostub bensoehappeks ja „aktiveeritud" hapnikuks. Viimane hapendab kiiresti uue osa bensaldehüüdi bensoehappeks. Seda protsessi nimetatakse a u t o o k s ü d a t s i o o n i k s.

Alifaatseist aldehüüdidest erineb bensaldehüüd reaktsioonides ammoniaagiga, NaOH-ga või KOH-ga ja KCN-ga, samuti ka nitreerimis- ja sulfureerimisreaktsioonide suhtes.

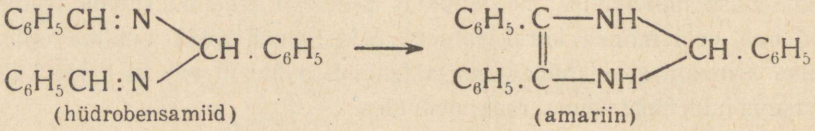
Ammoniaagiga ei moodusta bensaldehüüd liitumisprodukti, vaid kolm molekuli aldehüüdi tihkestuvad kahe molekuli NH_3-ga h ü d r o b e n s a m i i d i k s:



$3C_6H_5 \cdot CHO + 2NH_3 \longrightarrow (C_6H_5 \cdot CH)_3N_2 + 3H_2O$

(hüdrobensamiid)

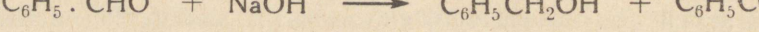
Kui hüdrobensamiidi kuumendada, moondub ta heterotsükliliseks ühendiks a m a r i i n i k s:



$C_6H_5CH:N$ / $C_6H_5CH:N$ — $CH \cdot C_6H_5$ → $C_6H_5 \cdot C(=NH)$ / $C_6H_5 \cdot C(=NH)$ — $CH \cdot C_6H_5$

(hüdrobensamiid) (amariin)

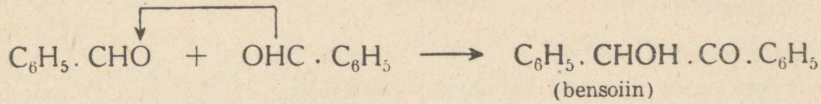
Bensaldehüüd reageerib NaOH-ga nagu formaldehüüd, tekitades bensüülalkoholi ja bensoehapet (C a n n i z z a r o reaktsioon):



$2C_6H_5 \cdot CHO + NaOH \longrightarrow C_6H_5CH_2OH + C_6H_5COONa$

Sellist leelise toimet võib tähele panna aldehüüdide puhul, mis ei sisalda vesinikuaatomit α-süsinikuaatomi küljes, nagu trimetüülatseetaldehüüd, $(CH_3)_3C \cdot CHO$.

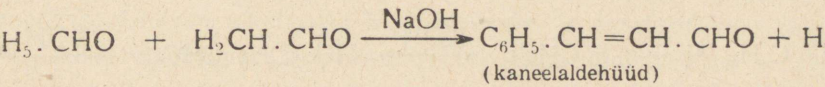
Kui bensaldehüüdi keeta KCN lahja alkohol-lahusega, moodustub värvuseta kristalne dimeer — bensoiin („bensoiinne kondensatsioon"):



(bensoiin)

Bensoiin osutub ketoalkoholiks ja hapendamisel salpeeterhappega moondub ta kollaseks kristalseks diketooniks (s.-t-ga 95°), bensiiliks, $C_6H_5 . CO . CO . C_6H_5$.

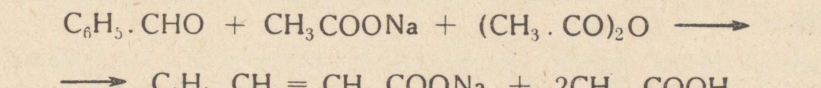
Bensaldehüüdist võib hõlpsasti valmistada küllastumata külgahelaga ühendeid. Nii moodustab ta kondensatsiooniprodukte alifaatsete aldehüüdidega või ketoonidega, fenoolidega, amiinidega jm. Atseetaldehüüdi puhul tekib bensaldehüüdist lahja naatriumhüdroksüüdi-lahuse toimel küllastumata kaneel- ehk tsinnamaldehüüd (Claisen'i reaktsioon):



(kaneelaldehüüd)

Kaneelaldehüüd on kaneeliõli (*oleum Cinnamomi*) peaosis; ta osutub kaneelilõhnaga õlikaks vedelikuks, k.-t-ga 251°. Nõrgad hapendajad moondavad ta kaneelhappeks, kuna tugevate hapendajate toimel tekib bensoehape. Teda tarvitatakse lõhna- ja maitseainetetööstuses.

Bensaldehüüdi, naatriumatsetaadi ja äädikhappe anhüdriidi segu soojendamisel 180°-ni tekib küllastumata kaneelhape (Perkin'i reaktsioon):

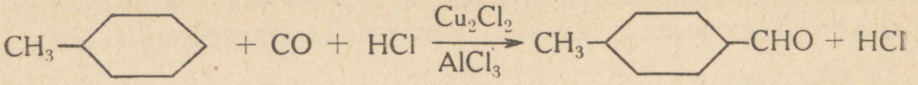


(kaneelhappenaatrium)

Bensaldehüüdi nitreerimisel tekib peamiselt m-nitrobensaldehüüd, kristalne ühend, s.-t-ga 58°.

Fenoolidega ja tertsiaarsete aromaatsete amiinidega kondenseerub bensaldehüüd trifenüülmetaani derivaatideks, mis on üheks põhireaktsiooniks fuksoonide ja malahhiitrohelise rühma kuuluvate värvainete tootmisel. Peale värvainete tootmise kasutatakse bensaldehüüdi veel parfümeerias.

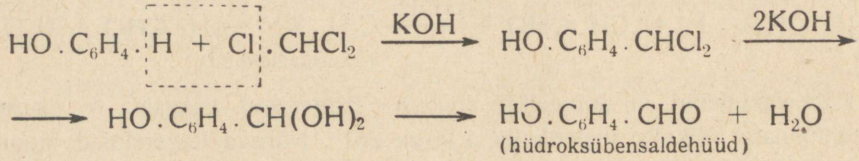
Bensaldehüüdi homoloogide sünteesimiseks võib kasutada Gattermann'i meetodit, mida eespool juba mainisime. Aldehüüdrühm asetub sel puhul teiste substituentide suhtes tavaliselt para-asendisse:



Seda Gattermann'i reaktsiooni võib vaadelda Friedel-Crafts'i aromaatsete ketoonide sünteesi erijuhuna. Oletatakse, et HCl ja CO moodustavad antud reaktsiooni tingimustes (vabas olekus tundmatu) sipelghappekloriidi, HCOCl, mis reageerib aromaatse süsivesinikuga $AlCl_3$ manulusel.

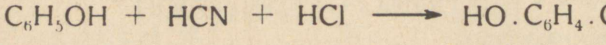
Aromaatseid oksüaldehüüde, fenoolaldehüüde ja nende derivaate leidub looduses glükosiididena. Tavaliselt iseloomustab neid meeldiv aroom, mille tõttu neid tarvitatakse ka parfümeerias.

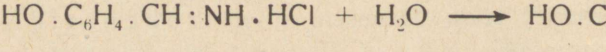
Salitsüülaldehüüd, o-hüdroksübensaldehüüd, sisaldub mitmesuguseis eeterlikes õlides, peamiselt enelate e. *Spiraea* liikide õlides. Sünteesida võib teda (1) Reimer-Tiemann'i meetodi järgi kloroformi toimel fenooli leelislahusesse:



Selle reaktsiooni tagajärjel tekib salitsüülaldehüüdiga koos ka vähe p-hüdroksübensaldehüüdi.

Gattermann'i järgi toimitakse fenoolidesse või fenooleetritesse veevaba HCN ja HCl seguga $AlCl_3$ manulusel. Vaheproduktidena moodustuvad sel puhul aldimiinid, mis kuuma lahjendatud happe toimel kergesti hüdrolüüsuvad:



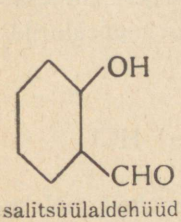


Salitsüülaldehüüd on meeldiva lõhnaga õlikas vedelik, k.-t-ga 196,5°. Tehnikas kasutatakse teda kumariini ja mõnede värvainete valmistamiseks.

Teistest fenoolaldehüüdidest ja nende eetritest on tuntuimad aniisaldehüüd ehk p-metoksübensaldehüüd, vanilliin ehk m-metoksü-p-hüdroksübensaldehüüd ja piperonaal ehk heliotropiin (protokatehhualdehüüdi metüleeneeter).

Aniisaldehüüd sisaldub aniisiõlis, tahiti vanillis ja mõnedes muudes eeterlikes õlides; ta on värvuseta vedelik, k.-t-ga 247°. Lõhnaainete-tööstuses

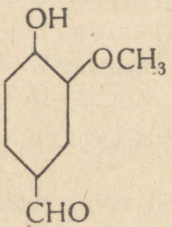
nimetatakse aniisaldehüüdi „obepiiniks“ (*aubépine*). Vanilliini võib saada vanilli viljakestadest; ta moodustab ilusaid nõeljaid kristalle, s.-t-ga 81°. Heliotroobilõhnaga piperonaali leidub samuti eeterlikes õlides; tema kristallid sulavad 37° t°-l. Kõiki neid aldehüüde valmistatakse ka sünteetiliselt ja neid kasutatakse lõhnaainete- ja maitseainete-tööstuses.



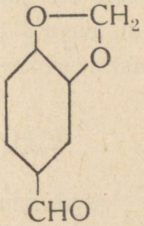
(salitsüülaldehüüd)



(aniisalehüüd)

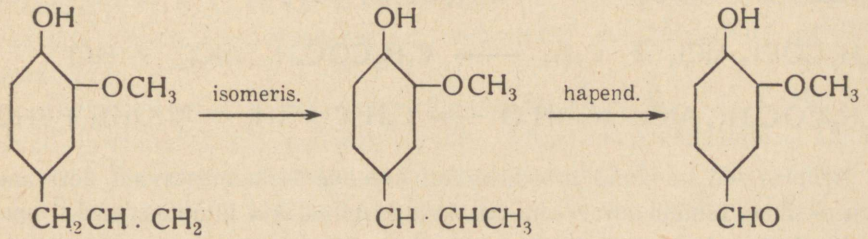


(vanilliin)



(piperonaal)

Tööstuses toodetakse vanilliini nelgiõlis leiduvast eugenoolist. Kui eugenooli soojendada alkohoolse KOH-lahusega, isomeriseerub ta isoeugenooliks, mis kroomhappega hapendamisel moondub vanilliiniks:



(eugenool, k.-t 252°) (isoeugenool, k.-t. = 261°) (vanilliin)

Isoeugenooli leidub muskaatpähkliõlis; jahutussegus tardub ta nõeljaskristalseks massiks, mis sulab 33° t°-l.

Ülalkirjeldatud menetluse järgi toodetakse piperonaali safroolist (k.-t. 233°), mida sisaldavad sassafrassi-, loorberi- ja kampriõli.

Tugevamate hapendajate toimel tekib vanilliinist vanilliinhape ja piperonaalist piperonüülhape; mõlemal puhul moodustavad aldehüüdrühmad karboksüülrühma (vt. lk. 64).

Aromaatsed ketoonid ja kinoonid.

Aromaatseid ketoone võib rühmitada kahte ossa: puht-aromaatsed, nagu bensofenoon, $C_6H_5 . CO . C_6H_5$, milledes keto-rühm on seotud kahe arüülradikaaliga, ja aromaat-alifaatsed, nagu atseetofenoon, $C_6H_5 . CO . CH_3$,

milledes keto-rühm on ühelt poolt seotud arüül-, teiselt poolt alküülradikaaliga. Nagu muidki aromaatseid ühendeid, nii võib ka aromaatseid ketoone hõlpsasti nitreerida ja sulfureerida, kuid keto-rühma reaktsioonides sarnanevad nad alifaatsete ketoonidega.

Aromaatseid ketoone võib valmistada ketoonide üldiste valmistamismeetodite järgi, aga peale selle veel aromaatsete ühendite erisünteeside abil, nagu Friedel-Crafts'i meetodi järgi bensoolist ja happekloriididest veevaba $AlCl_3$ manulusel:

$$C_6H_6 + Cl \cdot CO \cdot CH_3 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5 \, CO \cdot CH_3 + HCl$$

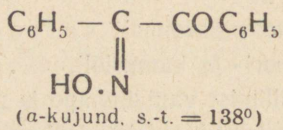
Alumiiniumkloriid võtab reaktsioonist osa ja moodustab algul molekulaarse ühendi happekloriidiga, mis edasisel reaktsiooni kulgemisel moodustab aromaatse süsivesinikuga ketooni, kusjuures $AlCl_3$ ka ketooniga moodustab labiilse molekulaarse ühendi. Vee toimel liitühendisse vabaneb ketoon:

$$C_6H_5COCl + AlCl_3 \longrightarrow C_6H_5COCl, AlCl_3$$

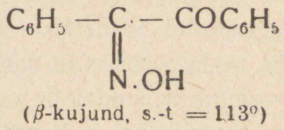
$$C_6H_5COCl, AlCl_3 + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5COC_6H_5, AlCl_3 + HCl$$

$$C_6H_5COC_6H_5, AlCl_3 + 3H_2O \longrightarrow C_6H_5COC_6H_5 + Al(OH)_3 + 3HCl$$

Aromaatsed ketoonid moodustavad ketoone iseloomustavaid derivaate, nagu oksiime, fenüülhüdrazoone jm., kuid ei moodusta liitumisprodukti naatriumbisulfitiga. Kahte erinevat radikaali sisaldavate aromaatsete ketoonide puhul esineb oksiimides geomeetriline ehk cis-trans-isomerism, näiteks bensiili puhul:



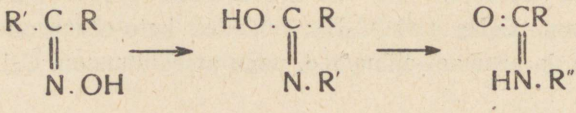
(α-kujund, s.-t. = 138°)



(β-kujund, s.-t = 113°)

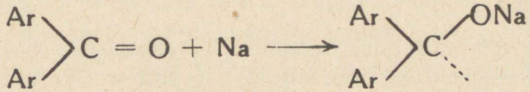
Neid kujundeid nimetatakse ka sün- ja anti-kujundeiks.

Väävelhappe, fosforpentakloriidi ja mõne muu reaktiivi toimel moonduvad ketoksiimid hapete amiididekс, kusjuures hüdroksüül vahetab koha anti-asendis asetseva radikaaliga (Beckmann'i ümberasetus):



Stereoisomeersed ketoksiimid moodustavad vastavalt kummalegi kujundile kaks isomeerset ühendit.

Leelismetallid liituvad aromaatsete ketoonidega, kusjuures tekivad intensiivse värvusega metallorgaanilised ühendid. Need ühendid reageerivad energiliselt õhuga, joodiga ja mõnede muude ainetega, avaldades seega küllastumata iseloomu. Schlenk nimetas neid ühendeid „metallketüülideks"; ta oletab, et neis ühendeis esineb kolmevalentne süsinikuaatom:



(Ar = arüülradikaal) (ketüül)

Atseetofenoon ehk fenüül-metüülketoon, $C_6H_5 . CO . CH_3$, on kristalne aine, s.-t-ga 20^0; teda tarvitatakse unerohuna „hüpnooni" nime all. Tema kloor-asendusprodukti, klooratseetofenooni, $C_6H_5 . CO . CH_2Cl$, saadakse Friedel-Crafts'i sünteesi abil bensoolist ja monokloroäädikhappekloriidist $AlCl_3$ manulusel. Seda kristalset ainet (s.-t. 59^0) võib kasutada pihustatud kujul mürgise „pisargaasina". Sama toime on ka kristalsel broomatseetofenoonil (s.-t. 50^0); teda kasutatakse ka vedelate hapete identifitseerimisel, milledega ta moodustab kristalseid ühendeid.

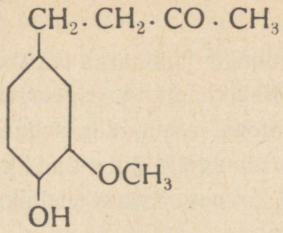
Bensofenoon ehk difenüülketoon, $C_6H_5 . CO . C_6H_5$, esineb neljal kristalsel kujul, milledest igaüks omab eri sulamistäpi. Ta keeb 306^0 t^0-l. Taandamisel moondub ta sekundaarseks alkoholiks, benshüdrooliks ehk difenüülkarbinooliks, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot C_6H_5$, s.-t-ga 68^0.

Tetrametüül-p-diamiinobensofenoon, $[(CH_3)_2N . C_6H_4]_2CO$, on tavaliselt tuntud „Michler'i ketoonina"; ta tekib fosgeeni toimel dimetüülaniliinisse:

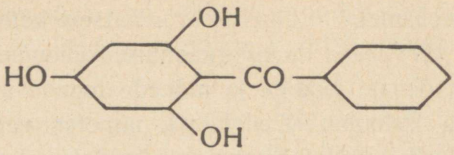
$$2\,(CH_3)_2N . C_6H_5 + COCl_2 \rightarrow [(CH_3)_2N . C_6H_4]_2CO + 2\,HCl$$

Seda ketooni kasutatakse mitmete värvainete sünteesimisel, näiteks dimetüülaniliiniga kondenseerudes (fosforoksükloriidi manulusel) moodustab ta kristallvioleti.

Aromaatsete ketoonide hüdroksüderivaate, oksüketoone, leidub taimedes kas sellistena (oksüketoonidena) või glükosiididena. Paljud neist osutuvad park- ja värvaineteks. Neist on kõige enam tuntud ingveri (*Zingiber*) maitseaine tsingeroon (s.-t. 41^0), tuhkpuu- ja looberikoores leiduvate ainete rühma, nn. „katoiinide" tuumühend floorbensofenoon, kurkumijuurika (*Curcuma*) kollane värvaine kurkumiin jt.



(tsingeroon)



(floorbensofenoon)

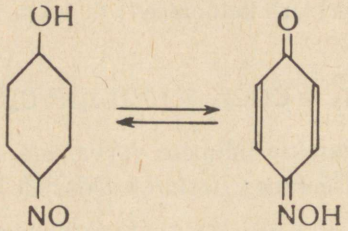
Tsingerooni võib sünteesida vanilliinist ja atsetoonist (Nomura) ning floorbensofenooni — floroglutsiinist, bensonitriilist ja HCl-st (Hoesch ja Houben).

Tsüklilised diketoonid, kinoonid, mis tekivad p- ja o-dihüdroksübensooli hapendamisel, meenutavad struktuurilt küll aromaatseid ketoone, kuid keemiliselt osutuvad nad küllastumata tsüklilisteks diketoonideks: broomiga moodustavad nad hõlpsasti liitumisprodukte, di- või tetrabromiide, hüdroksüülamiiniga moodustavad nad mono- või dioksiimi ja, nagu nägime eespool, taanduvad nad kergesti difenoolideks. Kinoonid ei evi bensooli tüüpilist struktuuri, vaid neil on iseloomulik „kinoonne ehk kinoidne" struktuur.

Kinoidset tuuma sisaldavad ühendid omavad tavaliselt värvuse.

Kinoonidest on tuntuim harilik kinoon ehk p-bensokinoon, kollane kristalne ühend, s.-t-ga 116°. Teda saadi esmakordselt kiinapuu koores sisalduva kiinahappe oksüdeerimisel, millest on tuletatud ka ühendi nimetus (Voskressenski); tavaliselt valmistatakse teda aniliinist kroomhappe toimel.

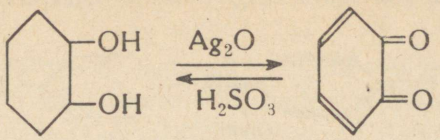
Kinoon monoksiin ja p-nitroosofenool osutuvad tautomeerideks:



(p-nitroosofenool) (p-kinoon-monoksiim)

p-nitroosofenool on kollakas kristalne aine; tema lahused alkoholis ja eetris on rohelised, leelistes aga pruunid.

Katehhooli hapendamisel tekib o-bensokinoon, dimorfne kristalne ühend:

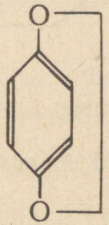


(katehhool) (o-bensokinoon)

Ta on võrdlemisi ebapüsiv ja moondub taandumisel katehhooliks. Meta-kinoon, mis vastaks resortsiinile, on tundmatu.

Kinoon liitub hõlpsasti hüdrokinooniga molekulaarseks ühendiks — kinhüdrooniks, $C_6H_4O_2 . C_6H_4(OH)_2$, mis moodustab tumerohelisi kristalle. Teda kasutatakse kinhüdroon-elektroodi valmistamiseks.

Gräbe oletas, et kinoonid võivad omada ka ülihapendi ehk superoksüüdi struktuuri, põhjendades oma väidet sellega, et kinoonidel on teatud hapendav toime ja et neid võib kergesti taandada aromaatseiks ühendeiks.



Selle oletuse vastu räägivad mitmed katselised andmed, nagu kinoonide värvus ja nende spektrite sugulus küllastumata α-, β-ketoonide spektritega.

Kinoon-imiinid. Kui hapendada AgO-ga p-amiinfenooli, moodustub kinoonmonimiin, p-fenüleendiamiini hapendamisel aga kinoondiimiin:



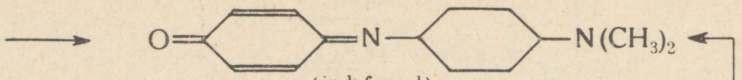
(kinoonmonimiin) (kinoondiimiin)

Need ühendid on värvuseta ja soojendamisel lahjendatud H_2SO_4-ga hüdrolüüsuvad nad kinooniks ja ammoniaagiks; $SnCl_2$ taandab nad uuesti vastavaiks amiinideks.

Fenüül-kinoonmonimiini amiinderivaate nimetatakse indofenooli-deks, fenüül-kinoondiimiini amiinderivaate — indamiinideks.

Indofenoolid moodustuvad: 1) kui hapendada fenooli ja p-diamiini ekvimolekulaarset segu, 2) kui hapendada p-amiinfenooli ja amiini segu või 3) kui tihkestada tertsiaarsete amiinide p-nitroosoderivaate fenoolidega või naftoolidega:

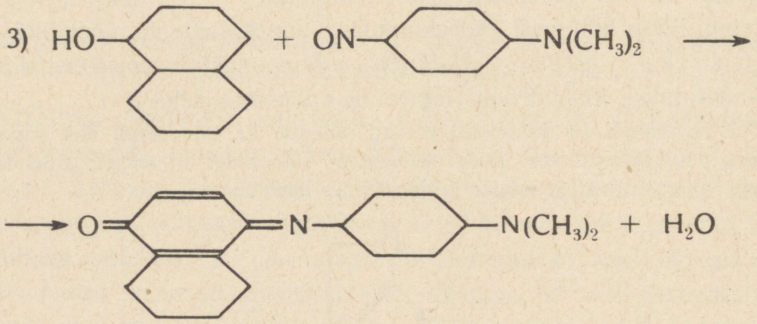
1) $HO.C_6H_5 + H_2N.C_6H_4.N(CH_3)_2 \longrightarrow HO.C_6H_4.NH.C_6H_4.N(CH_3)_2 \longrightarrow$



(indofenool)

2) $HO.C_6H_4.NH_2 + C_6H_5.N(CH_3)_2 \longrightarrow HO.C_6H_4.NH.C_6H_4.N(CH_3)_2$

3)



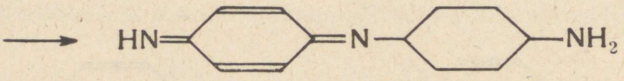
(indofenoolsinine)

Hapus lahuses on indofenoolid ebapüsivad, mille tõttu neid värvimiseks harva kasutatakse.

Indamiine võib sünteesida samade menetluste abil kui indofenoole:

$$H_2N\ C_6H_4.NH_2 + C_6H_5.NH_2 \longrightarrow H_2N-C_6H_4-NH-C_6H_4-NH_2 \longrightarrow$$

(indamiini leuko-ühend)



[indamiinvärv (fenüleensinine)]

Indamiinid on samuti tundlikud hapete toimele. Neid kasutatakse vaheproduktidena safraniinvärvide tootmisel (vrd. Bindschedler'i roheline).

Sulfohapped. Nagu nägime eespool, on nitratsioon ja sulfonatsioon aromaatsete ühendite karakteersemad reaktsioonid. Tavaliselt sulfoonitakse ehk sulfureeritakse aromaatseid ühendeid koondatud väävelhappega kuumalt (soojendades kuni 170°-ni). Soojendamisel aurab asendamisreaktsiooni puhul erituv vesi, mis vastasel juhul, s. o. sulfureerimisel külmalt, jääks reaktsioonisegusse, lahjendaks hapet ja takistaks reaktsiooni. Kui aromaatseid ühendeid sulfoonida suitseva väävelhappega, võib reaktsiooni toimetada ka madalamal temperatuuril, sest happes sisalduv SO_3 seob keemiliselt vee.

Mõnede ühendite puhul tuleb sulfureerimist toimetada kuumalt ka suitseva väävelhappega.

Aromaatsed sulfohapped osutuvad vees lahustuvaiks tugevaiks hapeiks; nad ei kristallu hästi ja neid eraldatakse reaktsioonisegust tavaliselt plii- või baariumsoolana, harvemini Na-soolana. Sulfohapete baariumsoolad on vees lahustuvad.

Sulfohappeid kasutatakse vaheproduktidena paljude sünteeside puhul:

1) sulfohappe soola sulatamisel KOH-ga asendub sulforühm hüdroksüüliga (vt. lk. 55);

2) kui toimida sinihapu kaaliumiga sulfohappe soolasse, asendub sulforühm CN-rühmaga:

$$C_6H_5SO_3K + KCN \rightarrow K_2SO_3 + C_6H_5CN;$$

et nitriile võib seebistamisel hõlpsasti muuta karboonhapeteks, avaneb sulfohapete ja vastavate nitriilide kaudu lihtne võimalus aromaatsete karboonhapete sünteesimiseks;

3) kui sulfohappesse toimida ülekuumendatud veeauruga või soolhappega, lõhmub väävelhape ja regenereerub aromaatne süsivesinik:

$$C_6H_5SO_3H + H_2O \rightarrow C_6H_6 + H_2SO_4$$

Sulforühm on sulfohapetes väävli kaudu seotud aromaatse tuumaga, mida tõestab sulfohapete moondumine t i o f e n o o l i d e k s mainitud hapete taandamisel (kui taandada arüülsulfokloriide Zn-tolmuga ja väävelhappega):

$$C_6H_5SO_2Cl + 6\,H \rightarrow C_6H_5SH + HCl + 2\,H_2O$$

T i o f e n o o l, C_6H_5SH, on värvuseta, ebameeldiva lõhnaga vedelik, keeb 169° t°-l. Nagu alifaatsed merkaptaanid, nii moodustavad ka tiofenoolid püsivaid metallsooli, milledest iseloomustavaim on Hg-sool.

Juba õhuhapniku toimel hapendub tiofenool fenüüldisulfiidiks ja tugevamal hapendamisel uuesti sulfoonhappeks:

$$2\,C_6H_5SH + O \rightarrow C_6H_5S{-}SC_6H_5 + H_2O$$

Kõige tuntumad sulfohapped on bensoolsulfoonhape (vt. lk. 41), tolu-oolsulfoonhape (vrd. sahhariin) ja sulfaniilhape.

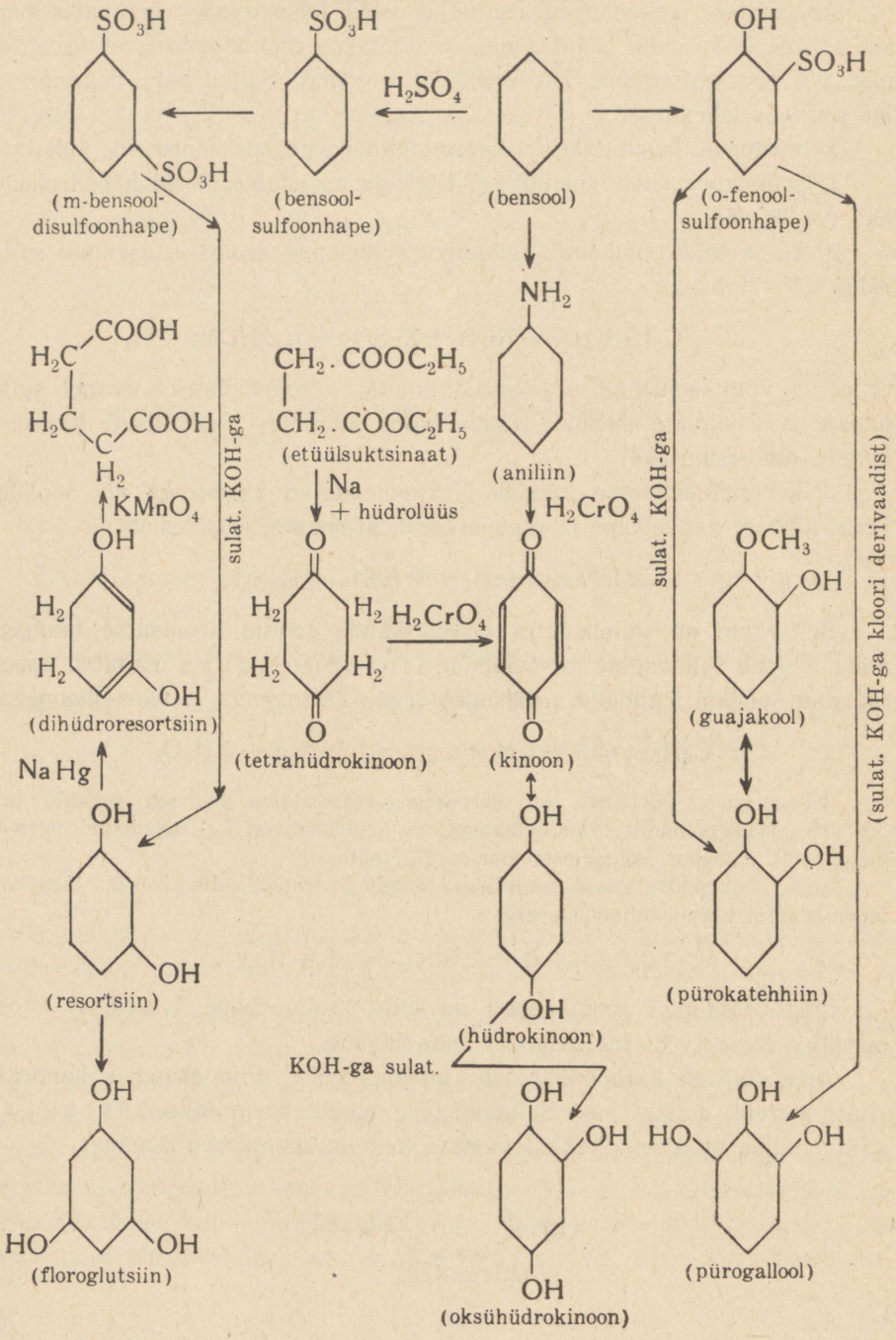
Analoogiliselt karboonhapetele moodustavad sulfoonhapped happekloriide, estreid, amiide jne. Sulfaniilhappe amiidi kasutatakse s t r e p t o t s i i d i nime all streptokokkidevastase kemoterapeutilise ravimina:



(streptotsiid)

Tabel VII.

Di- ja trifenoolid.



Aromaatsed happed.

Aromaatsed happed osutuvad bensoolirea süsivesinike derivaatideks, milledes karboksüülrühm, — COOH, asendab vesinikku tuumas või külgahela otsas, aga tunduvaid vahesid nende kahe happetüübi karboksüüli reaktsioonides ei esine. Nad moodustavad sooli, estreid, amiide ja muid derivaate, nagu alifaatsedki happed, aromaatsete ühenditena võib neid aga nitreerida, sulfureerida, halogeenida jne.

Aromaatsed happed on tavaliselt kristalsed ühendid, lahustuvad raskesti vees, aga hõlpsasti leelistes.

Nagu alifaatsed happed, nii jagunevad ka aromaatsed happed ühe-, kahe- ja mitmealuselisteks; küllastumatus võib neil esineda külgahelais. Peale karboksüüli võib aromaatsete hapete tuumas leiduda veel teisigi asendajaid rühmi, näiteks — OH, — NO_2, — NH_2 jm.; sel juhul osutuvad nad hüdroksü-, nitro-, amiin- jm. hapeteks. Palju aromaatseid happeid ja nende derivaate leidub looduses: palsamites, vaikudes, eeterlikes õlides jm.

B e n s o e h a p e, $C_6H_5 . COOH$, on tuntuim aromaatne hape; teda leidub looduses mitmesugustes vaikudes, eriti tunduval hulgal bensoepuu (*Styrax*) liikide vaigus (kuni 18%), kus ta esineb peamiselt bensüülestrina; hobuste ja veiste kuses esineb bensoehape bensoüülglütsiinina ehk h i p u u r h a p p e n a. Kuni sünteetilis-orgaanilise keemiatööstuse arenguni saadi bensoehapet bensoevaigu kuumendamisel; tänapäev valmistatakse teda tavaliselt kas toluoolist hapendamisel või bensotrikloriidist kaltsiumhüdroksüüdi toimel:

1. $C_6H_5 \cdot CH_3 \xrightarrow{O} C_6H_5 \cdot COOH$
2. $C_6H_5 \cdot CCl_3 + 3H_2O \longrightarrow C_6H_5 \cdot COOH + 3HCl + H_2O$

Ka teised bensooli derivaadid, nagu toluooligi, mis sisaldavad ühte külgahelat, moonduvad tugeval hapendamisel bensoehappeks.

Bensoehape on värvuseta kristalne aine, s.-t-ga 122°, sublimeerub kuumendamisel ja lendub veeauruga. Ta lahustub kuumas vees, eetris ja alkoholis; teda kasutatakse peamiselt värvainete-tööstuses; vähemal määral kasutatakse vaba hapet ja bensoehappe naatriumi konserveerimisainena.

Bensoehappe derivaate saadakse analoogiliselt alifaatsete hapete derivaatide sünteesidele. Näiteks bensoüülkloriidi, $C_6H_5 . CO . Cl$, valmistatakse bensoehappest fosforpentakloriidi toimel. B e n s o ü ü l k l o r i i d on värvuseta vedelik, k.-t-ga 197,2°; ta reageerib veega, alkoholidega, amiinidega jm. Teda tarvitatakse orgaanilises sünteesis b e n s o ü l a t s i o o n i k s, s. o. bensoüülradikaali viimiseks molekuli. Bensoülatsiooni toimetatakse tava-

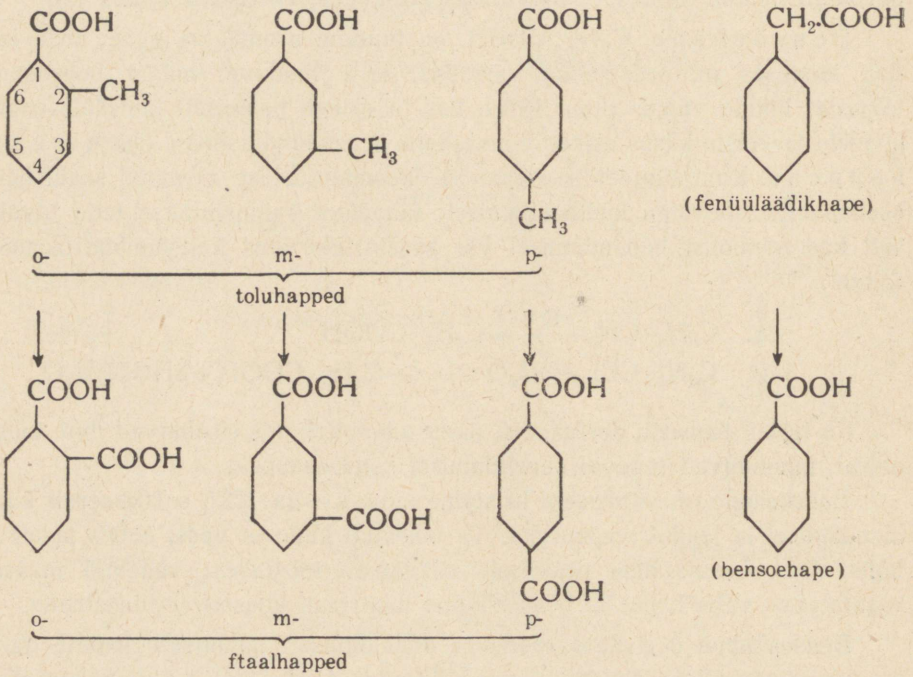
liselt alkoholi, fenooli või amiini ja bensoüülkloriidi loksutamisel (segamisel) NaOH-lahusega või püridiiniga (Schotten-Baumann'i meetod):

$$C_6H_5 . ONa + Cl . CO . C_6H_5 \rightarrow \underset{\text{fenüülbensoaat}}{C_6H_5 . O . CO . C_6H_5} + NaCl$$

Bensoehappe metüülester, $C_6H_5 . COOCH_3$, on värvuseta, meeldiva lõhnaga vedelik (k.-t. 199°); teda kasutatakse parfümeerias „nioobe õlina".

Bensoehappe nitreerimisel, sulfureerimisel ja halogeenimisel tekivad peamiselt meta-derivaadid (vt. lk. 49); o- ja p-derivaate valmistatakse kaudselt toluooli derivaatidest. Bensonitriili võib valmistada peale nitriilide üldvalmistamisviiside veel diazo-rühma asendamisel tsüaanrühmaga.

Bensoehappe homoloogidest on tuntuimad kolm metüülbensoehapet (o-, m- ja p-isomeerid), toluüül- ehk toluhapped ja nendega isomeerne fenüüläädikhape:



Fenüüläädikhapet võib valmistada bensüülkloriidist, nagu näitab järgmine skeem:

$$\underset{\text{bensüülkloriid}}{C_6H_5 \cdot CH_2Cl} \xrightarrow{KCN} \underset{\text{bensüültsüaniid}}{C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN} \xrightarrow{\text{hüdrolüüs}} \underset{\text{fenüüläädikhape}}{C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOH}$$

Ta on kristalne aine ja moondub tugevamal hapendamisel bensoehappeks. Fenüüläädikhape esindab alifaat-aromaatseid happeid.

T o l u ü ü l h a p p e i d võib valmistada vastavate ksüloolide ettevaatlikul hapendamisel; edasisel hapendamisel moonduvad nad ftaalhapeteks.

K a n e e l h a p e, $C_6H_5 . CH = CH . COOH$, esindab küllastumata aromaatseid happeid. Teda leidub estritena vaikudes ja eeterlikes õlides; sünteetiliselt võib teda valmistada Perkin'i meetodi järgi (vt. lk. 65).

Süntees toimub nähtavasti kahes järgus: esmalt tekib aldoolse tihkestumise tagajärjel β-hüdroksühape, mis vee eritumisel moodustab kaneelhappe:

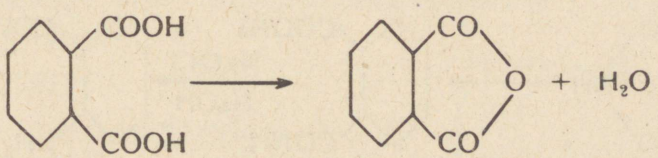
$$C_6H_5CHO + CH_3COONa \xrightarrow{(CH_3CO)_2O} C_6H_5CH(OH)CH_2COONa \longrightarrow$$
$$\longrightarrow C_6H_5CH : CHCOONa$$

Kaneelhappe nitreerimisel tekivad o- ja p-nitrokaneelhapped; broomiga moodustab ta liitumisprodukti, dibromiidi, $C_6H_5 . CHBr . CHBr . COOH$. Kaneelhappe puhul esineb cis-trans-isomerism; tavaline, stabiilne kaneelhape (s.-t. 133°) osutub trans-isomeeriks.

C i s -kaneelhape esineb kolme polümorfse kujundina, milledest iga isomeer omab eri sulamistäpi: allo-kaneelhape, s.-t-ga 68°, isokaneelhape (L i e b e r m a n n), s.-t-ga 58°, ja isokaneelhape (E r l e n m e y e r), s.-t-ga 42°. Ümberkristallimisel võib neid kujundeid üksteiseks moondada.

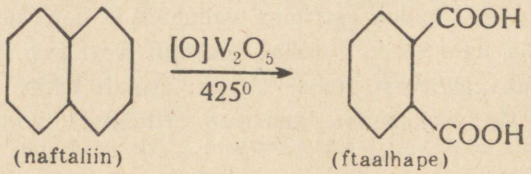
Tavalise kaneelhappe kresool- ja guajakoolestreid kasutatakse ravimina, metüül-, etüül- ja bensüülestreid aga lõhnaainete-tööstuses.

F t a a l h a p p e d on tuntuimad kahealuselised aromaatsed happed. Neid võib saada vastavate ksüloolide hapendamisel, nagu eespool tähendatud. Kahealuseliste hapetena sarnanevad nad derivaatide moodustamisel merivaikhappega, säilitavad seejuures aga kõik bensooltuuma iseloomustavad reaktsioonid. Praktilist tähtsust evib vaid o r t o - f t a a l h a p e, mida kasutatakse lähteainena paljude värvainete sünteesimisel. Para-ftaalhape moodustub monotsükliliste terpeenide (p-ühendite) hapendamisel ja teda nimetatakse seetõttu ka t e r e -ftaalhappeks. Hariliku ehk o-ftaalhappe sublimeerimisel moodustub tsükliline a n h ü d r i i d, kuna teised isomeerid ei moodusta anhüdriidi:



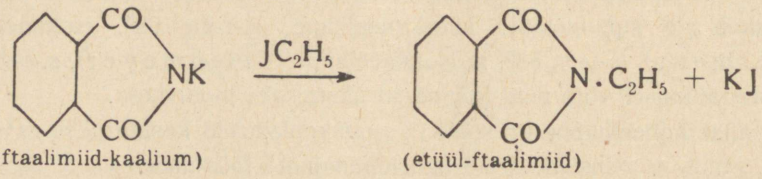
(o-ftaalhape) (ftaalhappe anhüdriid)

Harilik ftaalhape on kristalne ühend, sulab 191° t°-l (osaliselt anhüdreerudes), tema anhüdriidi valged nõeljad kristallid sulavad 131° t°-l. Kaua aega toodeti ftaalhapet keemiatööstuses naftaliinist suitseva väävelhappe toimel $HgSO_4$ manulusel, uuemal ajal hapendatakse naftaliini õhuhapnikuga katalüstide, nagu V_2O_5 manulusel (A n d r e n s, W o h l):

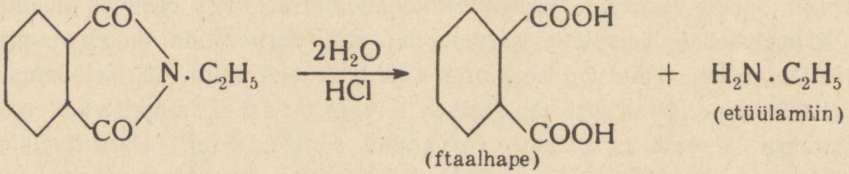


(naftaliin) (ftaalhape)

Naatriumhüdroksüüdi toimel moondub ftaalhappe anhüdriid ftaalhapuks naatriumiks. Kui ftaalhappe anhüdriidi soojendada kuiva ammoniaagiga, tekib f t a a l i m i i d, kristalne ühend, s.-t-ga 238°. Ftaalimiid lahustub KOH-alkohol-lahuses ja moondub kaaliumftaalimiidiks, mis reageerib alküülhalogeniididega ja tekitab alküülftaalimiide; viimased hüdrolüüsuvad koondatud HCl toimel primaarseiks amiinideks (G a b r i e l'i meetod):

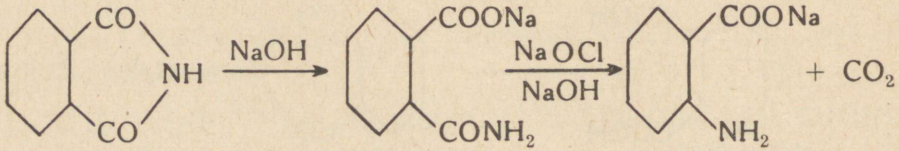


(ftaalimiid-kaalium) (etüül-ftaalimiid)



(ftaalhape) (etüülamiin)

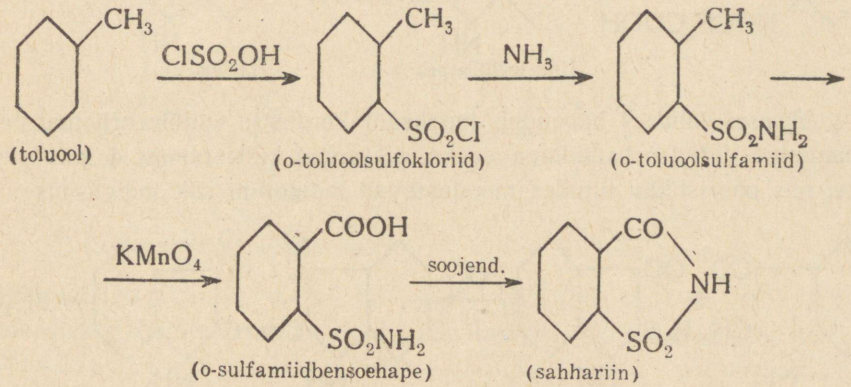
Teiselt poolt, kui toimida naatriumhüdroksüüdiga ja -hüpokloritiga ftaalimiidisse, tekib o - a m i i n - b e n s o e h a p e ehk a n t r a n i i l h a p e (H o f m a n n'i reaktsioon):



(ftaalimiid) (antraniilhapu naatrium)

Teistest aromaatsetest imiididest väärib mainimist o-sulfobensoehappe imiid.

O r t o - s u l f o b e n s o e h a p p e i m i i d ehk s a h h a r i i n on äärmiselt magus suhkru aseaine; ta on umbes 500 korda magusam roosuhkrust (sahharoosist). Teda valmistati esmakordselt toluoolist, millist sünteesi selgitab järgmine reaktsioonide ahel (R e m s e n ja F a h l b e r g, 1879):



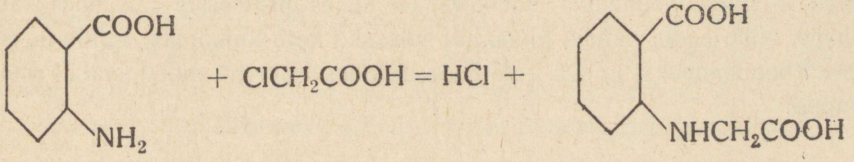
Sahhariin on värvuseta, vees raskesti lahustuv kristalne aine; ta moodustab metallderivaate, milledest „naatriumsool" (Na asub imiidorühma vesiniku asemele) vees kergemini lahustub kui sahhariin ja hästi kristallub („kristalloos").

A n t r a n i i l h a p e, $NH_2 . C_6H_4 . COOH$, on lihtsamaid aromaatseid amiinhappeid; teda saadi esmakordselt indigo soojendamisel KOH-lahusega (F r i t z s c h e, 1841); tööstuses sünteesitakse teda ftaalimiidist. Teda võib hõlpsasti valmistada ka o-nitrobensoehapet taandades. Kuumendamisel eelimineerub antraniilhappest CO_2 ja tekib a m i i n b e n s o o l ehk a n i l i i n:

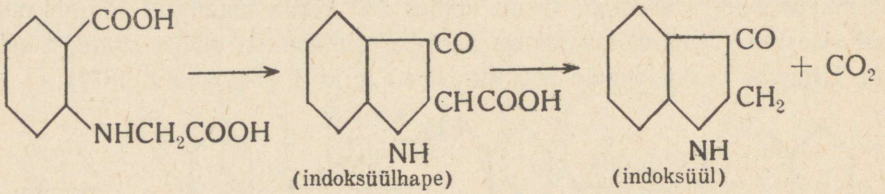
$$H_2N \cdot C_6H_4 \cdot COOH \longrightarrow \underset{\text{aniliin}}{C_6H_5 \cdot NH_2} + CO_2$$

Antraniilhape kristallub valgete tahvlikestena, s.-t-ga 145°; tema m e t ü ü l e s t r i t, $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_3$, sisaldavad apelsini- ja jasmiiniõites leiduvad eeterlikud õlid.

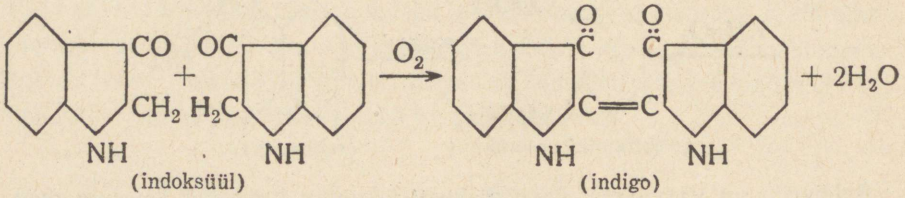
Klooräädikhappe toimel antraniilhappesse moodustub f e n ü ü l g l ü t s i i n - o - k a r b o o n h a p e:



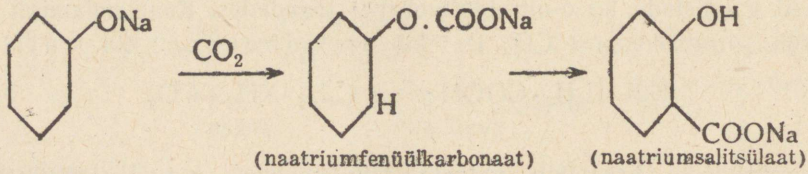
Kui seda hapet sulatada KOH-ga ja sulatis vees lahustada (õhu käes), tekib indigosinine. See reaktsioon kulgeb mitmes faasis ja vahesaadusteks osutuvad indoksüülhape ja indoksüül:



Leeliseses lahuses hapendub indoksüül kergesti: metüleenrühma vesinikuaatomid, liitudes hapnikuga veeks, tekitavad küllastumatuid indoksüüljääke, mis paaristikku liitudes moodustavad indigotiini ehk indigosinise:

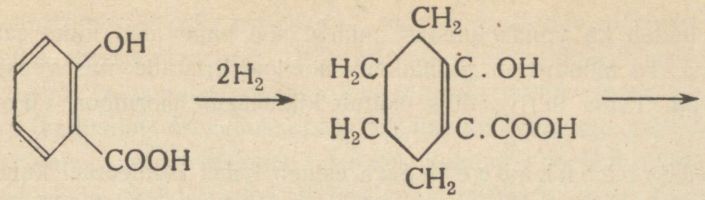


Salitsüülhape ehk o-hüdroksübensoehape, $HO.C_6H_4.COOH$, on tähtsaim fenoolhape. Ta sisaldub nii vaba happena kui ka metüülestrina paljudes eeterlikes õlides. Keemiatööstuses valmistatakse salitsüülhapet Kolbe reaktsiooni järgi naatriumfenolaadist ja süsihappegaasist autoklaavides soojendamisel 130° t°-l (Schmitt):

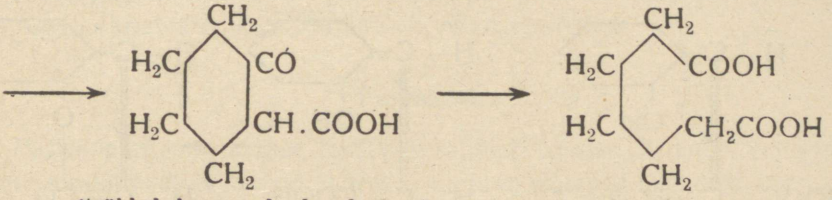


Salitsüülhappe nõeljad kristallid sulavad 159° t°-l. Kuumendamisel CaO-ga moondub salitsüülhape fenooliks. Teda kasutatakse antiseptilise ja konserveeriva ainena.

Energilisel taandamisel lõhmub ring ja salitsüülhape moondub lahtise ahelaga n-pimeliinhappeks; vahelüliks on selles protsessis tetrahüdrosalitsüülhape, mille enool-kujund moondub hõlpsasti keto-kujundiks, tsüklo-heksanoon-karboonhappeks, ja see keto-hape, liitudes H_2O-ga, moodustabki pimeliinhappe:

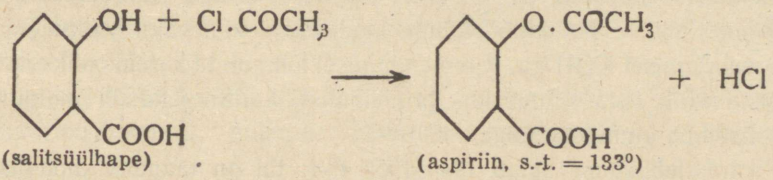


(tetrahüdrosalitsüülhape)



(tsüklo-heksanoon-karboonhape) (pimeliinhape)

Metüülsalitsülaati, $HO . C_6H_4 . COOCH_3$ (k.-t-ga 223°), leidub glükosiidina paljudes taimedes; teda tarvitatakse lõhna-ainena. Fenüülsalitsülaati ehk salooli, $HO . C_6H_4 . COOC_6H_5$, kasutatakse antiseptikumina. Atsetüülsalitsüülhapet ehk aspiriini kasutatakse arstimina; teda võib sünteesida salitsüülhappest atsetüülkloriidi toimel:



(salitsüülhape) (aspiriin, s.-t. = 133°)

Fenüülglükool- ehk mandelhape, $C_6H_5 . CH(OH) . COOH$, sisaldab hüdroksüülrühma külgahelas ja osutub seetõttu alkoholhappeks; tal puudub fenoolne iseloom. Teda võib sünteesida bensaldehüüdist.

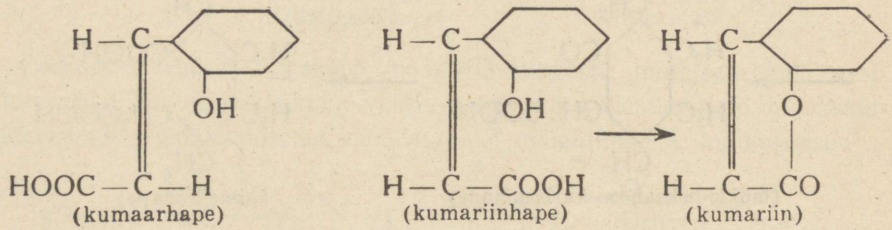
$$C_6H_5 . CHO \xrightarrow{HCN} \underset{\text{(mandelonitriin)}}{C_6H_5 . CH(OH) . CN} \xrightarrow{\text{hüdr.}} \underset{\text{(mandelhape)}}{C_6H_5 . CH(OH) . COOH}$$

Teda võib saada ka mõrumandlite glükosiidist, amügdaliinist. Et mandelhappe molekul sisaldab asümmeetrilise C-aatomi, esineb ta optiliselt aktiivse ning ratseemilise kujundina. Taandamisel moondub mandelhape fenüüläädikhappeks.

Fenüülalaniin, $C_6H_5 . CH_2 . CH(NH_2) . COOH$, ja p-hüdroksüfenüülalaniin ehk türosiin, $HO . C_6H_4 . CH_2 . CH(NH_2) . COOH$, on ainsad aromaatsed amiinhapped, mis leiduvad valkudes. Need happed sisaldavad, nagu mandelhapegi, külgahelas asümmeetrilise C-aatomi.

Türosiini leidub ka vanas juustus, millest see hape ongi nime saanud (τυρός = juust). Ta moodustab siidiläikega nõeljaid kristalle, mis vees raskesti lahustuvad. Tema derivaadiks osutub kilpnäärme hormoon türoksiin.

Orto-hüdroksükaneelhape esineb kahel isomeersel kujundil: cis-kujundit nimetatakse kumariinhappeks, transkujundit — kumaarhappeks:



Kumariinhape on tuntud vaid sooladena; neist happe vabastamisel tekib vastav laktoon — kumariin. Kumariini leidub taimedes ja teda kasutatakse lõhna-ainena. Kumaarhape on lõhnata, tema kristallid sulavad 208° t°-l.

Protokatehhuhape, COOH : OH : OH = 1 : 3 : 4, esindab dihüdroksübensoehappeid, $(HO)_2C_6H_3$. COOH, ja leidub vaba happena *Illicium religiosum*'i viljas. Ta tekib paljude loodussaaduste, nagu vaikude ja värvainete sulatamisel KOH-ga. Kuumendamisel lõhmub ta katehhooliks ja CO_2-ks. Hõlpsasti võib teda sünteesida katehhoolist, kui soojendada mainitud difenooli süsihapu ammooniumiga 140° t°-l.

Protokatehhuhape sulab 194—195° t°-l; tal on taandav omadus. Tema vesilahus värvub $FeCl_3$ toimel sinakasroheliseks. Kui sellele lahusele veidi soodat või ammoniaaki lisada, muutub värvus esmalt lillaks, hiljemini aga punaseks.

Protokatehhuhape sisaldab asendajaid rühmi samas järjekorras, nagu vanilliin ja piperonaal; tema monometüüleeter, vanilliinhape (s.-t. 205°), tekib vanilliini hapendamisel ja tema metüleeneeter, piperonüülhape (s.-t. 228°), moodustub paljude taimesaaduste, nagu piperiini, safrooli jm. hapendamisel (vrd. lk. 67).

Gallus- ehk 3,4,5-trihüdroksübensoehape, $(HO)_3C_6H_2$ . . COOH, esineb nii vaba happena kui ka glükosiidina tees, tindipähkleis, tanniinis jm. Tehnikas saadakse teda tanniinide hüdrolüüsimisel lahjade hapetega; tema kristallid, s.-t-ga 220°, lahustuvad vees, alkoholis ja eetris. Gallushape toimib taandavalt kuld- ja hõbesooladesse, sadestades vabu metalle; tema leelislahused absorbeerivad hapnikku ja omandavad tumeda värvuse.

Ferrikloriid ehk raudkloriid tekitab gallushappelahustes sinakasmusta sademe, ferrosoolad aga värvivad tema lahuse helepruuniks. Neid gallushappe või ka tanniini omadusi kasutatakse tintide valmistamiseks. Kirjatint (gallustint) on gallushappe- või tanniinilahus, mis sisaldab ferrosulfaati, sinist värvi, veidi vaikainet („kaitsekolloidina") ja õige natuke väävelhapet, et takistada oksüdatsiooni. Paberil neutraliseerub hape, ferrosool hapendub õhuhapniku toimel ja moodustab sinakasmusta ühendi.

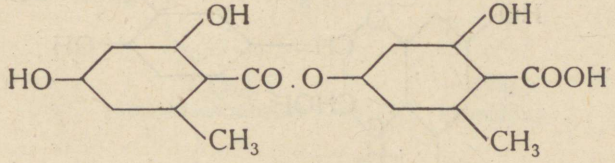
Peale tindi valmistamise leiab gallushape rakendamist veel värvainete-tööstuses ja arstimite, nagu dermatooli valmistamiseks.

Parkained.

Parkaineiks nimetatakse tavaliselt taimede koores, lehtedes või muudes osades sisalduvaid amorfseid, mõruka, kootava maiguga ühendeid, mis sadestavad lahustes valke ja alkaloide ning moondavad looma toornaha parknahaks. Raudkloriidiga annavad nad sinise või roheka värvuse.

Keemiliste omaduste seisukohalt jagab Freudenberg parkained kahte rühma: 1) tanniinid ja depsiidid, estritaolised ühendid, mis hapete või ensüümide toimel hüdrolüüsuvad suhkruteks ja polüfenoolideks või aromaatseiks oksühappeiks, nagu gallushape, ja 2) tihkestunud parkained, mis sisaldavad mitmetuumalisi aromaatseid ühendeid ja milledest moodustuvad ühetuumalised molekulid ainult sulatamisel KOH-ga või NaOH-ga.

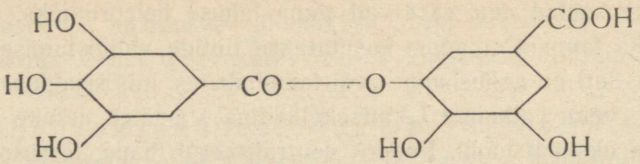
Depsiidideks nimetas E. Fischer estritaoliselt liitunud aromaatseid hüdroksühappeid, millede lihtsamaks esindajaks on lekanoorhape:



(lekanoorhape, s.-t. 166°)

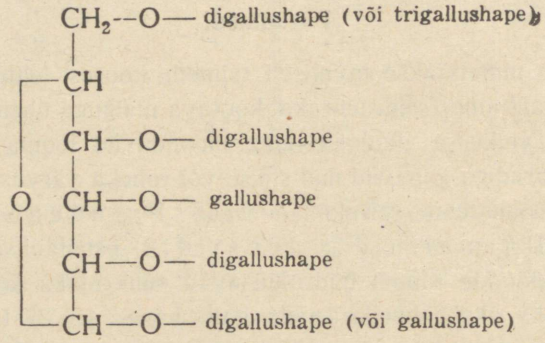
Teda võib sünteesida 4,6-dihüdroksütoluhappest (orselliinhappest).

Tanniinidest on kõige põhjalikumalt uuritud hiina ja türgi tanniini. Hiina tanniin osutub peaaegu täielikult galloüleeritud glükooside seguks, mille hüdrolüüsimisel saadakse peale glükoosi peamiselt gallus- ja digallushapet. Digallushapete seas on hüdrolüüsiproduktidest isoleeritud m-galloüülgallushape, kristalne aine, s.-t-ga 285°; ta sadestab liimaineid ja omab parkaine loomust:



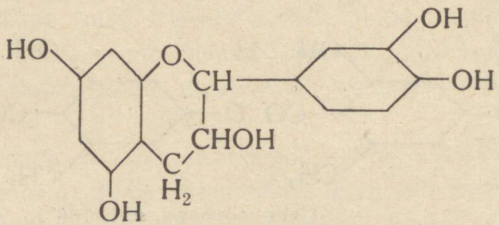
(m-galloüülgallushape ehk m-digallushape)

Galloüleeritud glükoosi molekuli võib väljendada järgmise lihtsustatud valemiga:



Glükoosi esterifitseerimisel m-galloüülgallushappega tekkivad sünteetilised ühendid sarnanevad reaktsioonides loodusliku hiina tanniiniga.

Tihkestunud ehk kondenseerunud parkainete hulka kuuluvad katehhiinid. Selle ühenditerühma põhiühendiks peetakse katehhiini:



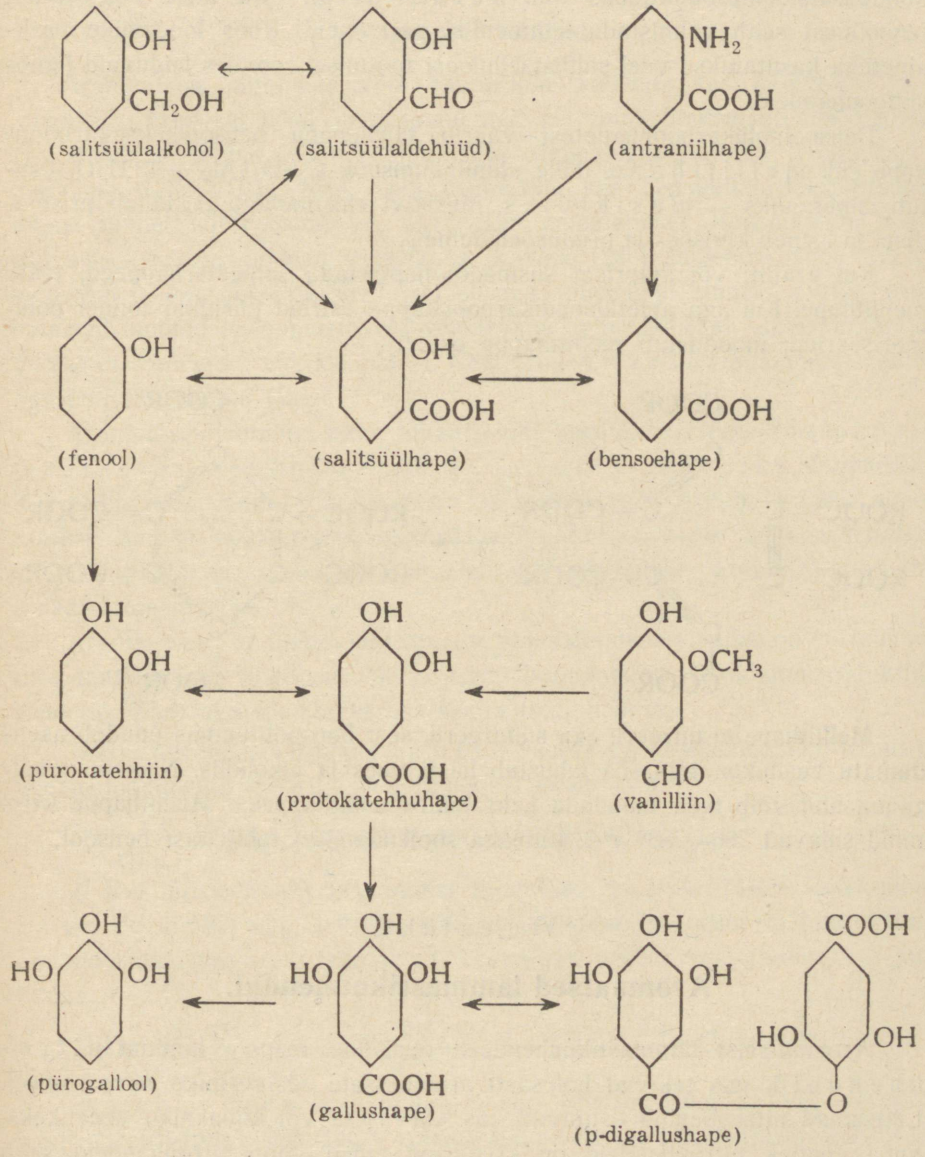
[(epi-) katehhiin, s.-t. 245°]

Katehhiinid sarnanevad struktuurilt taime-värvainetega, flavanoolidega ja antotsüanidiinidega (vt. lk. 148). Nad osutuvad värvuseta kristalseteks ühenditeks, mis lahustuvad soojas vees, aga ei hüdrolüüsu.

Tavaline katehhiin esineb aktiivse *d*-kujundina Malai ronitaime *Uncaria gambir*'i lehtedes ja okstes, kuna tema geomeetriline isomeer, epikatehhiin (*l*-kujund) esineb India akaatsia *Acacia catechu* puidus. Kebratšo-katehhiin, kebratšo-puust, sisaldab molekulis ühe hüdroksüüli vähem kui katehhiin.

Tabel VIII.

Fenoolhapped.

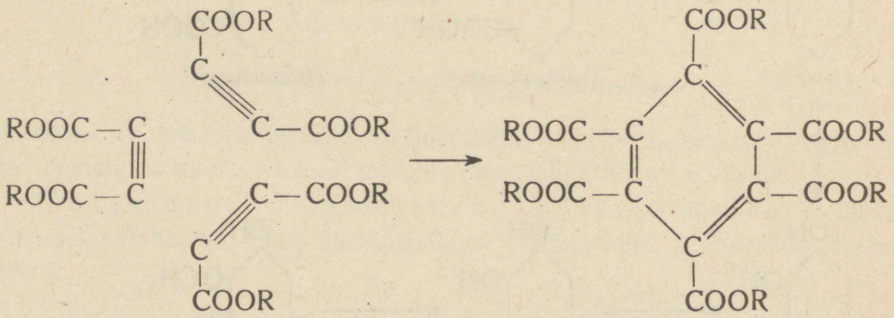


Parkaineid sisaldavad ka paljude muude taimede, nagu kuuse, tamme, paju ja kase koored. Parkimiseks kasutatakse nende puude koort või ekstrakti, mis osutub paljude ainete seguks.

Looduslike parkainete kõrval kasutatakse ka sünteetilisi preparaate, mis osutuvad peamiselt formaldehüüdi ja fenoolide või fenoolsulfohapete kondensatsiooniproduktideks (nn. n e r a d o o l i d). Ka meie põlevkiviõli fenoolidest saab valmistada sünteetilisi parkaineid. Koos looduslike parkainetega kasutatakse veel sulfit-tselluloosi tootmisel reovees leiduvaid ligno-sulfoonhappeid.

Bensoolpolükarboonhapetest väärib tähelepanu bensoolheksakarboonhape ehk m e l l i i t h a p e, mille alumiiniumsool, $C_{12}O_{12}Al_2 + 18\,H_2O$, osutub mineraaliks — m e s i k i v i k s. Mesikivi ehk meliliit kristallub prismadena ja esineb kivisöe- ja pruunsöelademeis.

Kui grafiiti või amorfset süsinikku hapendada salpeeterhappega, tekib melliithape. Kui aga atsetüleendikarboonhappe estreid püridiini toimel polümeriseerida, moodustub melliithappe ester:



Melliithape ei nitreeru ega sulfureeru, sest bensoolituumas puudub asendamatu vesinikuaatom. Ta lahustub hästi vees ja alkoholis. Naatriumamalgaami abil võib teda taandada heksahüdromelliithappeks. Melliithappe kristallid sulavad 286—288° t°-l. Lubjaga soojendamisel tekib tast bensool.

VI p e a t ü k k.

Aromaatsed lämmastikuühendid.

Aromaatseist lämmastikuühendeist õppisime eespool tundma n i t r o ü h e n d e i d, mis tekivad hõlpsasti aromaatsete süsivesinike nitreerimisel. Lihtsamad nitroühendid osutuvad kas värvuseta või kollakaiks vedelikeks, kuna enamik nitroühendeid on kristalsed ained. Mononitroühendeid saab

destilleerida veeauruga ja nad ei laostu destilleerimisel hariliku rõhu all, kuna di- ja polünitroühendeid ei saa atmosfäärilisel survel destilleerida, ilma et nad ei laostuks või plahvataks. Olgugi et paljud nitroühendid on suure praktilise tähtsusega, nagu lõhkeained, evivad nad keemiatööstuses suurema tähtsuse vahesaadustena aromaatsete amiinide valmistamisel.

Aromaatsed amiinid.

Aromaatseis amiinides võib amiinrühm asetseda kas külgahelas või „tuumas". Esimesel juhul sarnanevad nad nii valmistamismeetodite kui ka reaktsioonide suhtes üldiselt alifaatsete amiinidega. Näiteks b e n s ü ü l a m i i n i, $C_6H_5 . CH_2 . NH_2$, võib sünteesida kas bensüülkloriidist ammoniaagi toimel või bensonitriili, $C_6H_5 . CN$, taandamisel. Bensüülamiin osutub aluseliste omadustega vedelikuks, k.-t-ga 184^0; salpeetrishappe toimel moondub ta bensüülalkoholiks. Asetseb aga amiinrühm tuumas, evivad aromaatsed amiinid iseloomustavaid reaktsioone, mis mõneski suhtes erinevad alifaatsete amiinide reaktsioonidest. Neid erinevusi käsitleme lähemalt amiinbensooli ehk aniliini puhul.

Aromaatseid amiine, nagu alifaatseidki, jagatakse kolme rühma: p r i m a a r s e i k s, s e k u n d a a r s e i k s ja t e r t s i a a r s e i k s amiinideks. Kui amiinrühma lämmastikuaatomiga on seotud vaid arüülradikaalid, nimetatakse amiine puht-aromaatseiks; asetsevad aga peale arüülradikaalide amiinrühma lämmastikuaatomi küljes ka alküülradikaalid, nimetatakse amiine alifaat-aromaatseiks.

Aromaatsete amiinide tähtsamaks valmistamismeetodiks on nitroühendite taandamine. Nitrobensooli ja tema homoloogide taandamisproduktide iseloom sõltub aga taandamisreaktsiooni tingimustest.

1) Kui nitrobensooli taandada n e u t r a a l s e s keskkonnas Zn-tolmu ja veega, moodustub f e n ü ü l h ü d r o k s ü ü l a m i i n:

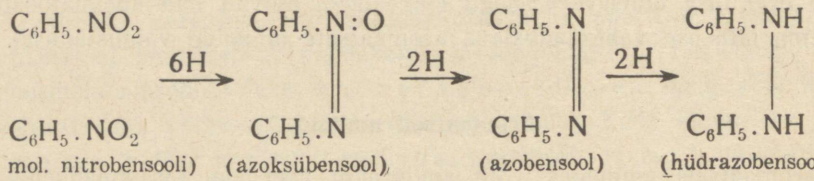
$$C_6H_5 . NO_2 + 4\,H \rightarrow C_6H_5 . NH . OH + H_2O$$

2) Kui nitrobensooli taandamist toimetada h a p p e l i s e s keskkonnas Sn või Fe ja HCl abil, tekivad vaheproduktidena nitrooso- ja hüdroksüülamiinühendid, mis aga taanduvad vastavaks primaarseks amiiniks — aniliiniks:

$$C_6H_5 \cdot NO_2 \xrightarrow{2H} C_6H_5 \cdot NO \xrightarrow{2H} C_6H_5 \cdot NHOH \xrightarrow{2H} C_6H_5 \cdot NH_2$$

3) L e e l i s e s e s keskkonnas esineb NaOH-vesilahuse või -alkohollahuse ja Zn-tolmu või $SnCl_2$ toimel peamiselt nitroühendi bimolekulaarne

reduktsioon: nitrobensoolist tekivad azoksübensool, azobensool ja hüdrazobensool; tugevamal, kestvamal taandamisel tekib hüdrazobensoolist ka aniliin:

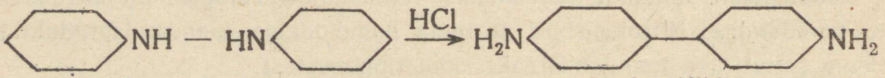


(2 mol. nitrobensooli) (azoksübensool) (azobensool) (hüdrazobensool)

Nitroosobensool on värvuseta kristalne aine, s.-t-ga 68°; samuti osutub värvuseta kristalseks ühendiks ka fenüülhüdroksüülamiin (s.-t. 82°). Fenüülhüdroksüülamiin on tugev alus ja moodustab hapetega sooli; koondatud H_2SO_4 toimel, moondub ta p-amiinfenooliks:



Azoksübensool on kollane kristalne aine, s.-t-ga 36°. Azobensool moodustab oranžpunaseid kristalle, s.-t-ga 67°; ta on neutraalne ühend. Hüdrazobensool on aga värvuseta kristalne aine, s.-t-ga 131°; hapendamisel moondub ta azobensooliks. Kuuma koondatud HCl või mõne muu happe toime kutsub hüdrazobensooli molekulis esile sisemolekulaarse ümberasenduse, mida nimetatakse bensidiinseks konversiooniks ehk bensidiinseks vastastikuseks vahetumiseks:



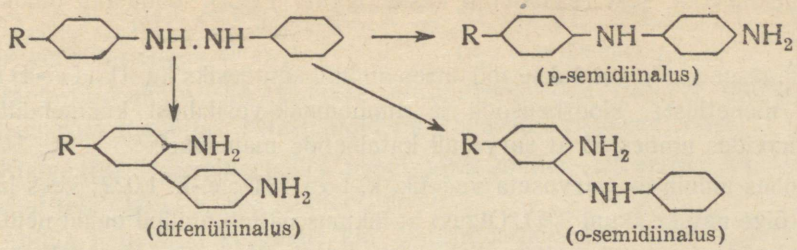
(hüdrazobensool) (bensidiin)

Bensidiinse vastastikuse vahetumise ehk „ümberasenduse" puhul katkeb side lämmastikuaatomite vahel, tekkinud lõhmumisproduktides rändavad p-vesinikuaatomid lämmastiku juurde ja lõhmumisosised liituvad uuesti, seekord süsinikusidemetega.

Bensidiinset vastastikust vahetumist kasutatakse praktiliselt bensidiini tootmiseks; bensidiini kasutatakse paljude värvainete sünteesimiseks.

Hüdrazobensool ei moodusta sooli hapetega, kuna bensidiin moodustab väävelhappega raskestilahustuva sulfaadi.

Kui hüdrazoühendites on —NH—NH-rühma suhtes p-asendis olevad vesinikuaatomid mõne aatomiga või radikaaliga substitueeritud, võib moondumine kulgeda mitmes suunas, mis sõltub substituentide loomusest:

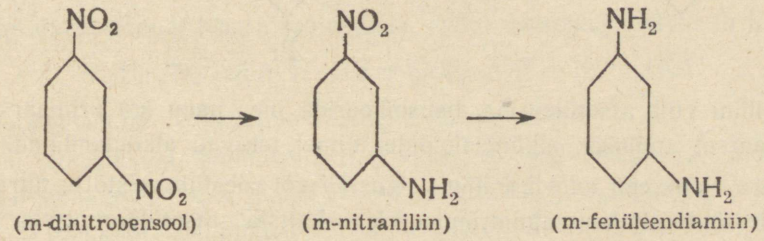


Selliseid vastastikuseid vahetumisi nimetatakse *semidiinseks* vahetumiseks.

Bensidiin (s.-t-ga 128°) osutub difenüüli, $C_6H_5 . C_6H_5$, derivaadiks, mille kaks p-asendis vesinikuaatomit on asendatud NH_2-rühmadega; seega kuulub ta aromaatsete diamiinide hulka.

4) Nitrobensooli võib aniliiniks taandada ka *elektrolüütiliselt*, kusjuures vaheproduktide tekkimine ja astmeline taandamine sõltub voolutugevusest, temperatuurist, lahusti loomust ja kontsentratsioonist.

Polünitroühendite taandamist võib nii reguleerida, et taandub korraga vaid üks nitrorühm; näiteks m-dinitrobensoolist võib saada *m-nitraniliini* kui ka *m-fenüleendiamiini*:



Aniliin. Lihtsaimaks ja tähtsaimaks aromaatseks amiiniks osutub *amiinbensool* ehk *fenüülamiin*, $C_6H_5 . NH_2$, mida tavaliselt indigo araabiakeelse nimetuse *al-nil* (sinine aine) järgi nimetatakse *aniliiniks*. Aniliini saadi esmakordselt indigo destilleerimisel lubjaga (*Unverdorben*, 1826), hiljemini indigo destilleerimisel KOH-ga (*Fritzsche*, 1841). Fritzsche võttis tarvitusele nimetuse „aniliin". Aniliini tekkimise nitrobensooli taandamisel avastas *Zinin* 1841. a. Aniliini leidub vähesel hulgal ka kivisöetõrvas (*Runge*, 1834). Tööstuses taandatakse nitrobensooli raualaastude ja lahja soolhappe abil:

$$C_6H_5 . NO_2 + 3\,Fe + 6\,HCl \rightarrow C_6H_5 . NH_2 + 3\,FeCl_2 + 2\,H_2O.$$

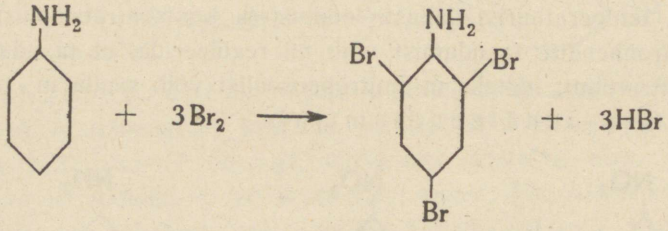
Tegelikult tarvitatava HCl hulk moodustab vaid umbes $^1/_{40}$ võrrandis väl-

jendatud hulgast, sest reaktsiooni kestel tekkiv $FeCl_2$ soodustab omakorda taandamist.

Viimasel ajal kasutatakse tööstuses aniliini sünteesiks ka H a l e - B r i t t o n'i menetlust: kloorbensooli ja ammoniaak-vesilahust kuumendatakse autoklaavides umbes 55 at surve all katalüstide manulusel.

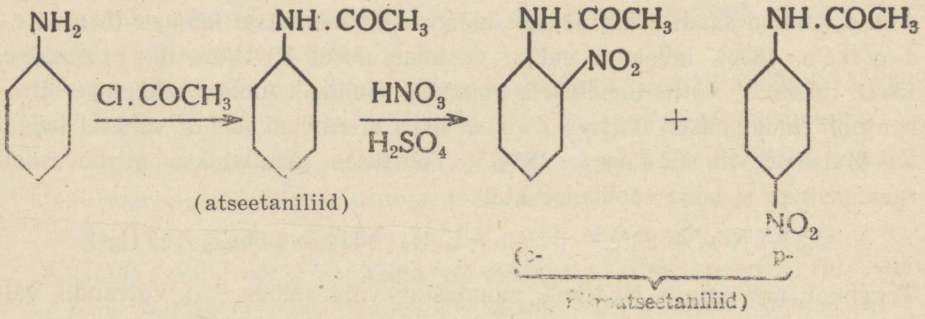
Puhas aniliin on värvuseta vedelik, k.-t-ga 184°; e.-k. 1,022; vees lahustub ta õige natuke (kuni 3%). Olgugi et lakmus näitab aniliini puhul neutraalset reaktsiooni, osutub aniliin siiski nõrgaks aluseks, mis mineraalhapetega moodustab sooli; kristalne aniliinhüdrokloriid, $C_6H_5 . NH_2 . HCl$, on tehnikas tuntud „aniliinisoola" nime all. Kloorlubjalahuse toimel evib aniliini-vesilahus lilla värvuse; õhu käes seismisel muutub värvuseta aniliin pruunikaks.

Halogeenidega reageerib aniliin palju energilisemalt kui bensool: broomvee toimides aniliinisse tekib valge kristalne 2,4,6-t r i b r o o m a n i l i i n:



Aniliini võib atsetüleerida, bensoüleerida jne., nagu iga primaarset või sekundaarset amiinigi; alküülhaloidide toimel tekivad alküülaniliinid.

Nitreerimissegu toimel aniliin vaigustub või söestub, mistõttu nitraniliine kaudselt sünteesitakse: amiinrühma võib „kaitsta" atsetüleerimisega ja nitreerida atseetaniliidi, kusjuures tekib o- ja p-nitroatseetaniliidide segu. Neid isomeere võib eraldada ja hüdrolüüsimisel moondada vastavaiks n i t r a n i l i i n i d e k s:



$$NO_2 . C_6H_4 . NH . COCH_3 \xrightarrow{\text{hüdrolüüs}} NO_2 . C_6H_4 . NH_2 + CH_3COOH$$

(o- või p-nitroatseetaniliid) (o- või p-nitraniliin)

Meta-nitraniliini sünteesitakse m-dinitrobensooli osalisel taandamisel, nagu eespool mainitud. Nitraniliinid on kollased kristalsed ained.

Koondatud väävelhappeliia puhul võib aniliini nitreerida ka otseselt; sel juhul tekib kõigi kolme isomeeri segu.

Aniliin hapendub kergesti: kui kloorlubja-lahusega toimida nõrka aniliinilahusesse, tekib lillaka värvusega oksüdatsiooniprodukt. Seda reaktsiooni kasutatakse aniliini avastamiseks.

Aniliin reageerib väävelsüsinikuga (samuti ka teised primaarsed aromaatsed amiinid) ja moodustab kaksis-asendatud tiokusiaine (sulfokarbaniliidi):

$$2\ C_6H_5NH_2 + CS_2 = C_6H_5NH . CS . NHC_6H_5 + H_2S$$

Aniliini ja tema homoloogide tüüpiliseks reaktsiooniks on diazotisatsioon — diazo-ühendite tekkimine HNO_2 toimel aniliinisse madalal temperatuuril (0^0 kuni $+5^0$):

$$C_6H_5 . NH_2 + ONOH + HCl \rightarrow C_6H_5 . N_2 . Cl + 2\ H_2O$$

(diazobensoolkloriid)

Kui diazo-ühendi lahust soojendada, eritub lämmastik ja tekib fenool:

$$C_6H_5 . N_2 . Cl + H . OH \rightarrow C_6H_5 . OH + N_2 + HCl$$

Diazoühendite reaktsioone käsitleme eraldi osana.

Kui soojendada aniliinsulfaati koondatud väävelhappega, moodustub aniliin-p-sulfoonhape ehk sulfaniilhape, $H_2N . C_6H_4 . SO_3H$, kristalne ühend, s.-t-ga 288^0. Sulfaniilhapet võib diazoteerida diazobensoolsulfohappeks, milline ühend leiab laialdast tarvitamist värvainete sünteesis.

Atseetaniliid, $C_6H_5 . NH . COCH_3$, tekib atsetüülkloriidi või äädikhappe anhüdriidi toimel aniliinisse; ta on kristalne aine, s.-t-ga 114^0. Teda kasutatakse palaviku puhul antifebriini nime all antipüreetikumina. Kuuma HCl toimel hüdrolüüsub ta aniliiniks ja äädikhappeks:

$$C_6H_5 . NH . COCH_3 + H_2O + HCl \longrightarrow C_6H_5 . NH_2 . HCl + CH_3COOH$$

Aniliini kasutatakse laialdaselt värvainete, arstimite jm. ühendite valmistamiseks.

Aniliini lähemad homoloogid on toluidiinid, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. Neid saadakse nitrotoluoolide taandamisel. Para-toluidiin on kristalne ühend, kuna o- ja m-isomeerid osutuvad vedelikeks. Keemiliselt sarnanevad nad aniliiniga. Neid kasutatakse värvainete sünteesimiseks.

Aromaatseist diamiinidest on tuntuimad fenüleendiamiinid, $C_6H_4(NH_2)_2$; neid saadakse vastavate dinitrobensoolide taandamisel. Kumbki djamiini funktsionaalne rühm avaldab amiinrühma reaktsioone.

Orto-fenüleendiamiin sulab 102° t°-l; temast võib hõlpsasti sünteesida heterotsüklilisi ühendeid. Meta-fenüleendiamiin sulab 63° t°-l; hapus lahuses moodustab ta nitriti toimel pruuni azovärvi, mistõttu meta-fenüleendiamiini kasutataksegi nitrit-iooni avastamiseks joogivees. Para-fenüleendiamiin sulab 117° t°-l; hapendamisel moondub ta p-bensokinooniks. Meta- ja para-fenüleendiamiini kasutatakse värvainete sünteesideks, samuti juuste ja karusnaha värvimiseks.

Sekundaarsed ja tertsiaarsed aromaatsed amiinid. Puht-aromaatseid sekundaarseid amiine esindab difenüülamiin, $(C_6N_5)_2NH$, mida saadakse aniliinhüdrokloriidi ja aniliini soojendamisel autoklaavides 220° t°-l:

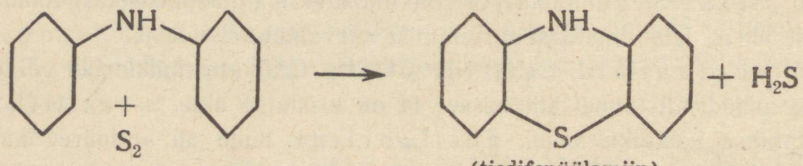
$$C_6H_5NH_2 \cdot HCl + C_6H_5NH_2 \rightarrow C_6H_5NHC_6H_5 + NH_4Cl$$

Ta osutub värvuseta kristalseks aineks, s.-t-ga 53°; ta ei lahustu vees ega lahjas soolhappes, vaid ainult kontsentreeritud mineraalhapetes. HNO_2 toimel moodustab ta difenüülnitroosamiini, $(C_6H_5)_2N \cdot NO$. Difenüülamiini nitreerimisel moodustub tugevajõuline brisantne lõhkeaine heksanitrodifenüülamiin, $[2,4,6\text{-}(NO_2)_3C_6H_2]_2NH$ (heksüül), kollane kristalne ühend, mis sulab lagunedes 250° t°-l.

Seda lõhkeainet nimetatakse ka dipikrüülamiiniks.

Koondatud H_2SO_4-s värvub difenüülamiini-lahus mõne tilga salpeeterhappe toimel siniseks.

Kui difenüülamiini sulatada koos väävliga, moodustub tiodifenüülamiin, mis osutub tiaziin-värvide põhiühendiks:



(tiodifenüülamiin)

Tertsiaarset aromaatset amiini, trifenüülamiini, $(C_6H_5)_3N$, võib sünteesida difenüülamiinkaaliumi ja broombensooli soojendamisel:

$$(C_6H_5)_2NK + BrC_6H_5 \longrightarrow (C_6H_5)_3N + KBr$$

Trifenüülamiin on kristalne ühend, s.-t. 126,5°; ta ei moodusta sooli sool- ega väävelhappega ja on neutraalne aine. Fenüülradikaaliga amiinrühma vesinikuaatomite asendamine nõrgendab või neutraliseerib amiini aluselisi omadusi.

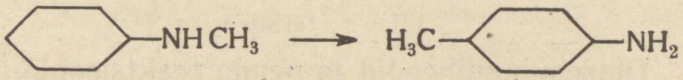
Alifaat-aromaatsed amiinid, metüül- ja dimetüül-aniliin, on värvainetetööstuses suure praktilise tähtsusega. Neid võib sünteesida aniliinist ja metüülkloriidist või aniliinsulfaadist ja metüülalkoholist soojendamisel autoklaavides: valides vastavat reaktsioonisegu ja -temperatuuri võib reaktsiooni nii suunata, et kord domineerib reaktsiooniproduktides metüülaniliin, kord dimetüülaniliin:

1) $C_6H_5NH_2 + Cl.CH_3 \longrightarrow C_6H_5.NH.CH_3, HCl$
(metüülaniliin-hüdrokloriid)

2) $C_6H_5.NH.CH_3 + Cl.CH_3 \longrightarrow C_6H_5.N(CH_3)_2, HCl$
(dimetüülaniliin-hüdrokloriid)

Reaktsiooniprodukte ei saa üksteisest eraldada fraktsioneerimisega, sest nende keemistäpid on peaaegu võrdsed (metüülaniliini k.-t. 195,7° ja dimetüülaniliini k.-t. 193,5°); seetõttu kasutatakse nende eraldamiseks kaudset teed: atsetüleerides amiinide segu moondame sekundaarse amiini, metüülaniliini, atsetüül-metüülaniliiniks, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot COCH_3$, kuna dimetüülaniliin ei reageeri atsetüülkloriidiga ja teda võib nüüd eraldada destilleerimisel atsetüül-metüülaniliinist. Atsetüül-metüülaniliini hüdrolüüsimisel saadakse metüülaniliin analoogiliselt aniliini moodustamisele atseetaniliidist.

Metüülaniliin on värvuseta õlikas vedelik; ta on tugevam alus kui aniliin. Metüülaniliinhüdrokloriidi kuumendamisel kuni 300°-ni toimub amiini molekulis metüülrühma ümberasetus, mille tagajärjel tekib p-toluidiin (Hofmann'i ümberasendumine):



Dimetüülaniliin sarnaneb metüülaniliiniga füüsikaliste omaduste poolest, aga erineb tunduvalt keemiliselt. Tertsiaarse amiinina moodustab ta alküülhaliididega kvaternaarseid ammooniumühendeid, kuid erineb alifaatseist tertsiaarseist amiinidest reageerimises salpeetrishappega: dimetüülaniliini molekulis on amiinrühma suhtes para-asendis (bensooltuumas) asetsev vesinikuaatom „liikuv" ehk reageerimisvõimeline ja HNO_2 toimel asendub see vesinikuaatom nitrooso-rühmaga:

$ON[OH + H]C_6H_4N(CH_3)_2 \longrightarrow ON.C_6H_4.N(CH_3)_2 + H_2O$
(dimetüülaniliin) (p-nitroosodimetüülaniliin)

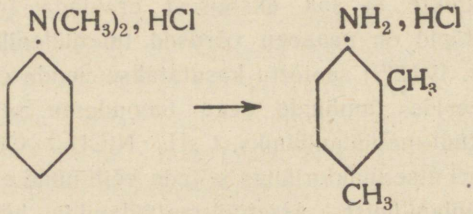
Selle reaktsiooni produkt, p-nitroosodimetüülaniliin, osutub roheliseks kristalseks aineks, mis leeliste toimel hüdrolüüsub p-nitroosofenooliks ja dimetüülamiiniks:

$$ON.C_6H_4.N(CH_3)_2 + HO.H = ON.C_6H_4.OH + NH(CH_3)_2$$

(p-nitroosofenool)

Mõnede happekloriididega, nagu fosgeeniga, reageerib ka dimetüülaniliin „para-asendi kaudu". Fosgeeni puhul tekib nn. Michler'i ketoon, mida kasutatakse paljude värvainete sünteesimiseks (vt. lk. 69).

Kui dimetüülaniliin-hüdrokloriidi soojendada autoklaavis 300° kuumuses, toimub intramolekulaarne moondumine ja metüülradikaalid „rändavad" külgahelast tuuma:



(2,4-ksülidiin-hüdrokloriid)

Seda reaktsiooni kasutatakse ksülidiini tootmiseks.

Dimetüülaniliini nitreerimisel tekib tugevajõuline lõhkeaine, 2,4,6-trinitrofenüülmetüülnitramiin ehk tetrüül, $(NO_2)_3C_6H_2N(NO_2)CH_3$, helekollane kristalne ühend, s.-t-ga 130°.

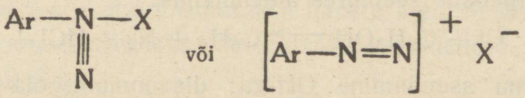
VII peatükk.

Diazooniumühendid ja nende reaktsioonid.

Aromaatsete primaarsete amiinide diazotisatsioon ehk diazoteerimine on tähtsamaid reaktsioone aromaatsete ühendite reaktsioonide seas (Griess, 1858): diazoteerimisprodukte kasutatakse paljudes sünteesides, eriti aga paljude värvainete sünteesimisel.

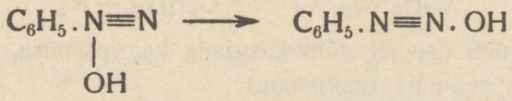
Diazoteerimise puhul lahustatakse amiin paraja kontsentratsiooniga sool- või väävelhappes, jahutatakse lahus jäävees (või lisades lahusesse jäätükke) ja toimitakse amiinisse ekvimolekulaarse hulga nitritiga, kusjuures mineraalhapet peab olema liiana. Kui hapet pole küllaldaselt või temperatuur tõuseb üle 10°, esinevad tunduval määral kõrvalreaktsioonid. Tekkinud diazo-ühendeid, mis kuivas olekus tõukest või soojusest plahvatavad, tava-

liselt ei isoleerita, vaid kasutatakse edasisteks sünteesideks. Tahetakse aga siiski kristalseid diazo-ühendeid puhastena eraldada, siis toimetatakse diazotisatsiooni amüülnitritiga amiini alkohol- või äädikhapus lahuses. Primaarsete aromaatsete amiinide diazoteerimisproduktid on lahustes ioniseerunud ja juhivad elektrit nagu soolalahused, mille tõttu oletatakse, et nende molekulid sisaldavad viievalentse lämmastikuaatomi (B l o m s t r a n d):

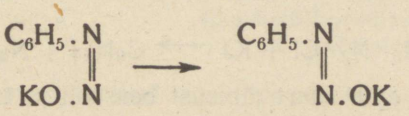


kus Ar tähendab arüülradikaali ja X — halogeeni või mõnd funktsionaalset rühma. Analoogia põhjal ammooniumsooladega nimetatakse neid d i a z o o n i u m s o o l a d e k s.

Kui diazooniumsoola vesilahust loksutada hõbehapendiga, tekib algul leeliseste omadustega bensool-diazooniumhüdroksüüd, mis seismisel ümber asendub happeks:

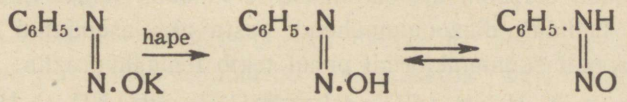


Selle happe tavalised soolad, diazotaadid, moonduvad soojendamisel stabiilseiks iso-diazotaatideks. Neid isomeere võib käsitada geomeetriliste isomeeridena:



[sün-diazobensool-kaalium (labiilne)] [anti-diazobensool-kaalium (stabiilne)]

Kui anti-bensoolkaaliumi-lahust hapustada, toimub uus ümberasendumine ja tekib n i t r o o s a m i i n, mis leeliste toimel uuesti anti-kaaliumdiazotaadiks moondub:



Vaba diazohapet võib käsitada pseudohappena (vrd. lk. 58).

H a n t z s c h jagab diazo-ühendid kahte rühma: 1) d i a z o o n i u m s o o l a d, mis sisaldavad viievalentse lämmastikuaatomi, ja 2) d i a z o -

ühendid, $Ar-N=N-X$, mis sisaldavad kolmevalentseid lämmastikuaatomeid. Neist ühendeist evivad suurema tähtsuse diazooniumsoolad; et selgitada nende ühendite osa orgaanilises sünteesis, esitame allpool mõned diazooniumsoolade tüüpilised reaktsioonid.

1. N_2X-rühma asendamine vesinikuga: kui diazooniumsoola-lahust soojendada $SnCl_2$-ga (leeliseses keskkonnas) või alkoholiga, asendub N_2X-rühm H-ga; alkohol hapendub seejuures aldehüüdiks:

$$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl + C_2H_5OH \longrightarrow C_6H_6 + N_2 + HCl + CH_3CHO$$

2. N_2X-rühma asendamine OH-ga: diazooniumsoola-lahuse keetmisel tekib fenool:

$$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl \xrightarrow{H_2O} (C_6H_5N_2) \cdot OH \longrightarrow C_6H_5 \cdot OH + N_2$$

3. N_2X-rühma asendamine halogeeniga: kui soojendada diazooniumsoola-lahust vaseskloriidiga või bromiidiga, tekib kloorbensool või vastavalt broombensool (S a n d m e y e r'i reaktsioon):

$$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl \xrightarrow{CuCl} C_6H_5Cl + N_2$$

Vaseshalogeniidi asemel võib kasutada ka vasepuru, mis toimib katalüstina (G a t t e r m a n n'i reaktsioon):

$$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Br \xrightarrow{Cu} C_6H_5Br + N_2$$

Joodbensool tekib bensooldiazooniumkloriidi soojendamisel kaaliumjodiidiga:

$$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl + KJ \longrightarrow C_6H_5J + N_2 + KCl$$

See reaktsioon evib suurt tähtsust bensooli ja tema homoloogide joodderivaatide valmistamisel, sest otseasendamine joodiga on raskendatud.

4. N_2X-rühma asendamine CN-rühmaga: kui toimida diazooniumsoola-lahusesse vases- ja kaaliumtsüaniidiga, moodustub vastav nitriil (S a n d m e y e r'i reaktsioon):

$$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl + CuCN + KCN \longrightarrow C_6H_5CN + N_2 + KCl + CuCN$$

Kui toimida diazooniumsoola-lahusesse madalal temperatuuril $SnCl_2$-ga soolhappes, taandub diazooniumühend vastavaks asendatud hüdraziiniks; näiteks bensooldiazooniumkloriidi puhul tekib fenüülhüdraziin:

$$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl + 4H \longrightarrow C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 + HCl$$

F e n ü ü l h ü d r a z i i n on värvuseta kristalne aine (s.-t. 20^0), tal on aluselised omadused ja ta moodustab sooli hapetega. Ta osutub väärtuslikuks reaktiiviks aldehüüdide ja ketoonide identifitseerimisel.

Fenüülhüdraziin hapendub hõlpsasti ja muutub õhus seismisel pruunikaks. Kui toimida temasse $FeCl_3$-ga või $CuSO_4$-ga, lõhmub lämmastik ja regenereerub bensool:

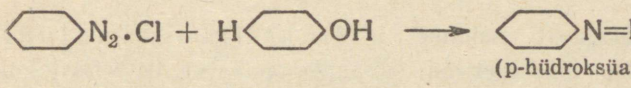
$$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 \xrightarrow{+O} N_2 + H_2O + C_6H_6$$

Fenüülhüdraziin meenutab paljudes reaktsioonides aniliini; orgaaniliste hapetega moodustab ta aniliididetaolisi amiidikujulisi ühendeid — fenüülhüdraziide, mida mõnel puhul kasutatakse hapete identifitseerimiseks.

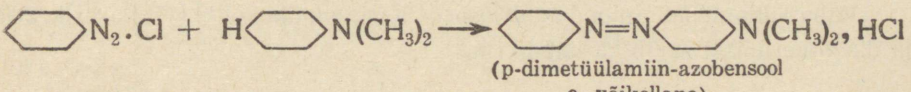
Fenüülhüdrazoone kasutatakse heterotsükliliste ühendite, nagu metüülindooli jt. sünteesimiseks.

Tetraarüülhüdraziinid dissotsieeruvad lahustites „vabadeks radikaalideks" (vt. lk. 104), mis sisaldavad kahevalentset lämmastikku.

Azo-värvainete tekkimine. Kui diazooniumsoola-lahust segada fenoolide leelisese lahusega või amiinide hapu lahusega, toimub omapärane „paaristumisreaktsioon" e. konjugatsioon ja moodustub azovärv. Tavaliselt asetub azorühm -OH- või $-NH_2$-rühma suhtes p a r a-asendisse; kui aga p-asendi vesinikuaatom on juba asendatud, siis asetub azo-rühm o r t o-asendisse:



(p-hüdroksüazobensool)



(p-dimetüülamiin-azobensool e. võikollane)

Diazooniumsoolade paaristumisel fenoolidega moodustuvad hüdroksüe. o k s ü a z o v ä r v a i n e d, amiinide puhul aga a m i i n - a z o - v ä r v a i n e d. Nende reaktsioonide abil võib sünteesida väga mitmesuguseid azo-värvaineid. Tavaliselt omavad azovärvid oranži või punase värvuse.

Paljude primaarsete ja sekundaarsete amiinidega reageerivad diazooniumsoolad amiinrühma kaudu, moodustades diazoamiin-ühendeid:

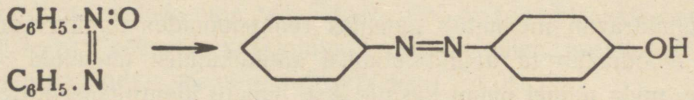
$$\underset{\text{diazobensoolkloriid}}{C_6H_5N_2Cl} + H_2N \cdot C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5N = N \cdot HN \cdot C_6H_5 + HCl$$

Diazoamiin-ühendid isomeriseeruvad kergesti amiinazo-ühenditeks; mõnikord toimub see intramolekulaarne „ümberasetus" juba vastava ühendi alkohol-lahuse seismisel; kiiresti toimub aga isomerisatsioon, kui diazoamiinbensooli soojendada vähese hulga aniliinhüdrokloriidiga:

$$\underset{\text{diazo-amiinbensool}}{C_6H_5 \cdot N = N \cdot HN \cdot C_6H_5} \longrightarrow \underset{\text{p-amiinazobensool}}{C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2}$$

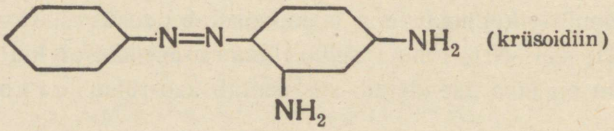
Diazoamiinbensool on kollane kristalne aine, s.-t-ga 98^0; ta on keemiliselt neutraalne, kuna amiinazobensool, s.-t. 126^0, osutub tugevaks aluseks.

Hüdroksüazobensooli võib saada ka azoksübensoolist (vt. lk. 88), kui seda ühendit soojendada kontsentreeritud H_2SO_4-ga:



Para-ühendi kõrval tekib vähesel hulgal ka o-isomeeri.

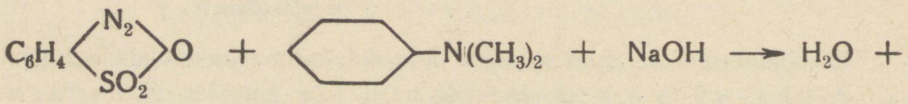
Aluseliste azovärvide esindajaks on krüsoidiin, mida sünteesitakse diazoteeritud aniliinist ja m-fenüleendiamiinist; ta värvib tanniiniga peitsitud puuvilla oranžpunaseks:

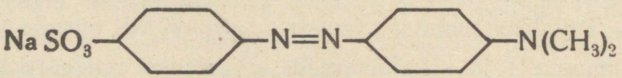


(krüsoidiin)

Happelistest azovärvidest mainime heliantiini e. metüüloranži, mida saadakse diazoteeritud sulfaniilhappe (vt. lk. 91) toimel dimetüülaniliinisse.

Vaba sulfaniilhape moodustab sisesoola nagu glükokollgi (vt. I osa, lk. 200) ja diazoteerimisel säilib ka hapnikring:

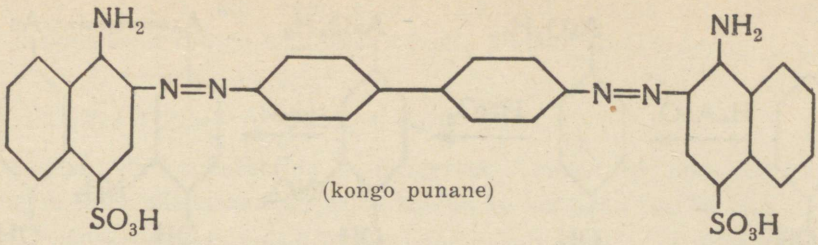




(heliantiin)

Heliantiini kasutatakse keemilises analüüsis indikaatorina; kesksetes ja leelisestes lahustes omab ta kollase värvuse, kuna aga hapus lahuses omandab ta punase värvuse. Seda värvuse muutumist võib seletada sise-azeeniumsoola tekkimisega hapus keskkonnas (vrd. lk. 164).

Tetrazovärve esindab kongo punane, mida saadakse täielikult diazoteeritud bensidiini (vt. lk. 88) toimel naftioonhappesse, $H_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$:

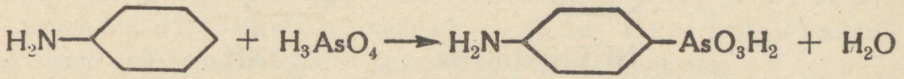


(kongo punane)

Kongo punase värvus moondub hapete toimel siniseks ja seetõttu ei kasutata teda värvimistööstuses, kasutatakse aga küll indikaatorina (kongo paber).

Arseenühendid.

Kui aromaatseid amiine või fenoole sulatada arseenhappega, H_3AsO_4, asub arseenhappe jääk bensooltuuma p-asendisse hüdroksüüli või amiinrühma suhtes. Aniliini puhul tekib p-amiinfenüülarsiinhape e. arsaniilhape (Béchamps, 1863):

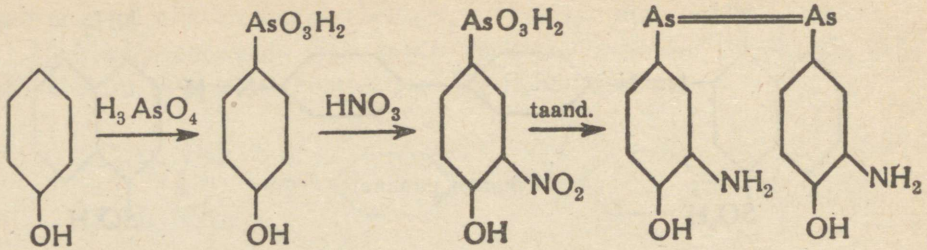


Seda reaktsiooni nimetatakse arseenimiseks e. arseneerimiseks.

Arsaniilhape on amfoteerse reaktsiooniga värvuseta kristalne aine; tema mononaatriumsoola kasutatakse atoksüüli nime all unitõve ravimiseks, kuid ta avaldab kahjulikku kõrvalmõju.

P. Ehrlich'i põhjalikud uurimised aromaatsete arseenühendite toime kohta haigusi tekitavaisse spirillidesse ja trüpanosoomidesse avasid kemoteraapias uue peatüki. Suurte tulemuste hulgast mainime vaid ühte: kolmevalentse arseeni ühendid avaldavad vereparasiitidesse tugevamat toimet kui viievalentset arseeni sisaldavad ühendid, kusjuures ravitavale organismile osutuvad As-III-ühendid vähem mürgisteks kui As-V-ühendid.

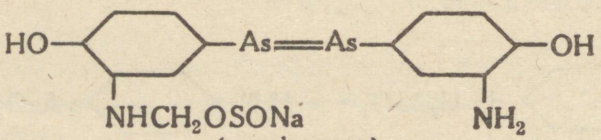
Tuntuimad aromaatseist arseenipreparaatidest, mida kasutatakse peamiselt süüfilise (luuese) arstimisel, on 3,3′-diamiino-4,4′-dihüdroksüarseenobensoolkloorhüdraat e. salvarsaan (Ehrlich ja Bertheim). Teda võib sünteesida mitme menetluse järgi. Allpool toome lihtsama menetluse, mis lähtub fenoolist:



(p-hüdroksüfenüülarsiinhape) (salvarsaan-alus)

Salvarsaan-alus on helekollane tahke aine, mis teoreetilise hulga HCl-ga moodustab soola — salvarsaani. Salvarsaan hapendub kergesti ja teda hoitakse alal ampullides, milledest on eemaldatud õhk või mida täidetakse mõne inertse gaasiga.

Kui salvarsaanisse toimida formaldehüüd-naatriumsulfoksülaadiga (rongalitiga), $HO \cdot CH_2 \cdot OSONa$, moodustub neosalvarsaan, mis on püsivam kui salvarsaan:



(neosalvarsaan)

Aromaatseist arsiinidest kasutati Esimese Maailmasõja ajal difenüülarsiinkloriidi, $(C_6H_5)_2AsCl$ (s.-t. 38°), ja tsüaandifenüülarsiini, $(C_6H_5)_2AsCN$ (s.-t. 31°).

VIII peatükk.

Polütsüklilised bensooliderivaadid.

Aromaatsed ühendid võivad molekulis sisaldada enam kui ühe bensooltuuma, kusjuures neid mitmetuumalisi e. polütsüklilisi ühendeid võib vaadelda: 1) kui fenüülradikaalide liitumisprodukte või kui alifaatsete süsivesinike asendusprodukte fenüülradikaalidega, 2) bensooltuumad võivad aga ka ühiselt omada kahte või enamat süsinikuaatomit ja moodustada tihkestunud e. kondenseerunud ringsüsteeme.

1. Difenüülirühm. Lihtsaim polütsükliliste bensooliderivaatide esindaja on difenüül e. fenüülbensool, s.-t-ga 70°. Teda leidub kivisöetõrvas; ta moodustub, kui bensooli aure juhtida läbi hõõguv-kuuma raud-

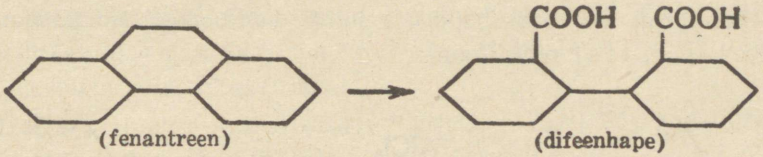
toru (Berthelot); kui joodbensooli soojendada Na-ga või Cu-puruga, tekib analoogiliselt Fittig'i sünteesile samuti difenüül (Ullmann):

1. $2C_6H_6 \longrightarrow H_2 + C_6H_5 \cdot C_6H_5$
2. $2C_6H_5J + 2Cu \longrightarrow Cu_2J_2 + C_6H_5 \cdot C_6H_5$

Difenüüli võib sulfureerida ja nitreerida. Temast on tuletatud paljud värvained. Difenüüliderivaatide hulka kuulub ka bensidiin (vt. lk. 88).

Difenüüliderivaatide omaduste uurimine laseb oletada, et difenüülimolekulis ei asetse bensooltuumad ühel tasapinnal, vaid on üksteise suhtes ruumiliselt pigemini orienteeritud risti (Adams, Mills).

Difenüüli karboonhapetest mainime difeenhapet, mis tekib fenantreeni hapendamisel:



2. Difenüülmetaani-rühm. Selle rühma põhiühendit, difenüülmetaani, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, võib sünteesida kas Friedel-Crafts'i reaktsiooni abil bensüülkloriidist ja bensoolist $AlCl_3$ manulusel:

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Cl + C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} HCl + C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$$

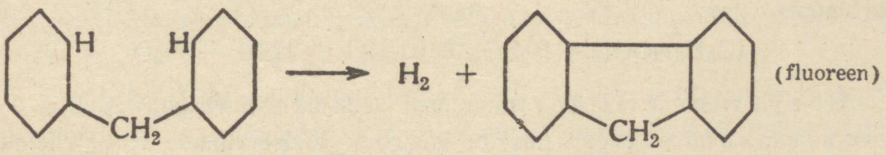
või kasutades formaldehüüdi kondenseerivat toimet bensoolisse koondatud H_2SO_4-lahuses:

$$2C_6H_6 + CH_2O \longrightarrow H_2O + CH_2(C_6H_5)_2$$

Analoogiliste reaktsioonide põhjal võib valmistada ka difenüülmetaani homolooge; kui asendada näiteks formaldehüüdi atseetaldehüüdiga, tekib asümmeetriline difenüületaan, $CH_3 \cdot CH(C_6H_5)_2$.

Difenüülmetaan kristallub värvuseta nõeljate kristallidena, s.-t-ga 26°; tema lõhn meenutab apelsinilõhna.

Kroomhappe toimel hapendub difenüülmetaan bensofenooniks. Kui difenüülmetaani aure suunata hõõguv-kuuma torusse, lõhmub vesinik ja moodustub difenüleenmetaan e. fluoreen:

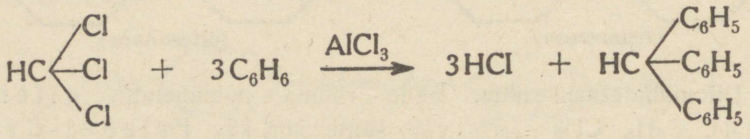


Fluoreeni kristallid (s.-t-ga 116°) fluorestseeruvad sinaka värvusega, millest see ühend ka on nime saanud.

Fluoreeni metüleenrühma vesinikuaatomid on reageerimisvõimelised: KOH toimel asendub üks vesinikuaatom kaaliumiga, naatriumetülaadi manulusel kondenseerub fluoreen aldehüüdidega ja karboonhappe estritega. Hapendumisel moondub metüleenrühm karbonüüliks ja tekib kollane fluorenoon.

3. Trifenüülmetaani-rühm. Trifenüülmetaan on tüviaineks tähtsale värvainete-rühmale, kuhu kuuluvad fuksiin, metüülviolett, malahhiitroheline, rosoolhape ja ftaleiinid. Tüviainet ennast võib sünteesida mitme menetluse järgi, milledest tähtsamad on kaks.

1. Kloroformi või bensoolkloriidi toime bensoolisse $AlCl_3$ manulusel (Friedel-Crafts'i reaktsioon):



2. Bensooli ja bensaldehüüdi tihkestumine $ZnCl_2$ või H_2SO_4 toimel:

$$C_6H_5CHO + 2C_6H_6 \rightarrow H_2O + C_6H_5CH(C_6H_5)_2$$

Bensoolist kristallub trifenüülmetaan ühe molekuli kristallisatsioonibensooliga, alkoholist aga kahe kristalse kujundina; stabiilse kujundi värvuseta kristallid sulavad 92° t°-l. Kroomhappe toimel hapendub ta trifenüülkarbinooliks, mille värvuseta kristallid sulavad 162° t°-l. Sellel karbinoolil on nõrga aluse omadused: kui tema lahusesse bensoolis juhtida kuiva HCl, moondub ta trifenüül-kloormetaaniks, mis vee toimel jällegi hüdrolüüsub karbinooliks:

$$(C_6H_5)_3C \cdot OH + HCl \rightleftarrows H_2O + (C_6H_5)_3C \cdot Cl$$

Kui trifenüülkarbinooli lahustada kontsentreeritud H_2SO_4-s, moodustub kollane sool; lahuse lahjendamisel veega sadestub uuesti värvuseta karbinool:

$$(C_6H_5)_3COH + H_2SO_4 \rightleftarrows (C_6H_5)_3C \cdot HSO_4 + H_2O$$

Baeyer ja Villiger nimetasid selliseid värvusega sooli karbooniumsooladeks, mis on lahustes ioniseerunud. Kui trifenüül-

kloormetaani-lahust vedelas SO_2-s elektrolüüsida, rändab katoodile vaba radikaal $(C_6H_5)_3C$.

Nähtust, kus värvuseta või nõrga värvusega ühendid hapetega moodustavad värvusega sooli (ilma et molekulis esineks kinoidne rühm), nimetas Baeyer halokroomiaks.

Tetrafenüülmetaani võib sünteesida fenüülmagneesiumbromiidi toimel trifenüülkloormetaanisse:

$$C_6H_5MgBr + Cl \cdot C(C_6H_5) \longrightarrow (C_6H_5)_4C + MgClBr$$

See täielikult fenüleeritud metaan moodustab värvuseta kristalle, s.-t-ga 272°. Vaatamata kõrgele keemistäpile, 431°, destilleerub see süsivesinik laostumata ja osutub väga püsivaks ühendiks.

4. Difenüületaani-rühm. Selle rühma põhiühendit dibensüüli e. sümmeetrilist difenüületaani. võib sünteesida Fittig'i reaktsiooni abil bensüülkloriidist ja naatriumist:

$$C_6H_5CH_2Cl + 2Na + ClCH_2C_6H_5 \rightarrow 2NaCl + C_6H_5CH_2 \cdot CH_2C_6H_5$$

Ta moodustab kristalle, mis sulavad 52° t°-l. Nii difenüületaan kui ka tetrafenüületaan ei dissotsieeru lahustumisel. Kui aga etaani süsinikuaatomeid veel enam „koormata" fenüülradikaalidega, nagu pentafenüületaanis, $(C_6H_5)_3C \cdot CH(C_6H_5)_2$, ja eriti heksafenüületaanis, $(C_6H_5)_3C \cdot C(C_6H_5)_3$, nõrgeneb side etaani C-C aatomite vahel sedavõrd, et isegi lahusti toimest piisab selle sideme lõhmamiseks ja molekuli dissotsieerimiseks kaheks

vabaks radikaaliks,

trifenüülmetüüliks (vt. I osa, lk. 76), kusjuures dissotsieerimisaste sõltub lahustist, temperatuurist jm. teguritest.

Temperatuuri tõus ja kontsentratsiooni vähenemine soodustavad dissotsiatsiooni. Eetrilahuses ja toatemperatuuril on värvuseta heksafenüületaani suhe kollasesse trifenüülmetüülisse 10:1:

$$(C_6H_5)_3C \cdot C(C_6H_5)_3 \rightleftarrows 2(C_6H_5)_3C$$

värvuseta kollane

Kui määrata heksafenüületaani molekulkaalu lahustites krüoskoopilise meetodi järgi, näiteks sulas naftaliinis 330—370°, saadakse väärtused, mis asetsevad heksafenüületaani m.-k. (486) ja trifenüülmetüüli m.-k. (243) vahel.

Kui trifenüülmetüülkloriidi, $(C_6H_5)_3CCl$, mõnes indiferentses lahustis, nagu bensoolis, loksutada elavhõbedaga või Zn-tolmuga, tekib kollane lahus,

mille kontsentreerimisel sadestuvad värvuseta heksafenüületaani kristallid (Gomberg):

$$(C_6H_5)_3CCl + Hg + ClC(C_6H_5)_3 \rightarrow HgCl_2 + (C_6H_5)_3C \cdot C(C_6H_5)_3$$

Selle küllastatud süsivesiniku kollased lahused avaldavad aga *küllastumatuse* tunnuseid, näiteks absorbeerivad hapnikku, liituvad halogeenidega jne., kusjuures kollane värvus kaob. Neid reaktsioone põhjustabki „koordinatiivselt küllastumata" trifenüülmetüül, mis tekib lahustites heksafenüületaani dissotsiatsiooni tagajärjel ja mis klassikalise valentsimõiste kohaselt sisaldab kolmevalentse C-aatomi.

Lewis'i elektronide-teooria järgi seletatakse trifenüülmetüüli värvust ja küllastumatust selle molekuli elektronide paaritu arvuga, nagu see esineb ka NO_2-s ja ClO_2-s: nende üksikute elektronide tung moodustada elektronipaare selgitab ka trifenüülmetüüli liitumist halogeenidega:

$$(C_6H_5)_3C^{\cdot} + \cdot\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{J}}: \rightarrow (C_6H_5)_3C : \underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{J}}:$$

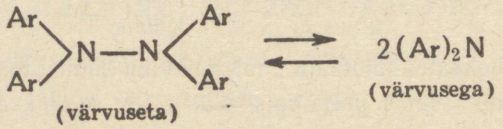
Vedela SO_2 lahuses on trifenüülmetüülkloriid ioniseerunud trifenüülmetüül-iooniks, $(C_6H_5)_3C^+$, ja kloor-iooniks, Cl^-. Sarnasuse tõttu anorgaaniliste sooladega nimetatakse trifenüülmetüülhalogeene ka *karboooniumsooladeks*.

Kui etaani süsinikuaatomeid koormata veel suurema molekulkaaluga radikaalidega kui fenüül, näiteks difenüüliga, toimub dissotsiatsioon veel hõlpsamini ja heksa-difenüülüületaan on lahustes täiesti dissotsieerunud vabadeks tri-difenüülüülmetüüli radikaalideks (Schlenk):

$$(C_6H_5C_6H_4)_3C \cdot C(C_6H_4 \cdot C_6H_5)_3 \rightleftarrows 2(C_6H_5C_6H_4)_3C$$

Nagu eespool nägime, sisaldavad ka metallketüülid kolmevalentse C-aatomi (vt. lk. 69).

Vabadeks radikaalideks nimetatakse ka tetrarüleeritud hüdraziinide dissotsieerimisel tekkivaid radikaale, mis sisaldavad „kahevalentse" N-aatomi (Wieland):



Küllastumata aromaatsed süsivesinikud. Kui Na-ga toimida bensaalkloriidisse, moodustub sümm. *difenüületüleen*:

$$C_6H_5CHCl_2 + 4Na + Cl_2HCC_6H_5 \longrightarrow 4NaCl + C_6H_5CH = CHC_6H_5$$

Etüleeni derivaadina esineb ta kahe geomeetrilise isomeerina: trans-kujund (stabiilne, s.-t. 124°) e. stilbeen ja cis-kujund (õlikas vedelik) e. isostilbeen.

Stilbeen liitub broomiga dibromiidiks, mis KOH-alkohol-lahuse toimel moondub difenüülatsetüleeniks e. tolaaniks:

$$C_6H_5CH=CHC_6H_5 \xrightarrow{Br_2} C_6H_5CHBr\cdot CHBrC_6H_5 \xrightarrow{-2HBr} C_6H_5\cdot C\equiv C\cdot C_6H_5$$

Tolaan sulab 60° t°-l; ta liitub 4 Br-aatomiga, aga ei moodusta metall-derivaate.

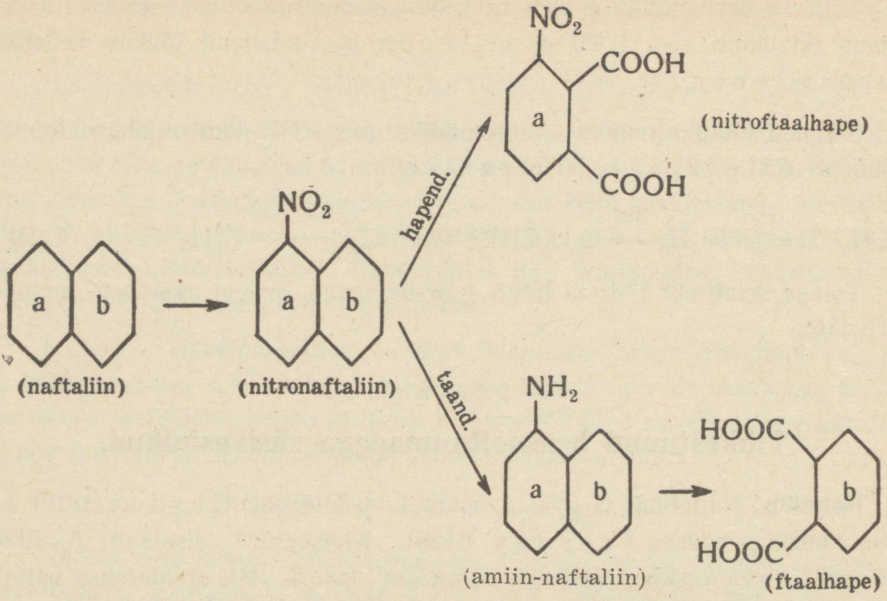
IX peatükk.

Tihkestunud bensooltuumadega süsivesinikud.

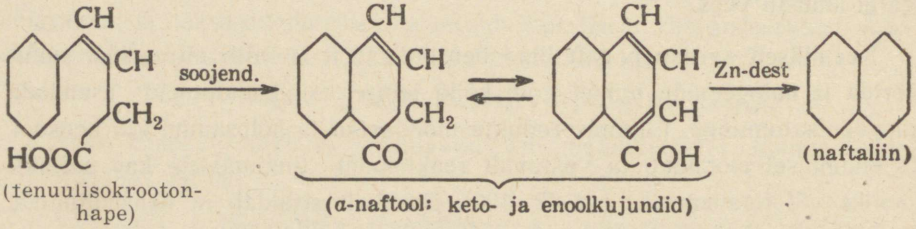
Naftaliin. Naftaliini, $C_{10}H_8$, avastas kivisöetõrvas Garden (1819) ja tema koostise määras Faraday (1826). Kivisöetõrv sisaldab 5—10% naftaliini; tõrva keskfraktsioonist, „keskõlist" (vt. lk. 38), eraldatakse naftaliin tsentrifuugimise abil, pestakse fenoolide kõrvaldamiseks leelislahusega, puhastatakse kontsentreeritud H_2SO_4-ga ja sublimeeritakse. Naftaliin kristallub värvuseta tahvlikestena, mis sulavad 81° ja keevad 217° t°-l. Naftaliinil on omapärane „koirohu"-lõhn. Ta lahustub orgaanilistes solventides, aga ei lahustu vees.

Keemiliselt sarnaneb naftaliin bensooliga: teda võib nitreerida, sulfureerida ja halogeenide toimel võib kõiki tema vesinikuaatomeid asendada halogeeniaatomitega. Liitumisprodukte moodustab ta hõlpsamini kui bensool. Hapendamisel moondub ta vastavalt reaktsiooni tingimustele kas naftakinooniks või ftaalhappeks (vt. lk. 106), järelikult sisaldab ta bensooltuuma.

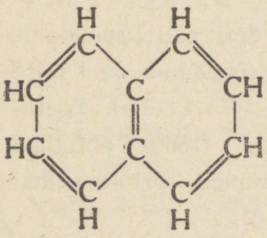
Kui naftaliini nitreerida, tekib α-nitronaftaliin, kollane kristalne aine (s.-t. 61°), mis hapendamisel moodustab nitroftaalhappe; seega jäi püsima bensooltuum, mille küljes asetseb lämmastikuaatom. Kui aga nitronaftaliini taandada amiin-naftaliiniks e. naftüülamiiniks (värvuseta kristalne ühend, s.-t-ga 50°) ja seda derivaati hapendada, moodustub o-ftaalhape. Seega peab naftaliinimolekul sisaldama veel teise bensooltuuma, mis ei ole lämmastikuaatomiga seotud (Graebe). Toetudes naftaliini reaktsioonidele, püstitas Erlenmeyer (1866) naftaliini struktuurvalemi, milles on kaks bensooltuuma tihkestunud orto-asendis:

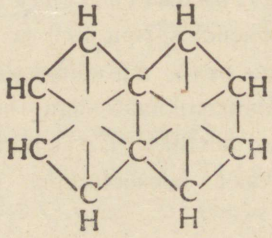


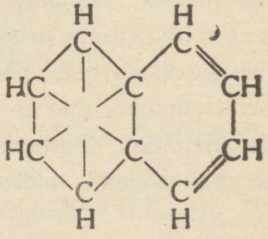
Seda naftaliinivalemit tõestavad ka naftaliini sünteesid, milledest mainime vaid Fittig'i sünteesi: fenüülisokrootonhape moondub soojendamisel α-naftooliks, mis esineb kahe tautomeerse kujundina. Selle ühendi destilleerimisel Zn-tolmuga tekib naftaliin:



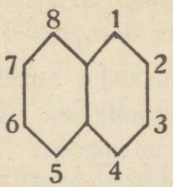
Valentstungide paigustumisega naftaliinimolekulis on samad raskused nagu bensooli puhul ja neid on püütud kaksikringis mitmeti paigutada, mida kujutavad järgmised valemid:

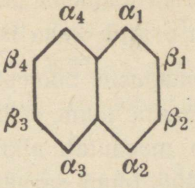

(Erlenmeyer'i valem)


(Bamberger'i „tsentriline" valem)


(Willstätter'i valem)

Tavaliselt kasutatakse aga lihtsustatud valemit:

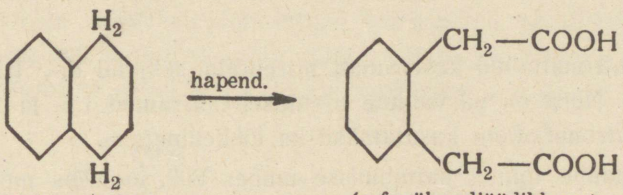




Isomerisminähtused naftaliini substitutsiooniproduktide puhul on palju keerukamad kui bensooli puhul: juba mono-substitutsiooniproduktid esinevad kahe isomeerina, α- ja β-kujundina. Kaksis-asendusprodukte on 10, kui substituendid on samad, ja 14 isomeeri, kui substituendid on erinevad.

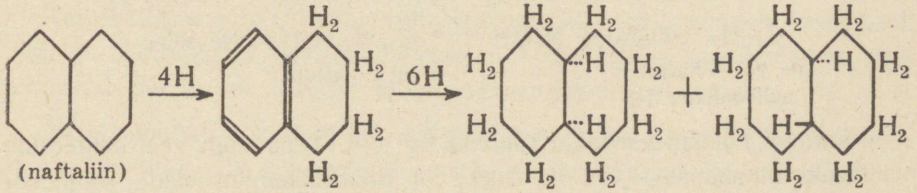
Asendid 1, 4, 5, 8, e. α-asendid on samaväärsed, kuna teise rühma moodustavad β-asendid e. 2, 3, 6, 7. Bensoolringi orto-derivaatidega sarnanevad naftaliini 1,8-asendusproduktid. Seda asendit nimetatakse peri-asendiks.

Naftaliini taandamise produktid. Vastavalt taandamistingimustele liituvad naftaliinimolekuliga kaks, neli või kümme vesinikuaatomit, kusjuures naftaliini hüdrogeenimine toimub hõlpsamini kui bensooli puhul. Kui naftaliinisse keevas alkohol-lahuses toimida Na-ga, liitub vesinik α_1 — α_2-asendis olevate C-aatomitega ja moodustub dihüdronaftaliin, mis osutub vedelikuks k.-t-ga 212°. Hapendamisel moondub ta o-fenüleenkaksisäädikhappeks:



(dihüdronaftaliin) (o-fenüleendiäädikhape)

Naftaliini katalüütilisel hüdrogeenimisel liitub vesinik algul ühe tuuma C-aatomitega, tekitades tetrahüdronaftaliini e. tetraliini, ja vesiniku kestvamal toimel liitub H ka ülejäänud C-aatomitega, moodustades dekahüdronaftaliini e. dekaliini:



(naftaliin) (tetraliin, k.-t. = 207°) (cis-dekaliin, k.-t. = 193°) (trans-dekaliin, k.-t. = 185°)

Neid hüdreeritud naftaliini derivaate kasutatakse lahustitena lakitööstuses ja ka vedel-kütteainena peamiselt bensooli ja piiritusega segatuna. Tehniline dekaliin osutub kahe isomeeri seguks (k.-t. 189°).

Keemiliste omaduste poolest sarnaneb dekaliin bitsükloparafiinidega; tetraliini hüdreerimata tuum säilitab kõik bensooltuuma reaktsioonid, kuna hüdreeritud tuum meenutab alküülradikaale külgahelas. Dihüdronaftaliini osaliselt hüdreeritud. tuum sarnaneb tsükloolefiinidega. $AlCl_3$ toimel moondub cis-dekaliin kvantitatiivselt trans-kujundiks. Puhtal kujul võib cis- ja trans-dekaliine saada dekaloolide e. deka-hüdronaftoolide vastavate isomeeride taandamisel.

Naftaliini kasutatakse antiseptikumina, ftaalhappe, värvainete ja mõnede muude ühendite valmistamiseks.

Naftaliini asendusproduktid. Otseasendamine halogeenidega toimub α-asendis, kuna β-isomeere saadakse kaudselt OH- või NH_2-rühma asendamisel halogeenidega. Naftaliini nitreerimisel moodustub samuti α-isomeer, kuna β-nitronaftaliini saadakse β-naftüülamiinist Sandmeyer'i reaktsiooni abil:

$$C_{10}H_7NH_2 \rightarrow C_{10}H_7N_2NO_3 + NaNO_2 \rightarrow NaNO_3 + C_{10}H_7N_2NO_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow C_{10}H_7NO_2 + N_2$$

Katalüstina kasutatakse Cu_2O. β-nitronaftaliini kollased kristallid sulavad 79° t°-l.

Kui α-nitronaftaliini kestvamalt nitreerida, tekivad di-, tri- ja tetranitronaftaliinid. Neist on värvainete tootmisel tähtsamad 1,5- ja 1,8-dinitronaftaliinid. Dinitronaftaliine kasutatakse ka lõhkeainetena.

Väävelhappe toimel naftaliinisse umbes 80° soojuses moodustub peamiselt naftaliin-α-sulfoonhape; 160° t°-l moodustub aga β-sulfoonhape. Need sulfoonhapped on kristalsed ained, mis vees kergesti lahustuvad. Nad osutuvad esimesteks sulfoonhapeteks, mida valmistati aromaatseist süsivesinikest (Faraday, 1826).

Kui neid sulfoonhappeid sulatada KOH-ga või NaOH-ga 300—320° t°-l, asendub sulforühm OH-ga ja tekivad vastavalt α- ja β-naftool:

$$\underset{\substack{\alpha\text{- või }\beta\text{-naftaliin}\\ \text{sulfoonhapu Na}}}{C_{10}H_7 \cdot SO_3Na} + NaOH \longrightarrow \underset{\alpha \text{ või } \beta \text{ naftool}}{C_{10}H_7 \cdot OH} + Na_2SO_3$$

α-naftooli nõeljad kristallid sulavad 94° t°-l. Teda võib veel sünteesida fenüülisokrootonhappest (vt. lk. 106) või α-naftüülamiinsoolade soojendamisel veega 200° kuumuses.

β-naftooli kristallid sulavad 123° t°-l. Keemiliselt sarnanevad naftoolid fenoolidega.

Naftoole ja nende derivaate kasutatakse värvaine sünteesimiseks.

β-naftooli metüüleetrit, $C_{10}H_7OCH_3$, s.-t-ga 72°, kasutatakse lõhnaainete-tööstuses neroliini nime all; ta lõhn meenutab pomerantsiõite lõhna.

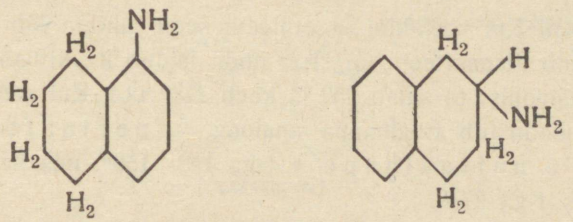
Monoamiin-naftaliinid e. naftüülamiinid, $C_{10}H_7NH_2$, meenutavad aniliini: α-nitronaftaliini taandamisel moodustub α-naftüülamiin (Zinin), kristalne ühend, mis sulab 50° t°-l; $FeCl_3$-lahusega tekitab sinise sademe. β-naftüülamiini sünteesitakse Bucherer'i meetodi abil, soojendades autoklaavides (100—150°) β-naftooli ammooniumsulfitiga ja ammoniaagiga:

$$C_{10}H_7OH + (NH_4)_2SO_3 \longrightarrow C_{10}H_7(OH)SO_3NH_4 \xrightarrow{+NH_3} C_{10}H_7NH_2 + (NH_4)_2SO_4 + H_2O$$

Tõenäoselt reageerib naftool sel juhul „karbonüül"-kujundina.

Mõlemad naftüülamiinid moodustavad hapetega hästi kristalluvaid sooli, milledest eriti α-isomeeri soolad osutuvad väärtuslikeks lähteaineiks azovärvide sünteesimisel. α-naftüülamiini sulfureerimisel tekib 1,4-amiinsulfoonhape e. naftioonhape, $H_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$, mida kasutatakse kongo punase tootmiseks.

Naftüülamiinide hüdreerimisel sõltub hüdreeritud produktide loomus substituendi asendist; α-naftüülamiini puhul hüdreerub mittesubstitueeritud tuum, kuna β-isomeeri puhul liitub vesinik substitueeritud tuumaga:

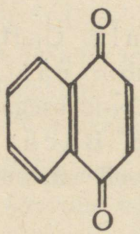


(tetrahüdro-naftüülamiinid)

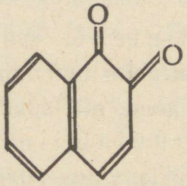
Tetrahüdro-α-naftüülamiini võib diazoteerida; ta sarnaneb keemiliselt aniliiniga. Tetrahüdro-β-naftüülamiinisse ei toimi HNO_2 diazoteerivalt, vaid moodustab nitriti; seega meenutab β-isomeer alifaatseid amiine.

Naftokinoonid. Naftaliini või naftüülamiini hapendamisel kroomhappega tekib p-kinooni (vt. lk. 60) analoog α-naftokinoon, mis keemiliselt sarnaneb ka p-kinooniga. See on veeauruga lenduv, omapärase lõhnaga kollane

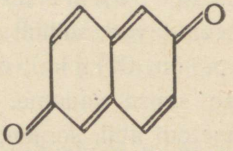
aine, mis sulab 125° t°-l. Kui 1-amiino-2-oksünaftaliini hapendada, moodustub β-naftokinoon, mis kristallub punaste nõeltena (s.-t. 120°); ta on lõhnata ega lendu veeauruga. Kolmandat isomeeri, amfi-naftokinooni, saadakse 2,6-dioksünaftaliini hapendamisel. Selle ühendi ruuged prismakujulised kristallid on lõhnata ega lendu veeauruga:



(α- e. p-naftokinoon)

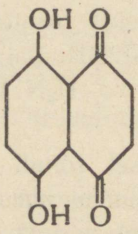


(β- e. o-naftokinoon)



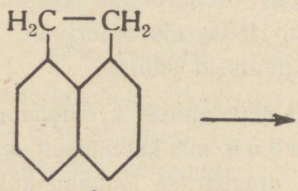
(amfi-naftokinoon)

α-naftokinoonist on tuletatud naftazariin, mis annab kroompeitsil sügavmusta värvuse ja on müügil lahustuva naatriumbisulfit-ühendina „aniliin-must S" nimetuse all:

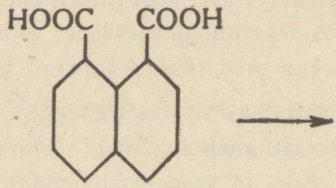


(naftazariin)

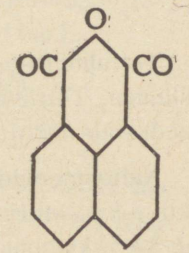
Atsenafteen. Kui naftaliini ja etüleeni segu juhtida läbi hõõguv-kuuma toru, moodustub atsenafteen, $C_{12}H_{10}$, mida leidub ka kivisöetõrva „antratseeniõli" fraktsioonis; ta sulab 95° ja keeb 278° t°-l. Kui seda süsivesinikku hapendada, moodustub ftaalhappe analoog — perinaftaliindikarboonhape e. naftaalhape, s.-t-ga 148—150°, mis kergesti moondub anhüdriidiks, s.-t-ga 274°.



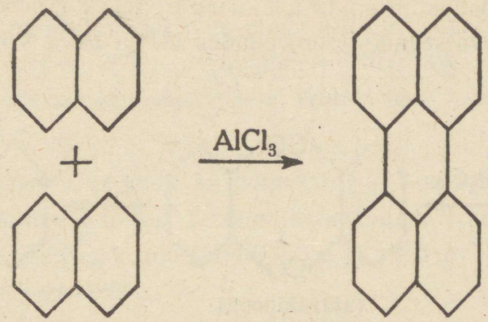
(atsenafteen)



(naftaalhape)



$AlCl_3$ toimel tihkestub naftaliin perüleeniks, mis moodustab kollaseid kristalle, s.-t-ga 264°:

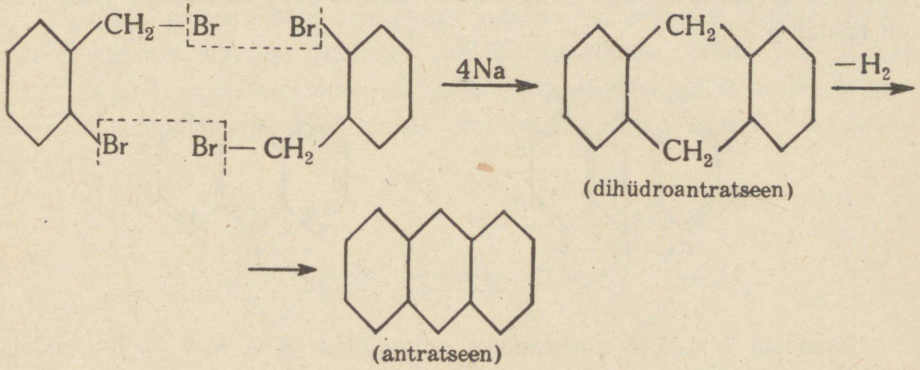


(perüleen)

Antratseenirühm. Kivisöetõrva antratseeniõli fraktsioonis leidub palju aromaatseid süsivesinikke, milledest tähtsamad on antratseen ja temaga isomeerne fenantreen, $C_{14}H_{10}$.

Antratseeni (ἄνθραξ = kivisüsi) võib sünteesida mitme meetodi järgi, milledest selgub ka tema struktuurvalem.

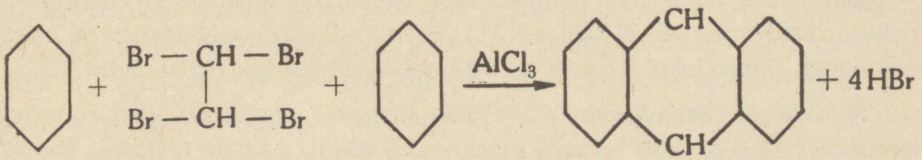
1. Kui naatriumiga toimida o-broom-bensüülbromiidisse, tekib dihüdroantratseen, mis soojendamisel dehüdreerub ja moondub antratseeniks (Fittig'i süntees):



(dihüdroantratseen)

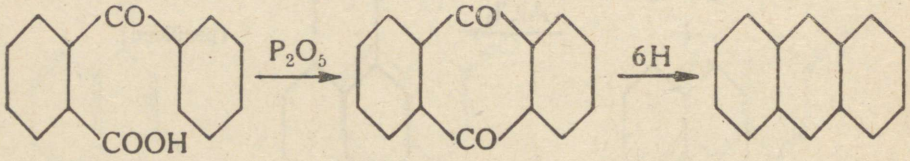
(antratseen)

2. Anschütz rakendas Friedel-Crafts'i reaktsiooni antratseeni sünteesimiseks, toimides $AlCl_3$-ga bensooli ja tetrabroometaani segusse:



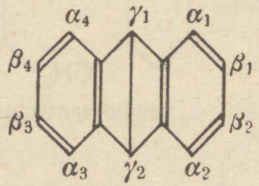
(antratseen)

3. Kui fenüülmagneesiumbromiidiga toimida ftaalhappe anhüdriidisse, tekib o-b e n s o ü ü l b e n s o h a p e, mis soojendamisel väävelhappega või sulatamisel P_2O_5-ga moodustab a n t r a k i n o o n i (B e h r ja v a n D o r p), mida võib taandada antratseeniks (soojendades HJ ja P-ga või Zn-tolmuga destilleerides):

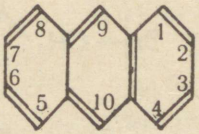


(o-bensoüülbensohape) (antrakinoon)

Antratseeni reaktsioonidest kui ka sünteesidest selgub, et tema molekuli moodustavad kolm bensooltuuma, mis on tihkestunud orto-asendites. Antratseeni struktuuri selgitamisel valentstungide paigustumisega tema valemis on veel suuremad raskused kui naftaliini puhul. G r a e b e ja L i e b e r m a n n esitasid valemi I antratseeni molekulivalemina, milles on keskmised e. m e s o-süsinikuaatomid (9 ja 10) omavahel sillaga seotud, kuna H i n s b e r g ja A r m s t r o n g esitasid „ortokinoidse" valemi II; tavaliselt kasutatakse aga lihtsustatud valemit, nagu sünteeside puhul juba on näidatud:



I



II

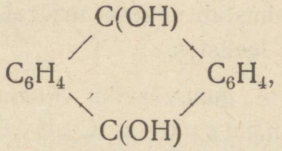
Asendeid 1, 4, 5, 8 nimetatakse α-asendeiks, 2, 3, 6, 7 — β-asendeiks ja 9, 10 — meso- (ms-)asendeiks. Antratseeni monosubstitutsiooniproduktid esinevad seega kolme struktuur-isomeerina, kuna antrakinoon moodustab vaid kaks monosubstitutsiooniprodukti.

Antratseen moodustab tahvlikujulisi värvuseta, kuid sinakaslillalt fluorestseerivaid kristalle, s.-t-ga 217°. Pikriinhappega moodustab ta, nagu naftaliingi, liitprodukti — p i k r a a d i (punased nõeljad kristallid).

Antratseeni derivaadid. Värvainete-tööstuse seisukohalt evib tähtsust a n t r a k i n o o n, mille esmakordselt valmistas L a u r e n t (1835), hapen-

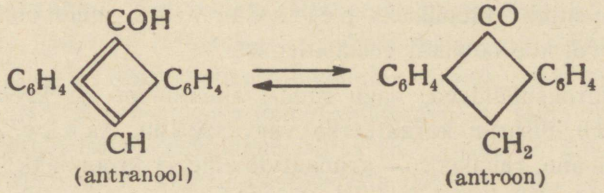
dades antratseeni salpeeterhappega. Tööstuses kasutatakse oksüdatsioonivahendina bikromaati ja väävelhapet. Antrakinooni sünteesi ftaalhappe anhüdriidist mainisime juba eespool. Antrakinoon osutub kollaseks kristalseks aineks, s.-t-ga 285°; ta sublimeerub hõlpsasti. Keemiliselt meenutab ta enam diketoone kui kinoone, SO_2 ei taanda teda ja hüdroksüülamiiniga moodustab ta oksiimi.

Antrakinoon ei taandu nii hõlpsasti kui kinoonid ja tema taandamisproduktide loomus sõltub taandamismeetodist. Kui antrakinooni taandada Zn-tolmu ja leelisega, moodustub antrahüdrokinoon, pruun kristalne aine, s.-t-ga 180°,



mis leeliseses lahuses värvub punaseks; kui seda lahust õhus loksutada, kaob värvus, sest et hüdroksüderivaat hapendub jälle antrakinooniks (kvalitatiivne reaktsioon antrakinooni avastamiseks).

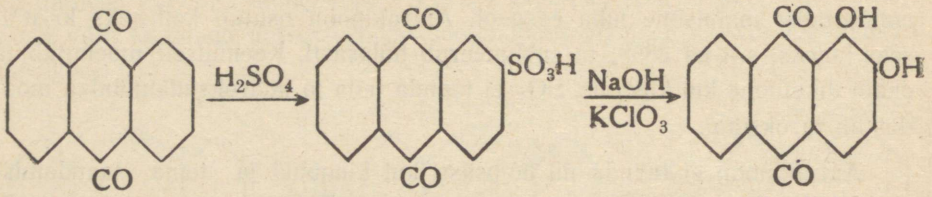
Mõjuvamal taandamisel (tsingi ja soolhappega) moondub antrakinoon antrooniks, värvuseta kristalseks aineks; kui antrooni leelistes lahustada ja külmast lahusest happega uuesti sadestada, tekib uus ühend, antranool, kollakaspruun aine, mille lahused sinakalt fluorestseerivad. Seismisel moondub antranool uuesti antrooniks. Need ühendid on tautomeerid:



(antranool) (antroon)

Antrakinooni võib hõlpsasti broomida, nitreerida ja sulfureerida, kusjuures tekivad mono- ja disulfohapped, millede kvantitatiivseid vahekordi määrab sulfureerimisviis. Kui antrakinooni soojendada (160—170°) suitseva H_2SO_4-ga, moodustub β-monosulfohape; kui selle happe naatriumsoola sulatada NaOH-ga ja $KClO_3$-ga, ei toimu lihtne sulforühma asendumine OH-ga, vaid samal ajal ka hapendumine, mille tulemuseks on teise OH-rühma too-

mine antrakinooni molekulisse; reaktsiooniproduktiks osutub seega 1,2-dihüdroksüantrakinoon e. alisariin:



(β-antrakinoon-sulfohape) (alisariin)

Alisariin moodustab läikivaid punaseid nõeljaid või prismakujulisi kristalle, s.-t-ga 289°; ta lahustub vähesel määral kuumas vees, aga fenoolse ühendina lahustub ta hästi leelistes.

Alisariin esineb krapi e. punavärviku (*Rubia tinctorum*) juurtes glükosiidina — ruberütriinhappena, $C_{26}H_{28}O_4$, mis kergesti lõhmub alisariiniks ja glükoosiks. Koos temaga esineb mainitud juurtes ka trioksüantrakinoon e. purpuriin.

Punavärvik on vanimaid kultuur-värvitaimi, mida tunti juba aastatuhandete eest Indias, Pärsias ja Egiptuses. Niisama vana on ka alisariini kasutamine värvainena. XVI sajandil hakati seda taime ka Prantsusmaal ja Hollandis kultiveerima. 1868. a. leidsid Graebe ja Liebermann, destilleerides alisariini Zn-tolmuga, reaktsiooniprodukti identse olevat antratseeniga; see avastis selgitas alisariini struktuurvalemi ja sai pöördepunktiks alisariini tehnilises tootmises. Sünteetiline alisariin ilmus turule 1871. a. ja tõrjus loodusliku saaduse peagi välja.

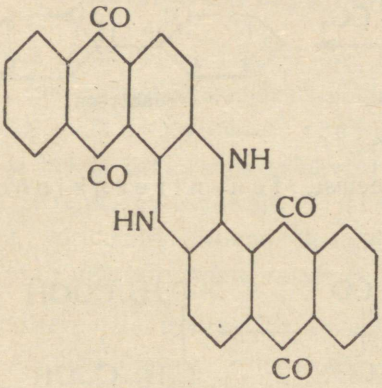
Alisariin osutub tüüpiliseks peitsvärviks, mille õige kasutamine nõuab kanga või koe hoolikat eelkäsitlemist.

Metall-hüdroksüüdidega, nagu raud-, alumiinium- ja kroomhüdroksüüdiga, moodustab alisariin karakteerse värvusega nn. „lakke": alumiiniumlakk on erepunane, raualakk — granaatvioletne ja kroomlakk — pruunikasvioletne.

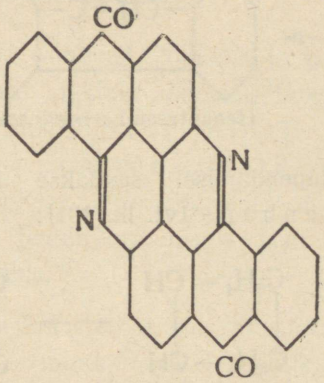
Kui alisariini hapendada pruunkivi ja H_2SO_4-ga, moodustub 1, 2, 4-trioksüantrakinoon e. purpuriin, mis samuti kui alisariin metall-hüdroksüüdidega moodustab peamiselt punase värvitooniga lakke.

Antrakinooni amiinderivaatidest evivad suurt tähtsust värvitöötuses ka küüp- e. kahjavärvid, millede tuntumad esindajad on indantreen ja flavantreen. Neid saadakse β-amiinantrakinoonist: sulatamisel

KOH-ga tekib indantreen (vähesel hulgal ka flavantreen), kuna $SbCl_5$ toimel β-amiinantrakinoonisse nitrobensoolilahuses moodustub flavantreen:



(indantreen)

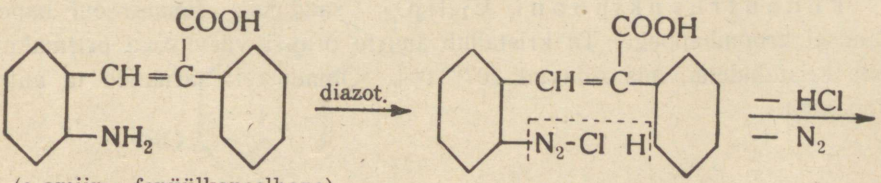


(flavantreen)

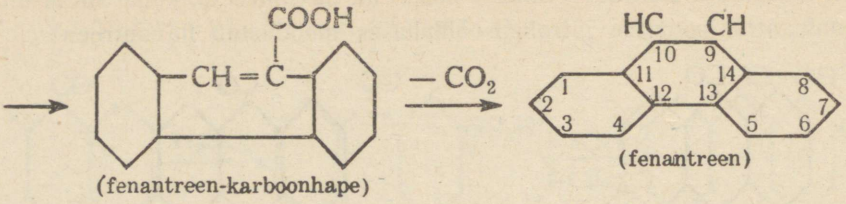
Indantreen on ilusamaid ja ehtsamaid sinivärve. Temast on tuletatud palju samasse rühma kuuluvaid värvaineid. Flavantreen värvib puuvillase kollaseks, kuna tema küüp on sinine (vt. värvained).

Antrakinoonvärvide hulka kuulub ka košenill e. k a r m i i n, mille värvivaks osiseks on k a r m i i n h a p e, $C_{22}H_{20}O_{13}$. Košenilli saadakse kilptäilaste sugukonda kuuluvast košenillitäist (*Coccus cacti*), kes elab kaktustel. Veidi aega enne munemist surmatakse ematäid veeauruga või kuumusega, kuivatatakse ja peenestatakse; saadud pulbrit nimetataksegi košenilliks. Košenill on ilusamaid ja kallimaid peitsvärve; temaga värvitakse peamiselt siidi ja villast. Tema lakke kasutatakse ka maalivärvina. Eriti hinnatav on tuliere tinalakk — k o š e n i l l - s a r l a k.

Fenantreenirühm. Antratseeni isomeeri—fenantreeni võib sünteesida mitmel viisil; näit.: 1) atsetüleeni tihkestamisel 650—800° kuumuses, 2) difenüülist ja etüleenist hõõguv-kuumades torudes või 3) P s c h o r r'i sünteesi abil, lähtudes o-amiin-α-fenüülkaneelhappest, mida diazoteeritakse ja saadud diazoühendist lõhmatakse N_2 ja HCl vasepuru abil. Kui sel teel saadud fenantreen-karboonhapet destilleerida, lõhmub CO_2 ja tekib fenantreen:

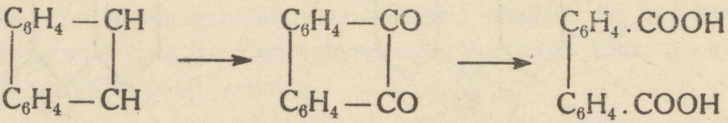


(o-amiin-α-fenüülkaneelhape)



(fenantreen-karboonhape) (fenantreen)

Hapendamisel saadakse fenantreenist fenantreenkinoon ja difeenhape (vt. lk. 101):



(fenantreen) (fenantreenkinoon) (difeenhape)

Katsete tulemusena selgus, et fenantreen, nagu antratseengi, koosneb kolmest orto-kondenseerunud bensoolringist.

Hinsberg'i järgi nimetatakse kuusisringide orto-kondensatsiooni „anellimiseks" (*anellus* — väike ring). Kui ringide keskpunktid asetsevad ühel sirgel, öeldakse, et ringid on lineaarselt anellunud, nagu seda on näiteks antratseen; kui aga keskpunkte läbiv joon moodustab nurga, nagu fenantreeni puhul, esineb angulaarne anellumine.

Fenantreen moodustab sinaka fluorestsentsiga värvuseta kristalle, s.-t-ga 100°. Difenüülitüvi säilitab kõik difenüüli omadused, kuna „silda" moodustav radikaal, CH=CH, (asendis 9 ja 10) meenutab keemiliselt pigemini küllastumata külgahelat, — liitub halogeenidega, hapendub hõlpsasti jne.

Isomerisminähtused fenantreeni puhul on veel keerukamad kui antratseeni puhul: juba üksis-asendusprodukte on viis (asendid 1, 2, 3, 4 ja 9).

Fenantreenitüve sisaldavad mõned oopiumialkaloidid, steriinid ja hormoonid.

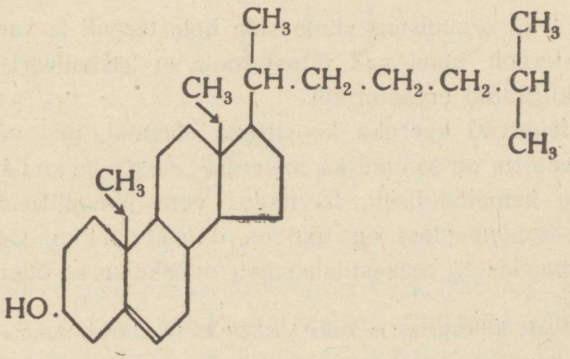
Fenantreenkinooni, $C_{14}H_8O_2$, saadakse fenantreeni hapendamisel kroomhappega. Ta kristallub suurte oranži värvusega prismakujuliste kristallidena, mis sulavad 207° t°-l. Omadustelt sarnaneb ta antrakinooniga.

Steroolid, sapphapped ja hormoonid.

Koos fosfatiididega (vt. I osa, lk. 198) esinevad loomses ja taimses rasvas suure molekulkaaluga polütsüklilised tahked alkoholid (στερεός= =tahke), mida nimetatakse steroolideks e. steriinideks. Inimese ja looma organismis esinevaid steroole kutsutakse zoosterooli-deks ja taimedes esinevaid — fütosterooli deks. Steroolid on neutraalsed, võrdlemisi püsivad ühendid, mida leidub organismis osalt vabal kujul, osalt aga kõrgemate rasvhapete estritena.

Zoosteroolide tähtsamaks esindajaks on kolesterool, mis avastati juba XVIII sajandil inimese sapikivides (siit ka nimetus, vrd. I osa, lk. 196). Teda leidub kõrgematel loomadel vähesel määral igas rakus, suuremal hulgal aga esineb teda peaaju- ning närvikoes ja munarebus. Inimese peaaju tahke osa sisaldab kuni 17% kolesterooli.

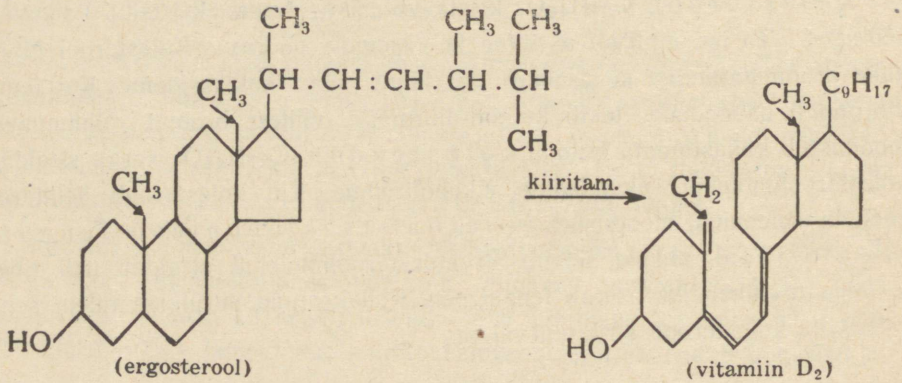
Kolesterool, $C_{27}H_{46}O$, kristallub hästi; tema kristallid sulavad 150° t°-l. Ta on optiliselt aktiivne ja vasemale pöörav. Kolesterool liitub kahe broomiaatomiga ja sisaldab järelikult ühe kaksiksideme. Kui tema dibromiidi hapendada, tekib ketoon-dibromiid, millest broomi lõhmumisel moodustub küllastumata ketoon kolestenoon, $C_{27}H_{44}O$; seega sisaldab kolesteroolimolekul sekundaarse alkoholirühma. Kui kolesterooli dehüdrogeenida seleeniga, moodustub γ-metüül-tsüklopenteen-fenantreen (Diels), millest selgub, et kolesteroolimolekul sisaldab neli ringi ja tema tüviühendiks osutub fenantreen. Kauakestnud uurimiste tulemusena selgus ka kolesterooli struktuurvalem:



(Käesolevas peatükis on valemite joonistes lihtsustamismõttes küllastatud ringid tähistatud liht-kuusnurgaga,  , kuna küllastumata ja aromaatsed ringid sisaldavad vastava arvu kaksiksidemeid.)

Kolesteroolimolekul sisaldab 8 asümmeetrilist C-aatomit ja ta võib esineda mitme stereoisomeerina. Kolesterooli katalüütilisel taandamisel moodustub dihüdrokolesterool, $C_{27}H_{48}O$, s.-t-ga 142°, mille stereoisomeeriks osutub väljaheiteis leiduv koprosterool, s.-t-ga 102°. Need mõlemad küllastatud steroolid on paremale pööravad.

Fütosteroolide tuntuim esindaja on ergosterool, $C_{28}H_{44}O$, mis esmakordselt isoleeriti tungalterast (*ergot* = tungaltera), nüüd aga valmistatakse pärmist. Tema kristallid sulavad 163° t°-l; ta on vasemale pöörav. Ergosterool osutub samuti polütsükliliseks sekundaarseks alkoholiks nagu kolesteroolgi, kuid tema molekul sisaldab kolm kaksiksidet *). Erilist huvi äratas ergosterooli struktuuri selgitamine seetõttu, et tema kiiritamisel ultravioletsete kiirtega moodustub rahhiidivastane vitamiin D_2 (kaltsiferool, vt. lk. 36).



Loomad võivad organismis sünteesida kolesterooli ja samuti ka absorbeerida seda sterooli, kuna nad fütosteroole ei assimileeri, aga hõlpsasti absorbeerivad kiiritatud ergosterooli.

Taimedes leiduvad keeruka koostisega ühendid, mis vees nagu seep vahutavad ja seetõttu on saanud ka nimetuse saponiinid. Mõned neist mõjuvad verele hemolüütiliselt, hävitades vere punaliblesid. Niisugustest hemolüütilistest saponiinidest on tuntuim digitoniin, $C_{56}H_{92}O_{29}$, mis kolesterooliga moodustab raskestilahustuva molekulaarse ühendi — koleste-

*) Üks kaksikside külgahelas ja kaks keskmises fenantreenituumas, nagu vitamiin D_2 puhul.

rool-digitoniidi. Sel ühendil puudub hemolüütiline toime, ja võib oletada, et kolesterool organismis saponiinide mürgistava toime kahjutuks teeb.

Sapphapped. Inimese ja loomade sapis leidub koos steroolidega nn. s a p p h a p p e i d, mis struktuurilt sarnanevad kolesterooliga. Inimese sapp on kollakaspruun vedelik, mis avaldab aluselist reaktsiooni ja sisaldab anorgaanilisi sooli — „sapisooli", s. o. sapphapete sooli, vähesel hulgal kolesterooli, letsitiini ja sapipigmente. Sapphapped moodustavad sapis amiinhapetega peptiidikujulisi ühendeid, näit. taurokoolhappes on paaristunud tauriin ja koolhape (vt. I osa, lk. 196); niisugused „paaristunud" ehk konjugeerunud happed hüdrolüüsuvad hõlpsasti sapphappeks ja amiinhappeks:

1. $C_{23}H_{36}(OH)_3CONHCH_2COOH \xrightarrow[\text{NaOH}]{}$
glükokoolhape

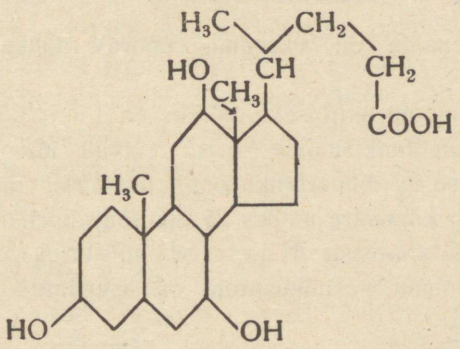
$\longrightarrow C_{23}H_{36}(OH)_3COOH + CH_2(NH_2)COOH$
koolhape glükokoll

2. $C_{23}H_{36}(OH)_3CONHCH_2CH_2SO_3H \xrightarrow[\text{NaOH}]{}$
taurokoolhape

$\longrightarrow C_{23}H_{36}(OH)_3COOH + CH_2(NH_2)\cdot CH_2SO_3H$
koolhape tauriin

Sapphapped soodustavad organismi rasvade assimileerimist.

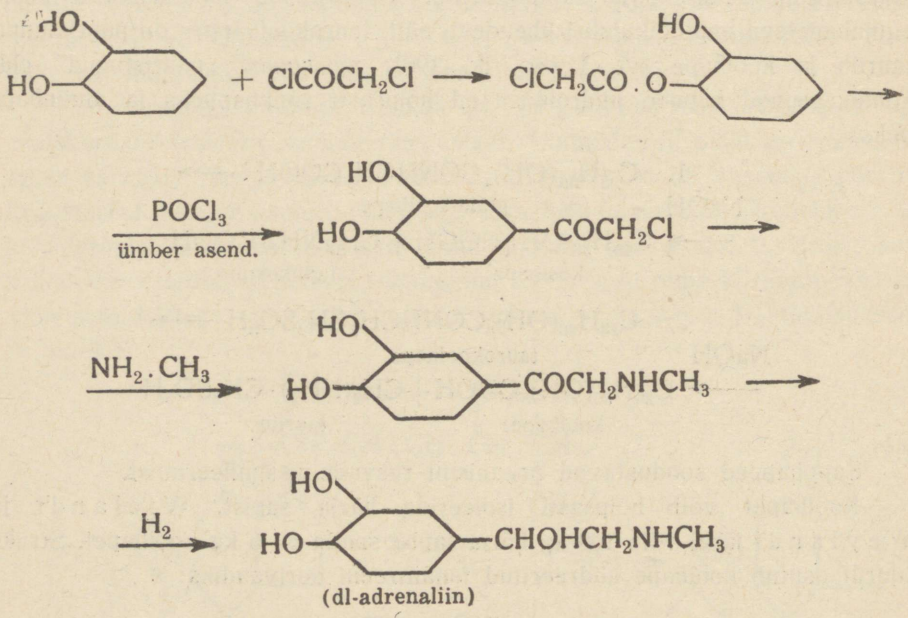
Koolhapet võib hõlpsasti isoleerida härja sapist. W i e l a n d'i ja W e y l a n d'i järgi võib 100 kg härja sapist saada 5—6 kg koolhapet. Struktuurilt osutub koolhape hüdreeritud fenantreeni derivaadiks:



Koolhape sulab 195° t°-l ja on optiliselt aktiivne: $[\alpha]_D = +37^0$.

Hormoonid. Sapphappeile struktuurilt väga lähedased on paljud h o r m o o n i d e. ä r r i t i d (ὁρμᾶν = ärritama, ergutama), mis ergutavad teatavaid elundeid ja kudesid talitlusele või kasvamisele. Hormoonid tekivad

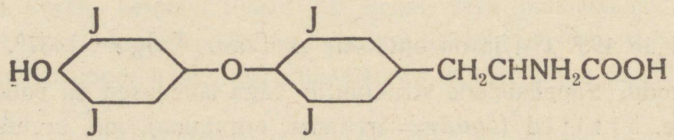
sisesekretoorseis e. endokriinseis näärmeis. Kirjeldame vaid tähtsamaid hormoone, millede struktuur on välja selgitatud. Adrenaliin on neerupealiste hormoon. Tema toimel kahaneb verekapillaaride läbimõõt ja seetõttu tõuseb vererõhk, aga teisest küljest laiendab ta silmatera ja mõjub anestetiseerivalt. Tema sünteesi teostas Stolz, kes sulatas katehhooli klooräädikhappega ja $POCl_3$-ga; sellesse reaktsiooniprodukti toimitakse metüülamiiniga ja taandatakse saadud ketoon sek. alkoholiks:



(dl-adrenaliin)

Looduslik adrenaliin on vasemale pöörav tahke aine, mis laostub 212° t°-l.

Kilpnäärme hormooni aktiivseks osiseks on türoksiin, mille nõrgenenud tegevuse (hüpofunktsiooni) korral tekivad idiootsus ja kretinism, kõrgenenud tegevuse e. hüperfunktsiooni tagajärjel aga Basedow' tõbi. Normaalselt sisaldab kilpnääre umbes 25 mg seda hormooni. Türoksiini isoleeris Kendall ja sünteesis Harington. Teda võib käsitada alaniinina, mille metüülrühma vesinikuaatom on asendatud tetrajoodhüdroksüdifenüüleetri jäägiga:



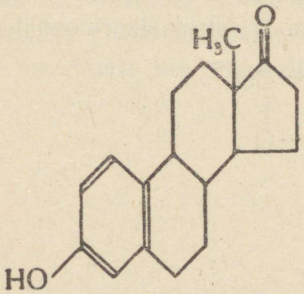
(türoksiin)

Türoksiin sisaldab 65% joodi. Puhas türoksiin ei lahustu vees ega tavalistes orgaanilistes lahustites, lahustub aga leelistes; tema värvuseta kristallid sulavad (lagunedes) 231—233° t°-l.

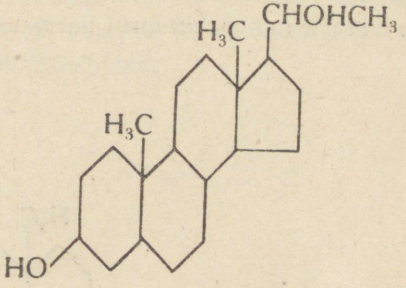
Sugupoolte e. seksuaalhormoonid sarnanevad struktuurilt steroolidega ja sapphapetega, ja on võimalik, et need ühendid organismis üksteiseks võivad moonduda.

Paljud neist hormoonidest esinevad organismis õige vähestes hulkades ja nende isoleerimine puhtal kujul osutub õige raskeks, näit. 1 g androsterooni saamiseks tuleb ümber töötada 4000 liitrit kust. Seksuaalhormoonide uurimine on suuri edusamme teinud alles 15 viimase aasta jooksul.

Seksuaalhormoonid on mõlemal sugupoolel erinevad: munandihormoonid meestel või isaseil ja ovariaalhormoonid naistel või emaseil. Rasedate naiste kusest on isoleeritud mitu hormooni; neist on tuntuimad östroon ja pregnandiool:



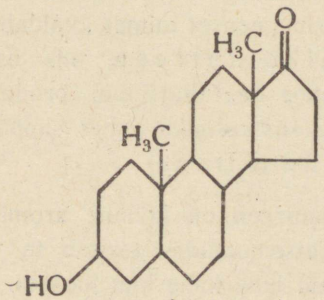
(östroon)



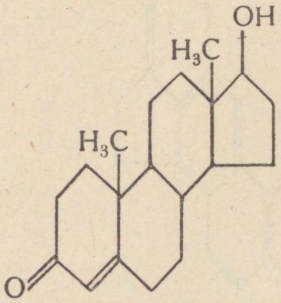
(pregnandiool)

Meeste kuses leidub kaks kristalset hormooni: androsteroon ja dehüdroandrosteroon, mis taandamisel moondub androsterooniks; munanditest on isoleeritud kolmas hormoon testosteroon, mis füsioloogiliselt on 10 korda aktiivsem androsteroonist.

Kui östrooni destilleerida Zn-tolmuga, tekib krüseen (vt. lk. 128), mis aitabki selgitada selle hormooni struktuuri.



(androsteroon)



(testosteroon)

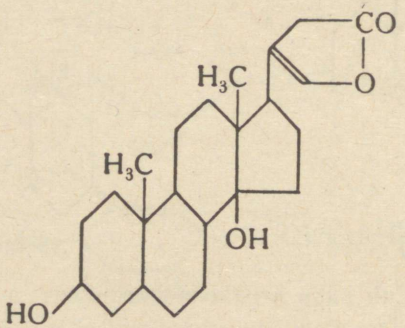
Androsterooni on sünteesitud kolesteroolist, seega on tõestatud selle tekkimise võimalus steroolidest.

Reaktsioonide ahel selles sünteesis on järgmine: kolesterool $\xrightarrow{PCl_5}$ kolesterüülkloriid $\xrightarrow{H_2(Pt)}$ α-kolestüülkloriid (s.-t-ga 116°) $\xrightarrow{CrO_3}$ α-kloor-androsteroon (s.-t-ga 173°) ⟶ androsteroon.

Östroon sulab 259° t°-l ja on paremale pöörav; teda on avastatud ka mõnede taimede õites. Ta on tähtis östrust tekitav hormoon, kuna pregnandioolil puudub östrogeenne toime. Pregnandiool sulab 235° t°-l.

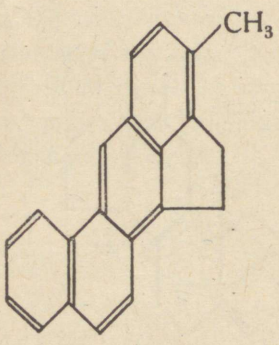
Androsteroon sulab 182° t°-l ja on paremale pöörav. Testosteroon sulab 154° t°-l ja on samuti paremale pöörav.

Huvitav on siinkohal märkida, et mõnedes taimedes esinevad ained, mis mõjustavad südame tegevust, nn. südamemürgid. Nii sisaldab *Digitalis*'e liikides esinev glükosiid digitoksiin aglukoonses osas digitoksigeniini, mis struktuurilt sarnaneb steroolidega ja seksuaalhormoonidega:



(digitoksigeniin, s.-t. 250°)

Sama tüviühendit sisaldab ka *Strophanthus*'e liikides esinev kardiakaalne mõjuaine strofantidiin.



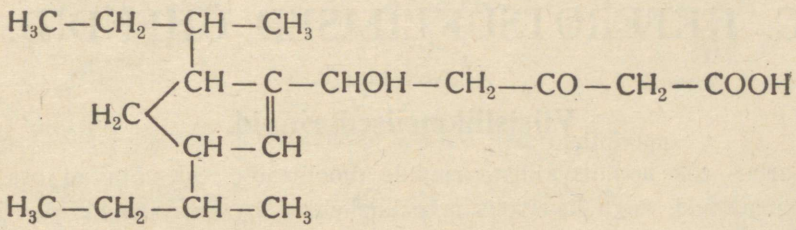
(metüülkolantreen)

Uuemad uurimised näitavad, et vähktõve tekitajaiks võivad olla ka keemilised ained. Niisugust kartsinogeenset toimet avaldab näiteks metüülkolantreen, mis osutub desoksükoolhappe degradatsiooni produktiks ja näitab selle süsivesiniku suhet sapphapetega (Wieland ja Dane).

Metüülkolantreen on kollane aromaatne süsivesinik. Katseloomades tekitab ta vähitaolisi kasvajaid juba kahe kuu jooksul.

Kartsinogeenselt toimivad ka 1,2-bensopüreeni ja dibensantratseeni derivaadid.

Taimede kasvuhormooni nimetatakse auksiiniks (Kõgl ja Wendt). Linnastest ja maisiõlist on isoleeritud auksiin b, mis omab järgmise struktuurvalemi:



Orgaaniline keemia ei ole tähtis mitte ainult lõhkeainete, kunstsiidi, plastiliste masside, värvainete jm. tootmise alal, vaid ta on viimaste aastakümnete kestel tunduvalt viljelnud ka biokeemiat ja füsioloogiat, olles eksperimentaalse meditsiini olulisemaks põhidistsipliiniks.

C. HETEROTSÜKLILISED ÜHENDID.

XI peatükk.

Viisisliikmelised ringid.

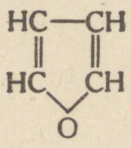
Karbo- ehk homotsükliliste ringide moodustamisest võtavad osa vaid süsinikuaatomid, nagu bensoolis ja tsükloheksaanis. Heterotsüklilistes ühendites võtavad ringide moodustamisest osa kahe või mitme elemendi aatomid. Peale süsinikuaatomite esinevad heterotsüklilistes ringides tavaliselt veel lämmastiku-, hapniku- või väävliaatomid. Neist ühenditest osutuvad tähtsamaiks lämmastikku sisaldavad ringsüsteemid.

Heterotsükliliste ühendite arv on õige suur, sest peale süsiniku võivad ka teiste elementide aatomid enam kui ühe aatomina heteroringides leiduda ja niisuguste ringide liitumisel või tihkestumisel karbotsükliliste ühenditega tekivad arvurikkad polütsüklilised süsteemid.

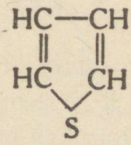
Lihtsaim heterotsükliline ühend on etüleenoksüüd, $H_2C—CH_2$ (O); mille ring koosneb kahest süsiniku- ja ühest hapnikuaatomist (vt. I osa, lk. 117). Aga tuntakse ka heterotsüklilisi süsteeme, millede ringid koosnevad neljateistkümnest, isegi kaheksateistkümnest aatomist. Paljusid heterotsüklilisi ühendeid käsitlesime juba alifaatsete ühendite hulgas, nagu laktoone, kahealuseliste hapete anhüdriide, suktsiinimiide jm. Huvitavamaid ringsüsteeme on viisis- ja kuusisheterotsüklid, mis omavad „aromaatse" iseloomu, s. o. meenutavad reaktsioonides bensooli ja selle derivaate. Käesolevas teoses käsitleme vaid heterotsükliliste ühendite põhitüüpe ja mõnd polütsüklilist süsteemi, mis omavad suure praktilise tähtsuse, nagu alkaloidid.

Viisisliikmeliste heterotsüklite põhitüübid on järgmised:

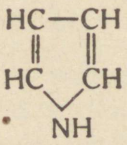
a) Viisisliikmelised ringid, mis sisaldavad ü h e süsinikust erineva aatomi (heteroaatomi):



(furaan)

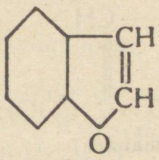


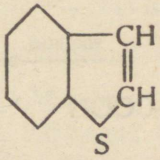
(tiofeen)

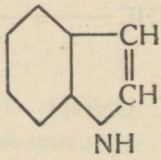


(pürrool)

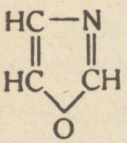
Nende ringide tihkestumisel bensooltuumaga tekivad järgmised bitsüklilised süsteemid:

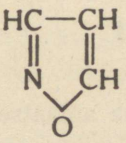

(kumaroon)

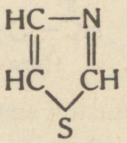

(tiokumaroon)

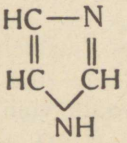

(indool)

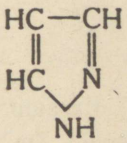
b) Viisisliikmelised heterotsüklid k a h e heteroaatomiga:


(oksazool)

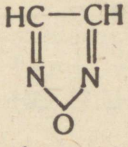

(isoksazool)

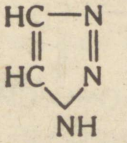

(tiazool)

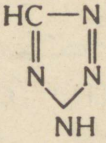

(imiidazool)


(pürazool)

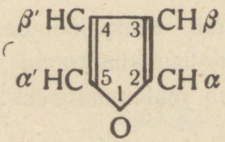
c) Viisisliikmelised heteroringid e n a m k u i k a h e heteroaatomiga:

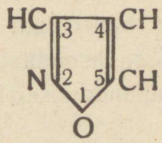

(furazaan)


(1,2,3-triazool)


(tetrazool)

Kui ringis leidub vaid üks heteroaatom, märgitakse tema asend numbriga 1; leidub ringis aga mitu heteroaatomit, siis tähistatakse üks neist numbriga 1, ülejäänud võimalikult väikeste numbritega, kusjuures hapnikuaatomeid eelistatakse väävliaatomitele ja väävliaatomeid lämmastikuaatomitele:

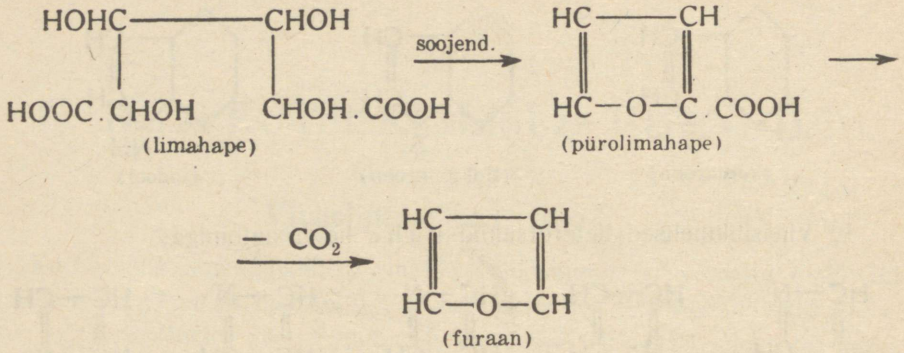




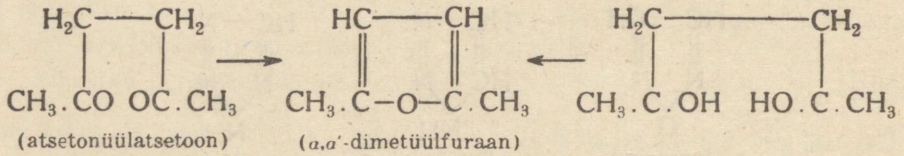
Asendeid 2 ja 5 tähistatakse ka kreeka tähega α ja asendeid 3 ja 4 tähega β.

Furaan e. furfuraan, C_4H_4O, on vesiselge kloroformilõhnaga vedelik, mis keeb 32^0 t^0-l. Ta ei reageeri leelistega, naatriumiga ega hüdroksüülamiiniga; tema hapnikuaatom avaldab seega eetri funktsiooni. Furaani lei-

dub okaspuutõrvas; sünteetiliselt võib teda valmistada vastavast monokarboonhappest, pürolimahappest:



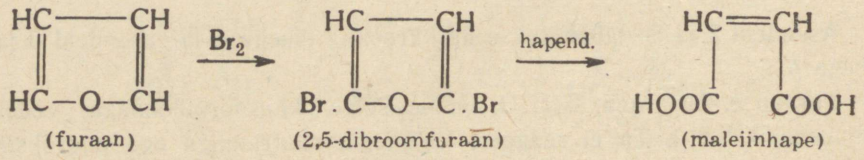
Furaani derivaate võib hõlpsasti valmistada alifaatseist ühendeist: kui toimida $ZnCl_2$-ga, H_2SO_4-ga või muude dehüdratiseerivate reaktiividega 1,4-diketoonidesse või 1,4-dihüdroksü-ühenditesse, eritub H_2O ja tekivad furaanühendid:



Pentoosid lõhmuvad dehüdratiseerivate reaktiivide toimel pürolimahappe aldehüüdiks, furfurooliks. Seda aldehüüdi võib hõlpsasti saada, kui soojendada kliisid*) lahjendatud väävelhappega.

Vaatamata sellele, et furaani molekul sisaldab kaks kaksiksidet, toimuvad liitumisreaktsioonid õige visalt: kõrgemal temperatuuril (170°C) liitub vesinik nikli manulusel furaaniga furaantetrahüdriidiks, kuna naatriumamalgaamiga hüdreerumist ei toimu.

Furaani sarnasus bensooliga ilmneb reaktsioonides halogeenidega: broomi toimel furaanisse asenduvad α-süsinikuaatomid broomiga, tekib dibroomfuraan, mis hapendamisel laostub maleiinhappeks:



*) Lad. *furfur* — kliid, siit ka furaanirühma nimetus.

Sarnasust bensooliga märkame ka teistes heterotsüklites, nagu tiofeen- ja pürroolühendites; nende molekuliehituse selgitamiseks on rakendatud samu hüpoteese, mida kirjeldasime bensooli puhul.

Soolhappega niisutatud männilaast värvub furaani toimel roheliseks.

Furaanirühma tähtsamaid ühendeid on furfurool e. α-furfurüülaldehüüd, $C_4H_3O \cdot CHO$, värvuseta (aga õhu käes kergesti pruunikaks värvuv) vedelik, k.-t-ga 162°; aniliinisoolade toimel värvub ta punaseks. Furfurool kondenseerub floroglutsiiniga tumeroheliseks lahustumata ühendiks, mida võib kasutada furfurooli kui ka pentooside kvantitatiivseks määramiseks (Tollens).

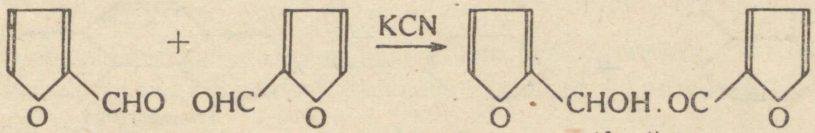
Keemiliselt sarnaneb furfurool bensaldehüüdiga: leeliste toimel esineb desmutatsioon (Cannizzaro reaktsioon):

$$2C_4H_3O \cdot CHO \xrightarrow{KOH} C_4H_3O \cdot CH_2OH + C_4H_3OCOOH$$

furfurool — α-furfurüülalkohol — pürolimahape

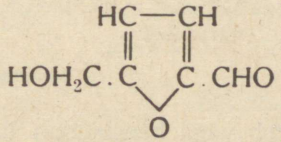
α-furfurüülalkoholi leidub nelgiõlis; ta keeb 171° t°-l. Pürolimahape sulab 133° t°-l.

Tsüaan-ioonide toimel furfuroolisse moodustub bensoiinisarnane tihkestumisprodukt furoiin:



(furoiin)

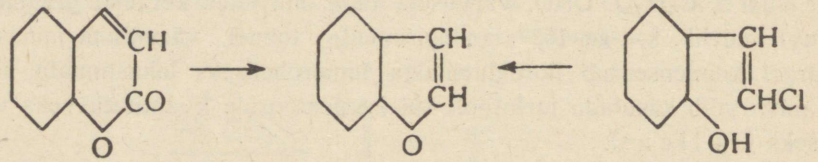
Furfurooli kasutatakse sünteetiliste vaikude valmistamiseks. Kui hapetega toimida heksoosidesse, näiteks fruktoosisse, moodustub furfuroolide rivaat — oksümetüülfurfurool, mis kristallub värvuseta nõeljate



(oksümetüülfurfurool)

kristallidena, s.-t-ga 33°. See aine on hügroskoopiline ja seguneb hästi veega. Resortsiinsoolhappe-lahusega annab ta punase sademe; seda reaktsiooni kasutatakse heksooside leidmiseks (Selivanov'i reaktsioon).

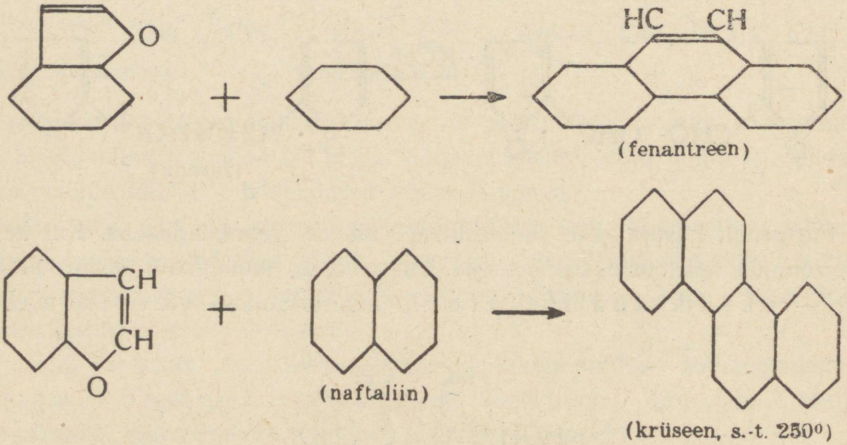
Kumarooniks nimetatakse ained, mis tekib bensool- ja furaanringi tihkestumisel (orto-asendis). Teda leidub kivisöetõrvas ja ta osutub õlikaks vedelikuks, k.-t-ga 170°. Sünteetiliselt võib kumarooni valmistada kas kumariinist kuumendamisel 860° t°-l (tinavoodriga raudtorudes) või oksükloorstüroolist leeliste toimel:



(kumariin) (kumaroon) (o-oksükloorstürool)

Leelised kumaroonisse harilikes tingimustes ei toimi, aga $KMnO_4$ toimel hapendub ta kergesti; ta liitub broomiga ja vaigustub H_2SO_4 toimel. Kumarooni kasutataksegi „kumaroonvaigu" tootmiseks.

Aromaatsete süsivesinikega tihkestub kumaroon kõrgemal temperatuuril mitmetuumalisteks süsivesinikeks: kui kumarooni bensooliga läbi hõõguv-kuuma toru lasta, tekib f e n a n t r e e n, naftaliini puhul aga k r ü s e e n:



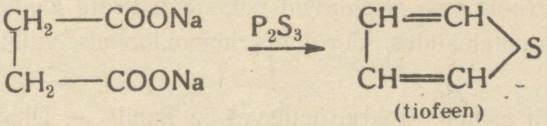
(fenantreen)

(naftaliin)

(krüseen, s.-t. 250°)

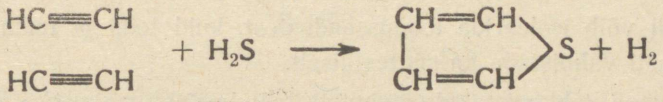
Tiofeen, C_4H_4S, sarnaneb väga bensooliga; ta osutub värvuseta vedelikuks, k.-t-ga 84°. Tiofeeni leidub koos bensooliga kivisöetõrvas, milles teda avastas V. Meyer. Kui tehnilist bensooli keeta elavhõbeatsetaadiga, merkureerub vaid väävelühend, moodustades kristalse ühendi, tiofeendimerkuurioksüatsetaadi, kuna bensool jääb muutumatuks. Soolhappe toimel lõhmub see merkureerimisprodukt tiofeeniks ja $HgCl_2$-ks.

Sünteetiliselt võib tiofeeni valmistada mitme meetodi abil, milledest mainime kahte: 1) kui soojendada merivaikhaput naatriumi fosfortrisulfiidiga, moodustub tiofeen:



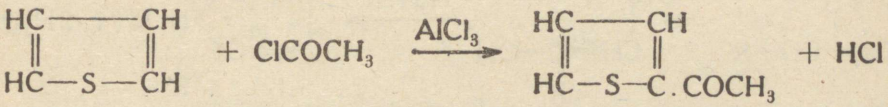
(tiofeen)

2) Samuti tekib tiofeen, kui juhtida atsetüleeni ja väävelvesiniku segu üle Al_2O_3 400—450° kuumuses:



Tiofeen kloreerub, bromeerub ja sulfureerub hõlpsamini kui bensool. Kui juhtida tiofeeni aure suitsevasse salpeeterhappesse, nitreerub tiofeen ja moodustub α-mononitrotiofeen, mis osutub nitrobensooli-lõhnaga kristalseks aineks, s.-t-ga 45°, ja keeb 224° t°-l.

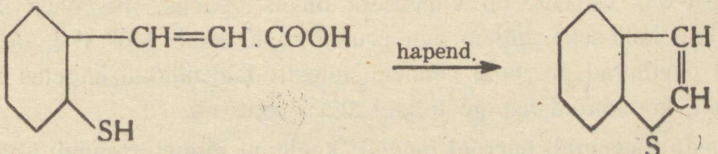
Happekloriididega reageerib tiofeen $AlCl_3$ manulusel, tekitades ketoone:



Tiofeeni avastamiseks kasutatakse tundlikku „indofeniinreaktsiooni": kui tiofeeni sisaldavat bensooli loksutada isatiini ja väävelhappega, värvub vedelik siniseks.

Kivisöetõrvas leiduvad toluooli- ja ksüloolifraktsioonis ka tiofeeni homoloogid, monometüültiofeenid ehk tiotoleenid ja dimetüültiofeenid e. tiokseenid.

Bensooli ja tiofeeni tihkestumisel moodustub kumaroonile vastav väävelühend tionafteen. Seda ühendit võib hõlpsasti sünteesida o-merkaptokaneelhappest kaaliumferritsüaniidiga hapendamisel:



(o-merkaptokaneelhape) (tionafteen)

Tionafteen on kristalne aine, sulab 32° ja keeb 221° t°-l; tema lõhn meenutab naftaliinilõhna. Ta osutub tioindigovärvainete tüviaineks.

Pürroolirühm.

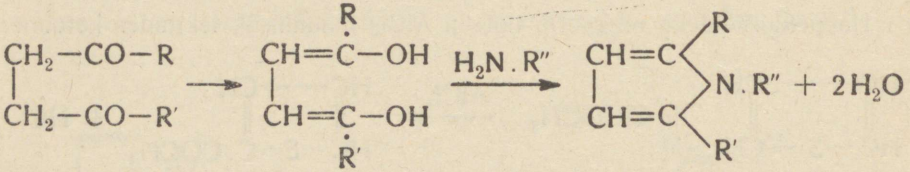
Pürroolirühma ühendid omavad füsioloogilistes protsessides suure tähtsuse ja pürrooltuuma sisaldavad paljude tähtsate loodussaaduste molekulid; teda leidub alkaloidides, klorofüllis, hemoglobiinis, valkude lõhmumisproduktides jm.

Pürrooli esineb ka kivisöetõrvas ja kondi- e. Dippeli õlis, millest teda esmakordselt puhtas olekus isoleeris A n d e r s o n (1858. a.). Kui soolhappega niisutatud männilaastu pürrooli aurudes hoida, värvub laast tulipunaseks *); sellest reaktsioonist ongi pürrool oma nimetuse saanud.

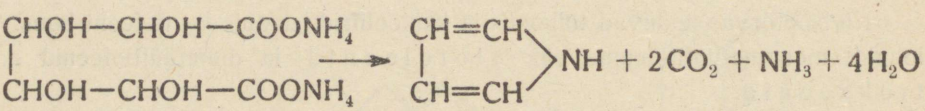
Pürrooli võib isoleerida loodussaadustest, kuid teda ja tema derivaate võib hõlpsasti valmistada ka sünteetiliselt.

1. Pürrooli tekkimist suktsiinimiidi taandamisel mainisime juba merivaikhappe reaktsioonide puhul.

2. Kui 1,4-diketoone soojendada ammoniaagiga või primaarsete amiinidega, moodustuvad pürrooli derivaadid:



3. Samuti tekivad pürroolirühma ühendid, kui destilleerida limahaput ammooniumi või limahaput aniliini:



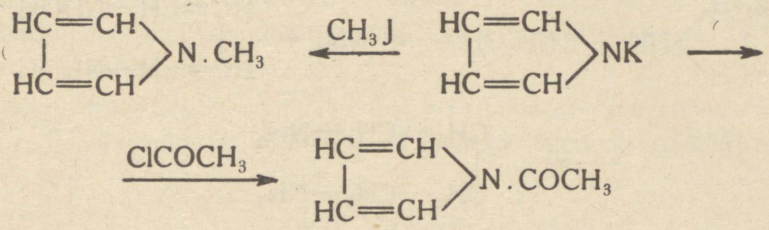
Limahapu aniliini destilleerimisel tekib N-fenüülpürrool (imiinrühma vesinik asendub fenüüliga).

P ü r r o o l, C_4H_5N, on värvuseta õlikas vedelik, mis õhus seismisel värvub algul kollaseks, hiljem aga pruuniks; ta keeb 130° t°-l. Aluselised omadused puuduvad pürroolil peaaegu täiesti: lahjendatud hapetes lahustub ta aeglaselt, koondatud hapete toimel aga vaigustub.

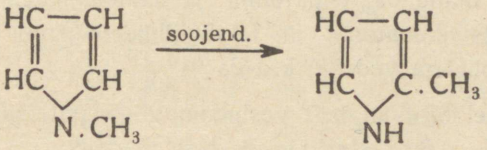
Seevastu meenutab pürrool fenooli: kaaliumi toimel asendub imiinrühma vesinik metalliga, tekitades kristalset p ü r r o o l k a a l i u m i, C_4H_4NK,

*) Kr. πυρρός = tulipunane.

mis vee toimel uuesti moondub pürrooliks. Alküülhalogeniidide toimel pürroolkaaliumisse tekivad N-alküülpürroolid, happekloriidide toimel aga N-atsüülderivaadid:

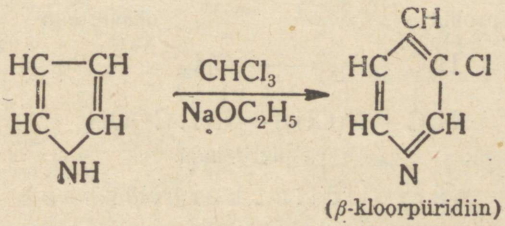


Nende reaktsioonide puhul tuleb vältida kõrgeid temperatuure, sest soojuses toimub alküül- või atsüülradikaali ümberasetus N-aatomi juurest α-süsinikuaatomi külge (sarnasus aniliiniga):

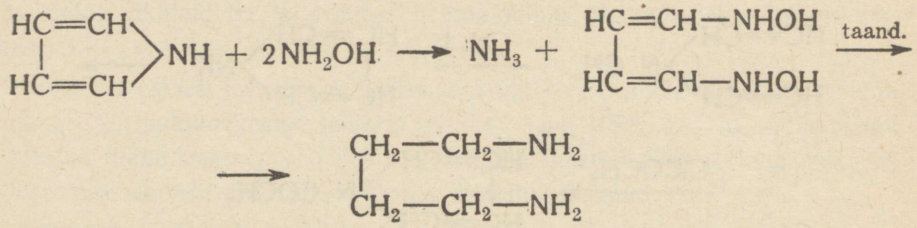


Pürrooli „aromaatset" iseloomu kinnitab veel reageerimine diazooniumsooladega, mispuhul tekivad a z o v ä r v i d. Halogeenid asendavad järkjärgult kõik vesinikuaatomid, mis asetsevad C-aatomite küljes. Joodiga asendumise puhul osutub substitutsiooni lõppsaaduseks kollakaspruun kristalne t e t r a j o o d p ü r r o o l e. j o d a a l, C_4J_4NH, mida kasutatakse antiseptikumina.

Omapäraseks pürrooli reaktsiooniks osutub r i n g i a v a r d u m i n e, mis teostub, kui pürrooli soojendada kloroformi ja naatriumetülaadiga: viisislüliline ring moondub kuusislüliliseks ringiks ja tekib β-kloorpüridiin:



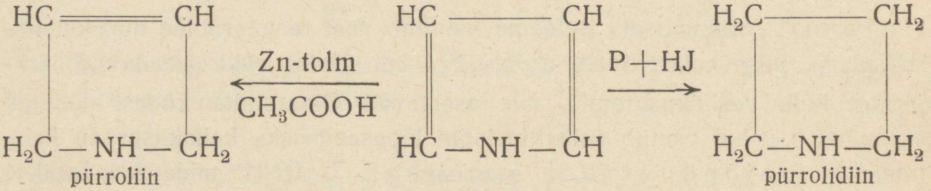
Hüdroksüülamiini toimel pürroolisse avaneb e. lõhmub ring ja tekib lahtise ahelaga merivaikhappe kaksisaldehüüdi dioksiim, mida võib taandada 1,4-diamiinbutaaniks (putrestsiiniks):



Pürrooli taandamise produktid erinevad märgatavalt pürroolist keemiliste omaduste suhtes; nad osutuvad tugevaiks aluseiks ja keemiliselt sarnanevad alifaatsete sekundaarsete amiinidega: nad tekitavad hapetega soolasid ja HNO_2 toimel nitroosoderivaate.

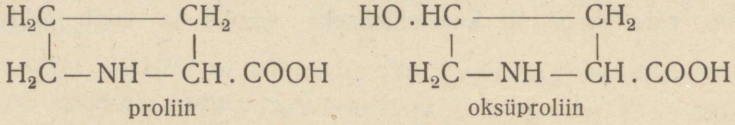
Kui pürrooli taandada tsinktolmu ja äädikhappega, liituvad pürrooltuumaga kaks vesinikuaatomit ja tekib dihüdropürrool e. pürroliin, värvuseta, amiinilõhnaga vedelik, k.-t-ga 91°.

HJ ja P toimel liituvad neli vesinikuaatomit pürrooliga ja moodustub tetrahüdropürrool e. pürrolidiin, k.-t-ga 87—88°:

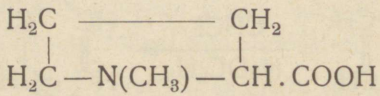


pürroliin — pürrolidiin

Pürrolidiinist tuletatud karboonhapped esinevad valkainete hüdrolüsaatides, samuti ka mõnede alkaloidide lõhmumisproduktides; neid võib ka sünteetiliselt valmistada:



proliin — oksüproliin



hügriinhape

Proliin e. pürrolidiin-2-karboonhape sisaldab ringis ebasümmeetrilise C-aatomi (karboksüüliga seotud C-aatom) ja esineb kahe

optiliselt tegeva ja ratseemilise isomeerina. Aktiivsed kujundid sulavad 220—222° t°-l, kuna ratseemiline kujund sulab 205° t°-l. Valkudes esinev proliin on pahemale pöörav aktiivne amiinhape.

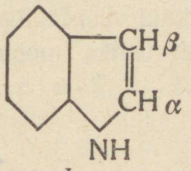
Oksüproliin e. 4-oksüpürrolidiin-2-karboonhape omab kaks ebasümmeetrilist C-aatomit ja esineb nelja stereoisomeerina; ta kristallub hästi ja sulab ca 270° t°-l.

Hügriin- e. N-metüül-pürrolidiinkarboonhape sisaldub mõnede alkaloidide, nagu hügriini ja nikotiini lõhmumisproduktides.

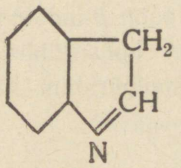
XII peatükk.

Indoolirühm.

Indool on kumarooni analoog ja tema molekul koosneb bensooltuumast, millega on orto-asendis tihkestunud pürrooltuum:



I

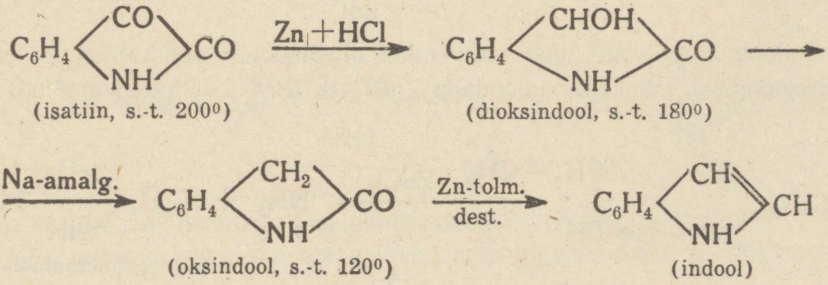


II

Mõnede reaktsioonide puhul oletatakse, et indool esineb „indoleniin-kujundina" II, mis sisaldab reageerimisvõimelise metüleenrühma.

Mõned indoolirühma ühendid esinevad looduses, näit. jasmiiniõite õlis, ja glükosiidina indigotaimedes, samuti ka valkude laostumisproduktide hulgas.

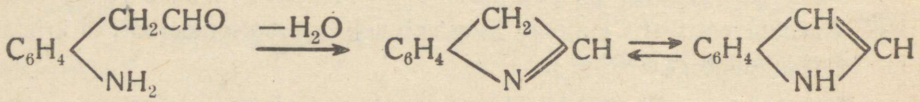
Sünteetiliselt võib indooli valmistada mitme menetluse järgi. Esmakordselt valmistas Baeyer indooli indigost: indigo hapendamisprodukt, isatiin, taandatakse oksindooliks, mis tsinktolmuga destilleerimisel moondub indooliks (indigost on tuletatud ka indooli nimetus):



(isatiin, s.-t. 200°) (dioksindool, s.-t. 180°)

(oksindool, s.-t. 120°) (indool)

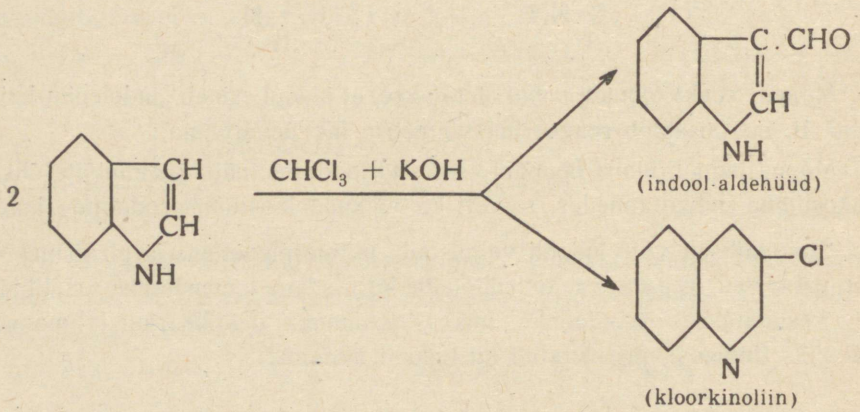
Indooli võib hõlpsasti sünteesida aromaatseist ühendeist; näiteks o-amiinfenüülatseetaldehüüdist tekib indool intramolekulaarse dehüdratatsiooni tagajärjel, kusjuures külgahelad sulguvad heteroringiks:



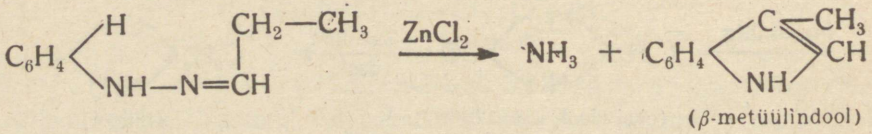
Indool kristallub läikivate lehekestena, s.-t-ga 52°. Tehnilisel indoolil on ebameeldiv, väljaheidete lõhn, kuna täiesti puhta ühendi lõhn meenutab jasmiinilõhna, mille tõttu teda kasutataksegi lõhnaainete-tööstuses.

Keemiliselt sarnaneb indool pürrooliga: ta moodustab naatrium- ja kaaliumindooli, aga pikriinhappega moodustab ta hästi kristalluva punase pikraadi. Soolhappega niisutatud männilaastu värvib ta punaseks.

Kloroformi ja leelise toimel indoolisse kulgevad rööbiti kaks reaktsiooni: moodustub ühelt poolt β-indool-aldehüüd, kuid viisislülilise pürroolringi avardumise tagajärjel kuusislüliliseks püridiinringiks moondub osa indoolist tihkestunud bensoolpüridiini kaksikringiks — β-kloorkinoliiniks:



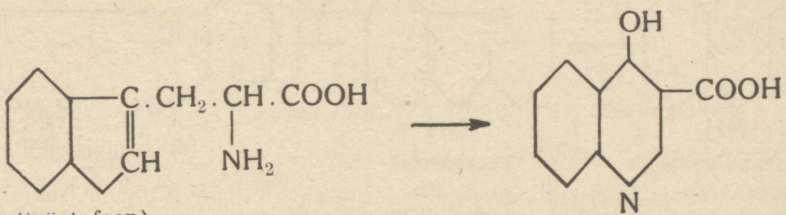
Indooli homolooge võib valmistada aldehüüdide või ketoonide fenüülhüdrazoonidest, kui neid soojendada $ZnCl_2$-ga (E. Fischer'i meetod):



Skatool e. β-metüülindool esineb sooltes ja väljaheidetes nähtavasti trüptofaani lõhmumisproduktina; vaheproduktidena selles lõhmumisprotsessis esinevad skatool-äädikhape e. β-indolüül-propioonhape ja skatool-karboonhape e. β-indolüül-äädikhape. Skatoolil on ebameeldiv, ekskrementide lõhn; tema kristallid sulavad 95° t°-l.

Trüptofaan, β-indolüül-alaniin, osutub kaseiini ja mõnede muude valkude osiseks. Valkude fermentatiivse lõhmumise puhul esineb ta aktiivse *l*-kujundina. Ta kristallub läikivate lehekestena s.-t-ga 289°.

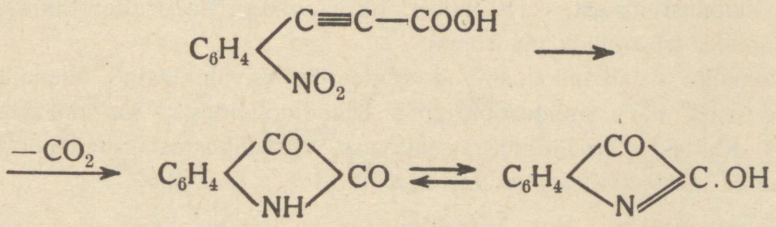
Füsioloogiliselt seisukohalt väärib tähelepanu trüptofaani moondumine künureenhappeks, mis esineb normaalselt koerakuses. Künureenehk γ-oksükinoliin-β-karboonhappe tekkimine trüptofaanist tähendab pürroolringi avardumist indooltuumas:



(trüptofaan) (künureenhape)

Indooli hapnikderivaatidest mainisime eespool juba indoksüüli e. β-oksüindooli, mis esineb kahe tautomeerse kujundina. Teda leidub indoksüülväävelhapu kaaliumina imetajate kuses ja glükosiid indikaanina taimedes. Indoksüül moodustab kollaseid kristalle, s.-t-ga 85°; leeliseses lahuses hapendub ta juba õhuhapniku toimel indigoks (vt. lk. 80).

Kui indigot hapendada salpeeter- või kroomhappega, moodustub isatiin; samuti tekib see ühend ka o-nitrofenüülpropioolhappest leeliste toimel:

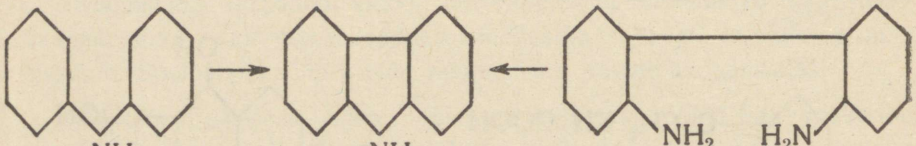


(isatiin)

Isatiin moodustab prismakujulisi oranže kristalle, s.-t-ga 200°. Kristalne isatiin ja tema lahus hapetes omavad keto-kujundi, kuna ta leeliseses kesk-

konnas reageerib enoolina. Isatiini võib vaadelda isatiin- e. o-amiinbensoüülsipelghappe laktaamina; isatiini taandamisprodukt, oksindool, osutub o-amiinfenüüläädikhappe laktaamiks ja dioksindool on o-amiinmandelhappe laktaam.

Karbazool, dibensopürrool, $C_{12}H_9N$, esineb kivisöetõrvas, eriti antratseeniõli fraktsioonis, millest ta kristallub koos antratseeniga; segule lisatakse KOH juurde ja destilleeritakse, kusjuures destilleerub vaid antratseen, kuna karbazool jääb kolbi kaaliumühendina. Karbazooli molekuliehitust selgitavad mitmed sünteesid; nii näiteks moodustub karbazool, kui difenüülamiini aure juhtida läbi kuumendatud torude või kui o,o′-diamiindifenüüli soojendada soolhappega:



(difenüülamiin) (karbazool) (diamiindifenüül)

Karbazooli kristallid sulavad 238° t°-l; ta keeb 354° t°-l. Ta moodustab raskestilahustuva pikraadi ja moodustab sekundaarse amiinina nitrooso-ühendi. Karbazooli kasutatakse mõnede värvainete, nagu hüdroonsinise sünteesimiseks.

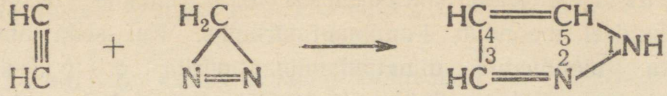
XIII peatükk.

Viisislülilised heterotsüklid kahe ja enama heteroaatomiga.

Sellesse heterotsükliliste ühendite klassi kuuluvad aromaatse loomusega ühendid, mis tuumas sisaldavad vähemalt ühe lämmastikuaatomi ja üldiselt on tuntud „azoolidena". Vastavalt teistele heteroaatomitele, mis osa võtavad ringi moodustumisest, eristatakse oksazoolide, tiazoolide, imidazoolide, pürazoolide, triazoolide jm. rühmi.

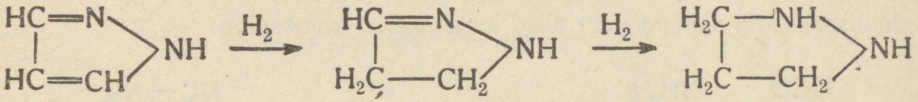
Enamiku neist moodustavad sünteetiliselt valmistatud ühendid, kuna mõned neist, nagu imiidazoolirühma ühendid, leiduvad ka loodussaaduste hulgas. Kahte heteroaatomit sisaldavaist viisislülilistest ringühenditest on tuntuimad pürazooli- ja imiidazooli-rühm.

Pürazoolirühm. Kui pürrooltuumas α-asendis CH-rühm asendada lämmastikuaatomiga, moodustub pürazool. Pürazooli ja tema derivaate võib sünteesida hüdraziinidest või alifaatseist diazo-ühendeist; näiteks liitub diazometaan atsetüleeniga pürazooliks:



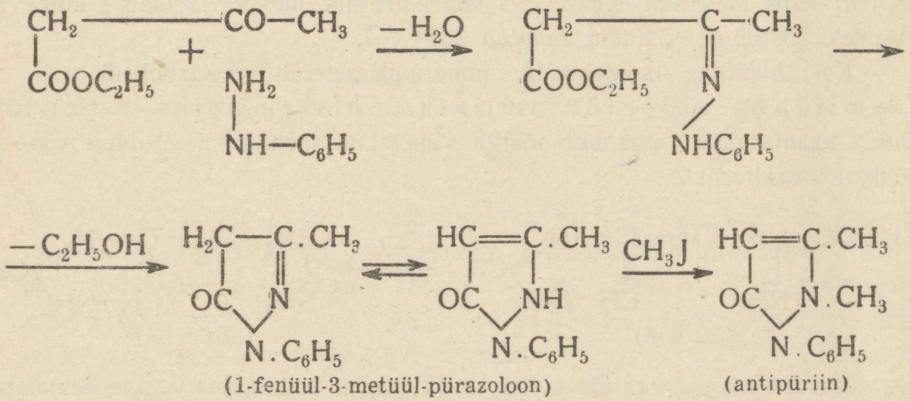
Pürazooli värvuseta kristallid sulavad 70° t°-l; ta on nõrk alus, mille soolad hüdrolüüsuvad vesilahuses. Ta ei alistu hapendajate toimele, kuid tema homoloogide külgahelad moonduvad hapendajate toimel karboksüülideks, tekitades pürazool-karboonhappeid. Pürazool sulfureerub ja nitreerub hõlpsasti; nagu aniliini, nii võime ka amiinpürazooli diazoteerida.

Taandamisel liituvad algul kaks vesinikuaatomit pürazooliga ja tekib dihüdropürazool e. pürazoliin, mis omakorda vesinikuga liitudes moodustab tetrahüdropürazooli e. pürazolidiini:



(pürazoliin) (pürazolidiin)

Need hüdreeritud ühendid on tugevamate aluseliste omadustega kui pürazool; nad meenutavad küllastumata alifaatseid ühendeid ja hapenduvad kergesti. Pürazolidiinid on ebapüsivad. Pürazoliini oksüderivaadid, nn. pürazoloonid, evivad tähtsust arstimitena. Knorr'i sünteesitud 1-fenüül-2,3-dimetüül-5-pürazoloon osutub väärtuslikuks antipüreetikumiks — antipüriiniks. Kui toimida fenüülhüdraziiniga atseetäädikestrisse, tekib fenüül-metüül-pürazoloon, mis metüleerimisel (CH_3J-ga) moondub antipüriiniks:



(1-fenüül-3-metüül-pürazoloon) (antipüriin)

Antipüriin osutub aluseliste omadustega, mõru maiguga, vees lahustuvaks kristalseks aineks, s.-t-ga 113°.

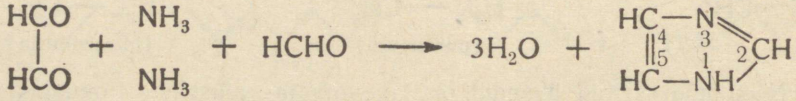
Salpeetrishappe toimel antipüriinisse tekib roheline nitroosoderivaat, mis taandamisel moondub 4-amiinantipüriiniks. Kui seda amiinderivaati metüleerida, moodustub dimetüülamiinantipüriin e. *püramidoon*.

Püramidoon mõjub antipüreetiliselt tugevamini kui antipüriin, peale selle on tal ka antineuralgilised omadused. Ta sulab 108° t°-l.

Fenüül-metüül-pürazoloonist ja tema analoogidest võib diazooniumsoolade toimel sünteesida värvaineid, nagu flavaziini, tartraziini jm.

Imiidazooli- e. glüoksaliini-rühm. Imiidazool e. glüoksaliin on pürazooli isomeer, mille „tuum" esineb paljudes loodussaadustes, näit. puriiniderivaatides, alkaloidides ja mõnede valkude hüdrolüsaadis.

Selle rühma ühendeid võib sünteesida ammoniaagi toimel 1,2-diketoonide ja aldehüüdide segusse. Kui sünteesiks kasutada ammoniaaki, glüoksaali ja formaldehüüdi, moodustub selle rühma tuumühend — imiidazool, mis glüoksaalist on saanud veel teise nimetuse — glüoksaliin:

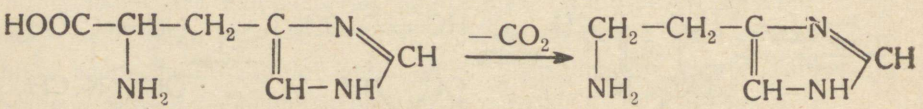


(imiidazool)

Glüoksaliin, $C_3H_4N_2$, kristallub värvuseta prismadena, s.-t-ga 90°. Ta on tugevam alus kui pürazool. Taandavad reaktiivid temasse ei toimi, kuna hapendavaist aineist kaaliumpermanganaat laostab tema molekuli.

Imiidazooli-rühma ühenditest on tähtsaimaid hemoglobiinis ja mõnes teises valgus esinev amiinhape, 5-*imiidazolüülalaniin* e. *histidiin*; vaba ühendina leidub teda lihaekstraktis, juustus ja mõnes idanevas taimes. Histidiini kristallid sulavad 287° t°-l.

Kui histidiini soojendada mineraalhapetega, dekarboksüleerub ta *β-imiidazolüül-etüülamiiniks*, *histamiiniks*, s.-t-ga 83°, mida kasutatakse vererõhku tõstva vahendina (histamiini sisaldub vähesel hulgal tungalteras):



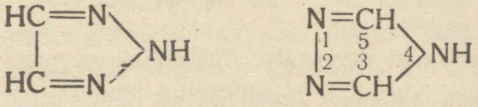
(histidiin) (histamiin)

Imiidazooli derivaatide hulka kuuluvad ka hüdantoiin ja parabaanhape, mida käsitlesime ureiidide rühmas.

Triazoolid ja tetrazoolid. Viisislüliliste ringide moodustamisest võivad osa võtta ka kolm või isegi neli lämmastikuaatomit. Esimesel juhul nimeta-

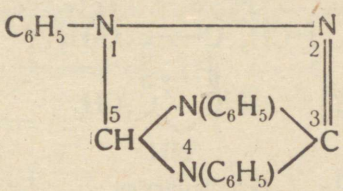
takse heterotsükle kolmis- e. triazoolideks, teisel juhul nelis- e. tetrazoolideks.

Triazoolid esinevad kahe isomeerina: 1, 2, 3-triazool ja 1, 2, 4-(1, 3, 4-) triazool:



(1,2,3-triazool) (1,2,4-triazool)

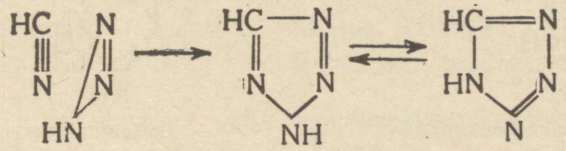
1, 2, 4-triazool on värvuseta, lõhnata kristalne aine, s.-t-ga 120°; temast on tuletatud nn. „nitron", mida kasutatakse analüütilises keemias nitraat-iooni kvantitatiivseks määramiseks. Nitron osutub kollaseks kristalseks aineks, s.-t-ga 189°; tema atsetaat lahustub vees, kuna nitraat on lahustumatu.



(nitron)

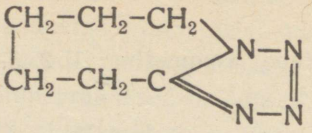
Nitron sisaldab triazooltuuma sees fenüleeritud lämmastikusilla. Selliseid ühendeid nimetatakse „endo-imiin"-ühenditeks. Seega on nitron 1,4-difenüül-end-aniilo-dihüdrotriazool e. lühendatult 1,4-difenüül-daniilo-triazoliin.

Kui soojendada lämmastik-vesinikhapet veevaba sinihappega, moodustub tetrazool, mis reageerib kahe tautomeerse kujundina:



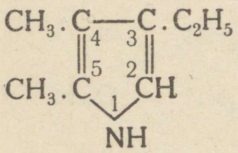
Tetrazool on värvuseta kristalne aine, s.-t-ga 155°; ta reageerib happena ja moodustab metallsooli. Ag- ja Cu-soolad plahvatavad löögist ja neid võib kasutada paukelavhõbeda asemel sütikuis. Farmakoloogiliselt väärib tähelepanu tsüklo-pentametüleen-tetrazool e. kardiazool, mida kasutatakse kampri aseainena.

Kardiazooli sünteesitakse $ZnCl_2$ toimel tsükloheksanooni ja lämmastik-vesinikhappe segusse; ta on värvuseta kristalne aine, s.-t. 57°, ja lahustub vees, kuna kamper vees ei lahustu.

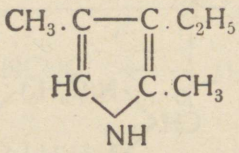


(kardiazool)

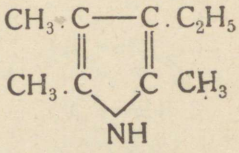
Pürrooli tähtsamaid derivaate. Pürrooli homolooge ja nende derivaate leidub hemoglobiini, klorofülli ja bilirubiini lõhmumissaaduste hulgas. Nagu Willstätter'i ja Hans Fischer'i uurimused näitavad, osutuvad verevärvaine hemoglobiini e. verepuna värvkomponent — hemokromogeen, leheroheline e. klorofüll ja sapivärvaine — bilirubiin keemiliselt väga sarnasteks ja nende molekulid sisaldavad peamiselt pürrooli homolooge, milledest on tähtsamad:



(hemopürrool e. 3-etüül-4,5-dimetüülpürrool, s.-t. 170°)

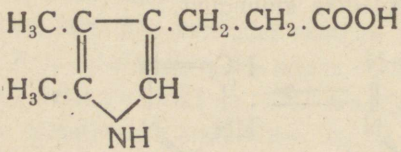


(krüptopürrool e. 3-etüül-2,4-dimetüülpürrool)

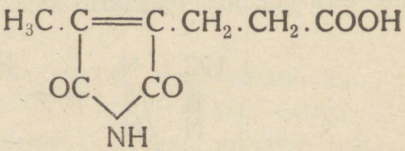


(füllopürrool e. 3-etüül-2,4,5-trimetüülpürrool, s.-t. 67°)

Peale nende aluseliste pürrooli homoloogide leiduvad ülalmainitud värvainete lõhmumisproduktide hulgas veel vastavad karboonhapped, näit. hemopürroolkarboonhape:



(hemopürroolkarboonhape)



(hetamiinhape)

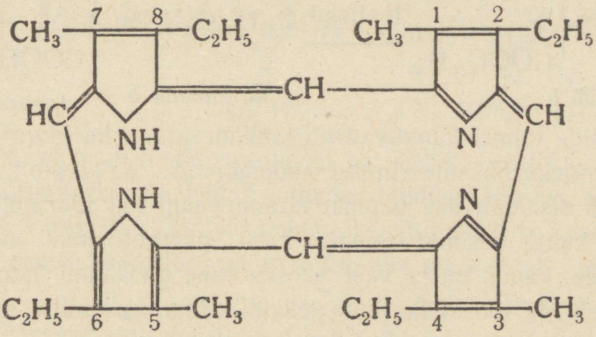
Hemiin. Verepuna e. hemoglobiini molekul koosneb proteiin globiinist ja värvkomponendist — hemokromogeenist. Organismis võib hemoglobiin liituda hapnikuga ja moondub seejuures oksü-hemoglobiiniks, mis kudedele hapniku edasi annab ja taandub uuesti hemoglobiiniks (vrd. I osa, lk. 232).

Väljaspool organismi hapendub hemoglobiin aga methemoglobiiniks, milles on hapnik kindlamini seotud kui oksühemoglobiinis ja mis lõhmub globiiniks ja hematiiniks. Hematiin, $C_{34}H_{32}O_4N_4Fe(OH)$, moodus-

tab hapetega sooli, mida nimetatakse hemiinideks; hemoglobiinis esineb hemiinkloriid, $C_{34}H_{32}O_4N_4FeCl$.

Kui hemiinist või hemokromogeenist HBr ja CH_3COOH toimel eemaldada raud, tekib hematoporfüriin, $C_{34}H_{38}O_6N_4$. See happe omadustega ühend laostub hapendamisel pürrooli derivaadiks — hematiinhappeks. Kuid hematoporfüriini lõhmumist võib teostada ka teises suunas, nii et tekib neljast (asendatud) pürroolringist koosnev etioporfüriin, $C_{32}H_{38}N_4$. Seda ühendit leidub ka klorofülli lõhmumisproduktide seas, mis osutab hemiini ja klorofülli molekulistruktuuride sarnasusele.

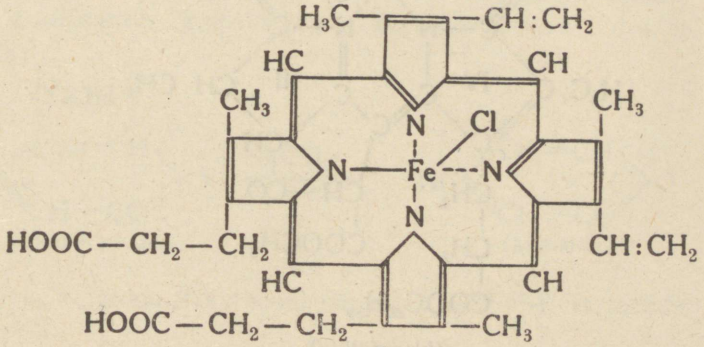
Etioporfüriini on õnnestunud sünteesida, lähtudes β, β'-kaksis-substitueeritud pürroolidest. Analüüsi kui ka sünteeside põhjal on püstitatud järgmine etioporfüriini e. 1, 3, 5, 7-tetrametüül-2, 4, 6, 8-tetraetüülporfiini valem:



Etioporfüriine on 4 isomeeri, mis üksteisest erinevad alküülradikaalide asendi suhtes.

Hematoporfüriin sarnaneb struktuurilt sapi pruuni värvainega — bilirubiiniga, $C_{33}H_{36}O_6N_4$.

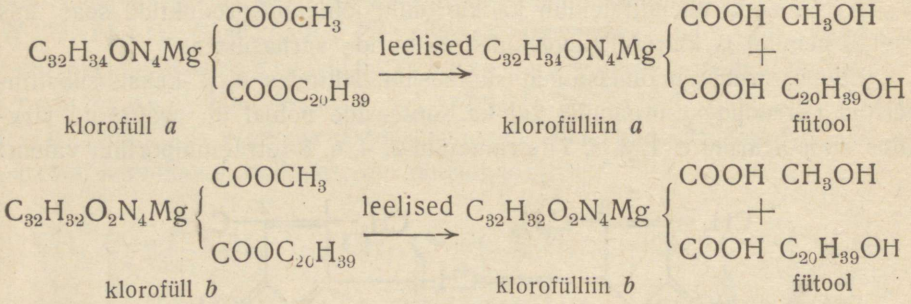
Arvurikaste katsete tulemusena õnnestus H. Fischer'il ka hemiini sünteesida, mis osutus identseks looduses esineva produktiga:



(hemiin)

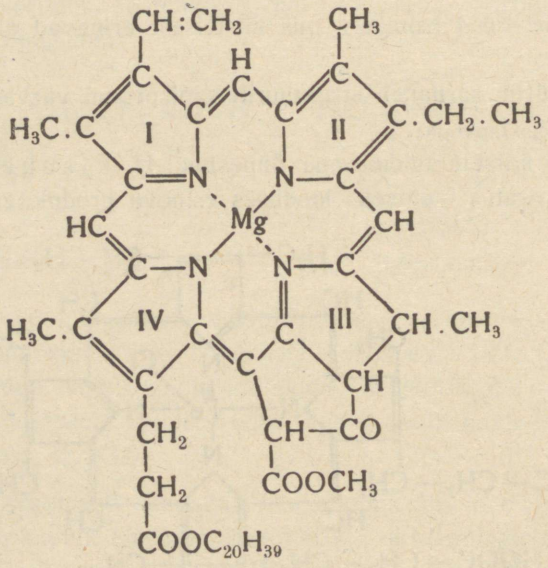
Klorofüll. Taimede kloroplastides leiduv leheroheline e. klorofüll koosneb kahest komponendist: sinirohelisest klorofüll *a*-st ja kollakasrohelisest klorofüll *b*-st, mis esinevad vahekorras 3 : 1. Mõlemad sisaldavad magneesiumi ja osutuvad kaksisestriteks.

Leeliste toimel seebistuvad need estrid alkoholideks, metüülalkoholiks ja fütooliks, $C_{20}H_{39}OH$, ning happelisteks klorofülliinideks *a* ja *b*:



Alkoholaatide toimel lõhmuvad klorofüllid, samuti ka klorofülliinid porfüriinideks, mis dekarboksüleerimisel moonduvad etioporfüriiniks.

Klorofüll *b* sisaldab ühe hapnikuaatomi enam kui klorofüll *a*. Magneesium asendab kahte vesinikuaatomit kahe pürrooltuuma imiinrühmas ja kõrvalvalentside kaudu on ta veel seoses kahe ülejäänud lämmastikuaatomiga; nii esineb Mg klorofüllis kompleksühendina, aga mitte ioonina:



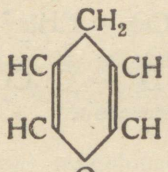
(klorofüll *a*)

Klorofüll *b* omab analoogilise struktuuri, erineb aga klorofüll *a*-st seetõttu, et II pürrooltuumas on CH_3-rühm asendatud CHO-(aldehüüd-) rühmaga.

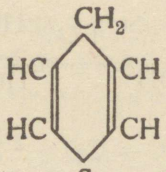
XIV peatükk.

Kuusislülilised heterotsüklid ühe heteroaatomiga.

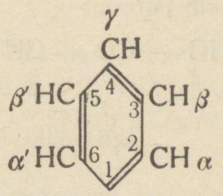
Kui bensooltuumas CH-rühma asendame heteroaatomiga, nagu O, S või N, saame järgmised ringsüsteemid:



(püraan)



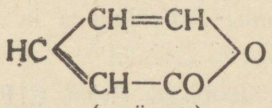
(tiopüraan)



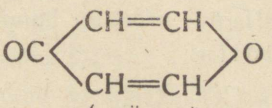
(püridiin)

Tüviühendeid, püraani ja tiopüraani, ei ole senini veel avastatud ega valmistatud, aga püraantuuma leidub paljudes loodussaadustes, nagu monosahhariidides (vt. I osa, lk. 172), püroonides, ksantoonides ja antotsüaanides. Tähtsaim neist ringsüsteemidest on püridiin, mis moodustab arvuka kogu derivaate.

Püroonid. Püraani keto-derivaat esineb kahe isomeerina — α- ja γ-püroonina:

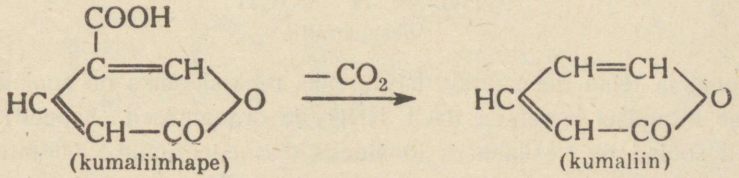


(α-püroon)



(γ-püroon)

α-pürooni e. kumaliini võib käsitada küllastumata oksühappe δ-laktoonina; kui destilleerida kumaliinhaput elavhõbedat (vt. I osa, lk. 152), tekib kumaliin:

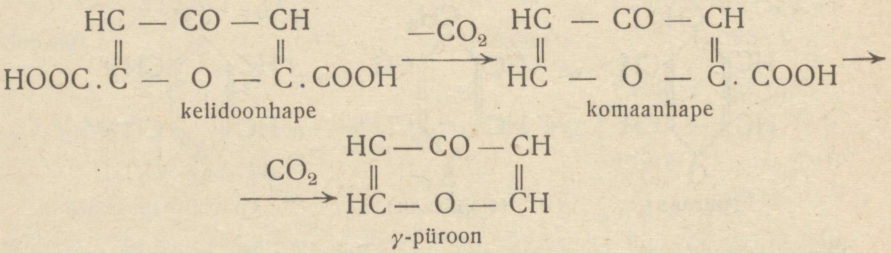


(kumaliinhape) (kumaliin)

Kumaliin- e. α-püroon-β'-karboonhape sulab 208° t°-l; ta taandab Fehlingi lahuse.

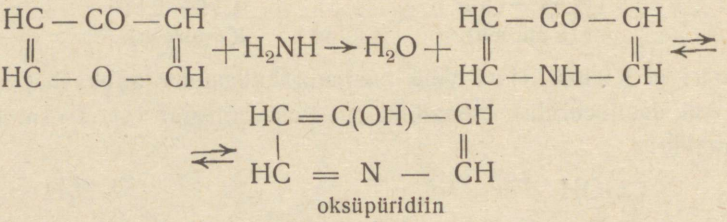
α-püroon osutub kumariinilõhnaga õliks, k.-t. 206—209°. Bensooli ja α-pürooni orto-kondensatsiooni tagajärjel tekib kumariin e. benso-α-püroon (vt. lk. 82).

γ-püroontuuma leidub paljudes taimevärvides; tüviühendit ennast võib saada kelidoonhappe (γ-püroon-α,α′-dikarboonhappe, s.-t. 220°) destilleerimisel Cu-pulbri manulusel. Kui kelidoonhapet ettevaatlikult soojendada lubjaga, lõhmub CO_2 ja moodustub püroon-α-karboonhape e. komaanhape (s.-t. 250°), mille kestvamal soojendamisel lõhmub uuesti CO_2 ja tekib püroon:

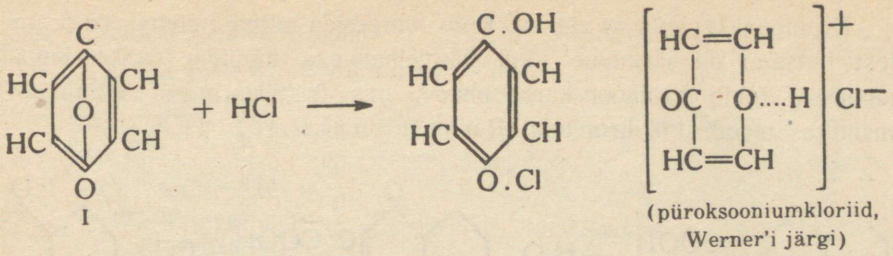


γ-pürooni värvuseta kristallid sulavad 32,5° t°-l ja keevad 215° t°-l; ta lahustub vees, nagu α-isomeergi; vesilahuse reaktsioon on neutraalne. Püroonide karbonüülrühm ei avalda ketoonset funktsiooni; näit. hüdroksüülamiiniga ja fenüülhüdraziiniga ei reageeri need ühendid, samuti ei avalda nad ka tüüpilisi olefiinide reaktsioone.

Leeliste toimel avaneb hõlpsasti püroonring ja moodustub diformüülatsetoon e. bisoksümetüleenatsetoon. Kui γ-pürooni soojendada NH_3-ga, asendub hapnikuaatom NH-rühmaga ja moodustub γ-oksüpüridiin:



Pürooni ja tema derivaatide huvitavaks reaktsiooniks on soolade moodustumine liitumisel hapetega (HCl, HNO_3 ja orgaanilised happed); need kristalsed soolad on vesilahuses iooniideks dissotsieerunud. Oletatakse, et püroon sisaldab neljavalentse hapnikuaatomi ja võib reageerida alusena (I). Werner'i järgi sisaldab püroon „koordinatiivselt kolmevalentse" hapnikuaatomi (vrd. I osa, lk. 195):



(püroksooniumkloriid, Werner'i järgi)

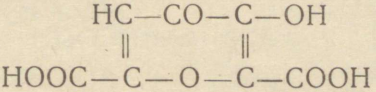
Nende struktuurvalemite põhjal on ka selge, miks püroon ei avalda karbonüülile iseloomustavaid reaktsioone.

Neljavalentset hapnikuaatomit sisaldavaid ühendeid nimetatakse analoogia põhjal ammooniumsooladega oksooniumühenditeks, pürooni puhul aga püroksooniumsooladeks e. pürüüliumühenditeks.

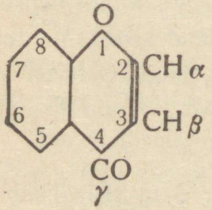
Pürooni homolooge võib sünteesida triketoonidest või atseetoäädikhappe derivaatidest; neist on tuntuim α,α'-dimetüülpüroon, kristalne ühend, s.-t-ga 131°, mis moodustab hästi kristalluvaid sooli hapetega ja liitühendeid mineraalsooladega, nagu $HgCl_2$, $ZnCl_2$, H_2PtCl_6 jt.

Pürooni derivaatidest on tähtsamad kelidoon- ja mekoonhape, mis esinevad looduses. Kelidoon- e. γ-püroon-α,α'-dikarboonhape esineb taimedes, näit. verehurmarohu (*Chelidonium majus*) ja valge upsujuure (*Veratrum album*) juurtes.

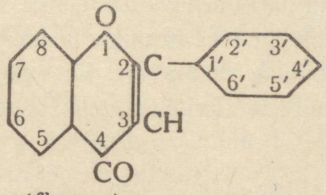
Mekoon- e. β-hüdroksükelidoonhapet leidub oopiumis. Ta on peaaegu niisama tugev hape kui väävelhape:



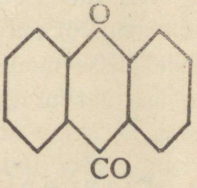
Kromoon ja tema derivaadid. Pürooni aromaatseist derivaatidest on tähtsaimad tema o-kondensatsiooni produktid bensooliga, nimelt benso-γ-püroon e. kromoon, 2-fenüül-benso-γ-püroon e. flavoon ja dibenso-γ-püroon e. ksantoon:



(kromoon)



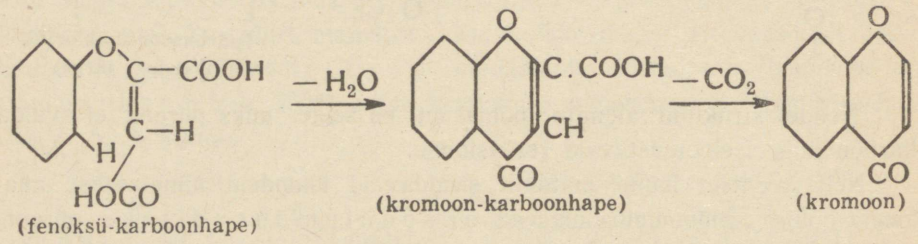
(flavoon)



(ksantoon)

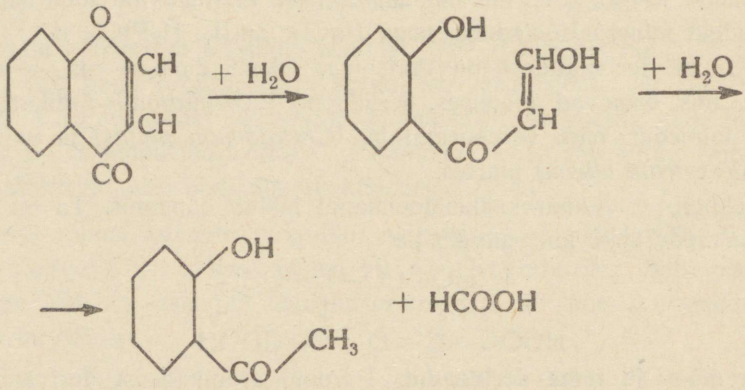
Neist ühendeist on tuletatud paljud kollased taimevärvained.

Kromooni (χρῶμα = värvus) võib sünteesida mitme meetodi järgi, milledest lihtsaim on järgmine: kui väävelhappega toimida fenoksü-fumaarhappesse, tekib kromoon-karboonhape, mis destilleerimisel eritab CO_2, kusjuures moodustub kromoon (R u h e m a n n):



(fenoksü-karboonhape) (kromoon-karboonhape) (kromoon)

K r o m o o n kristallub värvuseta nõeltena, s.-t. 59°. Kui teda leelisega soojendada, avaneb püroonring ja tekivad o-hüdroksüatseetofenoon ja sipelghape:

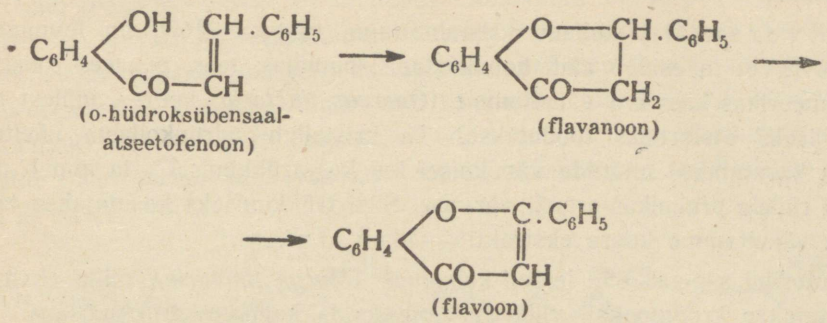


See reaktsioon on kromoonühenditele tüüpiline ja seda kasutatakse nende ühendite konstitutsiooni määramiseks.

Kui värvuseta kromooni püroonringis asendame vesinikuaatomi bensooltuumaga või püroonringi anellime bensooliga ja samal ajal sisestame tema molekulisse mõne auksokroomse rühma (vt. värvained), nagu OH, tekivad kollase värvusega ained, millede tüviühenditeks osutuvad flavoon ja ksantoon.

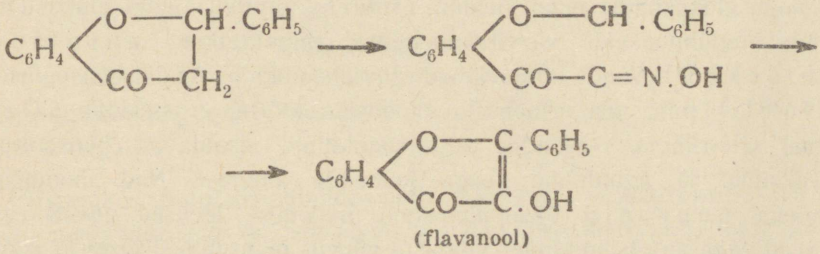
F l a v o o n i (*flavus* = helekollane) võib sünteesida orto-hüdroksübensaalatseetofenoonist, mis moodustub o-hüdroksüatseetofenooni ja bensaldehüüdi tihkestumisel; kui tihkestumisproduktisse toimida NaOH-alkohol-lahu-

sega, sulgub külgahel ringiks ja tekib dihüdroflavoon e. flavanoon, mida PCl_5 abil võib dehüdreerida flavooniks:



Flavoon kristallub värvuseta nõeltena, s.-t-ga 97°. Ta esineb valge tolmuna *Primula* perekonda kuuluvate taimede (nurmenukud jt.) lehtedel ja seemnekapslitel. Kui seda tolmu korjata ja kristallida, saadakse puhas flavoon. Flavooni hüdroksüderivaadid osutuvad kollaseiks taime-värvaineiks, mis glükosiididena esinevad õites ja juurtes.

Peamiselt Kostanecki ja A. G. Perkin'i uurimiste põhjal on selgunud oksüflavoon- ja oksüflavanool-värvainete struktuur. Kui amüülnitritiga ja HCl-ga (alkohoolses lahuses) toimida flavanoonisse, tekib isonitroosoühend, mis keetmisel mineraalhapetega hüdrolüüsub 3-hüdroksüflavooniks e. flavanooliks:



Flavanool kristallub kollaste nõeltena, s.-t-ga 169°. Tema lahus kontsentreeritud H_2SO_4-s fluorestseerib lillakalt. Alumiiniumpeitsil värvib ta puuvilla helekollaseks.

Flavoonirühma värvainetest mainime 5,7-dihüdroksüflavooni e. krüsiini, mis esineb papli pungades, ja 5,7,3′,4′-tetrahüdroksüflavooni e. luteoliini (s.-t. 320°), mis on värvreseedas (*Reseda luteola*) esinev värvaine. Alumiinium- või tinasooladega peitsitud siidi värvib luteoliin oranž-kollaseks.

Flavanoolderivaatidest väärivad tähelepanu 5,7,3′,4′-tetrahüdroksüflavanool e. kversetiin ja tema isomeer 5,7,2′,4′-tetrahüdroksüflavanool e. moriin.

Kversetiin, kollane kristalne aine (s.-t-ga 316°), on levinumaid taimevärve; ta esineb näit. hobukastanis, humalas, tees, punases roosis ja P.-Ameerikas kasvava värvitamme (*Quercus tinctoria*) koores, millest teda tehniliseks otstarbeks toodetakse. Ta kristallub sidrunkollaste nõeltena. Teda kasutatakse nii riide värvimisel kui ka „trükkimisel"; ta annab peitsitud riidele pruunikas-oranži värvuse. Sitsi trükkimiseks kasutatakse tavaliselt värvitamme koore ekstrakti — flaviini.

Moriini, s.-t-ga 285°, leidub kollapuus (*Morus tinctoria*), mille ekstrakti kasutatakse kroompeitsil villa värvimiseks ja kalinguri trükkimiseks.

Antotsüanidiinid. Peale kollaste värvainete, antoksantiinide, leidub taimedes veel sinise, lilla ja punase värvusega aineid, mis põhjustavad õite ja marjade värvirikkuse ja mida üldiselt nimetatakse antotsüaanideks (ehk antoküaanideks*) (vt. I osa, lk. 174).

Kui õisi ekstraheerida alkoholiga või äädikhappega, lähevad antotsüaanid lahusesse koos paljude kolloidsete ainetega, milledest värvaine eraldamine on suurte raskustega seotud. Mõnedes õites, nagu pelargooniõites, on antotsüaanide sisaldus võrdlemisi kõrge, kuni 7% kuivkaalust, kuna aga tavaliselt on nende sisaldus õige väike, nii et 0,5 g värvaine isoleerimiseks tuleb ümber töötada 30 000 õit.

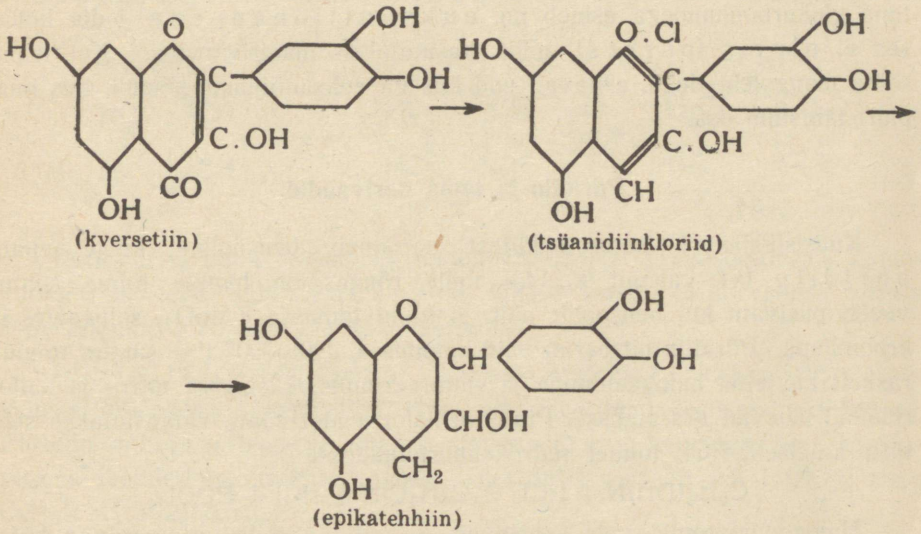
Nagu glükosiidide puhul öeldud, osutuvad antotsüaanidki glükosiidideks, millede aglükoonseid värvikomponente nimetatakse antotsüanidiinideks**). Nende taimevärvide tüviühendiks on fenüül-bensopürüülium e. flaviilium, mis erineb flavanoolist seetõttu, et sisaldab CO-rühma asemel CH-rühma γ-asendis. Antotsüanidiinid sisaldavad bensooltuumas hüdroksüüle ja avaldavad seega fenoolide loomust. Nad moodustavad hapetega punaseid oksooniumsooli, milledest leelised uuesti regenereerivad vaba antotsüanidiine; viimaste värvus muutub leeliseses keskkonnas algul lillaks, siis siniseks. Antotsüanidiinide fenolaatide värvus on sinine. Järelikult sõltub antitsüanidiinide värvus rakumahla pH kontsentratsioonist; seega on arusaadav, et üks ja seesama antotsüanidiin, nagu tsüanidiinkloriid, põhjustab roosi punase värvuse ja rukkilille sinise värvuse, esinedes punases roosis oksooniumsoolana ja rukkililles kaaliumfenolaadina; kuid õite

*) Kreeka k. ἄνθος = lill, õis, κυάνεος = sinine. Seega oleks kreeka algupära kohaselt õigem öelda „küaan" (mitte „tsüaan"), „küaniid" jne.

**) Suhkrutest esinevad glükoos ja ramnoos.

värvitoone mõjustavad ka muud tegurid, nagu mitmesuguste antotsüanidiinide segunemine, parkainete ja antoksantiinide lisandumine jm.

Näib tõenäone olevat, et taimedes toimuvad hapendumis-taandumisprotsessid võivad antotsüanidiine moondada flavanoolideks ja vastuoksa. Samuti võib ka laboratoorselt teostada nimetatud moondumisi, näit. magneesium-orgaaniliste ühendite kaudu võib kversetiini taandada tsüanidiiniks ja tsüanidiini vesinikuga Pt manulusel edasi taandada epikatehhiiniks, mis tõestab ka parkainete sugulust antotsüanidiinidega ja flavanoolidega (vt. lk. 84):

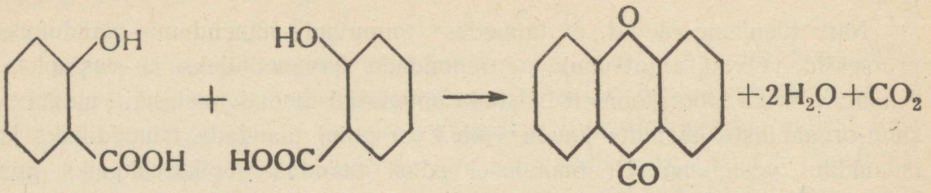


Antotsüanidiine võib vaadelda kui lülisid, mis seovad flavanoole katehhiinidega.

Eristatakse antotsüanidiinide nelja põhitüüpi: trihüdroksü-, tetrahüdroksü-, pentahüdroksü- ja heksahüdroksü-flaviilium-derivaati, mida nimetatakse hesneridiiniks, pelargonidiiniks, tsüanidiiniks ja delfinidiiniks. Kõik nad sisaldavad kaks hüdroksüüli 5- ja 7-asendis, peale selle sisaldab hesneridiin veel hüdroksüüli 4′-asendis, pelargonidiin — 3- ja 4′-asendis, tsüanidiin — 3-, 3′- ja 4′-asendis ja delfinidiin nelja hüdroksüüli 3- ja 3′- ning 4′- ja 5′-asendis. Tavaliselt isoleeritakse antotsüanidiine taimedest kloriididena, sest oksooniumsooladest on kloriidid ja pikraadid raskesti lahustuvad.

Willstätter'il ja R. Robinson'il on õnnestunud ka sünteesida paljusid antotsüaane ja antotsüanidiine.

Ksantooni e. dibenso-γ-pürooni võib sünteesida salitsüülhappest fosforoksükloriidi toimel:



Ta moodustab värvuseta nõeljaid kristalle, s.-t-ga 174°. Tema hüdroksüderivaatidest on tuntuim 2,8-dihüdroksüksantoon e. euksantoon, mis liidetuna glukuroonhappega esineb nn. euksantiinhappena india kollases e. piuris (pürees), mida kasutatakse maalrivärvina. Kui lehmi sööta mangolehtedega, eritavad nad kusega euksantiinhappe sooli, mis ongi piuri tähtsaim osa.

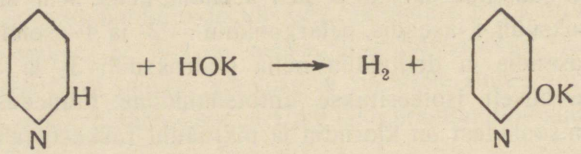
Püridiin ja tema derivaadid.

Kuusislülilistest heterotsüklitest sarnaneb bensooliga kõige enam püridiin (vt. valemit lk. 143), mille rõngas on hapete toime suhtes veelgi püsivam kui bensoolil; näit. ei toimi temasse $KMnO_4$, salpeeter- ja kroomhape. Püridiin nitreerub vaid kuumuses, 290—300° t°-l, samuti toimub raskelt ka tema halogeenimine ja sulfureerimine, kusjuures nitro- ja sulforühmad lähevad β-asendisse. Püridiini halogeenderivaate valmistatakse seetõttu kaudselt, PCl_5 toimel hüdroksüpüridiinidesse:

$$C_5H_4(OH)N + PCl_5 \rightarrow C_5H_4ClN + HCl + POCl_3$$

Halogeeniaatomid, mis asetsevad α- või γ-asendis, reageerivad hõlpsasti ammoniaagiga, primaarsete amiinidega ja naatriumalkoholaadiga, kuna β-asendis asetsev halogeen on tihedamini tuumaga liidetud ja tavaliselt ei reageeri mainitud ainetega.

β-hüdroksüpüridiini võib sünteesida analoogiliselt fenoolide sünteesile, sulatades sulfohappeid NaOH-ga, kuna α-asendisse võib OH-rühma viia otseselt, juhtides püridiini auru üle KOH 300—320° kuumuses:

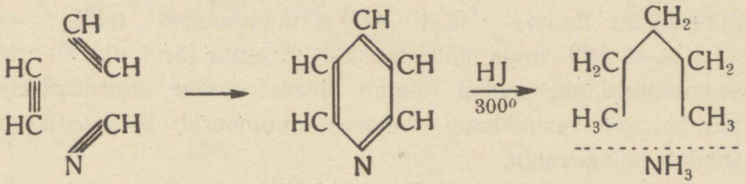


Hapete toimel kaaliumderivaadisse saadakse hüdroksüpüridiin. γ-hüdroksüpüridiini tekkimist γ-püroonist mainisime juba eespool (vt. lk. 143).

Hüdroksüpüridiinid sarnanevad amiinfenoolidega, sest nad reageerivad nii hapetega kui ka alustega; nad on värvuseta kristalsed ained; FCl_3 toimel värvuvad nende lahused punaseks.

α- ja γ-hüdroksüpüridiinid esinevad kahe tautomeerse kujundina, mis võimaldab ka nende moodustumist α- ja γ-püroonidest; keto-kujundit nimetatakse püridooniks; ta tekib ka kvaternaarsete püridiiniumaluste hapendamisel.

Kui püridiini soojendada 300° kuumuses HJ-ga, taandub ta n-pentaaniks, kusjuures lämmastik eritub ammoniaagina (Hofmann). Kui C_2H_2 ja HCN segu juhtida läbi punahõõguses torude, liituvad nad püridiiniks (Ramsay):

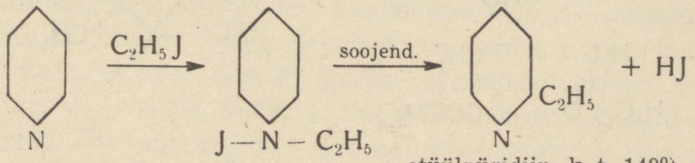


Püridiini ja tema homolooge leidub kivisöe- ja pruunsöetõrvas. Esmakordselt isoleeris teda Anderson (1849) kondi- e. sarveõlist (*oleum Dippelii*), mis tekib kontide destilleerimisel.

Püridiin, C_5H_5N, osutub värvuseta vedelikuks, k.-t-ga 115°; tema lõhn on omapärane, ebameeldiv, tema vesilahus omab leelisese reaktsiooni. Püridiin on nõrk tertsiaarne amiin ja moodustab sooli hapetega; tema eraldamiseks segudes kasutatakse raskesti lahustuvat pikraati või liitsooli, nagu $C_5H_5N \cdot HCl \cdot 2HgCl_2$.

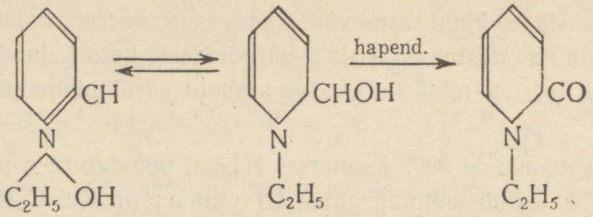
Püridiini monoderivaadid esinevad kolme isomeerina, α-, β- ja γ-derivaadina, kuna kaksisderivaate sama substituendi puhul on kuus.

Tertsiaarse amiinina liitub püridiin alküülhalogeniididega kvaternaarseiks püridiiniumsooladeks, mis soojendamisel ümber asetuvad püridiini homoloogideks; näiteks etüüljodiidiga liitub püridiin etüülpüridiiniumjodiidiks, mille soojendamisel rändab etüül α- või γ-asendisse ning tekib etüülpüridiin:



(α-etüülpüridiin, k.-t. 149°)

Kui niiske hõbehapendiga toimida etüülpüridiiniumjodiidisse, tekib kvaternaarne alus, mis reageerib kahe desmotroopse kujundina ja moondub hapendamisel N-etüülpüridooniks:

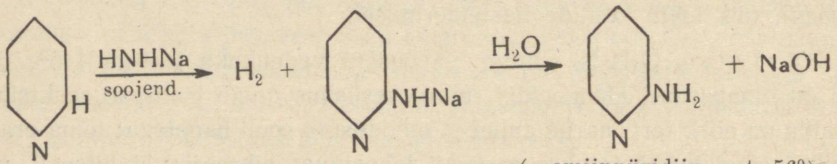


(N-etüülpüridoon, k.-t. 250°)

Püridoone võib käsitada dihüdropüridiini derivaatidena.

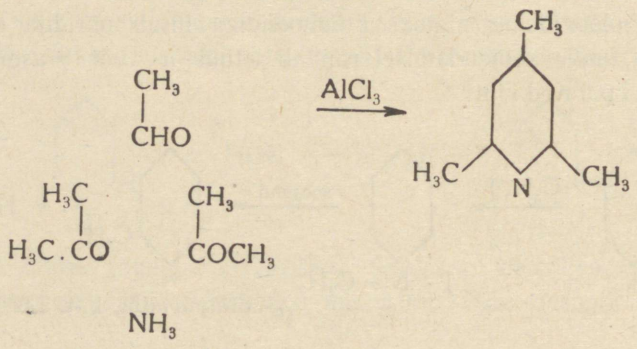
β-nitropüridiini (s.-t. 41°) taandamisel tekib β-amiinpüridiin (s.-t. 64°), mida võib tavalise meetodi järgi diazoteerida, kuna α- ja γ-amiinpüridiinide puhul toimub diazoteerimine anormaalselt, nimelt koondatud halogeenvesinikhappe lahuses elimineerub lämmastik ja amiinrühm asendub halogeeniga.

α- ja γ-amiinpüridiinide sünteesimiseks kasutatakse erimeetodeid, milledest eelistatakse püridiini otsest amiinimist naatriumamiidiga:



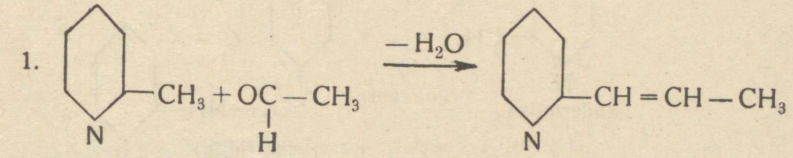
(α-amiinpüridiin, s.-t. 56°)

Püridiini homolooge võib sünteesida mitme meetodi järgi, näit. tihkestades β-ketohappeid või β-diketoone aldehüüdidega ja ammoniaagiga (Hantzsch) või ketoone ja aldehüüde ammoniaagiga $AlCl_3$ manulusel (Tšitšibabin):

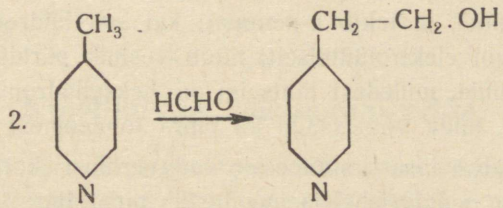


Mono- ja dimetüülpüridiine leidub kivisöetõrvas ja kondiõlis; nende segu kasutatakse piirituse denatureerimiseks „sarveõli" nimetuse all. Monometüülpüridiine nimetatakse pikoliinideks (*pix* = tõrv), dimetüülderivaate — lutidiinideks ja trimetüülderivaate — kollidiinideks.

α- või β-asendis metüleeritud püridiin tihkestub hõlpsasti aldehüüdidega, kusjuures reaktsiooni tingimustest sõltub, kas eritub vesi või mitte: esimesel juhul moodustub küllastumata külgahel, teisel juhul aga püridiinalkohol e. alkiin:



(α-pikoliin, k.-t. 129°) (α-propenüülpüridiin)



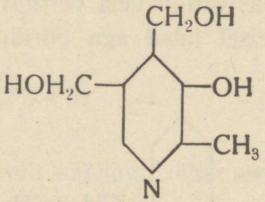
(γ-pikoliin, k.-t. 143°) (γ-pikolüülalkiin)

Alküleeritud püridiinid moonduvad hapendamisel püridiinkarboonhapeteks, mis sageli tekivad ka alkaloidide oksüdatiivsel lõhmamisel. Nende tähtsamad esindajad on järgmised: α-püridiinkarboon- e. pikoliinhape, β-püridiinkarboon- e. nikotiinhape, saadakse nikotiini hapendamisel, γ-püridiinkarboon- e. isonikotiinhape, α, β-püridiindikarboon- e. kinoliinhape, mis tekib kinoliini hapendamisel, ja β, γ-püridiindikarboon- e. tsinhomeroonhape, kiniini ja tsinhoniini hapendumisprodukt.

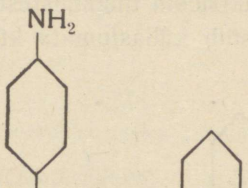
Kõik need happed on kristalsed ained; monokarboonhapped on amfoteerse loomuga nõrgad happed ja dekarboksüleeruvad kergesti.

Nikotiinhapet ja tema derivaate kasutatakse arstimitena. Näit. nikotiinhappe dietüülamiidi e. koramiini kasutatakse kampri aseainena; ta on õlikas vedelik ja lahustub vees. Nikotiinhappe amiid osutub antipellagra-vitamiiniks, samuti kuulub püridiinderivaatide hulka ka adermiin e. vitamiin B_6, s. o. 2-metüül-3-hüdroksü-4,5-di(-hüdroksümetüül)-püridiin. Adermiini kristallid sulavad 159—160° t°-l; ta lahustub vees, on kuumuse-, leelise- ja happekindel, kuid tundlik ultraviolettkiirte toimele.

Kui sulfaniilhappe amiidi e. valge streptotsiidi (vt. lk. 73) amiidrühma vesinikuaatom asendada püridüülradikaaliga (α-asendis), moodustub kemoterapeutiline vahend, mis evib tugeva bakteritsiidse toime ja mida NSVL-s nimetatakse sulfidiiniks. Seda vahendit kasutatakse edukalt streptokokkide, meningokokkide jt. „kokkide" poolt tekitatavate haiguste ravimisel.



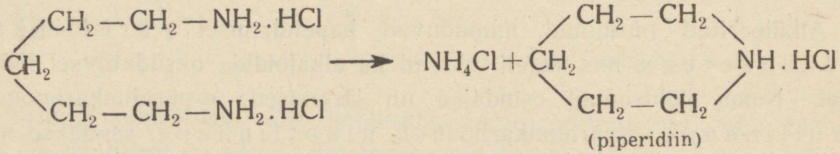
(adermiin)



(sulfidiin)

Piperidiin. Kui püridiini hüdreerida HJ-ga 300° t°-l, katkeb heteroring, nagu nägime eespool, ja tekib n-pentaan; kui aga hüdreerimist toimetada Na-ga alkoholis või elektrolüütiliselt, liitub vesinik püridiiniga ja moodustuvad hüdropüridiinid, milledest tähtsaim on heksahüdropüridiin e. piperidiin, $C_5H_{11}N$, mida võib saada ka pipra toimeainest piperiinist.

Piperidiini saab hõlpsasti sünteesida kadaveriinist; kui kadaveriinhüdrokloriidi soojendada, sulgub ahel ja moodustub piperidiin:



(piperidiin)

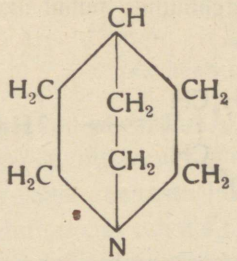
Kuuma, kontsentreeritud H_2SO_4 toimel dehüdreerub piperidiin uuesti püridiiniks.

Piperidiin on värvuseta vedelik, keeb 106° t°-l; ta lahustub vees. Reaktsioonides sarnaneb ta sek. alifaatsete amiinidega, näit. moodustab nitroosamiini, atsetüülderivaadi jm. Piperidiini homoloogide nimetused tuletatakse püridiini vastavate homoloogide nimetustest silbi *pe* lisandamisega, näit. pikoliinidele vastavad pipekoliinid, lutidiinidele — lupetidiinid jne.

Piperidiintuuma leidub paljude alkaloidide, nagu atropiini, kokaiini jt. molekulis.

Piperidiin moodustab omapärase tihkestusprodukti, kinuklidiini, mida võib käsitada kui üheks bitsükliliseks süsteemiks sulanud kahte pipe-

ridiintuuma, milledel on neli ühist lüli, või kui piperidiini, mille 1,4-aatomid on ühendatud etüleensillaga, mistõttu teda võib nimetada ka 1,4-etüleenpiperidiiniks; seda ühendit võib sünteesida 4-piperidüül-etanoolist:



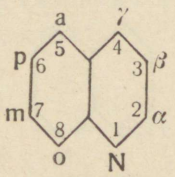
(kinuklidiin)

Kinuklidiin keeb 158° t°-l; tema rõngas on väga püsiv ja temasse ei toimi isegi suitsev HJ. Tema tuum esineb kiniini- ja tsinhoniinimolekulis.

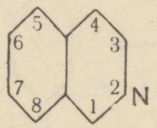
XV peatükk.

Kinoliini- ja isokinoliini-rühm.

Püridiin võib bensooliga orto-tihkestusse astuda kahel viisil: kas α, β- või β, γ-süsinikuaatomite kaudu; esimesel juhul on tihkestusproduktiks kinoliin, teisel juhul aga isokinoliin. Seega esinevad kaks bensopüridiini, mis meenutavad naftaliini; neid võibki vaadelda kui naftaliini, milles on CH-rühm asendatud lämmastikuga kas α- või β-asendis:



(kinoliin)



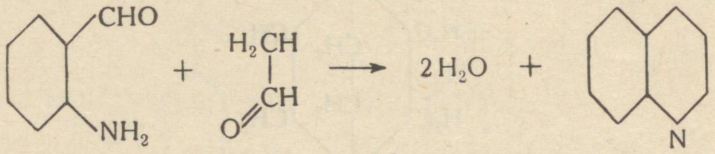
(isokinoliin)

Kinoliini substituentide asendeid tähistatakse kreeka tähtedega või numbritega püridiinringis ja numbritega või ladina tähtedega bensooltuumas: o — orto, m — meta, p — para ja a — ana; seega on üksis-asendusprodukte juba seitse isomeeri.

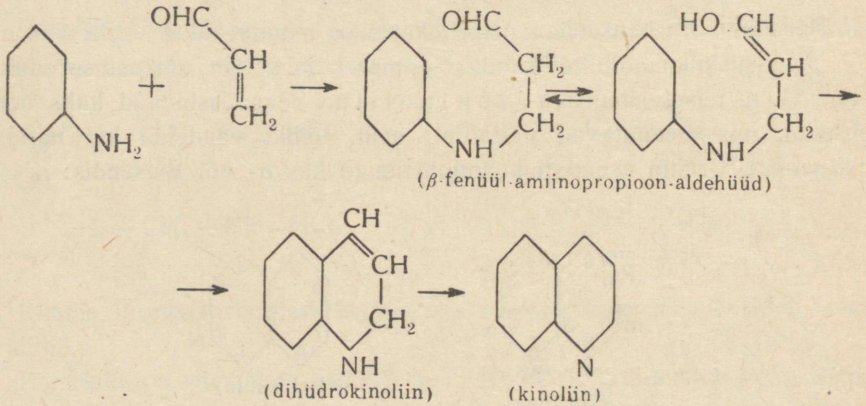
Kinoliini avastas Runge (1834) kivisõetõrvas ja Gerhardt (1842) destillaadis, mis tekib tsinhoniini destilleerimisel sulatatud KOH-ga. Koos kinoliiniga esineb kivisõetõrvas ka isokinoliin (van Dorp).

Sünteesida võib kinoliini mitme meetodi järgi.

1. Huvitavaks osutub F r i e d l ä n d e r'i süntees: o-amiinobensaldehüüdi tihkestamine aldehüüdidega või ketoonidega; atseetaldehüüdi puhul tekib kinoliin, kõrgemate aldehüüdide puhul aga tema homoloogid:

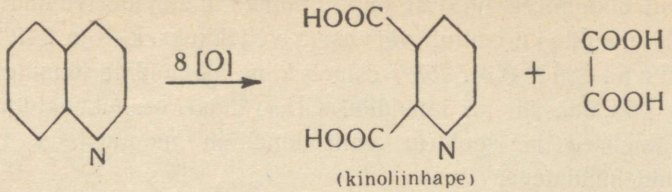


2. Suure praktilise tähtsuse evib S k r a u p'i süntees (1880), mis võimaldab kinoliini ja tema derivaate valmistada: kui soojendada aniliini, glütserooli, väävelhappe ja nitrobensooli segu, toimib esmalt väävelhape glütseroolisse, tekitades akroleiini, mis aniliiniga moodustab β-fenüül-amiinopropioonaldehüüdi, mille enool-kujund, eritades vett, sulgub dihüdrokinoliinringiks. Hapendaja toimel, milleks osutub nitrobensool, dehüdreerub tekkinud heteroühend kinoliiniks:



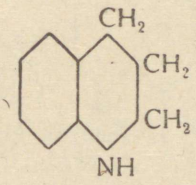
Kinoliin on värvuseta, omapärase lõhnaga vedelik, k.-t-ga 239°; ta lahustub alkoholis ja eetris, aga ei lahustu vees. Keemiliselt sarnaneb kinoliin püridiiniga: ta on nõrk tertsiaarne amiin, moodustab hästi kristalluvaid kaksiksooli, milledest on iseloomustav raskesti lahustuv ruuge kristalne b i k r o m a a t, $(C_9H_7N)_2$, $H_2Cr_2O_7$.

Kui $KMnO_4$-ga leeliseses lahuses toimida kinoliinisse, hävib bensoolring ja moodustub k i n o l i i n h a p e:

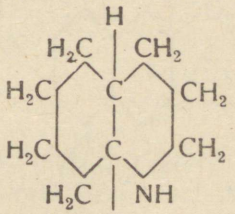


(kinoliinhape)

Kui kinoliini nitreerida, asuvad nitrorühmad bensooltuuma 5- ja 8-asendisse, kuna püridiintuum raskesti nitreerub; samuti sulfureerimisel asuvad sulforühmad bensooltuuma. Vesinik seevastu liitub *in statu nascendi* esmalt püridiintuumaga ja moodustub tetrahüdrokinoliin, vedelik, mis keeb 248° t°-l. Ta on tugev sekundaarne amiin ja sarnaneb keemiliselt piperidiiniga. Kui hüdreerimist jätkata, näit. vesinikuga Pd manulusel, liitub vesinik ka bensooltuumaga ja tekib dekahüdrokinoliin, kristalne ühend, s.-t-ga 48°. See ühend meenutab reaktsioonides sek. alifaatseid amiine.

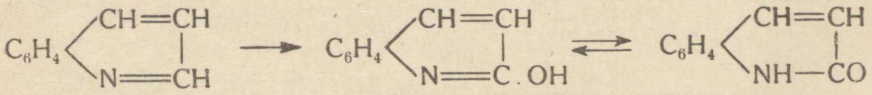


(tetrahüdrokinoliin)



(dekahüdrokinoliin)

Kui kinoliini keeta KOH-ga või BaO-ga, läheb hüdroksüül α-asendisse ja tekib α-hüdroksükinoliin e. karbostüriil (s.-t. 200°), mis esineb kahe tautomeerina:



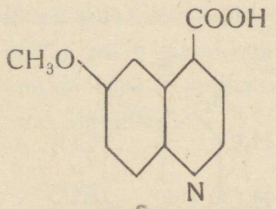
(karbostüriil)

Kinoliini hüdroksüderivaatidest, mis sisaldavad hüdroksüüli bensooltuumas, mainime 8-hüdroksükinoliini e. oksiini kristalle, s.-t-ga 75°. Fenoolina lahustub ta leelistes, paaristub diazoühenditega; teda kasutatakse analüüsis metallide määramisel.

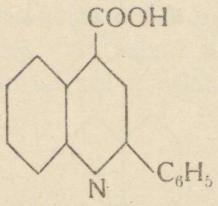
Amiinkinoliine saadakse vastavaist halogeenderivaatidest; nad on nõrkade aluseliste omadustega kristalsed ühendid. Bensooltuumas asendatud halogeen-, nitro- jm. derivaate võib sünteesida aniliinderivaatidest Skraup'i meetodi abil.

Kinoliini alküülderivaatidest on tuntuimad metüülderivaadid: α-metüülkinoliin e. kinaldiin osutub värvuseta vedelikuks, k.-t-ga 247°; γ-metüülkinoliin e. lepidiin (k.-t. 258°) esineb kiina-alkaloidide lõhmumisproduktides. Nagu pikoliini, nii ka kinaldiini CH_3-rühma vesinikuaatomid on reageerimisvõimelised ja seetõttu võib kinaldiin moodustada tihkestumisprodukte aldehüüdidega.

Kui kinoliini homolooge hapendada kroomhappega, moonduvad külgahelad karboksüülideks ja tekivad kinoliinkarboonhapped; neist on tähtsamad: kinoliin-γ-karboonhape, tsinhoniinhape ja tema p-metoksüderivaat — kiniinhape. Mõlemad happed osutuvad kristalseiks ühendeiks. 2-fenüültsinhoniinhape soodustab kuse eritumist organismis ja teda kasutatakse atofaani nimetuse all podagra arstimisel; atofaan on mõru maiguga kollakas kristalne aine, s.-t-ga 212°:



(kiniinhape)

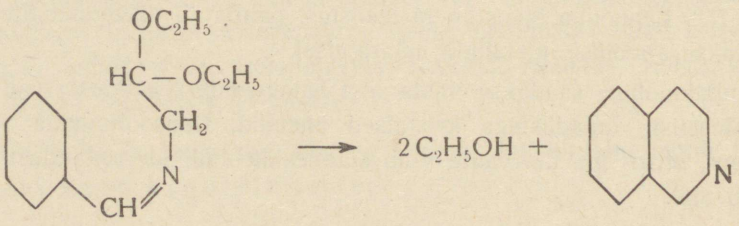


(atofaan)

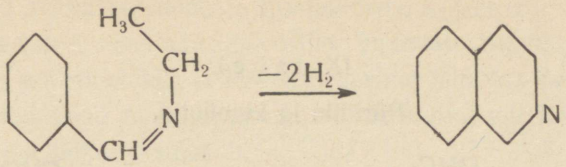
Amiinkinoliini derivaatidest kasutatakse NSVL-s suure eduga malaaria ravimise vahendina dietüülamiinopropüül-8-amiino-6-metoksükinoliini e. plasmotsiidi; see on helekollane õli, mida tavaliselt tarvitatakse metüleen-bis-salitsüülhappe soolana.

Alküülhalogeniidid liituvad kinoliini ja tema homoloogide N-aatomiga, moodustades kinoliiniumsooli; neist tuletatakse tsüaniin- ja isotsüaniin-värvaineid, mida kasutatakse sensibilisaatoritena päevapilditööstuses.

Isokinoliin sarnaneb keemiliselt kinoliiniga; tema tuuma sisaldavad paljud alkaloidid, nagu papaveriin jt. Sünteetiliselt võib teda valmistada mitme meetodi järgi, näiteks soojendades bensülideenamiinatsetaali väävelhappega:

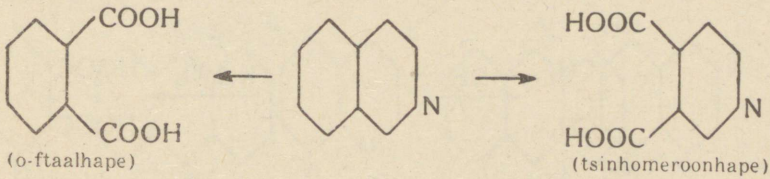


või kui juhtida bensaaletüülamiini läbi punahõõgusliku toru:



Isokinoliini lõhn meenutab bensaldehüüdi lõhna.

Isokinoliini kristallid sulavad 24° t°-l; k.-t. 240°. Alküülhalogeniididega reageerib ta energiliselt, moodustades kvaternaarseid isokinoliiniumsooli. $KMnO_4$-ga isokinoliini hapendamisel kulgeb reaktsioon kahes suunas: kui lõhmub püridiinring, tekib ftaalhape; lõhmub aga bensooltuum, moodustub tsinhomeroonhape:



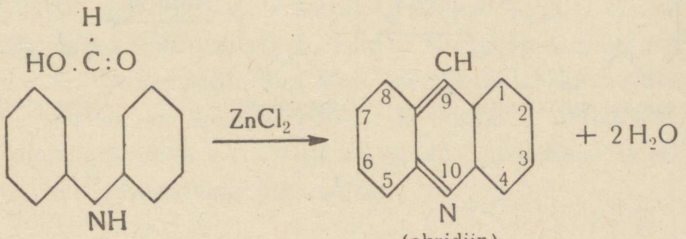
(o-ftaalhape) (tsinhomeroonhape)

Kui taandada isokinoliini Na-ga alkohol-lahuses, hüdreerub ta tetrahüdroisokinoliiniks, kusjuures vesinikuaatomid liituvad heteroringiga, nagu kinoliini puhul. Tetrahüdroisokinoliin osutub tugevaks sekundaarseks amiiniks, k.-t-ga 233°.

Akridiinirühm.

Kivisöetõrva antratseenõli fraktsioonis leidub koos antratseeniga kolmetuumaline heterotsükkel — dibensopüridiin e. akridiin, mille molekulivalemit võib tuletada antratseeni valemist, kui antratseeni meso-asendis CH-rühm asendada lämmastikuga.

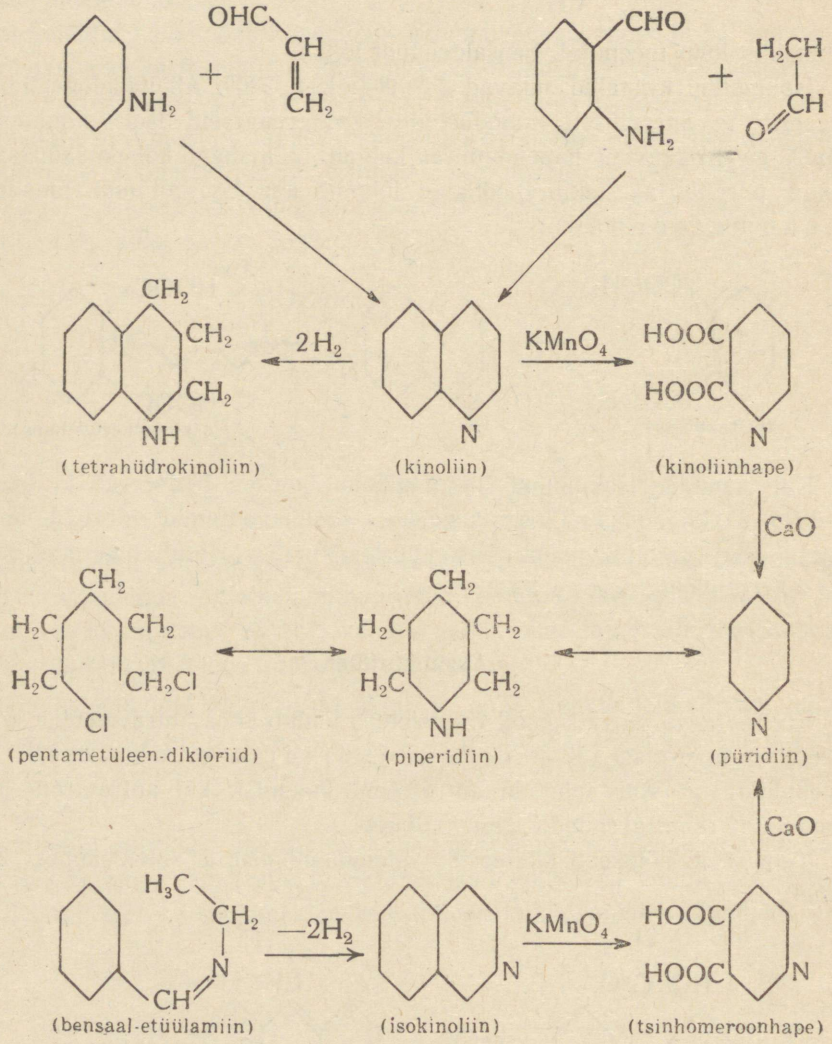
Teda võib hõlpsasti sünteesida difenüülamiinist ja sipelghappest $ZnCl_2$ toimel:



(akridiin)

IX tabel.

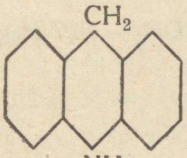
Püridiin ja kinoliinid.



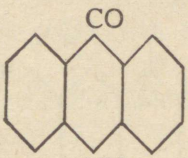
Nimetuse on ta saanud nahasse sööbiva toime tõttu (*acer* = sööbiv, terav). Akridiin kristallub värvuseta nõeljate kristallidena, s.-t-ga 107°. Alkoholis ja eetris lahustub ta hästi, vees aga õige vähe. Tugevate hapetega moodustab akridiin sooli, mis tahkes olekus ja kontsentreeritud lahustes omavad kollase värvuse, aga lahjendatud lahustes (kuumas vees) osaliselt hüdrolüüsuvad; siis fluorestseerivad lahused sinakalt.

Tugevate hapendajate toimel lõhmub üks bensoolring ja tekib kinoliin-α, β-dikarboon- e. akridiinhape.

Taandamisel liitub vesinik esmalt püridiintuumaga, moodustades dihüdroakridiini, mis on värvuseta kristalne aine, s.-t-ga 168°; hapendamisel moondub ta kollaseks kristalseks aineks — akridooniks (s.-t. 354°):

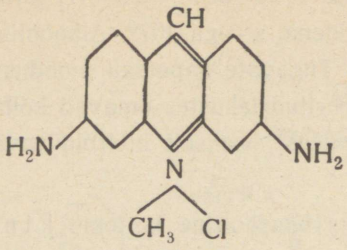


(dihüdroakridiin)

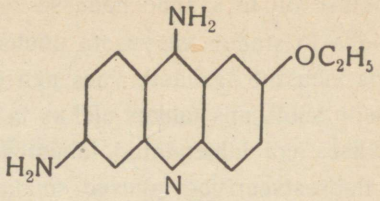


(akridoon)

Akridiinituuma sisaldavad paljud värvained, milledest mõnda kasutatakse ravimina. Nende akridiinderivaatide sünteesimiseks ei kasutata akridiini, vaid aromaatseid amiine, millede tihkestumist toimetatakse formaldehüüdiga. Näitena mainime akridiinkollast, mida kasutatakse tanneeritud puuvilla ja siidi värvimiseks; teda sünteesitakse m-toluüleendiamiinist. Kui amiiniks valida m-fenüleendiamiin ja toimida sellesse formaldehüüdiga, tekib algul tetra-amiino-difenüülmetaan, mis soojendamisel HCl-ga moondub 3,6-diamiino-9,10-dihüdroakridiiniks. Kui seda dihüdroderivaati dehüdreerida (hapendades) $FeCl_3$-ga, saadakse 3,6-diamiinakridiin, mille kloormetülaati nimetatakse trüpaflaviiniks, sest teda kasutati trüpanosoomidest tekitatud haiguste, näit. unitõve ravimisel. Hiljem selgus, et tema toime trüpanosoomidesse pole küllalt mõjuv, kuid ta osutub mõjuvaks antiseptikumiks. Trüpaflaviin on punakaspruun aine, mis hästi lahustub vees; lahjendatud lahuste värvus on kollane. Samuti kasutatakse antiseptikumina ka 2-etoksü-6,9-diamiinakridiini e. rivanooli, mis on kollane kristalne vees lahustuv aine; teda kasutatakse laktaadina:

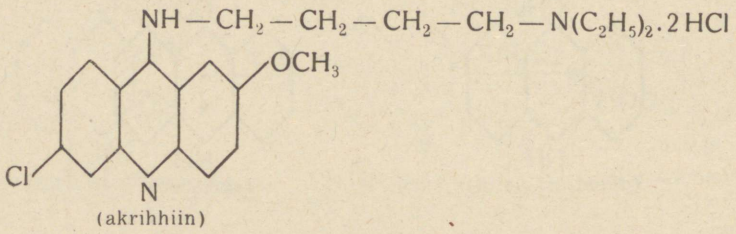


(trüpaflaviin)



(rivanool)

Nõukogude Liidus on sünteesitud rida tõhusaid malaariaravimeid, mis osutuvad akridiini derivaatideks. Neid nimetatakse akrihhiinideks. Näitena toome akrihhiin nr. 8 e. 2-metoksü-6-kloor-9(δ-dietüülamiin-butüül)-amiinakridiini dikloorhüdraadi:



(akrihhiin)

Akrihhiinid erinevad üksteisest peamiselt külgahela pikkuse poolest.

XVI peatükk.

Värvained ja värvimine.

Kui valguskiir langeb keemilisele ühendile, peegeldub osa valgusest, kuna teine osa neeldub e. absorbeerub. Juhul, kui absorptsioon haarab ühtlaselt suurema osa nähtavast spektrist, s. o. kiiri lainepikkusega 800 $\mu\mu$ kuni 400 $\mu\mu$, nimetatakse seda nähtust pidevaks absorptsiooniks, mis ideaalsel juhul põhjustab vaid langeva päevavalguse intensiivsuse kahanemise, ja aine näib värvuseta olevat. Enamik orgaanilisi aineid on värvuseta. Absorbeerib aga keemiline ühend valguslaineid enam-vähem piiratud spektriosas, siis ilmub sellesse spektriossa absorptsioonivööt, mis põhjustab aine erivärvuse. Sellist absorptsiooni nimetatakse selektiivseks; sel juhul erineb ühendi värvus langeva valguse värvusest. Kui üks värv spektrist neeldub, tajub silm valgusena ülejäänud värvide segu, mida neeldunud värvi suhtes nimetatakse täiendvärviks.

Kui näiteks neeldunud värv on:	siis nähtav värv on:
lilla	rohekaskollane
indigosinine	kollane
sinine	oranž
roheline,	purpurpunane.

Et päevavalgus annab keemilistele ühenditele erivärvusi, püüti aine värvuse sõltuvust selgitada ühendi konstitutsioonist. Mõned orgaanilised ühendid, nagu bensool, absorbeerivad valgust silmale nähtamatus spektriosas, mainitud juhul ultravioletses osas. Kui mõne aatomirühma sisseviimine bensooltuuma nihutab bensooli absorptsioonivöödid ultravioletsest osast nähtavasse spektriossa, tekib värvuseta ainest värvusega aine. Aatomirühmi, mis põhjustavad ühendi värvuse, nimetatakse N. O. Witt'i järgi kromofoorideks. Katsed näitavad, et orgaanilised ühendid, mis ilmutavad valguse selektiivset absorptsiooni, sisaldavad alati küllastumata aatomirühmi, näit. $>C=C<$, $>C=O$, $>C=S$, $-N=N-$, $>C=N-$, $-N=O$, kinoidne rühm jt. Seesuguste kromofoorsete rühmade sisseviimine ühendi molekulisse nihutab absorptsioonivöödid ultravioletsest osast spektri nähtavasse ossa.

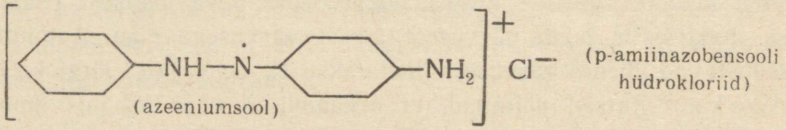
Elektronid, mis kromofoorides põhjustavad valguse absorptsiooni, kuuluvad suhteliselt kõrgemasse energia nivoosse, valentselektronide hulka, mida nimetatakse „lokrateks" elektronideks. Mõnede aatomirühmade sisseviimine orgaanilisse ühendisse nihutab absorptsioonivöödid lillast spektriosast kollase suunas (aine värvus muutub kollasest lilla, s. o. lühema lainepikkuse suunas); seda nähtust põhjustavaid rühmi nimetatakse värvi süvendavaiks e. batokroomseiks rühmadeks, kuna vastassuunalist nihet (s. o. absorptsioonivöötide nihet kollasest violetse osa poole) tekitavaid aatomirühmi kutsutakse hüpsokroomseiks rühmadeks.

Värvusega orgaanilisi aineid nimetatakse värvaineteks vaid sel juhul, kui neid võib kasutada koe või kiudaine püsivaks värvimiseks, nii et värv seebiga pesemisel kangalt (koelt) ei kaoks; samuti ei tohi värvitud riidekanga värvus päikese käes tunduvalt muutuda: värvained peavad olema pesu- ja valgusekindlad. Näiteks oranž-punane azobensool (vt. lk. 88) ei kinnistu koele, ta pole värvaine, aga amiinazobensool, $H_2N.C_6H_4.N=N.C_6H_5$, ja heliantiin, $(CH_3)_2N.C_6H_4.N=N.C_6H_4.SO_3H$, kinnistuvad koele ja osutuvad seega värvaineteks.

Aatomirühmi, mis kromofoori sisaldava molekuli moondavad värvaineks, nimetas Witt auksokroomideks (värvi intensiivistajaiks);

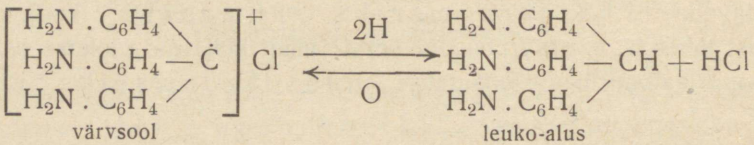
neiks osutuvad tavaliselt aluseliste või happeliste omadustega rühmad, nagu $—NH_2$, $—SO_3H$, —COOH ja fenoolne OH. Värvaine molekul sisaldab seega värvust tekitava kromofoorse rühma ja kinnistava e. auksokroomse rühma. Auksokroomid sageli süvendavad värvitooni ja tõstavad värvaine lahustuvust.

Uuemal ajal (Dilthey ja Wizinger) ei nimetata kromofoorideks enam aatomirühmi, vaid „koordinatiivselt küllastumata aatomeid". Nii näiteks p-amiinazobensoolis põhjustab värvuse „koordinatiivselt küllastumata" azo-rühma N-aatom (Ṅ), mis koos ioniseerimist soodustava auksokroomiga moodustab värvaine:



Dilthey järgi tähistatakse ionoidset, koordinatiivselt küllastumata aatomit rasvase punktiga, näit. Ċ, ja värvusega kompleks-ioon eraldatakse teisest ioonist, nagu Cl^-, nurklike sulgudega, mis tähendab, et anioon on seotud kompleks-katiooni kui tervikuga.

Trifenüülmetaanvärvides esineb selle vaate kohaselt „koordinatiivselt küllastumata, elektropositiivne C-aatom". Niisugust koordinatiivselt kolmevalentset C-aatomit sisaldavat värvainet nimetatakse karbeeniumsoolaks. Kui seda „koordinatiivset küllastumatust" vesinikuga küllastada, moodustub värvuseta leuko-aluse sool, mis hapendamisel hapus keskkonnas uuesti moondub värvsoolaks:



Värvimine sõltub nii värvaine loomusest kui ka värvitava eseme omadustest. Villast ja looduslikku siidi, mis koosnevad valkudest ning omavad amfoteerse reaktsiooni, võib värvida vahetult, keetes neid esemeid värvaine-lahusega. Taimekiud, nagu puuvillased, mis on keemiliselt neutraalsed, ei absorbeeri tavaliselt värvainet ilma eelmenetluseta, s. o. peitsimata. Peitsimist toimetatakse värvitava eseme immutamisega tanniini, oksekivi või mõne muu soola lahusega. Peitsist sõltub ka värvitava eseme lõplik värvitoon (vrd. lk. 114).

Värvimistehnika seisukohalt võib orgaanilisi värvaineid järgmiselt

rühmitada: aluselised, happelised, substantiivsed, peits-, küüp- (e. kahja-) ja ilmutusvärvained.

Aluselised värvained, värvaluste soolad, nagu fuksiin, rodamiin jt., värvivad otseselt ainult villa ja siidi. Samuti võib villa ja siidi otseselt värvida ka happeliste värvainetega (happelise reaktsiooniga värvainete sooladega), näit. naftooloranžiga. Need värvained ei värvi puuvilla peitsimata. Nii happeliste kui ka aluseliste värvainete kasutamise puhul villase ja siidi värvimiseks võib oletada soola moodustumist koel. Kui keeta siidi näit. värvuseta fuksiinaluse lahusega, värvub siid punaseks; sel juhul võib oletada, et siidi molekuli happerühmad moodustavad fuksiinalusega soola. Värvi kinnistumisel koele etendab tähtsat osa ka värvaine absorptsioon.

Peitsimata puuvillane ja kunstsiid värvuvad mõnede happeliste värvainete kolloidlahuses „otseselt". Niisuguseid värvaineid nimetatakse substantiivseiks värvaineiks. Värvi absorbeerimise soodustamiseks lisatakse värvilahusele soolalahuseid.

Küüp- e. kahjavärvid ei lahustu vees ega alkoholis.

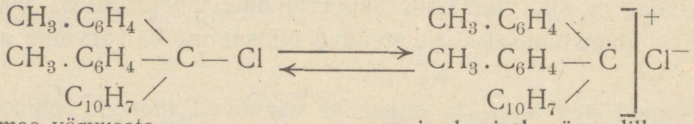
Selleks, et kahjavärvidega, näit. indigoga, kude värvida, taandatakse leeliseses lahuses värvaine esmalt fenoolse reaktsiooniga (leelises lahustuvaks) leukoühendiks. Taandatud värvaine leelisest lahust nimetatakse „küübiks". Riidekangad immutatakse küübis leukoühendiga ja jäetakse siis õhu kätte. Õhuhapnik hapendab lahustuva leukoühendi kangal uuesti lahustumata värvaineks. Küüpvärvimist võib seega kasutada ainult niisuguste värvainete puhul, mis end kergesti taandada, „küüpida" lasevad ja millede leukoühendid hõlpsasti uuesti värvaineks oksüdeeruvad. Küüpvärvid on pesu- ja valgusekindlad.

Ilmutusvärvide kasutamise puhul, nagu azovärvide kasutamisel, „ilmutatakse" värvaine koel endal. Selleks immutatakse villane või puuvillane esmalt ühe komponendiga, näit. diazo-ühendiga, ja ilmutatakse (paaristatakse) teise komponendiga, nagu resortsiiniga, naftooliga või mõne muu fenooli või amiiniga. Azovärvid on odavad, kuid tavaliselt pole nad pesuega valgusekindlad.

Orgaanilised värvained sisaldavad peaaegu eranditult karbotsüklilisi või heterotsüklilisi tuumi. Vastavalt keemilisele koostisele võib neid jagada järgmiselt: 1) azovärvid, nagu kongo punane (vt. lk. 99), 2) tüfenüülmetaanvärvid (vt. lk. 166), nagu malahhiitroheline, 3) antratseenvärvid, nagu alisariin (vt. lk. 114), 4) indigovärvid, nagu indigosinine, tioindigo jt., 5) väävelvärvid ja mõned looduslikud värvained, flavoonid, antotsüaanid jm. (vt. lk. 148).

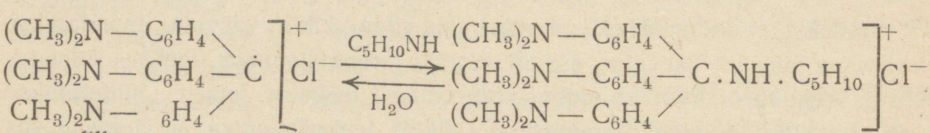
Trifenüülmetaani-rühma värvained.

Trifenüülmetaan on värvuseta, kuid tema amiin- ja hüdroksüderivaatide soolad on värvusega. Neid ühendeid võib vaadelda karbeeniumsooladena, milledes auksokroomideks on amiin- või hüdroksürühmad. Trifenüülmetaani-rühmas etendab ionoidne C-kromofoor tähtsat osa. Et dissotsiatsioon kutsub esile värvuse, selgub ilmekalt trifenüül-kloormetaani alküül- ja arüülderivaatide puhul; näiteks on ditolüül-α-naftüül-kloormetaani lahus kloorbensoolis värvuseta, kuid soojendamisel ilmneb sügav-lilla värvus, mis lahuse jahtudes jällegi kaob:



külmas värvuseta — soojendamisel sügav-lilla

Juhul, kui keskne C-aatom on küllastatud, ei piisa üksnes ionisatsioonist, et tekitada värvust, nagu ilmneb kristall-violeti puhul, mille lilla värvus kaob piperidiinilahuses ja uuesti ilmub, kui lahust veega lahjendada:

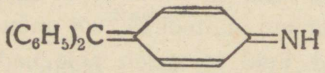


lilla — värvuseta

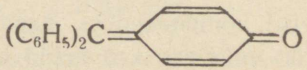
Seega osutub koordinatiivne küllastumatus eelduseks värvuse ilmumisel.

Trifenüülmetaani amiinderivaate nimetatakse r o s a n i l i i n i d e k s, hüdroksüderivaate aga a u r i i n i d e k s.

Rosaniliin-värvaineid võib käsitleda f u k s o o n i m i i n i derivaatidena, kuna auriinid osutuksid f u k s o o n i derivaatideks:



(fuksoonimiin)

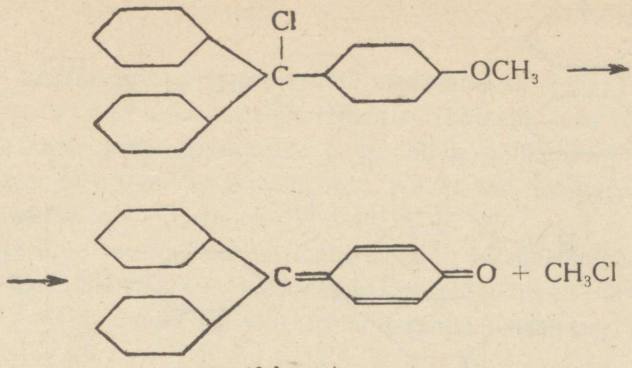


(fuksoon)

Fuksoonimiin on tuntud ainult dimeerse kujundina, kuid tema diamiinderivaati võib saada ka monomolekulaarsel kujul, nimelt fuksiinist leeliste toimel (H o m o l k a):

$$(H_2N \cdot C_6H_4)_2C = C_6H_4 = NH$$ (Homolka alus).

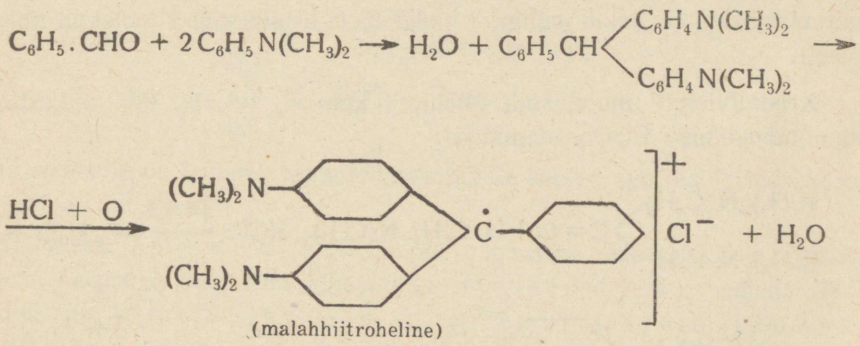
Kui soojendada 180—200° kuumuses p-metoksütrifenüül-kloormetaani, moodustub fuksoon:



(fuksoon)

Fuksoon kristallub kollakasruugete kristallidena, s.-t-ga 168°. Taandamisel moondub ta p-hüdroksütrifenüülmetaaniks.

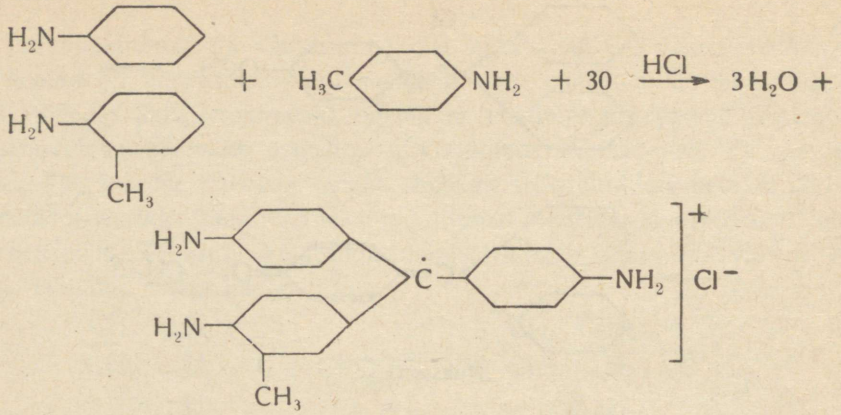
Malahhiitroheline. Kui tihkestada $ZnCl_2$-ga bensaldehüüdi ja dimetüülaniliini, moodustub tetrametüül-diamiinotrifenüülmetaan, mis osutub malahhiitrohelise leuko-aluseks ($\lambda\varepsilon\upsilon\kappa\acute{o}\varsigma$ = valge) ja hapendamisel PbO_2-ga moondub tumeroheliseks värvaineks — malahhiitroheliseks:



(malahhiitroheline)

Turule saadetakse malahhiitroheline kas oksalaat- või $ZnCl_2$-kaksiksoolana. Tanniiniga peitsitud puuvilla värvib ta tumeroheliseks.

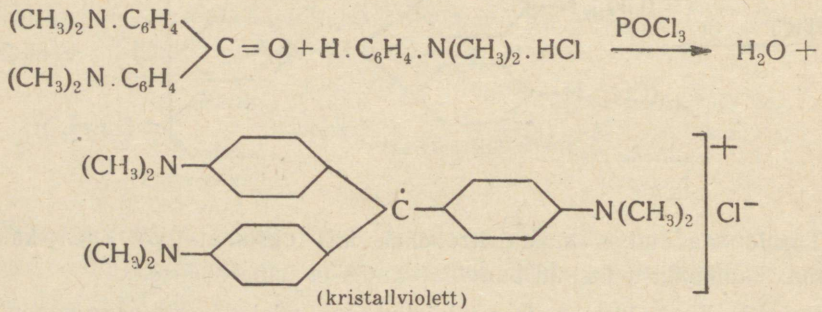
Fuksiin. Kui aniliini, p- ja o-toluidiini ekvimolekulaarset segu hapendada nitrobensooliga või arseenhappega, tihkestuvad amiinid fuksiiniks e. rosaniliiniks. Reaktsiooni skeemi võib järgmiselt kujutleda:



(fuksiin e. triamiinotolüül difenüülkarbeeniumkloriid)

Fuksiini rohelised kristallid lahustuvad vees ja annavad lahusele purpurpunase värvuse. Ta värvib villa ja siidi otseselt ja tanniinitud puuvilla erepunaseks. Fuksiin ei ole püsiv värv. SO_2 toimel valastub fuksiinilahus ja seda kasutatakse reaktiivina aldehüüdide avastamiseks. Püsivamad on fuksiini alküül- ja fenüülderivaadid. Neist mainime vaid kristallvioletti (heksametüül-p-rosaniliinkloorhüdraati), mis on tuletatud parafuksiinist. Parafuksiin erineb fuksiinist seetõttu, et tema ühes bensooltuumas puudub metüülradikaal (ta tekib aniliini 2 molekuli ja p-toluidiini 1 molekuli tihkestumisel).

Kristallviolett moodustub Michler'i ketooni (vt. lk. 69) tihkestamisel dimetüülaniliiniga $POCl_3$ manulusel:



(kristallviolett)

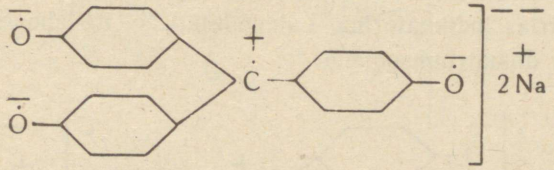
See värvaine värvib villa ja tanniinitud puuvilla sinakaslillaks, ta ei ole aga valgusekindel.

Trifenüülfuksiinkloorhüdraat on tuntud aniliinsinise nimetuse all.

Teda saadakse fuksiini ja aniliini segu tihkestamisel bensoehappega 180° kuumuses.

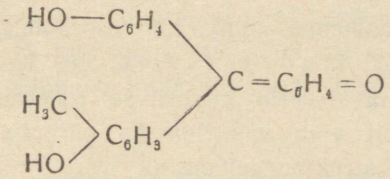
Auriin. Fuksooni hüdroksüderivaate nimetatakse auriinideks e. rosoolhappe-värvaineteks. Neist on lihtsaim auriin e. parasoolhape, mida võib valmistada: 1) fenooli ja oblikhappe soojendamisel väävelhappega (Kolbe ja Schmitt) või 2) kui keeta pararosaniliini mõnd diazooniumsoola (Caro ja Wanklyn).

Kollakaspruuni auriini lahus leelistes on fuksiinpunane. Ta kuulub happeliste värvainete hulka ja moodustab leelismetallidega värvusega sooli. Wizinger'i järgi omab auriinnaatrium järgmise struktuurvalemi:



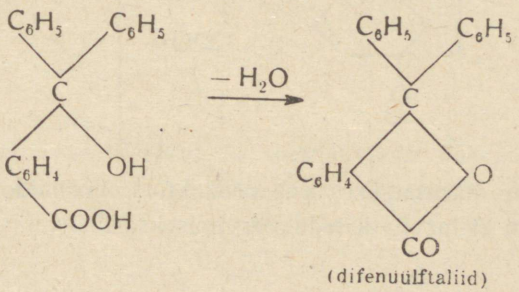
Auriinnaatriumi kasutatakse paberi ja tapetite värvimiseks.

Kui pararosaniliini asemel keeta diazoteeritud rosaniliini, moodustub auriini metüülderivaat, rosoolhape:



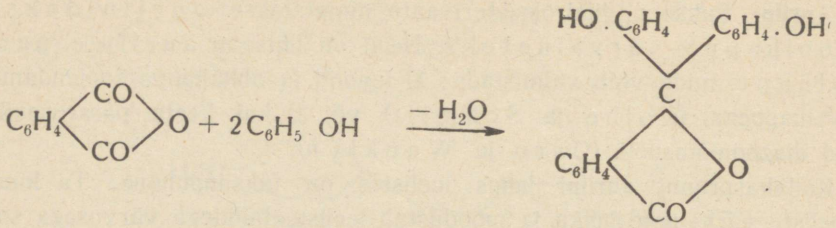
Rosoolhape on kollane, tema leelismetallide soolad aga lillad; teda kasutatakse indikaatorina.

Ftaleiinid. Kui soojendada ftaalhappe anhüdriidi fenoolidega ja väävelhappega, tihkestub anhüdriid fenoolidega ftaleiinideks, millede tüviühendiks on difenüülftaliid e. trifenüülkarbinool-o-karboonhappe laktoon:

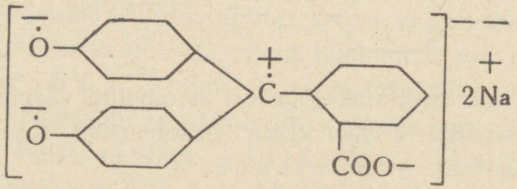


(difenüülftaliid)

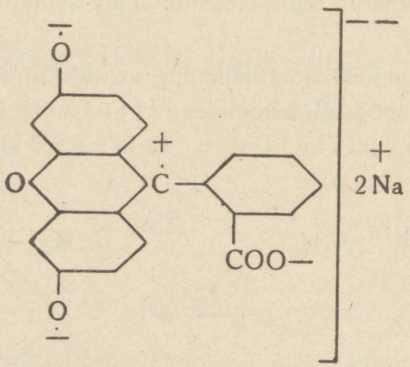
Kui ftaalhappe anhüdriidi tihkestada hariliku fenooliga, moodustub fenoolftaleiin:



Fenoolftaleiin on värvuseta kristalne aine, s.-t-ga 261°, mis leeliseses lahuses omandab intensiivse fuksiinpunase värvuse, mille tõttu teda kasutatakse volumeetrias indikaatorina. Lahjendatud NaOH-lahuses esineb fenoolftaleiin punase dinaatriumsoolana:

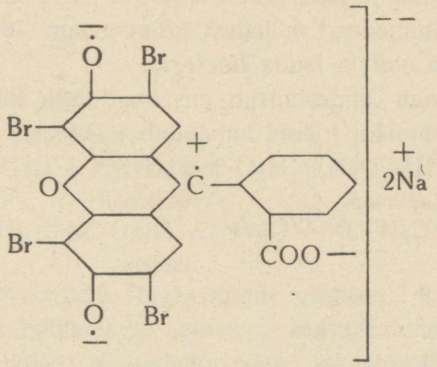


Kui tihkestada ftaalhappe anhüdriidi resortsiiniga, moodustub tumekollane kristalne ühend, fluorestseiin, mis leeliseses lahuses omab oranži värvuse ja fluorestseerib intensiivse rohelise värvusega (siit ka nimetus). Seda ühendit võib vaadelda ka püroniinderivaadina ja tema Na-sool omab järgmise struktuurvalemi:



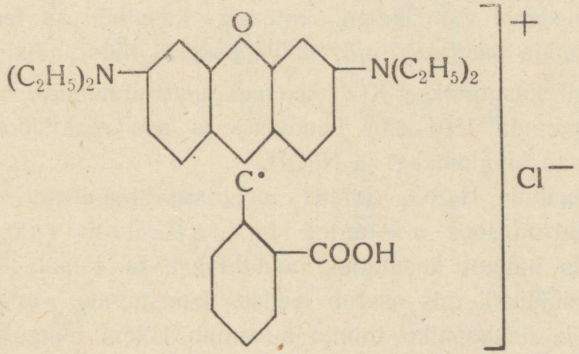
Fluorestseiini kasutatakse vaheproduktina eosiinide tootmisel, sest ebapüsivuse tõttu ei tarvitata teda värvimiseks.

Kui fluorestseiini broomida, moodustub tetrabroom-fluorestseiin e. e o s i i n, mis värvib villa ja siidi meeldivaks punaseks (ἠως = koidupuna). Tavaline eosiin on tetrabroomfluorestseiini naatriumsool:



Fluorestseiini di- ja tetrajood-derivaate nimetatakse e r ü t r o s i i n i d e k s.

Rodamiinid. Kui ftaalanhüdriidi tihkestada m-amiinfenoolidega, moodustuvad rodamiinid, mis fluorestseiinidest erinevad seetõttu, et nad hüdroksüülide asemel sisaldavad amiinrühmi. Selle rühma lihtsamaks esindajaks on r o d a m i i n B, mis tekib ftaalanhüdriidi ja dietüül-m-amiinfenooli tihkestamisel või dietüülamiini toimel fluorestseiinkloriidisse:



(rodamiin B)

Rodamiinid omavad puhtaid ja intensiivseid värvusetoone, seetõttu kasutatakse neid ka teiste värvainete tooni parandamiseks („jumendamiseks"). Siidil ja kunstsiidil nad fluorestseerivad, mitte aga puuvillasel.

Rodamiinid pole aga väga „ehtsad" värvid (s. o. pole pesu- ega valgusekindlad).

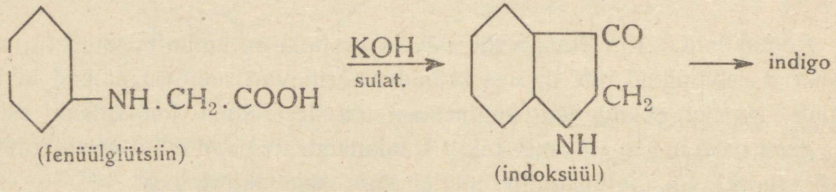
Indigo. Indigo, indigosina e. potisinine on vanimaid orgaanilisi värvaineid, mida eriti hinnati tema ehtsuse tõttu. Ta esineb glükosiidina (indikaanina) paljudes taimedes, milledest kõige enam levinud on *Indigofera tinctoria, Indigofera anil* ja *Isatis tinctoria.*

Glükosiid-indikaan hüdrolüüsub ensümaatilisel käärimisel indoksüüliks ja glükoosiks; õhuhapniku toimel hapendub indoksüül indigoks:

$$\underset{\text{indikaan}}{C_{14}H_{17}O_6N} + H_2O \rightarrow \underset{\text{indoksüül}}{C_8H_7ON} + C_6H_{12}O_6$$

$$2\,C_8H_7ON + O_2 \rightarrow \underset{\text{indigo}}{C_{16}H_{10}O_2N_2} + 2H_2O$$

Rohkearvulistest indigo sünteesidest leidis tööstuses kasutamist K. Heumann'i süntees, kes avastas, et fenüülglütsiin KOH-ga sulatamisel muundub indoksüüliks, mille õhuhapnik leeliseses lahuses kergesti hapendab indigoks:



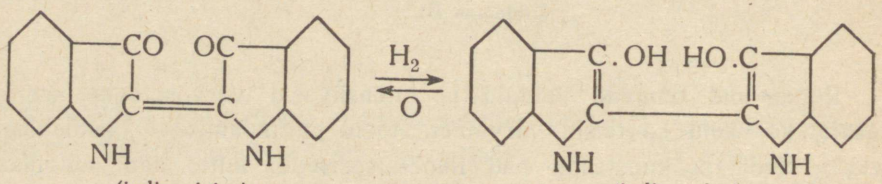
(fenüülglütsiin) (indoksüül)

Fenüülglütsiini on hõlpus sünteesida aniliinist ja klooräädikhappest. Fenüülglütsiini asemel võib indigo sünteesiks kasutada ka fenüülglütsiin-o-karboonhapet, mida saadakse antraniilhappest ja klooräädikhappest.

Uuemal ajal kasutatakse KOH asemel naatriumamiidi, mis võimaldab reaktsiooni toimetada 180—200° kuumuses ja mis reaktsiooni kestel erituva veega annab ammoniaagi ja NaOH.

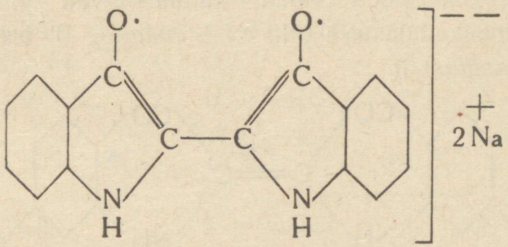
Kontsentreeritud H_2SO_4 toimel indigosse moodustub indigodisulfohape, mille naatriumsool on tuntud indigokarmiini nimetuse all.

Värvimiseks indigot kasutades taandatakse ta esmalt indigovalgeks (diindoksüüliks), mis osutub leelises lahustuvaks värvuseta kristalseks ühendiks ja õhuhapniku toimel moondub jällegi indigoks:



(indigosinine) (indigovalge)

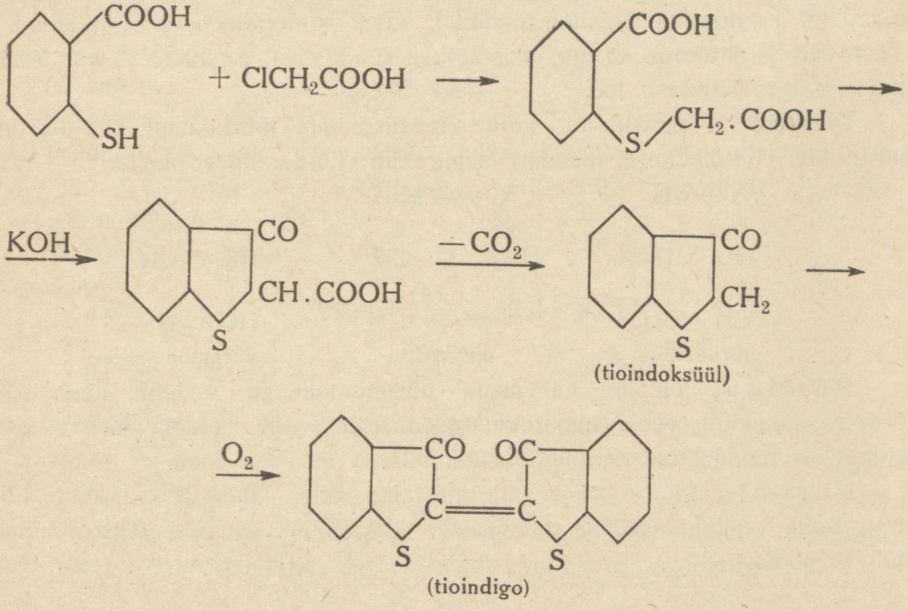
Indigoküübi leelisene lahus sisaldab indigovalge enool-kujundi Na-soola ja omab nõrga kollase värvuse, olgugi et ioon sisaldab kaks negatiivset O-kromofoori; kuid antrakinoonvärvainete küübid omavad intensiivsema värvitooni kui värvained ise.



Taandamist toimetatakse $Na_2S_2O_4$-ga, glükoosi ja leelistega jm. või kasutades taandavat käärimist, nagu seda tegid vanad kultuurrahvad.

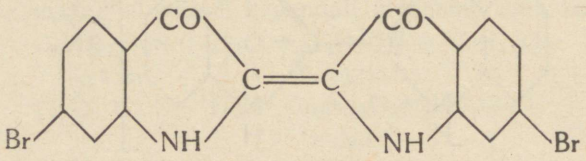
Indigovalge leelisese lahusega (küübiga) immutatakse kangad ja laotatakse siis õhu kätte, kus indigovalge õhuhapniku toimel hapendub koel lahustumata indigosiniseks.

Kui indigosinises asendada NH-rühmad väävliga, tekib väävel- e. tioindigo, mida võib hõlpsasti sünteesida tiosalitsüülhappest ja kloorääädikhappest analoogiliselt indoksüüli sünteesile. Selle reaktsiooni saadus, tioindoksüül, sarnaneb keemiliselt indoksüüliga ja hapendub õhuhapniku toimel tioindigoks:



Tioindigo-puna e. ciba-puna kristallub pruunikaspunaste nõeltena. Ta oli esimene sünteetiline punane küüpvärv.

Broomi toimel indigosse tekib dibroomindigo, $C_{16}H_8Br_2N_2O_2$, mis omab punakaslilla värvuse (Friedländer) ja osutub identseks antiikpurpuriga, mida vanad kultuurrahvad valmistasid tigude klassi kuuluvaist ogakodalastest (*Murex brandaris, M. trunculus*), purpurlastest (*Purpura lapillus*) jt.



(antiikpurpur)

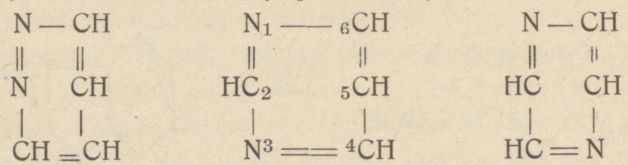
12 000 sellisest teost saab ainult 1,5 g värvainet.

XVII peatükk.

Kuusislülilised polüheterotsüklid ja nende tihkestumisproduktid.

Senini käsitletud kuusislülilised heterotsüklilised ühendid sisaldavad vaid ühe heteroaatomi, kuid peale nende tuntakse veel heterotsükleid, mis sisaldavad ringis kaks või enam heteroaatomit. Neist on tähtsamad lämmastikku sisaldavad polüheterotsüklid, mida nimetatakse aziinideks. Vastavalt N-aatomite arvule eristatakse kaksis- e. diaziine, kolmis- e. triaziine jne.

Diaziinid moodustavad kolm ringsüsteemi: püriidaziin (1,2-diaziin), pürimidiin (1,3-diaziin e. miaziin) ja püraziin (1,4-diaziin e. piaziin):



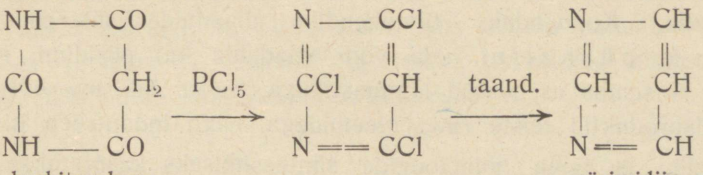
püriidaziin pürimidiin püraziin

Püriidaziin on värvuseta püridiinilõhnaga vedelik, keeb 205° t°-l; ta lahustub vees, hapetega moodustab sooli. Taandamisel avaneb tsükkel ja moodustub tetrametüleendiamiin.

Pürimidiin on värvuseta kristalne aine, sulab 21° ja keeb 124° t°-l; tema vesilahus näitab neutraalset reaktsiooni, aga hapetega moodustab ta sooli.

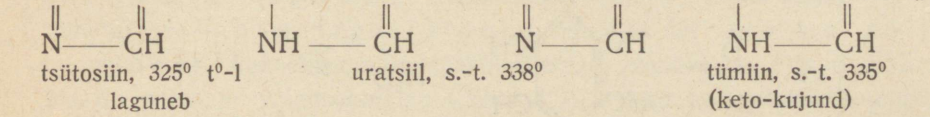
Pürimidiini derivaadid väärivad tähelepanu füsioloogiliselt seisukohalt, sest pürimidiintuuma leidub kusihappes, puriini derivaatides ja nukleiinhapete lõhmumisproduktides, kuna mõned tema derivaadid osutuvad ravimiteks.

Pürimidiini võib sünteesida maloonhappe ureiidist e. barbituurhappest PCl_5 toimel; tekib 2,4,6-trikloorpürimidiin, mis taandamisel tsingiga moondub pürimidiiniks:



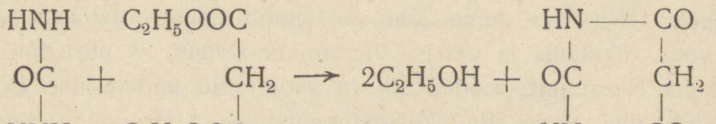
barbituurhape — pürimidiin

Pürimidiini hüdroksüderivaate võib hõlpsasti sünteesida kusiainest ja α, β-küllastumata karboonhapete estritest, kuna amiinderivaadid moodustuvad alifaatsete nitriilide polümeriseerimisel (Na toimel). Pürimidiini hüdroksüderivaatidest leiduvad tuum- e. nukleiinhapete hüdrolüsaatides: 1) 2-hüdroksü-6-amiinpürimidiin e. tsütosiin, 2) 2,6-dihüdroksüpürimidiin e. uratsiil ja 3) 2,6-dihüdroksü-5-metüülpürimidiin e. tümiin. Kõik need ühendid reageerivad kahes tautomeerses kujundis; nad on inertsed hapete toimele, aga heterotsükkel lõhmub leelistega soojendamisel.



tsütosiin, 325° t°-l laguneb — uratsiil, s.-t. 338° — tümiin, s.-t. 335° (keto-kujund)

Pürimidiini hüdroksüderivaatide hulka kuuluvad ka alloksaan (vt. I osa, lk. 214) ja barbituurhape, mis tekib maloonestri tihkestumisel karbamiidiga:



barbituurhape

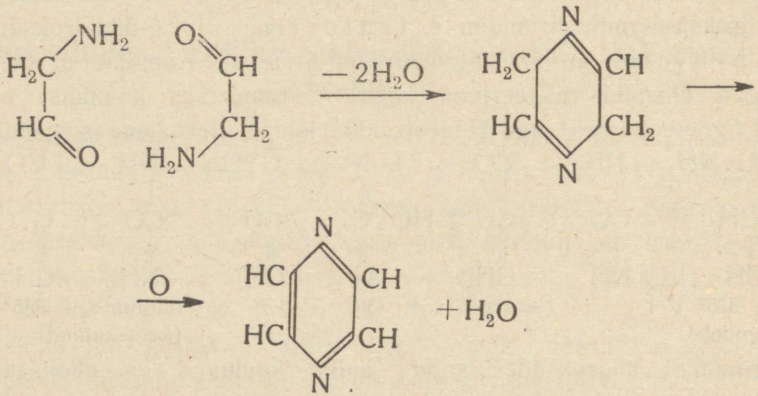
Barbituurhape e. malonüülkarbamiid on kristalne ühend, s.-t-ga 245°; ta lahustub kuumas vees ja osutub tugevaks happeks. Tema metüleenrühma vesinikuaatomid on niisama reageerimisvõimelised kui maloonestrilgi; seetõttu võib ta tihkestuda aldehüüdidega, moodustada nitroderivaate jne. Barbituurhappe derivaatidest väärivad mainimist: vero-

naal e. 5,5-dietüül-barbituurhape ja luminaal e. 5,5-fenüül-etüül-barbituurhape, mida kasutatakse unerohuna. Need ühendid on kristalsed ained, mis vees raskesti lahustuvad, kuna aga kergemini lahustuvad nende Na-soolad. Veronaalnaatriumi nimetatakse medinaaliks.

Füsioloogiliselt tähtsad ühendid vitamiin B_1 ja B_2 sisaldavad ka pürimidiintuuma: vitamiin B_1-s on see tuum seotud CH_2-rühma kaudu tiazoolringiga, ent vitamiin B_2-s on ta tihkestunud bensopüraziiniga.

Püraziin. Kolmandaks tüviühendiks diaziinide süsteemis osutub 1,4-diaziin e. püraziin; teda võib vaadelda kui püridiini, milles on CH-rühm γ-asendis asendatud lämmastikuga. Suure tähtsuse evivad tema tihkestumisproduktid teiste ringsüsteemidega, nagu indantreen jt.

Püraziini ja tema homoloogide sünteesimiseks kasutatakse α-amiinaldehüüde või α-amiinketoone, mis vabas olekus on väga labiilsed ja kergesti tihkestuvad dihüdropüraziinideks; juba õhuhapniku toimel dehüdreeruvad need dihüdroderivaadid püraziinideks; kui reaktsiooniks kasutada amiinäädikhappe aldehüüdi, moodustub püraziin:

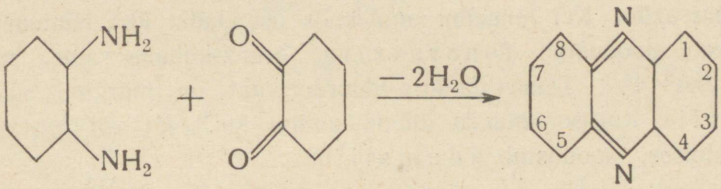


Püraziin hakkab sublimeeruma juba toatemperatuuril; ta sulab 53° ja keeb 116° t°-l; tema lõhn meenutab heliotroobilõhna. Püraziin lahustub vees, alkoholis ja eetris. Vaatamata sellele, et püraziini molekul sisaldab kaks N-aatomit, moodustab ta sooli vaid hapete ühe ekvivalendiga ja liitub ühe molekuli alküülhalogeniididega. Broomiga vesilahuses moodustab ta liitumisprodukte, samuti liitub ta hõlpsasti vesinikuga, moodustades lõplikult hüdreerituna heksahüdro-püraziini e. piperaziini, s.-t-ga 104°. Piperaziin on tugev sekundaarne alus ja moodustab sooli happe kahe ekvivalendiga; tema ureaat lahustub vees ja seetõttu kasutatakse piperaziini ka luuvalu e. podagra arstimisel. Tööstuses kasutatakse piperaziini katalüsaatorina kummi vulkaniseerimisel.

Piperaziini hapnikderivaatidest väärivad tähelepanu 2,5-diketopiperaziinid, mis moodustuvad hõlpsasti α-amiinhapetest (vt. I osa, lk. 200); nad esinevad valkude hüdrolüsaatides ja osutuvad kristalseiks ühendeiks.

Fenaziin ja tema derivaadid.

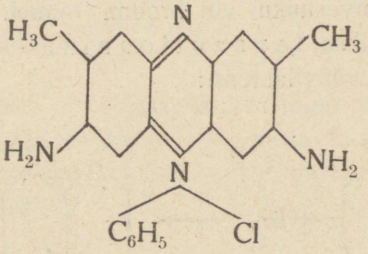
Püraziini tihkestumisprodukti dest bensooliga on tähtsaimad kolmetuumaline dibensopüraziin e. fenaziin, mis osutub paljude värvainete tüviühendiks. Lihtsamaks fenaziini ja tema derivaatide sünteesiks on aromaatsete diamiinide tihkestamine o-kinoonidega:



(fenaziin)

Fenaziin on helekollane kristalne ühend, s.-t-ga 171°; ta on lenduv veeauruga. Ta liitub vaid ühe molekuli arüül- või alküülhalogeniidiga, nagu püraziingi, ja moodustab azooniumsooli, mis kõik on värvusega ühendid.

Fenüülfenazoonium-värvainetest on tähtsaimad safraniinid ja induliinid. Tüviühendi, fenüül-fenazooniumi mono-amiin-derivaate nimetatakse aposafraniinideks, diamiin-derivaate aga safraniinideks. Auksokroomide eelistatavamad asendid on 3 ja 6. Safraniinid on pesu- ja valgusekindlad („ehtsad") ja neid kasutatakse tanniinitud puuvillase, siidi ja isegi villa värvimiseks. Nende värvus on tavaliselt punane või lilla. Laialdasemalt tarvitatav safraniin T e. briljantsafraniin on 2,7-dimetüül-3,6-diamiino-N-fenüül-fenazoonium-kloriid, mida saadakse p-toluüleen-diamiini, o-toluidiini ja aniliini tihkestamisel:



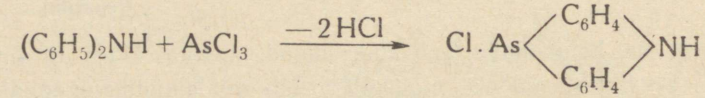
(safraniin T, tolusafraniin)

Kui tolusafraniini amiinrühma (asendis 6) vesiniku-aatom asendada fenüülradikaaliga, moodustub moveiin (pseudo-mauvein), mis on esimene sünteetiline värvaine. Selle sünteesi teostas Perkin 1856. a., hapendades aniliini hapus keskkonnas; aniliin ei olnud puhas, vaid sisaldas toluidiini. Värvaine saagis oli vaid 5%. Moveiin lahustub lahjendatud hapetes, värvides lahuse lillakaspunaseks.

Fenüül-fenazoonium-kloriidi polüamiino-derivaadid on induliinid. Nende värvitoon ulatub lillakassinisest rohekassiniseni. Induliinilahust atsetüleeritud glütseriinis kasutatakse indigo aseainena.

Fenaziini amiinderivaate nimetatakse eurodiinideks ja hüdroksüderivaate — eurodoolideks.

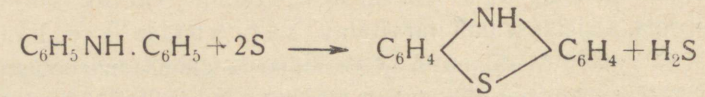
Fenarsaziin. Kui fenaziini molekulis asendada üks lämmastikuaatom arseeniga, moodustub fenarsaziin, oranž-kollane aine, mis sulab umbes 300° t°-l. Tema dihüdro-kloorderivaat on mürgine sõjagaas — adamsiit. Kui soojendada difenüülamiini $AsCl_3$-ga või As_2O_3-ga soolhappe-lahuses, moodustub adamsiit:



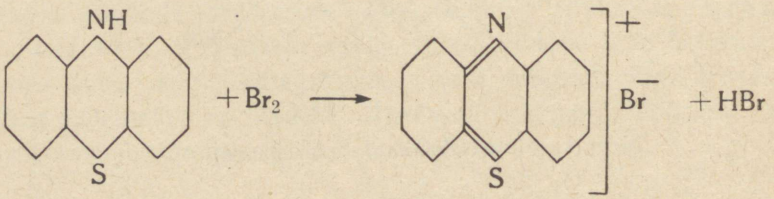
(adamsiit, s.-t. 194°)

Adamsiiti kasutati Esimeses Maailmasõjas mürskudes. Pihustunud olekus tungib adamsiit läbi tavalise gaasitorbiku ja tekitab nina ja kurgu limanahale sattudes aevastamist ja köha. Ilmastiku mõjudele paneb ta hästi vastu ja püsib maapinnas kauemat aega.

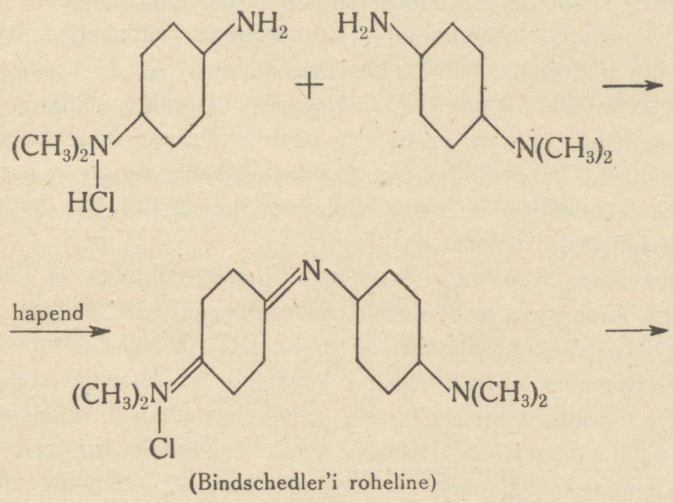
Kui difenüülamiini soojendada väävliga, tekib kolmistsükliline väävelühend, tiodifenüülamiin e. fentiaziin:



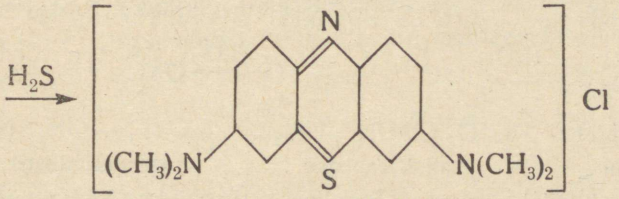
Fentiaziin moodustab värvuseta kristalle, s.-t-ga 180°; ta hapendub kergesti, näit. broomvesiniku või broomi toimel, moodustades värvusega sooli, mida nimetatakse fenazotiooniumsooladeks, mis sisaldavad neljavalentse väävliaatomi:



Kui asendada fenazotiooniumtuumas bensooli vesinikuaatomeid amiinrühmadega, moodustuvad väärtuslikud tiaziinvärvid, millede tähtsamaks esindajaks on metüleensinine. Seda tiaziinvärvi võib sünteesida mitme meetodi järgi. Neist mainime siinkohal vaid ajaloolist esimest sünteesi, mille teostas Caro 1876. a.: kui hapendada $FeCl_3$-ga dimetüül-p-fenüleendiamiini ja väävelvesiniku segu soolhapus lahuses, moodustub vaheproduktina indammooniumsool e. Bindschedler'i roheline, mis tihkestub H_2S-ga metüleensiniseks:



(Bindschedler'i roheline)



(metüleensinine)

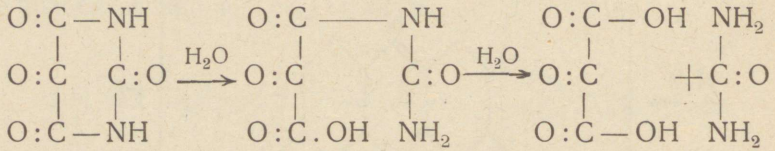
Metüleensinine on pesu- ja valgusekindel sinine värvaine, mida tavaliselt turustatakse kloortsink-kaksissoolana. Teda kasutatakse ka vitaalvärvainena perifeerse närvikoe värvimiseks mikroskoobiliste uurimiste puhul ja malaaria ravimiseks.

Puriini derivaadid.

Füsioloogiliselt vaatekohalt väärivad tähelepanu pürimidiini ja imiidazooli tihkestumissüsteemi ühendid, mis sisaldavad puriintuuma. Need osutuvad taimede ja loomade elutegevussaadusteks. Esimese selle rühma ühendi, kusihappe, isoleeris kusest Scheele a. 1776. Inimese normaalses kuses ei leidu teda palju, kuid mõnede patoloogiliste protsesside puhul tekib teda suuremal määral ja siis sadestub ta kusepõies „põiekivina". Õige rohkesti kusihapet sisaldab lindude ja roomajate kusi; eriti palju sisaldavad kusihaput ammooniumi aga madude väljaheited (kuni 90%), milledest võib hõlpsasti saada puhast kusihapet.

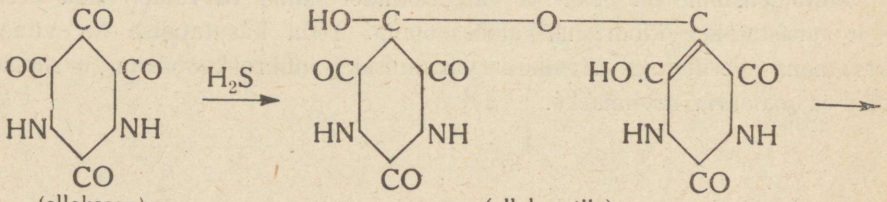
Kusihape (*acidum uricum*), $C_5H_4O_3N_4$, on valge, maiguta ja lõhnata pulber; ta lahustub vees raskesti. Ta osutub nõrgaks kahealuseliseks happeks ja moodustab kahte liiki soolasid, milledest püsivamad on hapud soolad. Kesksed ehk normaalsoolad lahustuvad vees kergemini kui hapud soolad. Kusihape ei moodusta estreid.

Kusihappe struktuuri uurimist alustati hapendamisega ja hüdrolüüsiga. Kui mõõduka kangusega salpeeterhappesse ettevaatlikult puistata kusihapet, lahustub ta laostudes: kusihappest erituvad CO_2 ja N_2. Jahtumisel sadestuvad salpeeterhappest alloksaani-kristallid (alloksaanikristallid sisaldavad $3H_2O$). Soojendamisel barüütveega hüdrolüüsub alloksaan esmalt alloksaanhappeks, $C_4H_4O_5N_2$, vees lahustuvaks kristalseks massiks, lõplikult aga mesoksaalhappeks ja karbamiidiks (või ammoniaagiks ja süsihappegaasiks):

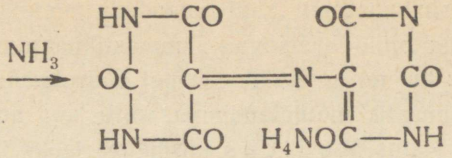


alloksaan alloksaanhape mesoksaalhape

Seega osutub alloksaan mesoksaalhappe ureiidiks. Väävelvesinik taandab alloksaani alloksantiiniks, $C_8H_6O_8N_4$, raskesti lahustuvaks kristalseks aineks, mille moondab ammoniaak purpurpunaseks mureksiidiks:



(alloksaan) (alloksantiin)



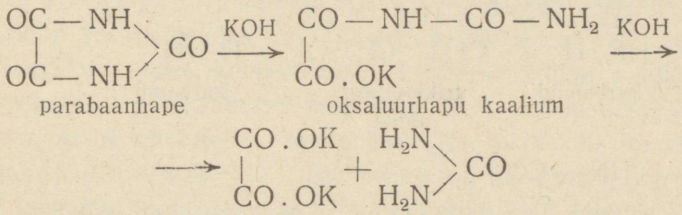
(mureksiid e. purpurhapu ammoonium)

Vaba purpurhape on tundmatu. Mureksiid kristallub kollakasroheliste prismadena; tema vesilahus on purpurpunane.

Mureksiid-reaktsioon: Kusihappe ja lahjendatud salpeeterhappe segu aurutatakse kuivaks, tekkinud kollane sade värvub ammoniaagiga niisutamisel punaseks. Reaktsiooni kasutatakse kusihappe leidmiseks.

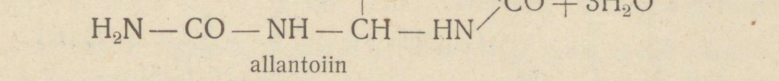
Kui keeta alloksaani lahjendatud salpeeterhappega, moodustub uus hapendumisprodukt — parabaanhape (valemit vt. I osa, lk. 213). See osutub lahustuvaks kristalseks aineks ja reageerib kahealuselise happena. Tema soolad pole püsivad, vaid moonduvad veega liitudes oksaluurhappe sooladeks.

Kui parabaanhapet keeta leelistega, hüdrolüüsub ta astmeliselt esmalt oksaluurhappeks ja lõplikult oblikhappeks ja kusiaineks:

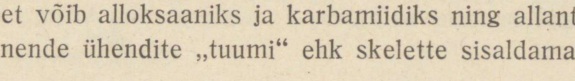


parabaanhape — oksaluurhapu kaalium

Kui hapendada kusihapet kaaliumpermanganaadiga (leeliseses lahuses), tekib allantoiin, $C_4H_6O_3N_4$, kristalne aine. Allantoiini leidub vasikate kuses. Tuginedes allantoiini reaktsioonidele ja hüdrolüüsimissaaduste loomusele, õnnestus Grimaux'l seda ühendit sünteesida glüoksaalhappest ja karbamiidist:



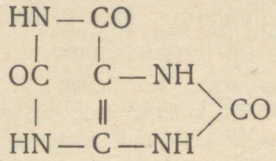
karbamiid — glüoksüülhape — karbamiid



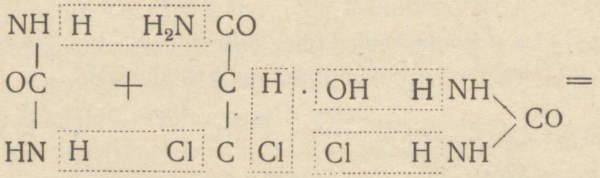
allantoiin

Et kusihapet võib alloksaaniks ja karbamiidiks ning allantoiiniks hapendada, peab ta nende ühendite „tuumi" ehk skelette sisaldama, ja et karba-

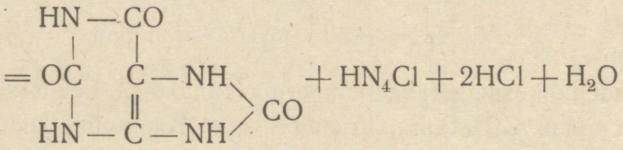
miidi kõiki nelja vesinikuaatomit saab asendada metallidega, osutub tõenäoseks, et vesinikuaatomid asetsevad lämmastikuaatomite küljes. Katse kinnitab seda oletust: kui tetrametüülkusihapet hüdrolüüsida koondatud soolhappega, eraldub lämmastik metüülamiinina, mitte aga ammoniaagina. Analüüsi andmete põhjal esitas M e d i c u s kusihappe jaoks järgmise struktuurvalemi:



Medicus'e õnnelikku oletust tõestati hiljemini paljude sünteesidega, milledest kirjeldame H o r b a c z e w s k i (1882) oma. Horbaczewski soojendas trikloorpiimhappe amiidi küllaldase hulga karbamiidiga:

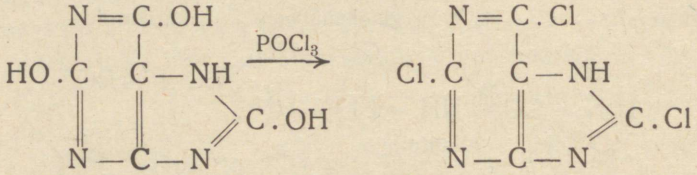


karbamiid — **trikloorlaktamiid** — karbamiid



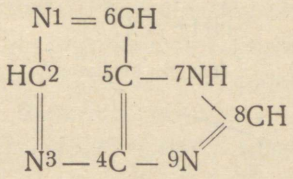
kusihape

Mõnedes reaktsioonides ei toimi kusihape kooskõlas esindatud valemiga, vaid selle tautomeerse konfiguratsioonina. Näiteks, kui soojendada kusihapet fosforoksükloriidiga, $POCl_3$, 160° kuumuses, asenduvad just kusihappe tautomeeri hüdroksüülid klooriga ja tekib t r i k l o o r p u r i i n:



kusihappe tautomeerne kujund — trikloorpuriin; krist., s.-t. 187°

Jood-vesinikhappe toimel taandub trikloorpuriin dijoodpuriiniks, mida tsinktolmuga võib taandada puriiniks (F i s c h e r, 1897). P u r i i n *) on kristalne aine, sulab 217° temperatuuril. Ta funktsioneerib nii happena kui ka alusena. Hiilgavate uurimiste tagajärjel õnnestus E. Fischer'il tõestada, et kusihape ja paljud looduses esinevad ühendid, nagu kohvi ja kakao toimeained, sisaldavad puriinskeleti ja neid ühendeid on hõlpus käsitleda puriini derivaatidena. Asendaja-rühma asendi märkimiseks nummerdas E. Fischer puriiniaatomid järgmiselt:



puriin

Kusihape osutub seega 2,6,8- t r i o k s ü p u r i i n i k s. Tähtsamad puriini derivaadid on veel ksantiin, teobromiin, kafeiin, adeniin, guaniin ja sarkiin. K s a n t i i n, 2,6- d i o k s ü p u r i i n, $C_5H_4O_2N_4$, esineb paljudes organismi kudedes, leidub kuses, maksas jne. Ta osutub raskesti lahustuvaks valgeks pulbriks. Nagu kusihappes, koonduvad ka ksantiinis happe ja aluse omadused. Kui soojendada plii-ksantaati metüüljodiidiga, moodustub 3,7-dimetüülksantiin; see ühend on identne kakaoubade (ja šokolaadi) toimeainega — t e o b r o m i i n i g a, $C_7H_8O_2N_4$. Teobromiin on mõru maiguga valge kristalne aine, lahustub vees raskesti; ta sublimeerub 200° kuumuses. Teobromiini hõbesool reageerib omakorda joodmetüüliga, tekitades 1,3,7-k s a n t i i n i ehk k a f e i i n i. Kafeiini leidub kohvis ja tees; harilikult ekstraheeritakse teda teest. Tööstuses valmistatakse kafeiini kusihappest. Teobromiini isomeer, 1,3-dimetüül-ksantiin e. t e o f ü l l i i n, s.-t-ga 268°, esineb ka teelehtedes. Nii teobromiini kui ka teofülliini kasutatakse diureetikumina e. kusenõristina. Kohvioad sisaldavad umbes 1% kafeiini. Veest kristallub see nõeltena, mis sisaldavad ühe mol. vett. Veevaba kafeiin sulab 236,5° temperatuuril. Hapetega moodustab ta sooli, näit. kafeiinnitraati, $C_8H_{10}N_4O_2 \cdot HNO_3$. Hapendumisel lõhustub kafeiin dimetüülalloksaaniks ja metüülkarbamiidiks.

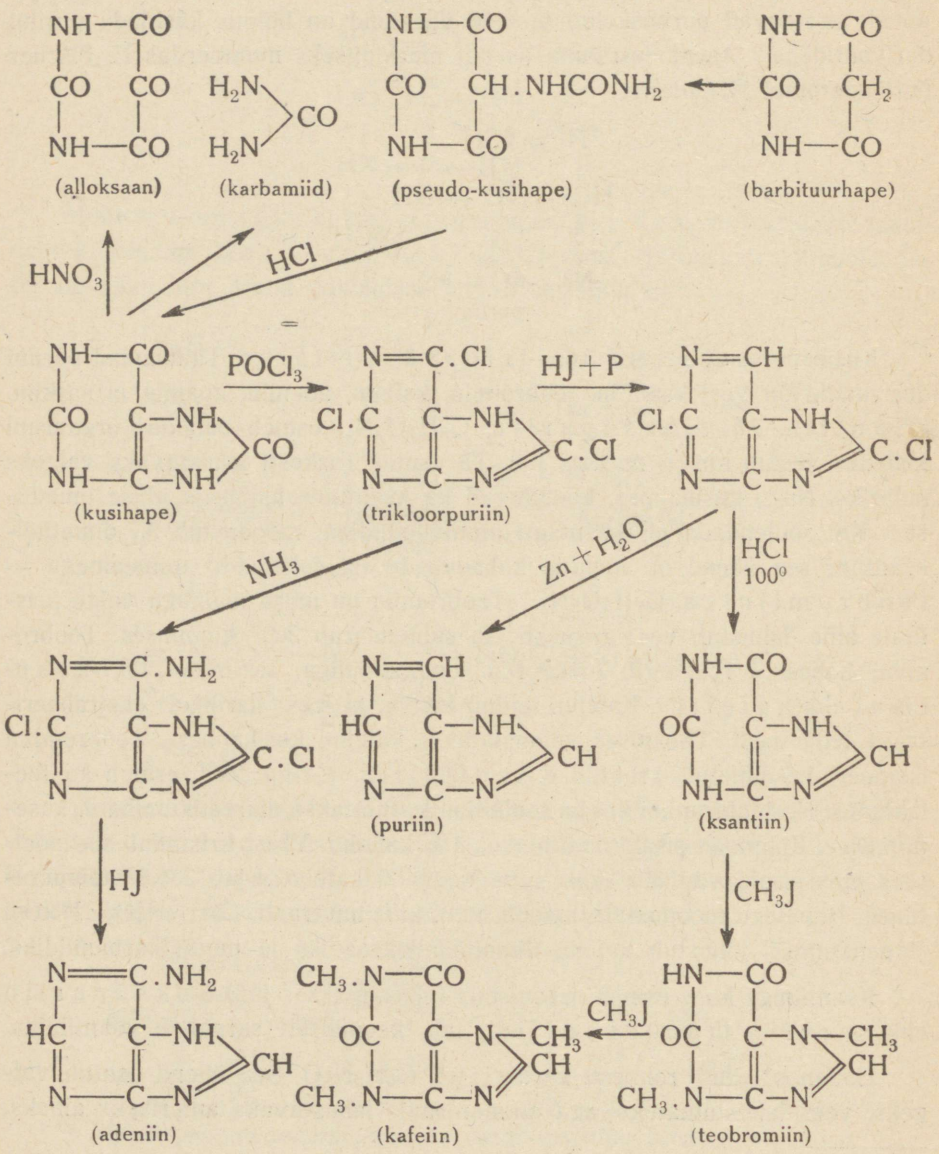
Ksantiiniga koos esineb organismis (lihas, maksas jm.) 6-o k s ü p u r i i n ehk s a r k i i n (h ü p o k s a n t i i n), mis keemiliselt sarnaneb ksantiiniga.

Guaanos leidub rohkesti g u a n i i n i, $C_5H_5N_5O$. See ühend osutub valgeks, vees lahustumatuks, aga ammoniaagis lahustuvaks amorfseks aineks.

*) Ladina k. *purum uricum*.

X tabel.

Puriinirühm.



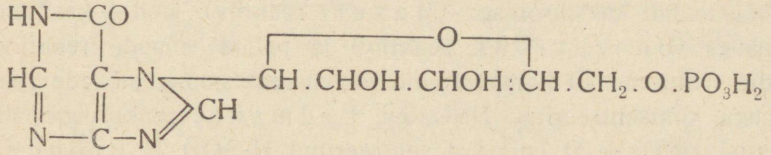
Keemiliselt reageerib guaniin kaheväärse alusena. Salpeetrishappe toimel moondub ta ksantiiniks; järelikult on ta 2-amiin-6-oksüpuriin.

Adeniini, $C_5H_5N_5$, leiti pankreas-näärmest ja teelehtedest; ta on kristalne keha ja avaldab aluse omadusi. Salpeetrishape moondab ta sarkiiniks; järelikult suhtub adeniin sarkiinisse nagu guaniin ksantiinisse: ta on 6-amiin-puriin. Samuti leiti guaniini ja adeniini nukleiinhapete lõhmumisproduktide seast. Guaniin põhjustab ka kalasoomuste hõbeläike.

Nukleiinhapped esinevad nukleoproteiidides (vt. I osa, lk. 230). Nende koostis on keerukas ning muutuv; hüdrolüüsimisel lõhmuvad nad puriinideks, pürimidiinideks, suhkruks ja fosforhappeks. Puriinidest on avastatud ksantiin, hüpoksantiin, guaniin ja adeniin; pürimidiinidest esinevad uratsiil, tümiin, tsütosiin ja metüültsütosiin. Suhkrutest on avastatud d-riboos (vt. I osa, lk. 168) ja d-2-ribodesoos, $CH_2CHOH \cdot CHOH \cdot CH_2CHOH$. Riboos iseloomustab taim- e. fütonukleiinhappeid ja ribodesoos peamiselt tümo- e. zoonukleiinhappeid.

Levene ja Bass jagavad nukleiinhapped kahte rühma: mono- ja polünukleotiidideks, milledest esimesed omakorda jagunevad puriin-nukleotiidideks ja pürimidiin-nukleotiidideks.

Puriin-nukleotiididest esineb lihaekstraktis hüpoksantüül- e. inosiinhape, mille molekul koosneb hüpoksantiinist, d-riboosist ja fosforhappest:



Inosiinhape on värvuseta siirup, mis kuivatamisel ekssikaatoris tardub klaasjaks massiks. Ta lahustub vees ja puhtas sipelghappes, ei lahustu aga muudes lahustites. Ta on optiliselt aktiivne ja vasemale pöörav.

XIX peatükk.

Alkaloidid.

Heterotsükliliste ühendite võsumite hulka kuuluvad taimedes laialdaselt levinud aluseliste omadustega ühendid, mida nimetatakse alkaloideks. Kui Sertürner 1806. a. isoleeris oopiumist morfiumi, kirjeldas ta seda kristalset ainet taimeleelisena („alkali"), millest on tuletatud ka nimetus „alkaloid" e. „leelisesarnane". Puriini derivaate käsitletakse mõnikord ka koos alkaloididega. Alkaloide leidub väga paljudes taimedes, eriti rikkalikult

aga kaheidulehelistes õistaimedes, nagu koerakoolulistes (*Apocynaceae*), magunalistes (*Papaveraceae*), liblikõielistes (*Papilionaceae*), tulikõielistes (*Ranunculaceae*), madaralistes (*Rubiaceae*) ja mugulalistes (*Solanaceae*). Alkaloidide sisaldus taimedes sõltub paljudest teguritest, nagu kasvukohast, aastaajast jne. Sageli on alkaloidid koondunud mõnesse taime organisse, nagu lehtedesse, koorde, juurtesse või seemnetesse. Tavaliselt sisaldavad taimed mitut sama rühma alkaloidi, näit. magunas ja kiinapuus küünib alkaloidide hulk 20-ni. Enamikul juhtudel leiduvad alkaloidid taimedes sooladena; hapetest esinevad kas oblik-, piim-, õun-, viin-, sidrunhape või fumaar-, akoniit- ja kiinahape, mis mõnd taime iseloomustavad.

Taimekudedest ekstraheeritakse alkaloide lahjendatud hapetega, lahus kurnatakse, alkaloid vabastatakse soolast leeliste abil ja ekstraheeritakse lahustitega (eeter, kloroform) või destilleeritakse veeauruga. Alkaloide eraldatakse üksteisest nende soolade järgulise kristallisatsiooni abil.

Enamik alkaloide on mittelenduvad, vees lahustamatud, mõru maiguga kristalsed ained ja sisaldavad süsinikku, vesinikku, lämmastikku ja hapnikku; eranditeks osutuvad koniin ja nikotiin, mis on vedelad ega sisalda hapnikku. Alkaloidide lahused orgaanilistes lahustites on tavaliselt optiliselt aktiivsed ja vasakule pööravad.

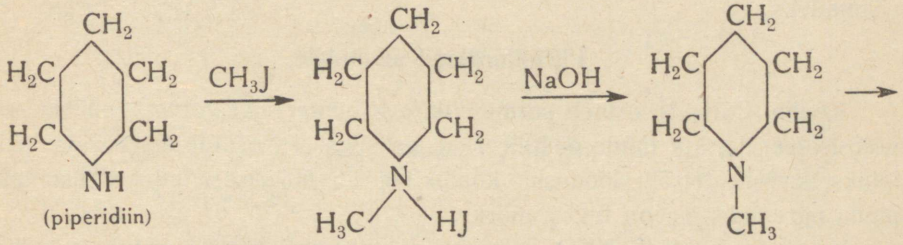
Alkaloidid moodustavad raskesti lahustuvaid kompleksühendeid kloorplaatina-, pikriin- ja fosformolübdeenhappega, samuti ka kaaliumjodiid + + elavhõbejodiidi kaksiksoolaga (M a y e r'i reaktiiv), jood + kaaliumjodiidi vesilahusega (B o u c h a r d a t' reaktiiv) ja paljude muude reaktiividega. Alkaloidid tekitavad ka karakteerseid värvusreaktsioone mõnede reaktiividega, nagu kontsentreeritud HNO_3-ga, E r d m a n n'i reaktiiviga (10 tilka lahjendatud HNO_3 + 20 cm^3 kontsentreeritud H_2SO_4) ja F r ö h d e reaktiiviga (1 g ammooniummolübdaati + 10 cm^3 kontsentreeritud H_2SO_4).

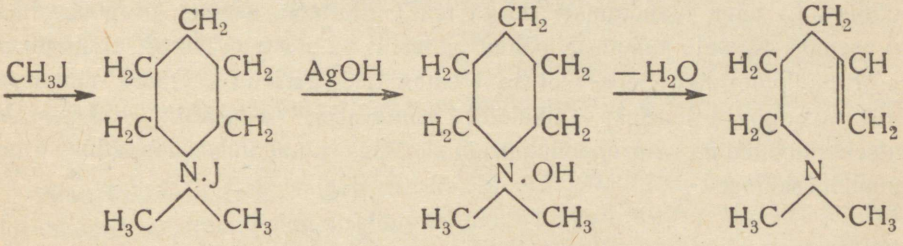
Alkaloidid avaldavad tugevat füsioloogilist toimet ja moodustavad paljude droogide ja taimsete mürkide aktiivse osise; nende mõju sõltub ka annusest: väikestes annustes mõjuvad nad sageli väärtuslike ravimitena, kuna suuremad annused osutuvad surmavaiks mürkideks.

Vanemas kirjanduses klassifitseeritakse alkaloide botaanilise printsiibi — päritolu järgi, nagu oopiumalkaloidid jne., ent uuemal ajal püütakse nende klassifikatsiooni rajada keemilisele, struktuursele põhimõttele, olgugi et sellest printsiibist kõikide alkaloidide puhul ei saa veel rangelt kinni pidada, sest tuntakse üle 500 alkaloidi, kuna vaid umbes saja struktuur on teada.

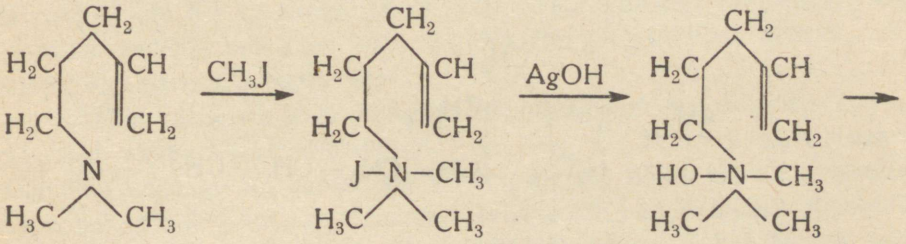
Alkaloidi struktuuri selgitamisel püütakse esmalt määrata tema molekulis leiduvaid funktsionaalseid rühmi, nagu primaarne, sekundaarne või tertsiaarne amiinrühm, ja lõhmatakse molekul mõnedeks tuntud osisteks.

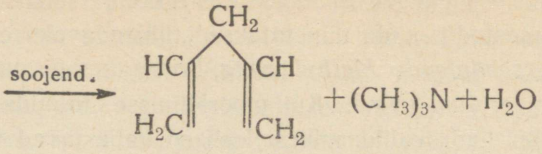
Suure eduga on paljude alkaloidide struktuuri selgitamisel rakendatud H o f m a n n'i meetodit, mida nimetatakse „tühjendavaks e. lõhmavaks metüülimiseks“ (*erschöpfende Methylierung*, Гофманский распад). Selgitame seda näitena piperidiini puhul. Kui piperidiinisse toimida metüüljodiidiga, moodustub amiini hüdrojodiid, millest leelised vabastavad tertsiaarse amiini — metüülpiperidiini; kui nüüd uuesti toimida metüüljodiidiga metüülpiperidiinisse, tekib kvaternaarne sool. Et sellest soolast alust saada, kasutatakse niisket hõbehapendit; tekkinud kvaternaarse aluse soojendamisel lõhmub vesi ja katkeb side lämmastiku- ja α-süsinikuaatomi vahel:





Nii saadakse heterotsüklilisest ühendist atsükliline küllastumata amiin. Kui seda alifaatset tertsiaarset amiini metüülida, tekib kvaternaarne sool, mille moondab hõbehapend kvaternaarseks aluseks (vt. I osa, lk. 195). Soojendamisel lõhmub see alus veeks, trimetüülamiiniks ja küllastumata süsivesinikuks (pentadieeniks):





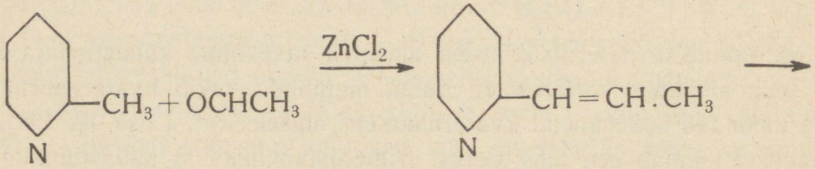
(pentadieen)

Jälgides „Hofmann'i lõhmamise" puhul tekkivaid moondumisi ja määrates lõhmamisprodukte, saadakse ülevaade alkaloidi molekulis esinevaist tuumadest. Alkaloidides esinevate heterotsükliliste tuumade seisukohalt võib alkaloide jagada püridiin-, pürrolidiin-, kinoliin-, isokinoliin-, imiidazool- jne. rühmadeks.

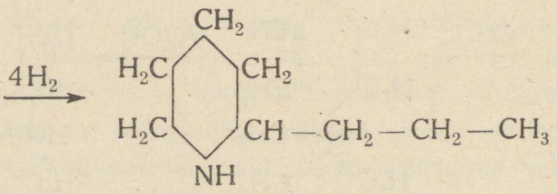
Püridiinrühma alkaloidid.

Koniin, $C_8H_{17}N$, esineb surmaputkes (*Conium maculatum*), millest teda võib isoleerida, kui taime destilleerida leelisega. Ta osutub värvuseta vedelikuks, k.-t-ga 166,5°; looduslik koniin pöörab polariseeritud valguse tasapinna paremale. Ta on tugev mürk.

Koniin moodustab HNO_2 toimel nitroosamiini, seega osutub ta sekundaarseks amiiniks. Tsinktolmuga destilleerimisel moondub ta propüülpüridiiniks. Et tema taandamisel HJ-ga tekib n-oktaan, asetseb propüülradikaal α-asendis. Katsete tulemuse põhjal oletas Hofmann (1884), et koniin on α-propüülpiperidiin. Selle oletuse tõestas Ladenburg (1886) sünteesiga, mis osutub esimeseks alkaloidi sünteesiks: α-pikoliin tihkestatakse atseetaldehüüdiga α-propenüülpüridiiniks, mis taandamisel moondub α-propüülpiperidiiniks:



(α-pikoliin) (α-allüülpüridiin)

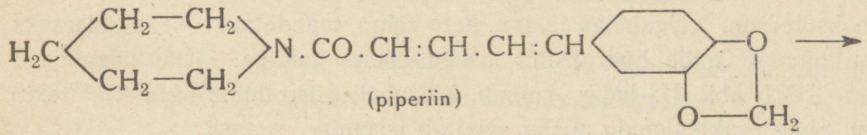


(*dl*-koniin)

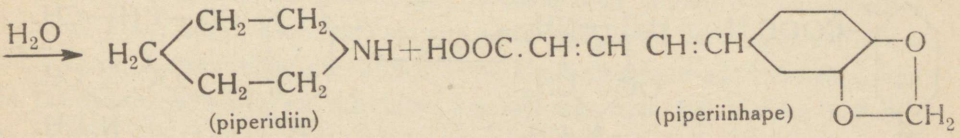
Sünteetilise *dl*-koniini võib deratsemiseerida *d*-viinhappega; sel teel saadud *d*-isomeer on täiesti identne loodusliku *d*-koniiniga.

Piperiin, $C_{17}H_{19}O_3N$, esineb piprataimedes (*Piper nigrum, Piper longum* jt.) ja põhjustab pipart iseloomustava maigu. Ta on kristalne ühend, s.-t-ga 128°.

Kui piperiini hüdrolüüsida, lõhmub ta molekul piperidiiniks ja piperiinhappeks; seega osutub piperiin piperiinhappe piperidiidiks:



(piperiin)



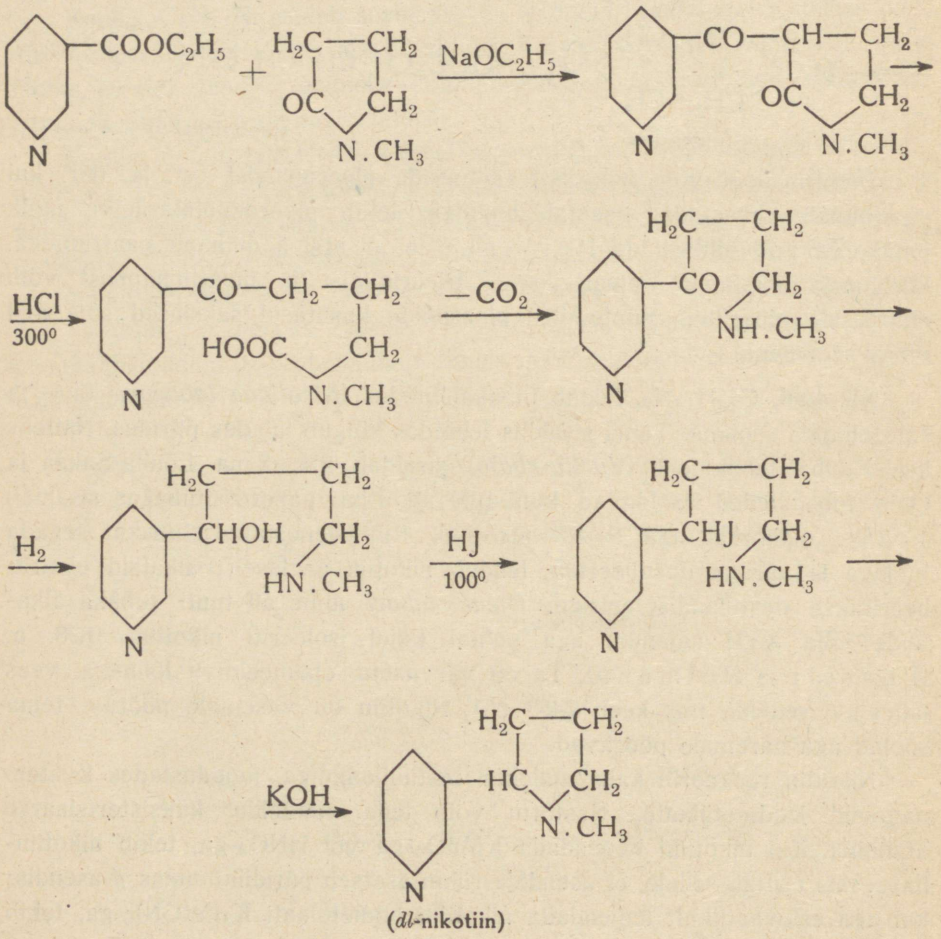
(piperidiin) (piperiinhape)

Piperiinhapet võib hõlpsasti sünteesida piperonaalist (vt. lk. 66): kui piperonaali tihkestada atseetaldehüüdiga, tekib piperonüülakroleiin, mida omakorda võib tihkestada P e r k i n'i meetodi abil äädikhapu naatriumiga, kusjuures moodustub piperiinhape. Piperidiinist ja piperiinhappest võib sünteesida piperiini. Sünteetilisi piperidiide kasutasid sakslased sõja ajal pipra aseainena.

Nikotiini, $C_{10}H_{14}N_2$, leidub tubakalehtedes (*Nicotiana tabacum*) õun- ja sidrunhappe soolana. Tema sisaldus lehtedes kõigub laiades piirides. Näiteks hea Kuuba tubakaleht (*Vuelta-abajo*) sisaldab 2%, kuna Lõuna-Saksa ja Ohio tubakalehed sisaldavad kuni 10% nikotiini; paberossitubakas sisaldab 1—2%, „mahorka" aga 6—8% nikotiini. Kui peenestatud tubakat segada lubjaga ja auruga destilleerida, lendub nikotiin aeglaselt; alkaloid ekstraheeritakse destillaadist eetriga. *Oleum tabaci* nime all tunti tubaka alkaloide juba XVII sajandil, aga puhtal kujul isoleeriti nikotiini 1828. a. (P o s s e l t ja R e i m a n n). Ta on värvuseta, ebameeldiva lõhnaga, vees lahustuv vedelik, mis keeb 246° t°-l. Nikotiin on vasemale pöörav, tema soolad aga paremale pööravad.

Nikotiin reageerib kahe molekuli metüüljodiidiga, moodustades kvaternaarseid joodmetülaate. Seetõttu võib teda vaadelda kaksistertsiaarse amiinina. Kui nikotiini hapendada $KMnO_4$-ga või HNO_3-ga, tekib nikotiinhape, mis osutab sellele, et asendaja-rühm asetseb püridiintuumas β-asendis; kui aga ettevaatlikult hapendada nikotiinjoodmetülaati $K_3Fe(CN)_6$-ga, tekib

vaheproduktina α-püridoonderivaat, lõplikult aga N-metüül-α-pürrolidiin-2-karboonhape (vt. lk. 132). Seega on pürrolidiintuuma α-süsinikuaatom aheldatud püridiintuuma β-süsinikuaatomiga; järelikult osutub nikotiin β-(N-metüül-α-pürrolidüül)-püridiiniks. Seda nikotiini struktuuri tõestas sünteesiga esmalt P i c t e t ja uuemal ajal S p ä t h: esimene lähtus limahapust β-amiinpüridiinist, kuna Späth tihkestas C_2H_5ONa toimel nikotiinhaput etüüli N-metüülpürrolidooniga. Kui tihkestusprodukti soojendada soolhappega, avaneb pürrolidiinring ja moodustub karboonhape, mis hõlpsasti dekarboksüleerub. Külgahelas leiduv keto-rühm taandatakse sekundaarseks alkoholrühmaks, mille hüdroksüül asendatakse joodiga. Kui külgahelast lõhmata KOH abil HJ-hape, sulgub külgahel pürrolidiinringiks ja tekib nikotiin. Seda reaktsioonide ahelat selgitab järgmine skeem:



(*dl*-nikotiin)

Viinhappega võib sünteetilist *dl*-nikotiini deratsemiseerida optilisteks antipoodideks, milledest *l*-nikotiin osutub identseks tubakast saadud produktiga. *l*-nikotiin on kaks kuni kolm korda mürgisem *d*-isomeerist. Nikotiini mürgisust kasutatakse võitluses taimekahjuritega; selleks otstarbeks tarvitatakse lahjendatud tubakaekstrakti segatuna pehmeseebi-lahusega.

Kinoliinderivaadid: kiina-alkaloidid.

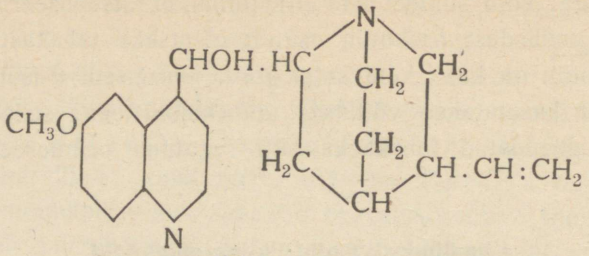
Tsinhoona- e. kiinapuude (*Cinchona*) tüve ja okste koor sisaldab umbes kaks tosinat alkaloide, milledest on tähtsamad kiniin ja tsinhoniin*).

Kiniini eraldamiseks kiinakoorest, milles teda leidub 2—3%, peenestatakse koor, segatakse lubjapiimaga ning NaOH-ga ja ekstraheeritakse bensooliga. Bensool-lahusest eraldatakse kiniin lahjendatud väävelhappega ja puhastatakse sulfaadina järgulise kristallimise abil. Esimestena isoleerisid kiniini Pelletier ja Caventou (1820. a.). Kiniin lahustub vees raskesti; alkoholist kristallub ta siidiläikeliste nõeltena, s.-t-ga 177°. Ta on vasakule pöörav. Reaktsioonidest selgub, et kiniin on kaksis-tertsiaarne amiin.

Kaua kestnud uurimiste tulemusena on selgunud kiniini molekuli osised, kinoliin- ja kinuklidiintuumad (vt. lk. 155). Skraup'il õnnestus kiniini ja NaOH sulatisest isoleerida p-metoksükinoliini. Seega osutub üheks tuumaks kinoliin. Teise tuuma struktuuri selgitamine oli palju raskem. Tsinhoniini võib lõhmata amüülnitriti ja naatriumetülaadi toimel tsinhoniinhappeks ja vinüülkinuklidooni oksiimiks (Rabe). Tsinhoniini struktuurvalemis (võrreldes kiniini valemiga) puudub vaid metoksüülrühm kinoliintuumas; seega võib väita, et kiniini molekuli teiseks pooleks on kinuklidiintuum. Kiniini, $C_{20}H_{24}O_2N_2$, ei ole veel sünteesitud, aga kogutud katselistel andmetel püstitas Königs järgmise kiniinivalemi:

---

*) Saksakeelsel nimetusel „Chinabaum" pole midagi ühist Hiinaga. Lõuna-Ameerikas kasvava „palavikupuu" koore mõjuainega raviti 1638. aastal Peruu asekuninga abikaasat, krahvinna Cinchon'i; selle sündmuse tähistamiseks andis kuulus botaanik Linné mainitud puuliigile nimetuse Cinchona. Seega on õigem „kiinapuu", „kiniin" jne., mitte aga „hiniin", „hiinapuu" jne. Lõuna-Ameerikast levis kiinapuu Indiasse ja Jaavale, kus teda rohkesti kultiveeritakse.



(kiniin)

Kiniin on väärtuslik palaviku- ja malaariaravim. Tema asendajaks kasutatakse NSVL-s akrihhiini (vt. lk. 162) ja plasmotsiidi (vt. lk. 158).

Tsinhoniin esineb koos kiniiniga kiinakoores. Ta sulab 264° t°-l ja on paremale pöörav.

Isokinoliin- ja fenantreentuuma sisaldavad alkaloidid.

Oopium (kr. *ὀπός* = taimemahl) on üks tuntumaid drooge, mida saadakse aedmaguna (*Papaver somniferum*) poolvalminud vilja piimmahla kuivatamisel. Aedmagunat kultiveeritakse laialdaselt Hiinas, Indias, Iraanis, samuti ka Egiptuses ja Makedoonias. Oopium sisaldab umbes 25 alkaloidi, milledest tähtsamad on morfium (kuni 12%), narkotiin (ca 8%), papaveriin (0,8%), kodeiin (0,3%) ja tebaiin (0,4%).

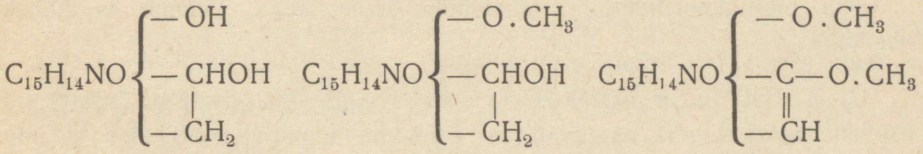
Morfiin e. morfium, $C_{17}H_{19}O_3N$, osutub esimeseks alkaloidiks, mida isoleeriti taimedest (Derosne ja Sertürner, 1806). Ta kristallid sisaldavad ühe molekuli vett. Veevaba morfiin sulab lagunedes 254° t°-l. Morfiin lahustub vees õige raskesti (1 : 500), lahustub aga hästi leelistes ja hapetes; tema lahused pööravad polariseeritud valguse tasapinna vasakule.

Morfiin on väga mürgine, kuid vähestes annustes osutub ta väärtuslikuks ravimiks nii seedimisrikete puhul kui ka valuvaigistava, rahustava ja uinutava vahendina; suured annused uinutavad, halvavad kesk-närvisüsteemi, eriti hingamiskeskust.

Kodeiin, $C_{18}H_{21}O_3N$, on värvuseta kristalne ühend, s.-t-ga 153°; ta lahustub hästi lahjendatud hapetes, ei lahustu aga leelistes; seega puudub kodeiinis fenoolne hüdroksüül, mis esineb morfiinis. Kui metüülida morfiini, moodustub kodeiin.

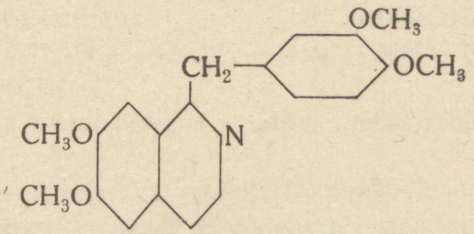
Tebaiin, $C_{19}H_{21}O_3N$, on samuti kristalne aine, sulab 193° t°-l. Ta tekitab krampe ja on oopium-alkaloididest kõige mürgisem. Tal puudub

narkootiline toime. Terapeutilisteks otstarveteks teda ei kasutata. Kui lahjendatud H_2SO_4-ga toimida tebaiinisse, seebistub see metüülalkoholiks ja kodeinooniks; seega võib teda vaadelda kodeinooni enool-kujundi metüüleetrina. Kodeinoon, s.-t-ga 187°, moodustub kodeiini hapendamisel. Morfiin, kodeiin ja tebaiin sisaldavad ühe ja sama heterotsüklilise tuuma, kuid erinevad bensooltuuma osas ja külgahelate suhtes:



morfiin kodeiin tebaiin

Struktuurilt lihtsamaks oopium-alkaloidiks osutub papaveriin, $C_{20}H_{21}O_4N$, mis leelistega sulatamisel („leelissulatis") lõhmub homoveratrooliks ja dimetoksü-isokinoliiniks (Goldschmidt). Analüüsi tulemusena selgus papaveriini struktuur. Nimelt on ta 1-(3′,4′-dimetoksübensüül-)-6, 7-dimetoksü-isokinoliin:



(papaveriin)

Seda papaveriini struktuurvalemit tõestab ka selle alkaloidi süntees (Pictet, 1909).

Papaveriin sulab 147° t°-l; vees ta peaaegu ei lahustu ja pole optiliselt aktiivne. Füsioloogiliselt mõjub ta narkootikumina, ainult nõrgemini kui morfium.

Bensüül-isokinoliin-derivaatide hulka kuuluvad ka oopium-alkaloidid narkotiin, laudanosiin jmt. Palju raskem oli aga morfiumi ja kodeiini struktuuri selgitamine. Kui morfiini destilleerida Zn-tolmuga, moodustub fenantreen (Vongerichten, 1881). Seega sisaldab tema molekul fenantreentuuma karbotsüklilises osas. Heterotsüklilise tuuma selgitamisel osutus viljakaks meetodiks lõhmav metüülimine: selle reaktsiooni esimene faas kulgeb kodeiini puhul normaalselt ja tekib α-metüülmorfimetiin:

$$C_{16}H_{14}(OH)(OCH_3)(O)(NCH_3) \longrightarrow C_{16}H_{14}(OH)(OCH_3)(O) \cdot N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\J\end{matrix}$$

$$\longrightarrow C_{16}H_{14}(OH)(OCH_3)(O)N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\OH\end{matrix} \longrightarrow \underset{\alpha\text{-metüülmorfimetiin}}{C_{16}H_{13}(OH)(OCH_3)(O)N}\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

Kui metüülmorfimetiini soojendada soolhappega, lõhmub ta kaheks ühendiks:

$$C_{16}H_{13}(OH)(OCH_3)(O)N(CH_3)_2 \xrightarrow{HCl} C_4H_{11}ON + C_{14}H_8(OH)(OCH_3);$$

esimene neist aineist osutus dimetüülamiinetanooliks ja teine metüülmorfooliks e. 3-metoksü-4-hüdroksüfenantreeniks.

Lõhmava metüülimise abil saadud andmeil oletas Knorr (1889), et eetri funktsiooniga hapnikuaatom ja lämmastik moodustavad kuusislülilise ringi.

Kui toimetada metüülmorfimetiini lõhmavat metüülimist, kulgeb reaktsioon ebanormaalselt: erituvad etüleen ja trimetüülamiin; lõhmumisproduktide hulgas esineb metüülmorfenool:

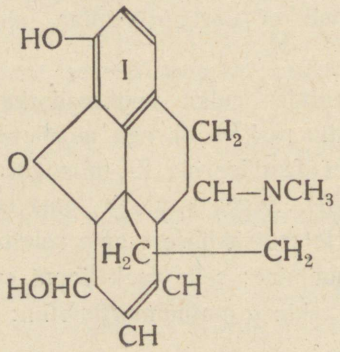
$$C_{16}H_{13}(OH)(OCH_3)(O)N(CH_3)_2 \longrightarrow C_{16}H_{13}(OH)(OCH_3)(O)N(CH_3)_3OH$$

$$\longrightarrow 2H_2O + H_2C{=}CH_2 + N(CH_3)_3 + \underset{\text{metüülmorfenool}}{C_{14}H_7(O)(OCH_3)}$$

Metüülmorfenoolis säilib morfiini ja kodeiini eetri funktsiooniga hapnikuaatom.

Eriliste raskustega seotud on lämmastikku sisaldava ahela $-CH_2-CH_2-N-CH_3-$ asendi määramine, mis kodeiini lõhmumise produktide hulgas esineb dimetüülamiinetanoolina.

Kauakestnud uurimiste põhjal oletas Robinson (1925), et lämmastikku sisaldav ahel seob fenantreentuuma 9. ja 13. süsinikuaatomi (vt. lk. 115):



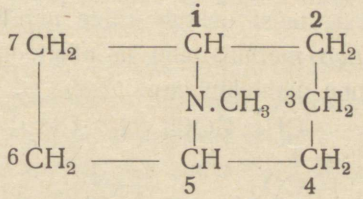
(morfiin)

Seega on morfiin osaliselt II ja III tuumas hüdreeritud fenantreeni hüdroksüderivaat. Kodeiin sisaldab I tuumas hüdroksüüli H asemel CH_3-rühma. Tebaiini valem erineb kodeiini valemist selle poolest, et ta fenantreeni II bensooltuumas sisaldab kaks kaksiksidet (Δ 6,7 ja Δ 8,14); sekundaarse alkoholrühma asemel sisaldab tebaiin tertsiaarse, mille vesinikuaatom on asendatud metüülradikaaliga.

Ravimiseks kasutatakse puhaste alkaloidide kõrval ka alkaloidide segusid: segades oopium-alkaloidide hüdrokloriide samas vahekorras, nagu nad esinevad oopiumis, saadakse tuntud ravim — p o n t a p o o n.

Tropaanderivaadid.

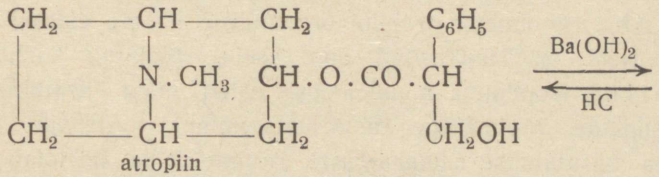
Sellesse rühma kuuluvad alkaloidid sisaldavad molekulis bitsüklilise süsteemi, mis on moodustunud pürrolidiini ja piperidiini tihkestumisel. W i l l s t ä t t e r nimetas seda tüviühendit t r o p a a n i k s; teda ei leidu looduses, aga teda on sünteetiliselt saadud:



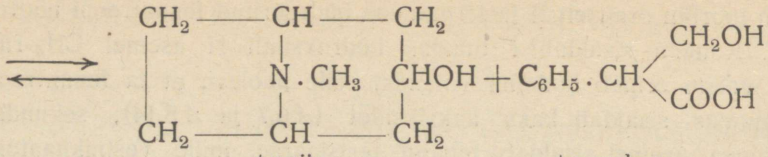
Tropaan keeb 163—165° t^0-l ja lahustub vees.

Tähtsamad tropaanderivaadid on atropiin ja kokaiin.

A t r o p i i n, $C_{17}H_{23}O_3N$, esineb mugulaliste (*Solanaceae*) sugukonda kuuluvais taimedes, nagu karumustikas e. belladonnas (*Atropa belladonna*), koerapöörirohus e. maruheinas (*Hyoscyamus niger*) jt. Atropiin kristallub värvuseta prismadena, s.-t-ga 115°. Nii alus kui ka tema soolad on optiliselt inaktiivsed. Atropiin on tugev tertsiaarne amiin. Kui teda hüdrolüüsida barüütveega, seebistub ta amiin-alkoholiks — t r o p i i n i k s, $C_8H_{15}NO$, ja mandelhappe homoloogiks — α-fenüülhüdrakrüül- e. t r o o p a h a p p e k s, $C_9H_{10}O_3$; kui tropiini esterdada troopahappega HCl-manulusel, moodustub uuesti atropiin:



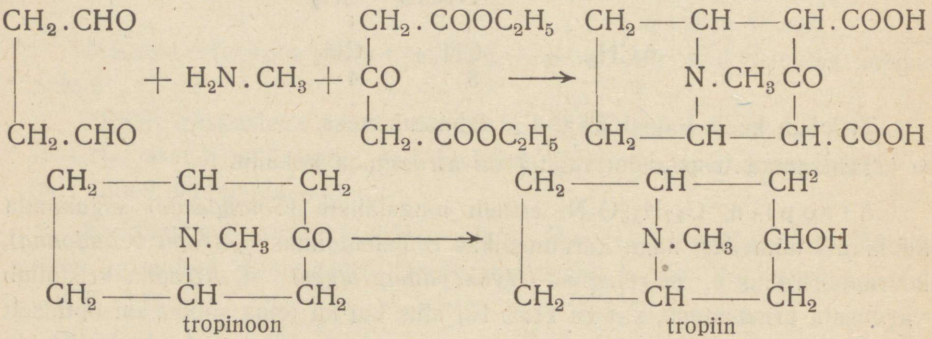
atropiin



tropiin troopahape

Troopahappe molekul sisaldab ebasümmeetrilise C-aatomi; atropiinis esineb tema ratseemiline kujund.

Tropiin (s.-t. 63°) sisaldab sekundaarse alkoholrühma. Kroomhappe toimel moondub ta esmalt ketooniks, tropinooniks, kuna tugevam hapendamine moondab ta N-metüülsuktsiin-imiidiks, mis tõestab pürrolidiintuuma olemasolu tropiini molekulis. Tropiini lõhmaval metüülimisel tekib küllastumata hape, mida võib taandada pimeliinhappeks (vt. I osa, lk. 133); seega sisaldab tropiin seitsislülilise C-aatomite hargnematu ahela. Et tropinoon moodustab salpeetrishappe toimel kaksis-isonitroosoderivaadi, peab keto-rühm kahe metüleenrühma vahel asetsema. Kõik need katselised andmed tõestavad tropiini ülaltoodud struktuurvalemit, aga selle lõplik kinnitus saadi sünteesidest; neist osutub kõige näitlikumaks R. Robinson'i süntees, mis põhineb metüülamiini ja atsetoondikarboonhappe estri tihkestamisel merivaikhappe dialdehüüdiga:



tropinoon tropiin

Olgugi et tropiini molekulis esinevad kaks asümmeetrilist C-aatomit, osutub ta sisekompensatsiooni tagajärjel inaktiivseks (vt. I osa, lk. 157), kuid moodustab siiski kaks inaktiivset stereoisomeeri, milledest üks osutub tropiiniks. Kui tropiini soojendada naatriumamülaadiga, moondub ta stereoisomeerseks pseudotropiiniks (ψ-tropiin), s.-t-ga 108°.

Landenburg nimetas tropiini orgaaniliste hapete estreid tropeiinideks. Neid on sünteesitud õige palju. Mainime siinkohal vaid homatropiini, tropiini ja mandelhappe estrit, mida kasutatakse, nagu atropiinigi, silmade ravimiseks (müdriaatikumina). Atropiin on väga mürgine; teda kasutatakse silmahaiguste ravimisel: ta laiendab silmaava

(pupilli) ja paralüüsib silmade akommodatsiooni e. seaduvust. Väikestes annustes tarvitavad daamid teda silmade ilu tõstmiseks, millest ongi taim saanud oma nimetuse b e l l a d o n n a, s. o. „kena daam".

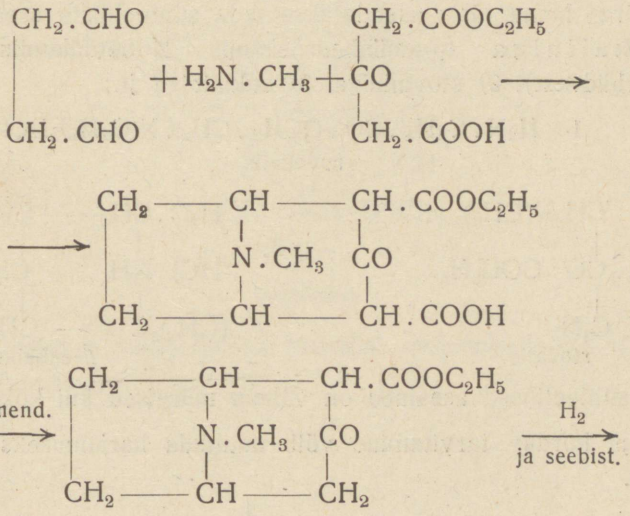
H ü o s t s ü a m i i n, mis esineb maruheinas, on atropiini stereoisomeer, nimelt tropiini ja *l*-troopahappe ester. Ta sulab 109° t°-l ja on vasemale pöörav. Kuumendamisel 110°-ni moondub ta atropiiniks; *l*-hüostsüamiin evib tugevama müdriaatilise toime kui atropiin.

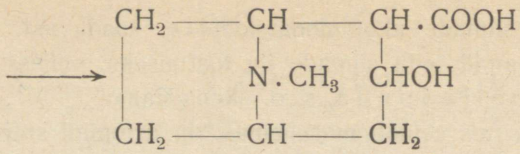
T r o o p a k o k a i i n, $C_{15}H_{19}O_2N$, esineb Jaava kokaiinipõõsa lehtedes; sulab 49° t°-l; ta osutub pseudotropiini bensoüülestriks. Ta on tugevam lokaalne anesteetikum kui kokaiin; tal puudub müdriaatiline toime.

Kokaiini, $C_{17}H_{21}O_4N$, avastas N i e m a n n (1859) kokaiinipõõsa (*Erythroxylon coca*) lehtedes. Tema ergutavat mõju tundsid juba ammu Lõuna-Ameerika indiaanlased. Ta lahustub vees raskesti, kuid tema soolad lahustuvad hästi vees. Kokaiin kristallub värvuseta prismadena, s.-t-ga 98°; ta on vasemale pöörav.

Kui kokaiini seebistada, lõhmub ta metüülalkoholiks, bensoolhappeks ja ekgoniiniks, $C_9H_{15}O_3N$, mis osutub tertsiaarseks amiiniks; peale selle sisaldab ekgoniin veel alkohoolset hüdroksüüli ja karboksüüli. Kroomhappe toimel hapendub ekgoniin tropinooniks. Ekgoniin, järelikult ka kokaiin, sisaldab tropaantuuma. Et ekgoniini hapendumisel tropinooniks eritub CO_2, asetseb karboksüül ka piperidiintuumas β-asendis (CHOH suhtes).

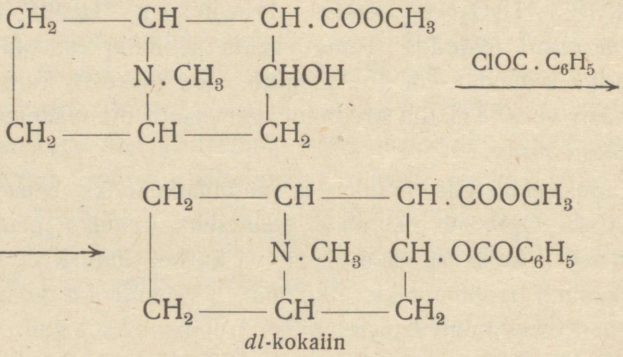
Ekgoniini võib hõlpsasti sünteesida (analoogiliselt tropiinile) merivaikhappe dialdehüüdist, metüülamiinist ja atsetoondikarboonhappe monoetüülestrist (R o b i n s o n ja S c h ö p f):





ekgoniin

Ekgoniin sisaldab 4 asümmeetrilist C-aatomit ja võib moodustada 16 optiliselt aktiivset ja 8 ratseemilist isomeeri. Willstätter'il õnnestus sünteetiliste produktide hulgast isoleerida loodusliku ratseemilise ekgoniiniga identse ühendi; ekgoniini metüül-estri bensoüleerimisel moodustub ratseemiline kokaiin:



dl-kokaiin

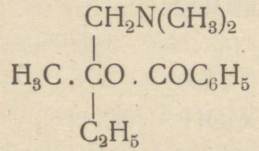
Viinhappe abil võib sünteetilist kokaiini deratsemiseerida optilisteks antipoodideks, milledest *l*-isomeer on identne loodusliku kokaiiniga.

Kokaiin on mõjuvõimas lokaalne anesteetiline vahend, kuid tema mürgisuse ja kõrge hinna tõttu asendatakse teda sünteetiliste aseainetega, nagu 1) novokaiiniga (p-amiinbensoehappe N-dietüülamiin-etanoolamiin-estri kloorhüdraat), 2) stovaiiniga, 3) eukaiiniga jt.:

1. $H_2N . C_6H_4 . CO . OCH_2 . CH_2 . N(C_2H_5)_2HCl$

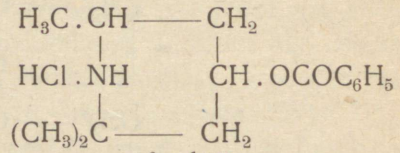
novokaiin

2.



stovaiin

3.



β-eukaiin

Need sünteetilised aseained on vähem mürgised kui kokaiin.

Kokaiini korduv tarvitamine võib muutuda harjumuseks ja põhjustab kokainismi.

Indoolrühma alkaloidid.

Sellesse rühma kuulub palju alkaloide, milledest siinkohal mainime vaid strühniini ja brutsiini. Nad sisalduvad mõlemad troopikamais levinud logaanialiste (*Loganiaceae*) sugukonda kuuluva strühniinipuu (*Strychnos nux vomica*) seemneis (*Nux vomica* = „oksepähkel").

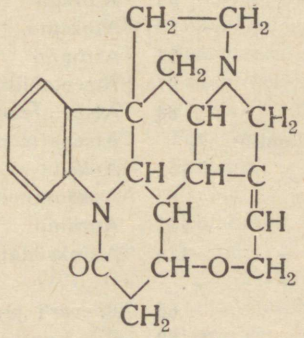
Strühniin, $C_{21}H_{22}O_2N_2$, kristallub värvuseta prismakujulistes kristallides, s.-t-ga 286°; ta lahustub raskesti vees ja eetris, paremini alkoholis ja hästi kloroformis; ta on optiliselt tugev ja vasemale pöörav.

Strühniin on tugev mürk, mis tekitab krampe ja halvab südame ja hingamisorganite tegevust. Väikestes annustes aga ergutab ta seedimist, hingamisorganeid ja südametegevust. Sunda ja Moluki saarestiku pärismaalased tarvitavad teda noolemürgina (kuraare); meil kasutatakse teda rebasekakkudes.

Brutsiin, $C_{23}H_{26}O_4N_2$, osutub strühniini dimetoksüderivaadiks; kristallub 4 veemolekuliga, veevabana sulab ta 178° t°-l. Ta pole nii mürgine kui strühniin.

Strühniini ja brutsiini struktuurvalemid ei ole veel lõplikult selgitatud. Kui strühniini ja brutsiini Zn-tolmuga destilleerida, moodustuvad indool ja metüülindool. Strühniini leelissulatisest on isoleeritud indool ja kinoliin.

Senini kogutud katseliste andmete põhjal esitasid Perkin ja Robinson 1932. a. järgmise strühniinimolekulivalemi:



(strühniin)

Seega oletatakse strühniini ja brutsiini molekulis kinoliini ja karbazooli hüdreeritud tuumi.

Aineregister.

Absorptsioon 162
Adamsiit 178
Adeniin 185
Adermiin vt. vitamiin B_6
Adrenaliin 120
Akridiin 159
Akridiinhape 161
Akridiinkollane 161
Akridoon 161
Akrihhiin 162
Alisariin 114
Alitsüklilised ühendid 6
Alkaloidid 185
Alkiin 153
Allantoiin 181
Alloksaan 180
Alloksantiin 180
Amariin 64
Ambre-muskus 59
Amiin-azovärvained 97
Amiin-azobensool 97
„ -fenool 88
„ -naftaliin vt. naftüülamiin
„ -püridiin 152
Amügdaliin 63
Androsteroon 121
Anellimine 116
Aneuriin vt. vitamiin B_1
Aniisaldehüüd 66
Aniliin 79, 89
Anisool 57
Antiikpurpur 174
Antipüriin 137
Antotsüanidiinid 148
Antrahüdrokinoon 113
Antrakinoon 112
Antraniilhape 79, 86
Antranool 113
Antratseen 111
Antratseenvärvid 114
Antroon 113
Arbutiin 60
Aromaatsed ühendid 5
Arsaniilhape 99
Arseenimine 99
Arseenühendid 99
Arüülradikaal 6
Aseptool 57
Aspiriin 81
Aziinid 174
Azobensool 88
Azoksübensool 88
Azooniumsoolad 177
Azovärvid 165
Atofaan 158
Atoksüül 99
Atropiin 195
Atseetaniliid 90, 91
Atseetofenoon 69
Atsenafteen 110
Auksiin 123
Auksokroomid 163
Auriinid 166, 169
Autoksüdatsioon 64

Baeyer'i pingeteooria 10
Barbituurhape 175
Batokroomsed rühmad 163
Beckmann'i ümberasetus 68
Bensaalkloriid 51
Bensaldehüüd 52, 63
Benshüdrool 69
Bensidiin 89
Bensidiinne konversioon 88

Bensiil 65
Bensoehape 52, 75
Bensofenoon 69
Bensoiin 65
Bensoiinne kondensatsioon 65
Bensokinoon 70
Bensool 16, 39
Bensoolsulfohape 41
Bensotrikloriid 51
Bensoüülbensoehape 112
Bensoüülkloriid 75
Bensüülamiin 87
Bilirubiin 141
Bindschedler'i roheline 179
Bisaboleen 32
Borneool 28
Bornüülkloriid vt. pineenhüdrokloriid
Broomatseetofenoon 69
Broombensool 40, 52
Brutsiin 199

Cannizzaro reaktsioon 127
Ciba-puna 174
Claisen'i estrikondensatsioon 7, 65
Crum Brown'i lause 49

Damboos 18
Dekahüdrokinoliin 157
Dekaliin 107
Dekaloolid 108
Depsiidid 83
Diaziinid 174
Diazoamiinbensool 97
Diazooniumsoolad 95
Diazotisatsioon 91, 94
Diazo-ühendid 95, 96
Dibensüül vt. difenüületaan
Dibroombensool 40
Difeenhape 101, 116
Difenüül 100
Difenüülamiin 92
„ -arsiinkloriid 100
„ -etaan 101
„ -etüleen 104
„ -metaan 101
„ -nitroosamiin 92
Digitoksigeniin 122
Digitoniin 118
Dihüdroakridiin 161
„ -antratseen 111
„ -bensool vt. tsükloheksadieen
„ -naftaliin 107
Dikloorbensool 52
Dimetüül-amiin-azobensool 97
„ -aniliin 93
Dinitrobensool 41
Dipenteen 23
Dipikrüülamiin vt. heksanitrodifenüülamiin
Dippel'i õli 151

Ekgoniin 198
Eosiin 171
Ergosterool 37, 118
Erütrosiin 171
Etioporfüriin 141
Etüülbensool 50
„ -püridiin 151
„ -püridoon 152
Eugenool 67
Eukaiin 198
Eukalüptool vt. tsineool
Euksantiinhape 150
Euksantoon 150
Eurodiin 178

Farnesool 30
Fellandreen 23
Fenantreen 115
Fenantreen-karboonhape 116
„ -kinoon 116
Fenarsaziin 178
Fenaziin 177
Fenetool 57
Fenhoon 30
Fenool 54
„ -ftaleiin 170
„ -sulfohape 57
Fentiaziin 78
Fenüleendiamiin 89
Fenüleensinine 27
Fenüülalaniin 81
„ -allüülalkohol 62
„ -atsetaat 57
„ -atsetüleen 54
„ -bensoaat 57

Fenüületüleen 54
„ -etüülalkohol 62
„ -glütsiinkarboonhape 79
„ -hüdraziin 96
„ -hüdroksüülamiin 87
„ -metüülkarbinool 62
„ -propioolhape 54
„ -äädikhape 76
Fittig'i reaktsioon 50, 111
Flavanool 147
Flavanoon 147
Flaviilium 148
Flaviin 148
Flavoon 145
Floroglutsinool 61
Fluoreen 101
Fluorenoon 102
Fluorestseiin 170
Friedel-Crafts'i reaktsioon 50, 101, 102, 111
Friedländer'i süntees 156
Ftaalanhüdriid 77
Ftaalhapped 77
Ftaalimiid 78
Ftaleiinid 169
Fuksiin 167
Fuksoon 166
Furaan 125
Furfurool 127
Furoiin 127
Füllopürrool 140
Fütoksantiinid 35
Fütool 142
Fütosteroolid 117

Gabriel'i meetod 78
Galloüülgallushape 83
Gallushape 61, 82
Gattermann'i meetod 66
„ reaktsioon 96
Glüoksaliin vt. imiidazool 60
Guajakool 60
Guaniin 183

Hale-Britton'i menetlus 89
Halokroomia 103
Heksa-broombensool 40
„ -diinid 42
Heksa-fenüületaan 103
„ -hüdrobensool vt. tsükloheksaan
„ -hüdrotsümool vt. mentaan
„ -kloorbensool 52
„ -nitrodifenüülamiin 92
Heliantiin 98
Heliotropiin vt. piperonaal
Hematiin 140
Hematiinhape 140
Hematoporfüriin 141
Hemiin 141
Hemiterpeenid 20
Hemopürrool 140
Hipuurhape 75
Histadiin 138
Histamiin 138
Hofmann'i reaktsioon 78
„ ümberasetus 93
Homolka alus 166
Homotropiin 196
Homotsüklilised ühendid 5
Hormoonid 119
Hüdrazobensool 88
Hüdro-bensamiid 64
„ -kinoon 60
Hüdroksü-azobensool 97
„ -fenüülalaniin vt. türosiin
Hügriinhape 133
Hüostsüamiin 197
Hüpnoon vt. atseetofenoon
Hüpsokroomsed rühmad 163

Imiidazool 138
Indamiin 71
Indantreen 114
Indigo 80
Indigokarmiin 172
Indofeniinreaktsioon 129
Indofenool 71
Indoksüül 80, 15
„ -hape 80
Indool 133
Induliin 178
Inkrement 11
Inosiinhape 185
Inosiit 17
Isatiin 135
Iso-eugenool 67

Iso-kamperhape 15
„ -kinoliin 155, 158
„ -nikotiinhape 153
„ -stilbeen 105

Jodaal 131
Joodbensool 52

Kadineen 32
Kafeiin 183
Kahjavärvid 114, 165
Kaltsiferool vt. vitamiin D_2
Kamfaan 27
Kamfaanhape 29
Kamfeen 28
Kamforoonhape 29
Kamper, sünteetiline 28
Kamperhape 15, 29
Kampol 27
Kamprid 20, 29
Kaneel-aldehüüd 65
„ -hape 65, 77
Kantaridiin 18
Karaan 27
Karbazool 136
Karbeeniumsool 164
Karboolhape vt. fenool
Karbooniumsool 102
Karbotsüklilised ühendid 5
Karbostüriil 157
Kardiazool 139
Karmiin vt. košenill
Karmiinhape 115
Karoteen 34
Karotinoidid 33
Karvakrool 26
Karvestreen 24
Karvoon 26
Katehhiin 84
Katehhool vt. pürokatehhiin
Katoniinid 69
Kelidoonhape 144
Kiinahape 18
Kinaldiin 158
Kinhüdroon 71
Kiniin 192
Kiniinhape 158
Kinoliin 155
Kinoliinhape 153, 156
Kinoon 60
„ -diamiin 71
„ -monimiin 71
Kinuklidiin 155
Kirjatint 83
Kivisöetõrv 38
Klooratseetofenoon 69
Kloorbensool 52
„ -kinoliin 134
„ -püridiin 131
„ -toluool 51
Klorofüll 142
Klorofülliin 142
Kodeiin 192
Kokaiin 197
Kolesterool 117
Kollidiinid 153
Komaanhape 144
Kongo punane 99
Koniin 188
Koolhape 119
Koordinatiivselt küllastumata aatomid 164
Koprosterool 118
Koramiin 158
Košenill 115
„ -sarlak 115
Kresiliit vt. nitrokresool
Kresoolid 58
Kristall-violett 168
Kromofoorid 163
Kromoon 145
Krüptopürrool 140
Krüseen 128
Krüsiin 147
Krüsoidiin 98
Ksantiin 183
Ksantoon 145
Ksülidiin 94
Ksüloolid 53
Kumaarhape 82
Kumaliin 143
Kumariin 82, 128
„ -hape 82
Kumaroon 128
Kurkumiin 69
Kusihape 180

Kvertsetiin 148
Kvertsiit 17
Künureenhape 135
Küüpvärvid vt. kahjavärvid

Lakid 114
Lakmus-värvained 61
Laktoflaviin vt. vitamiin B_2
Lekaroonhape 83
Lepidiin 158
Leuko-alus 164
Limoneen 23
Linalool 31
Luminaal 176
Luteoliin 147
Lutidiinid 153
Lõhmav metüülimine 187
Lükopeen 33
Lüsool 59

Malahhiitroheline 167
Mandelhape 81
Medinaal 176
Mekoonhape 145
Melliithape 85
Mentaan 21
Mentadieen 21
Menteen 22
Mentool 22, 24
Mentoon 24
Mesikivi 85
Metallketüülid 69
Metüleensinine 179
Metüül-aniliin 93
„ -kolantreen 122
„ -morfool 194
„ oranž vt. heliantiin
„ -salitsülaat 81
Michler'i ketoon 69
Mirbaniõli 41
Morfiin 192
Moriin 148
Moveiin 178
Mureksiid 181
„ -reaktsioon 181
Muskoon 9
Mõrumandliõli vt. bensaldehüüd
Mürtseen 21

Naftaalhape 110
Naftaliin 105
„ -sulfohape 108
Naftazariin 110
Nafteenhapped 14
Naftioonhape 109
Naftokinoon 109, 110
Naftoolid 106
Naftüülamiin 105, 109
Neosalvarsaan 100
Neradool 85
Nerolidool 30
Neroliin 109
Nikotiin 189
Nikotiinhape 153
Nioobe õli 76
Nitraniliin 89
Nitro-atseetaniliid 90
„ -bensaldehüüd 65
„ -bensool 41
„ -fenool 56, 58
„ -ftaalhape 105
„ -naftaliin 105
„ -püridiin 152
Nitron 139
Nitroosamiin 95
Nitroosobensool 88
„ -dimetüülaniliin 93
„ -fenool 70, 94
Novokaiin 198
Nukleiinhapped 185

Obepiin vt. aniisaldehüüd
Oksiin 157
Oksü-azovärvained 97
„ -hüdrokinoon 61
„ -ketoonid 69
„ -metüülfurfurool 127
„ -proliin 133
„ -püridiin 144, 150
Orseiin 61
Orselliinhape 83
Orsinaal vt. ortsiin
Ortsiin 60
Otsimeen 21

Palsam 27
Papaveriin 193
Parabaanhape 181

Parafuksiin 168
Parkained 83
Pentafenüületaan 103
Perkin'i reaktsioon 65
Perüleen 111
Pikoliinhape 153
Pikoliinid 153
Pikriinhape vt. trinitrofenool
Pimeliinhape 81
Pinaan 27
Pineen 27
Pineen-hüdrokloriid 28
Pinoolhüdraat 27
Piperaziin 176
Piperidiin 154
Piperiin 189
Piperonaal 66
Piperonüülhape 82
Piuri 150
Plasmotsiid 158
Polüeenid 33
Polüstüroolid 54
Polüterpeenid 20
Pontapoon 195
Pregnandiool 121
Proliin 132
Protokatehhuhape 82
Provitamiin 34
Pseudotropiin 196
Pulegoon 26
Puriin 183
Purpuriin 114
Püraan 143
Püramidoon 138
Pürazidiin 174
Püraziin 176
Pürazolidiin 137
Pürazoliin 137
Pürazool 137
Püridiin 143, 150
Püridiiniumsoolad 151
Püridoon 151
Pürimidiin 174
Pürogallool 61, 86
„ -katehhiin 60, 86
„ -ksooniumsoolad 145
„ -limahape 126
Püroonid 143
Pürrolidiin 132
Pürroliin 132
Pürrool 130

Raman-Mandelstam-Landsberg'i efekt 46
Reimer-Tiemann'i meetod 66
Resonants 46
Resortsiin 60
Ringi avardumine 131
Rivanool 161
Rodamiin 171
Rosaniliin 166
Rosoolhape 169
Ruberütriinhape 114

Safraniin 63
Safrool 67
Sahhariin 79
Saligeniin vt. salitsüülalkohol
Salitsiin 63
Salitsüülaldehüüd 66
„ -alkohol 63
„ -hape 80
Salool 81
Salvarsaan 99
Sandmeyer'i reaktsioon 96, 108
Saponiinid 118
Sapphapped 119
Sarkiin 183
Sarveõli vt. *Dippel*'i õli
Schotten-Baumann'i meetod 76
Selivanov'i reaktsioon 127
Semidiinne vahetumine 89
Seskviterpeenid 20
Skatool 135
Skraup'i süntees 156
Skvaleen 32
Sobrerool vt. pinoolhüdraat
Spinatseen 32
Steriinid vt. steroolid
Steroolid 117
Stilbeen 105
Stovaiin 198
Streptotsiid 73
Strofantidiin 122
Strühniin 199
Stürool vt. fenüületüleen

Stüroon vt. fenüülallüülalkohol
Substantiivsed värvained 165
Sulfaniilhape 91
Sulfidiin 154
Sulfohapped 72
Sulfonatsioon 41
Superpositsioon vt. resonants
Sülvestreen 24

Zoosteroolid 117

Tanniinid 83
Tebaiin 192
Teobromiin 183
Teofülliin 183
Terpeenid 20
Terpiin 25
„ -hüdraat 25
Terpineen 23
Terpineool 26
Testosteroon 121
Tetrahüdrobensool vt. tsüklohekseen
„ -isokinoliin 159
„ -kinoliin 157
„ -salitsüülhape 87
Tetraliin 107
Tetrametüleen vt. tsüklobutaan
Tetrazoolid 139
Tetrüül 94
Tiodifenüülamiin 92
„ -feen 128
„ -fenool 73
„ -indigo 173
„ -kseenid 129
„ -nafteen 129
„ -püraan 143
„ -toleenid 129
Tolaan 105
Toluhapped 54, 76
Toluidiin 91
Triazoolid 139
Tribroomaniliin 90
„ -broomfenool 57
„ -fenüülkarbinool 102
„ -fenüülmetaan 102
„ -fenüülmetaanvärvid 166
„ -fenüülmetüül 103
„ -kloorpuriin 182
Trimetüülbensool 54
„ -metüül-merivaikhape 29
„ -nitrofenool 56
„ -nitrokresool 59
„ -nitrotoluool 53
Trimetüleen vt. tsüklopropaan
Troopahape 196
„ -kokaiin 197
Tropaan 195
Tropiin 195
Tropinoon 196
Trotüül vt. trinitrotoluool
Trüpaflaviin 161
Trüptofaan 135
Tsibetoon 9
Tsigeroon 70
Tsineool 25
Tsinhomeroonhape 153, 159
Tsinhoniin 192
„ -hape 158
Tsinnamaldehüüd vt. kaneelaldehüüd
Tsüaandifenüülarsiin 100
Tsüaniin-värvained 158
Tsüklaanid 6
Tsüklobutaan 6
„ -butanool 19
„ -heksaan 7, 16
„ -heksadieen 16
„ -heksanoonkarboonhape 81
„ -hekseen 16
„ -heksüülbromiid 16
„ -heptaan 13
„ -olefiinid 6
„ -parafiinid 6
„ -pentaan 6
„ -pentaankarboonhape 13
„ -pentadieen 12
„ -pentanool 8
„ -pentanoon 8
„ -penteen 7
„ -propaan 7
„ -propüülkarbinool 11
Tsümool 54
Tsütosiin 175
Tsoolmuugrahape 15
Täiendvärv 162
Tärpentiin 27
Tümiin 175

Tümoól 24, 59
Türoksiin 82, 120
Türosiin 81

Uratsiil 175

Vabad radikaalid 103
Wagner-Meerwein'i ümberasetus 28
Vaigud 27
Vaikmahl 27
Vaikõlid 27
Vanilliin 66
Vanilliinhape 82
Veronaal 176
Vitamiin A 34
„ B_1 36
„ B_2 36
„ B_6 86, 153
„ D_2 36, 118
„ E 35
Värvained 162

Östroon 121

Sisukord.

Lk.

A. Alitsüklilised ühendid 5

I. **Polümetüleenid ja nende derivaadid** 5

Tsükloheksaan ja tema derivaadid 15

II. **Terpeenid ja kamprid** 20

Monotsüklilised terpeenid ja nende derivaadid 21

Tsükloheksaanirea alkoholid ja ketoonid 24

Bitsüklilised terpeenid ja kamprid 26

Seskvi- ja polüterpeenid 30

III. **Karotinoidid ja vitamiinid** 33

B. Bensoolirea ühendid 38

IV. **Bensool ja tema homoloogid** 38

Bensooli iseloomustavamaid reaktsioone 39

Bensoolimolekuli ehitus 42

Bensooli asendusproduktide isomerism 47

Bensooli homoloogid 50

V. **Bensooli tähtsamaid hapnikderivaate** 55

Fenoolid 55

Di- ja trifenoolid 59

Aromaatsed alkoholid 62

Aromaatsed aldehüüdid 63

Aromaatsed ketoonid ja kinoonid 67

Aromaatsed happed 75

Parkained 83

VI. **Aromaatsed lämmastikuühendid** 85

Aromaatsed amiinid 87

VII. **Diazooniumühendid ja nende reaktsioonid** 94

Arseenühendid 99

VIII. **Polütsüklilised bensooliderivaadid** 100

IX. **Tihkestunud bensooltuumadega süsivesinikud** 105

X. **Steroolid, sapphapped ja hormoonid** 117

C. Heterotsüklilised ühendid 124

XI. **Viisisliikmelised ringid** 124

Pürroolirühm 130

XII. **Indoolirühm** 133

XIII. **Viisislülilised heterotsüklid kahe ja enama heteroaatomiga** 136
XIV. **Kuusislülilised heterotsüklid ühe heteroaatomiga** 143
Püridiin ja tema derivaadid 150
XV. **Kinoliini- ja isokinoliini-rühm** 155
Akridiinirühm 159
XVI. **Värvained ja värvimine** 162
Trifenüülmetaani-rühma värvained 166
XVII. **Kuusislülilised polüheterotsüklid ja nende tihkestumisproduktid** . . 174
Fenaziin ja tema derivaadid 177
XVIII. **Puriini derivaadid** 180
XIX. **Alkaloidid** 185
Püridiinrühma alkaloidid 188
Kinoliinderivaadid: kiina-alkaloidid 191
Isokinoliin ja fenantreentuuma sisaldavad alkaloidid 192
Tropaanderivaadid 195
Indoolrühma alkaloidid 199
Aineregister 200

Trükivigu.

	On trükitud:	Peab olema:
Lk. 23, 7. r. ülalt	$C_{10}H_{18}(OH)_4$	$C_{10}H_{16}(OH)_4$
„ 103, 8. r. „	$C_6H_5MgBr + Cl \cdot C(C_6H_5)$	$C_6H_5MgBr + Cl \cdot C(C_6H_5)_3$
„ „ 13. r. „	difenüületaani.	difenüületaani

1. trükk.

Vastutav toimetaja
J. V. Veski.

Tehniline toimetaja
V. Jäger.

Ladumisele antud 28. II 47.
Trükkimisele antud 13. IX 1947.
Paberi kaust 67×95. 1/16. Trükipoognaid 13¼. Autoripoognaid 10,7. Arvestuspoognaid 10,83.
MB-05911. Laotihedus trpg. 47 300.
Tiraaž 3 200. Trükikoja tellimus nr. 416.
Trükikoda „Hans Heidemann“,
Tartu, Vallikraavi t. 4.

Hind rbl. 15.—

П. Когерман, Органическая химия II.
На эстонском языке.
Эгосиздат „Научная Литература“, Тарту.

1.50

Rbl. 15.—

A-15854

2/98010

TÜ RAAMATUKOGU

1 0300 00496166 2