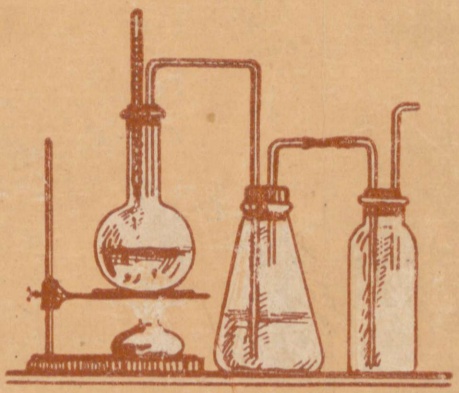
*P. Kogerman*

# ORGAANILINE KEEMIA

L.T.

## I



EESTI RIIKLIK KIRJASTUS

A-40515

PAUL KOGERMAN
TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI PROFESSOR
ENSV TEADUSTE AKADEEMIA TEGEVLIIGE

# ORGAANILINE KEEMIA

# I

TEINE, TÄIENDATUD TRÜKK

Tartu Ülikooli
RAAMATUKOGU

EESTI RIIKLIK KIRJASTUS
TALLINN 1950 TARTU

# I

# ORGANIZACJE KLERU

## Teise trüki eessõna.

Orgaanilise keemia hoogne arenemine viimase aastakümne kestel, eriti Nõukogude Liidus, ja bioloogiliselt tähtsate ühendite, nagu penitsilliini, streptomütsiini, taimehormoonide jt. avastamine ja nende struktuuri ning sünteesi selgitamine on kajastunud ka NSV Liidu Kõrgema Hariduse Ministeeriumi uutes orgaanilise keemia õppekavades, mis kehtestati ülikoolide osas 1947. a. ja kõrgemate tehniliste õppeasutiste osas 1949. a. „Orgaanilise keemia" õpiku teine trükk ongi kohandatud uutele õppekavadele. Et ka vene keeles puudub uutele õppekavadele täies ulatuses vastav õpik, tuli autoril mõned peatükid, näit. valkude keemia ja metallorgaaniliste ühendite alal, koostada algupäraste teaduslike tööde põhjal.

Õpiku üldmetoodiline käsitlus ja plaan on endine ja sellesse on põimitud parandused ja täiendused.

Teoreetilisi küsimusi on käsitletud vaid niivõrd, kui seda võimaldab õpiku üldkava, kusjuures teooriaid on hinnatud dialektilis-materialistlikult seisukohalt.

Tunduvalt on laiendatud vene ja nõukogude teadlaste poolt avastatud reaktsioonide ja sünteeside loetelu, mis osutuvad väärikaks panuseks orgaanilise keemia arenemisele. Samuti on rohkem tähelepanu osutatud orgaanilise keemia reaktsioonide ja sünteeside juurutamisele tööstuses.

Mõned tabelid on välja jäetud või asendatud uutega.

Tallinn, november 1949. Autor.

## Sissejuhatus.

1. Orgaanilise keemia alasse kuulusid tema arenemise algul ainult need ained, mis leiduvad „elusates" organismides — taimedes ja loomades. Kuni XIX sajandi esimeste aastakümneteni arvati, et kindel vahe on ainete vahel, mida saadakse elusatest organismidest või mis on valmistatud nende produktidest, ja eluta ehk mineraalsete ainete vahel. Kõik katsed, valmistada organismis leiduvaid aineid laboratoorsel teel, andsid tol ajal negatiivsed resultaadid; näis, nagu ei alluks eluga seotud ained üldistele keemiaseadustele, ja seesuguste ainete tekitajaks peeti salapärast elujõudu (*vis vitalis*). Seepärast jagas Bergman 1780. a. kõik ühendid kahte ossa: orgaanilisteks ja anorgaanilisteks (mineraalseteks).

Varsti peale seda näitas Lavoisier katsete varal, et kõik orgaanilised ühendid sisaldavad süsinikku. Berzelius tõestas 1814. a., et kordsete suhete seadus on kehtiv ka orgaaniliste ühendite kohta. Kui aastal 1828 Wöhler il õnnestus ammooniumtsüanaati soojuse toimel kusiaineks ehk karbamiidiks muuta ja Kolbe 1843. a. sünteetiliselt äädikhappe valmistas, olid õpetlased sunnitud oma vaateid orgaaniliste ainete tekkimise kohta muutma; möödunud sajandi keskel kadus usk „elujõusse" ja ühes sellega ka oluline vahe orgaaniliste ja anorgaaniliste ühendite vahel.

Orgaanilise keemia esimesed arenemisastmed on tihedalt seotud analüüsiga; 1854. aastaga aga, mil Berthelot valmistas laboratooriumis terve rea orgaanilisi ühendeid (ms. piirituse, sipelghappe, rasvasid jm.), algab orgaanilise sünteesi võidukäik. Meie ajal võime suuremat osa lihtsaid orgaanilisi ühendeid kunstlikult valmistada ja isegi enam on sünteetiliselt saavutatud, sest praegu tuntakse üle 400 000 ühendi, mida looduses pole leitud, vaid mis ainult laboratooriumides on valmistatud.

2. Olgugi et orgaaniline keemia on alles noor teadus, ulatuvad tema juured ometi halli minevikku ning tema eelajalugu on niisama vana kui muilgi loodusteadustel. Esimene ja ainuke hape, mida vanal ajal tunti, oli äädikhape, mida saadi veini hapendamisel. Äädika „põletav" ja lahustav omadus oli juba ammu tuntud; nii jutustab Plinius kallihinna-

lisest kuninganna Kleopatra joogist, mida valmistati pärlide lahustamisel äädikas. Äädikast on tuletatud ka happe nimi (*acetum* — äädikas; *acidus* — hapu). Alkeemikud leidsid meetodi, mille abil veiniäädikast võis kangemat äädikhapet valmistada, nimelt destilleerimise abil. Seda protsessi kirjeldab Geber. Vanad roomlased tundsid äädikhappe vase- ja plii- (seatina-) soolasid. Plinius kirjeldab ka tärpentini valmistamist vaigust. Egiptlased oskasid juba õlut pruulida, kuna piirituse ajamine kuulub hilisemasse ajajärku. Arvatavasti tekkis viina põletamine XI sajandil Itaalias.

Aastatuhandete vältel on tarvitatud orgaanilisi värvaineid: fööniiklaste purpur ning indigosinine olid vanas kultuurmaailmas kuulsad. Kui loetletud ainetele veel rasvad, õlid, vaigud, suhkrud, tärklise, vaha ja mõned muud igapäevases elus tarvitatavad ained juurde lisame, saame täieliku nimestiku orgaanilistest ainetest, mida tunti XVI sajandini. XVIII sajandil tunti juba suurt hulka keemilisi ühendeid, millede arv sellest ajast peale ühes analüütiliste meetodite täiendamisega kiiresti kasvas. Ühendite rohkus põhjustas klassifikatsiooni vajaduse.

3. XIX sajandi lõpuks olid välja töötatud meetodid paljude looduslike ühendite analüüsimiseks ja ka sünteesimiseks. Eriti suuri edusamme saavutati aromaatsete ühendite, nagu indigosinise ja teiste värvainete sünteesi alal. Kesk-Euroopa riikides arenes keemiatööstus tähtsaks teguriks rahvamajanduses. Rööbiti sünteesi edusammudega saavutati häid tulemusi ka orgaaniliste ühendite struktuuri selgitamise alal; pandi alus uuele distsipliinile — stereokeemiale (Le Bel ja van't Hoff, 1874).

XX sajandil jätkus orgaanilise keemia edukäik: selgus suhkrute, alkaloidide, valkude ja teiste tähtsate looduslike ühendite molekuli ehitus. Laboratoorsete uurimiste tulemused rakendati keemiatööstuses ja tekkis rida uusi tööstusalasid, nagu kunstkautšuki, kunstsiidi, sünteetiliste lõhnaainete ja ravimite tööstus. Suurt hoogu sai alifaatsete ühendite, näit. maaõli saaduste ümbertöötamine. Orgaanilme keemia on ka naaber-loodusteaduste, eriti füsioloogia ala viljelnud. Mainime siinkohal vaid füsioloogiliselt tähtsate vitamiinide ja hormoonide isoleerimist, nende struktuuri selgitamist ja paljudel puhkudel ka sünteesimist.

4. Nõukogude Liidu keemikud, vanema põlve kuulsate vene õpetlaste väärikad järglased, on viljelnud orgaanilise keemia ala paljude põhiliste uurimistega.

Erilist mainimist väärivad süsivesinike reaktsioonide ja struktuuri uurimised: Butlerovi klassikalised uurimised (1861—73) olefiinide hüdratatsiooni ja isomerisatsiooni alal kasutati hiljem ära sünteetiliste mootori-kütteainete valmistamiseks. Lebedevi dieenide polümerisatsiooni uurimiste (1910—13) tulemuseks on kunstkummi laiaulatuslik toot-

mine NSV Liidus. Zelinski, Favorski ja Arbuzovi uurimistööd orgaaniliste ühendite hüdreerimise, polümetüleenide reaktsioonide ja metallorgaaniliste ühendite, samuti Markovnikovi, Nametkini jt. tööd nafta koostise alal omavad väärika koha maailma vastavaalases kirjanduses.

Aniliinvärvide tootmise põhiliseks reaktsiooniks on Zinini poolt 1842. a. avastatud nitrobensooli taandamine aniliiniks. Värvainete struktuuri selgitamise alal väärivad mainimist Porai-Košitsi tööd.

Lõpuks Zelinski ja Gavrilovi tööd valkude struktuuri uurimise ja Orehhovi tööd alkaloidide alal on vaid üksikud tähtsamad lülid nende uurimiste sarjas, milledega tänapäeva nõukogude keemikud orgaanilise keemia alal on viljelnud nõukogude ja maailma teadust.

5. Orgaanilise keemia mõiste. Kõigis orgaanilistes ühendites leidub süsinikku, millega seltsivad harilikult veel vesinik, hapnik ja lämmastik; seepärast nimetame praegusel ajal orgaanilist keemiat süsinikuühendite keemiaks; kõik süsinikku sisaldavad ühendid on antud definitsiooni põhjal orgaanilised ühendid. Sellele vaatamata, et puudub oluline vahe orgaaniliste ja anorgaaniliste ühendite vahel, käsitletakse neid ühendeid ometi eraldi, peaasjalikult järgnevail põhjustel: esiteks on termin „orgaaniline keemia" teaduses juba kodanikuõigused omandanud, teiseks saadakse tegelikult suurem osa orgaanilisi aineid ikkagi taimedest ja loomadest; kolmandaks on süsinikuühenditele omased mõned iseärasused (näit. on nad vähem püsivad soojuse käes, muutuvad kergemini reaktiivide toimel jne.) ja neljandaks on nende arv hiigelsuur, mis teeb orgaaniliste ühendite käsitlemise üldise keemia kursuses ebapraktiliseks.

Peale taime- ja loomariigi saaduste osutuvad tähtsamaks orgaaniliste ühendite toorainete baasiks maaõli, kivi- ja pruunsüsi, põlevkivi ja muud organogeensed mineraalid. Neid käsitleme lähemalt vastavates peatükkides.

Orgaanilise keemia ajaloolise arenemisega, tema teoreetiliste alustega ja üksikute aladega täiendavalt tutvumiseks soovitame järgmist kirjandust:


1. Арбузов А. Е., Краткий очерк развития органической химии в России, 1948.
2. Гьельт Э., История органической химии с древнейших времен до настоящего времени, 1937.
3. Зелинский Н. Д. и Азарина М. М., Великий русский химик А. М. Бутлеров, 1949.
4. Хюккель В., Теоретические основы органической химии, т. I—II, 1935—1936.
5. Киприанов А. И., Электронная теория в органической химии, 1947.

6. Челинцев Г. В., Очерки по теории органической химии, 1949.
7. Чилибабин А. Е., Основные начала органической химии, 1932.
8. Физер Л. и Физер М., Органическая химия, 1949.
9. Физер Л., Химия производных фенантрена, 1941.
10. Габель Ю. О., Гетероциклические соединения, 1941.
11. Коршак В. В. и Рафиков С. Р., Синтезы и исследование высокомолекулярных соединений, 1949.
12. Наметкин С. С., Химия нефти, 1939.
13. Петров А. Д., Синтезы и изомерные превращения алифатических углеводородов, 1947.
14. Платэ А. Ф., Каталитическая ароматизация парафиновых углеводородов, 1948.
15. Вицингер Р. К., Органические красители, 1936.

Esimene osa.

# Alifaatsed ühendid.

I peatükk.

## Orgaaniliste ainete puhastamine ja nende analüüs.

**Viinapiiritus; destillatsioon.** Praktiline alus, millele toetub orgaaniline keemia, on homogeensete ehk puhtate ühendite valmistamine ning eraldamine ja nende füüsikaliste ning keemiliste omaduste määramine. Tarvitusel olevaist puhastamis- ja eraldamismeetodeist on tähtsamad destillatsioon, kristallisatsioon ja ekstraheerimine. Piirituse valmistamine aitab destillatsiooniprotsessi selgitada.

Magusaid vedelikke, nagu viinamarjamahla, ei saa harilikes oludes ilma eriliste ettevaatusabinõudeta alal hoida, ilma et nad ei muutuks; neis tekib peagi keemiline protsess, mida me tunneme käärimise ehk fermentatsiooni nime all. Vedelik kaotab oma magusa maigu, mõjub sissevõtmisel joovastavalt ja protsessi vältel eraldub vedelikust süsihappegaasi. Kui seesugust käärinud vedelikku lahtises nõus keeta, kaotab ta oma uued omadused; kui aga nõust tõusvaid aurusid jahutada, siis tihenevad ehk kondenseeruvad nad uuesti vedelikuks, mis sisaldab käärinud vedeliku aktiivse osa palju kontsentreeritumal kujul. Seda kondenseerunud vedelikku, mida võib põlema süüdata ja mis on veest kergem, kutsutakse viinaks. Viina aktiivne osa on alkohol ja viin ise on vaid veega lahjendatud piiritus ehk alkohol. Alkoholi valmistatakse meie maal suuremal määral kartulitest — kartulis leiduva tärklise hüdrolüüsimisel tekkinud suhkru käärimisel.

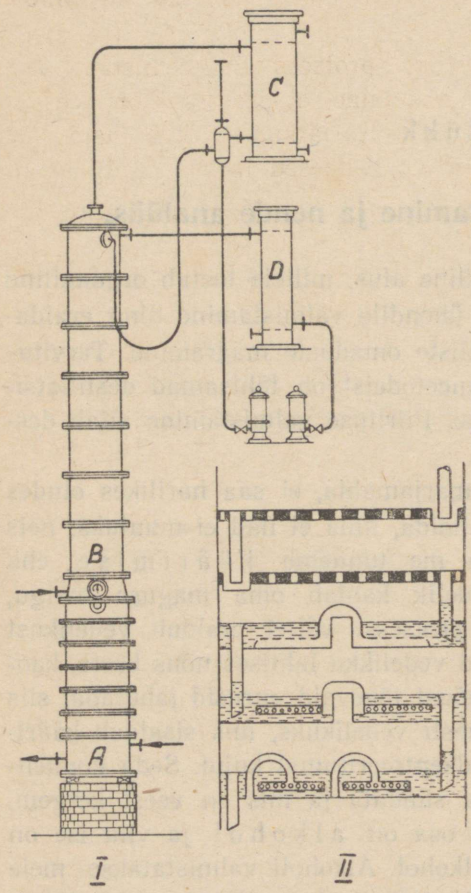
Suhkru käärimise kemism on õige keerukas ja seda käsitleme lähemalt suhkrute puhul.

Sisult kulgeb käärimisprotsess mitmes astmes, kuna summaarselt võib seda väljendada üldvalemiga:

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2,$$

kusjuures piiritus ja $CO_2$ tegelikult moodustavad 95% kasutatud suhkru kaalust.

Kartuleist piirituse valmistamise puhul asetatakse puhtaks pestud kartulid eriaparaati, kus neis leiduv tärklis muudetakse veeauruga rõhu all kliistriks. Seejärel juhitakse pudrutaoline mass suhkrustamisanumasse, lisandatakse temale linnaseid ja lastakse tõrres käärida.




Joon. 1. Tööstuslik piirituse rektifikatsiooni seadeldis. *I* — seadeldise üldvaade: *A* — toorpiirituse soojendamise seadeldis, *B* — rektifikatsioonikolonn ja *D* — jahutid (kondensaatorid). *II* — kolonni läbilõik, mis näitab taldrikute asendeid.

Käärimist tekitavad pärmseened (*Saccharomycetes*). Pasteur arvas, et käärimisprotsess on seotud pärmseente elutegevusega. Buchner aga näitas, et „elava protoplasma" olemasolu pole käärimisel oluline, vaid et mehhaaniliselt purustatud pärmseente pressmahl tekitab samuti käärimist nagu pärmseenedki.

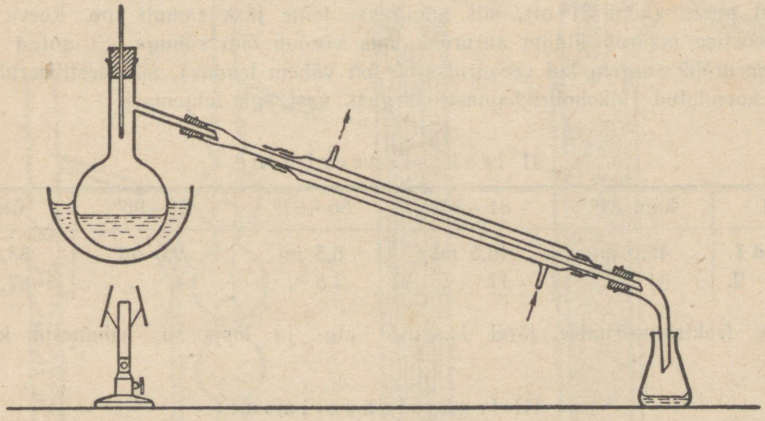
Viinapiiritus eraldatakse praagast, veest, puskariõlist ja muudest lisanditest destillatsiooni ja rektifikatsiooni teel. Tööstuslik rektifikatsioonikolonn on näidatud joonisel 1.

Peale kartulite kasutatakse tööstuses piirituse tootmiseks suhkrutööstusjäätmeid — siirupit, maisi, tselluloosi, etüleeni koksiahjude gaasidest jt. lähteaineid.

Laboratooriumides tarvitatav destilleerimisriist koosneb kolvist ehk keedupudelist, mille kael on varustatud küljetoruga aurude väljajuhtimiseks (joon. 2). Kolvi kaela võib termomeetri asetada keemistäpi määramiseks; küljetoru on ühendatud jahutiga, mis viib vastuvõtjasse (kogujasse); jahuti toru ümbritseb teine, laiem toru, nii et kahe toru vaheruumi võib vett juhtida. Kirjeldatud jahutit kutsutakse Liebigi jahutiks. Kolbi soojendatakse harilikult Bunseni põletil, kuid lenduvate, tuldvõtvate vedelikkude destilleerimiseks on julgeoleku mõttes tarvitusel veevann või liivavann. Et ühetasast keemist kindlustada ja „tõukeid" ära hoida, pannakse kolbi klaaskapillaare.

Käesoleval juhul tarvitatakse destillatsiooni kaheks otstarbeks: esiteks puhastamiseks ja teiseks identifitseerimiseks ehk aine iseloomustamiseks. Destilleerimisel saadud alkohol on vaba mineraalseist ja ka värvaineist. Piirituse ja vee segu tunnuseks on keemistäpi pidev tõusmine destillatsiooni ajal kuni 100°-ni [1].

Vee eraldamine alkoholist on keeruline protsess. Et keemistäpp destilleerimise ajal järjest tõuseb, sellest järeldame, et destillaat on s e g u; seda oletust kinnitab ka destillaadi üksikute järkude ehk fraktsioonide eraldi kogumine ja korduv destilleerimine. Esimesed fraktsioonid keevad madalamal temperatuuril ja nende erikaal on väiksem kui kõrgemail



Joon. 2. Laboratoorne destillatsiooniaparaat.

fraktsioonidel. Viimane järk on peaaegu puhas vesi. Saadud fraktsioone võime uuesti destilleerida ja kahte vedelikku veel puhtamini eraldada. Seesugust süstemaatilist destillatsiooni kutsutakse järguliseks (fraktsioneerivaks) destillatsiooniks ehk r e k t i f i k a t s i o o n i k s.

Et fraktsioneerimist kiirendada, jahutatakse aurusid enne jahutisse jõudmist, nii et kõrgemal temperatuuril keevad järgud enne jahutisse jõudmist kondenseeruvad ja kolbi tagasi langevad. Seks otstarbeks ühendatakse ümmarguse põhjaga kolb pika laia toruga, mille ülemine osa on varustatud küljetoruga, nagu eelkirjeldatud destilleerimiskolvi kael (joon. 3). Harilikult ei täida seda otstarvet lihtne silindrikujuline toru, vaid kas klaaskuulikestega või metallrõngastega täidetud või jälle klaaspungaldest koosnev sammas. Säärast riista nimetatakse d e f l e g m a a t o r i k s.

[1] Temperatuur on kõikjal antud Celsiuse järgi.

Näide: piirituse ja vee segu järguline destilleerimine; on võetud 100 ml piiritust ja 100 ml vett, esimesel juhul (1) kolvist ja teisel juhul (2) kasutades deflegmaatorit (1 ml = 1 $cm^3$).

I fraktsioneerimine.

| Järgud | kuni 81° | 81—86° | 86—91° | 91—96° | üle 96° keeb |
|---|---|---|---|---|---|
| Ruumalad 1. | 0,5 ml | 66,5 ml | 32,5 ml | 19,5 ml | 79 ml |
| „ 2. | 46 „ | 38,5 „ | 13 „ | 25 „ | 73,5 „ |

Järke destilleeritakse uuesti, aga muutunud koostise tõttu ei jää nad täpselt endistesse temperatuuripiiridesse, vaid üksikute ruumala muutub. Kui esimene temperatuuripiir (kuni 81°-ni) on saavutatud, valatakse kolbi teine järk, destilleeritakse uuesti fraktsiooni piires (kuni 81°-ni), siis kogutakse teine järk samuti jne. Keeva vedeliku aurude koostise määrab üldine aururõhk, mis võrdub õhu rõhuga. Et antud juhul on alkoholi aururõhk suurem kui veeaurul (mis on vähem lenduv), siis destilleerub alkohol kiiremini koondatud (alkoholirikkamast) järgust, vesi aga lahjemast.

II fraktsioneerimine.

| Järgud | kuni 81° | 81—86° | 86—91° | 91—96° | üle 96° |
|---|---|---|---|---|---|
| Ruumalad 1. | 46,5 ml | 46,5 ml | 8,5 ml | 9,5 ml | 83,5 ml |
| „ 2. | 81 „ | 17 „ | 2,5 „ | 4 „ | 87,5 „ |

Teise fraktsioneerimise järel kasvasid alg- ja lõpposad, kahanesid keskmised järgud.

III fraktsioneerimine.

| Järgud | kuni 81° | 81—86° | 86—91° | 91—96° | üle 96° |
|---|---|---|---|---|---|
| Ruumalad 1. | 71 ml | 20,5 ml | 8,5 ml | 3,0 ml | 89 ml |
| „ 2. | 89 „ | 7 „ | 2 „ | 1,5 „ | 88,5 „ |

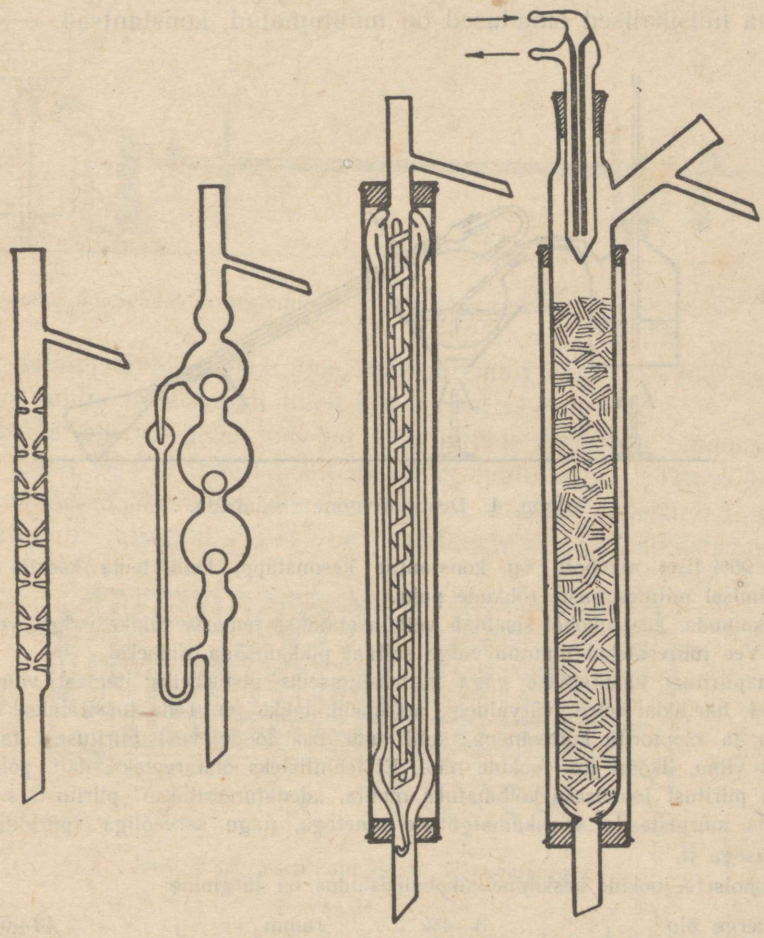
Peale järgulist destilleerimist olid esimese fraktsiooni (kuni 81°-ni) erikaalud: 1) 0,834 ja 2) 0,830; lõppjärgul (üle 96°): 1) 0,993 ja deflegmaatoriga 2) 0,995.

Niisiis koguneb peaaegu puhas alkohol esimesse järku, vesi viimasesse järku.

Märkus. Vahe fraktsioonide summa ja võetud ruumala, 200 ml vahel on fraktsioneerimiskadu.

Hästi rektifitseeritud piirituse erikaal on 15° temperatuuril 0,805; ta sisaldab 4% vett ja keeb 78,15° kuumuses (harilik rõhk), veevaba ehk absoluutne alkohol keeb aga 78,4° temperatuuril ja tema erikaal (lühend: e.-k.) on 0,789. (Kui e.-k. puhul pole temperatuuri märgitud, siis on arv määratud 20° ja vee e.-k. võetud 4° kohta.) Sellest järgneb, et järguline destillatsioon üksinda ei võimalda keemiliselt puhta alkoholi saamist. Absoluutset alkoholi valmistatakse laboratooriumis järgmiselt: puhastatud piiritusele lisatakse kustutamata lubja tükke selle poole kaalu võrra ja

keedetakse umbes kaks tundi veevannil. Keedupudel on varustatud püstjahutiga, et ära hoida aurumiskadu. On lubjatükid juba täiesti lagunenud, siis seatakse jahuti harilikuks destillatsiooniks korda, keedupudel ühendatakse jahutiga kõvera toru abil ja segu destilleeritakse veevannil seni, kuni vedelikku kogujasse enam ei tule. Absoluutse alkoholi keemise puhul jääb



Joon. 3. Deflegmaatorid.

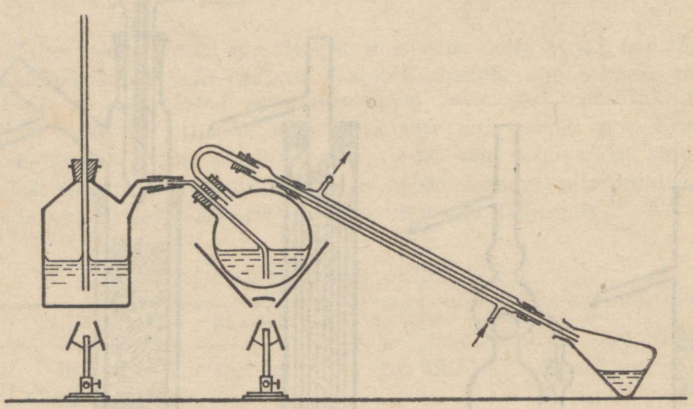
keemistäpp muutumatuks. Puhas alkohol on hügroskoopne. Kui 52 ruumala alkoholi segada 48 ruumala veega, kahaneb ruumala 20° temperatuuril 96,3-ni 100 osa asemel; segunemisel tekib soojus.

Ained, mis lenduvad veeauruga, puhastatakse destilleerimisel veeauruga: aurutekitajast juhitakse veeaur kolbi, milles on puhastatav aine,

aur viib aine endaga kaasa jahutisse ja kondensaat valgub kogujasse (joon. 4).

Aineid, mis kergesti hapenduvad, destilleeritakse inertse gaasi ($CO_2$ või $N_2$) voolus. Kõrgemas kuumuses muutuvaid aineid destilleeritakse vähendatud surve all (vaakuumis).

Puhtuse kriteerium. Aine on puhas keemiline indiviid siis, kui tema füüsikalised omadused on muutumatud, konstantsed.



Joon. 4. Destilleerimine veeauruga.

Ka 96%-lisel alkoholil on konstantne keemistäpp, kuid tema koostis varieerub destilleerimisel mitmesuguste rõhkude puhul.

Et katsuda, kas alkohol sisaldab vett, asetatakse temasse tükike valget veeta vasksulfaati. Vee juuresolekul muutub valge sulfaat pikkamööda siniseks.

Viinapiiritust kasutatakse väga mitmesuguseiks otstarbeiks: temast valmistatakse äädikhapet, harilikku eetrit, värvaineid, arstimeid, lakke jm. Teda tarvitatakse ka lahustusainena ja mootorite kütteainena, kuid suur osa toodetavast piiritusest tarvitatakse joomiseks viina, likööri jm. jookide näol. Et tehnilisteks otstarveteks, näit. põletamiseks määratud piiritust joomiseks kõlbmatuks muuta, „denatureeritakse" piiritust, s. o. segatakse teda mürgiste ja vastikumaiguliste ainetega, nagu sarveõliga (püridiin-alused), puupiiritusega jt.

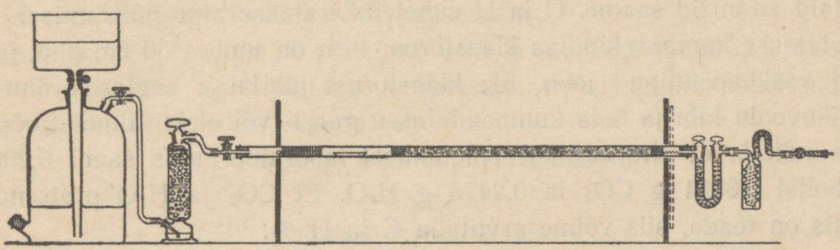
Alkoholsete jookide keskmine alkoholisisaldus on järgmine:

| | | | |
|---|---|---|---|
| kerge õlu . . . . . | 3—4% | rumm . . . . . | 40—65% |
| porter . . . . . | 6—7% | konjak . . . . . | 40—65% |
| lauaviin . . . . . | 33—40% | šampanja . . . . . | 9% |

Alkoholisisaldust jookides väljendatakse tavaliselt Trallese kraadides.

**Alkoholi analüüs ja tema valemi määramine; analüüsi tarvilikkus.**

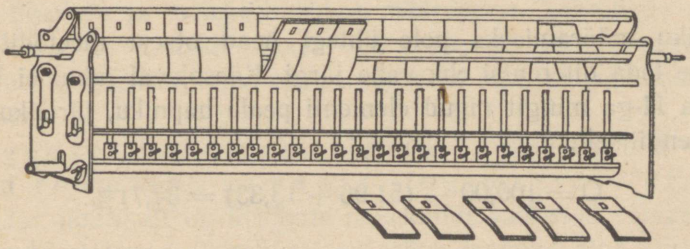
Kui mingi produkt on hästi puhastatud ja tema individuaalsus füüsikaliste omaduste konstantsuse põhjal tõestatud, siis võib alata tema keemilist uurimist. Mõnikord selgub aine loomus juba tema tekkimisviisist, näit. mõne orgaanilise happe soola valmistamisel; seesugusel juhul piisab kee-



Joon. 5. Seadeldis orgaaniliste ainete põletamiseks: põletamistoru.

mis- või sulamistäppide määramisest. Suuremalt osalt puudub aga säärane selge juhtnöör ja sageli tuleb otsida a n a l o o g i a t.

Olgugi et alkohol põleb, meenutab ta paljude keemiliste omaduste suhtes ühelt poolt vett ja teiselt poolt metallide hüdroksüüde. Temas lahustuvad paljud soolad: kristallid, mis seesugusest lahusest sadestuvad, sisaldavad harilikult alkoholi, mis on analoogiline kristallisatsiooniveele



Joon. 6. Orgaaniliste ainete põletamise ahi.

(k a l t s i u m k l o r i i d - a l k o h o l a a t, $CaCl_2$. 3 a l k o h o l, on kristalne ühend; soojuse toimel laguneb ta nagu hüdraat). Naatriumi toime alkoholisse sarnaneb selle toimega veesse: vesinik eraldub ja tekib naatriumi derivaat. Alkohol kesendab ehk neutraliseerib osaliselt happeid ja meenutab seega teatud piirini mineraalseid aluseid, leelisi.

**Süsiniku ja vesiniku leidmine ning määramine.** Kui alkoholi täielikult hapendada, saame süsihappegaasi ($CO_2$) ja vee ($H_2O$) (L a v o i s i e r,

1794). Piiritust võib hõlpsasti põletada tiiglis, kummuli pööratud lehtri all, mille toru kaudu gaasilised põlemisproduktid välja imetakse. Saadused juhitakse esiti läbi külma tühja klaasnõu, milles veeaur kondenseerub, ja siis läbi lubjaveega täidetud nõu, kus sadestub süsihapu kaltsium. Peale C ja H ei leidu alkoholis otseteel teisi elemente, välja arvatud hapnik, mille olemasolu kohta me ainult kvantitatiivse analüüsi kaudu kindlaid andmeid saame. C ja H suhet määratakse aine põletamisel, mida toimetatakse kuumusekindlas klaastorus; toru on umbes 80 cm pikk ja täidetud vaskhapendiga (joon. 5); klaastorust juhitakse aeglaselt õhu- või hapnikuvoolu läbi ja teda kuumendatakse gaasi- või elektriahjus (joon. 6). Katse näitab, et ettevaatlikul põletamisel laboratooriumis saadi 0,2063 g alkoholist 0,3931 g $CO_2$ ja 0,2475 g $H_2O$. Et $CO_2$ ja $H_2O$ protsendiline koostis on teada, siis võime arvutada C ja H %.

Saadud $CO_2$ hulk sisaldab

$$0{,}3931 \times \frac{3^*}{11} = 0{,}1072 \text{ g süsinikku, s. t.}$$

protsendiliselt $\frac{0{,}1072 \times 100}{0{,}2063} = 51{,}96\%$ C antud alkoholihulgast.

Vesiniku kaal on $\frac{0{,}2475}{9^{**}} = 0{,}0275$ grammi, seega moodustab ta

$\frac{0{,}0275 \times 100}{0{,}2063} = 13{,}33\%$ antud alkoholihulgast.

Hapniku määramiseks pole ühtegi head otsest meetodit; seepärast määratakse teda diferentsi ehk vahe järgi. Käesoleval juhul ei leidu ühenduses C ja H-ga mingit muud elementi peale hapniku, järelikult on tema hulk protsendiliselt:

$$O = 100{,}00 - (51{,}96 + 13{,}33) = 34{,}71\%.$$

### Empiirilise valemi arvutamine.

Daltoni seaduse põhjal (1808) on aatomite relatiivsed arvud molekulis proportsionaalsed jagatistega elementide relatiivsetest hulkadest vastavate aatomkaaludega.

---

* $\frac{C}{CO_2} = \frac{12}{44} = \frac{3}{11}$. ** $\frac{H_2}{H_2O} = \frac{2}{18} = \frac{1}{9}$.

Antud juhul on see järgmine (N = aatomite arv):

$$N_C : N_H : N_O = \frac{51{,}96}{12} : \frac{13{,}33}{1} : \frac{34{,}71}{16},$$ või koondatud kujul:

$N_C : N_H : N_O = 4{,}33 : 13{,}33 : 2{,}17$, nii et hapniku aatomite arv osutub kõige väiksemaks.

Kuid aatomite osad on aatomi mõiste (definitsiooni) järgi lubamatud. Niisiis jagades kõige väiksema arvuga saame:

$N_C : N_H : N_O = 1{,}99 : 6{,}15 : 1$; ka siin ei ole kõik täisarvud; neid väikesi vahesid võib aga seletada katseveaga. Lõplikult kujuneks aatomite arvude suhe täisarvudes järgmiseks:

$N_C : N_H : N_O = 2 : 6 : 1$, või valemina

$C_2H_6O$

alkoholi empiiriline valem.

Empiiriline valem näitab, missugustest elementidest koosneb aine ja missuguses vahekorras on tema aatomid; ta ei selgita aga molekulide suurust, milleks veel tarvilik on molekulikaalu ehk -raskuse määramine.

Kui arvestada aatomkaalusid H = 1,008 ja C = 12,01, siis näitab arvutus, et teoreetiliselt sisaldab alkohol 52,14% süsinikku, 13,13% vesinikku ja 34,73% hapnikku.

Väga väikeste ainehulkade puhul kasutatakse Pregl'i mikroanalüüsi-meetodit, mis võimaldab süsinikku ja vesinikku määrata aine 5—10 mg kaalutisega.

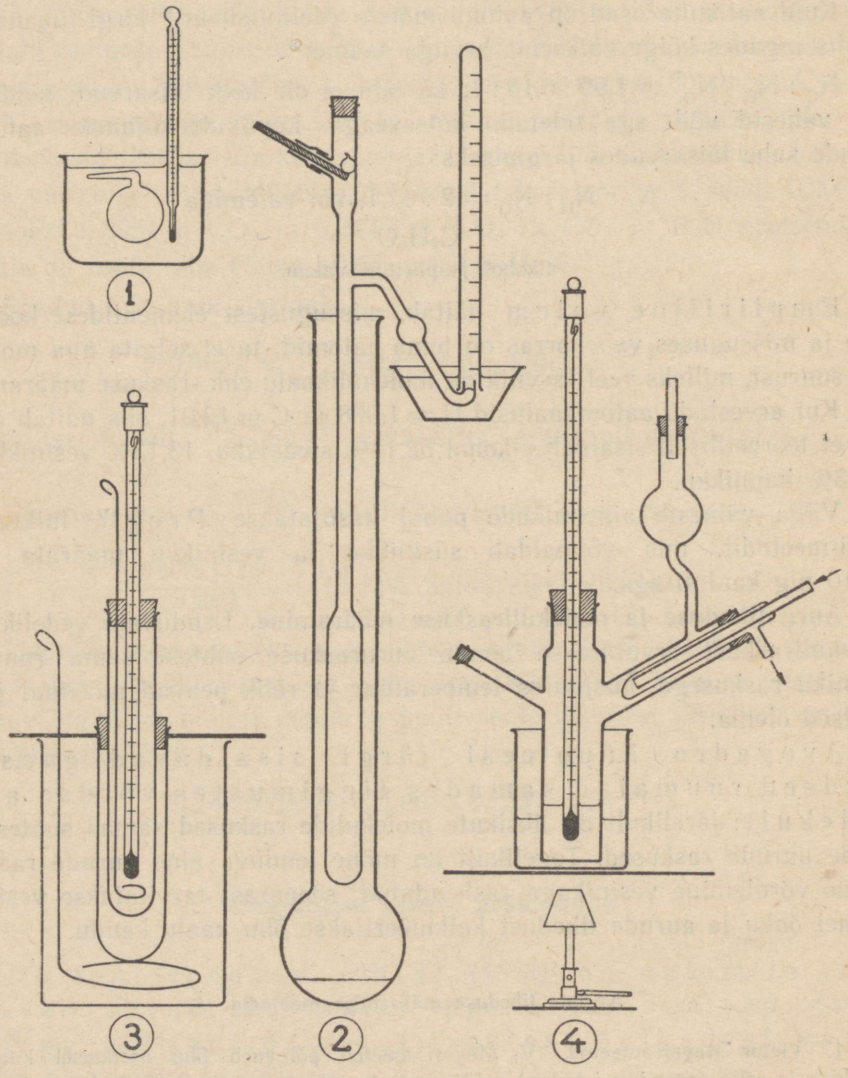
**Auru tiheduse ja molekuliraskuse määramine.** Lenduvate vedelikkude molekuliraskust arvutatakse nende aururaskuse suhtest sama ruumala vesiniku raskusega, kusjuures temperatuur ja rõhk peavad mõlemal juhul võrdsed olema.

Avogadro hüpoteesi järgi sisaldavad gaaside võrdsed ruumalad samades tingimustes võrdse arvu molekule; järelikult on üksikute molekulide raskused samas suhtes kui nende aurude raskused. Tegelikult on mõne lenduva aine aurude raskuse otsene võrdlemine vesinikuga raskendatud; seepärast tarvitatakse vesiniku asemel õhku ja aurude tihedust kalkuleeritakse õhu kaalu kaudu.

### Aurude tiheduse määramise meetodid.

1. **Victor Meyeri meetod.** V. Meyeri meetod põhjeneb õhu asendusel kuumade aurudega ja selle (asendatud hulga) mõõtmisel. Asendusanum (joon. 7, *2*) koosneb pikast torust, mille üks ots (allpool) lõpeb silindrilise anumaga, teises (ülal) otsas on küljetoru, mis suubub pneumaatilisse vanni. Asendusanumat ümbritseb lai silindriline „mantel", milles vesi (või muu vedelik) keema aetakse. Kuumad aurud soojendavad sisemist

anumat. Kui õhu paisumine on lõppenud, siis lastakse asendusanumasse kaalutud hulk ainet (väikese klaasampulliga). Kuumuses hakkab vedelik auruma ja aurud tõrjuvad ühe osa õhku kõrvalolevasse mõõtklaasi. Asendatud õhk mõõdetakse ära ja märgitakse ka vanni temperatuur ja õhurõhk. Aurude tiheduse määramiseks tarvitatakse harilikult kirjeldatud meetodit.




Joon. 7. Aparaadid molekulikaalu määramiseks: *1* — Dumas' aparaat aurude tiheduse määramiseks; *2* — V. Meyeri aparaat; *3* — Beckmanni aparaat krüoskoopilise meetodi jaoks; *4* — Beckmanni aparaat ebullioskoopilise meetodi jaoks.

Auru tihedust (raskust) õhu suhtes arvutatakse valemi järgi:

$$D = \frac{P}{V} \times \frac{10{,}00367\ t}{0{,}001293} \times \frac{760}{H-h},$$

kus $P$ on aine kaal, $V$ — väljatõrjutud õhu ruumala ml-s, $H$ — õhurõhk, $t$ — temperatuur ja $h$ — küllastatud veeaurude rõhk antud temperatuuril.

Et väljendada aine tihedust vesiniku suhtes, korrutatakse leitud arv 14,44-ga.

2. **Dumas' meetod.** Dumas' meetod nõuab enam ainet kui eelmine, sest tema abil määratakse aurude tihedust, kaaludes teatud aurude hulka, mille ruumala on teada. Katseks võetakse umbes 6—10 grammi ainet, paigutatakse 100—200 ml ruumalaga klaaskuuli ja soojendatakse õlivannil: aurud tõrjuvad õhu välja; kui kuuli täidab ainult aur, siis sulatatakse kuul kinni, jahutatakse, puhastatakse õlist ja kaalutakse (joon. 7, *1*).

3. **Hofmanni meetod** on kohane nende ainete jaoks, mis keemisel lagunevad. Aine paigutatakse elavhõbedaga täidetud baromeetrilisse torusse, mida ümbritseb mantel, nii et vett või auru võib tarvitada toru soojendamiseks. Sel viisil on võimalik ainet vähendatud rõhu puhul auruks muuta.

Katse näitab, et alkoholi aur on 22,7 korda raskem $H_2$-st, mille molekuliraskus on 2; järelikult on piirituse molekulikaal

$$22{,}7 \times 2 = 45{,}4.$$

**Molekulivalemi arvutamine auru tihedusest.** Molekulivalem on kas empiirilise valemiga ühesugune või selle kordne.

Empiiriline alkoholi valem $C_2H_6O$ annab aatomite suhteliste raskuste summa 46 (46,068); alkoholi molekuli raskus on siis 46 või selle kordne arv, s. o. 92, 138 jne. Auru tiheduse määramisel saadud arv 45,4 on esimesele väga lähedal, järelikult on 46 alkoholi tõeline molekulikaal. Ülaltoodud valem kujutab endast aatomite tõelist arvu molekulis ja nende suhet. Seda valemit nimetatakse molekulivalemiks.

**Muud molekulikaalu määramise viisid.** Krüoskoopiline meetod. Lahustades vähesel hulgal ainet puhtas vedelikus, millega see aine ei reageeri, langeb lahusti külmumistäpp.

Raoult'i seadus: kõikide ainete ekvimolekulaarsed lahused näitavad ühesuurust külmumistäpi langemist.

Täpset vahekorda väljendab Raoult'i võrrand:

$$M = \frac{KP}{D}, \text{ kus}$$

$M$ — lahustatud aine molekulikaal;

$K$ — erikonstant iga lahusti jaoks;

$P$ — aine kaal 100 g lahustis;

$D$ — depressioon, s. t. kraadide arv, mille võrra langeb külmumistäpp.

Krüoskoopilisel meetodil on suur tähtsus mittelenduvate ainete molekulikaalu määramisel.

Seesugusel molekulikaalu määramisel tarvitatakse joon. 7 (*3*) kujutatud Beckmanni aparaati. Peajoontes koosneb see aparaat kahest katseklaasist, milledest sisemine on varustatud küljetoru, termomeetri ning segajaga. Termomeetri kraadid on sajaks osaks jagatud. Kaalutud hulk lahustit paigutatakse keskmisse katseklaasi ja alalisel segamisel sellekohases külmutussegus määratakse tema külmumis- (tarretus-) punkt. Sama määramist korratakse lahustiga, milles on teatud hulk ainet lahustunud. Temperatuuride vahe annab otsitava depressiooni.

Raoult'i võrrandit võib rakendada molekulikaalu määramiseks ka lahuste puhul esineva solvendi keemistäpi kõrgenemise vaatluste kaudu (joon. 7, *4*). Seda meetodit nimetatakse ebullioskoopiliseks. Solvendi konstant (*K*) on sel puhul aga teise arv-väärtusega; näit. kui solvendiks on vesi, siis $K = 18{,}5$-ga krüoskoopilise meetodi ja $K = 5{,}1$-ga ebullioskoopilise meetodi puhul.

Molekulikaalu võib määrata veel osmootse rõhu mõõtmise, viskoossuse mõõtmise jm. teel. Suure molekulikaaluga ühendite puhul kasutatakse molekulikaalu määramiseks erimeetodeid.

Kokku võttes võime öelda, et alkoholi keemiline koostis on püsiv ja seda väljendab empiiriline valem $C_2H_6O$; aurude tihedus näitab, et alkoholi empiiriline valem osutub ka tema molekulivalemiks.

## II peatükk.

## Alkoholi keemiline loomus: tema ratsionaalne valem.

**Naatriumi toime alkoholisse.** Kui tükike puhast naatriumi paigutada absoluutsesse alkoholi, algab käre reaktsioon: metall lahustub ja eraldub vesinik, just nagu oleks Na vette visatud. Vedelik muutub viskoossemaks (venivaks) ja mõne aja pärast lakkab ta naatriumi lahustamast isegi soojendamisel; kui lahust peale Na-ga reageerimist jahutada, muutub uus saadus poolkõvaks kristalseks massiks. See mass eraldatakse pruunikaks muutunud vedelikust ja kuivatatakse 130° temperatuuril parafiinivannil. Puhtal kujul osutub see valgeks pulbriks, mis kuumendamisel laguneb; teda kutsutakse naatrium-alkoholaadiks ehk naatrium-etülaadiks. Naatrium-alkoholaat ei põle; kui teda aga katseklaasis CuO-ga kuumutada, eralduvad $CO_2$ ja vesi. Tähendab, ühend sisaldab süsinikku ja vesinikku. Peale kuumutamist plaatinaplekil jääb järele sooda, $Na_2CO_3$. Analüütilistest andmetest saame järgmise empiirilise valemi:

$$C_2H_5NaO,$$

mis on ühtlasi ka molekulivalem.

Et naatrium-etülaat soojuse toimel laguneb, samuti ka lahustumisel vees, siis jääb selle aine ainsaks puhtuse kriteeriumiks koostise konstantsus. Analoogia alusel oletame, et naatrium-etülaat on samuti tuletatud alkoholist nagu naatriumhüdroksüüd veest, nimelt vesiniku aatomi asenduse teel Na aatomiga:

$$C_2H_6O + Na = C_2H_5NaO + {}^1/_2H_2;$$
$$H_2O + Na = NaOH + {}^1/_2H_2.$$

Enne kuivatamist sisaldab naatrium-etülaat kristallisatsioonialkoholi:

$$C_2H_5NaO,\ 3\,C_2H_6O.$$

**Hüdrolüüs; alkoholi ratsionaalne valem.** Vesi laostab alkoholaadi piirituseks ja naatriumhüdroksüüdiks. Reaktsioon on teatud piirini pöörduv, sest naatrium-alkoholaat tekib vähesel hulgal, kui NaOH lahustame alkoholis.

$$C_2H_5NaO + H_2O \rightleftarrows C_2H_6O + NaOH.$$

Niisugust lagunemist, kus vee molekuli assimileerumisel üks molekul moodustab kaks lihtsamat, nimetatakse h ü d r o l ü ü s i k s. Hüdrolüüsi ei või ära segada hüdratatsiooniga, kus vesi ühineb ilma lagunemist tekitamata, näit. põletatud lubja kustutamisel. Järelikult võime alkoholi alkoholaadiks muuta ja vastupidi. Naatrium ei toimi enam naatriumalkoholaadisse; samuti kui vee molekulis Na asendab ainult ühe vesinikuaatomi, nii erineb ka alkoholis ainult üks H aatom teistest. Seda alkoholi omadust võime väljendada järgmise valemi abil:

$$C_2H_5O \cdot H,$$

kus üks „aktiivne" vesinikuaatom on paigutatud teistest eraldi. Säärast valemit kutsutakse r a t s i o n a a l s e k s v a l e m i k s; ta näitab aine keemilisi vahekordi, näit. analoogiat veega:

$$HO \cdot H \text{ ja } C_2H_5O \cdot H.$$

**Fosforhaloidi toime alkoholisse: etüülbromiid ja -jodiid.** Alkoholi ja vee analoogiat tõestab tema reageerimine fosforhaloidiga. Kui punasele fosforile, mis on paigutatud absoluutsesse alkoholi, ettevaatlikult lisada broomi, algab energiline reaktsioon tekkinud fosforpentabromiidi ja alkoholi vahel, kusjuures segu kuumaks läheb. Fosfori ja broomi asemel võib kohe tarvitada fosforviisisbromiidi, $PBr_5$, või fosforkolmisbromiidi, $PBr_3$. Saadud produkt lastakse mõni tund seista ja destilleeritakse siis veevannil; destilleerub lenduv, nõrga küüslaugulõhnaga vedelik — e t ü ü l b r o m i i d:

$$2C_2H_5OH + PBr_5 = 2C_2H_5Br + POBr_3 + H_2O.$$

Kogujasse läinud etüülbromiid sisaldab veel alkoholi ja broomvesinikku. Neist lisanditest võib teda puhastada lahja naatriumhüdraadilahusega, kus-

juures alkohol ja hape leelises lahustuvad, kuna etüülbromiid on lahjas leelises lahustumatu. Lahustuskurna abil võib kahte vedelikukihti eraldada. Fosfori ja joodi toime alkoholisse on samasugune, kuid mitte nii kääre.

**Etüülbromiid,** $C_2H_5Br$ (Serullas, 1829), on küüslaugulõhnaga vedelik, mis keeb 38,4° temperatuuril; tema erikaal on 1,430. Mõjub nagu eeter (anesteetikum). Etüüljodiid, $C_2H_5J$ (Gay-Lussac, 1815), on raske, värvuseta, meeldiva eetrilise lõhnaga vedelik. Ta keeb 72,3° temperatuuril ja ta erikaal on 1,933. Jodiid pole nii püsiv kui bromiid; valguse käes vabanev jood muudab teda pruunikaks. Seguneb alkoholi ja eetriga. Tarvitatakse astma arstimisel.

**Halogeenide leidmine ja määramine.** Alkoholiga segatult põlevad etüülbromiid ja -jodiid rohelise leegiga (samuti ka suurem osa orgaanilisi halogeenide ühendeid). Halogeene võib leida järgmisel viisil: tükike vaskoksüüdi niisutatakse antud vedelikuga ja pannakse siis Bunseni leeki; lenduv vaskhaloid värvib leegi heleroheliseks. Kvantitatiivselt määratakse halogeene hõbedasooladena.

Lihtsamaks (kuid mitte kõikide halogeniidide kvantitatiivseks määramiseks rakendatavaks) osutub Stepanovi meetod. Selle meetodi järgi keedetakse aine alkohol-lahust naatriumiga, kusjuures halogeen moodustab naatriumhalogeniidi, näiteks NaCl, milles halogeen määratakse tavalise kvantitatiivse analüüsi meetodi järgi. Laialdasemalt leiab kasutamist Cariuse meetod: aine paigutatakse ühest otsast kinnisulatatud klaastorusse, lisandatakse vastav hulk $AgNO_3$ ja mõni milliliiter puhast lämmastikhapet. Siis sulatatakse ka teine klaastoru ots kinni ja kuumutatakse toruahjus 250—300° temperatuuril. Neis tingimustes halogeen ühineb hõbedaga hõbehalogeniidiks, mis võimaldab hõbedat hõlpsasti määrata.

Cariuse meetodit (ilma $AgNO_3$ lisandamiseta) võib rakendada ka teiste elementide, nagu S, P jt. kvantitatiivse määramise puhul.

**Alkoholi ja etüülbromiidi (-jodiidi) vahekorra selgitamine.** Etüülbromiidi valmistamine on täiesti analoogiline broomvesiniku valmistamisele, kus broomi tilgutatakse veega niisutatud punasele fosforile. Mõlemal juhul asub halogeeni aatom hüdroksüüli asemele. Halogeenühendite tekkimine alkoholist fosforhaloidide toimel ei kinnita mitte ainult alkoholi analoogiat veega, vaid juhib meid veel arvamisele, et ta on orgaaniline hüdroksüüd.

$$5H \cdot OH + P + 5Br = 5HBr + H_3PO_4 + H_2O.$$
$$5C_2H_5 \cdot OH + P + 5Br = 5C_2H_5Br + H_3PO_4 + H_2O.$$

Naatrium-alkoholaadi lagunemine vees kinnitab omalt poolt seda oletust:

$$C_2H_5 \cdot OH + Na = C_2H_5 \cdot ONa + {}^1/_2H_2;$$
$$C_2H_5 \cdot ONa + H_2O \rightleftarrows C_2H_5 \cdot OH + NaOH.$$

Alkoholi hüdroksüüdiline loomus esineb lõpuks veel etüülbromiidi hüdrolüüsimise puhul, kui mainitud ainet naatriumhüdroksüüdiga keeta.

$$C_2H_5 \cdot Br + NaOH = C_2H_5 \cdot OH + NaBr.$$

Järelikult avaldab alkohol nõrga aluselise hüdroksüüdi omadusi; tema ratsionaalne valem omandab seetõttu järgmise kuju:

$$C_2H_5 \cdot OH,$$

alkoholi ratsionaalne valem

kus hüdroksüülrühm on teistest aatomitest eraldi paigutatud.

Etüülbromiidi vesinikuaatomeid ei saa naatriumiga asendada ja alkoholi aktiivne vesinikuaatom eraldub ühes hapnikuga hüdroksüülina.

**Etüülkloriid.** Alkohol moodustab „eeter-sooli" paljude hapetega. Etüülkloriid, kergelt lenduv vedelik, tekib otseteel alkoholist ja kloorvesinikgaasist. Kui kloorvesinikuga küllastatud absoluutset alkoholi lasta kinnises torus mõni aasta harilikul temperatuuril seista, heitub vedelik kaheks kihiks, milledest ülemine on etüülkloriid. Kõrgemal temperatuuril toimub see reaktsioon kiiresti:

$$C_2H_5OH + HCl \longrightarrow C_2H_5Cl + H_2O.$$

Etüülkloriid, $C_2H_5Cl$ (Basileus Valentinus, XVI sajandil), on vedelik, keeb aga juba 13,1° temperatuuril; tema erikaal on 0,910. Halogeenühendina põleb ta sinise leegiga. Etüülkloriidi hoitakse tema lenduvuse pärast kinnistes torudes; külmas kohas võib teda alal hoida klaaskorgiga pudelis. Tehniliselt saadakse etüülkloriidi kõrvalsaadusena kloraali valmistamisel. Teda tarvitatakse vähemate operatsioonide puhul anesteetilise ainena.

Alküülhalogeniide kasutatakse paljude orgaaniliste sünteeside puhul. Näitena toome siinkohal vaid alküülhalogeniidide reaktsiooni Mg-ga kuivas eetrilahuses, kus tekivad metallorgaanilised ühendid (Grignard'i ühend):

$$C_2H_5Cl + Mg = C_2H_5MgCl \text{ (etüülmagneesium-kloriid)}.$$

### Etüülradikaal: estrid ja eetrid.

**Etüülsulfaadid.** Alkoholi aluselist loomust illustreerivad kaks etüülsulfaati: üks hapu, teine kesk-eetersool. Hapu eetersool, mida kutsutakse

etüülväävelhappeks, moodustub väävelhappe ja alkoholi otsesel reageerimisel; teda on hõlpus isoleerida Na derivaadina, etüülnaatriumsulfaadina.

Väävelhappe ja alkoholi segu soojendatakse lahtises kolvis veevannil umbes tund aega. Etüülvesiniksulfaati jahutatakse, lahjendatakse veega ja kesendatakse suures kausis süsihapu kaltsiumi piimaga; tekkiv kaltsiumisool väärib tähelepanu oma lahustuvuse tõttu vees. Na-sool on raskemini lahustuv ja sadestub etüülkaltsiumsulfaadi-lahusest, kui sellesse valada süsihapu naatriumi lahust. Etüülnaatriumsulfaadi-lahust aurutatakse kuni kristallumise alguseni ja lastakse jahtuda; kristallid eraldatakse lahusest ja kuivatatakse urbsel (poroossel) savitaldrikul.

$$C_2H_5 \cdot OH + H_2SO_4 \rightleftarrows C_2H_5 \cdot HSO_4 + H_2O;$$
$$2C_2H_5 \cdot HSO_4 + CaCO_3 = Ca(C_2H_5 \cdot SO_4)_2 + CO_2 + H_2O;$$
$$Ca(C_2H_5 \cdot SO_4)_2 + Na_2CO_3 = 2C_2H_5 \cdot NaSO_4 + CaCO_3.$$

Etüülnaatriumsulfaat, $C_2H_5NaSO_4$, kristallub veega; tal on meeldiv lõhn ja magus maik. Etüülväävelhapet ehk sulfoviinhapet, $C_2H_5HSO_4$, saadakse Ca või Ba soolade lahusest katiooni sadestamise teel lahjendatud $H_2SO_4$-ga. Filtritud lahus aurustatakse vaakuumis harilikul temperatuuril (konts. väävelhappe kohal), sest kuum vesi laostab sulfaadi. Mõne päeva pärast muutub orgaaniline ühend paksuks värvuseta siirupiks:

$$Ba(C_2H_5 \cdot SO_4)_2 + H_2SO_4 = 2C_2H_5 \cdot HSO_4 + BaSO_4.$$

Teine, keskne eetersool, dietüülsulfaat, tekib vähesel määral hapu soola valmistamisel ja teda võib eetri abil soolveest ekstraheerida.

Dietüülsulfaat ehk „viinaõli", $(C_2H_5)_2SO_4$, on raske, värvuseta vedelik, keeb 208° temperatuuril.

$$2C_2H_5 \cdot OH + H_2SO_4 = (C_2H_5)_2SO_4 + 2H_2O.$$

Dietüülsulfaat on mürgine.

**Väävli määramine.** Väävli määramiseks etüülsulfaatides kuumutatakse neid naatriumiga, kusjuures tekib naatriumsulfiid; nimetatud produkt ekstraheeritakse veega ja lisandatakse pliiatsetaati; tekib must pliisulfiidi sade.

Kvantitatiivselt määratakse väävlit baariumsulfaadina.

Etüülsulfaadid hüdrolüüsuvad kergemini kui vastavad haloidid. Kui etüülväävelhapet keeta veega, laguneb ta alkoholiks ja väävelhappeks. Dietüülsulfaat hüdrolüüsub külma vee toimel etüülvesiniksulfaadiks ning alkoholiks ja kuuma vee toimel alkoholiks ning väävelhappeks.

$$C_2H_5 \cdot HSO_4 + H_2O \rightleftarrows C_2H_5 \cdot OH + H_2SO_4;$$
$$(C_2H_5Na \cdot SO_4 + H_2SO_4 = C_2H_5HSO_4 + NaHSO_4;)$$
$$(C_2H_5)_2 \cdot SO_4 + H_2O \rightleftarrows C_2H_5 \cdot HSO_4 + C_2H_5 \cdot OH.$$

Etüülsulfaate võib küll nende tekkimisreaktsiooni analoogia tõttu anorgaaniliste aluste ja hapete reaktsiooniga nimetada „eetersooladeks", kuid neil pole midagi ühist anorgaaniliste hapete sooladega: nad moodustavad orgaaniliste ühendite *estrite* rea. Väävelhapusid estreid kasutatakse orgaaniliste ühendite *alküleerimiseks*, s. o. alküülrühmade (vt. lk. 30) viimiseks orgaanilistesse ühenditesse.

Peale väävelhappe moodustavad etüülalkoholiga estreid ka teised anorgaanilised happed:

1. $C_2H_5OH + HONO_2 \longrightarrow H_2O + C_2H_5ONO_2$ (etüülnitraat). Etüülnitraat on vedelik, k.-t.[1] 87,5°; tema taandamisel (Sn + HCl) tekib vähesel hulgal hüdroksüülamiini, millise reaktsiooni alusel avastatigi hüdroksüülamiin:

$$C_2H_5ONO_2 + 3H_2 \longrightarrow C_2H_5OH + NH_2OH + H_2O.$$

Lämmastikhappe estritest on tähtsaim *nitroglütseriin*, mida käsitleme glütserooli puhul.

2. Kolmealuselised happed, nagu *fosforhape*, moodustavad alkoholiga kolm rida estreid: mono-, di- ja trietüülfosfaadi. Neid on kõige hõlpsam valmistada fosforhappe hõbedasooladest ja alküülhalogeniididest või fosforoksükloriidi toimel alkoholisse, näiteks:

a) $Ag_3PO_4 + 3C_2H_5Br \longrightarrow (C_2H_5)_3PO_4 + 3AgBr$;
b) $POCl_3 + 3C_2H_5OH \longrightarrow (C_2H_5)_3PO_4 + 3HCl$.

Trialküülfosfaadid on neutraalsed vedelikud (trietüülfosfaat keeb 210° temperatuuril), kuna hapud estrid on vees lahustuvad hüdroskoopsed ained, mis moodustavad kristalseid sooli. Fosforhappe estreid kasutatakse kampri aseainena tselluloosiestrite töötlemisel.

3. *Boorhappe estrid* tekivad alkoholi soojendamisel boorhappe anhüdriidiga või boortrikloriidiga:

$$BCl_3 + 3HOC_2H_5 \longrightarrow B(OC_2H_5)_3 + 3HCl.$$

Boorhappe trietüülester on värvuseta vedelik, k.-t. 120°, ja põleb roheka leegiga. Vesi hüdrolüüsib ta kiiresti boorhappeks ja alkoholiks.

Märkimisväärne on boorhappe estrite reageerimine alkoholiga: need estrid liituvad alkoholiga kompleksseteks alkoksohapeteks, mis moodustavad püsivaid sooli (*Meerwein*):

$$B(OC_2H_5)_3 + C_2H_5OH \longrightarrow [B(OC_2H_5)_4]H.$$

Selles reaktsioonis meenutab boorhappe ester happeanhüdriide, sidudes lahusti (alkoholi) anioone ja tõstes selle H-ioonide kontsentratsiooni.

[1] k.-t. — keemistäpp.

4. Ränihappe estrid moodustuvad siliitsiumtetrakloriidi toimel alkoholisse:

$$SiCl_4 + 4HOC_2H_5 \longrightarrow Si(OC_2H_5)_4 + 4HCl.$$

Ränihappe tetraetüülester keeb 165° temperatuuril, kuna ränihape ise ei ole lenduv.

5. Lämmastikushappe estreid käsitleme koos nitroühenditega.

**Etüülhapend: harilik eeter.** Edasi tõestab alkoholi hüdroksüüdilist loomust vastava hapendi, hariliku eetri olemasolu. Eeter tekib etüülväävelhappe keetmisel alkoholiga. Väävelhape seda reaktsiooni ei takista (Williamson):

$$C_2H_5 \cdot HSO_4 + C_2H_5OH = (C_2H_5)_2O + H_2SO_4.$$

Alkoholi ja kontsentreeritud väävelhappe segu, 60 g $H_2SO_4$ + 40 g alkoholi (90%), soojendatakse 140°-ni; siis hakkab segu keema, eeter ja vesi destilleeruvad, ja kui lisandada alkoholi niisugusel määral, et temperatuur jääks muutumatuks, siis destilleerub eeter vahetpidamata. Teoreetiliselt võib niisugune reaktsioon kesta lõpmatuseni, sest väävelhape regenereerub alatasa ja muudab uue osa alkoholi etüülväävelhappeks. Tegelikult esinevad aga ühes eelmise reaktsiooniga sekundaarsed reaktsioonid: vesi püüab kolvis akumuleeruda, hüdrolüüsib etüülväävelhapet ja vaba alkohol destilleerub ühes eetri ning veega. Seepärast alustatakse operatsiooni uuesti, kui umbes neljakordne hulk (neli esialgset mahtu) alkoholi on juurde lisatud.

Etüülhapend ehk eeter (*αἰθήρ*, ülemine hõre õhk; Valerius Cordus, 1542) on väga lenduv, iseloomuliku lõhnaga vedelik. Tema keemistäpp on 34,5°, erikaal 0,714. Eeter on väärtuslik lahusti (vees lahustumatute) rasvade, vaikude ja paljude muude ainete jaoks. Teda tarvitatakse ka anesteetilise vahendina sissehingamisel või kui refrigeranti (külmutit). Eetri aurud võtavad kergesti tuld ja teda peab lahtisest leegist alati eemal hoidma.

Arvestades eetri empiirilist valemit ja tema aurude tihedust, saadakse järgmine molekulivalem: $C_4H_{10}O$. Eetri ratsionaalset valemit $(C_2H_5)_2O$ tõestab tema tekkimine etüüljodiidist ja naatrium-etülaadist (etoksüüdist), kui neid aineid kuumendada kinnises torus (Williamsoni reaktsioon). Kui kuumendada eetrit lahjendatud väävelhappega kinnises torus 150° temperatuuril, siis hüdrolüüsub ta alkoholiks.

$$C_2H_5J + C_2H_5 \cdot ONa = (C_2H_5)_2O + NaJ;$$
$$(C_2H_5)_2O + H \cdot OH = 2C_2H_5 \cdot OH.$$

Harilikul temperatuuril ei toimi lahjendatud happed ja leelised, samuti ka naatrium ja fosforpentakloriid eetrisse.

Kõrgemal temperatuuril lõhmub eeter Na toimel:

$$C_2H_5OC_2H_5 + 2Na \longrightarrow C_2H_5ONa + C_2H_5Na;$$

etüülnaatrium, mis seejuures tekib, on äärmiselt energiliselt reageeriv ühend (Sorõgin): õhu käes ta süttib ja toimib omakorda lõhmavalt eetrisse, näiteks:

$$C_2H_5OC_2H_5 + C_2H_5Na \longrightarrow C_2H_5ONa + C_4H_{10}.$$

Teoreetiliselt seisukohalt väärib tähelepanu eetri liitumine hapetega ja metallhalogeniididega:

$$(C_2H_5)_2O + HCl \longrightarrow (C_2H_5)_2O \cdot HCl.$$

Et „soola" moodustumine toimub lihtsamatel juhtudel hapniku valentsi muutumisel kaheväärsest neljaväärseks, siis analoogia põhjal ammooniumsoolade omaduste ja struktuuriga nimetatakse selliseid liitprodukte oksooniumühenditeks. Kuid mitte igas oksooniumühendis ei toimu eetri liitumine hapetega või sooladega suhtes 1 : 1, vaid ka teistsugustes proportsioonides, seetõttu ei piisa kõikide selliste liitumisproduktide struktuuri selgitamiseks neljaväärse hapniku esinemisest molekulis. Laiemalt haarab oksooniumsoolade tekkimise nähtust Werneri koordinatsiooniteooria, mille järgi oksooniumühend koosneb komplekssest oksoonium-ioonist ja negatiivsest happe ioonist, näiteks:

$$(C_2H_5)_2O + HCl \longrightarrow [(C_2H_5)_2O \ldots H]^+Cl^-.$$

Peale eetrite moodustavad oksooniumühendeid ka teised hapnikühendid, nagu alkoholid, aldehüüdid jt.

Kui eeter pikemat aega pudelites õhuga kokku puutub, hapendub ta osaliselt ja moodustab mittelenduvaid ülihapendeid ehk peroksüüde, mis selliste hapendunud eetrilahuste aurustamisel kuiva jäägisena jäävad kolvi põhja ja soojendamisel võivad plahvatada. Et õnnetusi vältida, tuleb kaua seisnud eetri proovi loksutada nõrgalt hapustatud joodkaaliumilahusega: lahuse värvumine eraldunud joodi tõttu on peroksüüdi olemasolu tunnuseks. Peroksüüdi sisaldavat eetrit loksutatakse enne destilleerimist $FeSO_4$-lahusega, mis laostab peroksüüdid.

Orgaaniliste ühendite peroksüüdide tekkimise mehhanismi uuris nõukogude akadeemik Bach.

**Radikaal „etüül"; alkoholne hüdroksüül.** Alkoholi derivaadid ehk võrsumid sarnanevad ühelt poolt veega, teiselt poolt naatrium-vesihapendiga. Naatrium ning vesinik ja aatomite rühm

$$C_2H_5$$
(etüülradikaal)

ühinevad ühesuguste aatomirühmadega ja jäävad muutumatuks mitmesugustes transformatsioonides. Mainitud orgaaniline rühm avaldab nõrga aluselise radikaali, metallradikaali omadusi [1]. Teda võib piltlikult „orgaaniliseks elemendiks" nimetada. Alljärgnev tabel selgitab ülalkirjeldatud analoogiat:

| | | |
|---|---|---|
| $Na \cdot OH$ | $C_2H_5 \cdot OH$ | $H \cdot OH$ |
| $Na \cdot ONa$ | $C_2H_5 \cdot ONa$ | $H \cdot ONa$ |
| $Na \cdot Br$ | $C_2H_5 \cdot Br$ | $H \cdot Br$ |
| $Na \cdot HSO_4$ | $C_2H_5 \cdot HSO_4$ | $H \cdot HSO_4$ |
| $Na_2 \cdot SO_4$ | $(C_2H_5)_2 \cdot SO_4$ | $H_2 \cdot SO_4$ |
| $Na_2 \cdot O$ | $(C_2H_5)_2 \cdot O$ | $H_2 \cdot O$ |

Liebig andis sellele püsivale radikaalile (eeter ja ὕλη = aine, mateeria) etüüli nimetuse. Etüülradikaali funktsionaalse sarnasuse tõttu leelismetallidega (alkalitega) nimetatakse teda veel alküülradikaaliks. Alküülradikaaliga seoses olevat hüdroksüüli nimetatakse alkoholseks hüdroksüüliks. Radikaalide-õpetusel oli väga suur tähtsus orgaanilises keemias, ja omal ajal nimetas Berzelius süsinikuühendite keemiat liitradikaalide keemiaks.

**Radikaalide-teooria.** Olgugi et radikaalide-teooria leidis palju pooldajaid möödunud sajandi esimesel poolel, selgusid katselistest andmetest peagi tema nõrgad küljed, nimelt:

1) radikaale peeti niisama püsivateks kui aatomeidki ja arvati, et aatomite-side radikaalides on tugevam kui side radikaalide vahel;

2) Berzeliuse elektrokeemilise hüpoteesi kohaselt ei võiks orgaanilistes radikaalides leiduda elektronegatiivseid aatomeid ja

3) oletati analoogia põhjal aatomitega, et radikaalid võivad esineda ka vabal kujul, nagu elemendid.

Juba 1793. a. näitas vene akadeemik Lovits, et kloori toimel äädikhappesse asenduvad vesiniku aatomid klooriga. Kloori toimet orgaanilis-

[1] Radikaali nime tõi keemiasse de Morveau, mõistes sellega elemente, mis on oksüüdides hapnikuga seotud. Hiljem anti mõistele „radikaal" laiem sisu, nimetades radikaalideks ka teatud aatomirühmi hapnikuvabades ainetes.

tesse ühenditesse uuris süstemaatiliselt Dumas (1834); seejuures selgus, et kloori toimel äädikhappesse vesiniku aatomid metüülradikaalis asenduvad klooriga (nn. „metalepsia reaktsioon"), kuna klooritud äädikhape jääb ikkagi happeks (vrd. XV ptk.).

Niisiis, radikaal reageerib hõlpsasti ja temas võib asendada vesinikku elektronegatiivse elemendiga, ilma et oluliselt muutuksid ühendi keemilised omadused, mis oli ilmses vastuolus Berzeliuse hüpoteesiga.

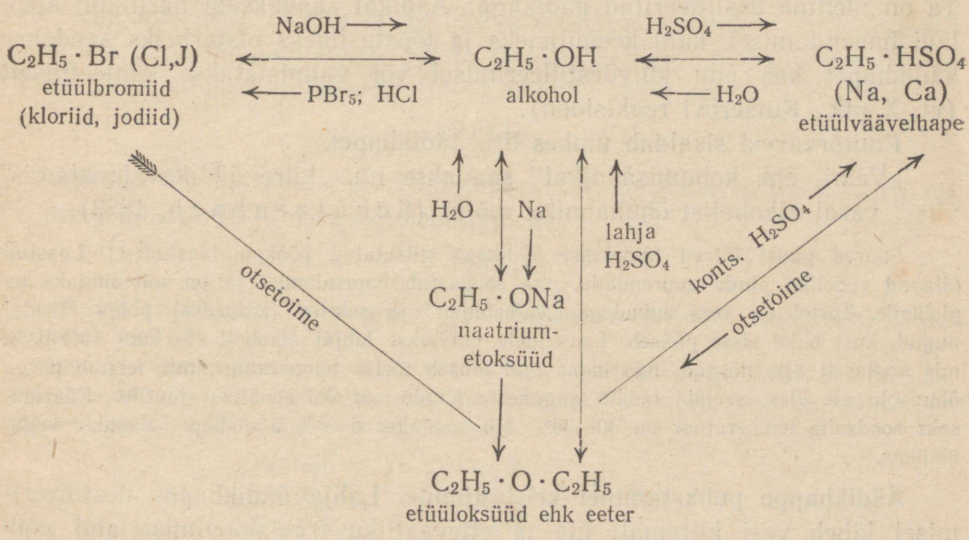
Ka madala molekulikaaluga vabade radikaalide, nagu etüüli eksistentsi ei suudetud katseliselt tõestada.

Radikaalide-teooria asemel esitasid Dumas jt. asendus- ja tüüpideteooria (vrd. XVII ptk.). Need teooriad omakorda asendusid palju ulatuslikuma ja sügavama aine ehituse e. struktuuriteooriaga (vrd. VI ptk.).

Tänapäeval käsitleme radikaalide-teooriat peamiselt metoodiliselt ning orgaanilise keemia teoreetiliste vaadete arengu seisukohalt.

Tabel I.

**Etüülalkohol ja etüülradikaal.**




*Seletus.* Pikk joon näitab, et tema otsas asuvat ainet teisest (noole taga asuvast) võib valmistada. Kahe otsaga nool näitab, et tema otstes asuvad ained on moonduvad, s. t. esimesest võib valmistada teist ja ümberpöördult. Väikesed noolekesed näitavad reaktsioonide suundi ja reaktiive, millede toimel tekivad muutused.

## Alkoholi oksüdeerimine ehk hapendamine äädikhappeks.

Kuigi alkohol nii mitmeski suhtes meenutab vett ja naatriumhüdroksüüdi, erineb ta neist põhjalikult seeläbi, et teda võib muuta aineks, millel on kindlad happe omadused. Ammu tunti fakti, et marjavein ja õlu lähevad õhu ning soojuse käes seistes hapuks; äädikas, mis seejuures tekib, oli ainuke hape, mida vanad kultuurrahvad tundsid. Selle muutumise loomust ei tuntud vanal ajal, praegu aga nimetatakse seda protsessi *hapendumiseks* ehk *oksüdatsiooniks*. Nimetatud protsessi võib tekitada ka harilikkude hapendajate toimel (*Lavoisier*, 1794).

Alkoholi hapendumisel tekib vaheproduktina *aldehüüd*, mida lähemalt vaatleme allpool (XII ptk.).

Kui alkoholi keeta hapustatud kaaliumpermanganaadi-lahusega püstjahutiga varustatud kolvis, kaotab permanganaadi-lahus oma värvuse, dekoloreerub, ja saadud produkti üleajamisel koguneb vastuvõtjasse iseloomuliku terava lõhnaga vedelik, millel on hapu reaktsioon ning maik. Ta on identne destilleeritud äädikaga. Äädikat saadaksegi harilikult alkoholi hapendamisel, kuid keemilisteks ja tööstuslikeks otstarbeiks saadakse äädikhapet kas puu kuivdestilleerimisel või valmistatakse sünteetiliselt (vt. X ptk., Kutšerovi reaktsioon).

Puutõrvavesi sisaldab umbes 9% äädikhapet.

„Veini- ehk kohumisäädikat" saadakse nn. „kiire äädikavalmistamisviisi" varal alkoholist õhuhapniku mõjul (*Schützenbach*, 1823).

Suured puust tõrred täidetakse äädikaga niisutatud pöökpuu-laastudega. Laastud aitavad vedeliku pinda suurendada, mis soodustab hapendamist ja on toitepinnaks ka pisikuile. Tõrtel on sees aukudega „valepõhjad" ja seintes (külgedes) põhja lähedal augud, kust õhku sisse pääseb. Laastudele valatakse lahjat alkoholi (6- kuni 10%-list), mis aeglaselt alla nõrgub. Käärimise ajal tõuseb tõrtes temperatuur, mis tekitab nõrga õhuvoolu alt üles; seeläbi imbub augukeste kaudu uut õhku väljast juurde. Käärimiseks soodsaim temperatuur on 30—35°. Nii saadakse 6—8% äädikhapet sisaldav veiniäädikas.

**Äädikhappe puhastamine: kristallimine.** Lahja äädikhappe destilleerimisel läheb vesi kiiremalt üle ja ettevaatliku fraktsioonimise abil võib võrdlemisi kanget hapet saada. Lahjat hapet võib koondada ka külmetamise abil. Tegelikult kontsentreeritakse äädikhapet keemilise meetodi abil (*Stahl*, 1692). Lahja hape kesendatakse naatriumkarbonaadiga ja aurutatakse kuivaks, kuiv jääk aetakse sulaks ja eraldatakse sel teel veest. Kristalset naatriumatsetaati destilleeritakse esiteks kontsentreeritud $H_2SO_4$-ga ja lõpuks tükeldatud atsetaadiga, mis seob esimesel destilleeri-

misel mehhaaniliselt kaasakistud väävelhappe. Sel teel saadud jääsarnast kristalset hapet kutsutakse „jää-äädikhappeks" (*acidum aceticum glaciale*).

Äädikhapet kasutatakse väga laialdaselt keemiatööstuses, nagu lõhnaning värvainete, atsetooni, tselluloos-atsetaadi ja paljude estrite valmistamiseks.

**Sulamistäpi määramine.** Kristalsete ainete puhtuse kriteeriumiks on sulamistäpi konstantsus. Sulamistäpi määramist toimetatakse harilikult kapillaartorukeses. Umbes 5 mm ulatuseni (arvates kinnisulatatud otsast) täidetakse kapillaar peeneks hõõrutud ainega ja kinnitatakse ta termomeetri alumise osa külge, nii et aine oleks umbes samal kohal elavhõbekuulikesega. Termomeetri kuulike ühes kapillaari alumise osaga paigutatakse koondatud väävelhappesse ja soojendatakse ettevaatlikult, segades väävelhapet klaasis. Sulamistäpi juures muutub läbipaistmatu pulber korraga läbipaistvaks vedelikuks. Väävelhappe asemel võib kasutada ka teisi kõrge keemistäpiga vedelikke.

**Äädikhappe koostis ja valem.** Veevaba äädikhape sulab 16,6°, keeb 118° temperatuuril, moodustades terava lõhnaga vedeliku, mille erikaal on 1,049. Soe jää-äädikhape põleb sinaka leegiga süsihappegaasiks ja veeks. Tema empiiriline valem (B e r z e l i u s, 1814) on

$$CH_2O.$$

Aurude tihedus keemispunktist umbes 60° kõrgemal temperatuuril on 30, molekulikaal 60 ja seega molekulivalem

$$C_2H_4O_2.$$

(Keemistäpi-lähedasel temperatuuril on äädikhappe molekulid paaristikku koos: siin esineb a s s o t s i a t s i o o n).

Samale valemile jõuame ka teisel teel. Nimelt annab äädikhape ainult ühe hõbedasoola, mis tõendab, et hape on ühealuseline. Empiirilise valemi järgi on võimalikud järgmised soolad, millede Ag % on toodud allpool:

| Valem | Ag % |
|---|---|
| $CHO \cdot Ag$ | 78,83 |
| $C_2H_3O_2 \cdot Ag$ | 64,67 |
| $C_3H_5O_3 \cdot Ag$ | 54,82 |
| jne. | jne. |

Äädikhapu hõbeda analüüs kinnitab teist valemit (64,67% Ag).

Äädikhape on saadud alkoholist kahe vesinikuaatomi asenduse läbi ühe hapnikuaatomiga.

$$C_2H_6O + O_2 = C_2H_4O_2 + H_2O.$$

**Atsetaadid; äädikhappe ratsionaalne valem.** Äädikhape laostab leelissüsihappesooli ja moodustab leelismetallide atsetaate. Kaaliumatsetaat, $K \cdot C_2H_3O_2$, on niiskust neelav valge, kergesti lahustuv kristalne aine; teda tarvitasid roomlased ravimina. $Na \cdot C_2H_3O_2 + 3H_2O$, valge kristalne sool, sulab 58° temperatuuril; kõrgema soojuse puhul vabaneb ta kristallisatsiooniveest. Ammooniumatsetaat, $NH_4C_2H_3O_2$, sulab 114° temperatuuril (*liquor ammonii acetici*); on tarvitusel higistama ajava vahendina.

Nende soolade moodustamine näitab, et äädikhappes, nagu alkoholiski, on üks vesinikuaatom aktiivsem kui teised, ja mainitud hapet võib kujutada järgmise ratsionaalse valemiga:

$$C_2H_3O_2 \cdot H,$$

analoogiliselt aluselisele hüdroksüüdile. Ent tähelepanu äratab, et see eriline vesinikuaatom on äädikhappes palju aktiivsem kui alkoholis. Naatriumatsetaat moodustub palju kergemini kui naatriumalkoholaat ja ta on ka palju püsivam: atsetaati võib veega soojendada, ilma et see sool laguneks.

Atsetaadid on kõige vanemad kunstlikult valmistatud soolad. Juba vanad kreeklased valmistasid aluselist vaskatsetaati ehk vaserohelist $\left(Cu{<}^{OH}_{C_2H_3O_2}\right)$. Nad lasksid vaskplaatidel viinamarjakesti seista: suhkru käärimisel tekkinud äädikhape toimib õhu käes vasesse, tekitades rohelist soola. Aluselistest atsetaatidest nimetame veel seatina-e. pliisoola, mida tuntakse kauplustes pliiäädika nime all, $Pb(OH)_2 \cdot Pb(C_2H_3O_2)_2$; teda tarvitatakse orgaaniliste hapete pliisoolade valmistamiseks. Neutraalset pliiatsetaati nimetatakse pliisuhkruks; teda tarvitatakse peaasjalikult „tinavalge" valmistamiseks. Ta moodustab puhtal kujul värvuseta, läikivaid prismakujulisi kristalle, on läägemagus ja mürgine.

Alumiiniumatsetaati tarvitatakse prisseldamiseks (peitsimiseks).

**Fosforkloriidi toime; atsetüülkloriid.** Äädikhape reageerib fosforhaloididega samuti nagu alkoholgi. Kui üks osa jää-äädikat segada poole osa fosfortrikloriidiga, läheb segu kuumaks ja mõne aja pärast heitub segu kahte kihti: ülemise moodustab klooriderivaat ühes vähese osa muutumatu trikloriidiga, alumise — fosforis- ja äädikhapped:

$$3\,C_2H_4O_2 + PCl_3 = 3\,C_2H_3OCl + H_3PO_3.$$

Atsetüülkloriid, $CH_3 \cdot COCl$ (Gerhardt, 1851), on värvuseta vedelik, mis keeb 52° temperatuuril; erikaal 1,104; suitseb õhu käes ja toimib hävitavalt looma- ning taimekudedesse. Analüüs ja aurutihedus annavad järgmise molekulivalemi: $C_2H_3OCl$; fosforkloriidide toime äädikhappesse sarnaneb fosforpentabromiidi toimega alkoholisse; mõlemal juhul asendub hüdroksüül halogeeniga. Hüdroksüüli leidmiseks nii alkoholis kui ka happes tarvitatakse fosforhaloide. Atsetüülkloriidi hüdrolüütiline lagunemine on analoogiline etüülbromiidi lagunemisele. Kui atsetüülkloriidi valada külma vette, siis langeb ta alguses põhja, hakkab aga seepeale lahustuma, genereerides soojust. Lõpuks on lahuses äädik- ja soolhape:

$$C_2H_3O \cdot Cl + H \cdot OH = C_2H_3O \cdot OH + HCl.$$

**Atsetüüloksüüd ehk äädikhappe anhüdriid.** Et etüüljodiidist ja naatriumalkoholaadist tekib etüüloksüüd, võib analoogia põhjal oletada, et atsetüülkloriidist ja naatriumatsetaadist tekib atsetüüloksüüd. Kuigi eetri ja atsetüüloksüüdi saamisviisid on analoogilised, erinevad nende omadused ometi täiesti. Atsetüüloksüüd ühineb kiiresti veega, andes äädikhappe, mille tõttu teda ka äädikhappe anhüdriidiks kutsutakse:

$$C_2H_3O \cdot Cl + C_2H_3O \cdot ONa = (C_2H_3O)_2O + NaCl.$$

Äädikhappe anhüdriid on värvuseta vedelik, mille keemistäpp on 139°, erikaal 1,082. Ta hüdrolüüsub, nagu kloriidki, äädikhappeks. Äädikhappe anhüdriidi kasutatakse orgaaniliste ühendite, nagu alkoholide ja amiinide atsetüleerimiseks, s. o. nende ühendite atsetüülderivaatide valmistamiseks:

$$2C_2H_5OH + (C_2H_3O)_2O \longrightarrow 2C_2H_5O \cdot COCH_3 + H_2O.$$

Nagu äädikhappe anhüdriidi, kasutatakse ka atsetüülkloriidi atsetüleerimiseks.

**Äädikhappe redutseerimine alkoholiks.** Äädikhapet ei saa harilikkude redutseerivate ainetega alkoholiks muuta. Selleks tarvitatakse kaudset teed. Kui väike hulk atsetüülkloriidi või oksüüdi suure hulga naatriumamalgaamiga kontakti jätta, taandub ta pikkamööda alkoholiks vesiniku toimel, mis on tekkinud õhu niiskusest.

Atsetüülkloriidi saame kergesti äädikhappest, nii et see reduktsioon on vastupidine alkoholi hapendumisele äädikhappeks.

$$C_2H_3O \cdot Cl + 4H = C_2H_5 \cdot OH + HCl.$$

**Atsetüülradikaal.** Kirjeldatud reaktsioonidest selgub, et see on etüülradikaal, mis muutub alkoholi hapendumisel, tekitades oksüdeeritud radikaali,

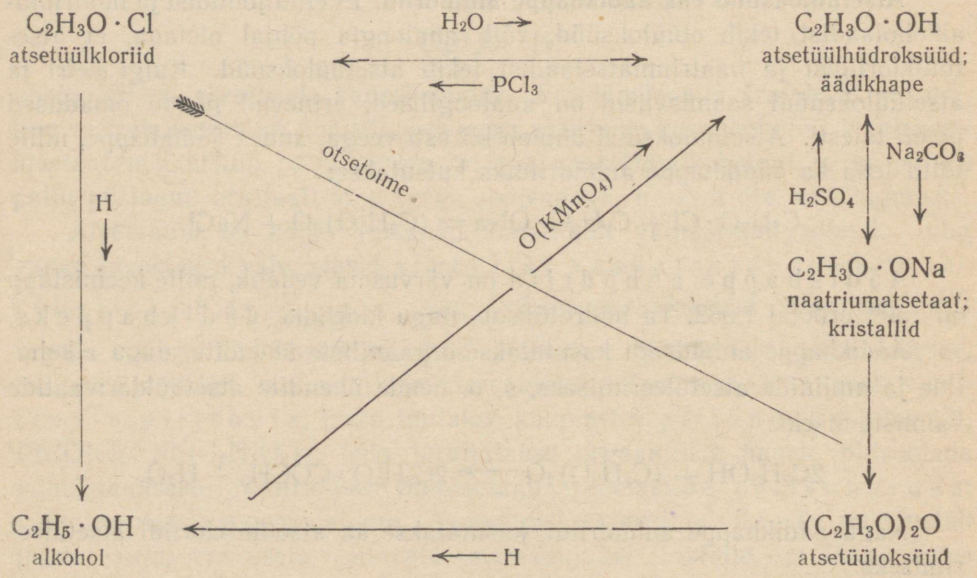
$$C_2H_3O,$$

atsetüülradikaal

kus kaks vesinikuaatomit on asendatud ühe hapnikuaatomiga. Seda radikaali nimetatakse atsetüüliks, nii et äädikhape on atsetüüli hüdroksüüd. See negatiivne radikaal, mis tekib positiivse etüüli vesiniku asendusel hapnikuga, on anorgaaniliste hapete radikaali taoline. Temaga seotud hüdroksüüli kutsutakse happeliseks hüdroksüüliks.

Tabel II.

**Äädikhape ja atsetüülradikaal.**




## Etüülatsetaat.

**Etüülatsetaadi valmistamine.** Kui absoluutset alkoholi ja äädikhapet segada, tihkestuvad nad uueks keskseks ühendiks, kusjuures segu happesus väheneb; reaktsioon ei kulge lõpuni, sest et eralduv vesi hüdrolüüsib moodustatava produkti:

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftarrows CH_3CO \cdot OC_2H_5 + H_2O.$$

Tasakaalu jõuab reaktsioon siis, kui $^2/_3$ happest ja alkoholist on ühinenud; sellest momendist alates toimub reaktsioon vastupidises suunas niisama kiirelt. Harilikul temperatuuril on reaktsiooni kiirus õige väike ja tasakaalu jõuab segu mõne aasta pärast, kuid temperatuuri kõrgenemine kiirustab seda reaktsiooni ja 100° temperatuuril on umbes nädala pärast tasakaaluni jõutud. Ühinemisprotsessi võib veel enam kiirendada kangete hapete juurdelisamisega; kiirendajaks ehk katalüütiliseks teguriks on sel juhul vesiniku ioonid.

Üldiselt võiks öelda, et 100° temperatuuril toimub reaktsioon keskmiselt 256 korda kiiremini kui 20° puhul.

Reaktsiooni kiiremaks lõpuleviimiseks küllastatakse üks veerand alkoholi ja äädikhappe segust (molekulaarses proportsioonis) gaasilise kloorvesinikuga ja segatakse ülejäänud kolmveerandiga. Segu keedetakse 1—2 tundi püstjahutiga varustatud kolvis. Peale jahtumist segatakse vedelik keedusoolaga ja veega: alkohol ja äädikhape lahustuvad soolvees, kuna etüülatsetaat ei lahustu; soolvee raskemat kihti võib eraldada lahustuslehtri abil. Seda protsessi kutsutakse „soolutamiseks" (высаливание, *Aussalzung, salting out*).

**Etüülatsetaadi koostis, tema hüdrolüüs.** Etüülatsetaat ehk äädikhappe ester (saksa keelest: *Aether* ja *Säure*) on värvuseta, neutraalne vedelik, iseloomuliku lõhnaga. Tema keemistäpp on 77°, külmumistäpp —84°, erikaal 0,899, empiiriline valem $C_2H_4O$, aurutihedus 44, mis vastab molekulivalemile $C_4H_8O_2$. Tekkimisviisi järgi on tema ratsionaalne valem $C_2H_3O \cdot OC_2H_5$. Seda valemit tõestab estri hüdrolüüs keetmisel naatriumhüdroksüüdi-lahusega, kuni estri lõhna ei ole enam tunda. Alkoholi võib kohe üle ajada ja peale väävelhappe juurdelisamist (tuntava hapu reaktsioonini) destilleerub soojendamisel ka äädikhape.

„Eetersool" hüdrolüüsus happeks ja alkoholiks, samuti kui metallisool laguneb happeks ja aluseks. Seda protsessi kutsutakse seebistumiseks ehk saponifikatsiooniks reaktsiooni sarnasuse tõttu seebikeetmisel toimuva reaktsiooniga:

$$C_2H_3O \cdot OC_2H_5 + NaOH = C_2H_5OH + C_2H_3O \cdot ONa.$$

## Esterifikatsioon.

Estrite moodustumist lähemalt uurides leiti, et reaktsioon happe ja alkoholi vahel ei toimu kunagi lõpuni, vaid et alati jääb osa hapet ja alkoholi vabaks, vaatamata reaktsiooni kestusele. Reaktsioonis eralduv vesi toimib estrisse, seebistades seda ja regenereerides alkoholi ning hapet. Samal ajal toimuvad siin kaks reaktsiooni vastupidistes suundades ja moondumise kiirus võrdub nende kahe reaktsiooni kiiruste vahega.

$$CH_3CO \cdot OH + C_2H_5OH \underset{\text{saponifikatsioon}}{\overset{\text{esterifikatsioon}}{\rightleftharpoons}} CH_3CO \cdot OC_2H_5 + H_2O.$$

Seesugune pöörduv reaktsioon jõuab tasakaalu, kui seebistumise kiirus võrdub esterifikatsiooni kiirusega.

Olgu teatud momendil $t$ molekulaarsed kontsentratsioonid $C_1$ (hape), $C_2$ (alkohol), $C_3$ (ester) ning $C_4$ (vesi) ja esterifikatsiooni kiirus $v_1$ ning seebistumise kiirus $v_2$; siis võime masside toime seaduse alusel kirjutada:

$$v_1 = k_1 \cdot C_1 \cdot C_2; \quad v_2 = k_2 \cdot C_3 \cdot C_4,$$

kus $k_1$ ja $k_2$ on mainitud reaktsioonide kiiruste jäävad (konstandid).

Moondumise kiirus ($V$) võrdub kahe reaktsiooni kiiruste vahega, nimelt

$$V = v_1 - v_2 = k_1 \cdot C_1 \cdot C_2 - k_2 \cdot C_3 \cdot C_4;$$

tasakaalu jõuab reaktsioon siis, kui resultant ($V$) võrdub nulliga: $V = v_1 - v_2 = 0$; järelikult iseloomustab antud tasakaalureaktsiooni järgmine valem:

$$k_1 \cdot C_1 \cdot C_2 = k_2 \cdot C_3 \cdot C_4, \text{ või } \frac{C_3 \cdot C_4}{C_1 \cdot C_2} = \frac{k_1}{k_2} = K.$$

$K$-d nimetatakse tasakaalu jäävaks (konstandiks). Kui gramm-molekul alkoholi (46 g) on segatud gramm-molekuli äädikhappega (60 g), siis on algkontsentratsioonid $C_1$ ja $C_2$ võrdsed 1-ga; et $C_3$ ja $C_4$ on samal ajal võrdsed 0-ga, märgime $x$-ga selle osa g-mol. alkoholist (või happest), mis aja kestel $t$ on esterifitseeritud:

| aeg | hape ($C_1$) | alkohol ($C_2$) | ester ($C_3$) | vesi ($C_4$) |
|---|---|---|---|---|
| 0 . . . . . | 1 | 1 | 0 | 0 |
| $t$ . . . . . | $1-x$ | $1-x$ | $x$ | $x$ |

Siit leiame moondumiskiiruse momendil $t$ (kui temperatuur on 6—9°):

$$v = k_1(1-x)^2 - k_2x^2 = 0, \text{ või } \frac{(1-x)^2}{x^2} = \frac{k_2}{k_1}.$$

Katsed näitavad, et $\frac{k_2}{k_1}$ võrdub 0,25-ga; arvutamisel leiame siis, et $x = {}^2/_3$, tähendab, tasakaalus sisaldab antud süsteem: ${}^1/_3$ g-mol. alkoholi + ${}^1/_3$ g-mol. äädikhapet + + ${}^2/_3$ g-mol. estrit + ${}^2/_3$ g-mol. vett.

**Atsetüülkloriidi toime äädikhappesse ja alkoholisse:** aluseline ja happeline hüdroksüül. Kui atsetüülkloriidi segada absoluutse alkoholiga, tekib käre reaktsioon, kusjuures eraldub HCl-gaas. Kui lahjendada saadud produkti veega ja kesendada soodaga, tundub etüülatsetaadi lõhna. Estrit võib „soolutada" ja karakteriseerida, nagu eespool kirjeldatud:

$$C_2H_5 \cdot OH + C_2H_3O \cdot Cl = C_2H_5O \cdot C_2H_3O + HCl.$$

Atsetüülradikaal asub siin vesiniku kohale. Kui korrata sama katset äädikhappega, ei ilmu mingit reaktsiooni: atsetüülkloriid ei toimi äädikhappesse, järelikult osutub atsetüülkloriid reaktiiviks alkoholsele hüdrok-

süülile. Kui hüdroksüül on leitud fosforpentakloriidi abil, proovitakse ainet atsetüülkloriidiga: kui on tegemist happelise hüdroksüüliga, siis ei ilmu mingit reaktsiooni, kui aga alkoholsega, siis eraldub kloorvesinik.

## IV peatükk.

## Mõned lihtsamad alkoholid ja happed.

**Metüülalkohol ja metüülradikaal.** Alkohol, äädikhape ja etüülatsetaat on kolme suure orgaaniliste ühendite rühma tüübid, nimelt alkoholide, hapete ja estrite esindajad.

Kõige lihtsam alkoholidest on metüülalkohol, mis tekib puu kuivdestilleerimisel ühes äädikhappega. Esimene fraktsioon, mis saadakse puutõrvavee destilleerimisel, on lenduv, põlev vedelik, mida nimetatakse tooreks puuvaimuks ehk -piirituseks (Boyle, 1661); ta sisaldab peaasjalikult atsetooni ja puupiiritust. Uuemal ajal valmistatakse puupiiritust kunstlikult süsinikhapendist ja vesinikust kõrgel rõhul ning temperatuuril:

$$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH.$$

Seda Patart'i poolt leiutatud sünteesi kasutatakse tööstuses väga laialdaselt. Et reaktsiooni puhul esineb ruumala tunduv kahanemine, siis soodustab rõhu suurendamine metüülalkoholi saagist (Le Chatelier' lause). Reaktsiooni toimetatakse 200- kuni 300-atm. rõhu all 350—400° temperatuuril. Ka katalüsaatorite valik avaldab reaktsioonile tunduvat mõju. Tavaliselt kasutatakse katalüsaatorina kroom- ja tsinkoksüüdi segu. Kui sellele katalüsaatorile lisandatakse veel leelismetallide või rauasooli, tekib metüülalkoholi kõrval tunduval määral ka kõrgemaid alkohole (F. Fischer). Muutes reaktsioonisegu koostist ja töörežiimi võib vesigaasist ($CO + H_2$) saada kas hapnikühendite, peamiselt alkoholide segu, mida nimetatakse süntooliks, või ülekaalukalt süsivesinike segu. CO asemel võib metüülalkoholi valmistamiseks kasutada ka $CO_2$:

$$CO_2 + 3H_2 \rightarrow CH_3OH + H_2O.$$

Puupiiritust võib saada kaudselt veel loodusgaasist.

Metüülalkohol, $CH_3 \cdot OH$, on värvuseta, etüülalkoholiga väga sarnane vedelik, mis põleb mittehelendava leegiga. Tema keemistäpp on 64,7°, erikaal 0,792. Teda tarvitatakse viinapiirituse denatureerimiseks, aniliinvärvide ja formaliini valmistamiseks. Metüülalkoholi keemilised

omadused on etüülalkoholi omadustele vastavad; ta on aga mürgisem kui etüülalkohol. Naatrium lahustub temas, moodustades kristalse ühendi, mis kuumendamisel annab valge amorfse pulbri — naatrium-metüülaadi ehk Na metüülalkoholaadi. Vee toimel hüdrolüüsub see naatriumhüdroksüüdiks ja alkoholiks. Fosforhaloidide ja hapete toime suhtes meenutab metüülalkohol ka etüülalkoholi.

Metüüljodiidi, $CH_3J$, valmistatakse samal teel kui etüüljodiidigi; ta keeb 42,6° temperatuuril, erikaal 2,27 25° temperatuuril. Metüülväävelhape, $CH_3HSO_4$, on siirupvedel, kuna metüülnaatriumsulfaat, $CH_3NaSO_4$, moodustab pehmeid kristalle. Metüülkloriid, $CH_3Cl$, on magusa lõhnaga gaas.

Kui füüsikalised omadused ja erinevused koostises maha arvata, siis võib kõike seda, mis on öeldud etüülalkoholi ja tema derivaatide kohta, pidada kehtivaks ka metüülpiirituse ja tema derivaatide kohta. Kõige lihtsam alkohol on seega metüülradikaali hüdroksüüd,

$CH_3$ ehk Me
metüülradikaal

(Dumas ja Péligot, 1834, *μέθυ* — viin ja *ὕλη* — puu). Tema ratsionaalne valem on

$$CH_3 \cdot OH.$$

**Sipelghape ja tema soolad.** Kui metüülalkoholi keeta hapu permanganaadi-lahusega, oksüdeerub ta osalt süsihappegaasiks ja veeks, osalt aga produktiks, mis on äädikhappe sarnane ja mida kutsutakse sipelghappeks — *acidum formicicum*. Hõlpsamini võib mainitud produkti valmistada oblikhappe ja glütseriini destilleerimisel 120—130° temperatuuril (kui tarvitada veevaba oblikhapet, siis saadakse 90%-line sipelghape): $C_2H_2O_4 = CH_2O_2 + CO_2$. Ka süsihappegaasi redutseerimisel vesinikuga tekib sipelghape:

$$C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown O\end{matrix} + H_2 = H \cdot C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown OH\end{matrix}.$$

Tööstuses valmistatakse sipelghapet Berthelot' sünteesi järgi naatriumhüdroksüüdist ja CO-st autoklaavides 120—150° temperatuuril:

$$NaOH + CO \rightarrow HCOONa.$$

Naatriumformiaadist saadakse vaba hape lahjendatud väävelhappe abil, kuna kontsentreeritud $H_2SO_4$ laostab sipelghappe.

Sel teel saadud sipelghape on identne happega, mida saadakse punaste sipelgate (*Formicae*) destilleerimisel; sellest on hape ka oma nime saanud. Sipelghapet leidub ka kõrvenõgeses.

Sipelghape, $H \cdot COOH$ (Ray, 1670), on värvuseta, põletav vedelik, keeb 100,5° temperatuuril; tema erikaal on 1,220; allpool +8,4° esineb ta kristalsel kujul. Lahjendatud hape, mis sisaldab 23% vett, keeb 107° temperatuuril. Sipelghape reageerib energilisemalt kui äädikhape; ta suitseb õhu käes ja tema aurud on „põletavad"; koondatud hape toimib nahasse hävitavalt. Sipelghappe empiiriline valem on $CH_2O_2$; aurutihedus näitab, et sama valem on ka molekulivalem. Selle happe tekkimine metüülalkoholist on täiesti analoogiline äädikhappe tekkimisele etüülalkoholist, nimelt kahte vesinikuaatomit asendab üks hapnikuaatom:

$$CH_4O + O_2 = CH_2O_2 + H_2O.$$

Sipelghappe sooladest on tähtsamad järgmised: naatriumformiaat, $H \cdot COONa + H_2O$, kristalne aine, naatriumatsetaadi analoog; baariumformiaat, $Ba(CHO_2)_2$, valmistatakse happest ja karbonaadist; tähtis redutseeriv aine. Olgugi et sipelghappe sarnasus äädikhappega on peaaegu samasugune kui metüül- ja etüülalkoholil, erinevad nende soolad tunduvalt üksteisest reaktsioonides oksüdeerivate ja dehüdreerivate vahenditega: nad lagunevad otsekohe kontsentreeritud $H_2SO_4$ toimel kvantitatiivselt CO-ks ja veeks; nende kiire oksüdeeruvuse tõttu osutuvad nad mõjurikkaiks taandavaiks aineiks; formiaadid redutseerivad keskses lahuses hõbedasooli hõbedaks.

Sipelghapet kasutatakse taandamisvahendina keemilises analüüsis ja peitsina tekstiiltööstuses; teda tarvitatakse ka nahatööstuses. Tema 1,25%-list lahust piirituses kasutatakse mõnikord reuma ravimisel sipelgapiirituse nime all (*spiritus formicicus*).

Analoogiliselt äädikhappele võib oletada formüülradikaali, CHO, kloriidi ja anhüdriidi tekkimist fosfortrikloriidi toimel, kuid neid pole korda läinud valmistada. Oodatav produkt laguneb silmapilkselt süsinikhapendiks (CO) ja kloorvesinikuks (HCl):

$$3CHO \cdot OH + PCl_3 = 3CO + 3HCl + H_3PO_3.$$

Kui selle anomaalia maha arvame, võib öelda, et sipelghape on äädikhappe täielik analoog.

**Propüülalkohol, propioonhape ja kõrgemad alkoholid ning happed.** Suhkru alkoholilisel käärimisel tekib mitu alkoholi, mis on keemiliselt sarnased metüül- ja etüülalkoholiga, keevad aga kõrgemal temperatuuril. Vees on nad raskesti lahustuvad ning moodustavad veega piimja lõppfraktsiooni piirituse puhastamisel; kõrgemate alkoholide veevaba segu nimetatakse puskarõliks (*Fuselöl*) (Scheele, 1785). Puskarõlist saadakse destilleerimisel esimesena etüülalkoholi analoog — propüülalkohol,

$C_3H_7 \cdot OH$ (Chancel, 1853), mis moodustab umbes 3% kartulitest valmistatud puskarist. Tema k.-t. on 97,2° ja erikaal 0,804. Keemilistelt omadustelt meenutab ta etüülalkoholi, kuid põleb nähtava helendava leegiga. Hapustatud permanganaadilahus oksüdeerib kergesti propüülalkoholi; saadud hape erineb äädikhappest sellega, et ta ei lahustu kloorkaltsiumi-lahuses, vaid „soolutub" õlisarnase kihina (*πρῶτος πίων* — esimene õline või rasvane). Propüülalkoholi leidub ka puutõrvavees.

Propioonhape, $C_2H_5 \cdot COOH$, on värvuseta, hapuka lõhnaga vedelik. Veevaba hape keeb 141° temperatuuril, külmub —22° temperatuuril, erikaal 0,992.

Butüülalkohol, $C_4H_9 \cdot OH$ (Lieben ja Rossi, 1869), on väga vastiku lõhnaga vedelik, keeb 117,7° temperatuuril, moodustab umbes 6% puskarõlist. Nimetatud alkoholi saadi esimest korda võihappe aldehüüdi taandamisel. Temale vastav butüür- ehk võihape, $C_3H_7COOH$, on õlikas, terava lõhnaga vedelik; k.-t. 162,5°. Võihape leidub estrina värskes võis (*butyrum*), millest teda aga puhtal kujul raske on valmistada. (Võirasv sisaldab 3—4% hapet.) Võihapet leidub peale selle veel lihamahlas ja higis. (Võihappeid on kaks; sellest pikemalt ptk. XI.)

Amüülalkohol (normaalne), $C_5H_{11} \cdot OH$, keeb 138° temperatuuril; temale vastab palderjanhape, $C_4H_9 \cdot COOH$ (k.-t. 187°).

**Estrid.** Ülalkirjeldatud alkoholide ja hapete estrid on meeldiva lõhnaga vedelikud ja neid tarvitatakse alkohol-lahuses puuvilja essentsidena. Paljude puuviljade lõhn oleneb estritest, mida nad sisaldavad. Näiteks iseloomustab propüülatsetaat pirne, amüülatsetaat jargonellpirne ja etüülbutüraat meenutab ananase lõhna.

Sipelghappe etüülestrit, $H \cdot COOC_2H_5$ (keeb 54,3° temp.), tarvitatakse kunstliku rummi ja arraki valmistamiseks.

Estrite keemilised omadused ja sünteesid on analoogilised etüülatsetaadi omadustele ja sünteesimisviisidele.

Hapetest leiduvad mõned looduses vabade hapetena, paljud aga estritena; näiteks koosneb (mee) vaha vabast tserotiinhappest ja palmitiinhappe müritsüülestrist.

Vahade liiki kuulub ka spermatseet e. vaalavõidis, mida sisaldab kaseloti pealuukoopas leiduv õli, millest spermatseet jahutamisel kristallub. Ta osutub palmitiinhappe tsetüülestriks. Teda tarvitatakse farmaatsias salvide ja tseraatide valmistamiseks, samuti ka küünlatööstuses.

Palmitiinhape, $C_{15}H_{31} \cdot COOH$, on valge kristalne aine, s.-täpp = 62,6°, leidub palmiõlis. Tserotiinhape, $C_{25}H_{51} \cdot COOH$, s.-täpp = 82,5°. Melissüül- ehk müritsüül-alkoholi koostis on $C_{30}H_{61} \cdot OH$. Steariinhape, $C_{17}H_{35} \cdot COOH$, sulab 69,3° temperatuuril.

Palmitiin- ja steariinhape moodustavad glütseriin-estritena loomarasva tähtsama osa.

## Homoloogia ja isomerism.

**Homoloogilised read.** Etüülalkohol ja äädikhape on alkoholide ja hapete tüübid, mis moodustavad kaks paralleelset rida; nende ridade üksikud liikmed on oma keemilistelt omadustelt väga sarnased.

Alkoholirea esimesed (madalamad) liikmed on meeldiva lõhnaga vedelikud, mis vees kergesti lahustuvad. Mida enam süsinikuaatomite arv molekulis kasvab, seda enam kahaneb lahustuvus vees: vedelikud

Tabel III.

**Alkoholide ja hapete omadusi.**

| Nimetus | Valem | Sulamistäpp | Keemistäpp | Erikaal |
|---|---|---|---|---|
| Metüülalkohol | $CH_3OH$ | — 97 | 64,7 | 0,792 |
| Etüül- „ | $C_2H_5OH$ | —114 | 78,4 | 0,789 |
| Propüül- „ | $C_3H_7OH$ | —126 | 97,2 | 0,804 |
| Butüül- „ | $C_4H_9OH$ | — 79,9 | 117,7 | 0,810 |
| Amüül- „ | $C_5H_{11}OH$ | — 78,5 | 138,0 | 0,817 |
| Heksüül- „ | $C_6H_{13}OH$ | — 52,0 | 155,8 | 0,820 |
| Detsüül- „ | $C_{10}H_{21}OH$ | + 6 | 232,9 | 0,829 |
| Laurüül- „ | $C_{12}H_{25}OH$ | 24 | 259 | 0,831 |
| Tsetüül- „ | $C_{16}H_{33}OH$ | 49 | 210/15 mm | 0,798 |
| Stearüül- „ | $C_{18}H_{37}OH$ | 58,5 | 189/15 mm | 0,812 |
| Sipelgahape | $HCOOH$ | 8,4 | 100,5 | 1,220 |
| Äädik- „ | $CH_3COOH$ | 16,6 | 118 | 1,049 |
| Propioon- „ | $CH_3CH_2COOH$ | — 22 | 141 | 0,992 |
| Või- „ | $CH_3(CH_2)_2COOH$ | — 4,7 | 162,5 | 0,959 |
| Palderjan- „ | $CH_3(CH_2)_3COOH$ | — 34,5 | 187,0 | 0,939 |
| Kaproon- „ | $CH_3(CH_2)_4COOH$ | — 1,5 | 205 | 0,929 |
| Pelargoon- „ | $CH_3(CH_2)_7COOH$ | 12,5 | 254 | 0,910 |
| Palmitiin- „ | $CH_3(CH_2)_{14}COOH$ | 62,6 | 215/15 mm | 0,853(62,6°) |
| Stearin- „ | $CH_3(CH_2)_{16}COOH$ | 69,3 | 232/15 mm | 0,845(69,3°) |

muutuvad venivaks, õlisarnaseks; lõhn läheb kibedamaks ja teravamaks. Alkohol ja hape, mis sisaldavad 16 süsinikuaatomit, nimelt tsetüülalkohol ja palmitiinhape, on lõhnata vahasarnased kristalsed ained.

Äädikhappe-rea happeid nimetatakse rasv- ehk alifaatseteks (ἄλειφαρ — rasv, õli) hapeteks, sest et nende kõrgemad esindajad leiduvad rasvades, ja nimetatud rida kannab ka rasv- ehk alifaatse rea nime.

Alkoholid ja happed kui orgaanilised hüdroksüüdid on analoogilised leelishüdroksüüdidele ja anorgaanilistele oksühapetele. Koostise suhete poolest väärivad need ühendid tähelepanu (tabel III).

Tabelis on esitatud vaid normaalse ehitusega alkoholid ja happed. Kõrgemate ühendite puhul on keemistäpid antud vaakuumis destilleerimisel 15 mm rõhu all [1].

Nende ridade üksikud indiviidid erinevad valemites üksteisest $CH_2$-rühma (või selle kordse) läbi, nende molekulikaalude vahe on 14 või selle kordne.

$$C_2H_5 \cdot OH - CH_3 \cdot OH = CH_2 (14).$$
$$C_5H_9O \cdot OH - C_2H_3O \cdot OH = 3CH_2 (14 \times 3 = 42).$$

Seesugust suhet ühendite vahel kutsutakse homoloogiaks (Gerhardt, 1844, ὁμόλογος = samane, ühtlane) ja nende ühendite ridu homoloogilisteks ridadeks. Homoloogilisi ühendeid võib väljendada ühe üldvalemiga; nii näit. on alkoholide üldvalem $C_nH_{2n+1} \cdot OH$ ja hapetel $C_nH_{2n}O_2$.

**Isomerism.** Homoloogia osutub orgaaniliste ühendite eriomaduseks. Neil ühenditel on veel muid eriomadusi: sageli juhtub, et homoloogilised radikaalid moodustavad mitmesuguseis kombinatsioonides ühendeid, milledel on lahkuminevad omadused, kuid üks ja sama koostis. Näiteks:

| | |
|---|---|
| Metüülpropionaat | $C_2H_5 \cdot CO \cdot OCH_3$ |
| Etüülatsetaat | $CH_3 \cdot CO \cdot OC_2H_5$ |
| Propüülformiaat | $H \cdot CO \cdot OC_3H_7$ |

Neil kõigil on sama empiiriline valem: $C_4H_8O_2$. Sääraseid ühendeid, milledel on sama koostis, kuid lahkuminevad omadused, nimetatakse isomeerseteks ühenditeks ehk isomeerideks (Berzelius, ἴσος = niisama suur, võrdne, μέρος = osa).

---

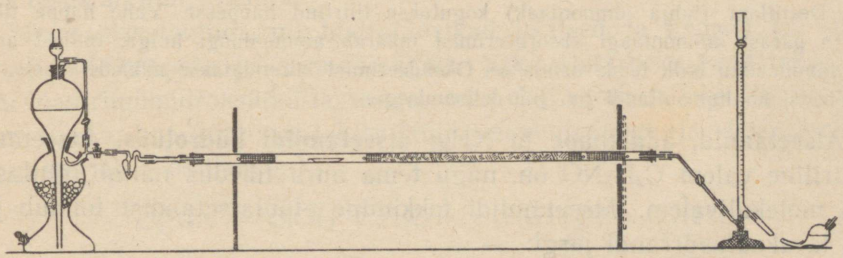
[1] Füüsikaliste omaduste sõltuvust koostisest ja muutumist molekulikaalu kasvamisega homoloogilistes ridades märkis F. Engels „Looduse dialektikas" kui näidet kvantiteedi üleminekust kvaliteediks.

## Atseetamiid, atseetonitriil ja etüülamiin.

Leelised hüdrolüüsivad etüülatsetaadi tema osaühenditeks; võiks oletada, et ammoniaakki toimib samal viisil, kuid ammooniumatsetaadi asemel tekib dehüdratiseeritud produkt, atseetamiid.

Kui etüülatsetaati valada koondatud ammoniaaki, ei segune esialgu vedelikud, kuid loksutamisel muutub segu homogeenseks. Talvel tuleb segu soojas hoida.

On segu mõni päev seisnud, destilleeritakse teda: esmalt destilleerub ammoniaak, siis ammoniaagi ja alkoholi lahus, millele järgneb vesi. Lõpuks tõuseb elavhõbe termomeetris üle 200° ning kogujasse valgub õlisarnane vedelik, mis peagi kristallub.



Joon. 8. Seadeldis lämmastiku määramiseks Dumas' meetodi järgi.

Amiidi tekkimise reaktsiooni estrist ammoniaagi toimel nimetatakse ammonolüüsiks.

Atseetamiid, $CH_3CO \cdot NH_2$ (Dumas, 1847), on värvuseta kristalne aine, sulab 82° temperatuuril ja keeb 222° kuumuses, lahustub alkoholis ning vees ja on väga hügroskoopne. Puhas aine on lõhnata.

**Lämmastiku kvalitatiivne ja kvantitatiivne määramine.** Atseetamiid sisaldab süsiniku, vesiniku ja hapniku kõrval veel lämmastikku. Lämmastiku leidmiseks on kaks meetodit. Esimese järgi segatakse orgaaniline aine peenekshõõrutud naatronlubjaga ja kuumutatakse katseklaasis: kui aine sisaldab lämmastikku, siis eraldub see ammoniaagina, mida tõestatakse harilikkude meetoditega (lõhn, lakmuspaberi värvumine). Mõnede lämmastikuühendite analüüsiks ei kõlba see katse; siis tarvitatakse teist meetodit: väikeses katseklaasis kuumutatakse ainet Na-ga ja kui käredam reaktsiooniperiood on möödunud, kuumutatakse teda veel (punaseks aetuna) vähemalt $^1/_2$ min. Reaktsiooni tagajärjel muutub lämmastikühend

naatriumtsüaniidiks. Kuum katseklaas pistetakse külma veega täidetud kausikesse: klaasi põhi praguneb, sulatis langeb kausi põhja; tsüaniidilahus kurnatakse ja keedetakse kahe- ning kolmevalentse rauasoola-lahusega, millele on tublisti leelist juurde lisatud. Kui saadud lahust hapustada soolhappega, sadestub berliini sinine.

**Lämmastiku kvantitatiivne määramine.** a) Dumas' meetodi järgi (joon. 8) põletatakse aine vaskhapendiga süsihappegaasi voolus. Saadud gaasid juhitakse üle punaseks aetud (kuumendatud) vaskvõrgu, et lämmastikhapendeid laostada, ja kogutakse mõõttorusse. Enne mõõtmist absorbeeritakse $CO_2$ kaaliumhüdroksüüdi-lahusega. Lämmastiku kaal arvutatakse kogutud lämmastiku ruumalast. Kirjeldatud meetodit nimetatakse veel absoluutseks meetodiks.

b) Kjeldahli meetodit tarvitatakse peamiselt toiduainete ja füsioloogiliste produktide analüüsimisel. Analüüsitav aine soojendatakse koondatud väävelhappega, kuni ta on täielikult oksüdeerunud. Lämmastik annab ammoniaagi, mis väävelhappega ühinedes muutub ammooniumsulfaadiks. Väävelhappe ja ammooniumsoola segu kesendatakse naatriumhüdroksüüdiga, lisandatakse veel küllaldaselt naatriumhüdroksüüdi ja destilleeritakse. Destillaat (lahja ammoniaak) kogutakse tiitritud happesse. Vahe happe tiitrites enne ja pärast ammoniaagi absorbeerimist määrab ammoniaagi hulga, millest arvutamisel lämmastiku hulk teada saadakse. Oksüdeerimist kiirendatakse mõnede ainete, nagu elavhõbeda, kaaliumsulfaadi jm. juurdelisamisega.

**Atseetamiid, äädikhape ja $NH_3$; atseetamiidi hüdrolüüs.** Atseetamiidi empiiriline valem $C_2H_5NO$ on, nagu tema auru tihedus näitab, ühtlasi ka tema molekulivalem. Atseetamiidi tekkimine etüülatsetaadist toimub järgmise tasakaaluvõrrandi järgi:

$$C_2H_3O \cdot OC_2H_5 + NH_3 \rightleftarrows C_2H_5NO + C_2H_5 \cdot OH.$$

Kui keeta atseetamiidi naatriumhüdroksüüdi-lahusega, eraldub lämmastik ammoniaagina; hapustades saadud lahust lahjendatud väävelhappega saadakse destilleerimisel äädikhape. Kui samuti keeta atseetamiidi lahjendatud väävelhappega ja destilleerida segu, läheb kogujasse äädikhape ja kolbi jääb ammooniumsulfaat.

Atseetamiid hüdrolüüsub hõlpsasti:

$$C_2H_5NO + H \cdot OH = C_2H_3O \cdot OH + NH_3.$$

Et atseetamiidi saadakse äädikhappest ja teda uuesti võib äädikhappeks muuta, peab ta sisaldama atsetüülradikaali, tähendab, tema ratsionaalne valem on $C_2H_3O \cdot NH_2$. Niisiis tekib amiid happe hüdroksüüli asendusel amiidrühmaga. Atseetamiidi võib vaadelda ka kui ammoniaaki, milles on üks vesinikuaatom asendatud atsetüüliga — $NH_2At$; seda vaadet kinnitab atseetamiidi reageerimine salpeetrishappega: lämmastik eraldub gaasina ja amiidrühm moondub hüdroksüüliks:

$$CH_3CO \cdot NH_2 \rightarrow CH_3CO \cdot OH.$$

See reaktsioon on täiesti analoogiline lämmastiku valmistamisele ammooniumnitritist:

$$CH_3CO \cdot NH_2 + NO \cdot OH = CH_3CO \cdot OH + N_2 + H_2O;$$
$$[H \cdot NH_2 + NO \cdot OH = H \cdot OH + N_2 + H_2O].$$

**Atseetonitriil.** Atseetamiidi võib veel dehüdratiseerida: kui teda segada umbes 2 ruumala $P_2O_5$-ga ja ettevaatlikult soojendada jahutiga ühendatud kolvis, siis destilleerub värvuseta vedelik, kuna kolbi jääb metafosforhape:

$$CH_3CONH_2 + P_2O_5 = CH_3CN + 2HPO_3.$$

Atseetonitriil ehk metüültsüaniid, $CH_3 \cdot CN$ (Dumas, 1847), on värvuseta, lenduv vedelik, mis keeb 82° temperatuuril. Tal on iseloomulik lõhn ja ta põleb punaka leegiga. Tema empiiriline valem on $C_2H_3N$, mis osutub ühtlasi ka molekulivalemiks.

Nitriil on samas suhtes atseetamiidiga, nagu viimane äädikhapu ammooniumiga; teda võib kuumendamisel veega 180° temperatuuril kinnises torus amiidiks muuta.

Nagu atseetamiidi, nii hüdrolüüsivad leelised ja happed ka atseetonitriili äädikhappeks ja ammoniaagiks. Seks otstarbeks keedetakse vedelikku naatriumhüdroksüüdi-lahusega, seni kui ammoniaagi lõhna ei ole enam tunda, hapustatakse lahjendatud väävelhappega ja destilleeritakse: kogujasse läheb äädikhape.

$$C_2H_3N + NaOH + H_2O = C_2H_3O \cdot ONa + NH_3.$$

**Etüülamiin.** Kui nitriili lahjendatud väävelhappes lahustada ja tsinki väikestes tükikestes aeg-ajalt juurde lisada, kaob nitriili lõhn. Kui saadud vedelikku naatriumhüdroksüüdiga üle ajada ja destillaati vette koguda, tekib leelisene lahus, mis lõhna ja omaduste poolest meenutab ammoniaaki; mainitud lahust aga soolhappega kesendades saadakse alkoholis lahustuv hüdrokloriid. Seda vedelikku nimetatakse etüülamiiniks.

$$C_2H_3N + 4H = C_2H_5NH_2; \quad C_2H_5NH_2 + HCl = C_2H_5NH_2 \cdot HCl.$$

Kui hüdrokloriidi kuumendada konts. NaOH-lahusega, nagu ammoniaagi valmistamisel, pärast kuivatada põletatud lubjaga ning jahutada (jahutussegus), siis kondenseerub etüülamiin. Teda ei saa kuivatada $CaCl_2$-ga, sest ta moodustab sellega ühendi:

$$C_2H_5NH_2 \cdot HCl + NaOH = C_2H_5NH_2 + NaCl + H_2O.$$

Etüülamiin, $C_2H_5NH_2$, on värvuseta, lenduv vedelik, mis keeb 17° temperatuuril; tema erikaal on 0,689 (14°). Etüülamiini lõhn on väga ammoniaagi lõhna sarnane, kuid vesilahuse lõhn meenutab halvaks läinud kala lõhna. Nii vedelas kui ka gaasilises olekus lahustub etüülamiin ker-

gesti vees; vesilahusel on lahjendatud ammoniaagi omadused: ta suitseb kloorvesinikuga, absorbeerib süsihappegaasi ja sadestab raskemetallide hüdroksüüde. Etüülamiini aur on õhust raskem ja põleb.

Etüülamiinhüdrokloriid, $C_2H_5NH_3Cl$, on kristalne aine, s.-t. = 109°, lahustub alkoholis (erineb seetõttu ammooniumkloriidist). Teda nimetatakse analoogiliselt ammooniumsooladele etüülammooniumkloriidiks.

**Etüülamiini suhe alkoholiga ja ammoniaagiga.** Etüülamiini valmistamise viisist selgub, et teda ei hüdrolüüsi leelised ega happed; ses suhtes erineb ta atseetamiidist ja atseetonitriilist, sarnaneb atseetamiidiga aga reageerimises salpeetrishappega; salpeetrishappe toimel moondub ta alkoholiks, kusjuures amiinrühm asendub hüdroksüüliga.

$$C_2H_5 \cdot NH_2 + NO \cdot OH = C_2H_5 \cdot OH + N_2 + H_2O;$$
$$[H \cdot NH_2 + NO \cdot OH = H \cdot OH + N_2 + H_2O].$$

Etüülamiin on samas suhtes alkoholiga nagu atseetamiid äädikhappega; tema ratsionaalne valem on atseetamiidi valemile analoogiline. Etüülamiini võib vaadelda kui ammoniaaki, milles üks vesinikuaatom on asendatud etüüliga. Seda oletust kinnitab tema moodustumine ammoniaagist ja etüülhaloididest; kui kinnises anumas kuumendada etüülkloriidi ammoniaagi alkohol-lahusega, tekib etüülammooniumkloriid ühes ammooniumkloriidi ja muude produktidega.

$$C_2H_3Cl + NH_3 = C_2H_5 \cdot NH_2 + HCl = C_2N_5NH_2 \cdot HCl.$$

Vahe etüülamiini ja atseetamiidi vahel on samasugune kui vahe alkoholi ja äädikhappe või eetri ja etüülatsetaadi vahel. Etüülamiin on kangem alus kui ammoniaak[1].

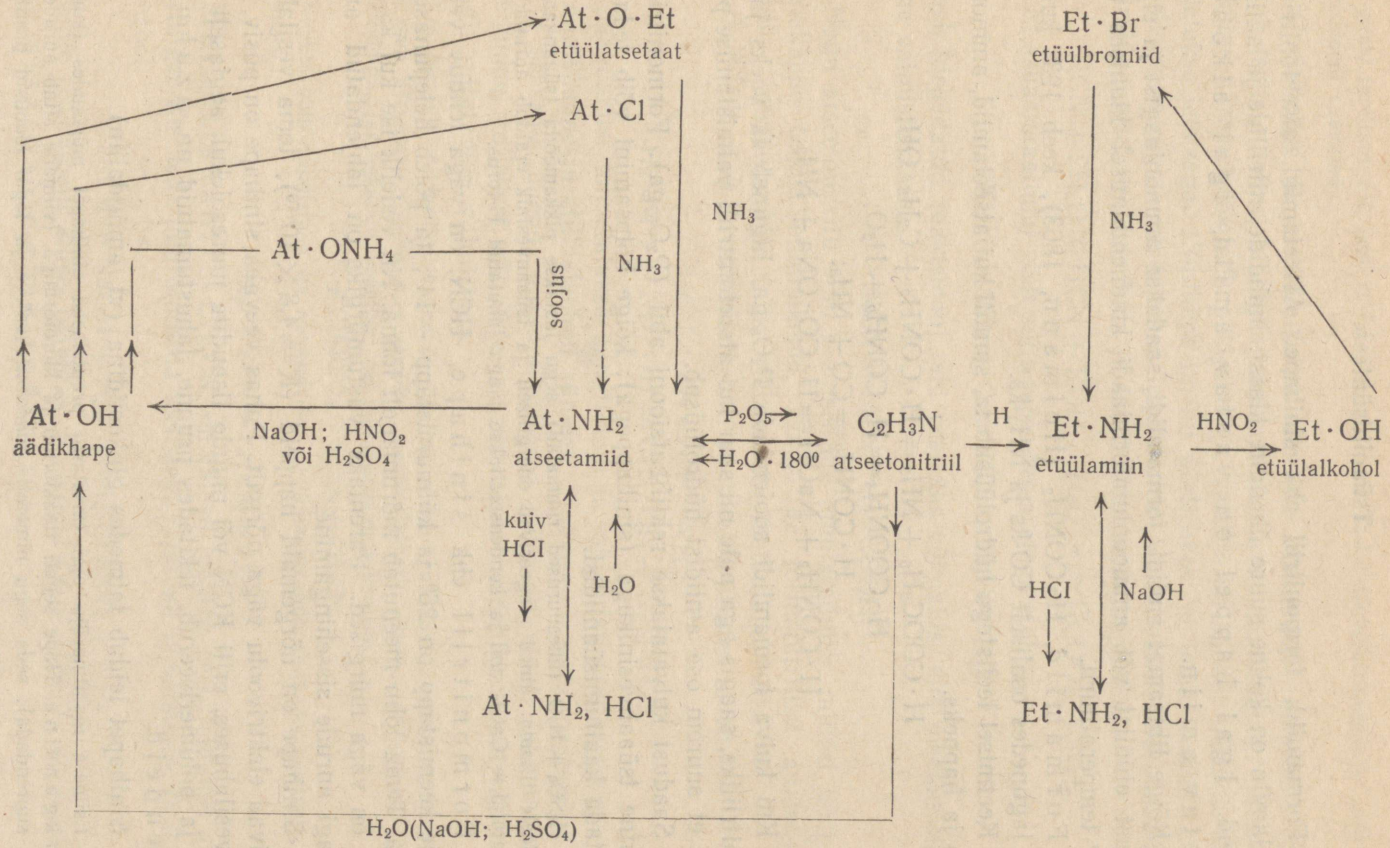
Etüül- ja atsetüülradikaalid moodustavad lämmastikühendeid, millede suhe ammoniaagiga on samasugune nagu alkoholi ja happe suhe veega. Alküülderivaat, etüülamiin, on kange alus, ta ei hüdrolüüsu, kuna atsetüülderivaat, asteetamiid, on neutraalne aine, mis kergesti hüdrolüüsub äädikhappeks ja ammoniaagiks. Salpeetrishape moondab kummagi ühendi vastavaks hüdroksüüdiks; nad on geneetiliselt seotud ühe vaheproduktiga, atseetonitriiliga.

---

[1] Etüülradikaali toomine ammoniaaki tõstab selle püsivust, kuna atsetüülrühma toomine vähendab püsivust. Atsetüülradikaalis on üks hapnikuaatom etüülrühma kahe vesinikuaatomi asemel. $O_2$ on elektronegatiivne ehk happeline, $H_2$ — elektropositiivne ehk aluseline, järelikult $O_2$-ga asendus muudab nõrga-aluselise etüüli võrdlemisi tugevaks happeliseks radikaaliks.

Tabel IV.

**Atseetamiid ja etüülamiin.**




Märkus: At = $CH_3CO$, Et = $C_2H_5$.

**Formamiid; formonitriil ehk sinihape.** Atseetamiid, atseetonitriil ja etüülamiin on kolme suure ühendite klassi: amiidide, nitriilide ja amiinide tüübid. Igal happel on vastav amiid, igal alkoholil vastav amiin.

Kõige lihtsamat amiidi, formamiidi, saadakse ammoniaagist ja sipelghapust etüülist või ammooniumformiaadi kuumendamisel kinnises torus 230° temperatuuril.

Formamiid, $H \cdot CONH_2$ (Hofmann, 1863), keeb 193° kuumuses, lagunedes osaliselt CO-ks ja $NH_3$-ks.

Keetmisel leelistega hüdrolüüsub ta, samuti kui atseetamiid, ammoniaagiks ja happeks.

$$H \cdot COOC_2H_5 + NH_3 = H \cdot CONH_2 + C_2H_5 \cdot OH;$$
$$H \cdot COONH_4 = H \cdot CONH_2 + H_2O;$$
$$H \cdot CONH_2 = CO + NH_3;$$
$$H \cdot CONH_2 + NaOH = H \cdot CO \cdot ONa + NH_3.$$

Kui kuiva formamiidi soojendada $P_2O_5$-ga, laguneb ta veeks ja formonitriiliks, saagis aga pole nii suur kui atseetonitriili valmistamise puhul, sest et suurem osa amiidist hüdrolüüsub.

Saadust kuivatatakse rektifikatsiooni abil ($P_2O_5$-ga). Formonitriil on identne tsüaanvesinikuga (sinihappega); kõige hõlpsamini võib teda valmistada kaaliumtsüaniidist.

$H_2SO_4 + H_2O$ (ühesuurused ruumalad) segu lastakse pikkamööda tsüaankaaliumitükkidele tilkuda: ained reageerivad energiliselt ja tsüaanvesinik eraldub auruna; auru kuivatatakse $CaCl_2$ abil ja kondenseeritakse jääga jahutatud U-torus.

Formonitriil ehk sinihape, HCN, on väga lenduv vedelik, mille keemistäpp on 26° ja külmumistäpp —14°; ta põleb helepunase leegiga. Tema lõhn meenutab mõrumandli lõhna. Nii vedelik ise kui ka tema aur on väga mürgised. Paremaks vastumürgiks on lahjendatud ammoniaagi aurude sissehingamine.

Sinihape on nõrgemaid happeid ($K = 4{,}8 \times 10^{-10}$), tema vesilahused juhivad elektrivoolu väga nõrgalt. Puhas veevaba sinihape on püsiv, kuna ta vesilahuses, eriti KCN või muude lisandite juuresolekul, aeglaselt laostub ja polümeriseerub, tekitades pruune, lahustumatuid nn. azulmiinühendeid.

Sinihapet leidub taimedes glükosiidina (vt. amügdaliin).

Esimese maailmasõja ajal tarvitasid prantslased sinihapet mürskudes (kuulides) mürkgaasina. Hape segati tinakloriidi ja kloroformiga (viimane aitab aurude tihedust suurendada); seda segu nimetati „*vincennite*'iks". Sõja lõpul loobusid prantslased

selle gaasi tarvitamisest, sest et lahtisel väljal on raske nõutavat sinihappe auru kontsentratsiooni saavutada.

**Sipelghappe ja metüülalkoholi süntees süsinikust.** Sinihape hüdrolüüsub leeliste toimel sipelghapuks soolaks ja ammoniaagiks. Hüdrolüüsi on kõige parem toimetada püstjahutiga varustatud kolvis; tsüaankaaliumi keedetakse leelisega. (Sinihape on nii nõrk hape, et tema leelismetallsoolad dissotsieeruvad vesilahuses happeks ja leelismetalli hüdroksüüdiks.) Hüdrolüüsimisel eraldub $NH_3$ ja kolbi jääb sipelghappesool.

$$KCN + 2H_2O \rightleftarrows HCN + KOH + H_2O \longrightarrow HCOOK + NH_3.$$

Et tsüaankaaliumi võib sünteesida tema elementidest,

$$(KOH + NH_3 + C = KCN + H_2O + H_2),$$

avaneb kirjeldatud reaktsiooni läbi veel üks võimalus, uus meetod sipelghappe valmistamiseks:

$$C \rightarrow KCN \rightarrow HCN \rightarrow H \cdot COOH.$$

Nagu atseetonitriili võib redutseerida etüülamiiniks, millest tekib salpeetrishappe toimel etüülalkohol, saame ka formonitriilist analoogilise ühendi — metüülamiini, mida võib muuta metüülalkoholiks.

Järelikult saab ka metüülalkoholi sünteesida elementidest:

$$HCN + 4H = CH_3 \cdot NH_2;$$
$$CH_3 \cdot NH_2 + NO \cdot OH = CH_3 \cdot OH + N_2 + H_2O.$$

Taandamist toimetatakse tsingitolmu ja lahjendatud väävelhappe abil.

**Äädikhappe ja etüülalkoholi süntees.** Sinihape ja sipelghappenitriil on üks ja seesama ühend; antud nimetused näitavad ainult lahkuminevaid vaatepunkte, milledest võib ühte ja sama ainet vaadelda. Samuti võib seda ühendit mitut viisi valmistada.

Kui metüülkaaliumsulfaati segada kaaliumtsüaniidipulbriga ja soojendada 200°-ni, destilleerub värvuseta vedelik, mis sisaldab metüülalkoholi. Alkohol eraldatakse fosforpentoksüüdiga, järelejäänud vedelikul on metüültsüaniidi koostis:

$$KCN + CH_3KSO_4 = K_2SO_4 + CH_3CN.$$

Nitriile võib valmistada ka soojendades alküülhalogeniide sinihapu kaaliumi alkohol-lahusega:

$$CH_3J + KCN \rightarrow CH_3CN + KJ.$$

Metüültsüaniid, $CH_3CN$, on täiesti identne eelkirjeldatud atseetonitriiliga. Kui teda hüdrolüüsida leelistega, tekivad ammoniaak ja äädikhappesool:

$$CH_3CN + NaOH + H_2O = CH_3COONa + NH_3.$$

Selle reaktsiooni alusel otsustas Frankland (1847), et äädikhape sisaldab metüülradikaali.



Tartu Ülikooli RAAMATUKOGU

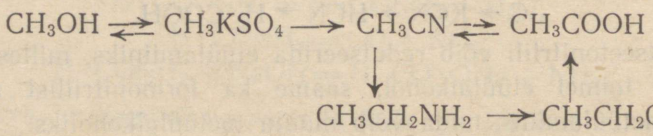
Metüültsüaniid ei avalda hariliku tsüaniidi reaktsioone. Tsüaanradikaal on metüüliga nii kõvasti liidetud, et teda ei saa lahutada. Kui nimetatud ühend laostub, siis muutub tsüaanrühm ise, mis võimaldab ülalkirjeldatud sünteesi.

Et metüültsüaniid on identne atseetonitriiliga, siis võib teda etüülamiiniks redutseerida. Salpeetrishape moondab etüülamiini alkoholiks; sellest järgneb, et ka etüülalkohol on metüüli derivaat ning ka teda võib sünteesida elementidest.

Tsüaniidsünteesi põhjal võime etüülalkoholi ja äädikhappe ratsionaalseid valemeid veel uuel kujul väljendada:

$$\underset{\text{etüülalkohol}}{CH_3CH_2OH} \text{ ja } \underset{\text{äädikhape}}{CH_3COOH}$$

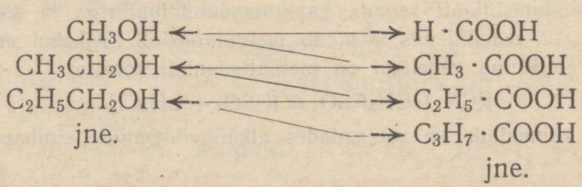
Need valemid näitavad suhet etüül- ja metüülalkoholide vahel ja osutavad, et metüülradikaal jääb paljudes reaktsioonides muutumatuks.



**Alifaatsete alkoholide ja hapete süntees.** Ülalesitatud printsiipi võib laiendada kõikidele metüülalkoholi ja äädikhappe homoloogidele, sest nitriilid, mis moodustuvad happeamiidide dehüdratatsiooni tagajärjel, on identsed järgmise, madalama alküüli tsüaniidiga.

Etüülalkoholi võib muuta etüültsüaniidiks, propioonhappeks ja propüülalkoholiks; viimast ühendit võime omakorda muuta propüültsüaniidiks, võihappeks ja butüülalkoholiks jne.

Alifaatseid alkohole ja happeid kuni üheksasüsiniku-ühenditeni on sel teel sünteesitud metüülalkoholist.



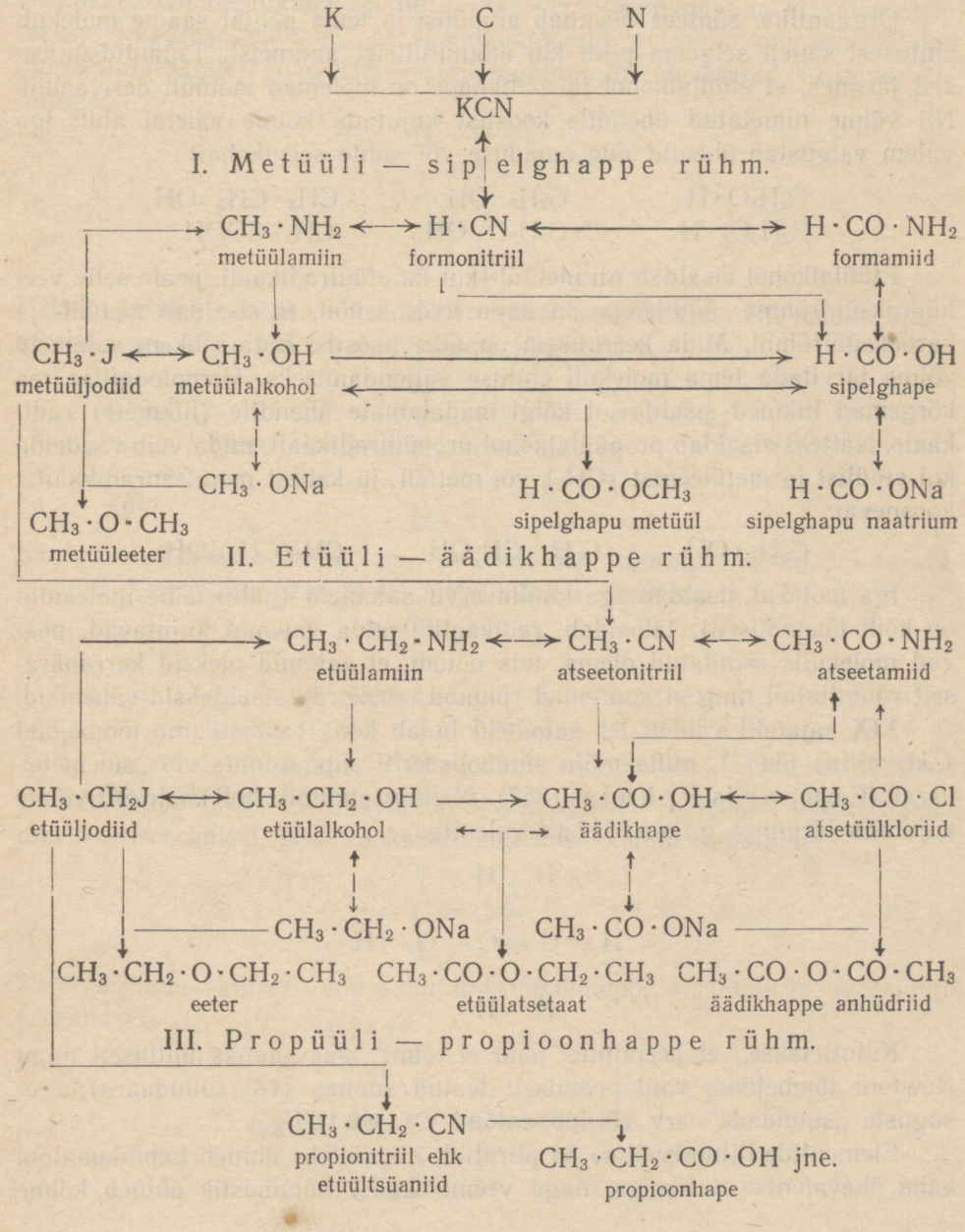
Kõrgemaid alkohole on hõlpsam valmistada hapete redutseerimisel (aldehüüdide kaudu). Tsüaniidide valmistamisel alkoholidest tekib mõnikord palju isomeerseid ühendeid, mis tsüaniidi saagist vähendab. Etüülalkoholi on ka palju kergem valmistada suhkrust kui metüülalkoholist, see ei vähenda aga esitatud sünteesi tähtsust.

Metüülalkoholi moondumine äädikhappeks on orgaanilise sünteesi tüüpiline näide; nii ehitatakse lihtsamast, vähem süsinikuaatomeid sisaldavast ühendist uus, suurema molekulikaaluga ühend.

Tabel V.

## Struktuurvalemite katseline põhjendus.

### Alifaatsete alkoholide ja hapete süntees.



## Molekuli ehitus ehk struktuur.

Orgaaniline süntees täiendab analüüsi ja tema põhjal saame molekuli ehitusest sageli selgema pildi kui analüütilisist andmeist. Tsüaniidsünteesist järgneb, et etüülalkohol ja äädikhape on mõlemad metüüli derivaadid. Nii võime nimetatud ühendite koostist kujutada kolme valemi abil; iga valem valgustab ühendit uue omaduse või suhte seisukohalt.

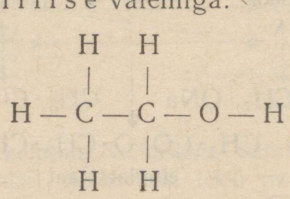
| | | |
|---|---|---|
| $C_2H_5O \cdot H$ | $C_2H_5 \cdot OH$ | $CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ |
| $C_2H_3O_2 \cdot H$ | $C_2H_3O \cdot OH$ | $CH_3 \cdot COOH$ |

Etüülalkohol sisaldab nii metüül- kui ka etüülradikaali, peale selle veel hüdroksüülrühma. Äädikhape on hapu hüdroksüüd, ta sisaldab metüül- ja karboksüülrühmi. Mida keerulisem on aine koostis, seda rohkem valemeid võime tarvitada tema molekuli ehituse väljendamiseks. Homoloogilise rea kõrgemad liikmed sisaldavad kõigi madalamate ühendite (liikmete) radikaale. Näiteks sisaldab propüülalkohol propüülradikaali, mida võib vaadelda kui etüülist ja metüleenist ($CH_2$) või metüül- ja kahest metüleenradikaalist koosnevat:

$$C_3H_7 \cdot OH \qquad C_2H_5 \cdot CH_2OH \qquad CH_3(CH_2)_2OH$$

Iga molekul sisaldab aga kindla arvu aatomeid (puhta aine molekulid on kõik ühetaolised), tähendab, radikaalid, mida valemid kujutavad, peavad molekulis esindatud olema, mis nõuab, et aatomid oleksid korrapäraselt rühmitatud ning et suuremad rühmad omakorda sisaldaksid vähemaid.

XIX sajandil väideti, et aatomeid hoiab koos vastastikune tõmbejõud („keemiline jõud"), mille mõju sümboliseeriti suunaliinide või „sidemete" varal (Couper ja Kekulé, 1857). Näiteks etüülalkoholi molekuli võime kujutada järgmise graafilise valemiga:

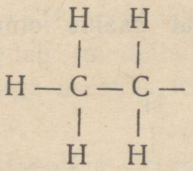


Kujutletakse, et keemiline jõud ei toimi igas suunas ühtlaselt nagu Newtoni tõmbejõud, vaid peamiselt teatud suunas (või suundades); seesuguste „suundade" arv võrdub aatomi valentsiga.

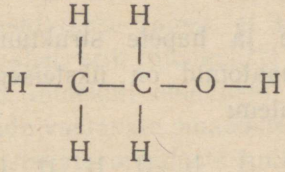
Elementide liitumisvõime on piiratud; nii näiteks ühineb hapnikuaatom kahe ühevalentse aatomiga, nagu veemolekulis. Lämmastik ühineb kolme

või viie, süsinik aga nelja ühevalentse aatomiga. Valentsuse põhjal võime molekulide ehitust graafiliselt kujutada.

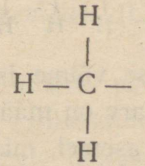
**Rasvhapete ja alkoholide ehitus.** Alkoholi aktiivne vesinikuaatom eraldub ühes hapnikuaatomiga fosforpentakloori toimel, järelikult on üks vesinikuaatom hapnikuga seotud: —O—H. Vesinikuaatom ei kõlba sidemeks; seepärast oletame, et süsinikuaatomid seisavad omavahel ühenduses ning järelejäänud viis vesinikuaatomit on ühendatud süsinikuaatomitega:



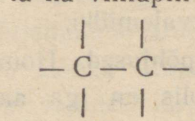
Vabaks jäänud süsiniku sidet kõidab vaba hapniku side. Nii osutub etüülalkoholi graafiline ehk struktuurvalem järgmiseks:



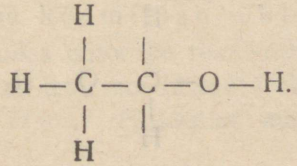
Samuti sisaldab ka äädikhappe molekul ühe hüdroksüülrühma: —O—H; metüüli derivaadina peab ta ka metüülrühma sisaldama:



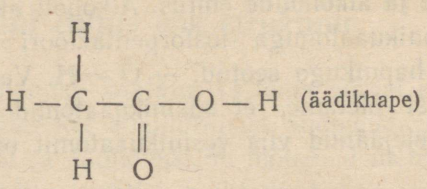
Et äädikhape tekib etüülalkoholist hapendumisel ja selleks uuesti moondub redutseerimisel, peab ta ka viinapiirituse tuuma sisaldama:



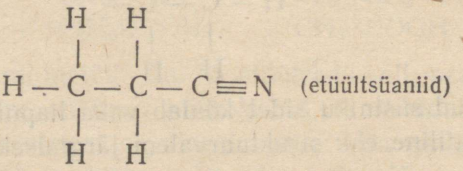
Neid tingimusi arvesse võttes kujuneb äädikhappe struktuurvalem esialgu järgmiseks:



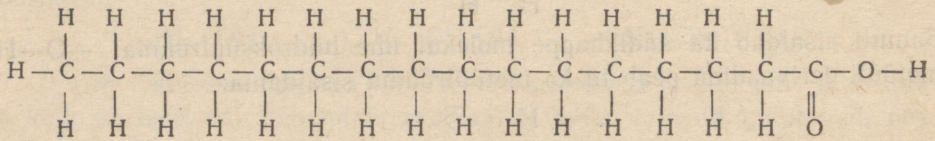
Kahte vaba sidet võib rahuldada teine (äädikhappe) hapnikuaatom; nii saame lõplikult äädikhappe molekuli jaoks järgmise struktuurvalemi:




Analoogiliste arutuste põhjal saame etüültsüaniidi jaoks järgmise struktuurvalemi:



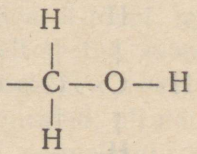

Kõrgemate alkoholide ja hapete struktuurvalemid konstrueeritakse samadel alustel: süsinikuaatomid on üksteisega seotud. Nii näiteks on palmitiinhappe struktuurvalem:



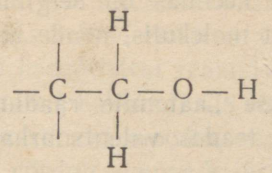
Ketide ehk ahelate moodustamise võime iseloomustab süsinikuaatomeid, mille tõttu ka süsinikuühendite arv on määratu suur.

Graafiliste ehk struktuurvalemite asemel, mis väga palju ruumi nõuavad, tarvitatakse harilikult konstitutsioonvalemeid, näit. $CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ jne. Kui valents on arvesse võetud, siis pakuvad nad meile sama informatsiooni kui struktuurvalemidki.

**Homoloogia ja isomerismi põhjused.** Homoloogia tugineb süsiniku kindlale valentsile. Metüülalkoholis on iga aatom täiesti „küllastatud" (s. t. puuduvad vabad sidemed), ja et teist süsinikuaatomit molekuli viia, peab üks vesinikuaatom lahkuma.



Uuel süsinikuaatomil jäävad veel kolm sidet vabaks:



Need seome vesinikuaatomitega; selle tagajärjel rikastus endine molekul $CH_2$-rühma võrra, s. t. $CH_3$ ja H vahe võrra.

Kui metüülrühm asendab (metüülalkoholi) vesinikuaatomit metüülis, saame etüülalkoholi; kui aga asendus toimub hüdroksüülis, tekib metüüleeter:

1) $H \cdot CH_2OH - H + CH_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH$,
2) $CH_3 \cdot OH - H + CH_3 = CH_3 \cdot O \cdot CH_3$;

siit selgub isomeersete ühendite tekkimine.

Homoloogilisi ridu kasutatakse sageli, et selgitada suhet füüsikaliste omaduste ja aine ehituse vahel, eriti füüsikaliste omaduste aditiivsuse selgitamiseks, s. o. selliste molekuli omaduste kirjeldamisel, millede arväärtusi saadakse elementide vastavate omaduste arvnäitajate liitmisel. Niisuguste molekuli iseloomustavate omaduste hulka kuuluvad näiteks molekulikaal ja põlemissoojus. Nagu eespool selgitatud, erinevad homoloogid üksteisest molekulikaalu osas 14 ühiku (või selle kordse) võrra, mis vastab põlemissoojuste diferentsile ($CH_2$-rühma põlemissoojus) keskmiselt 156 kg-kal.

Möödunud sajandi esimesel poolel orgaanilises keemias valitsenud teoreetilised vaated, nagu radikaalide- ja tüüpide-õpetus, ei küündinud üha kasvavate katseliste andmete hõlmamiseks ega orgaaniliste ühendite ehituse selgitamiseks. Tüüpide-teooria rajaja Gerhardt'i valemid väljendasid vaid suunda, milles toimub orgaanilise molekuli laostumine reaktiivide toimel, kuid nad ei väljendanud aine ehitust. Eitades aatomite ja radikaalide reaalsust, laskusid mõned tüüpide-teooria pooldajad idealistlikku müstikasse. Veel käesoleval sajandil kirjutas prantsuse keemik Urbain: „Element on puhas abstraktsioon, mille olemasolu ei saa katseliselt põhjendada."

Esimesena rajas aine keemilise ehituse teooria Butlerov (1861), kes, lähtudes aatomite reaalsusest, kirjutas: „Liitmolekuli keemilise loomuse määravad teda moodustavad elementaarsed osised, nende arv ja keemiline ehitus." Hilisemad uurimused kinnitavad Butlerovi vaateid.

Füüsikaliste meetodite, nagu röntgeno- ja elektronograafilise analüüsi rakendamine orgaanilises keemias on selgitanud orgaanilistes ühendites esinevate aatomite asetust molekulis, nende kaugusi üksteisest ja valentsnurkade arvulisi suurusi.

Tänapäeval kõneldakse „aatomite raadiustest" või nende „sideraadiustest" molekulis ning teades valentsnurkade väärtusi võidakse koostada molekulide mudeleid.

Allpool toome mõned näited aatomitevahelistest kaugustest või sidemete pikkustest (kovalentsraadiused) molekulides ongström-ühikuis ($1\ cm^{-8}$):

Tabel VI.

**Aatomitevahelised kaugused (Å).**

| Side | Kaugus aatomite keskpunktide vahel |
|---|---|
| C — C | 1,54 |
| C — H | 1,08 |
| C — Cl | 1,76 |
| C — Br | 1,91 |
| C — J | 2,10 |
| C — N | 1,47 |
| C — O | 1,44 |
| C = C | 1,33 |
| C ≡ C | 1,20 |

Etaanis, $C_2H_6$, võrdub sama C-aatomi küljes esinevate C—H-tungide nurk $109^0 28'$, etüleenis, $C_2H_4$, $120^0$, kuna atsetüleenis, $C_2H_2$, paiknevad kõik neli aatomit samal sirgel.

### Heteropolaarne ja homöopolaarne side.

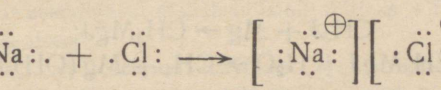
Edusammud aatomite ehituse uurimise alal heitsid valgust ka „sideme" ja „valentsi" mõistele. Selgus, et aatomid koosnevad positiivsest tuumast, mille ümber tiirlevad negatiivselt laetud elektronid (Rutherford, Bohr jt.). Neutraalseis aatomeis on positiivne laeng tasakaalustatud negatiivse laenguga. Elektronid võivad moodustada tuuma ümber sfääre ehk kihte. Tuumast kõige kaugema, välise kihi elektronid on kõige tundlikumad välistele mõjudele ja nad võtavad osa aatomite liitumisest molekulideks; neid nimetatakse seetõttu valentselektronideks.

Inertsete gaaside, Ne, Ar jt. valentselektronide kihid osutuvad väga püsivaiks. Oletatakse, et need väliselektronid moodustavad sümmeetrilise *oktet i* (*Kossel, Lewis*). Sellise elektronide konfiguratsiooniga aatomid võtavad väga visalt osa keemilistest reaktsioonidest. Juhtub aga väliskihis leiduma vähem elektrone kui kaheksa, siis võib üks elektron ühe aatomi juurest „üle karata" teise juurde, et moodustada stabiilset oktetti.

Aatomi elektronide arv võrdub elemendi järjestusnumbriga *Mendelejevi* elementide perioodilises tabelis. Nii sisaldab Na ühe, C neli ja N viis väliselektroni. Naatrium annab kergesti ära oma väliselektroni. Järele jääb tema järgmisse kihti elektronide oktett, nagu neoniski, kuid selle vahega, et Na järelejäänud aatomiosas pole positiivse tuuma laeng täielikult neutraliseeritud negatiivse laenguga: tekib positiivne *naatriumi ioon*. Kloori aatomi väliskihis on seitse elektroni ja ta võtab väljast hõlpsasti ühe elektroni juurde, et moodustada oktetti. Ka sel juhul ei ole oktettkonfiguratsioonis positiivne laeng tasakaalus negatiivse laenguga, vaid negatiivne laeng on suurem ja kloori aatom moondus *kloori iooniks*. Naatriumi ja kloori ioon ühinevad NaCl molekuliks elektrostaatilise tõmbejõu tõttu:

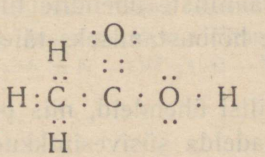
$$Na^+ + Cl^- = NaCl$$

ehk elektronvalemiga väljendatuna:



Ioonide reaktsiooni tagajärjel tekkinud sidet nimetatakse *heteropolaarseks* ehk lihtsalt *polaarseks* sidemeks. *Langmuir* nimetas seda liiki sidet veel *elektrovalentseks* sidemeks.

Orgaanilised ühendid on vaid üksikutel juhtudel ioniseeritud. Seetõttu ei saa süsinikuaatomite liitumist seletada lihtsalt elektrostaatilise tõmbejõuga. Et mittepolaarsete sidemete tekkimist ka elektronide abil seletada, oletasid *Knorr* ja *Pauling*, et sel juhul kummagi aatomi üks elektron sideme moodustamisest osa võtab. Tekkinud *elektronide-paar omab ühiselt kaks aatomit*. Need elektronid kas tiirlevad mõlema tuuma ümber või asuvad teatud tasakaaluseisundis kahe aatomi vahel. Seesugust sidet nimetatakse *homöopolaarseks* ehk Langmuiri järgi *koovalentseks*. Äädikhappe valemit võime elektronvalemi abil kujutada järgmiselt:



Seega võrdub harilik sidemärk (—) ühe elektronide-paariga (:), topeltside aga kahe paariga (::).

Elektronide-teooria järgi on võimalikud veel mõned teised vahevormid nende kahe põhitüübi — polaarse ja homöopolaarse sideme vahel.

## VII peatükk.

## Orgaaniliste ühendite tähtsamad tüübid.

**Süsivesinikud.** Kui metüüljodiidi soojendada tsinktolmuga, moodustub lenduv vedelik, tsinkmetüül, $Zn(CH_3)_2$, mis 46° temperatuuril keeb ja õhus spontaanselt põlema lööb. Kui tsinkmetüüli eetrilahust vette tilgutada, hüdrolüüsub ta tsinkhapendiks ja gaasiks, mida nimetatakse metaaniks:

$$2CH_3J + 2Zn = Zn(CH_3)_2 + ZnJ_2;$$
$$Zn(CH_3)_2 + 2H_2O = Zn(OH)_2 + 2CH_4.$$

Metaani võib hõlpsasti saada metüül-magneesiumjodiidist vee toimel (Grignard'i reaktsioon):

$$CH_3J + Mg \rightarrow CH_3MgJ;$$
$$CH_3MgJ + H_2O \rightarrow CH_4 + Mg(OH)J.$$

Kui metüülmagneesiumjodiidisse vee asemel toimida alkoholiga, eritub samuti metaan.

Reaktsiooni kestel tekkinud metaani võib koguda ja mõõta, mis võimaldab kvantitatiivselt määrata hüdroksüülrühmi alkoholides (Šugajev, Tserevitinov).

Metüüljodiidi võib ka otse metaaniks taandada vesinikuga (*in statu nascendi*). Sel juhul lastakse metüüljodiidi ja kuiva metüülalkoholi segu tsinkvask-paarile tilkuda.

Analüüs näitab, et metaan koosneb ainult süsinikust ja vesinikust; sellepärast nimetatakse metaani ja tema analooge süsivesinikkudeks.

Need ühendid kuuluvad oma koostiselt kõige lihtsamate orgaaniliste ühendite rühma.

Paljud tähtsamad orgaaniliste ühendite tüübid on juba eelmistel lehekülgedel esitatud; ülevaate hõlbustamiseks täiendame seda nimestikku veel mõne uue tüübiga.

Suuremat osa orgaanilisi ühendeid, mis peale C ja H veel muid elemente sisaldavad, võib vaadelda süsivesinikkude derivaatidena.

**Süsinikuühendite klassifikatsioon.** Tähtsamad orgaaniliste ühendite rühmad on järgmised:

1) Süsivesinikud; need ühendid koosnevad ainult süsinikust ja vesinikust, näiteks $CH_4$, $C_2H_6$ jne. Nad on keemiliselt neutraalsed ained.

2) Süsivesinikkude halogeenderivaadid on eelmiste ühendite asendusproduktid, nagu $CH_3J$, $C_2H_5Cl$ jne. Nad on neutraalsed ained, nagu eelmisedki. Neid võib kujutada ühe üldvalemiga **R · X**, kus **R** = süsivesinik-radikaal ja **X** = halogeen.

3) Alkoholid ja fenoolid: **R-OH**; neid saadakse esimese rühma ühenditest vesinikuaatomi asendamisel hüdroksüüliga. Alkoholid on neutraalsed, fenoolid avaldavad nõrgalt happelist reaktsiooni.

4) Eetrid ja estrid. Eetrid on alkoholide derivaadid. Kui alkoholi hüdroksüüli vesinikuaatom asendada süsivesinik-radikaaliga, tekib eeter: **R · O · R**, kui aga nimetatud vesinikuaatom asendatakse happejäägiga (atsüülradikaaliga), moodustub ester: **R-COOR'**.

5) Aldehüüde ja ketoone iseloomustab karbonüülrühm: $>C=O$; aldehüüdides on see rühm ühendatud R-ga ja vesinikuga, kuna ta ketoonides on seotud kahe R-ga; näiteks $\overset{CH_3}{\underset{H}{}}>CO$ ja $\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{}}>CO$.

Neljanda ja viienda rühma ühendid on neutraalsed.

6) Orgaanilisi happeid iseloomustab karboksüülrühm: **R-COOH**. Nad moodustavad hulga derivaate, nagu sooli ($CH_3COONa$), anhüdriide (**R-CO · O · CO · R**), klooranhüdriide (**R-COCl**) jne.

7) Amiinid ja amiidid. Esimesi võib vaadelda kui ammoniaagist vesinikuaatomite asendamisel R-ga tuletatud ühendeid, näiteks $NH_2 \cdot CH_3$, $NH(CH_3)_2$, $N(CH_3)_3$ jm., kuna amiidides on asendajaks atsüülradikaal, näiteks $CH_3CO \cdot NH_2$. Amiinid on alused, amiidid — neutraalsed.

8) Amiinhapped on tuletatud harilikest orgaanilistest hapetest, nimelt, kui $NH_2$-rühm asendab vesinikku R-s, näiteks $CH_2(NH_2)COOH$ (amiinäädikhape); nad on õige nõrgad happed. Kui amiinrühma asemel asub happe R-s hüdroksüül, siis on meil hüdroksühape, näiteks $CH_2(OH)COOH$.

9) Imiidid. Kahealuseliste hapete derivaadid: $R\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH$.

10) Nitroühendid sisaldavad „nitro-", $NO_2$-rühma; nad tekivad, kui süsivesinikkudes asendada H aatom (või aatomid) $NO_2$-rühmaga (või -rühmadega): **R-NO₂**. Need ühendid on kas neutraalsed või happelised.

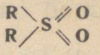
11) nitriilid ehk tsüaniidid: **R-C N**.

12) Tsüanaadid: **R—O · CN**. Nitriilid ja tsüanaadid on neutraalsed ühendid.

13) Hüdraziinid on hüdraziini ehk diamiidi ($NH_2-NH_2$) derivaadid, aluseliste omadustega: **R-NH-NH₂**. Kui diamiidi kummaski rühmas üks vesinikuaatom asendada R-ga, siis saadakse hüdrazoühendid: **R-NH-NH-R'**.

14) Azoühendid sisaldavad „azo"-rühma, —N=N—, mis on ühendatud kahe R-ga: **R-N=N-R'**.

15) Diazoühendid on eelmise rühma ühenditega väga sarnased. Neis on azorühm ühelt poolt seotud R-ga, teiselt poolt aga mõne happejäägiga (Cl, $NO_3$, $HSO_4$) või hüdroksüüliga, näiteks $C_6H_5-N=N-OH$ ja $R-\underset{Cl}{N}\equiv N$.

16) Väävliühendite tähtsamad rühmad on merkaptaanid ehk tioalkoholid, **R-S-H**, sulfiidid ehk tioeetrid, **R-S-R**, sulfoonid  ja sulfoonhapped, **R-SO$_2$OH**.

17) Metallorgaanilised ühendid, nagu $Zn(CH_3)_2$, on samuti süsivesinikkude derivaadid, kus metall on seotud süsinikuga.

Nendest loetletud lihtsamatest rühmadest võime tuletada rea kompleksühendeid. Loetletud ühendites võivad süsinikuaatomite ahelad olla kas lahtised või suletud (nn. ringühendid).

Lahtise ahelaga ühendeid nimetatakse veel alifaatseteks ehk rasvreaühenditeks, ringühendeid — tsüklilisteks.

Tsüklilistes ühendites võtavad ringi moodustamisest sageli osa veel muud aatomid peale süsiniku omade. Seesuguseid ringühendeid nimetatakse heterotsüklilisteks.

## VIII peatükk.

# Küllastatud süsivesinikud ehk parafiinid.

### Metaan ja tema asendusproduktid.

**Metaan.** Kõige lihtsam süsivesinik on gaas metaan, mis moodustub paljude orgaaniliste ainete, nagu puu või kivisöe kuivdestilleerimisel. Harilik valgustusgaas sisaldab kuni 40% metaani. Ka söekaevandustes sageli plahvatust tekitava kaevandusgaasi[1] aktiivne osa on metaan. Metaani leidub kaevandusgaasis 60—99% (muu osa on peamiselt lämmastik). Metaani leidub veel ühes maaõliga; mõnes kohas tungib ta maa seest suure rõhu all välja, näiteks Bakuu lähedal, Kaspia mere rannal ja Pennsylvanias. Ka Eesti NSV-s äratab tähelepanu üks loodusliku gaasi allikas, mis asub Keri (Kokskäri) saarel. See gaas koosneb metaanist ja vesinikust. 1907.—12. a. tarvitati seda gaasi saarel asuva tuletorni valgustamiseks. Moskvat varustatakse torustiku kaudu loodusgaasiga Saratovi oblastist.

Esimest korda leiti metaani soogaasidest. Seisvas vees leiduvate taimeosade, nagu lehtede, okste jne. laostumine toimub mikroorganismide kaasabil. Üheks tselluloosi lagunemise produktiks on metaan.

Metaan, $CH_4$, on värvuseta, vees lahustumatu gaas; jahutamisel vedela õhuga (ning rõhu all) kondenseerub ta kergeks värvuseta vedelikuks, mis keeb —161,6° temperatuuril, külmub —182,6° temp. Metaani erikaal (õhu suhtes) on 0,56. Gaas põleb vaevalt nähtava leegiga, tekitades süsinik-

[1] Vene „рудничный газ", saksa „*schlagende Wetter*", inglise „*fire-damp*".

kaksishapendit ja vett. Metaani ja hapniku segu plahvatab aga süütamisel põlema:

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O.$$

Aeglase põlemise juhul tekivad veel vaheproduktid, nagu formaldehüüd (väga võimalik, et tekib ka metüülalkohol). Formaldehüüdi on korda läinud põlemisproduktides tõestada, kui metaani segu kuumutada hapnikuga 450°—500° temperatuuril. W. A. Bone'i järgi toimub aeglane põlemine järgmiselt:

$$CH_4 + O_2 = CH_2O + H_2O; \quad CH_2O + O_2 = CO_2 + H_2O.$$

Ka ozooni toimel metaanisse tekib formaldehüüd. Seda reaktsiooni kasutatakse metaani leidmiseks.

Gaaside analüüsimisel määratakse metaan ülaltoodud plahvatusreaktsiooni alusel.

**Metaani sünteesid.** Metaani võib laboratooriumis valmistada mitmel viisil. 1) Esimest korda valmistas teda sünteetiliselt D u m a s (1830. a.) äädikhappest. Äädikhapu naatriumi, naatronlubja (ehk soodalubja) ja rauapuru segu kuumutatakse kas kinnises raud- või kuumusekindlas klaastorus, mille üks ots on varustatud peene toruga gaasi väljajuhtimiseks. Rauapuru etendab soojajuhi osa.

$$CH_3 \cdot \underline{|COONa + NaO|}H = CH_4 + Na_2CO_3.$$

Kui aga äädikhapu naatriumi vesilahust elektrolüüsida, kogunevad katoodile vesinik ning naatriumhüdroksüüd ja anoodil eraldub metaani homoloog, etaan; arvatavasti atsetüülradikaal dekarboksüleerub ja kaks metüülradikaali ühinevad etaaniks (K o l b e):

$$2CH_3COONa + H_2O \xrightarrow{\text{elektrolüüs}} \underset{\text{anood}}{C_2H_6} + CO_2 + \underbrace{NaOH + H_2}_{\text{katood}}$$

$$\underset{\text{atsetüül-radikaal}}{2CH_3C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow O-\end{matrix}} \longrightarrow 2[CH_3-] \longrightarrow \underset{\text{etaan}}{CH_3 \cdot CH_3}$$

Kolbe meetodit võib kasutada ka kõrgemate süsivesinike sünteesimiseks.

2) Teise sünteesi teostas B e r t h e l o t, juhtides väävelsüsiniku auruga segatud väävelvesinikku üle punaseks kuumendatud vasklaastude: vask ühineb väävliga, kuna vesinik süsinikuga moodustab metaani. Metaaniga ühel ajal tekib ka muid produkte.

$$CS_2 + 2H_2S + 8Cu = CH_4 + 4Cu_2S.$$

3) Puhtama produkti annab süsinikhapendi ja vesiniku (1 : 3) segu juhtimine üle redutseeritud nikli 250—300° temperatuuril, kusjuures süsinikhapend kvantitatiivselt moondub metaaniks ja veeauruks (Sabatier).

$$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O.$$

Fr. Fischer sai segakatalüsaatori ($Co + Cr_2O_3$) mõjul süsinikhapendi ja vesiniku segust 270° temperatuuril tahkete ja vedelate süsivesinikkude segu. Tehnikas saadakse CO ja $H_2$ segu veeauru toimel kuumasse söesse:

$$C + H_2O = CO + H_2.$$

Fischeri meetodi järgi saadud süsivesinikkude segu sarnaneb loodusliku maaõliga; seetõttu avaneb mainitud sünteesi abil võimalus kivisöest valmistada sünteetilist maaõli.

4) Metaan tekib ka alumiiniumkarbiidist vee toimel:

$$Al_4C_3 + 12H_2O = 3CH_4 + 4Al(OH)_3.$$

5) Teoreetilisest seisukohast väärib tähelepanu metaani tekkimine (vähesel hulgal), kui süsinikku (sütt) kuumutada vesinikuga 1200° temperatuuril:

$$C + 2H_2 \rightleftarrows CH_4.$$

Katalüsaatorite, näit. Ni mõjul võib reaktsiooni temperatuuri tunduvalt alla viia. Tasakaalusegus leidub 475° puhul kuni 50% metaani.

6) Metaani sünteesidest on mainitud juba (lk. 60) tema saamisviisi tsink-metüülist ja Grignard'i reaktsiooni.

**Metaani kloorimine; asendamine.** Metaani on võimalik saada mitte ainult metüülühenditest, vaid teda võib uuesti metüülühendiks muuta. Kui metaani ja kloori segu hoida hajunud valguse käes (mitte päikesekiirte all), siis kaob aegamööda kloor ja gaas omandab happelise reaktsiooni (kloorvesinikgaasist); seejuures ei muutu esialgne segu ruumala. Peale pesemist ja kuivatamist võib reaktsiooni produkti sellekohases jahutussegus kondenseerida vedelikuks, mis on täielikult identne metüülkloriidiga (metüülalkoholist valmistatud produktiga):

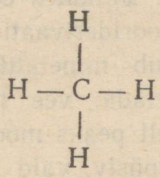
$$CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl.$$

Metüülkloriid on asendus- ehk substitutsiooniprodukt; teda nimetatakse veel kloormetaaniks. Vesiniku asendust klooriga kutsutakse otsesubstitutsiooniks. Kui kloorimist jätkata või metüülkloriidi kloorida, toimub asendus edasi, kuni kõik metaani vesinikuaatomid on klooriga asendatud.

Metüülkloriid ehk monokloormetaan, $CH_3Cl$, on gaas, mis vedelikuna keeb —24° temperatuuril; dikloormetaan ($CH_2Cl_2$),

trikloormetaan ja tetrakloormetaan on rasked värvuseta vedelikud; neist on kõige enam tuntud trikloormetaan ehk kloroform. Metaan reageerib klooriga ainult asendumise teel. Ta on väga püsiv ühend ja ei reageeri paljude reaktiividega; isegi väävel-, salpeeter- jm. happed ei toimi metaanisse harilikel tingimustel.

**Metaani ehitus.** Metaani süsinikuaatom on ühendatud nelja vesinikuaatomiga. Vabu sidemeid ühendis enam ei leidu. Graafiliselt võime metaani kujutada järgmise valemiga:



Kauakestnud uurimised on näidanud, et vesinikuaatomid on metaani molekulis paigutatud sümmeetriliselt üksteise kui ka süsinikuaatomi suhtes, kusjuures vesinikuaatomid asuvad korrapärase nelitahuka tippudes (vt. stereoisomerism).

**Etaan.** Etaani leidub vabalt looduses ühes metaaniga loodusgaasis ja vähesel hulgal lahustunult maaõlis. Sünteetiliselt võib teda valmistada etüülbromiidist või jodiidist, analoogiliselt metaanile:

$$C_2H_5Br + H_2 = C_2H_6 + HBr;$$

propioonhappest:

$$C_2H_5COONa + NaOH = Na_2CO_3 + C_2H_6;$$

metüüljodiidist naatriumi abil (Wurtzi reaktsioon):

$$2CH_3J + 2Na = 2NaJ + C_2H_6.$$

Oodatava vaba „metüüli" asemel ilmub etaan kahe metüülrühma ühinemise tagajärjel. Etaani võib seetõttu vaadelda kui dimetüüli, $CH_3 \cdot CH_3$.

Wurtzi reaktsiooni abil võib ka teisi küllastatud süsivesinikke sünteesida; nii on selle sünteesi abil valmistatud teiste seas ka süsivesinik doheksakontaan, $C_{62}H_{126}$. Nagu uuemad uurimised (Šorõgin jt.) näitavad, tekivad Wurtzi reaktsiooni kestel vaheproduktidena metallorgaanilised ühendid, ja selle reaktsiooni mehhanismi võib väljendada järgmiselt:

$$CH_3J + 2Na = CH_3 \cdot Na + NaJ;$$
$$CH_3 \cdot Na + JCH_3 = CH_3 \cdot CH_3 + NaJ.$$

Etaani võib hõlpsasti valmistada ka etüleenist ja vesinikust, kasutades peenestatud Ni katalüsaatorina (Sabatier ja Senderens):

$$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6.$$

E t a a n, $C_2H_6$, on vees lahustumatu gaas, veidi raskem kui metaan. Jahutamisel kondenseerub ta vedelikuks, mis keeb —88,5° temperatuuril. Ta põleb nõrgalt helendava leegiga süsihappegaasiks ja veeks.

Nagu metaani, nii ka etaani esimeseks hapendumisproduktiks on aldehüüd.

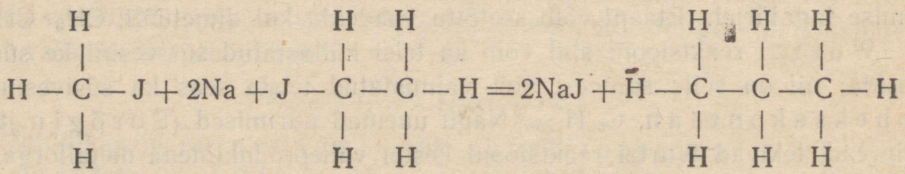
Broomvesi ei toimi etaanisse, samuti ka koondatud happed. Kloor reageerib etaaniga ainult valguse käes, nagu metaanigagi.

Klooretaan, mis tekib etaani kloorimisel, on identne etüülkloriidiga; järelikult võib teda hüdrolüüsimisel etüülalkoholiks muuta ja etüülalkohol osutub seega hüdroksüetaaniks. Jätkates etaani vesinikuaatomite asendamist klooriga, saame muude klooriderivaatide hulgas tri- ehk kolmiskloor-etaani. Hüdrolüüsimisel muutub nimetatud ühend äädikhappeks, mille tekkimist võib järgmiselt seletada: vee toimel asendavad hüdroksüülid klooriaatomid, nii et teoreetiliselt peaks moodustuma kolmishüdroksüetaan, $CH_3 \cdot C(OH)_3$; see ühend pole püsiv, vaid laostub äädikhappeks ja veeks.

$$CH_3 \cdot CH_3 \rightleftarrows CH_3CH_2Cl \rightleftarrows CH_3CCl_3$$
$$\downarrow\uparrow \qquad\qquad \downarrow$$
$$CH_3CH_2OH \rightleftarrows CH_3COOH$$

**Metaanirühma kõrgemad süsivesinikud.** Kuna homoloogilise rea liikmete keemilised omadused on üldiselt ühesugused, tingib süsinikuaatomite arvu suurenemine molekulis muutumise füüsikalistes omadustes; lenduvus kahaneb: esimestele gaasilistele kehadele järgnevad lenduvad vedelikud; viimaste keemistäpp tõuseb, kuni kõrge keemistäpiga vedelikkudele järgnevad (harilikes tingimustes) tahked kehad.

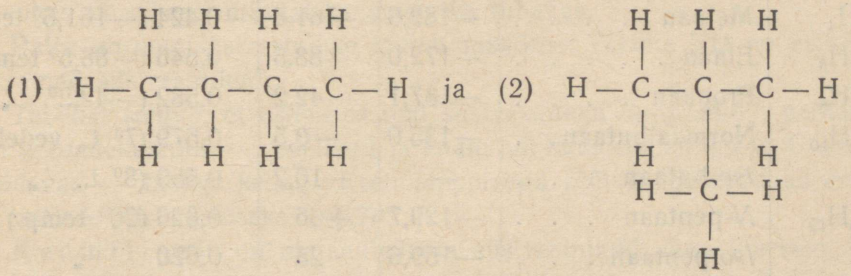
P r o p a a n, $C_3H_8$, on gaas ja avaldab samasugust inertsust keemiliste reaktiivide suhtes kui eelmised süsivesinikud, s. t. etaan ja metaan. Vedelikuna keeb ta —42,2° temperatuuril. Sünteetiliselt võib teda hõlpsasti valmistada Wurtzi meetodi järgi metüül- ja etüüljodiidide segust.



Seega on propaan etaani metüülderivaat.

B u t a a n i d, $C_4H_{10}$. Etaanil ja propaanil puuduvad isomeerid, sest süsinikuaatomid on neis vesinikuaatomitega nii küllastatud, et on võimalik ainult üks ahelkuju. Butaane on aga kaks, millede olemasolu ennustab ka asendusõpetus. Butaane võib vaadelda kui propaani derivaate, nimelt kui metüülpropaane, selle järgi, missugust propaani vesinikuaatomit asen-

dab metüül: kas ahela otstes (need asendid on võrdsed) või ahela keskel asuvaid. Kaks vesinikuaatomit, mis on ühendatud keskmise süsinikuaatomiga (propaanis), on ühesugused, kuid erinevad ülejäänud kuuest vesinikuaatomist oma asendi tõttu molekulis. Niisiis on võimalikud kaks isomeerset metüülpropaani, mida kujutatakse järgmiste graafiliste valemite abil:




Esimese graafilise valemiga kujutatud butaani nimetatakse normaalseks butaaniks, teist iso-butaaniks. Üldiselt nimetatakse normaalseks niisugust süsivesinikku, kus iga üksik süsinikuaatom on ühendatud ülimalt kahe teise süsinikuaatomiga. Seesugust struktuuri märgitakse tähe *N* või *n* abil. Kui üks süsinikuaatom seisab ühenduses kolme või nelja teise süsinikuaatomiga, siis öeldakse, et ahel on harunenud, ja süsivesiniku nimetuse ette kirjutatakse silp iso- (lühendatud sõnast „isomeer").

Normaalbutaani leidub toores maaõlis. Teda võib valmistada etüüljodiidist Na toimel. Ta on gaas, kuid tiheneb kergesti vedelikuks, mis keeb —0,5° temperatuuril.

Isobutaani keemistäpp on madalam: —12,2°. Teda võib valmistada tsingi ja vee toimel isobutüüljodiidist.

**Pentaanid.** Süsinikuaatomite arvu kasvamisega molekulis suureneb ka isomerismi võimalus. Süsivesinikke molekulivalemiga $C_5H_{12}$ tuntakse kolm: normaalpentaan (k.-t. 36°), isopentaan ehk dimetüületüülmetaan (k.-t. 28°) ja tetrametüülmetaan (k.-t. 9,5°). Nende valemeid võib tuletada asendusõpetuse põhjal analoogiliselt butaanidele. Kolme pentaani keemistäppide võrdlus näitab, et isomeeride keemistäpid on madalamad: mida rohkem on ahel harunenud, seda madalam on üldiselt keemistäpp.

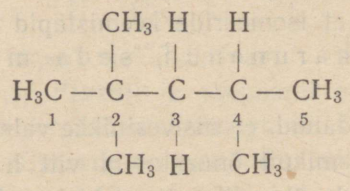
Arvutamised on näidanud, et süsivesinikke valemiga $C_6H_{14}$ peab olema viis; tegelikult ongi keemikuil õnnestunud viit heksaani valmistada. Valem $C_{16}H_{22}$ vastab 75-le ühendile ning tridekaanide ($C_{13}H_{28}$) arv ulatub 802-ni, kuna valemile $C_{30}H_{62}$ vastab 4 111 846 763 isomeeri.

Tabel VII.

**Küllastatud süsivesinikud, $C_nH_{2n+2}$.**

| Valem | Nimi | Sulamis-täpp | Keemis-täpp | Erikaal |
|---|---|---|---|---|
| $CH_4$ | Metaan . . . . | —182,6 | —161,6 | 0,424 (—161,6° temp.) |
| $C_2H_6$ | Etaan . . . . . | —172,0 | —88,5 | 0,546 (—88,5° temp.) |
| $C_3H_8$ | Propaan . . . . | —187,1 | —42,2 | 0,582 (—42,2° „ ) |
| $C_4H_{10}$ | Normaalbutaan . . | —135,0 | —0,5 | 0,579 (7° t., vedel) |
| | *Iso*-butaan . . . | — | —10,2 | 0,559 (8° t., „ ) |
| $C_5H_{12}$ | *N*-pentaan . . . | —129,7 | +36 | 0,626 (20° temp.) |
| | *Iso*-pentaan . . . | —159,6 | 28 | 0,620 „ |
| | *Tertsiaar*-pentaan . | —16,6 | 9,45 | 0,613 „ |
| $C_6H_{14}$ | Heksaan (*n*)* . . | —94,0 | 68,7 | 0,659 „ |
| $C_7H_{16}$ | Heptaan . . . . | —90,5 | 98,4 | 0,684 „ |
| $C_8H_{18}$ | Oktaan . . . . | —56,8 | 125,6 | 0,703 „ |
| $C_9H_{20}$ | Nonaan . . . . | —53,7 | 150,7 | 0,718 „ |
| $C_{10}H_{22}$ | Dekaan . . . . | —29,7 | 174,0 | 0,730 „ |
| $C_{11}H_{24}$ | Undekaan . . . | —25,6 | 195,8 | 0,740 „ |
| $C_{12}H_{26}$ | Dodekaan . . . | —9,6 | 216,2 | 0,749 „ |
| $C_{14}H_{30}$ | Tetradekaan . . . | +5,5 | 251 | 0,764 „ |
| $C_{16}H_{34}$ | Heksadekaan . . | 18,1 | 280 | 0,775 „ |
| $C_{20}H_{42}$ | Eikosaan . . . . | 36,4 | 309,7 | 0,778 (Sulam.-temp.) |
| $C_{24}H_{50}$ | Tetrakosaan . . . | 51 | 243** | 0,779 „ |
| $C_{31}H_{64}$ | Hentriakontaan . . | 68,4 | 302** | 0,781 „ |
| $C_{62}H_{126}$ | Doheksakontaan . | 102 | — | — |

Kõrgematest parafiinidest väärivad siinkohal mainimist: i s o - o k t a a n, mis omab 2,2,4-trimetüülpentaani struktuuri:



* Heksaanist alates on esindatud ainult n o r m a a l s e d süsivesinikud.

** Keemistäpid on antud 15 mm rõhul.

Seda oktaani isomeeri kasutatakse etaloonina avio-bensiini väärtuse, nn. „oktaan-arvu" määramisel. Sünteetiliselt võib iso-oktaani saada isobutüleenist (vt. lk. 80). Ta osutub vedelikuks, k.-t. 99,3°, e.-k. 0,692.

Iso-oktaani valmistatakse tööstuslikus ulatuses ja teda kasutatakse peamiselt kõrgeväärtusliku kütteainena lennukimootorites.

Heptakosaani, $C_{27}H_{56}$, ja hentriakontaani, $C_{31}H_{64}$, leidub meevahas ja vähesel määral ka ameerika tubakas.

Palju normaalsüsivesinikke leidub maaõlis. Tabelis VII on esindatud tähtsamad süsivesinikud.

Tabelist selgub, et esimesed neli süsivesinikku on gaasid[1], pentaanist kuni heksadekaanini — vedelikud ja enam kui kuusteistkümmend C aatomit sisaldavad — tahked kehad. Keemistäppidega rööbiti tõusevad ka erikaalud, millede piirväärtuseks on 0,782.

Keemiliselt on metaanirühma süsivesinikud väga inertsed; kloor reageerib nendega valguse käes, moodustades asendusprodukte. Kõrgemal temperatuuril toimib $HNO_3$ parafiinidesse osalt kui hapendaja, osalt aga nitreerivalt. Nagu näitavad Konovalovi katsed, võib lahjendatud lämmastikhappega surve all (autoklaavides) soojendamisel parafiine nitreerida:

$$C_6H_{14} + HONO_2 \rightarrow H_2O + C_6H_{13}NO_2,$$

kusjuures isoparafiinid nitreeruvad hõlpsamini normaalsetest.

Nagu lämmastikhape, nii ka kontsentreeritud väävelhape toimib kõrgemal temperatuuril parafiinidesse hapendavalt. Ettevaatlikul soojendamisel võib suitsev väävelhape toimida parafiinidesse, eriti isoparafiinidesse, ka sulfoneerivalt, kusjuures tekivad sulfohapped:

$$C_8H_{18} + HOSO_2OH \rightarrow H_2O + C_8H_{17}SO_2OH.$$

Inertsuse tõttu nimetatakse küllastatud süsivesinikke veel parafiinideks[2]. Nad ei anna ühinemisprodukte.

### Genfi nomenklatuur.

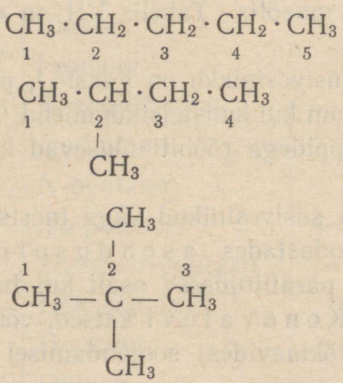
Kõrgemate parafiinide isomeeride ja ka teiste keerukama koostisega orgaaniliste ühendite nimede süsteem kujunes aja jooksul väga keerukaks ja juhuslikuks. Orgaaniliste ühendite ratsionaalse nomenklatuuri väljatöötamiseks kutsuti 1892. a. Genfi rahvusvaheline keemikute kongress, kes

[1] Harilikul temperatuuril.

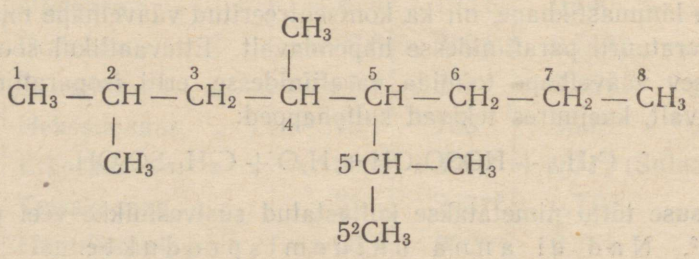
[2] *parum affinis* — liiga vähe sugulane.

töötas välja uued alused orgaaniliste ühendite nomenklatuuriks. See nomenklatuur on tuntud „Genfi süsteemi e. nomenklatuuri" nime all.

Süsivesinikke nimetatakse kõige pikema, pideva ahela järgi. Süsinikuaatomid tähistatakse järjekorranumbritega, kusjuures külgahela puhul ahelat moodustava radikaali ette märgitakse selle süsinikuaatomi number, mille küljes ta asub, näiteks:




Kui külgahel on omakorda hargnenud, siis vaadeldakse teda kui asendatud radikaali, kusjuures metüüli külgahela haruna nimetatakse „meto", propüüli — „propo" jne., näiteks:




2,4-dimetüül-5¹-meto-5-etüüloktaan.

Teiste homoloogiliste ridade liikmete nimetused on tuletatud süsivesinike nimetustest, näit. etüülalkohol — etanool, äädikhape — etaanhape jne. Hiljem on rahvusvahelised komisjonid Genfi süsteemi parandanud ja täiendanud.

## Parafiinide tähtsus tööstuses.

**Maaõli ehk nafta.** Maaõli on kõige tähtsam parafiinide allikas. Teda leidub maakera pinnal õige laialdaselt, kuid tähtsamaiks maaõlitööstuse

keskkohtadeks on NSV Liit (Bakuu), Ameerika Ühendriigid (Pennsylvania, Kalifornia, Texas, Oklahoma, Ohio) ja Mehhiko.

Eriti rikas küllastatud süsivesinikest on Ameerika maaõli, kuna NSV Liidu õli koosneb peamiselt ring-süsivesinikest, nn. nafteenidest. Maaõli omab vedela kütteainena tööstuses ja majanduses võrratut tähtsust.

Maaõli on „õlikas", võrdlemisi viskoosne (veniv) vedelik, mille värvus on harilikult tumepruun; kuid leidub ka helekollase värvusega maaõli (näiteks Surakhani nafta). Ta on veest kergem.

Maaõli keemiline koostis on väga keeruline. Peale nimetatud küllastatud süsivesinikkude ja nafteenide leidub temas veel küllastumatuid süsivesinikke, aromaatseid ning vähesel hulgal ka hapniku-, lämmastiku- ja väävliühendeid.

Maaõli tunti õige vanal ajal. Allikate pinnale kogunenud õli tarvitasid vanad roomlased ja Põhja-Ameerika indiaanlased ravimina. Suuremas ulatuses algas maaõlitööstus alles 1859. a. P.-Ameerika Ühendriikides (mil puuriti kuulus „Drake'i" kaev).

Puhastamata maaõli tarvitatakse mõnikord ainult kütteõlina. Suurema väärtusega on maaõli üksikud fraktsioonid. Fraktsioone kogutakse tööstuses erikaalu järgi, sest sageli destilleeritakse maaõli veeauruga, mis segab temperatuuri mõõtmist.

Maaõli destilleerimist tööstuslikus ulatuses organiseerisid esimestena arvatavasti vennad Dubininid Põhja-Kaukaasias 1823. a. Maaõlitööstuse algperioodil destilleeriti õli perioodiliselt töötavates kateldes, kuna tänapäeval toimub suurtööstuses maaõli destilleerimine pidevalt töötavates seadeldistes. Heade omadustega määrdeõli saamiseks kasutatakse vaakuum-destillatsiooniseadeldisi.

Maaõli destilleerimisel saadakse kahte liiki saadusi: 1) destillaate ja 2) jääksaadusi. Nende edasine töötlemine on tunduvalt erinev.

Groznõi parafiinalusega maaõli destillaatide saagised (Dobrjanski):

| | |
|---|---|
| Bensiini destillaate | 23,3% |
| Lambiõli „ | 13,3 „ |
| Solaarõli „ | 26,4 „ |
| Määrdeõli (värtnaõli) | 10,2 „ |
| „ (masinaõli) | 10,2 „ |
| Rasket gudrooni | 12,2 „ |
| Vaike | 4,5 „ |
| Asfalteene | 0,9 „ |

NSV Liidu maaõli destillaatide keskmised keemispiirid:

| | Keemispiirid | Erikaal |
|---|---|---|
| Bensiin | kuni 200° | 0,700—0,750 |
| Ligroiin | 120—200° | 0,780—0,790 |
| Kerge kerosiin | 150—275° | 0,810—0,820 |
| Raske „ | 275—350° | 0,830—0,870 |
| Kerge solaarõli | alates 325° | 0,870—0,885 |

Mõnikord eraldatakse veel gasoil (e.-k. 0,850—0,870).

Jäägi moodustab masuut.

Destillatsioonijääkide sortiment on palju väiksem kui destillaatidel. Nende hulka kuuluvad masuudid, mida kasutatakse krakkimiseks ja osalt kütteõlina, samuti ka gudroonid. Masuut sisaldab tavaliselt veel määrdeõlifraktsiooni, kuna gudroonis viimane fraktsi-

oon puudub. Destillatsioonijääkide omadused sõltuvad maaõli omadustest, peamiselt aga neis leiduvast parafiinvahast või asfalt-aineist. Asfaltseid maaõli-gudroone ja põlevkiviõli destillatsiooni jääki, bituumenit („estobituumen"), töödeldakse õhuga „puhumisel" selleks, et saada teede katteks sobivat materjali.

Esmakordsel fraktsioonimisel saadud fraktsioone destilleeritakse uuesti ning puhastatakse väävelhappe ja naatriumhüdroksüüdi lahusega, pestakse veega ja destilleeritakse uuesti. Müügil olevaid kergemaid fraktsioone nimetatakse petrooleetriks (keeb harilikult kuni 70°), bensiinideks (60—200°), ligroiiniks (120—200°); lahustid nagu *white spirit* jt.; 150—300°-ni keev fraktsioon moodustab hariliku lambiõli; sellele järgnevast fraktsioonist (üle 300°) saadakse määrdeõlid, vaseliin ja tahke parafiin („parafiinvaha"). Kõrgemate parafiinide segu, mida saadakse maaõlist, võib sobivate katalüsaatorite manulusel õhuga osaliselt hapendada rasvhapeteks, mis sarnanevad rasvades esinevate hapetega (vt. rasvad). Neid happeid kasutatakse seebikeetmiseks. Üksikud tehnilised produktid erinevad tunduvalt koostise poolest. Kõige suurem nõudmine õliturul on kerge õli järele (seda tarvitavad autod, lennukid jm.). Seepärast püütakse selle hulka raske õli arvel suurendada; üle 300° kuumuses hakkavad õlid laostuma: suurema molekulikaaluga ühendid laostuvad vähema molekulikaaluga ühenditeks. Seda nähtust nimetatakse tööstuses krakkimisprotsessiks; krakkimist toimetatakse harilikult rõhu all.

Osokeriit ehk maavaha on vähesel hulgal mitmel pool maakeral levinud. Ta värvus varieerub kollakast kuni mustani ja ta koosneb peamiselt tahkeist süsivesinikest. Puhastatud osokeriiti (tseresiini) tarvitatakse meevaha aseainena.

Asfalt on must, pigisarnane aine. Arvatakse, et ta on tekkinud maaõlist aurumise ja osalise hapendumise tagajärjel. Ta koosneb süsinikust ja vesinikust, milledele lisanduvad veel hapnik, väävel ja lämmastik. Orgaaniline osa on segatud harilikult mullaga või kivimitega. Tähtsamaks asfaldi leiukohaks on „Pigijärv" Trinidadil, mille sügavus ulatub 40 m-ni, pindala umbes 40 ha.

**Eesti põlevkivi ja muude õlikivide** õlid esindavad väärtuslikke maaõli aseaineid. Ka neist võib saada bensiini, lambiõli, määrdeõlisid ja parafiini või asfalti. Tahket parafiini küünlatehastele valmistab Šoti õlikivitööstus; põlevkiviõli raskemast osast saab head asfalti. Põlevkivi kerge õli koosneb normaalseist parafiinidest, tsüklilistest süsivesinikest jm. ühendeist.

Ka kivisõe destilleerimisel „madalal temperatuuril" (400—600°) moodustuv „esitõrv" sisaldab parafiine; kõrgemal temperatuuril (üle 900°) tekivad eeskätt aromaatsed ühendid.

Kivisõe hüdreerimisel surve all katalüsaatorite manulusel saadakse väärtuslikke mootorikütuseid, nagu bensiini, määrdeõlisid jm.

**Maaõli tekkimine.** Maaõli tekkimise selgitamiseks on püstitatud rida hüpoteese. Neid võib rühmitada kahte rühma. Esimesse kuuluvad hüpoteesid, mis oletavad maaõli tekkimise põhjusena reaktsioone maakoores leiduvate metallide karbiidide ja vee vahel (Mendelejev, Sabatier ja Senderens, Mailhe jt.). Tegelikult võib näiteks uraankarbiidist vee toimel saada vedelate süsivesinike segu.

Teised hüpoteesid aga oletavad maaõli tekitajaiks mereloomi või vetikaid. Seda seisukohta püüdis katseliselt tõestada Engler, kel õnnestus kalarasva muuta maaõlitaoliseks süsivesinike seguks (surve all kuumendades kalarasva).

Mõnede maaõli-liikide optilise aktiivsuse (vt. piimhapped) avastamine

näib toetavat maaõli tekkimise võimalust organismidest, kuna sünteetiliselt saadud ühendid ei oma optilist aktiivsust.

Meie põlevkivi orgaaniline osa (kerogeen) on tekkinud peamiselt mikroskoopilistest sini-rohelistest vetikatest.

## IX peatükk.

## Küllastatud süsivesinike halogeenderivaadid.

1. Metaani kloorimise puhul tähendasime juba, et küllastatud süsivesinikud reageerivad halogeenidega ainult asendumise teel. Reaktsiooni tingimustest oleneb asendumisaste; nii moodustab metaan mono-, di-, tri- ja tetrakloor-metaani. Sama nähtus kordub ka etaani homoloogide puhul, ainult selle vahega, et seal on halogeenderivaatide arv palju suurem. Halogeenidest reageerib süsivesinikkudega energiliselt ainult kloor; broom reageerib õige aeglaselt ja jood ei reageeri otseselt sugugi, vaid ainult nõrkade hapendajate manulusel. Asendamisreaktsiooni kiirendavad päikesevalgus ja katalüsaatorid ehk niinimetatud halogeenide siirjad, milleks osutuvad jood, kloorraud ($FeCl_3$) jm.

Katalüsaatorite (katalüstide) tegevust seletatakse käesoleval juhul harilikult labiilsete, ebapüsivate vaheühendite moodustumisega; näiteks joodi tarvitamisel tekib $JCl_3$, mis laguneb JCl-ks ja $Cl_2$-ks.

2. Küllastatud süsivesinike otsesel kloorimisel tekib mitme asendusprodukti segu, millest on üksikuid derivaate raske eraldada; seepärast eelistatakse monosubstituutide valmistamisel teist meetodit, nimelt alkoholide hüdroksüüli asendamist halogeeniga. Seesugust asendust võib toimetada halogeenvesinikhapetega või fosforhaloididega:

a) $C_2H_5OH + HCl \rightleftarrows C_2H_5Cl + H_2O$;

b) $3C_3H_7OH + PBr_3 = 3C_3H_7Br + H_3PO_3$.

Kloorvesinikhappe toime alkoholisse on sisult esterifikatsioon; seetõttu võib alküülhalogeniide vaadelda halogeenvesinikhappe estritena.

Joodvesinikhappe tarvitamisel võib aga reaktsioon palju keerukama käigu omandada, sest HJ reageerib ka tekkiva asendusproduktiga.

3. Alküülhalogeniide võib hõlpsasti valmistada ka küllastumatuist süsivesinikest (olefiinidest) halogeenide või halogeenvesinikkude toimel. Sellel meetodil peatume allpool pikemalt.

4. Paljude alküülderivaatide valmistamiseks tarvitatakse laboratooriumides erimeetodeid. Näiteks 1,1-dibroometaani moodustumine aldehüüdist:

(1) $CH_3CHO + PBr_5 = CH_3 \cdot CH \cdot Br_2 + POBr_3$.

Kloroformi valmistamine kloraalist:

(2) $C \cdot Cl_3 \cdot CHO + KOH = HC \cdot Cl_3 + HCOOK$.
kloraal kloroform

5. Alküülhaliidid (ehk haloidid, halogeniidid) moodustavad homoloogilise rea. Lihtsamate, normaalsete haliidide füüsikalised omadused on antud tabelis VIII.

Tabel VIII.

**Normaal-alküülhaliidid.**

| | Kloriid | | Bromiid | | Jodiid | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | k.-t. | Erikaal | k.-t. | Erikaal | k.-t. | Erikaal |
| Metüül | —23,7 | 0,920 (0°) | +4,6 | 1,732 (0°) | +42,6 | 2,279 (20°) |
| Etüül | +13,1 | 0,918 (8°) | 38,0 | 1,438 (13°) | 72,3 | 1,944 (14°) |
| *n*-propüül | 46,5 | 0,912 (0°) | 71,0 | 1,383 (0°) | 102,5 | 1,786 (0°) |
| *n*-butüül | 78,0 | 0,907 (0°) | 101,6 | 1,305 (0°) | 127 | 1,643 (0°) |
| *n*-amüül | 105,7 | 0,901 (0°) | 129,7 | 1,246 (0°) | 156 | 1,543 (0°) |

Tabelist selgub, et keemistäpid tõusevad molekulikaalu kasvamisega. Kloriidide erikaalud on alla ühe, bromiidide ja jodiidide omad üle ühe. Alküülhaliidid ei lahustu vees, lahustuvad aga alkoholis ja eetris; neil on iseloomulik magus lõhn. Alamad alküülhaliidid põlevad roheka leegiga (haliidid ise on värvuseta).

Alküülhaliidid etendavad tähtsat osa orgaanilises sünteesis, millest juba mitmed näited on esitatud tsüaniidsünteesis ja Wurtzi reaktsioonis.

**Süsivesinike derivaadid, mis sisaldavad enam kui ühe halogeeniaatomi.**

1. Süsivesinike (nagu metaani) kloorimine või broomimine ei piirdu ainult ühe vesinikuaatomi asendumisega halogeeniga, vaid asendus toimub lõpuni, s. t. kuni näit. kõik metaani vesinikuaatomid on halogeeniaatomitega asendatud. Seesugustest kloorderivaatidest on kõige tähtsam kloroform ehk kolmiskloormetaan.

Kloroformi sai esimest korda Liebig (1831) kloor- e. pleekelubja toimel atsetoonisse. Teda valmistatakse praegugi veel pleekelubja abil alkoholist.

Kloorlupja [Ca(OCl)Cl] segatakse veega veniva taignakonsistentsini ja valatakse lahjat alkoholi juurde. Kui segu veevannil soojendada, algab

energiline reaktsioon. Osa kloroformi destilleerub otsekohe, teist osa võib kas keetmisel või (destilleerides) veeauruga üle ajada. Destillaati pestakse esiti naatriumhüdroksüüdi-lahusega, et vaba hapet kesendada, ja pärast koondatud väävelhappega, et vett ja alkoholi kõrvaldada.

Üldvalemina võib kloroformi valmistamist väljendada järgmiselt:

$$2C_2H_5(OH) + 8Cl_2 + 6Ca(OH)_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow 2CHCl_3 + Ca(OOCH)_2 + 5CaCl_2 + 10H_2O.$$

Kloroform ehk kolmiskloormetaan, $CHCl_3$, on värvuseta vedelik, iseloomuliku lõhnaga ja magusa maiguga. Ta keeb 61° temperatuuril, külmub —63,5° temperatuuril, tema erikaal on 1,49. Kloroformi tarvitatakse anesteetilise vahendina või „unerohuna"; ta on ka hea lahusti paljude orgaaniliste ühendite jaoks. Kui hõbenitraadi alkohol-lahust kloroformiga soojendada, sadestub kloorhõbe. Leelised hüdrolüüsivad kloroformi, tekitades leelismetallkloriidi ja sipelghapu soola (formiaadi), millest ka kloroformi nimi on tuletatud.

$$CHCl_3 + 3NaOH = 3NaCl + CH(OH)_3;$$
$$CH(OH)_3 = HCOOH + H_2O.$$

Kroomhape oksüdeerib kloroformi mürgiseks gaasiks, karbonüülkloriidiks ehk fosgeeniks. Sama oksüdeerimisprotsess ilmub ka õhu toimel valguse käes; seepärast on soovitav kloroformi pimedas külma käes hoida; väikesest alkoholihulgast (0,6%) aga jätkub, et oksüdatsiooni takistada:

$$CHCl_3 + O = CO \cdot Cl_2 + HCl.$$

Toimides koondatud (kontsentreeritud) salpeeterhappega kloroformisse saadakse nitrokloroform, mida nimetatakse harilikult kloorpikriiniks:

$$CCl_3H + HONO_2 = CCl_3NO_2 + H_2O.$$

Seda ühendit (k.-t. 112,4°) tarvitati esimeses maailmasõjas sõjagaasina; ta on mürgine ja silmi ärritav („pisarategaas").

Fosgeen (k.-t. = 8,3°) oli samuti tarvitusel mürkgaasina.

Vesinik *in statu nascendi* redutseerib kloroformi uuesti metaaniks; vahelülidena moodustuvad mono- ja dikloormetaanid. Dikloormetaan on väga kloroformitaoline raske lenduv vedelik, keeb 40° temperatuuril; teda valmistatakse järgmiselt: tsingile kloroformi ja alkoholi segus tilgutatakse soolhapet juurde:

$$CHCl_3 + 2H = CH_2Cl_2 + HCl.$$

Kui kloroformi kloorida, tekib tetrakloormetaan ehk süsinikneliskloriid. Kõige paremini saab teda kloorist ja väävelsüsinikust antimonpentakloriidi manulusel.

Tetrakloormetaan, $CCl_4$, on raske värvuseta vedelik, k.-t. 76,8°. Teda tarvitatakse kui lahustit ehk solventi, samuti ka tulekustutamisaparaatides, sest ta ei põle.

Redutseerimisel naatriumamalgaamiga alkohol-lahuses moondub $CCl_4$ järk-järgult kloroformiks, dikloormetaaniks, monokloormetaaniks ja metaaniks:

$$CH_4 \leftrightarrow CH_3Cl \leftrightarrow CH_2Cl_2 \leftrightarrow CHCl_3 \leftrightarrow CCl_4.$$

**Broom- ja joodmetaanid.** Metaani broom- ja jood-derivaatidest on tähtsamad kolmisasendumisproduktid. Trijoodmetaani ehk jodoformi saadakse analoogiliselt kloroformile joodi ja leelise toimel alkoholist või atsetoonist:

$$C_2H_5OH + 4J_2 + 6KOH = CHJ_3 + 5KJ + HCOOK + 5H_2O.$$

Jodoformi võib valmistada ökonoomselt lahjast alkoholist, mis sisaldab kaaliumjodiidi ja soodat, elektrolüütilisel hapendamisel 60° temperatuuril.

Jodoform ehk trijoodmetaan, $CHJ_3$, on kollane kristalne aine, sulab 119° temperatuuril ja sublimeerub ettevaatlikul soojendamisel; ta lendub veeauruga. Jodoformil on iseloomulik lõhn ja teda tarvitatakse kirurgias antiseptilise vahendina. Ta hüdrolüüsub leelisese piirituselahuse toimel, samuti kui kloroform; soojendamisel tsinktolmuga ja veega taandub ta metaaniks:

$$2CHJ_3 + 6Zn + 3H_2O = 2CH_4 + 3ZnJ_2 + 3ZnO.$$

Bromoform ehk tribroom-metaan, $CHBr_3$, on väga raske vedelik; k.-t. 149,6°, külmub 7,7° temperatuuril, tema erikaal on 2,9.

Teda valmistatakse naatriumhüpobromiidist ja atsetoonist.

Asendamist broomiga on raskem teostada kui klooriga; otseasendamine joodiga on võimalik ainult erijuhtudel. Teisest küljest on broomi- ja joodiühendeid kergem redutseerida kui klooriühendeid.

Etaani halogeenderivaatidest on tähtsamad di-, tetra- ja heksaklooretaanid. Diklooretaani saadakse hõlpsasti etüleenist ja kloorist (vt. lk. 81), tetraklooretaani, $CHCl_2 \cdot CHCl_2$, saadakse tööstuses kloorist ja atsetüleenist, kasutades siirjana rauapuru või antimonkloriidi, kuna kuusisklooretaani, $C_2Cl_6$, võib sünteesida etüleeni või atsetüleeni kloorderivaatidest ammendaval kloorimisel $AlCl_3$ manulusel; ta tekib kõrvalsaadusena $CCl_4$ tootmisel ($Cl_2 + CS_2$).

Tetraklooretaan keeb 147° temperatuuril; teda kasutatakse lahustina, näit. seemnetest rasvade ja rasvõlide ekstraheerimisel.

Heksaklooretaan moodustab kamprilõhnaga tahvlikujulisi kristalle, mis soojendamisel sublimeeruvad (s.-t. 187°). Punases hõõguses ta laostub tetraklooretüleeniks ja klooriks. Teda kasutatakse „suitsukatte" tekitamiseks.

Sega halogeenidest on tuntuim dikloordifluormetaan, $CCl_2F_2$, gaas, mille k.-t. = —29,8°. Teda kasutatakse külmutina külmutusmasinates freooni nime all ja lahustina insektitsiidsetes aerosoolpommides võitluses taimekahjuritega.

Tabel IX.

**Metaani halogeen-asendusproduktid.**

$CH_4$: k.-t. —161,6°.

| | Cl | | Br | | J | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | k.-t. | s.-t. | k.-t. | s.-t. | k.-t. | s.-t. |
| mono- | —23,7° | —97,6° | +4,6° | —93° | 42,6° | —66,1° |
| di- | +40,8 | —96,7 | 98 | —52,8 | 180 | +5,2 |
| tri- | 61,2 | —63,5 | 149,6 | +7,7 | (laguneb) | 119 |
| tetra- | 76,8 | —23 | 189,5 | 92,5 | laguneb | |

**2. Asendusõpetus ja hüdroksümetaanid; ortoestrid.** Kloormetaan, mis tuletub metaanist, on identne metüülkloriidiga, mida saadakse metüülalkoholist; järelikult võib kloormetaani hüdrolüüsimisel metüülalkoholi saada; selleks otstarbeks absorbeeritakse gaasilist kloormetaani kaaliumhüdroksüüdi-lahuses ja soojendatakse kinnises torus: tekkinud produkt sisaldab puupiiritust. Kirjeldatud viisil sünteesis metüülalkoholi esimest korda Berthelot.

$$C \rightarrow CS_2 \rightarrow CH_4 \leftrightarrow CH_3Cl \leftrightarrow CH_3OH.$$

Nii võime metüülalkoholi vaadelda metaani asendusproduktina, nimelt hüdroksümetaanina, s. t. ta on metaan, mille üks vesinikuaatom on asendatud hüdroksüüliga.

Sipelghape on asendusõpetuse järgi dehüdratiseeritud trihüdroksümetaan, mis vastab kloroformile. Esimene produkt, mis tekib kloroformi hüdrolüüsimisel, on orto-sipelghape, $CH(OH)_3$; see ühend pole vabas olekus püsiv ja vett eraldades moodustab ta sipelghappe. Kui kloroformi keeta leelisese vesilahusega, tekibki sipelghapu sool:

$$HCCl_3 + 3HOH = HC(OH)_3 + 3HCl;$$
$$HC(OH)_3 = HCOOH + H_2O.$$

Reaktsiooni toimudes alkohol-lahuses moodustuvad o r t o-sipelghappe estrid. W i l l i a m s o n i l (1854) õnnestuski valmistada etüülortoformiaati, $H \cdot C(O \cdot C_2H_5)_3$; see osutus vedelikuks, mis keeb 146° temperatuuril; seebistamisel laguneb ta alkoholiks ja sipelghapuks soolaks.

$$H \cdot CCl_3 \rightarrow \begin{matrix} H \cdot C(OH)_3 \\ H \cdot C(OC_2H_5)_3 \end{matrix} \rightarrow H \cdot COOH.$$

Tetrahüdroksümetaan, mis vastaks süsiniktetrakloriidile, on samuti vabal kujul tundmatu; ta laguneb süsihappeks ja süsihappegaasiks ($CO_2$). Nimetatud asjaoluga võib seletada süsihapude soolade tekkimist tetrakloormetaani hüdrolüüsimisel leelistega:

$$CCl_4 + 4H \cdot OH = C(OH)_4 + 4HCl;$$
$$C(OH)_4 = \underset{\text{süsihape}}{CO(OH)_2} + H_2O = CO_2 + 2H_2O.$$

S ü s i h a p e, $CO(OH)_2$, on väga nõrk hape; tema estreid ei saa otseselt valmistada alkoholist ja happest; neid saadakse harilikult süsihapu hõbeda ja alküüljodiidi soojendamisel. E t ü ü l k a r b o n a a t, $CO(OC_2H_5)_2$, on 126° temperatuuril keev vedelik. B a s s e t'l õnnestus valmistada ka o r t o-süsihaput etüüli $C(OC_2H_5)_4$, mis keeb 159° temperatuuril; leelised hüdrolüüsivad ta alkoholiks ja süsihapuks soolaks:

$$CHCl_3 \rightarrow \begin{matrix} CCl_4 \rightarrow C(OH)_4 \\ CCl_3 \cdot NO_2 \rightarrow C(OEt)_4 \end{matrix} \rightarrow CO(OH)_2 \leftrightarrow CO_2.$$

Süsinik-kaksishapend esindab seega tetrahüdroksümetaani.
Allpool selgub, et f o r m a l d e h ü ü d esindab dihüdroksümetaani.

X p e a t ü k k.

## Küllastumata süsivesinikud.

### I. Etüleenrida ehk olefiinid.

Metaani ja tema homoloogide molekulid sisaldavad maksimaalse arvu vesinikuaatomeid iga süsinikuaatomi kohta: kõik süsiniku neli valentsi on neis küllastatud. Metaaniga esinevad aga sageli koos teised süsivesinikud, milledes süsinikuaatomite kõik sidemed ei ole vesinikuaatomitega küllastatud. Seesuguste k ü l l a s t u m a t a süsivesinikkude tähtsamaks rühmaks on o l e f i i n i d.

Olefiinid sisaldavad, võrreldes vastavate metaanrea süsivesinikega, vesinikku kahe aatomi võrra vähem. Kõige lihtsam olefiinidest on etüleen, $C_2H_4$.

1. Etüleeni ja tema homolooge leidub kivisöe destillatsioonigaasides, samuti moodustuvad nad ka kõrgemate parafiinide kuivdestilleerimisel.

2. Laboratooriumides valmistatakse etüleeni harilikult alkoholi ja koondatud väävelhappe segu soojendamisel 170—180° temperatuuril. Reaktsioon toimub kahes järgus: esiteks moodustub hapu ester, siis etüleen:

$$(1)\ C_2H_5OH + H_2SO_4 = C_2H_5HSO_4 + H_2O;$$
$$(2)\ C_2H_5HSO_4 = C_2H_4 + H_2SO_4.$$

Väävelhappe asemel võib tarvitada kontsentreeritud fosforhapet, mis orgaanilisi ühendeid vähem söestab kui väävelhape.

3. Kui alküülhaloide, näiteks etüülbromiidi, keeta kaaliumhüdroksüüdi alkohol-lahusega (vesilahuses asendab hüdroksüül halogeeni!), tekivad olefiinid:

$$\begin{array}{l} CH_2\boxed{H \quad OH} \\ | \qquad + \quad | \\ CH_2\boxed{Br \quad K} \end{array} = KBr + H_2O + C_2H_4.$$

Samuti tekib etüleen alküüldihaloididest metallilise tsingi toimel:

$$CH_2BrCH_2Br + Zn = C_2H_4 + ZnBr_2.$$

4. Etüleenrea süsivesinikud tekivad veel kahealuseliste hapete (merivaikhappe-rühm) elektrolüüsil:

$$C_2H_4(COOH)_2 = C_2H_4 + 2CO_2 + H_2.$$

**Olefiinide tekkimine krakkimisel.** Kõrgemate parafiinide, näit. maaõli kõrgemate fraktsioonide kuumutamisel surve all — krakkimisel — tekivad madalamate parafiinide kõrval ka madala keemistäpiga olefiinid. Krakkimisprotsessi võib skemaatiliselt väljendada järgmiselt:

$$C_{12}H_{26} \xrightarrow{400-700^0} \begin{cases} \rightarrow C_6H_{14} + C_5H_{12} + C \\ \rightarrow C_7H_{16} + C_5H_{10} \end{cases}$$

Parafiinist, k.-t. 216°, tekkisid krakkimisel neli palju madalama k.-t-ga (vt. tab. VII ja X) süsivesinikku, nende hulgas amüleen (k.-t. 30°); protsessi puhul tekib vähesel määral ka süsinikku — koksi. Lambiõli fraktsioonist võime seega valmistada bensiini.

Madala k.-t-ga olefiine leidub ka õlide krakkimisel tekkivates gaasides (krakk-gaas). Neid gaase kasutatakse tööstuses paljude väärtuslik-

kude produktide valmistamiseks: neist võib saada alkohole, glükoole ja katalüsaatorite abil polümerisatsioon-õlisid.

Katalüütilisel hüdreerimisel võime olefiinidest valmistada ka parafiine. Näitena toome siinkohal iso-oktaani valmistamise krakk-gaasides leiduvast isobutüleenist:

1. $$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C=CH_2 + HO-SO_2-OH \rightarrow \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix}CH_3\\O-SO_2-OH\end{matrix}$$

2. $$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix}CH_3\\O-SO_2-OH\end{matrix} + H_2C=C\!<\!\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix}CH_3\\-CH=C\end{matrix}\!\!<\!\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + H_2SO_4$$

3. $$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{CH_3}{|}}{C}-CH=\underset{|}{\overset{CH_3}{|}}{C}-CH_3 + H_2 \rightarrow CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{CH_3}{|}}{C}-CH_2-\overset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

Krakkimisprotsessi kõrgel temperatuuril vesiniku surve all (algsurve tavaliselt 100—200 atm.) nimetatakse destruktiivseks h ü d r o g e e n i m i s e k s e. h ü d r e e r i m i s e k s. Katalüsaatorid soodustavad protsessi. Destruktiivse hüdreerimise abil võib ka kivisöest õlisid saada.

**Detonatsioonikindlad bensiinid.** Kõrge kompressiooniga plahvatusmootorite kasutegur on palju suurem kui madala kompressiooniga mootoritel. Maaõlist otsedestillatsioonil saadud bensiinid tekitavad kõrge kompressiooniga mootoreis „kloppimist" ehk detonatsiooni, mis mõjub halvasti mootorite tööle. Katsete varal leiti, et mõnede ainete juurdelisamine harilikule bensiinile aitab tunduvalt tõsta bensiini kloppimiskindlust. Kõige laialdasemalt kasutatakse selleks otstarbeks t e t r a e t ü ü l p l i i d, $Pb(C_2H_5)_4$, mis osutub raskeks vedelikuks (e.-k. 1,659), keeb 91—92° temperatuuril 19 mm rõhu all. See aine on mürgine ja nõuab ettevaatlikku käsitsemist.

E t ü l e e n (ehk õlitekitaja gaas), $C_2H_4$, on värvuseta, vähelahustuv, magusa lõhnaga gaas; vedela etüleeni k.-t. on —102,4° ja erikaal 0,61.

**Etüleeni keemilised omadused.** Kuna parafiinid reageerivad ainult asenduse ehk substitutsiooni teel, annavad olefiinid hõlpsasti liitumis- ehk ühinemisprodukte.

1. Kui etüleeni ja vesiniku segu juhtida üle redutseeritud nikli 140—

150° temperatuuril, ühinevad nimetatud gaasid ja etüleen moondub etaaniks (Sabatier):

$$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6.$$

2. Halogeenvesinikhapped ühinevad etüleeniga, moodustades küllastatud alküülhaloide:

$$C_2H_4 + HJ = C_2H_5J.$$

Halogeenvesinikhapetest ühineb etüleeni ja tema homoloogidega kõige kergemini HJ.

3. Etüleeni kõige iseloomustavam reaktsioon on tema ühinemine halogeenidega. Kui loksutada etüleeni broomveega (kinnises anumas), valastub broomilahus kiirelt ja tekib magusalõhnaline ühinemisprodukt, etüleenbromiid.

Etüleenbromiid, $CH_2Br \cdot CH_2Br$, on kloroformitaoline vedelik, keeb 131,7° temperatuuril, külmub +8° temperatuuril; erikaal 2,18.

Etüleenkloriid, $CH_2Cl \cdot CH_2Cl$, on etüleeni halogeenderivaatidest esimene, mida tundma õpiti; ta on sarnane bromiidiga, keeb aga 83,7° temperatuuril. Teda valmistasid esmakordselt (1795. a.) neli hollandi keemikut, segades etüleeni klooriga suures kolvis. Kloriid koguneb õlikate tilkadena kolvi põhja: seetõttu nimetatakse etüleeni veel „õlitekitajaks gaasiks" ning etüleenkloriidi „hollandi keemikute õliks".

4. Kui kontsentreeritud väävelhappest etüleeni läbi juhtida, absorbeerub gaas, moodustades väävelhappe estri, etüülväävelhappe; viimane hüdrolüüsub aga kuuma vee toimel etüülalkoholiks ning väävelhappeks;

a) $C_2H_4 + H_2SO_4 = C_2H_5 \cdot HSO_4$;

b) $C_2H_5 \cdot HSO_4 + H_2O = H_2SO_4 + C_2H_5OH$.

Esindatud reaktsioone kasutatakse alkoholi valmistamiseks krakk-gaasidest.

5. Olefiinid oksüdeeruvad palju kergemini kui parafiinid; nii näiteks hapendub etüleen (kroomhapu segu toimel) esiti aldehüüdiks, siis äädikhappeks ja lõpuks kahealuseliseks oblikhappeks; leelisese permanganaadilahusega ettevaatlikult toimides võib etüleeni muundada kaheaatomiliseks alkoholiks, glükooliks:

(1) $C_2H_4 \rightarrow CH_3CHO \rightarrow CH_3COOH \rightarrow COOH \cdot COOH$;

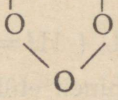
(2) $C_2H_4 + H_2O + O = C_2H_4(OH)_2$ (glükool).

Viimast reaktsiooni, mis on karakteerne olefiinidele, kasutatakse etüleeni ja tema homoloogide leidmiseks ning tõestamiseks.

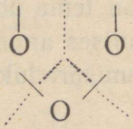
6. Suurt tähelepanu väärib ka ozooni reageerimine etüleenrea süsivesinikkudega. Nagu kloorgi, liitub ka üks ozooni molekul etüleeniga,

andes niinimetatud ozoniide (Harries, 1904). Ozoniidid on ainult madalamal temperatuuril (jahutussegudes) püsivad, lagunevad vee toimel aldehüüdiks (või ketooniks) ning vesinikülihapendiks:

a) $CH_2{=}CH_2 + O_3{=}CH_2 - CH_2$ [1]
(etüleen) (etüleeni ozoniid)



b) $CH_2 - CH_2$



$+ H_2O = 2CH_2O + H_2O_2.$
(formaldehüüd)

7. Soojuse, valguse ja mõnede keemiliste reaktiivide toimel polümeriseeruvad olefiinid, s. t. kaks või mitu molekuli liituvad üheks suuremaks molekuliks.

Polümerisatsiooni mehhanismi võib seletada kahte viisi. 1) Kaks küllastumata molekuli (monomeeri) võivad esiteks liituda teineteisega uueks molekuliks, mille molekulikaal aga osutub kahekordseks võrreldes liitunud molekulide esialgse molekulikaaluga (dimeer), dimeer võib liituda sama aine uue molekuliga, tekitades trimeeri jne. kuni suure molekulikaaluga aine tekkimiseni. Reaktsioon toimub sel puhul astmeliselt:

$$A + A \rightarrow A_2; \quad A_2 + A \rightarrow A_3 \text{ jne.}$$

2) Reaktsiooni alguses võib aga üks molekul aktiveeruda (välistegurite mõjul) ja omakorda aktiveerida korraga suurt arvu sama aine molekule, mis liituvad pikaks ahelaks — polümeeriks:

1) $A \rightarrow A$ (aktiveeritud)
2) $A$ (aktiv.) $+ A\ (x - 1) \rightarrow Ax$

Aktiveerimine toimub aeglaselt, ahela moodustamine aga kiirelt. Sel juhul tekivad peamiselt suure molekulikaaluga molekulid, kuna vahepealsete polümerisatsiooniproduktide — dimeeri, trimeeri — hulk on väike, vastandina astmelisele mehhanismile. Aktiveeritud molekulide (mõnel juhul vabade radikaalide) toime teistesse molekulidesse kutsub seega esile ahelpolümerisatsiooni.

---

[1] Ülaltoodud ozoniidi struktuurvalem on vaid skemaatiline ega vasta tema molekulirefraktsioonile, mis osutab pigemini ebasümmeetrilisele struktuurile.

Isobutüleeni dimerisatsiooni väävelhappe toimel uuris esimesena Butlerov, kes näitas, et dimeer moodustub ühe isobutüleeni-molekuli liitumisel teise molekuli kaksiksidemele nii, et vesinik liitub enam hüdrogeenitud C-aatomiga, kuna ülejäänud molekuliosa asub vähem hüdrogeenitud C juurde:

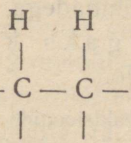
$$(CH_3)_2C{=}CH_2 + H{-}CH{=}C(CH_3)_2 \rightarrow \underset{\text{diisobutüleen}}{(CH_3)_2\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}{-}CH{=}C(CH_3)_2}.$$

Favorski näitas, et väävelhappe toimel olefiinid ka isomeriseeruvad, näiteks:

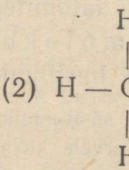
$$(CH_3)_2CH{-}CH{=}CH_2 \rightarrow (CH_3)_2C{=}CH{-}CH_3.$$

**Etüleenimolekuli ehitus.** Ühendeid, mis halogeenidega, halogeenvesinikhapetega jm. otse ühinevad, nagu etüleen, nimetatakse küllastumata ühenditeks, vastandina küllastatud ühenditele, mis reageerivad ainult asendumise teel.

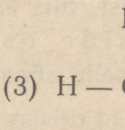
Etüleeni „küllastumata" loomust võib kujutada mitme struktuurvalemi abil:

(1) 

kaks vaba sidet, sümmeetriline

(2) 

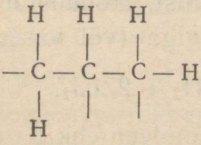
kaks vaba sidet, ebasümmeetriline

(3) 

kahekordne side, sümmeetriline

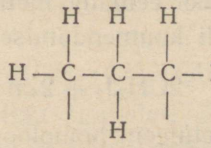
Etüleeni homoloogide uurimine on näidanud, et ainult üks esindatud valemeist, nimelt kolmas, osutub tema struktuurvalemiks.

Esimese valemi alusel peaks olema kaks isomeerset metüületüleeni, mida võimaldab vabade sidemete asend:

(a) 

(ebasümmeetriline)

ja

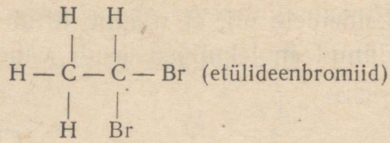
(b) 

(sümmeetriline)

tegelikult tuntakse ainult ühte propüleeni.

Kõrvutame etüleeni broomderivaadi ($C_2H_4Br_2$) omadusi etülideenbromiidi omadus-

tega, mis tekib atseetaldehüüdist fosforpentabromiidi toimel ning mille ehituse kohta mingit kahtlust ei ole; viimane väljendub valemis:




See kõrvutamine sunnib loobuma ka teisest valemist (etüleendibromiidi ja etülideenbromiidi omadused on erinevad).

Vastuvõetavaks osutub kolmas valem, mis sisaldab kahekordse sideme süsinikuaatomite vahel.

Võiks ju veel oletada, et süsinikuaatomid on etüleeni molekulis kolmevalentsed, kuid katsed ei tõesta seda oletust: senini pole õnnestunud isoleerida mõnd lihtsat ühendit, mis sisaldaks kolmevalentse süsinikuaatomi, nagu $CH_3$, $C_2H_5$ jt.

Alati leitakse, et seesugused „kolmevalentsed" süsinikuaatomid esinevad molekulis paaristikku. Kui valmistada olefiine vastavaist parafiinidest, eralduvad ikka kaks vesinikuaatomit kahe naabruses asuva süsinikuaatomi küljest. Seepärast oletataksegi, et etüleenis ühinevad kaks vaba sidet „täiendavalt" teineteisega, moodustades „kahekordse" ehk „topelt"-sideme. Ühinemisreaktsiooni ajal katkeb just see topeltside, vabastades valentse, mis ühinevad siis uute aatomitega või rühmadega. Kahekordne side osutub seega molekuli nõrgaks kohaks, vastandiks selle sõna („kahekordne") harilikule mõistele.

Gomberg leiutas (1901. a.) ühe uue süsivesiniku, mille reaktsioonide iseärasusi tema leiutaja kolmevalentse süsinikuaatomi arvele kirjutab. Seda süsivesinikku nimetatakse trifenüülmetüüliks, $(C_6H_5)_3C$, ja tema omadused äratasid keemikute seas suurt tähelepanu. Trifenüülmetüüli uurimine heitis uut valgust süsiniku valentsi õpetusse ning näitas, et süsinik esineb erijuhtudel tõesti kolmevalentsena; see ei kõiguta aga endist vaadet olefiinide struktuuri kohta. Ka metüülradikaal eksisteerib vabana tekkimismomendil, kuid sekundi murdosa vältel.

**Etüleeni homoloogid.** Etüleenrea süsivesinikest peaks teoreetiliselt kõige lihtsam olema metüleen, $CH_2$, mida aga ei tunta: kõigi katsete puhul, kus võiks eeldada metüleeni tekkimist, moodustub etüleen. Näiteks metüleenjodiidi kuumendamisel metalltsingiga (või vasega) tekib etüleen:

$$2CH_2J_2 + 2Zn \rightarrow CH_2 = CH_2 + 2ZnJ_2.$$

Esimene etüleeni homoloog on metüületüleen ehk propüleen. Tema valmistamiseks võib tarvitada etüleeni valmistamise meetodeid ning lähteaineiks propüleenbromiidi, $C_3H_6Br_2$, propüülbromiidi, $C_3H_7Br$, või propüülalkoholi, $C_3H_7 \cdot OH$; nii normaal-propüül- kui ka isopropüülalko-

hol annavad sama produkti. Kergesti võib teda saada, kui keeta tsinkkloriidiga küllastatud isopropüülalkoholi lahust:

$$CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_3 \rightarrow CH_3 \cdot CH = CH_2 + H_2O.$$

P r o p ü l e e n, p r o p e e n, $CH_3 \cdot CH = CH_2$, on etüleenisarnane gaas, muutub vedelaks — 47,7° temperatuuril; ühineb broomiga p r o p ü l e e n - b r o m i i d i k s,

$$CH_3CHBr \cdot CH_2Br$$ [värvuseta vedelik, k.-t. 140°].

Propüleen liitub ka väävel- ja soolhappega, aga primaarse ühendi asemel tekib sekundaarne produkt:

$$CH_3 \cdot CH = CH_2 \rightarrow CH_3CH(O \cdot SO_3H)CH_3 \rightarrow \underset{\text{sek. propüülalkohol}}{CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_3}.$$

Järgmine etüleenrea liige on metüülpropüleen ehk b u t ü l e e n (b u t e e n), $C_4H_8$; selle järgi, missuguse süsinikuaatomi küljest (propüleenis) metüülrühm vesiniku asendab, tekivad kolm isomeerset ühendit:

(1) $CH_3CH_2CH = CH_2$; (2) $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C = CH_2$ ja (3) $CH_3CH = CH \cdot CH_3$.

Kõik kolm isomeeri on tegelikult ka valmistatud: ühendit, mille ehitust kujutab (1) valem, nimetatakse normaalseks butüleeniks ehk buteen-1, teisele valemile vastavat nimetatakse ebasümmeetriliseks dimetüül-etüleeniks ehk 2-metüülpropeeniks ning kolmandat butüleeni kutsutakse sümmeetriliseks dimetüül-etüleeniks ehk buteen-2.

Olefiinide ja halogeenvesinikhappe liitumise puhul asub halogeeniaatom selle C-aatomi juurde, mis on kõige vähem hüdrogeenitud (M a r k o v n i k o v i lause):

$$\underset{\text{isobutüleen}}{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C = CH_2} + HJ \rightarrow \underset{\text{terts. butüüljodiid}}{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CJ - CH_3}$$

Kui aga kummagi kaksiksidemega seotud C-aatomi küljes on üks vesinikuaatom, siis liitub halogeen selle C-aatomiga, mis on seotud metüülradikaaliga (W a g n e r - Z a i t s e v i lause):

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH = CH \cdot CH_3 + HJ \rightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHJ \cdot CH_3.$$

Liitumine halogeenvesinikhapetega ei toimu aga alati ülaltoodud lausetes väljendatud suunas, vaid sageli esinevad ka kõrvalreaktsioonid, milledes liitumine toimub teises suunas.

Etüleenrea kõrgemaist homoloogidest on tähtsamad esitatud järgnevas tabelis.

Tabel X.

**Normaalsed olefiinid.**

Üldvalem: $C_nH_{2n}$.

| Ühendi nimi | Valem | Keemis-täpp | Ühendi nimi | Valem | Sulamis-täpp | Keemis-täpp |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Etüleen | $C_2H_4$ | —102,4 | Heptüleen . . | $C_7H_{14}$ | —119 | 93 |
| Propüleen | $C_3H_6$ | —47,7 | Heksadetsüleen ehk tseteen | $C_{16}H_{32}$ | +4 | 155 (15 mm) |
| Butüleen | $C_4H_8$ | —6,5 | | | | |
| Amüleen | $C_5H_{10}$ | +30,1 | Oktadetsüleen | $C_{18}H_{36}$ | 18 | 179 (15 mm) |
| Heksüleen | $C_6H_{12}$ | 63,5 | Tseroteen . . | $C_{27}H_{54}$ | 58 | — |
| | | | Meleen . . . | $C_{30}H_{60}$ | 62 | 218 (0,5 mm) |

Kõiki loetletud süsivesinikke võib valmistada olefiinide üldmeetodite järgi, mis on kirjeldatud etüleeni puhul.

Füüsikaliste omaduste muutumises võib siin märgata sama seaduspärasust, mis esineb parafiinidereas: lihtsamad olefiinid on gaasid, alates amüleenist — vedelikud, ja kõrgemad olefiinid on tahked kehad; keemilistelt omadustelt sarnanevad aga etüleeniga.

**Olefiinide asendusproduktid.** Etüleenrea süsivesinikkude halogeen- ja muid liitumisprodukte võib vaadelda parafiinide derivaatidena. Olefiinid võivad teatud juhtudel aga ka asendusprodukte moodustada; kui etüleenbromiidi keeta naatriumhüdroksüüdi alkohol-lahuses, eraldub nimetatud ühendi molekulist broomvesinik ning tekib küllastumata broomiühend, monobroometüleen:

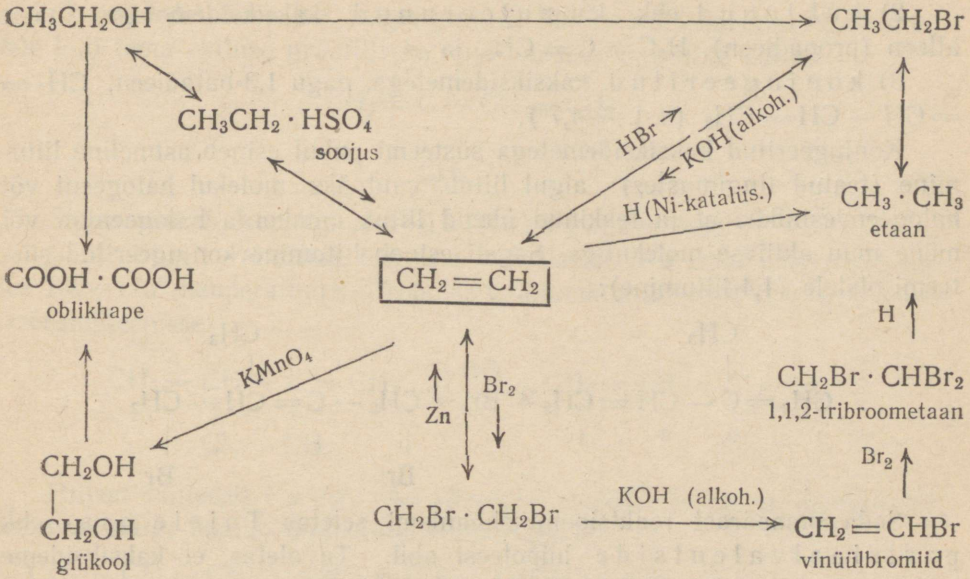
$$CH_2Br \cdot CH_2Br + NaOH \text{ (alkoholis)} \rightarrow CH_2 = CH \cdot Br + NaBr + H_2O.$$

Broometüleen ehk vinüülbromiid, $CH_2 = CHBr$, on lenduv vedelik, k.-t. 15,8°, erineb parafiini derivaatidest küllastumata loomusega; näiteks broomiga moodustab ta ühinemisprodukti 1,1,2-tribroometaani, $CH_2Br \cdot CHBr_2$, mis keeb 188,4° temperatuuril.

Vinüülbromiidile vastav hüdroksü-ühend on puhtas olekus tundmata. Kui vinüülbromiidi soojendada pliihapendiga ning veega, siis tekib oodatava vinüülalkoholi ($CH_2 = CHOH$) asemel temaga isomeerne atseetaldehüüd ($CH_3 \cdot CHO$). Vinüülalkoholi derivaatidest võib enam-vähem tõenäoliseks pidada tema Na-vinülaadi (õigemini naatrium-metüülvinüülhapendi) olemasolu. Eltekov ja Erlenmeyer püstitasid väite, et ei saa valmistada küllastumata alkoholi, milles asuks hüdroksüül sama C-aatomi küljes, kus kaksiksidegi, sest et need alkoholid juba tekkimise ajal isomeriseeruvad aldehüüdideks või ketoonideks. Hiljem selgus, et siin on tegemist tasakaaluga, mis sõltub reaktsiooni tingimustest.

Tabel XI.

**Etüleen ja tema reaktsioonid.**




**Diolefiinid ehk dieenid.**

Süsivesiniku molekul võib sisaldada enam kui ühe kaksiksideme: kahe kaksiksideme puhul nimetatakse süsivesinikku diolefiiniks ehk dieeniks, kolme või enama kaksiksideme puhul — üldiselt polüeeniks.

Lõpp -dieen märgib Genfi nomenklatuuri järgi kahte topeltsidet molekulis, lõpp -een ühte topeltsidet ning -iin atsetüleenrea süsivesinikke. Näiteks butaan, $C_4H_{10}$ ehk $CH_3CH_2CH_2CH_3$, butüleen ehk buteen, $C_4H_8$ ehk $CH_3CH_2CH=CH_2$, butadieen, $C_4H_6$ ehk $CH_2=CHCH=CH_2$ ning butiin, $C_4H_6$ ehk $CH_3CH_2C\equiv CH$.

Topeltsideme asukohta ühendi valemis tähistatakse C-aatomi numbriga, millest alates algab topeltside, näiteks butadieeni puhul:

$$\underset{1}{CH_2}=\underset{2}{CH}-\underset{3}{CH}=\underset{4}{CH_2}$$

butadieen-1,3 ehk 1,3-butadieen

Diolefiinide valmistamisviisid ja reaktsioonid on analoogilised olefiinide valmistamisviisidele ja reaktsioonidele.

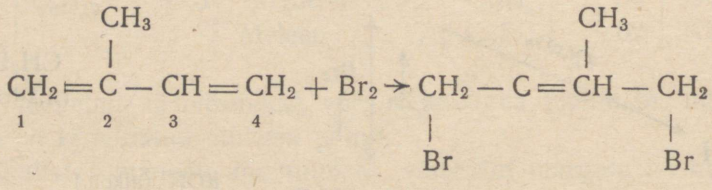
Vastavalt sellele, kus asuvad kaksiksidemed diolefiini ahelas, jagatakse diolefiinid kolme rühma:

1) isoleeritud kaksiksidemetega, nagu pentadieen-1,4: $CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$ (vedelik, k.-t. 26,2°). Nende diolefiinide reaktsioonid on väga sarnased harilike olefiinide reaktsioonidega;

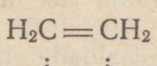
2) kuhjunud ehk kumuleerunud kaksiksidemetega, nagu alleen (propadieen), $H_2C=C=CH_2$, ja

3) konjugeeritud kaksiksidemetega, nagu 1,3-butadieen, $CH_2=CH-CH=CH_2$ (k.-t. —4,7°).

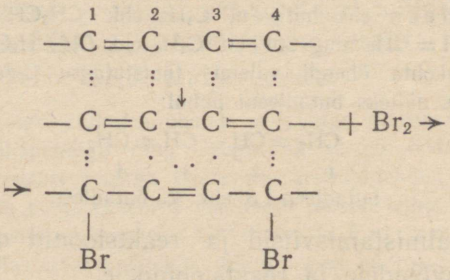
Konjugeeritud kaksiksidemetega süsteemi puhul esineb astmeline liitumine (teatud tingimustes): algul liitub vaid üks molekul halogeeni või halogeenvesinikhapet ja tekkinud ühend liitub omakorda halogeeniga või mõne muu aktiivse molekuliga. Sageli esineb liitumine konjugeeritud süsteemi otstele (1,4-liitumine):



Seda omapärast reaktsioonimehhanismi seletas Thiele osa- ehk partsiaalvalentside hüpoteesi abil. Ta oletas, et kaksiksideme tekkimisel ei kasutata täielikult ära üksiksidemete energiat, vaid ainult osaliselt, üle jääb nn. partsiaalvalents, mida Thiele kujutas järgmiselt:

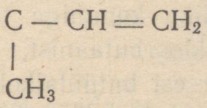


Konjugeeritud kaksiksidemete puhul võivad keskmiste süsinikuaatomite (skeemis 2 ja 3) osavalentsid teineteisega moodustada lõdva kaksiksideme, kuna süsteemi otstes (C-aatomid 1 ja 4) jääb püsima küllastumatus, mis põhjustabki 1,4-liitumise ja kaksiksideme tekkimise ahela keskel:



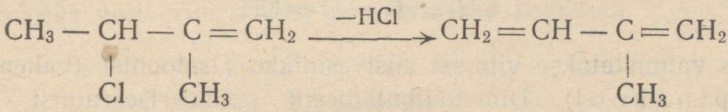
Thiele hüpotees on vaid üks katsetest seletada konjugeeritud kaksiksidemetega süsteemide reaktsioonimehhanismi.

**Isopreen.** Kõrgemaist diolefiinidest väärib erilist tähelepanu isopreen, $C_5H_8$, mis tekib kautšuki (kummi) destilleerimisel; soojendades rõhu all võib teda uuesti kautšukisarnaseks produktiks muuta. See süsivesinik on vedel, keeb 34° temperatuuril. Tuginedes isopreeni reaktsioonidele leiti tema ehituse graafiliseks kujutamiseks järgmine valem:

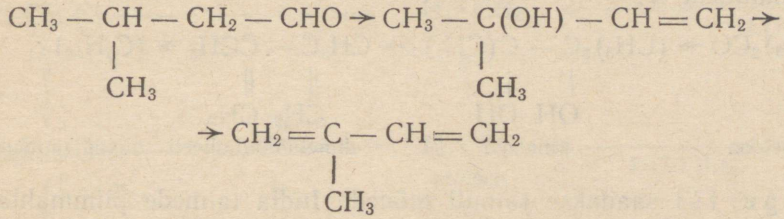


Seega osutub isopreen metüülbutadieeniks.

Sünteetiliselt valmistas isopreeni esmakordselt Kondakov[1], toimides 150—170° temperatuuril alkoholse kaaliumhüdroksüüdi-lahusega monoklooramüleenisse:



Hiljem sünteesis Favorski isopreeni isopalderjanhappe aldehüüdist; vaheproduktiks osutub dimetüülvinüülkarbinool:



**Kautšuk.** Looduslikku kummit ehk (para) kautšukit saadakse mõnede lõunamaa taimede (*Euphorbiaceae*, *Apocynaceae* jt.)[2] mahlast (*latex*). Et kautšuk osutub tööstuses tähtsaks tooraineks, siis on tema saamisvõimalustelegi hakatud rõhku panema, ja praegu kultiveeritakse kummipuid troopikamail istandikes. Puhtas olekus on kautšuk valge amorfne mass, mis kloroformis kergesti lahustub. Ta absorbeerib hapnikku; soojendamisel

---

[1] Ivan Lavrentjevitš Kondakov oli Tartu ülikooli farmaatsiaprofessor 1895.—1917. aastani. Tema avastas esimesena, et metüülisopreen polümeriseerub metüülkautšukiks.

[2] Kautšukitaimi on umbes 220 liiki; tehnilisiks otstarbeiks kasutatakse peamiselt järgmisi:

1) *Hevea brasiliensis* ja *guyanensis* (suguk. *Euphorbiaceae*) Brasiilias;
2) *Landolphia* (suguk. *Apocynaceae*) Aafrikas ja
3) *Ficus elastica* (suguk. *Moraceae*) Ida-Indias.

ühineb väävliga („vulkaniseerub") ja moondub nn. kõvakummiks. Ozooniga moodustab kautšuk ozoniidi.

**Kautšuki sünteeside** uurimisele on palju energiat ja aega pühendatud. Butadieeni ja tema derivaatide uurimine on näidanud, et nii butadieen ise kui ka mõned tema derivaadid tekitavad polümeriseerumisel produkte, mis on loodusliku kummiga täiesti sarnased. Butadieeni valmistatakse harilikult dikloorbutaanist, $CH_3CHClCHClCH_3$ mida võib hõlpsasti saada sekundaarsest butüülalkoholist.

Butadieeni derivaatidest kasutatakse kautšuki sünteesimiseks metüülbutadieeni ehk isopreeni ja d i m e t ü ü l b u t a d i e e n i,

$$\begin{array}{ccccc} & & CH_3 & & CH_3 \\ & & | & & | \\ CH_2 & = & C & - & C = CH_2 \end{array}$$

Tööstuses valmistatakse viimast süsivesinikku atsetoonist (vaheproduktiks osutub p i n a k o o l). Dimetüülbutadieeni polümeriseerumist kiirendab naatrium (ka leelised ja happed); kui polümeriseerumine toimub madalal temperatuuril, siis moodustub metüülkautšuk H, kõrgemal temperatuuril aga metüülkautšuk W:

$$\underset{\text{atsetoon}}{2(CH_3)_2CO} \rightarrow \underset{\text{pinakool}}{\begin{array}{c} (CH_3)_2C - C(CH_3)_2 \\ | \quad\quad | \\ OH \quad OH \end{array}} \rightarrow \underset{\text{dimetüülbutadieen}}{\begin{array}{c} CH_3C - CCH_3 \\ \| \quad\quad \| \\ CH_2 \quad CH_2 \end{array}} \rightarrow \underset{\text{metüülkautšuk}}{(C_6H_{10})x}$$

G u t a p e r t š i saadakse samuti mõnede India taimede piimmahlast; ta on kautšukiga väga sarnane.

Viimase kahekümne aasta jooksul on tööstuslikke kunstkummi valmistamise viise tunduvalt täiendatud. Lähteaineiks kasutatakse kas etüülalkoholi või atsetüleeni.

NSV Liidus kasutatakse butadieeni valmistamiseks piiritust, juhtides puhastamata piirituse aure umbes $400^0$ temperatuuril üle vastava katalüütilise massi ($Al_2O_3$ ja ZnO). Reaktsiooni mehhanism on kaunis keerukas; tekib rida produkte, milledest tähtsam on butadieen (L e b e d e v i meetod):

$$2C_2H_5OH \rightarrow CH_2 = CH - CH = CH_2 + 2H_2O + H_2.$$

Butadieen polümeriseeritakse Na abil kunstkautšukiks.

Butadieeni valmistatakse ka atsetüleenist.

Butadieeni derivaatidest kasutatakse peale metüül-isopreeni veel kloorbutadieeni ehk k l o r o p r e e n i. Kui sooja CuCl- ja $NH_4Cl$-lahusesse sool-

happes juhtida atsetüleeni, tekib vinüülatsetüleen, mis kergesti liitub HCl-ga ja moodustab kloropreeni:

1. $2HC \equiv CH \rightarrow CH_2 = CH - C \equiv CH$ (vinüül-atsetüleen)
2. $CH_2 = CH - C \equiv CH + HCl \rightarrow CH_2 = \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}} - CH = CH_2$

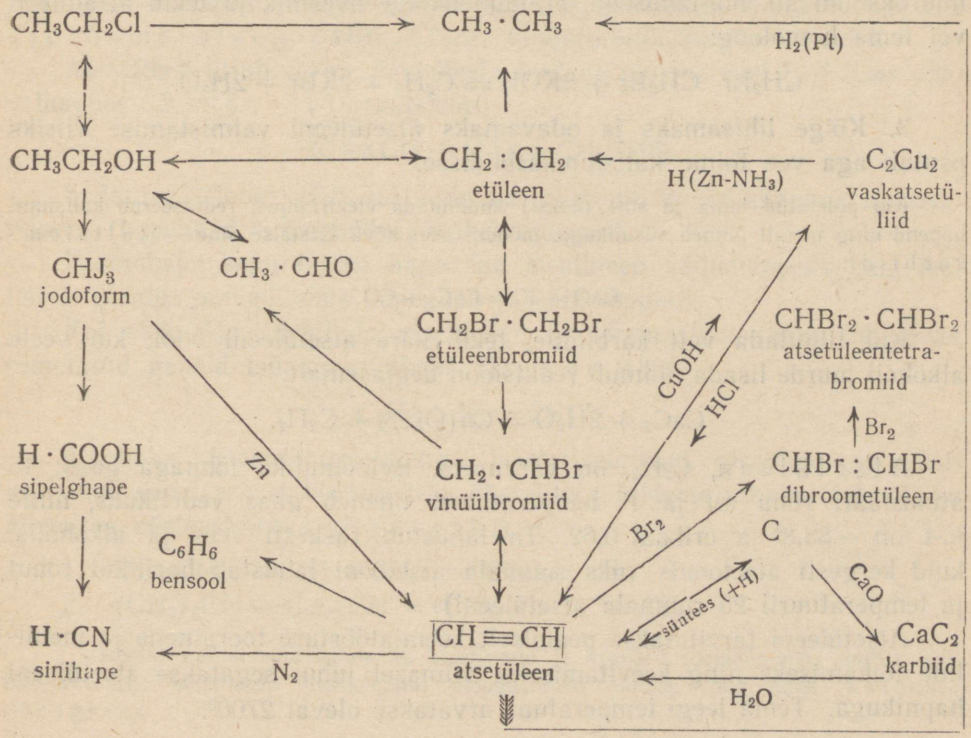
kloropreen

Kloropreeni polümeriseerimisel saadakse samuti kunstkautšuk.

Sünteetilised kautšukid erinevad looduslikest, kuid mõne omaduse suhtes nad isegi ületavad looduslikku kummit, näit. nad ei punsu õlides. Sünteetiline produkt on praegu aga alles tunduvalt kallim looduslikust. Mõlemad kummid, nii sünteetiline kui looduslik, nõuavad kummiasjade valmistamiseks veel erimenetlusi ja mõningaid lisandeid.

Tabel XII.

**Atsetüleen.**



## II. Atsetüleenrea süsivesinikud.

**Atsetüleen.** Peale olefiinide tuntakse teisi küllastumata süsivesinikke, mis on veel enam küllastumatud kui olefiinid. Selle rea tähtsam esindaja on atsetüleen, etiin, $C_2H_2$; tema molekul sisaldab vesinikku kahe aatomi võrra vähem kui etüleeni molekul.

1. Atsetüleeni saadi esimest korda vee toimel kaaliumkarbonüülisse, $K_6C_6O_6$, mis tekib kõrvalsaadusena kaaliumi valmistamisel. Berthelot pani tähele, et atsetüleen tekib gaasilisist süsivesinikest elektrisädeme mõjul ja Bunseni lambis (põletis) mittetäieliku põlemise puhul (s. o. kui leek „tagasi lööb" ja põleb „õhutorus"); teda võib sünteesida süsinikust ja vesinikust elektrikaare abil. Atsetüleen moodustub ka jodoformist, kui seda ainet vask- ja tsinktolmu seguga kuumutada; saagis aga on sel juhul väike:

$$2CHJ_3 + 3Zn = C_2H_2 + 3ZnJ_2.$$

2. Atsetüleeni ja tema homoloogide valmistamiseks võib eduga kasutada ka küllastatud süsivesinikkude dihalogeenderivaate (analoogiliselt etüleeni valmistamisele); kui nimetatud ühendeid soojendada kaaliumhüdroksüüdi alkohol-lahusega, eraldub halogeenvesinik ja tekib atsetüleen või tema homoloog:

$$CH_2Br \cdot CH_2Br + 2KOH = C_2H_2 + 2KBr + 2H_2O.$$

3. Kõige lihtsamaks ja odavamaks atsetüleeni valmistamise viisiks osutub aga vee toime kaltsiumkarbiidisse.

Kui põletatud lupja ja sütt (koksi) kuumutada elektriahjus, redutseerub kaltsiumi hapend ning metall ühineb süsinikuga, moodustades kõva kristalse aine — kaltsiumkarbiidi:

$$CaO + 3C = CaC_2 + CO.$$

Kui tilgutada vett karbiidile, tekib käre atsetüleeni vool; kui veele alkoholi juurde lisada, toimub reaktsioon aeglasemalt:

$$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2.$$

Atsetüleen, $C_2H_2$, on värvuseta, iseloomuliku lõhnaga gaas; 48 atmosfääri rõhu all ja $1^0$ temperatuuril tiheneb gaas vedelikuks, mille k.-t. on $-83{,}8^0$ ja erikaal 0,62. Ta lahustub raskesti vees ja alkoholis, kuid kergesti atsetoonis (üks ruumala atsetooni lahustab harilikul rõhul ja temperatuuril 25 ruumala atsetüleeni).

Atsetüleeni tarvitatakse peamiselt keemiatööstuse toorainena ja metallide lõikamiseks ning keevitamiseks; viimasel juhul segatakse atsetüleeni hapnikuga. Tema leegi temperatuur arvatakse olevat $2700^0$.

Atsetüleen suhtub etüleenisse samuti kui etüleen etaanisse; ühinedes vesinikuga moodustab atsetüleen etüleeni ja etaani: plaatina katalüütilisel toimel ühineb atsetüleen vesinikuga etaaniks; kui aga vasesatsetüliidi, $C_2Cu_2$, soojendada Zn-tolmuga ja koondatud ammoniaagiga, moodustub etüleen:

$$C_2H_4 \leftarrow C_2H_2 \rightarrow C_2H_6.$$

**Atsetüleeni keemilised omadused ja struktuur.** Atsetüleeni molekuli ehitus selgub tema suhtumisest etüleenisse: atsetüleen sisaldab kaks aatomit vesinikku vähem kui etüleen ning võib seetõttu liituda nelja ühevalentse aatomiga. Graafiliselt võime atsetüleeni molekuli kujutada järgmise valemi abil:

$$H \cdot C \equiv C \cdot H,$$

kus kaks süsinikuaatomit on seotud kolmekordse sidemega. Olgugi et atsetüleen on veel enam küllastumata kui etüleen, siiski moodustab ta ühinemisprodukte halogeenidega palju aeglasemalt: teda võib broomveega kaua loksutada, ilma et broomilahus valastuks; kui aga atsetüleeni külma broomi juhtida, ühineb ta tetrabroometaaniks ehk atsetüleentetrabromiidiks, $CHBr_2 \cdot CHBr_2$; see on vedelik, k.-t. 103,5° (14 mm); halogeeni toimel atsetüleeni alkohol-lahusesse moodustub aga dibroometüleen, CHBr : CHBr, vinüülbromiiditaoline vedelik.

Atsetüleen liitub veega elavhõbeda soolade juuresolekul 50%-lises väävelhappes (Kutšerovi reaktsioon):

$$HC \equiv CH + H_2O \rightarrow CH_3CHO.$$

Seda reaktsiooni võib kasutada ka sünteetilise äädikhappe valmistamiseks (hapendades aldehüüdi õhuhapnikuga) [1].

Kroomhapu segu toimel hapendub atsetüleen äädikhappeks ning leelisene permanganaadilahus hapendab ta oblikhappeks.

Kui elektrikaar tekitada atsetüleeni ja lämmastiku segus, ühinevad nimetatud gaasid tsüaanvesinikuks (Dewar, 1880):

$$C_2H_2 + N_2 = 2HCN.$$

Alkoholse KOH-lahuse toimel isomeriseeruvad atsetüleenrea süsivesinikud sama rea stabiilsemateks ühenditeks (sideme nihkumine) või ka alleenrea süsivesinikeks (Favorski):

1. $CH_3 \cdot CH_2C \equiv CH \rightarrow CH_3C \equiv CCH_3$;
2. $(CH_3)_2CH - C \equiv CH \rightarrow (CH_3)_2C = C = CH_2$.

[1] Atseetaldehüüdi võib saada ka atsetüleeni ja veeauru soojendamisel umbes 300° temperatuuril; atsetüleeni homoloogid moodustavad samas tingimuses ketoone (Desgrez).

Atsetüleen polümeriseerub hõlpsasti; kui teda läbi punaseks kuumendatud toru juhtida (umbes 500° temperatuuril), liituvad kolm atsetüleeni molekuli üheks — bensooli molekuliks. Bensool moodustab kõigi aromaatsete ühendite tuuma:

$$3HC \equiv CH \rightarrow C_6H_6 \text{ (bensool)}.$$

Soojendades atsetüleeni alkoholidega tahke KOH manulusel, õnnestus Favorskil ja Šostakovskil liita alkohole atsetüleeniga:

$$HC \equiv CH + KOH + C_2H_5OH \rightarrow H_2C = CHOC_2H_5.$$

Tekkinud vinüülestrit võib kasutada kõrgemolekulaarsete ühendite, plastmasside tootmiseks.

Samuti õnnestus Favorskil ja tema kaastöölistel tihkestada atsetüleeniga atsetooni KOH manulusel:

$$\underset{\text{atsetoon}}{CH_3 - CO - CH_3} + HC \equiv CH + KOH \rightarrow \underset{\substack{\text{dimetüülatsetülenüül-}\\\text{karbinool}}}{(CH_3)_2C(OH)C \equiv CH}.$$

Tihkestuse saadust, dimetüülatsetülenüülkarbinooli, võib elektrolüütiliselt hüdreerida olefiinseks alkoholiks, mille dehüdratatsioonil tekib isopreen.

Atsetüleenrea süsivesinikkude iseloomustavaks reaktsiooniks on metalliühendite moodustamine; metallderivaate moodustavad ainult niisugused atsetüleeni homoloogid, mis sisaldavad ahela lõpus rühma $H-C\equiv$. Kui naatriumi ettevaatlikult soojendada atsetüleenis, tekib naatriumatsetüliid, $HC \equiv CNa$, millest vee toimel (plahvatades) regenereerub atsetüleen.

Kui juhtida atsetüleeni hõbenitraadi-ammoniaagi lahusesse, sadestub kiirelt kollane hõbeatsetüliid, $C_2Ag_2$; analoogiliselt moodustub ka vasesatsetüliid, $C_2Cu_2$. Neid ühendeid võib vaadelda ka karbiididena. Kuivalt on nimetatud atsetüliide kardetav alal hoida, sest soojendamisel või põrutuse tagajärjel plahvatavad nad (sageli detoneerivad). Atsetüleeni võib regenereerida vasesatsetüliidist, kui viimast ühendit soojendada koondatud soolhappega.

Atsetüleeni ja tema homoloogide eraldamiseks teistest süsivesinikest tarvitataksegi vaseskloriidilahust ammoniaagis; ainult atsetüleenrea süsivesinikud annavad selles lahuses kollaka sademe.

**Atsetüleeni homoloogid.** Atsetüleenrea süsivesinikud moodustavad samuti homoloogilise rea nagu parafiinid või olefiinid; nende koostist võib väljendada üldvalemiga $C_nH_{2n-2}$. Nende valmistamiseks tarvitatakse atsetüleeni puhul kirjeldatud üldmeetodeid.

Metüülatsetüleeni (ehk propiini), $CH_3 \cdot C \equiv CH$ (Markovnikov, 1861), nimetatakse harilikult allüleeniks; ta on gaas, k.-t. —23,3°, mida kergesti võib vedelikuks kondenseerida. Kontsentreeritud $H_2SO_4$ absorbeerib allüleeni; destilleerides seda lahust peale veega lahjendamist, saadakse destillaadis atsetoon ja mesitüleen.

Atsetüleeni kõrgemad homoloogid on vedelikud või tahked kehad. Sama süsinikarvuga alkaanid e. parafiinid, alkeenid e. olefiinid ja alkiinid e. atsetüleenid, nagu $C_2H_6$, $C_2H_4$ ja $C_2H_2$, moodustavad isoloogilise rea; igat selle rea liiget nimetatakse eelneva liikme suhtes isoloogiks.

## XI peatükk.

## Süsivesinike lihtsamad hapnikderivaadid.

### I. Küllastatud alkoholid.

Süsivesinike hapnikderivaadid moodustavad õige tähtsa ühendite rühma, sest suurem osa looduses leiduvaist orgaanilistest ühenditest sisaldab hapnikku, peamiselt tekivad nad aga taimekudedes. Orgaanilised hapnikuühendid jagunevad mitmeks liigiks, mis on tingitud hapniku funktsioonist molekulis.

Vastavalt hapniku funktsioonile tehakse vahet alkoholide, aldehüüdide või ketoonide, eetrite ning hapete vahel.

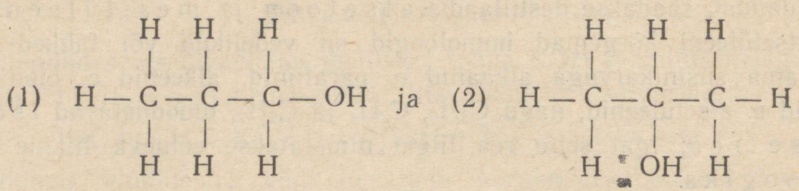
Alkoholide keemilisi omadusi uurides jõudsid keemikud otsusele, et nimetatud ühendid osutuvad süsivesinike hüdroksüderivaatideks. Analoogiliselt halogeenide aatomitele võivad hüdroksüülid asendada ühte või enamat vesinikuaatomit süsivesiniku molekulis (vt. lk. 77). Katsed aga on näidanud, et harilikult ei püsi üle ühe hüdroksüüli ühe süsinikuaatomi juures, vaid näit. dihüdroksüderivaadi asemel tekib uus ühend, aldehüüd, kuna eraldub vesi. Hüdroksüüli arvu järgi molekulis jagatakse alkoholid ühe-, kahe- ja mitmeaatomilisteks ehk mono-, di, tri- jne. (üldiselt polü-) hüdroksüalkoholideks.

**Monohüdroksüalkoholid.** Küllastatud monohüdroksüalkohole võib vaadelda parafiinide derivaatidena. Nende tähtsamate esindajate valmistamise viise ning omadusi käsitlesime juba IV peatükis. Käesolevas peatükis käsitleme mõnd kõrgemat alkoholi ühes tema isomeeridega.

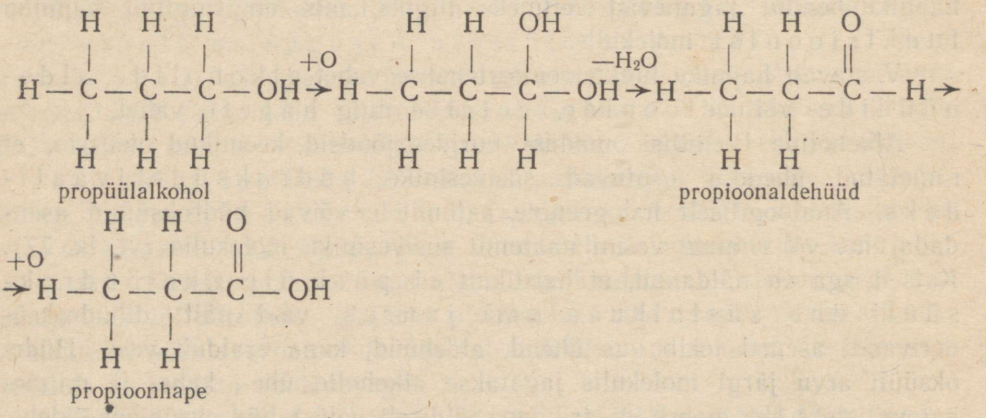
**A. Propüülalkoholid.** Kuna metüül- ja etüülalkoholidel isomeerid puuduvad, esineb propüülalkohol juba kahe isomeerse ühendina; nagu parafiinide homoloogilises reas, nii näeme ka alkoholide reas, et süsinikuaato-

mite arvu kasvamisega molekulis kasvab ka isomeeride arv. Butüülalkohole on juba neli, amüülalkohole koguni kaheksa.

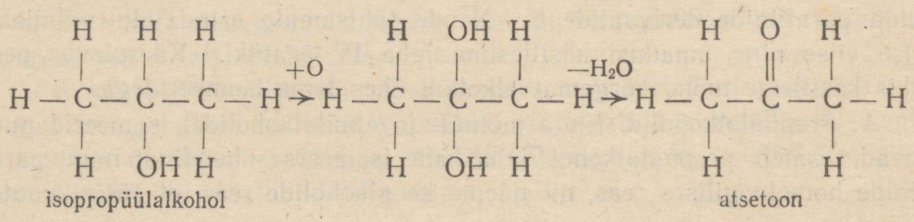
Asendusõpetuse järgi võib propaan moodustada kaks hüdroksüderivaati, milledel on sama üldvalem $C_3H_7OH$:




Kumbki propüülalkohol reageerib naatriumiga, hapetega, atsetüülkloriidiga, avaldades seega alkoholide tüüpilisi reaktsioone, ainult hapendumisproduktide lähem uurimine võimaldab nende kahe alkoholi struktuuris vahet teha ja otsustada, kumma propüülalkoholi struktuurile vastavad esitatud valemid. Propüülalkohol, k.-t. 97,2°, moondub hapendumisel aldehüüdiks või happeks (propioonhappeks), tema isomeer k.-t-ga 82,3° aga ei moodusta aldehüüdi, vaid atsetooni. Atsetoon kuulub ketoonide rühma ja laostub hapendumisel süsihappegaasiks ning äädikhappeks. Esimese (1) propüülalkoholi hapendumist võib kujutada järgmiste valemite abil:




Teise (2) propüülalkoholi hapendumisel tekivad järgmised produktid:



Erinevate hapendumisproduktide tekkimist võib seletada lahkuminekuga molekulide struktuuris: esimene alkohol sisaldab rühma —$CH_2OH$, mis on ühendatud etüülradikaaliga, teine =CHOH-rühma, liidetuna kahe metüülradikaaliga; seetõttu laostub viimase alkoholi hapendumissaadus, atsetoon, edaspidisel hapendumisel äädikhappeks ja süsihappegaasiks.

Alkohole, mis sisaldavad —$CH_2OH$-rühma, nimetatakse primaarseiks, neid aga, mis sisaldavad =CHOH-rühma, sekundaarseiks alkoholideks.

N-propüül ehk primaar-propüülalkohol, propanool-1, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$, keeb 97,2° temperatuuril, tema erikaal on 0,804.

Iso-propüül- ehk sekundaar-propüülalkohol, propanool-2, $(CH_3)_2CHOH$, keeb 82,3° temperatuuril, erikaal 0,786. Teda võib valmistada atsetooni taandamisel naatriumamalgaamiga (umbes 3% Na elavhõbedas), samuti ka isopropüüljodiidist pliihapendi ja vee toimel:

$$(CH_3)_2CO + 2H \rightleftharpoons (CH_3)_2CHOH.$$

Tööstuses valmistatakse isopropüülalkoholi petrooleumi krakkimisel tekkivast gaasist, nimelt propüleenist (vt. lk. 85). Teda leidub ka puskarõlis.

Primaar- ja sekundaar-propüülalkoholid on asend-isomeerid.

**B. Neli butüülalkoholi.** Nelja butüülalkoholi olemasolu võib ennustada struktuuriteooria põhjal. Kaks butaani (vt. lk. 66) võivad moodustada järgmisi hüdroksü-asendusprodukte:

(1) $CH_3CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ — *n*-butüülalkohol (primaarne), butanool-1;

(2) $(CH_3)_2CH \cdot CH_2OH$ — *iso*-butüülalkohol (primaarne), 2-metüülpropanool-1;

(3) $CH_3 \cdot CH_2 \atop CH_3 > CHOH$ — *sek*-butüülalkohol (sekundaarne), butanool-2;

(4) $(CH_3)_3COH$ — *ter*-butüülalkohol (tertsiaarne), 2-metüülpropanool-2.

Butüülalkoholi, mis vastab harilikule võihappele, ei leidu loodussaaduste seas; teda valmistatakse sünteetiliselt vastavast happest aldehüüdi kaudu.

Normaal-butüülalkoholi valmistati möödunud teise maailmasõja ajal suurel määral glükoosi käärimisel *bacillus butylicus*'e abil. Ühes *n*-butüülalkoholiga tekib seesugusel käärimisel ka atsetoon, mida kasutasid lõhkeainete tehased.

Primaarne ehk normaalne butüülalkohol, $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$, on puskarilõhnaga vedelik, mis keeb 117,7° temperatuuril. Ettevaatlikul hapendamisel muutub ta butaldehüüdiks ja butüür- ehk võihappeks; see hape sisaldab molekulis niisama palju süsinikuaatomeid kui normaal-butüülalkohol. Ta on etüülalkoholi tõeline homoloog ja sisaldab primaarse alkoholi rühma, $—CH_2OH$:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH \rightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH.$$

Sekundaarset butüülalkoholi võib saada metüül-etüülketooni redutseerimisel naatriumamalgaamiga.

Sekundaarne butüülalkohol, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_3$, on samuti vedelik, k.-t. 99,5°. Ta moodustab harilikke alkoholiderivaate, reageerib atsetüülkloriidiga jne. Oksüdeeritult kroomhapu seguga moondub ta metüül-etüülketooniks, mis tugevamal hapendamisel laostub süsihappegaasiks, äädik- ja propioonhappeks, s. t. ta moodustab happeid, mis sisaldavad vähem süsinikuaatomeid kui vastav alkohol.

Sekundaarne butüülalkohol on sekundaarse propüülalkoholi homoloog ja sisaldab sekundaarse alkoholi rühma, $=CHOH$.

Normaal- ja sekundaar-alkoholid on asend-isomeerid ning on tuletatud normaalbutaanist. Normaal-butüülalkoholi võib vaadelda kui butaani, mille terminaalne (otsmine) ehk metüülrühma vesinikuaatom on asendatud hüdroksüüliga, kuna sekundaarne alkohol tekib mediaarse (kesk-) ehk metüleenrühma vesiniku asendamisel.

Normaal- ja sekundaar-butüülalkoholide kõrval tuntakse veel kolmandat sama elementaarse koostisega alkoholi, mis tekib viinapiirituse valmistamisel; teda leidub umbes 6% harilikus puskarõlis.

Isobutüülalkohol[1], $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH \cdot CH_2OH$, on vedelik, mis keeb 107,9° temperatuuril; lõhn meenutab jasmiini (*Philadelphus coronarius*) lõhna, mida segab aga vähene puskarilõhn. Keemiliste omaduste poolest sarnaneb ta etüülalkoholiga. Hapendamisel moondub ta happeks, mis on väga sarnane võihappega, aga lähem uurimine näitab, et isobutüülalkoholist saadud produkti ja võihappe omadused tublisti erinevad; see hape on võihappe isomeer.

Isovõihapet, $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH \cdot COOH$, leiti esimest korda jaanileiva (*Ceratonia siliqua*) kauntest, *Arnica montana* juurtest jt. taimedest; ta on õlikas vedelik, keeb

[1] Isobutüülalkohol ei ole isopropüülalkoholi tõeline homoloog.

154° temperatuuril. Isovõihape lahustub raskesti vees, kuna võihape lahustub kergesti; teda võib *n*-võihappest $CaCl_2$ abil soolutada.

Kroomhape hapendab ta $CO_2$-ks ja äädikhappeks, kuna normaalvõihappesse kroomhape ei toimi.

Isobutüülalkoholi võib oksüdeerida happeks, mis sisaldab niisama palju süsinikuaatomeid kui vastav alkohol; järelikult on meil siin tegemist primaaralkoholiga, seega peab ta sisaldama primaaralkoholi rühma $—CH_2 \cdot OH$. Isovõihape sisaldab karboksüülrühma, COOH, nii et vahe võija isovõihappe vahel peitub propüülradikaalis. Normaal-butüür- ehk -võihappe struktuuri selgitab tsüaniidsüntees, mis näitab, et ta on propüülsipelghape, $CH_3 \cdot CH_2CH_2 - COOH$, ja *n*-butüülalkohol osutuks seetõttu propüülmetüülalkoholiks — $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 - CH_2OH$; need ühendid on propüüli derivaadid. Järelikult peab isobutüülalkohol osutuma isopropüüli derivaadiks:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH \cdot CH_2OH \rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH \cdot CHO \rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH \cdot COOH.$$

isobutüülalkohol — isobutüüraldehüüd — isovõihape

Isobutüülalkohol ja isovõihape on isobutaani derivaadid, haruahelaga ühendid. Haruahel-ühendite keemistäpid on, nagu teada, madalamad kui normaalahelaga ühenditel.

**Tertsiaar-butüülalkohol.** Primaar- ja sekundaar-alkohole võib vaadelda metüülalkoholi mono- ja dialküülderivaatidena: etüülalkohol oleks siis metüül-metüülalkohol, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH$. Järelikult peaks võimalik olema valmistada ka dimetüül-metüülalkoholi, $(CH_3)_2CHOH$, ja edasi veel trimetüül-metüülalkoholi ehk tertsiaaralkoholi, $(CH_3)_3COH$, milledest kõige lihtsamaks osutubki tertsiaar-butüülalkohol.

Nimetatud teoreetilise oletuse tõestas katseliselt vene õpetlane Butlerov (1861. a.). Butlerov näitas, et tertsiaar-butüülalkoholi võib valmistada atsetüülkloriidist ja tsinkmetüülist; hõlpsamini aga saab teda valmistada Grignard'i reaktsiooni abil: veevabale atsetoonile lisatakse magneesiummetüüljodiidi eetrilahuses (1 : 2); tekkinud liitumisproduktist vabastab lahjendatud väävelhape tertsiaarse butüülalkoholi:

1) $$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CO + CH_3MgJ = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH_3 \\ O \cdot MgJ \end{matrix}$$

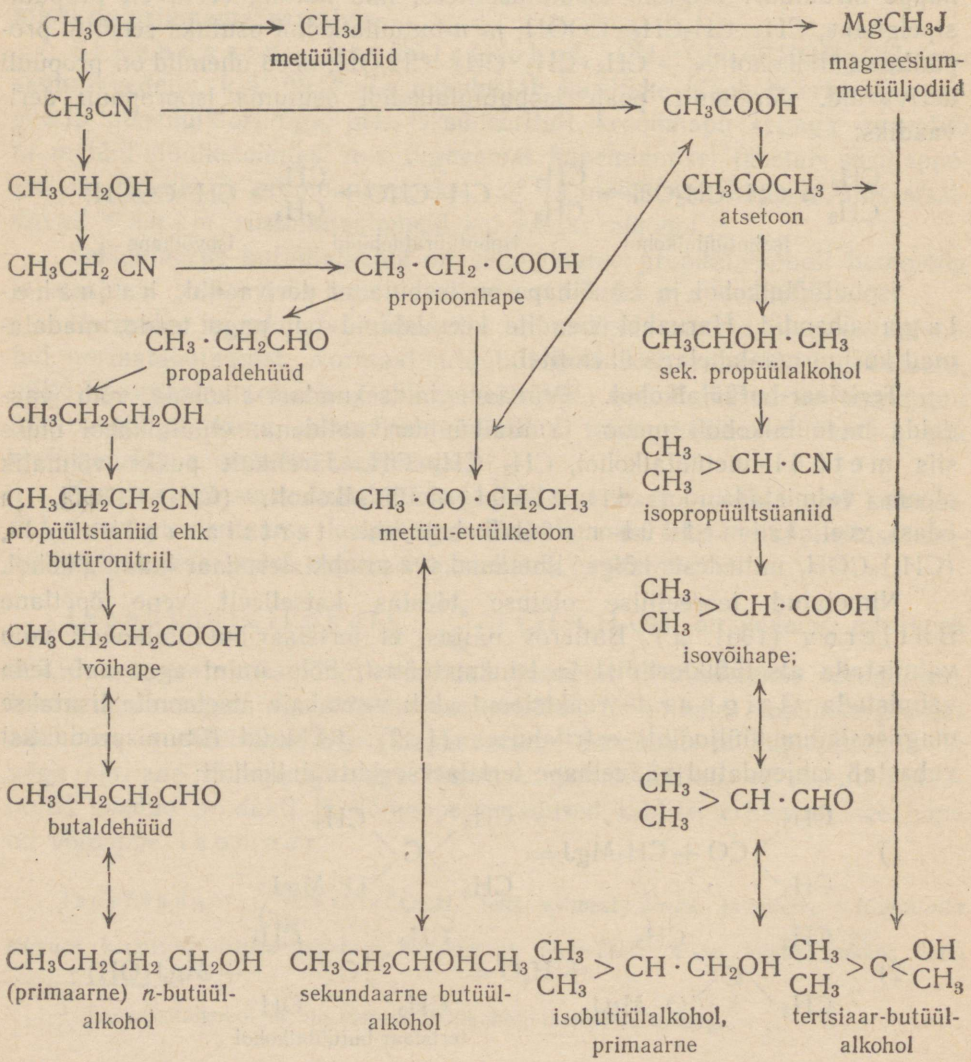
2) $$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH_3 \\ O \cdot MgJ \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH_3 \\ OH \end{matrix} + MgJ(OH)$$

tertsiaar-butüülalkohol

Tertsiaar-butüülalkohol moodustab prismakujulisi kristalle, mis sulavad 24,5° temperatuuril, k.-t. 82,8°; lõhn sarnaneb kampri lõhnaga; ta reageerib nagu teisedki alkoholid, andes naatriumderivaadi, jodiidi jne. Kroomhapu segu toimel hapendub ta, laostudes süsihappegaasiks, atsetooniks ning äädikhappeks (viimane moodustub tekkiva atse-

Tabel XIII.

**Neli butüülalkoholi.**



tooni hapendumise tagajärjel). Tertsiaar-butüülalkoholi hapendumisproduktide seas ei leidu aldehüüdi ega ketooni, mis sisaldaks niisama palju süsinikuaatomeid kui alkohol, järelikult puuduvad tema molekulis nii primaar- kui ka sekundaar-alkoholide rühmad. Valmistusviisi järgi osutub ta trimetüülmetüülalkoholiks ehk trimetüül-karbinooliks[1]. Tertsiaar-butüülalkohol sisaldab tertsiaar-alkoholi rühma, $\equiv C \cdot OH$, kus hüdroksüüliga seotud süsinikuaatom on seotud kolme süsivesinik-radikaaliga.

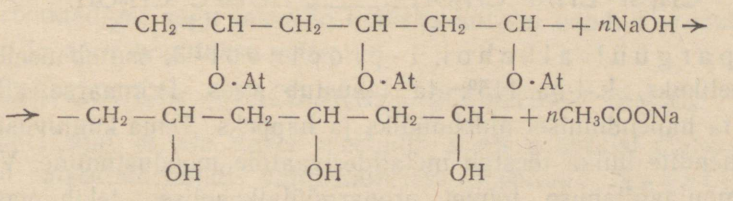
Tertsiaarsed alkoholid reageerivad energiliselt hapetega; näiteks kontsentreeritud soolhappe toimel moodustavad nad kloriidi juba harilikul temperatuuril, kuna primaarne butüülalkohol nimetatud happega isegi soojendamisel ei reageeri. Niisama kergelt toimub ka vastupidine reaktsioon, kloriidi (või bromiidi) asendumine hüdroksüüliga. Ka estrite moodustumise kiiruse suhtes erinevad tertsiaarsed ja sekundaarsed alkoholid primaarseist: esterifikatsiooni kiirus kahaneb normaalahela harunemisega, s. t. kõige aeglasemalt reageerivad tertsiaarsed alkoholid (Menšutkin, 1882).

## II. Küllastumata alkoholid.

Parafiinide kõrval moodustavad küllastumata süsivesinikud hüdroksüderivaate. Küllastumata alkoholide esindajaist vaatleme mõnd tüüpilist ühendit. Olefiinide hüdroksüderivaatide hulgast väärib tähelepanu kõigepealt allüülalkohol, atsetüleenreas aga propargüülalkohol.

Vinüülalkohol, $CH_2=CHOH$, mis osutub hüdroksüetüleeniks, on, nagu eespool (lk. 86) nägime, vabas olekus tundmata. Ainult siis, kui vinüülalkoholi kaks vesinikuaatomit on asendatud mõne radikaaliga, saadakse püsiv hüdroksü-ühend, näit. $RCH=C(OH)R'$.

Atsetüleeni toimel orgaanilistesse hapetesse elavhõbesulfaadi manulusel tekivad polümeersed vinüülestrid; nende seebistamisel saadakse kõrge molekulikaaluga polüvinüülalkohol:



[1] Kolbe soovitas lihtsuse mõttes metüülalkoholi nimetada karbinooliks. Etüülalkohol oleks seega metüülkarbinool, isopropüülalkohol — dimetüülkarbinool.

Polüvinüülalkohol on kollakas pulber või kiuline mass; nii polüvinüülalkoholi kui ka tema estreid kasutatakse kunstvaikude või plastmasside valmistamiseks.

**Allüülalkohol.** Allüülalkohol tekib vähesel hulgal puu kuivdestilleerimisel. Mõned tema derivaatidest leiduvad taimeõlides, nagu allüülsulfiid, $(C_3H_5)_2S$, mida saadakse küüslaugu (*Allium sativum*) destilleerimisel veeauruga, ning allüül-isotsüanaat, $C_3H_5NCS$, mida leidub sinepiseemnetes. Harilikult saadakse allüülalkoholi glütseriini $C_3H_5(OH)_3$ soojendamisel oblikhappega 260° temperatuuril.

Allüülalkohol, 1-propenool-3, $CH_2=CH\cdot CH_2OH$, on värvuseta, terava lõhnaga vedelik, keeb 97° temperatuuril, erikaal 0,855. Kui teda segada atsetüülkloriidiga, moodustub allüülatsetaat, mis tõestab kirjeldatud ühendis alkoholse hüdroksüüli olemasolu. Ettevaatlikul hapendamisel oksüdeerub allüülalkohol aldehüüdiks ning happeks, mis sisaldavad niisama palju süsinikuaatomeid kui alkohol. Järelikult leidub allüülalkoholi molekulis primaarne alkoholrühm, $-CH_2OH$, millega on ühendatud küllastumata vinüülradikaal, $C_2H_3$.

Kahekordset sidet (allüülalkoholis) võib tõestada broomivee ning külma leelisese permanganaadilahuse abil. Allüülalkohol osutub seega hüdroksüpropüleeniks. Kui redutseerida teda vesinikuga *in statu nascendi* (Zn ja lahjendatud $H_2SO_4$), moondub ta *n*-propüülalkoholiks.

Kui allüülalkoholi hapendada kroomhappega, moondub ta aldehüüdiks, akroleiiniks; kui akroleiini loksutada vesilahuses hõbehapendiga, hapendub see küllastumata aldehüüd akrüülhappeks:

$$CH_2=CH\cdot CH_2OH \rightarrow CH_2=CH\cdot CHO \rightarrow CH_2=CH\cdot COOH.$$

**Propargüül-alkohol,** $HC\equiv C\cdot CH_2OH$, esindab atsetüleenrea süsivesinikkude hüdroksüderivaate. Küllastumata ühendina reageerib allüülalkohol broomiga, andes dibromiidi, $CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2OH$. Kui toimida sellesse dibromiidi KOH alkohol-lahusega, eralduvad kaks molekuli broomvesinikku ning moodustub propargüül ehk propioolalkohol:

$$CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2OH \xrightarrow{\text{alk. KOH}} HC\equiv C\cdot CH_2OH.$$

Propargüül-alkohol, 1-propinool-3, osutub meeldiva lõhnaga vedelikuks, k.-t-ga 115°; ta lahustub vees. Primaarse alkoholina moondub ta hapendumisel aldehüüdiks ja happeks. Tema kuuluvust atsetüleenrea ühendite hulka tõestab metallderivaatide moodustumine. Vasesklooriidi ammoniaagilahuse toimel propargüülalkoholisse tekib vaseühend, $CuC\equiv C\cdot CH_2OH$, kollane aine, mis soojendamisel plahvatab.

Broomi toimel liidab nimetatud alkoholi molekul neli aatomit broomi.

# Üheaatomiliste alkoholide hapendumisproduktid.

## Aldehüüdid ja ketoonid.

Alkoholide oksüdeerimisel kangete hapendajatega, nagu kaaliumpermanganaadi-lahusega, osutub hapendumisproduktiks hape, kuid reguleerides, „pehmendades" hapendumisprotsessi, kasutades näiteks nõrgemaid hapendajaid, nagu kroomhapet, võib primaarsete ja sekundaarsete alkoholide puhul vaheproduktidena saada aldehüüde või ketoone: aldehüüdid moodustuvad primaarsete alkoholide hapendumisel, ketoonid aga sekundaarsete alkoholide hapendumise puhul.

**Aldehüüdid.** Aldehüüdide tüüpiliseks esindajaks võib pidada atseetaldehüüdi; ta tekib etüülalkoholi hapendumisel. Nimetatud aldehüüdi valmistamisel toimitakse järgmiselt: püstjahutiga varustatud kolbi paigutatakse kristalset kaaliumbikromaati, jahuti toru kaudu lastakse alkoholi ja lahja väävelhappe külma segu kolbi tilkuda. Kroomhape hapendab alkoholi aldehüüdiks, kuna kromaat taandub kroom-maarjaks [$KCr(SO_4)_2 + aq.$]; ettevaatlikul destilleerimisel võib aldehüüdi alkoholist eraldada ning puhastada kristalse aldehüüdammoniaagina.

Atseetaldehüüd, etanaal, $CH_3 \cdot CHO$ (Liebig, 1835), on värvuseta, omapärase lõhnaga lenduv vedelik, k.-t-ga 20,2°; erikaal 0,781.

Võrreldes aldehüüdi molekulivalemit, $C_2H_4O$, alkoholi valemiga, selgub, et teda võib tuletada alkoholi valemist kahe vesinikuaatomi eraldamisel (lahutamisel):

$$C_2H_6O - H_2 \rightarrow C_2H_4O.$$

Sellest võrdlusest on pärit ka aldehüüdi nimetus: *al*cohol *dehyd*rogenatus. Aldehüüdi võib valmistada veel äädikhappest, kui viimast taandada sipelghappe abil; selleks otstarbeks kesendatakse nimetatud happed baariumkarbonaadiga; segu lastakse kuivaks aurata; saadud produkti destilleeritakse ja aetis kogutakse vette:

$$(CH_3 \cdot COO)_2Ba + (HCOO)_2Ba = 2CH_3CHO + 2BaCO_3.$$

Praegusel ajal ei ole sellel meetodil enam praktilist tähtsust, vaid lihtsam on atseetaldehüüdi valmistamiseks kasutada Sabatier' ja Senderens'i meetodit: alkoholi aurud juhitakse üle taandatud vase, mis on paraja temperatuurini soojendatud (250—400°):

$$C_2H_6O = C_2H_4O + H_2.$$

Esimese maailmasõja ajal valmistati atseetaldehüüdi tööstuses atsetüleenist: gaasivool juhiti läbi lahjendatud väävelhappe, mis suspensioonina sisaldas elavhõbehapendit. Seesugustes tingimustes ühineb atsetüleen veega, moodustades aldehüüdi. Gaasivoolu reguleeriti nii, et ta ainult osaliselt absorbeerus, vaba osa aga lenduva aldehüüdi endaga kaasa kiskus, mis siis jahutamise abil atsetüleenist eraldati (vt. Kutšerovi reaktsioon).

Ka praegusel ajal kasutatakse tööstuses seda menetlust atseetaldehüüdi tootmiseks:

$$\begin{array}{ccccccc} CH & & H & & CH_2 & & CH_3 \\ \| & + & | & \rightarrow & \| & \rightarrow & | \\ CH & & OH & & CH(OH) & & CHO \end{array}$$

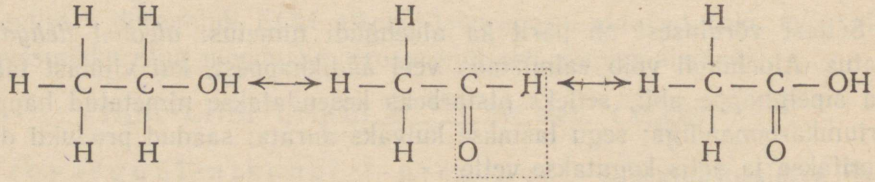
**Aldehüüdi hapendumine ja taandumine.** Õhu käes seismisel hapendub atseetaldehüüd aeglaselt äädikhappeks; hapendumist võib aga kiirelt toimetada hapu kaaliumpermanganaadi-lahuse abil:

$$CH_3CHO + O = CH_3COOH.$$

Aldehüüdi võib redutseerimisel uuesti alkoholiks muuta. Taandamist toimetatakse naatriumamalgaami abil: aldehüüdi, mis on segatud lahjendatud väävelhappega, lastakse mõni tund naatriumamalgaamil seista; kui aldehüüdi lõhna ei ole enam tunda, destilleeritakse segu ja vastuvõtjasse koguneb etüülalkohol:

$$CH_3CHO + H_2 = CH_3CH_2OH.$$

**Aldehüüdi ehitus.** Et aldehüüd osutub alkoholi ja äädikhappe vaheproduktiks, siis peab ta sisaldama ka nende ühendite ühist „tuuma", $CH_3C$, sest süsiniku kolme vaba valentsi seovad hapniku- ja vesinikuaatomid; siit selgub aldehüüdi struktuurvalem:



Aldehüüdi molekuli tüüpiliseks rühmaks osutub seega $-C\lessdot^{O}_{H}$. Seda struktuuri tõestab veel fosforpentakloriidi toime atseetaldehüüdisse, mille tagajärjel moodustub dikloriid, nn. e t ü l i d e e n k l o r i i d. Etülideenkloriidi analüüs näitab, et ta on tekkinud aldehüüdist hapnikuaatomi asendumisel kahe klooriaatomiga:

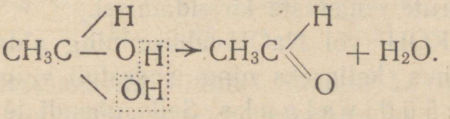
$$C_2H_4O + PCl_5 = C_2H_4Cl_2 + POCl_3.$$

Katsest järgneb, et aldehüüdis puudub hüdroksüülrühm.

Etülideenkloriid e. 1,1-diklooretaan, $CH_3CHCl_2$, on raske värvuseta vedelik, mis keeb 57,3° temperatuuril. Kui teda kinnisulatatud torus soojendada lahjendatud väävelhappega, regenereerub jälle aldehüüd:

$$CH_3CHCl_2 + H_2O = CH_3CHO + 2HCl.$$

Asendusõpetuse alusel peaks esindatud 1,1-diklooretaanile vastama ka dihüdroksüderivaat, $CH_3CH(OH)_2$, aga selle asemel saadakse alati aldehüüd:



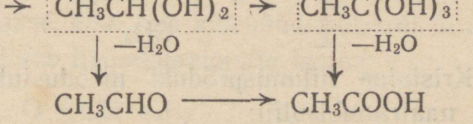
Katsed näitavad, et harilikult ei püsi kaks hüdroksüülrühma ühe süsinikuaatomi juures, vaid vee eritumisel moodustub dehüdratatsiooniprodukt. Teatud tingimustes võime selle hüpoteetilise dihüdroksü-ühendi derivaate siiski valmistada. Näiteks kui soojendada aldehüüdi ja alkoholi segu (HCl või $H_2SO_4$ juuresolekul), moodustub atsetaal, mida võib vaadelda topelt-eetrina:

$$\underset{\text{hüpoteetiline aldehüdrool}}{CH_2CH_2OH \rightarrow CH_2CH(OH)_2} \rightarrow \underset{\text{atsetaal}}{CH_3CH(OC_2H_5)_2}.$$

Atsetaal ehk etülideendietüül-eeter on püsiv neutraalne vedelik, k.-t-ga 102°; keemilistelt omadustelt sarnaneb ta eetriga; näiteks leelised ei toimi temasse, kuid keetmisel hapetega hüdrolüüsub ta hõlpsasti. Atsetaali tarvitatakse sageli sünteeside puhul liiga aktiivse aldehüüdi asemel.

Atsetaale moodustavad ka kõrgemad aldehüüdid.

Atseetaldehüüd esindab dihüdroksüetaani, mis tekib alkoholi (hüdroksüetaani) hapendumisel. Tegelikult on õnnestunudki aldehüüdi leida etaani hapendumisproduktide seast[1] (Bone, 1904).



**Aldehüüdi reaktsioonid.** 1. Et atseetaldehüüd kergesti hapendub, siis osutub ta heaks redutseerivaks aineks: kui teda hõbenitraadi ammoniaagilahusega katseklaasis soojendada, taandub hõbedasool ning hõbe katab

[1] Etaani aeglasel põlemisel 300—400° temperatuuril.

katseklaasi seinu, moodustades ilusa „peegli". Ammoniaak kesendab vabanevad äädik- ning salpeeterhappe:

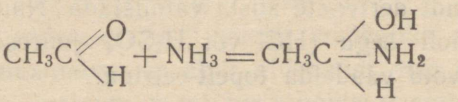
$$C_2H_4O + 2AgNO_3 + 3NH_3 + H_2O = 2Ag + CH_3COONH_4 + 2NH_4NO_3.$$

2. Niisama iseloomustav on ka aldehüüdi reaktsioon pleegitatud fuksiiniga: fuksiinhüdrokloriidi lilla lahus pleegitatakse (valastatakse) väävlishappega; kui seesugusele pleegitatud lahusele mõni tilk aldehüüdi juurde lisada, ilmub uuesti lilla värvus (Schiff, Caro).

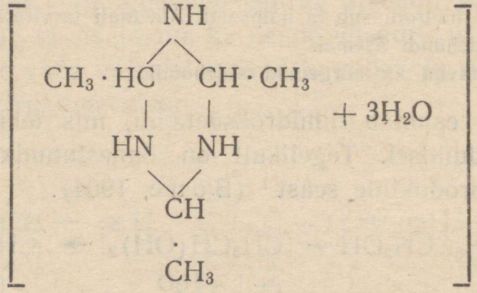
3. Aldehüüdid valastavad ka Fehlingi lahuse, mille juures peatume lähemalt suhkrute omaduste kirjeldamisel.

4. Koondatud KOH- või NaOH-lahuse ning aldehüüdi segu soojendamisel muutub lahus kollaseks ning sadestub vaigutaoline aine, mida nimetatakse aldehüüdivaiguks. Selle ühendi täpne keemiline koostis on senini tundmata.

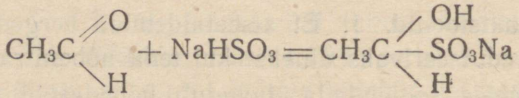
5. Liitumisreaktsioonid. a) Ammoniaak ühineb aldehüüdiga, tekitades aldehüüdammoniaagi (amiinalkoholi):



Seesugused monomolekulaarsed aldehüüdammoniaagid on vaid erandjuhtudel püsivad, enamikul juhtudel polümeriseeruvad nad aga suuremateks molekulideks, näiteks atseetaldehüüdi puhul tekib kristalne triimiini trihüdraat:

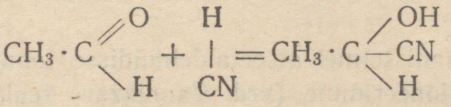


b) Kristalne liitumisprodukt moodustub ka siis, kui ühinevad aldehüüd ja naatriumbisulfit:

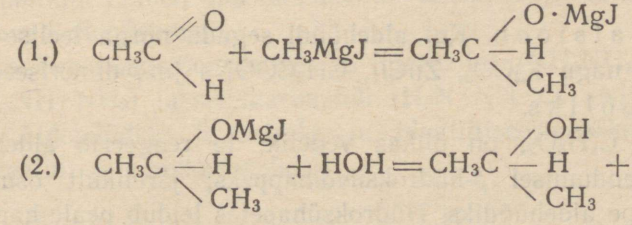


Kirjeldatud reaktsioone kasutatakse aldehüüdi eraldamisel ja puhastamisel. Mõlemad ühinemisproduktid hüdrolüüsuvad hõlpsasti aldehüüdiks.

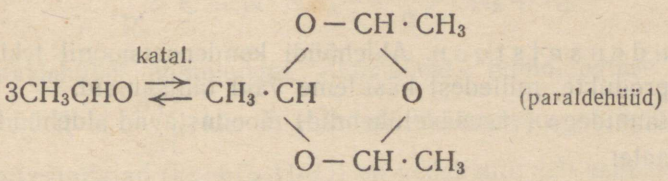
c) Veidi erilaadsem liitumisprodukt on aldehüüdhüdrotsüaniid, aldehüüdtsüaanhüdriin ehk laktonitriil, $CH_3CHOH \cdot CN$, vedelik, mille k.-t. on 184°. See ühend osutub hüdroksüpropioonhappe nitriiliks, sest seebistumisel laostub tsüaanrühm, andes karboksüüli ja ammoniaagi. Aldehüüdi ja sinihappe molekulide ühinemisel liitub (sinihappe) positiivne vesinikuaatom hapnikuaatomiga ning negatiivne CN-rühm (suhteliselt) positiivsema süsinikuaatomiga:



d) Aldehüüdid moodustavad liitumisprodukte ka magneesiumalküülhaliididega, milledest vee lõhmaval toimel saadakse sekundaarseid alkohole:



6. Polümerisatsioon. Aldehüüdi molekulid ühinevad mõnikord üksteisega, moodustades sama elementaarse koostisega, kuid erinevate molekulivalemitega ühendeid. Näiteks kui puhtasse atseetaldehüüdisse ettevaatlikult lasta tilk kontsentreeritud väävelhapet, kahaneb veidi vedeliku ruumala, kuna vedelik ise soojaks läheb. Tekkinud polümerisatsiooni produkti, paraldehüüdi keemistäpp on palju kõrgem kui aldehüüdil, nimelt 124°; erikaal 0,994 (20°), sulamistäpp 10,5°. Paraldehüüdi molekulikaalu väljendab järgmine valem: $(C_2H_4O)_3$. Paraldehüüd ei ilmuta aldehüüdi reaktsioone, järelikult puudub temas aldehüüdrühm. Kui teda destilleerida lahjendatud väävelhappega, regenereerub aldehüüd. Tuginedes esitatud asjaoludele oletatakse, et kolme aldehüüdimolekuli liitumine üheks paraldehüüdimolekuliks toimub hapnikuaatomite kaudu:



(Reaktsioon on pöörduv vaid katalüsaatorite juuresolekul.)

Esitatud valemit tõestab veel süsinikuühendite reaktsioonide uurimine, mis näitab, et sel juhul, kui molekulide liitumine toimub süsinikuaatomite kaudu, on raske monomeere tagasi saada, sest liitmolekulid, polümeerid, laostuvad sageli hoopis teistsugusteks aatomirühmadeks.

Kui atseetaldehüüdi polümerisatsiooni toimetada madalal temperatuuril (0°), moodustub tahke polümeer, m e t a l d e h ü ü d, mis on vees lahustumatu aine; ta sublimeerub soojendamisel 150° temperatuuril ning ei ilmuta aldehüüdi reaktsioone. Metaldehüüdi kasutatakse põletamiseks „tahke piirituse" nime all.

Alumiiniumetülaadi toimel atseetaldehüüdisse toimub kahe aldehüüdimolekuli disproportsioneerimine (vrd. Cannizzaro reaktsioon) ja moodustub ester (T i š t š e n k o reaktsioon):

$$2CH_3CHO \xrightarrow{Al(OC_2H_5)_3} CH_3 \cdot CO \cdot OC_2H_5.$$

A l d o l i s a t s i o o n. Kui aldehüüdi segada nõrga leelise- või mõne soolalahusega, nagu $K_2CO_3$, $ZnCl_2$, $CH_3COONa$ jm., dimeriseeruvad kaks molekuli a l d o o l i k s.

A l d o o l, $C_4H_8O_2$, on õlikas vedelik; ta reageerib aldehüüdina ja moondub hapendumisel $\beta$-hüdroksüvõihappeks; järelikult osutub aldool nimetatud happe aldehüüdiks. Hüdroksühapetes leidub peale happe hüdroksüüli veel alkoholi hüdroksüül; seetõttu võime aldooli moodustumist kujutada järgmise võrrandi abil:

$$\underset{\text{2 mol. aldehüüdi}}{CH_3 \cdot \overset{\downarrow}{C}HO + HCH_2 \cdot CHO} = \underset{\text{aldool}}{CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CHO}$$

Aldooli molekulis on kaks tüüpilist rühma: aldehüüd- ja alkoholrühm; selle asjaolu tõttu nimetatigi kirjeldatud polümerisatsiooniprodukti a l d - (ehüüd-alkoh) o l'iks.

Vanemas kirjanduses nimetatakse aldolisatsiooni ka kondensatsiooniks ehk tihkestumiseks, nimelt „aldoolseks kondensatsiooniks". Üldiselt nimetatakse aga k o n d e n s a t s i o o n i k s niisugust orgaaniliste ühendite molekulide liitumist, mille puhul eritub mõni lihtsam molekul, nagu $H_2O$, HCl jt.

7. K o n d e n s a t s i o o n. Aldehüüdi kondensatsioonil tekib rida iseloomulikke produkte, milledest käsitleme vaid tähtsamaid.

Merkaptaanidega (vt. väävelühendid) moodustavad aldehüüdid ja ketoonid tioatsetaale:

$$CH_3CHO + 2HSC_2H_5 \longrightarrow CH_3CH(SC_2H_5)_2 + H_2O.$$

Aldooli ja naatriumatsetaadi lahuse (või $ZnCl_2$) soojendamisel tekib kondensatsiooniprodukt, **krootonaldehüüd** (värvuseta, terava lõhnaga vedelik, k.-t-ga 104°):

$$CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2CHO = \underset{\text{krootonaldehüüd}}{CH_3 \cdot CH : CH \cdot CHO} + H_2O.$$

Kui atseetaldehüüdi ja hüdroksüülamiini ($NH_2 \cdot OH$) vesilahuse segu soojendada, moodustub **atseetaldoksiim**:

$$\begin{array}{l} H \\ | \\ CH_3C : O \end{array} + H_2N \cdot OH = \begin{array}{l} H \\ | \\ CH_3C : N \cdot OH \\ \text{oksiim} \end{array} + H_2O$$

Atseetaldoksiim esindab **aldoksiime**, mis tekivad aldehüüdidest hüdroksüülamiini toimel; kui aldoksiime keeta lahjendatud soolhappega, hüdrolüüsuvad aldoksiimid.

Samalaadne reaktsioon esineb ka hüdraziini ($NH_2NH_2$), fenüülhüdraziini ($C_6H_5NH \cdot NH_2$) ja semikarbaziidi ($H_2N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$) toimel aldehüüdisse. Aldehüüdide leidmiseks ja identifitseerimiseks kasutataksegi fenüülhüdraziini ja semikarbaziidi:

$$\begin{array}{l} H \\ | \\ CH_3C : O \end{array} + H_2 N \cdot NH \cdot C_6H_5 \rightarrow \begin{array}{l} H \\ | \\ CH_3C : N \cdot NHC_6H_5 \end{array} + H_2O$$

fenüülhüdraziin — fenüülhüdrazoon

$$\begin{array}{l} H \\ | \\ CH_3 \cdot C : O \end{array} + H_2N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 \rightarrow \begin{array}{l} H \\ | \\ CH_3 \cdot C : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 \\ \text{semikarbazoon} \end{array} + H_2O$$

Eriti suhkrute indentifitseerimisel etendab fenüülhüdraziini reaktsioon tähtsat osa.

Tahkete NaOH, KOH või alkoholaatide toimel hüdrazoonid eritavad lämmastikku ja taanduvad süsivesinikeks (**Kižneri reaktsioon**):

$$\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix} > C = N \cdot NH_2 \rightarrow \begin{matrix} R \\ R \end{matrix} > CH_2 + N_2.$$

**Atseetaldehüüdi homoloogid.** Aldehüüdide homoloogilise rea liikmete üldvalem on $R \cdot C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{matrix}$, kus R esindab süsivesiniku radikaali. Selle rea madalamad esindajad (kuni $C_{11}H_{22}O$) on vedelikud; neli esimest liiget lahustuvad vees ning destilleeruvad lagunemata, lahustuvus vees kahaneb aga

kiirelt süsinikuaatomite arvu kasvamisega molekulis. Kõrgemad aldehüüdid osutuvad värvuseta tahkeiks kehadeks. Peale atseetaldehüüdi väärib küllastatud aldehüüdidest üksikasjalisemat käsitlust veel sipelghappe aldehüüd ehk formaldehüüd.

Genfi nomenklatuuri järgi tähistatakse aldehüüde lõpuga -aal, mis liidetakse süsivesinike nimetusega, ketoone aga lõpuga -oon, näit.:

formaldehüüd, HCHO — metanaal,
atseetaldehüüd, $CH_3CHO$ — etanaal,
võihappe aldehüüd, $C_3H_7CHO$ — butanaal,
atsetoon, $CH_3COCH_3$ — propanoon.

Formaldehüüd, metanaal, HCHO, on kõige lihtsam aldehüüd; ta on vees lahustuv terava („irriteeriva") lõhnaga gaas; jahutamisel muutub ta vedelikuks, mis keeb —21° temperatuuril. Teda sünteesis esmakordselt Butlerov metüleenbromiidist. Formaldehüüdi valmistatakse harilikult metüülalkoholist; selleks otstarbeks juhitakse metüülalkoholi aurude ja õhu segu üle kuuma (hõõguva), spiraaliks käänatud vaskvõrgu. Hapendumise ajal vabaneb nii palju soojust, et sellest jätkub vaskspiraali kuumal- (hõõgumas-) hoidmiseks. Formaldehüüd kogutakse vette; 40%-line formaldehüüdi-lahus on müügil formaliini nime all. Desinfitseerivate omaduste tõttu tarvitatakse formaliini toiduainete konserveerimisel, anatoomiliste preparaatide alalhoidmiseks, histoloogilistel töödel jne. Ka sünteetiliste värvainete tööstus tarvitab formaldehüüdi.

Tänapäeval kasutatakse suurel määral formaldehüüdi plastmasside (bakeliidi jm.) ja kunst-parkainete (neradooli jt.) valmistamisel.

Formaldehüüd hapendub kergesti, tekitades sipelghapet või süsihappegaasi; hõbenitraadiammoniaagi-lahust taandab ta isegi harilikul temperatuuril. Naatriumamalgaami abil võib formaldehüüdi metüülalkoholiks taandada:

$$H \cdot CHO + H_2 = CH_3 \cdot OH.$$

Leeliste, näit. NaOH vesilahuste toimel taandub üks formaldehüüdi molekul teise kulul, nii et tekivad metüülalkohol ja sipelghape:

$$2H \cdot CHO + NaOH = CH_3OH + H \cdot COONa.$$

See omapärane reaktsioon, mis kannab ka „dismutatsiooni" nime, on iseloomustav aromaatsetele aldehüüdidele (Cannizzaro reaktsioon). Oletatakse, et see reaktsioon ka mõnede bioloogiliste protsesside, nagu käärimise puhul teatud osa etendab.

Formaldehüüd moodustab alkoholidega atsetaalitaolisi ühendeid, näiteks metüülalkoholiga metüülaali, $H \cdot CH(OCH_3)_2$, mis osutub vedelikuks,

k.-t-ga 42°; etülaal, $H \cdot CH(OC_2H_5)_2$, keeb 89° temperatuuril. Nende „atsetaalide" struktuurist selgub, et formaldehüüd esindab dihüdroksümetaani.

Formaldehüüd kondenseerub hüdroksüülamiiniga formaldoksiimiks, $H \cdot CH : N \cdot OH$, kergesti laostuvaks vedelikuks, k.-t-ga 84°, mis veega keetmisel moondub formonitriiliks.

Ammoniaagi toimel formaldehüüdi vesilahusesse läheb segu soojaks ning tekib kristalne kondensatsiooniprodukt, heksametüleentetramiin, $(CH_2)_6N_4$, nõrga-aluseliste omadustega aine, mida arstid harilikult urotropiiniks nimetavad (Butlerov). See reaktsioon on eriline, formaldehüüdi iseloomustav, kuna kõrgemad aldehüüdid moodustavad ammoniaagiga liitumisprodukte[1]. Vedel formaldehüüd pole püsiv, vaid oma k.-t. (—21°) lähedasel temperatuuril polümeriseerub ta pikkamööda trioksümetüleeniks ehk metaformaldehüüdiks. Samuti toimub spontaanselt formaldehüüdi polümerisatsioon ka vesilahuses; soojendamisel läheb polümerisatsioon kiirelt ja moodustub valge kristalne aine, s.-t-ga 160°, paraformaldehüüd („paraform") (Butlerov). Kui trioksümetüleeni keeta veega 130° temperatuuril, regenereerub formaldehüüd.

Kui urotropiini nitreerida koondatud salpeeterhappega, tekib tugevajõuline lõhkeaine — heksogeen:

$$C_6H_{12}N_4 + 3HNO_3 \rightarrow C_3H_6N_3(NO_2)_3 + 3CH_2O + NH_3.$$

heksogeen

Formaldehüüd etendab suurt osa taimede elus: oletatakse, et ta tekib esimese produktina lehtedes süsihappegaasist ning veest ja polümeriseerudes moodustab süsivesikuid, nagu suhkrut, tärklist ja tselluloosi. Kui formaldehüüdi vesilahust küllastada kaltsiumhüdroksüüdiga ja mõni päev seista lasta, polümeriseerub aldehüüd nn. formoosiks (mitme aine seguks). E. Fischeril õnnestus nimetatud segust isoleerida $\alpha$-akroosi, $C_6H_{12}O_6$, millel on sama molekulivalem ning omadused kui viinamarjasuhkrul, olgugi et need ained pole identsed.

Taimedes esinevat reaktsioonide „kavandit" võiks kujutada järgmiselt:

$$CO_2 + H_2O = HCHO + O_2;$$
$$6HCHO = C_6H_{12}O_6.$$

Et aldehüüdid osutuvad vahelülideks alkoholide ja hapete vahel, siis kasutatakse neid sageli orgaanilises sünteesis.

---

[1] Sageli erinevad homoloogiliste ridade esimesed liikmed järgnevaist, kõrgemaist nii mitmegi reaktsiooni suhtes; seetõttu ei saa neid ka tüüpilisteks pidada.

**Küllastumata aldehüüdid.** Küllastumata aldehüüde võib valmistada küllastumata primaarsete alkoholide hapendumisel ja vastavatest küllastatud aldehüüdidest harilikkude meetodite abil (mis on tarvitusel küllastumata ühendite valmistamiseks). Mõned neist leiduvad taimeõlides ja neid tarvitatakse lõhnaõlide valmistamisel.

Akrüülaldehüüd, propenaal, $CH_2=CH\cdot CHO$, esindab etüleenrea aldehüüde. Ta osutub värvuseta vedelikuks, mis keeb 52,5° temperatuuril; tema lõhn on vastik, läbitungiv ja ärritab silmi, tekitades pisaratevoolu, mille tõttu teda veel akroleiiniks (*acer* — terav, kibe ja *oleum* — õli) kutsutakse. Seda akroleiini omadust kasutati ka 1914.—18. a. sõjas. Prantslased tarvitasid akroleiini „pisarategaasina" käsigranaatides.

Akrüülaldehüüdi võib valmistada allüülalkoholist, harilikult saadakse teda aga glütseriinist vee eraldumisel, nimelt soojendades glütseriini $KHSO_4$-ga:

$$CH_2OH\cdot CHOH\cdot CH_2OH = CH_2 : CH\cdot CHO + 2H_2O.$$

Akroleiin moodustub ka rasva kõrbemisel (kõrgemal temperatuuril) ja ärapuhutud rasvaküünla lõhn oleneb samuti akroleiini lõhnast.

Akroleiin pole püsiv, vaid polümeriseerub aeglaselt valgeks amorfseks massiks [1]. Aldehüüdina redutseerib ta hõbenitraadilahuse ja vaigustub naatriumhüdroksüüdi toimel. Tsinktolmu ja lahjendatud soolhappe abil võib akroleiini allüülalkoholiks taandada ning hõbehapendiga akrüülhappeks oksüdeerida. Etüleenrea ühendina ühineb ta otseselt broomiga, moodustades dibromiidi, $CH_2Br\cdot CHBr\cdot CHO$.

Topeltside moonutab mõnd aldehüüdrühma funktsiooni akroleiinis; nii näiteks ei liitu ta ammoniaagiga aldehüüd-ammoniaagiks, vaid tekitab tihkestumisprodukti, amorfse liimitaolise aluselise aine.

Geraniaal ehk tsitraal sisaldab kaks topeltsidet; ta on paljude eeterlike õlide tähtsam osa. Ta on meeldiva sidrunilõhnaga vedelik, keeb 229° temperatuuril. Tema molekuli ehitust väljendab järgmine valem:

$$(CH_3)_2C=CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)=CH\cdot CHO.$$

Lõhnaõlitööstuses tarvitatav „harilik" tsitraal on kahe isomeeri, $\alpha$- ja $\beta$-tsitraali segu.

Atsetüleenrea aldehüüdidest on kõige lihtsam propiool- ehk propargüülaldehüüd, propinaal, $CH\equiv C\cdot CHO$, mida kaudselt

[1] Et akroleiini polümerisatsiooni pidurdada, piisab õige vähese hulga nn. „antioksüdandi" ehk „inhibiitori" juurdelisamisest. Selliseiks aineiks kasutatakse kergesti oksüdeeruvaid aineid, nagu hüdrokinooni jt. (Moureu).

Tabel XIV.

**Atseetaldehüüd.**




saadakse akroleiinist. Üldiselt sarnaneb ta akroleiiniga (k.-t. 61°), aga atsetüleeni derivaadina moodustab ta metallühendeid. Naatriumhüdroksüüd lagundab ta sipelghapuks naatriumiks ning atsetüleeniks:

$$CH \equiv C \cdot CHO + NaOH \rightarrow HC \equiv CH + H \cdot COONa.$$

**Ketoonid.** Ketoonide üldreaktsioonid olenevad karbonüülrühmast > CO, millega võivad liituda kas kaks identset süsivesinik-radikaali või kaks teineteisest erinevat; esimesel juhul nimetatakse ketooni s ü m m e e t r i l i s e k s, nagu atsetoon, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$, teisel juhul aga s e g a ketooniks, nagu metüületüülketoon, $CH_3 \cdot CO \cdot C_2H_5$.

Ketoone leidub vabas olekus looduses (taimeõlides). Ketoonid sarnanevad mitmes suhtes aldehüüdidega. Nagu eespool tähendatud, tekivad nad sekundaarsete alkoholide hapendumisel, mille tõttu neid võiks nimetada „s e k u n d a a r s e t e k s a l d e h ü ü d i d e k s". Samuti võib sekundaarseid alkohole valmistada ketoonide taandamisel. Hõlpsasti võib ketoone valmistada hapete katalüütilisel laostamisel, näiteks kui mõne happe aurusid juhtida üle kuuma (450°) manganhapendi:

$$2CH_3 \cdot COOH \xrightarrow{MnO} \underset{\text{atsetoon}}{CH_3 \cdot CO \cdot CH_3} + H_2O + CO_2$$

või kui rasvhapete soolasid destilleerida; näiteks kui segada äädik- ja propioonhaput kaltsiumi ja destilleerida, siis moodustub segaketoon (P i r i a):

$$\begin{matrix} C_2H_5 \cdot COO \\ C_2H_5 \cdot COO \end{matrix} > Ca + \begin{matrix} CH_3 \cdot COO \\ CH_3 \cdot COO \end{matrix} > Ca = \underset{\text{butanoon}}{2CH_3 \cdot CO \cdot C_2H_5} + 2CaCO_3.$$

Tegelikult tekivad butanooni kõrval veel kaks sümmeetrilist ketooni: propanoon ehk atsetoon ja dietüülketoon (pentanoon).

Eespool (lk. 93) nägime, et atsetüleenrea süsivesinikud ühinevad teatud tingimustel veega ja tekitavad ketoone. Nimetatud reaktsioon väärib tähelepanu seetõttu, et atsetüleenrea süsivesinikud moodustavad alati ketooni, aga mitte (neile isomeerse) aldehüüdi: vee hapnik ei ühine terminaalse süsinikuga, vaid selle naabriga (erandiks osutub atsetüleen, mis kirjeldatud tingimustes tekitab atseetaldehüüdi).

Ketoone võib saada ka nitriilidest magneesiumhalogeen-orgaaniliste ühendite toimel; happed laostavad vaheprodukti ketooniks, ammoniaagiks ja magneesiumjodiidhüdroksüüdiks (B l a i s e):

$$\text{a)}\quad CH_3 \cdot C \equiv N + C_2H_5MgJ = CH_3 - C\begin{matrix} \diagup NMgJ \\ \diagdown C_2H_5 \end{matrix};$$

$$\text{b)}\quad CH_3 - C\begin{matrix} \diagup NMgJ \\ \diagdown C_2H_5 \end{matrix} + 2H_2O = \underset{\text{ketoon}}{CH_3 \cdot CO \cdot C_2H_5} + NH_3 + MgJ \cdot OH.$$

K e t o o n i d e r e a k t s i o o n i d. Ketoonide reaktsioone liigitatakse samuti kui aldehüüdide reaktsioone: üldiselt sarnanevad ketoonide reaktsioonid aldehüüdi reaktsioonidega.

1. Mõned ketoonid (peamiselt need, mis sisaldavad $CH_3CO$-rühma) liituvad hapu väävlishapu naatriumiga, moodustades kristalseid liitumisprodukte:

$$CH_3 \cdot CO \cdot C_2H_5 + SO_2(OH)Na = CH_3 \cdot \underset{\displaystyle O \cdot SO_2Na}{\underset{|}{C}}(OH) \cdot C_2H_5$$

Leelised ja happed regenereerivad nimetatud bisulfitühendist ketooni.

2. Ketoonid liituvad ka sinihappega, moodustades oksünitriile ehk nitriil-tertsiaarseid alkohole, nagu

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + HCN = CH_3 - \underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{C}}(OH) - CH_3$$

oksü-isovõihappenitriil

3. Ammoniaak ei moodusta ketoonidega harilikult liitumisprodukte, vaid suuremalt jaolt kompleks-kondensatsiooniprodukte. Reaktsioon hüdroksüül-amiiniga kulgeb aga samuti kui aldehüüdide puhul:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + NH_2 \cdot OH = H_2O + CH_3 - \underset{\displaystyle NOH}{\underset{\|}{C}} - CH_3;$$

propanoon-oksiim

analoogiliselt reageerib ka fenüülhüdraziin; seejuures tekivad fenüülhüdrazoonid:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + NH_2 \cdot NHC_6H_5 = H_2O + CH_3 \cdot \underset{\displaystyle N - NHC_6H_5}{\underset{\|}{C}} \cdot CH_3$$

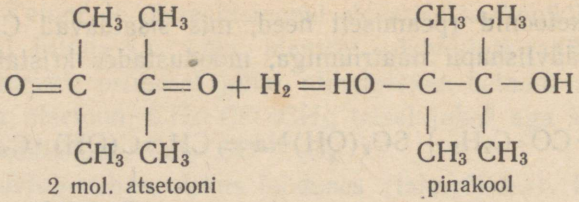
propanoon-fenüülhüdrazoon

4. Kui taandada atsetooni vesinikuga *in statu nascendi*, siis liitub vesinik ketooniga, moodustades sekundaarse alkoholi (käesoleval juhul isopropüülalkoholi); samal ajal aga moodustub vähemal määral ka bitertsiaarne alkohol, niinimetatud pinakool.

Pinakool[1] tekib atsetooni bimolekulaarsel taandamisel: kummagi molekuli karbonüüli hapnikuaatom ühineb vesinikuga ja hapnikuaatomite vabanevad sidemed ühinevad omavahel:

---

[1] Vanema nomenklatuuri järgi pinakoon, sõnast πίναξ = laud, tahvel, millist kuju omavad pinakoolhüdraadi kristallid.




Pinakool keeb 173° temperatuuril. Esimese maailmasõja ajal valmistati pinakooli suurel määral atsetooni taandamisel alumiiniumi abil. Pinakoolist saadi dimetüülbutadieeni ja viimasest kunstkautšukit (vt. lk. 90).

5. Teatud reaktiivide toimel (nagu HCl, $ZnCl_2$ jt.) võivad atsetooni molekulid, eritades vett, tihkestuda küllastumata ketoonideks, nimelt mesitüülhapendiks $[(CH_3)_2C=CH\cdot CO\cdot CH_3]$ ja foorooniks $[(CH_3)_2C=CH\cdot CO\cdot CH=C(CH_3)_2]$.

6. Kui atsetooni segada kontsentreeritud $H_2SO_4$-ga, seista lasta ja mõne aja pärast destilleerida, leiame, et umbes 10—20% atsetoonist on kondenseerunud bensooli derivaadiks — mesitüleeniks, $C_9H_{12}$. Üldiselt on ketoonid püsivamad ühendid kui aldehüüdid; nad ei polümeriseeru ning nende aldolisatsioon toimub raskelt. Neil puuduvad ka redutseerivad omadused ja nad ei värvi valastatud fuksiinilahust. Ketoonide hapendamiseks tarvitatakse kõvemaid hapendajaid, nagu kroomhapet ja kaaliumpermanganaati. Hapendumisprodukte kasutatakse sageli ketoonide struktuuri määramisel; nimelt katkeb ahel karbonüülrühma kohal; nii näiteks esinevad metüül-etüülketooni hapendumisel kaks võimalust ahela katkemiseks (mis on märgitud joonega):

$$CH_3CO\,|\,C_2H_5 \text{ või } CH_3\,|\,CO\cdot C_2H_5;$$

esimesel juhul osutub hapendumisproduktiks äädikhape, teisel juhul sipelg- ja propioonhape.

**Atsetoon ja tema homoloogid.** Kõige lihtsam ketoonidest on harilik atsetoon[1], dimetüülketoon ehk propanoon, mida juba keskajal valmistati pliisuhkru (vt. lk. 34) destilleerimisel, kuid kuni XVIII sajandini peeti teda alkoholiks.

Tehnilisiks otstarbeiks valmistatakse atsetooni puidu kuivdestilleerimisel, glükoosi käärimisel *bacillus butylicus*'e abil (vt. lk. 97) ja äädikhappe kuumendamisel 450° temperatuuril katalüsaatorite manulusel (vt. ülalesitatud valemit). Viimasel juhul saadakse õige puhast atsetooni; saagis ulatub kuni 95%-ni teoreetilisest hulgast. Vähesel määral leidub atsetooni

[1] Atsetooni prantsuskeelsest nimest „*acétone*" on tuletatud sõna „ketoon".

ka kuses, kuid teatud haiguste (näit. suhkurtõve) puhul tõuseb atsetooni hulk haigete kuses õige tunduvalt.

Atsetoon, propanoon, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$, on põlev, iseloomuliku lõhnaga vedelik, k.-t. 56,1° ja erikaal 0,792; ta lahustub vees, millest teda aga $CaCl_2$ abil võib eraldada. Atsetoon lahustab vaike, värnitsat ja paljusid muid orgaanilisi aineid; teda tarvitatakse ka jodoformi, sulfonaali ja muude farmatseutiliste preparaatide valmistamiseks. Palju atsetooni tarvitatakse suitsuta püssirohu ning lakkide valmistamisel. Atsetoon reageerib broomi ja klooriga, moodustades asendusprodukte, mis tähelepanu väärivad silmi ärritava toime tõttu. Sakslased tarvitasid broomatsetooni, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2Br$ (k.-t. 137°), „pisarategaasina" 1914.—18. a. sõjas.

Fosforpentakloriidi toimel atsetoonisse moodustub kloor-asendusprodukt, nimelt asendub hapnikuaatom kahe klooriaatomiga:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + PCl_5 = CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CH_3 + POCl_3.$$

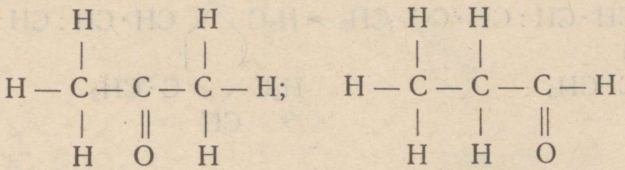
Atsetooni konstitutsioonivalemit, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$, võib tuletada tema hapendumisproduktidest või sünteesidest, valmistades teda näiteks tsinkmetüülist ja atsetüülkloriidist (mis tõestab metüül- ja atsetüülrühma olemasolu atsetooni molekulis).

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot CO \cdot \\ CH_3 \cdot CO \cdot \end{matrix} \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} + Zn < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 \\ CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix} + ZnCl_2$$

(2 mol. atsetooni)

Hapnikuaatom on atsetoonis seotud süsinikuga karbonüüli kujul, nagu aldehüüdiski, kuid ketoonides on karbonüülrühm seotud kahe alküülradikaaliga, kuna aldehüüdide karbonüülrühm on seotud ainult ühe alküülradikaaliga; teist süsinikuvalentsi rahuldab vesinikuaatom. Ketoonide karbonüülrühma nimetatakse sageli keto- ehk oksorühmaks.

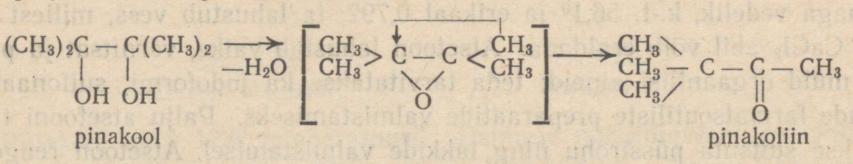
Atsetoon on isomeerne propaldehüüdiga:



Mõlemad ühendid on tuletatud propaanist, erinevad teineteisest ainult aktiivse rühma asendi suhtes (asend-isomerism).

Suurem hulk ketoonidest on eetrilise lõhnaga vedelikud; nad lahustuvad vees raskesti. Neid võib valmistada üldreaktsioonide alusel; näiteks destilleerides propioonhaput baariumi saame dietüülketooni, $C_2H_5 \cdot CO \cdot C_2H_5$, mis keeb 101,7° temperatuuril.

Tertsiaarset alküülrühma sisaldavaid ketoone võib valmistada pinakoolidest: kui pinakooli keeta lahjendatud hapete lahuses, eraldub vesi ja moodustub ketoon, nn. p i n a k o l i i n; viimane ühend esindab pinakoliinide homoloogilist rida. Rohkearvuliste uurimiste põhjal arvatakse pinakoliinset moondumist toimuvat astmeliselt.



pinakool — pinakoliin

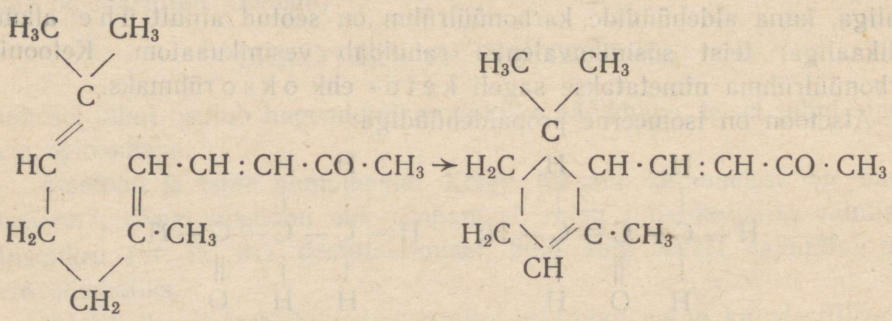
Pinakoolist eraldub algul vesi ja tekib eetri funktsiooniga vaheprodukt; see pole püsiv, vaid moondub pinakoliiniks; moondumist seletatakse metüülradikaali „rännakuga" (migratsiooniga). Pinakoliin keeb 106° temperatuuril ja avaldab ketooni reaktsioone.

**Küllastumata ketoonid** on alles üksikasjalisemalt uurimata. Neid valmistatakse peamiselt (kloor)rasvhapete klooranhüdriididest; näiteks kui tsinketüüljodiidiga toimida β-kloorponionüülkloriidisse, moodustub ketooni β-kloorderivaat

$$C_2H_5\,\boxed{ZnJ + Cl}\,CO \cdot CH_2 \cdot ClCH_2 = ZnJCl + C_2H_5 \cdot CO \cdot CH_2ClCH_2,$$

millest tekib alkoholse kaaliumhüdroksüüdi toimel küllastumata etüülvinüülketoon, $C_2H_5 \cdot CO \cdot CH = CH_2$ (B l a i s e).

Ka atsetooni kondensatsiooni tagajärjel tekivad küllastumata ketoonid, nagu mesitüülhapend, foroon (lk. 116) ja p s e u d o j o n o o n (tsitraalist ja atsetoonist); kondenseeriva vahendina pseudojonooni puhul tarvitatakse barüütvett. Keetmisel lahjendatud väävelhappega moondub pseudojonoon j o n o o n i k s (α- ja β-isomeeride seguks).



pseudojonoon — α-jonoon

Kontsentreeritud jonoonil on seedripuu lõhn, lahjendatud lahused omavad aga kannikeste lõhna, mille tõttu jonoon on tuntud väärtusliku sünteetilise lõhna-ainena.

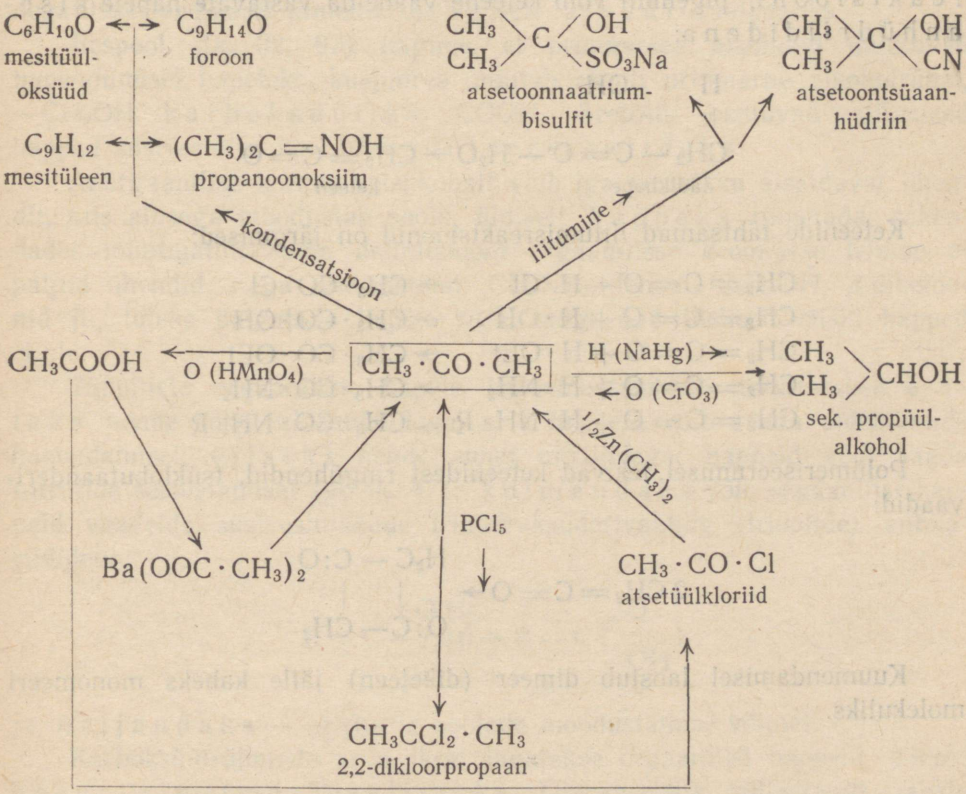
Kahe isomeeri, α- ja β-jonooni struktuurvalemid erinevad teineteisest ringis esineva kaksiksideme asendi suhtes. Isomeere võib teineteisest eral-

dada bisulfit-liitproduktidena. Mõlemal isomeeril on sama lõhn; seepärast valmistataksegi tehniliselt jonooni suuremal hulgal tsitraalist või andropoogoniõlist lõhna-ainete tööstuses.

**Keteenid.** Küllastumata ketoonide kõrval väärib erilist tähelepanu keteenide rühm, mille esindajaid õnnestus sünteesida käesoleva sajandi algul (Wilsmore, Staudinger). Nende koostist võib väljendada üldvalemiga $\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}\!\!>\!C=C=O$, kus karbonüülrühm on kaksiksidemega seotud kõrval asuva süsinikuaatomiga. Seesuguse struktuuri tõttu on keteenid väga reaktsioonivõimelised; nii näiteks liituvad nad broomiga, HCl-ga, alkoholiga ja paljude muude ühenditega. Suuremalt jaolt on nad ebapüsivad ja polümeriseeruvad kergesti.

Tabel XV.

**Atsetoon.**



Kõige lihtsamat keteeni, karbometüleeni, $CH_2=C=O$, saadakse tsingi toimel broomatsetüülbromiidisse eetrilahuses:

$$CH_2Br - COBr + Zn \rightarrow CH_2=CO + ZnBr_2,$$

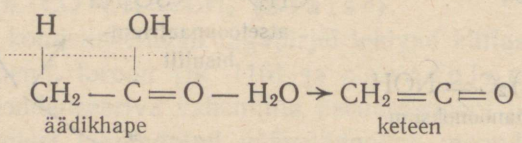
või kui atsetooni auru juhtida üle punaseks aetud portselani (Schmidlin ja Bergmann):

$$CH_3COCH_3 = H_2C:CO + CH_4.$$

Keteen, $CH_2=C=O$, osutub värvuseta, terava lõhnaga mürgiseks gaasiks; $-56^0$ temperatuuril tiheneb ta vedelikuks. Keteen on püsiv ainult väga madalal temperatuuril ($-80^0$). Toatemperatuuril polümeriseerub ta aeglaselt; kuumendamisel laguneb ta etüleeniks ja süsinikhapendiks.

Kõrgemad keteenid [dimetüülketeen, $(CH_3)_2C:C:O$; difenüülketeen, $[(C_6H_5)_2C:C:O]$ on harilikult kollakat või punakat värvust vedelikud.

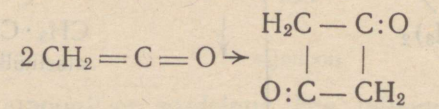
Keteene võib esimesel pilgul pidada küllastumata ketoonideks, kuid keteenide karbonüül ei avalda ühtegi keto-rühma tüüpilist reaktsiooni, pigemini võib keteene vaadelda vastavate hapete siseanhüdriididena:




Keteenide tähtsamad liitumisreaktsioonid on järgmised:

$$CH_2=C=O + H\cdot Cl \rightarrow CH_3\cdot CO\cdot Cl$$
$$CH_2=C=O + H\cdot OH \rightarrow CH_3\cdot CO\cdot OH$$
$$CH_2=C=O + H\cdot OEt \rightarrow CH_3\cdot CO\cdot OEt$$
$$CH_2=C=O + H\cdot NH_2 \rightarrow CH_3\cdot CO\cdot NH_2$$
$$CH_2=C=O + H\cdot NH\cdot R \rightarrow CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot R$$

Polümeriseerumisel tekivad keteenidest ringühendid, tsüklobutaanderivaadid:




Kuumendamisel laostub dimeer (diketeen) jälle kaheks monomeeri molekuliks.

# Rasvhapped.

## Ühealuselised happed.

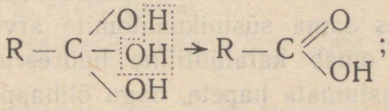
Orgaanilised hüdroksüüli sisaldavad ühendid jagunevad alkoholideks ja hapeteks, mis on tingitud hüdroksüüliga seotud radikaali loomusest (lk. 36, 95). Rasvhapete radikaalides leidub peale süsiniku ja vesiniku veel hapnikku, mis annab radikaalile „negatiivse" loomuse. Orgaaniliste ühendite negatiivsuse ja positiivsuse standardiks on vesinik: kui mõni radikaal on positiivsem vesinikust, siis öeldakse, et ta on positiivne, on ta aga vähem positiivne kui vesinik, siis nimetatakse teda negatiivseks.

Ühendid, milledes hüdroksüül on seotud positiivse radikaaliga, sarnanevad alustega, kuna need hüdroksü-ühendid, milledes negatiivne radikaal on seotud hüdroksüüliga, sarnanevad anorgaaniliste hapetega. Hapete negatiivset radikaali nimetatakse üldiselt *atsüül*-radikaaliks.

Eespool (lk. 32, 97) nägime, et primaarsed alkoholid muutuvad hapendumisel hapeteks, kusjuures muutub ainult primaarne alkoholrühm, $-CH_2OH$ *karboksüüliks*, COOH. Seetõttu osutuvad alifaatsed happed süsivesinike *karboksüülderivaatideks*.

Anorgaanilise keemia seisukohalt võib iga vesinikku sisaldavat ühendit, mis alusega moodustab soola, üldiselt *happeks* nimetada; rakendades muutmatult sama definitsiooni orgaanilisse keemiasse leiame, et paljud ühendid, nagu nitrometaan, $CH_3NO_2$, fenool, $C_6H_5OH$, $\beta$-diketoonid jt., tuleks paigutada hapete ritta, kuigi nad tõeliselt siiski happed ei ole.

Tüüpiliste orgaaniliste hapete iseloomustamiseks tarvitatakse *esiteks* nende suhet aldehüüdidega, s. t. happeid võib saada aldehüüdide hapendamisel; *teiseks* nende suhet nitriilidega: happeid võib saada nitriilide seebistamisel (vt. lk. 47); *kolmandaks* võib orgaanilisi happeid vaadelda süsivesinikkude trihüdroksüderivaatide (trioolide) anhüdriididena:



ja *neljandaks* — estrite ja soolade moodustamise võimet.

Karboksüülrühmade arvu järgi jagatakse orgaanilisi happeid *ühe-*, *kahe-* ja *mitmealuseliseks*. Ühealuseliste küllastatud hapete

homoloogilist rida käsitlesime juba IV peatükis, käesolevas peatükis käsitleme veel ühealuselisi küllastumata happeid.

**Ühealuselised küllastumata happed.** Need rasvhapped suhtuvad küllastumata süsivesinikesse nagu äädikhappe homoloogid parafiinidesse. Mõned küllastumata happed leiduvad looduses kas sooladena või estritena, kuna paljusid neist saadakse ainult laboratoorsel teel. Seetõttu omavad mõned küllastumata happed kahte nime: esiteks süstemaatilises nomenklatuuris nende süsivesinikkude järgi, milledest nad on tuletatud (mis niisama palju C-aatomeid sisaldavad), näiteks propeenhape, $CH_2 = CH \cdot COOH$, mida harilikult nimetatakse akrüülhappeks; teiseks ajaloolist nimetust, ainete järgi, milledest neid esmakordselt isoleeriti, nagu krootonhape, mida saadi krootoniõlist.

Küllastumata alifaatseid happeid võib valmistada küllastatud hapete halogeenderivaatidest halogeenvesiniku eraldamisel või hüdroksühapetest vee molekuli eraldamisel. Näiteks:

1. $\underset{\beta\text{-joodpropioonhape}}{CH_2J \cdot CH_2COOH} + 2KOH = \underset{\text{akrüülhapu kaalium}}{CH_2 : CH \cdot COOK} + KJ + 2H_2O.$

Kaaliumhüdroksüüdi tarvitatakse siin, nagu küllastumata süsivesinikkude valmistamise puhul, a l k o h o l s e s l a h u s e s.

2. $\beta$-hüdroksüpropioonhappe destilleerimisel eraldub vesi ning tekib akrüülhape:

$$CH_2OH \cdot CH_2COOH = CH_2 : CH \cdot COOH + H_2O.$$

Akrüülhapet ning tema homolooge võib loomulikult saada ka vastavate alkoholide või aldehüüdide hapendamisel.

Hapetena seisavad nad küllastatud rasvhapetele õige lähedal (moodustavad analoogiliselt derivaate), kuid küllastumata ühenditena erinevad nad harilikest rasvhappeist mitmes suhtes. Kõigepealt väärib tähelepanu nende l i i t u m i s v õ i m e; hõlpsasti liituvad nad halogeenidega ning halogeenvesinikuga, tekitades di- või monohalogeen-rasvhappeid:

$$\underset{\text{akrüülhape}}{CH_2 = CH \cdot COOH} + Cl_2 \rightarrow \underset{\alpha,\ \beta\text{-dikloorpropioonhape}}{CH_2Cl \cdot CHCl \cdot COOH}.$$

Katalüsaatorite manulusel liituvad küllastumata happed kergesti ka vesinikuga, moondudes sama süsinikuaatomite arvuga küllastatud hapeteks. Erilist tähtsust omab katalüütiline hüdreerimine (ehk hüdrogeenimine) kõrgemate küllastumata hapete, nagu õlihappe puhul.

A k r ü ü l h a p e, p r o p e e n h a p e, $CH_2 = CH \cdot COOH$, on terava lõhnaga vedelik, keeb 142° temperatuuril ja lahustub vees. Ta on kangem kui äädik- ning propioonhape; moodustab soolasid ja estreid. Küllastu-

mata ühendina ühineb akrüülhape kloori ja broomiga; vesinik *in statu nascendi* taandab ta propioonhappeks.

Külm neutraalne kaaliumpermanganaadi-lahus hapendab teda samuti kui küllastumata süsivesinikke.

Krootonhappeid, $C_3H_5 \cdot COOH$, võib struktuuriõpetuse põhjal olla neli, nimelt:

1. $CH_2 = C(CH_3)COOH$,
2. $CH_3 \cdot CH = CH \cdot COOH$ (kaks geomeetrilist isomeeri) ja
3. $CH_2 = CH \cdot CH_2COOH$.

Esimesele valemile vastavat nn. metüülakrüülhapet või lühendatult metakrüülhapet, s.-t-ga 16°, võib valmistada broom-isovõihappest alkoholse kaaliumhüdroksüüdi toimel:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CBr \cdot COOH \longrightarrow \begin{matrix} CH_2 \\ CH_3 \end{matrix} \diagdown\!\diagup C \cdot COOH + HBr.$$

Tööstuses valmistatakse metakrüülhapet atsetoonist:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \diagdown\!\diagup C = O + HCN \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \diagdown\!\diagup C \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown CN \end{matrix} \xrightarrow{\text{seebist.}}$$

$$\longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \diagdown\!\diagup C \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown COOH \end{matrix} \xrightarrow{-H_2O} \begin{matrix} CH_2 \\ CH_3 \end{matrix} > C - COOH$$

Metakrüülhappe estreid kasutatakse tööstuses plastmasside valmistamiseks.

Teine valem väljendab kahte geomeetrilist isomeeri (vt. maleiin- ja fumaarhape): harilik krootonhape, s.-t. 72°, leidub krootoniõlis ja teda võib sünteesida $\beta$-broomvõihappest. Teine geomeetriline isomeer, isokrootonhape, osutub harilikul temperatuuril vedelikuks, s.-t. 14,6° ja k.-t. 172°.

Neljas isomeer on identne vinüüläädikhappega; teda võib valmistada allüülbromiidist Grignard'i reaktsiooni abil.

Õlihape, $C_{17}H_{33} \cdot COOH$, leidub glütseriiniestrina paljudes rasvades ja õlides, nagu linaseemne- ja oliiviõlis, vaalaskalarasvas, lambarasvas jne. Glütserüültrioleaat osutub vedelaks kõrvalproduktiks, mida saadakse stearinküünalde valmistamisel. Õlihapu plii lahustub eetris, kuna plii palmitaat ja stearaat eetris ei lahustu, mille tõttu võib õlihapet kõrgemaist küllastatud rasvhappeist pliisoolana kergesti eraldada. Puhas õlihape on värvuseta vedelik, kristallub jahutamisel ning sulab tahkes olekus 14° temperatuuril. Õhu käes hapendub ta, muutub kollaseks ja omandab traani e. rääsi maigu.

Kaksiksideme tõttu reageerib õlihape broomiga, moodustades dibroomstearinhappe:

$$C_{17}H_{33}COOH + Br_2 = C_{17}H_{33}Br_2COOH.$$

Katalüsaatorite (kolloidaalse pallaadiumi või nikli) kaasabil ühineb õlihape kiiresti ka vesinikuga, moondudes tahkeks stearinhappeks. See-

sugusel katalüütilisel hüdrogeenimisel on tööstuses väga suur tähtsus, sest nimetatud protsessi abil saab vedelaid, kergesti hapenduvaid õlisid tahkeiks, püsivaiks, kõrgema sulamistäpiga rasvadeks muuta.

Kaksiksideme asendit õlihappe süsinikuaatomite ahelas võib määrata hapendumisproduktide abil: hapendumisel katkeb küllastumata ühendite ahel harilikult kahekordse sideme kohal ja küllastumata süsivesiniku rühmad tekitavad karboksüülrühmi. Et õlihape hapendumisel kaheks üheksasüsiniku-aatomiga happeks laostub (ühealuseliseks pelargoon- ja kahealuseliseks aselaiinhappeks), peab kaksikside asuma õlihappe-ahela keskel:

$$\underset{\text{õlihape}}{CH_3(CH_2)_7CH : CH(CH_2)_7 \cdot COOH} + 4O = \underset{\text{pelargoonhape}}{CH_3(CH_2)_7COOH} + \underset{\text{aselaiinhape}}{+ COOH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH.}$$

Kuid ettevaatlikul hapendumisel (lahja kaaliumpermanganaadi vesilahusega) tekitab õlihape dihüdroksüstearііnhappe:

$$CH_3(CH_2)_7CH : CH(CH_2)_7COOH + O + H_2O = CH_3(CH_2)_7CHOH \cdot CHOH(CH_2)_7 \cdot COOH.$$

Vähese hulga salpeetrishappe toimel moondub õlihape kiiresti enda geomeetriliseks isomeeriks, elaidiinhappeks, mis sulab 51,5° temperatuuril. Sama moondumine esineb ka glütserüültrioleaadi puhul, mis salpeeterhappe toimel (milles on lahustatud elavhõbe või vask) transformeerub tahkeks elaidiiniks.

Õlihapet tarvitatakse seepide valmistamisel. Õlihappe kõrval sisaldavad linaseemne-, päevalille- ja muud õlid veel küllastumatut linoleenhapet, $C_{17}H_{29} \cdot COOH$, ja küllastumatut linoolhapet, $C_{17}H_{31} \cdot COOH$. Need happed sisaldavad enam kui ühe kaksiksideme. Linaseemne ja teiste „kuivavate" õlide omadus õhu käes tahkeks või kõvaks muutuda (kuivada) oleneb kirjeldatud küllastumata hapete estritest, mis hapnikku absorbeerides moonduvad tahketeks kehadeks.

**Atsetüleenrea happed: propioolhape.** Atsetüleeni ja tema homoloogide naatriumderivaadid võivad kinnistada süsihappegaasi, tekitades atsetüleenrea happeid. Näiteks toimides süsihappegaasiga naatriumatsetüliidisse saadakse 50—60 atm. rõhu all propioolhape:

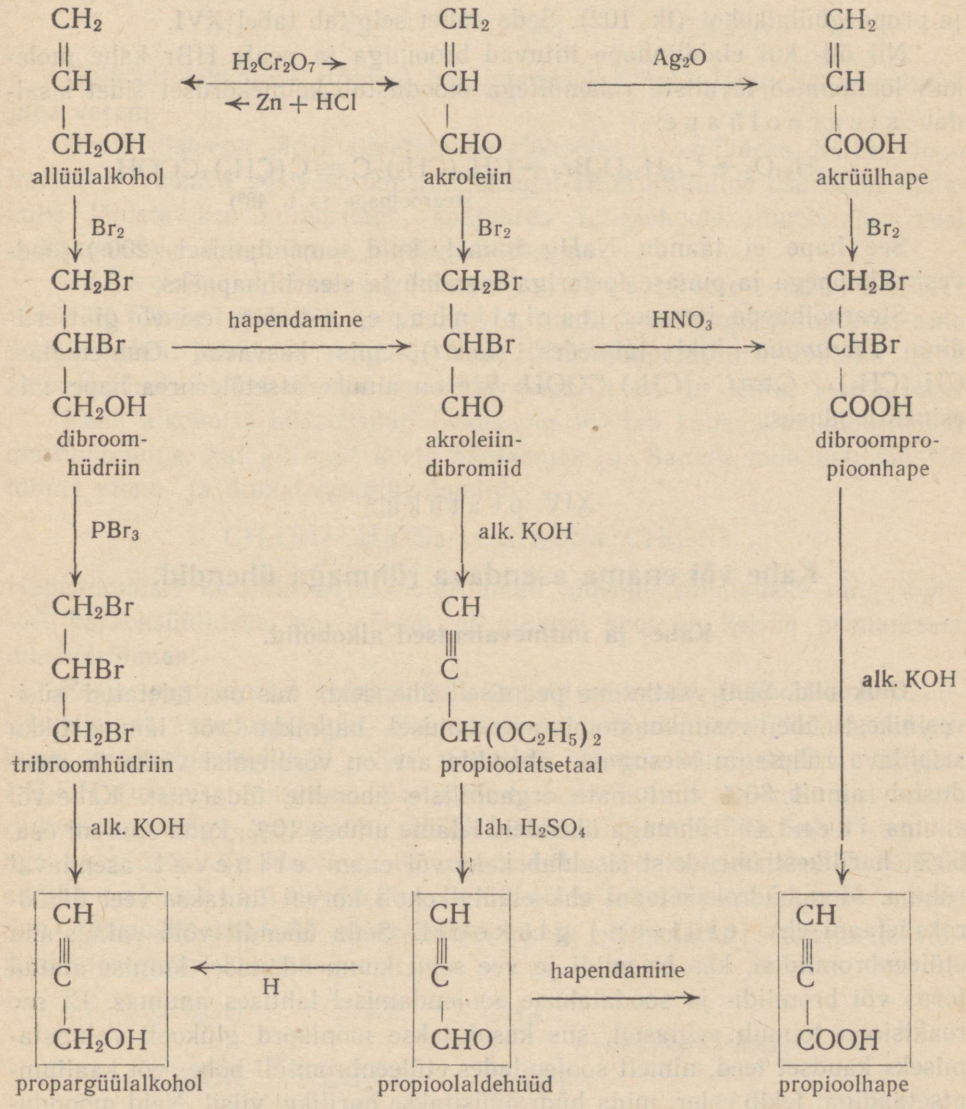
$$HC \equiv CNa + CO_2 = HC \equiv C \cdot COONa.$$

Naatriumisoolast vabastavad mineraalhapped vaba propioolhappe.

Propioolhape, propiinhape, $HC \equiv C \cdot COOH$, on terava, äädika lõhnaga vedelik, mis keeb, osaliselt lagunedes, 144° temperatuuril; ta kristallub jahutamisel ja sulab tahkena juba 9° soojuses. Propioolhape

Tabel XVI.

**Küllastumata alkoholid ja happed.**




(mida veel propargüül- ja propiinhappeks kutsutakse) osutub väga tugevaks happeks; ta moodustab kergesti soolasid ning estreid. Kui happesse toimida hõbenitraadiammoniaagi-lahusega, ilmub värvuseta

hõbeatsetüliidi sade, $AgC \equiv C \cdot COONH_4$, mis kergesti plahvatab. Samuti moodustavad metallühendeid ka propioolhappe estrid.

Propioolhappele vastavad samas reas (kolmekordse sidemega) propioolaldehüüd, $HC \equiv C \cdot CHO$, akroleiinitaoline vedelik, k.-t-ga 61°, ja propargüülalkohol (lk. 102). Seda suhet selgitab tabel XVI.

Nii õli- kui elaidiinhape liituvad broomiga ja peale HBr kahe molekuli lõhmamise tavaliste vahenditega moodustub kolmekordset sidet sisaldav stearoolhape:

$$C_{18}H_{34}O_2 \rightarrow C_{18}H_{34}O_2Br_2 \rightarrow \underset{\text{stearoolhape (s.-t. 48°)}}{CH_3(CH_2)_7C \equiv C(CH_2)_7COOH}.$$

See hape ei taandu NaHg toimel, kuid soojendamisel (200°) joodvesinikhappega ja punase fosforiga taandub ta steariinhappeks.

Stearoolhappe isomeer, taririinhape, s.-t. 50°, esineb glütseriidina *Picramnia* liiki taimedes (*tariri*), mis kasvavad Guatemalas: $CH_3(CH_2)_{10} \cdot C \equiv C \cdot (CH_2)_4COOH$. See on ainuke atsetüleenrea hape, mis esineb looduses.

XIV peatükk.

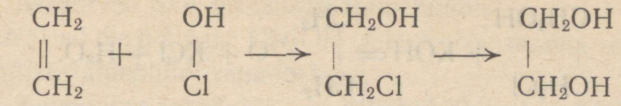
## Kahe või enama asendava rühmaga ühendid.

### Kahe- ja mitmevalentsed alkoholid.

**Glükoolid.** Seni vaatlesime peamiselt ühendeid, mis on tuletatud süsivesinikest ühe vesinikuaatomi asendamisel hapnikku või lämmastikku sisaldava rühmaga; seesuguste ühendite arv on võrdlemisi väike ja moodustab ainult 30% tuntumate orgaaniliste ühendite üldarvust. Kahe või enama identse rühmaga ühendeid leiame umbes 10%, kuna suurem osa, 60%, harilikest ühendeist sisaldab kaks või enam erinevat asendavat rühma. Monohüdroksüetaani ehk etüülalkoholi kõrval tuntakse veel dihüdroksüetaani ehk (etüleen-) glükooli. Seda ühendit võib valmistada etüleenbromiidist, kas bromiidi ja vee segu kuumendamisel kinnisulatatud torus või bromiidi- ja soodalahuse soojendamisel lahtises anumas. Et see reaktsioon toimub aeglaselt, siis kasutatakse mõnikord glükooli valmistamiseks kaudset teed, nimelt soojendades etüleenbromiidi hõbe- või kaaliumatsetaadiga: tekib ester, mida hüdrolüüsitakse harilikul viisil. Neid moondumusi esindavad järgmised valemid:

$$C_2H_4Br_2 + 2CH_3COOAg = C_2H_4(OOCCH_3)_2 + 2AgBr;$$
$$C_2H_4(OOCCH_3)_2 + 2KOH = C_2H_4(OH)_2 + 2CH_3COOK.$$

Tehnikas saadakse glükooli etüleenist kloorlubja-lahuse või kloorvee toimel:



Glükooli tekkimist etüleeni hapendamisel $KMnO_4$-lahusega mainisime juba varem.

Genfi süsteemi järgi nimetatakse glükoole d i o o l'ideks, milline lõpp liidetakse vastava süsivesiniku nimetusega. Hüdroksüülide asukohad molekulis tähistatakse numbritega, kusjuures 1,2-glükoole nimetatakse veel $\alpha$-glükoolideks, 1,3-glükoole $\beta$-glükoolideks jne.

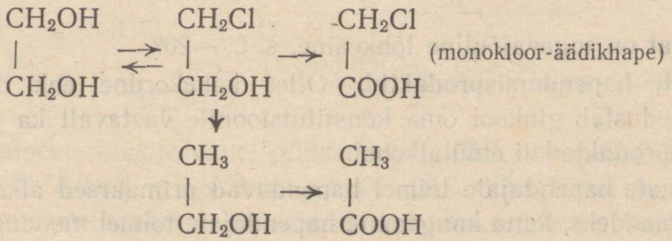
G l ü k o o l, e t ü l e e n g l ü k o o l, e t a a n d i o o l-1,2, $CH_2OH \cdot CH_2OH$ [W u r t z, 1856], on värvuseta, magusa maiguga siirupvedel aine (siit ka nimi: $\gamma\lambda\upsilon\kappa\acute{\upsilon}\varsigma$ — magus), keeb 197,5° temperatuuril; erikaal: 1,115 [monohüdroksü-alkoholid on veest kergemad]; ta on lenduv veeauruga.

Kahe alkoholse hüdroksüüli olemasolu tõestab kahe atsetüülderivaadi moodustumine, kui glükooli keeta äädikhappega. Samuti moodustuvad Na toimel mono- ja dinaatriumglükolaadid:

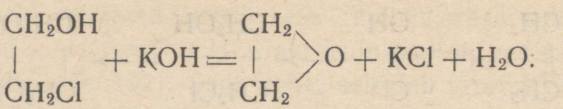
$$CH_2OH \cdot CH_2ONa \text{ ja } CH_2ONa \cdot CH_2ONa.$$

Hapendumisel moonduvad alkoholrühmad aldehüüdrühmadeks ning lõplikult karboksüülideks, mis näitab, et glükool koosneb kahest primaarsest alkoholrühmast.

Fosfor-pentakloriid asendab kas ühe või mõlemad glükooli hüdroksüülid; viimane asendusprodukt, dikloorderivaat, on identne etüleenkloriidiga, kuna monokloorderivaati võib vaadelda kloor-etüülalkoholina, $CH_2Cl \cdot CH_2OH$ [magusa maiguga vedelik, k.-t. 128,8°], mis taandamisel naatriumamalgaamiga moondub etüülalkoholiks. Kloor-etüülalkohol osutub aga ka glükooli ja kloorvesinikhappe estriks; teda nimetatakse harilikult e t ü l e e n k l o o r h ü d r i i n i k s. Hapendumisel (kroomhappega) moondub glükoolkloorhüdriin kloor-äädikhappeks. Nimetatud reaktsioone väljendab järgmine kavand:

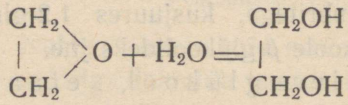


Leeliste toimel lõhmub kloorhüdriinist HCl ja moodustub glükooli anhüdriid — e t ü l e e n h a p e n d:

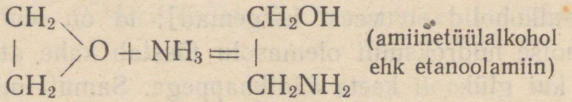


Niisuguseid siseanhüdriide moodustavad $\beta$-, $\gamma$- ja $\delta$-glükoolid õige kergesti, näit. soojendamisel $ZnCl_2$-ga.

Nõrk väävelhape regenereerib juba harilikul temperatuuril glükooli etüleenoksüüdist:

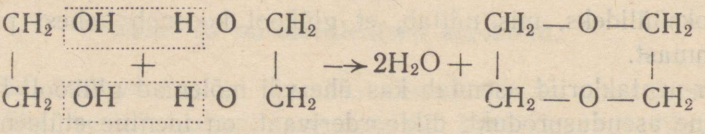


Ammoniaagi toimel tekivad amiinalkoholid:



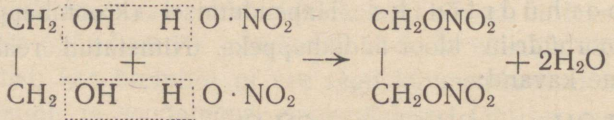

Etüleenoksüüd keeb 10,7° temperatuuril.

Kui destilleerida glükooli, millele on juurde lisatud veidi (4%) väävelhapet, tekib glükooli eeter, mida kutsutakse d i o k s a a n i k s (F a v o r s k i):



Dioksaan sulab 11° ja keeb 101° temperatuuril; teda kasutatakse lahustina.

Glükooli estritest väärib tähelepanu dinitraat, mida saadakse glükoolist ja lämmastikhappest:



Dinitraat on tugevajõuline lõhkeaine, s.-t. —20°.

**Glükooli hapendumisproduktid.** Olles kahekordne ehk diprimaarne alkohol, moodustab glükool oma konstitutsioonile vastavalt ka palju enam hapendumisprodukte kui etüülalkohol.

Nõrgemate hapendajate toimel hapenduvad primaarsed alkoholrühmad aldehüüdrühmadeks, kuna kangemate hapendajate toimel moodustuvad vas-

tavad happed. Näiteks hapendades glükooli vesinikülihapendiga, $H_2O_2$-ga, saadakse ($FeSO_4$ manulusel) alkohol-aldehüüd; sama produkti võib valmistada veel barüütvee abil broomatseetaldehüüdist.

Glükool-aldehüüd, $CH_2OH \cdot CHO$, on magus kristalne aine, s.-t. 97°, tüüpiliste aldehüüdi omadustega.

Järgmisi hapendumisprodukte — glüoksüülhapet (aldehüüdhapet) ja glüoksaali (dialdehüüdi) saadi esmakordselt glükooli oksüdeerimisel salpeeterhappega; glüoksüülhapet võib hõlpsamini valmistada, hüdrolüüsides dikloor-äädikhapet keeva veega. Glüoksüül- ehk glüoksaalhapet leidub ka noortes taimedes ja valmimata marjades (sõstrad, karusmarjad jt.).

Glüoksüülhape, etanaalhape, $CHO \cdot COOH \cdot H_2O$, on harilikult siirupvedel, raskesti kristalluv aine; aldehüüdina taandab ta ammoniaagi-hõbenitraadi lahuse, liitub naatriumbisulfitiga jne., happena aga moodustab metallisoolasid; lahustub kergesti vees.

Tsinktolmu ja vee abil taandatakse glüoksüülhape alkoholhappeks, nimelt glükoolhappeks. Kui teda keeta naatriumhüdroksüüdiga, tekivad võrdsetes hulkades glükool- ja oblikhape:

$$2CHO \cdot COOH + 3NaOH = \underset{\text{glükoolhape}}{CH_2OH \cdot COONa} + \underset{\text{oblikhape}}{COONa \cdot COONa} + 2H_2O.$$

Glüoksaali ehk oblikhappe aldehüüdi saadakse alkoholi ettevaatlikul hapendamisel salpeeterhappega ja eraldatakse kesendatud segust lahustumata bisulfitiühendina.

Glüoksaal, $CHO \cdot CHO$, on tuntud aldehüüdi omadustega kollase kristalse ainena.

Tavaline kristalne glüoksaal osutub aga polümeeriks, kuna selle soojendamisel $P_2O_5$-ga destilleerub monomolekulaarne glüoksaal smaragdrohelise gaasina, mis hästi jahutatud vastuvõtjas uuesti polümeriseerub kollaseks kristalseks massiks. Kristallid sulavad 15° temperatuuril kollakaks vedelikuks, k.-t-ga 51°. Glüoksaal liitub kahe mooli $NaHSO_3$-ga ja moodustab hüdroksüül-amiiniga dioksiimi.

KOH-lahuse toimel glüoksaalisse esineb Cannizzaro reaktsioon intramolekulaarselt ja tekib glükoolhape:

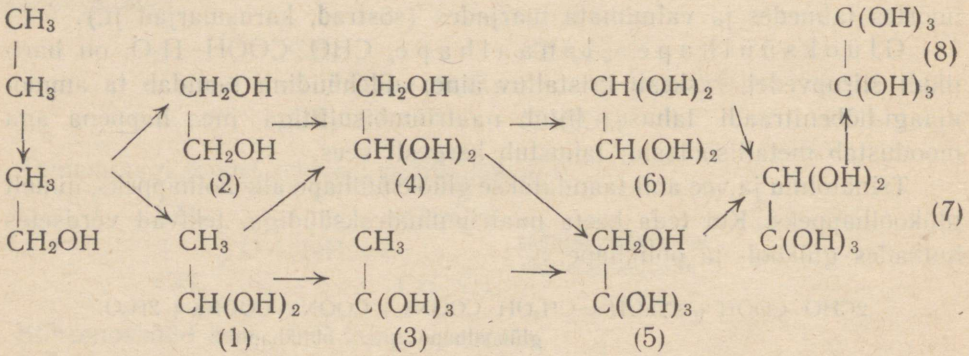
$$\begin{matrix} OHC - CHO \\ \vdots \quad + \quad \vdots \\ H_2 - O \end{matrix} \longrightarrow HOCH_2 \cdot COOH.$$

Külma salpeeterhappe toimel glükoolisse saadakse ka alkoholhape, nn. glükool- ehk oksü-äädikhape, $CH_2OH \cdot COOH$; kui aga glükooli keeta lahja salpeeterhappega, moodustub kahest karboksüülrühmast koos-

nev oblikhape, COOH · COOH; see hape osutub hariliku glükooli hapendumise lõppsaaduseks.

**Glükool-oblikhappe rea ühendite suhe etaaniga.** Ülalkirjeldatud glükooli hapendumisprodukte võib tuletada etaanist, kas asendades etaani vesinikuaatomeid hüdroksüülidega või eraldades vett mõnest hüdroksüetaanist. Esitatud kavand näitab suhet üksikute hüdroksüetaanide vahel:

**Etaani hüdroksüderivaadid:**




Seletuseks. Sulgudes numbritega märgitud ühendid on järgmised: (1) atseetaldehüüd, (2) glükool, (3) äädikhape, (4) glükoolaldehüüd, (5) glükoolhape, (6) glüoksaal, (7) glüoksüülhape ja (8) oblikhape.

**Kõrgemad glükoolid.** Etüleen- ehk harilik glükool on glükoolide, s. t. kaheaatomiliste, kahe hüdroksüüliga süsivesinikderivaatide tüüpiline esindaja.

Propüleenglükooli, propaandiool-1,2, $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2OH$, saadakse propüleenist analoogiliselt glükooli valmistamisele etüleenist; k.-t. 189°; mõnikord leidub tema isomeeri, trimetüleenglükooli, $CH_2OH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$, puhastamata glütseriinis, millest ta tekib arvatavasti bakterite toimel.

**Glütseriin.** Kõige lihtsam kolme hüdroksüüliga alkohol on glütserool, mida kaubanduses ja tööstuses harilikult nimetatakse glütseriiniks. Seda alkoholi tuntakse juba pikemat aega, sest ta tekib kõrvalproduktina seebikeetmisel. Tööstuses saadaksegi glütserooli peamiselt loomarasvast ja taimeõlist, mis keemiliselt osutuvad glütserooli ja kõrgemate rasvhapete estriteks. Neist estritest on tähtsaimad tristeariin, $C_3H_5(C_{17}H_{35}COO)_3$, tripalmitiin, $C_3H_5(C_{15}H_{31} \cdot COO)_3$, ja trioleiin, $C_3H_5(C_{17}H_{33} \cdot COO)_3$. Trioleiini leidub rohkesti oliiviõlis ja ta koosneb glütseroolist ning küllastumata õli- ehk oleiinhappest.

Kui tripalmitiini keeta kaalium- või naatriumhüdroksüüdi („seebikivi") lahusega, hüdrolüüsub ta glütserooliks ning rasvhapuks soolaks. Nimetatud rasvhapete naatrium- (kaalium-) soolasid nimetatakse seepideks, millest ka estrite hüdrolüüsimise reaktsioon on seebistamise nime saanud; järgmine võrrand kujutab seebistamisreaktsiooni:

$$C_3H_5(C_{15}H_{31}COO)_3 + 3NaOH = \underset{\text{glütserool}}{C_3H_5(OH)_3} + 3\underset{\text{seep}}{C_{15}H_{31}COONa}$$

Estreid võib seebistada ka keetes või kuumendades veega. Kui rasvade seebistamisest järelejäävat libevett ülekuumendatud veeauruga destilleerida, lendub glütserool ja kondenseerub ühes veega jahutis; vesi eemaldatakse glütseroolist auramisel vaakuumis või soojendamisel 175° temperatuuril lahtises anumas.

Ka suhkru alkoholsel käärimisel tekib vähesel hulgal glütserooli ja teda leidub seetõttu igas käärinud mahlas. Et lõhkeainete-tehased sõja ajal väga palju glütserooli tarvitavad, otsitakse selle alkoholi saamiseks uusi teid; on katsutud käärimisel tekkiva glütserooli hulka suurendada, mis paljude katsete järel ka on õnnestunud.

Glütserooli võib hõlpsasti sünteesida allüülbromiidist, mis broomimisel annab tribroomhüdriini, $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2Br$; asendades viimases halogeeni hüdroksüüliga, saame glütserooli. Esimese glütseroolisünteesi teostasid Friedel ja Silva (1872), lähtudes äädikhappest. Vaheproduktid oleksid järgmised:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array} \xrightarrow{H_2} \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_3 \end{array} \xrightarrow[-H_2O]{} \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH_2 \end{array} \xrightarrow{ClJ} \begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH_2Cl \end{array} \xrightarrow{3H_2O} \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

Nagu ülaltoodud sünteesist nähtub, osutub üheks vaheproduktiks propüleen, mis leidub krakk-gaasides. Naftatööstuses kasutataksegi uuemal ajal propüleeni glütseriini tootmisel. Oluliseks faasiks uues sünteesis on allüülkloriidi valmistamine propüleenist, mis toimub otseselt, kloorides propüleeni kõrgel temperatuuril (475—500°):

$$CH_2 = CH \cdot CH_3 \xrightarrow{Cl_2} CH_2 = CH \cdot CH_2Cl \xrightarrow{HOCl}$$

$$\longrightarrow CH_2Cl \cdot CH(OH)CH_2Cl \xrightarrow{2H_2O} CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2OH.$$

Glütserool, propaantriool-1,2,3, $C_3H_5(OH)_3$, on magusa maiguga, siirupveniv vedelik, erikaal — 1,260. Puhas, veest vaba glütserool on värvuseta, sulab 17,9° temperatuuril (kui ta on jahutussegus enne kül-

munud) ja keeb 290° soojuses lagunemata. Ta seguneb veega, alkoholiga ja kloroformiga, kuna ta aga eetris on lahustumata. Puhas glütserool on hügroskoopne ja võib kuni poole osani oma kaalust veeauru absorbeerida.

Glütserooli molekulivalem on $C_3H_8O_3$; kolme hüdroksüüli olemasolu tõestab kolme (mono-, di- ja tri-) atsetüülderivaadi moodustumine. Et glütserool lagunemata keeb, võib ühe süsinikuaatomi küljes olla ainult üks hüdroksüül. Soojendamisel joodvesinikhappega ja fosforiga taandub ta propaaniks, osutudes seega trihüdroksüpropaaniks. Teda võibki valmistada trikloorpropaanist ehk trikloorhüdriinist veega hüdrolüüsimisel, analoogiliselt glükooli valmistamisele etüleenbromiidist:

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CHCl + 3HOH = \\ | \\ CH_2Cl \end{array} \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH + 3HCl \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

**Glütserooli estrid; glütseriidid.** Nagu muudki alkoholid, reageerib ka glütserool mineraal- ja orgaaniliste hapetega, tekitades estreid. Kui glütserooli soojendada soolhappega, asenduvad tema hüdroksüülid klooriga ja moodustuvad soolhappe estrid ehk kloorhüdriinid, nimelt mono- ja dikloorhüdriinid, mis on venivad vedelikud. Nii monokloor- kui ka dikloorhüdriin esinevad kahel isomeersel kujul: $\alpha,\alpha'$-dikloorhüdriin, $CH_2Cl \cdot CHOH \cdot CH_2Cl$, on värvuseta vedelik, k.-t-ga 174°; naatriumamalgaami abil võib teda taandada isopropüülalkoholiks ja kroomhappega hapendada diklooratsetooniks, $CH_2Cl \cdot CO \cdot CH_2Cl$; neist reaktsioonidest selgub ka $\alpha,\alpha'$-dikloorhüdriini ehitus. Teist isomeeri, $\alpha,\beta$-dikloorhüdriini, $CH_2(OH) \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$, k.-t-ga 183°, võib veel valmistada allüülalkoholist ja kloorist. $PCl_5$ toimel moonduvad mõlemad dikloorhüdriinid trikloorhüdriiniks, $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$, mis on kloroformitaoline vedelik, k.-t-ga 156°.

Salpeeterhape moodustab glütserooliga samuti mitu estrit, milledest kõige tähtsam on glütserool-trinitraat, $C_3H_5(NO_3)_3$, ehk nitroglütseriin. Trinitraadi saamiseks tilgutatakse glütserooli koondatud väävel- ja salpeeterhappe segusse; reaktsioonisegu temperatuur hoitakse alla 30°. Väävelhape seob esterifitseerimisel eralduva vee, takistades seega salpeeterhappe lahjenemist. Kui reaktsioon on lõppenud, valatakse segu vette: nitroglütseriin eraldub õlika kihina; teda pestakse veega ja lõpuks soodalahusega, et kõrvaldada happeid.

Nitroglütseriin on värvuseta õlikas vedelik; tal on magus maik, ta osutub aga väga mürgiseks. Tema füsioloogiline mõju sarnaneb strühniini mõjuga. Jahutamisel külmub nitroglütseriin ja sulab 13,2° temperatuuril,

260° soojuses plahvatab; ka järsu tõuke või löögiga võib nitroglütseriini plahvatama panna. Nitroglütseriini tarvitatakse peamiselt lõhkeaineks. Rootsi insener A. Nobel leidis (1866. a.), et ränihiib (*Kieselgur*) ja mõned teised mullad absorbeerivad nitroglütseriini, kusjuures nitroglütseriini lõhkevõime alale jääb, tema tundlikkus tõugete vastu aga tublisti kahaneb. Seesugust nitroglütseriini-ränihiiba nimetatakse dünamiidiks. Dünamiiti võib hädaohuta alal hoida ja transportida. Dünamiidina leiab nitroglütseriin laialdast tarvitamist mäetööstuses ning raudteede, kanalite, tunnelite jm. ehitamisel. Uuemal ajal tarvitatakse ränihiiva asemel orgaanilisi absorbente, nagu puundit (puumassi), tärklist või saepuru. Et nende ainete täielikku põlemist soodustada, lisatakse dünamiidile veel naatrium- või ammooniumnitraati. Harilik dünamiit sisaldab umbes 15% puundit, 33% nitroglütseriini ja 52% naatrium- või ammooniumnitraati. Kui segada vähesel hulgal nitrotselluloosi nitroglütseriiniga, muutub segu poolläbipaistvaks sültjaks massiks. Seesuguseid segusid kutsutakse želatiin-dünamiidiks või lõhkeželatiiniks.

Glütserooli ja orgaaniliste hapete estreid nimetatakse glütseriidideks; neist on tähtsamad loomarasvad ja taimeõlid (sea- ja lambarasv, või, palmi- ja oliiviõli jm.). Glütseriididest käsitleme letsitiine amiinide derivaatide hulgas.

**Glütserooli hapendumisproduktid.** Glütserool sisaldab peale kahe primaarse alkoholrühma veel ühe sekundaarse alkoholrühma; seetõttu on tema hapendumisproduktide arv suurem kui glükoolil. Hapendumisproduktidest on tähtsamad glütseraldehüüd, glütseriin- ja mesoksaalhapped. Glütseraldehüüdi ehk glütseroosi saadakse glütserooli hapendamisel $H_2O_2$ ja $FeSO_4$-ga [1].

Glütseroos ehk glütseraldehüüd, $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHO$, on magus siirup, mis sarnaneb glükoolaldehüüdiga. Ta on formaldehüüdi polümeer nagu glükoolaldehüüdki ja muutub polümeriseerimisel suhkruks (heksoosiks). Hõbehapend hapendab ta glütseriinhappeks; pigemini moodustub nimetatud hape glütseriini hapendamisel lahja salpeetrishappega.

Glütseriin- ehk dihüdroksüpropioonhape (Debus, 1858), $CH_2OH \cdot CHOH \cdot COOH$, on siirupveniv hapu vedelik; fosfortrijodiidi toimel muutub ta $\beta$-joodpropioonhappeks.

Glütseriini hapendumise lõpp-produkti, mesoksaalhapet, on raske otseselt glütseroolist valmistada, teda saadakse harilikult kaudselt alloksaani, $C_4H_2N_2O_4$ hüdrolüüsimisel barüütveega.

[1] Hapendumisel tekib kõrvalsaadusena dioksüatsetoon, $CH_2OH \cdot CO \cdot CH_2OH$. Glütseraldehüüdi ja dioksüatsetooni segu nimetatakse ka glütseroosiks.

Mesoksaalhape, $COOH \cdot CO \cdot COOH + H_2O$, on kristalne aine, sulab 121° temperatuuril. Teda on raske veevabana saada, mis lubab oletada, et vesi on hüdroksüülina seotud ketorühmaga nagu glüoksüülhappes. Naatrium-amalgaam redutseerib ta vastavaks sekundaarseks alkoholhappeks, tartroonhappeks, $COOH \cdot CHOH \cdot COOH$, mis sulab, lagunedes 158° temperatuuril. Mesoksaalhape, osutudes ketohappeks, reageerib naatriumbisulfitiga ja hüdroksüülamiiniga.

## Rasvad ja rasvõlid.

Igapäevases elus tarvitatakse sõna „õli" väga laialdases mõttes: iga õlikat vedelikku nimetatakse tavaliselt õliks, näiteks vitrioli- ehk lõngaõli (väävelhape), sarveõli jne. Orgaanilises keemias teeme vahet kolme liiki õlide vahel: mineraalõlid, eeterlikud õlid ehk essentsid (lenduvad taimeõlid) ja looma- või taime-rasvõlid. Nagu eespool nägime, koosnevad mineraalõlid peamiselt süsivesinikest (maaõli saadused jm.). Eeterlikud õlid on lenduvad vedelikud, mis annavad taimedele omapärase lõhna või muu omaduse, näiteks köömneõli, roosiõli jt. Bioloogiliselt huvitavamad on aga rasvõlid, nagu kalamaksaõli, palmiõli jm. Rasvõlid osutuvad glütseriididekss. Rasvaks nimetatakse tahket rasvõli, kusjuures konsistentsi määrab ka temperatuur; palmiõli on õlikas vedelik troopikamail, seega siis „õli", kuna ta aga põhjamail hangub rasvaks ja seepärast peaksime teda meie maal õigupoolest palmirasvaks nimetama. Rasvade ja rasvõlide konsistentsi määrab neis leiduvate küllastumata rasvhapete hulk: mida rohkem on rasvas küllastumata glütseriide, seda madalam on rasva sulamistäpp. Küllastumatuse astet määratakse joodihulga põhjal, mida võib liita 100 g rasvaga (joodarv). Alljärgnev tabel annab umbkaudse ülevaate tähtsamate rasvhapete vahekordadest mõnes rasvas ja õlis.

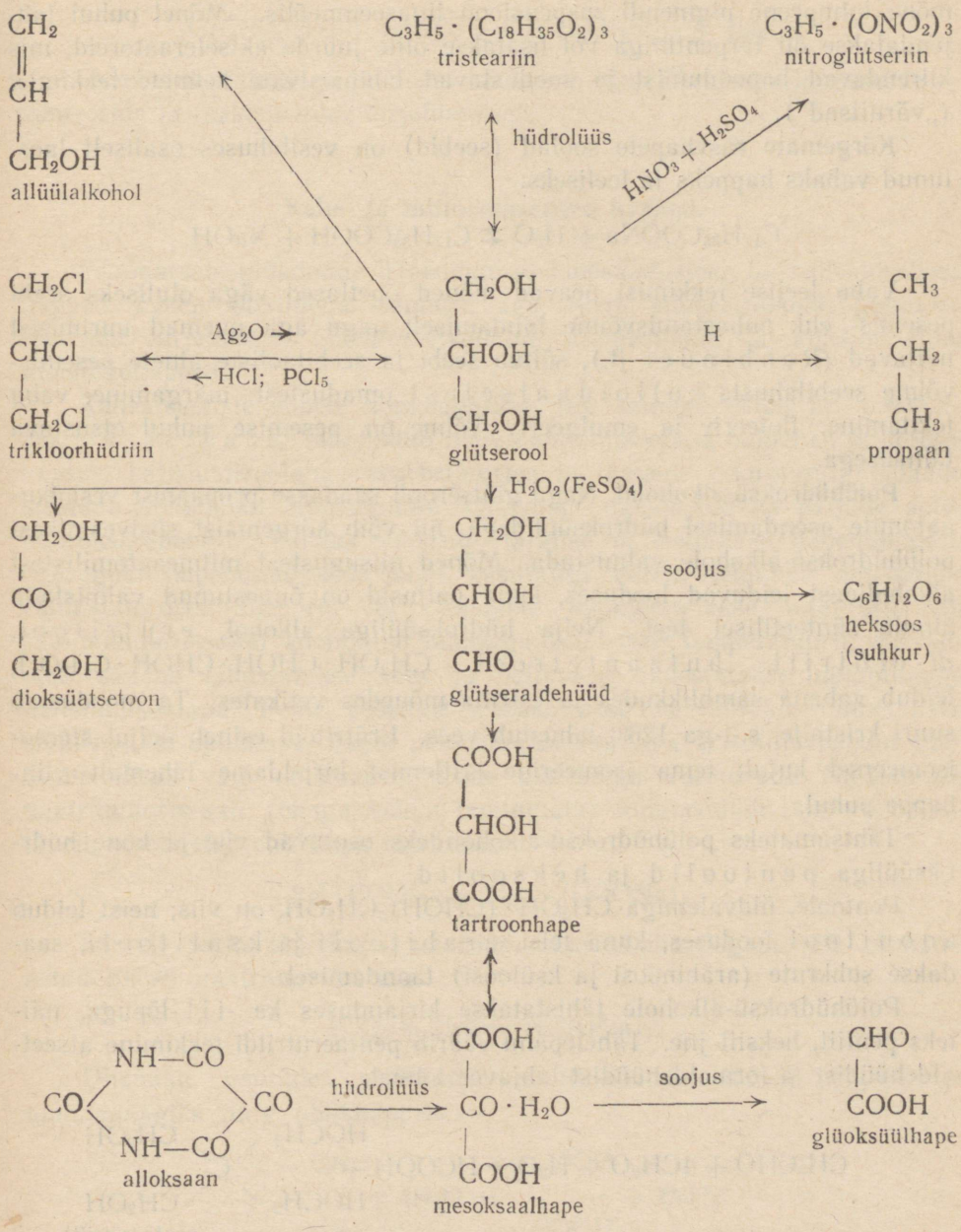
Rasvade ja õlide ligikaudne koostis (%-des):

| | Tristeariin ja tripalmitiin | Trioleiin | Trilinoleiin | Muud glütseriidid | Joodarv |
|---|---|---|---|---|---|
| Loomarasv | 75 | 25 | — | — | 35— 40 |
| Võirasv | 53 | 39 | — | 8 | 28— 45 |
| Oliiviõli | 25 | 70 | 5 | — | 77— 91 |
| Puuvillaseemne-õli | 25 | 25 | 47 | 3 | 104—116 |
| Linaseemneõli | 8 | 18 | 30 | 44 | 175—201 |

Tahkete palmitiin- ja steariinhapete segu tarvitatakse tehnikas stearriini nime all küünalde valmistamiseks. Küllastumata rasvõlid, nagu lina-

Tabel XVII.

## Glütserool.



seemneõli, absorbeerivad aeglaselt õhust hapnikku ja moonduvad seejuures tahkeiks läbipaistvaiks aineiks. Linaseemneõli hapendumist ning polümeriseerumist nimetatakse tavaliselt kuivamiseks. Õlivärvid on mõne tolmpeene pigmendi suspensioon linaseemneõlis. Mõnel puhul lahjendatakse õli tärpentiniga või lisatakse õlile juurde aktseleraatoreid, mis kiirendavad hapendumist ja soodustavad läbipaistvate kelmete tekkimist („värnitsad").

Kõrgemate rasvhapete soolad (seebid) on vesilahuses osaliselt laostunud vabaks happeks ja leeliseks:

$$C_{17}H_{35}COONa + H_2O \rightleftarrows C_{17}H_{35}COOH + NaOH.$$

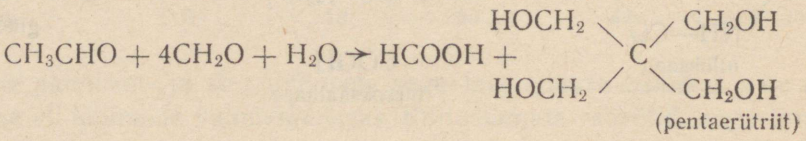
Vaba leelise tekkimist peavad mõned õpetlased väga oluliseks seebi pesemis- ehk puhastamisvõime hindamisel; nagu aga uuemad uurimised näitavad (Rehbinder jt.), sõltub seebi ja seebitaoliste ainete pesemisvõime seebilahuste kolloidaalsetest omadustest: märgamine, vahu tekitamine, floteeriv ja emulgeeriv võime on pesemise puhul otsustava tähtsusega.

**Polühüdroksü-alkoholid.** Nagu glütserooli saadakse propaanist vesinikuaatomite asendamisel hüdroksüülidega, nii võib kõrgemaist süsivesinikest polühüdroksü-alkohole valmistada. Mõned niisugustest mitmeaatomilistest alkoholidest leiduvad looduses, kuna paljusid on õnnestunud valmistada ainult sünteetilisel teel. Nelja hüdroksüüliga alkohol, erütritool, *dl*-erütriit, butaantetrool, $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH_2OH$, leidub vabana samblikkudes ja estrina mõnedes vetikates. Ta moodustab suuri kristalle, s.-t-ga 126°; lahustub vees. Erütritool esineb neljal stereoisomeersel kujul; tema isomeeride eritlemist kirjeldame lähemalt viinhappe puhul.

Tähtsamateks polühüdroksü-alkoholideks osutuvad viie ja kuue hüdroksüüliga pentoolid ja heksoolid.

Pentoole, üldvalemiga $CH_2OH \cdot (CHOH)_3CH_2OH$, on viis; neist leidub adonitool looduses, kuna teisi, arabitooli ja ksülitooli, saadakse suhkrute (arabinoosi ja ksüloosi) taandamisel.

Polühüdroksü-alkohole tähistatakse kirjanduses ka -iit-lõpuga, näiteks pentiit, heksiit jne. Tähelepanu väärib pentaerütriidi tekkimine atseetaldehüüdist ja formaldehüüdist lubjavee toimel:



(pentaerütriit)

Pentaerütriit moodustab ilusaid prismakujulisi kristalle, s.-t. 253°. Tema tetranitraat osutub tugevajõuliseks brisantseks lõhkeaineks (TEN), s.-t. 140—141°:

$$C(CH_2OH)_4 + 4HNO_3 \rightarrow C(CH_2ONO_2)_4 + 4H_2O.$$

Heksoolide ehitust ja omadusi käsitleme lihtsuhkrute — heksooside — sünteeside ja reaktsioonide kirjeldamisel.

### Kahe- ja mitmealuselised happed.

Primaarsete glükoolide hapendumise lõppsaadusteks on kahealuselised happed, vaheproduktidena esinevad aga, nagu etüleenglükooli puhul on lähemalt kirjeldatud, aldehüüdalkoholid, dialdehüüdid ja alkohol- ning aldehüüdhapped.

Kahealuseliste hapete homoloogilise rea esimene liige on oblik- ehk oksaalhape, mis leidub hapu kaaliumisoolana oblikates ja jänesekapsas, kaltsiumisoolana rabarbrijuurtes ja taimede rakuseintes. Guaano sisaldab oblikhaput ammooniumi. Oblikhape moodustub ka paljude polühüdroksü-ühendite, näiteks suhkrute, tärklise ja tselluloosi hapendumisel. Seesugust hapendumisreaktsiooni kasutatigi varem tehnikas oblikhappe valmistamiseks: saepuru või puulaaste kuumendatakse naatrium- või kaaliumhüdroksüüdi koondatud lahusega 240—250° temperatuuril; reaktsiooni saadus lahustatakse vees ja oblikhape sadestatakse lubjapiimaga kaltsiumisoolana. Peale pesemist vabastatakse väävelhappe toimel kaltsiumisoolast oblikhape; hapet puhastatakse korduva kristallisatsiooni abil. Sünteetiliselt võib oblikhapet mitme meetodiga valmistada. Näiteks kui naatriumformiaati (õhuga kokku puutumata) kuumendada 400° temperatuuril, moodustub oblikhapu naatrium:

$$2H \cdot COONa = H_2 + (COONa)_2.$$

Samuti tekib oblikhapu naatrium, kui süsihappegaasi üle kuumaks aetud (350°) naatriumi juhtida:

$$2CO_2 + 2Na = (COONa)_2.$$

Ditsüaan, osutudes oblikhappe nitriiliks, hüdrolüüsub vesilahuses ammoniaagiks ning oblikhappeks:

$$\begin{matrix} CN \\ | \\ CN \end{matrix} + 4H_2O = \begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + 2NH_3$$

Oblikhape, etaandihape[1], $COOH \cdot COOH$, kristallub vesilahuses kahe veemolekuliga. Soojendamisel hakkab vesi juba 30° soojuses eralduma ja 100° soojuses toimub kristallisatsioonivee eraldumine õige kiiresti; veevaba hape sulab 189° temperatuuril, kõrgemal temperatuuril või kiirel soojendamisel laostub oblikhape süsihappegaasiks ja sipelghappeks, viimane laostub omakorda süsinikhapendiks ja veeks. Koondatud salpeeterhape ei reageeri oblikhappega, kuid kuum koondatud väävelhape laostab ta $CO_2$-ks, CO-ks ja veeks. Tugevad hapendajad ($KMnO_4$, kroomhape jt.) oksüdeerivad oblikhappe $CO_2$-ks ja veeks. Fosfor-viisiskloriidi toimel veevabasse oblikhappesse tekib oksalüülkloriid, $(COCl)_2$; see happe kloriid ei hüdrolüüsu vee toimel oblik- ja kloorvesinikhappeks, vaid laostub $CO_2$-ks, CO-ks ja HCl-ks.

Oblikhappe ehitust tõestab tema tekkimine glükoolist ning nitriilist — ditsüaanist. Ta on tugev orgaaniline hape; kahealuselisena moodustab ta kaks rida soolasid ja estreid.

**Oblikhappesoolad ehk oksalaadid.** Leelismetallide soolasid võib valmistada otseselt oblikhappest ja leelismetalli hüdroksüüdist; naatriumoksalaadi muid valmistusviise käsitlesime juba eespool. Oblikhapu ammoonium, $COONH_4 \cdot COONH_4$, tekib happe kesendamisel ammoniaagiga, vesilahus lastakse auruda ja kristallitakse; osalisel kesendamisel moodustub aga hapusool, $CONH_4 \cdot COOH$. Hapu kaaliumoksalaat, $KHC_2O_4$, lahustub vees raskesti, molekulaarses ühenduses oblikhappega leidub ta, $KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, oblikates ja jänesekapsas; seda ühendit nimetatakse kaalium-tetroksalaadiks ehk kaalium-kvadrantoksalaadiks; nimetatud soola tarvitatakse riidelt rooste- ja tindiplekkide eemaldamiseks.

Oblikhapu kaltsium, $CaC_2O_4 \cdot 2H_2O$, ei lahustu vees ega äädikhappes ja on tähtis kvalitatiivses analüüsis. Kaalium-raudoksalaat, $K_2Fe(C_2O_4)_2$, väärib tähelepanu taandavate omaduste tõttu ja teda tarvitatakse päevapilditööstuses ilmutina.

Oblikhappe estritest on tähtsamad: dimetüül-oksalaat, $(COOCH_3)_2$, mida saadakse veevaba happe ja metüülalkoholi soojendamisel; ta on kristalne aine, s.-t. 54°, k.-t. 163,3°; teda kasutatakse mõnikord puhta metüülalkoholi valmistamiseks; dietüüloksalaat, $(COOC_2H_5)_2$, on meeldiva lõhnaga vedelik, keeb 186° temperatuuril; teda tarvitatakse orgaaniliste sünteeside puhul.

Kui etüüloksalaati segada ammoniaagilahusega, sadestub oksa-

[1] Kahealuselisi happeid nimetatakse Genfi nomenklatuuri järgi dihapeteks.

miid (nagu atseetamiidki tekib etüülatsetaadist ja ammoniaagist); samuti moodustub amiid oblikhapu ammooniumi kuumendamisel:

$$COOC_2H_5 \cdot COOC_2H_5 + 2NH_3 = CONH_2 \cdot CONH_2 + 2C_2H_5OH;$$

$$COONH_4 \cdot COONH_4 \xrightarrow{\text{soojus}} CONH_2 \cdot CONH_2 + 2H_2O.$$

Oksamiid, $CONH_2 \cdot CONH_2$, on lahustumatu kristalne aine. Amiidina hüdrolüüsub kuuma leeliselahuse toimel oblikhapuks soolaks ja ammoniaagiks. Kui kuumendada haput ammooniumoksalaati, moodustub oksamiidhape, $CONH_2 \cdot COOH$, milles koonduvad amiidi ja happe omadused. Oksamiidi dehüdratatsiooni tagajärjel (kuumendamisel fosforpentoksüüdiga) tekib oksaalnitriil, mis on identne tsüaaniga, $(CN)_2$:

$$CONH_2 \cdot CONH_2 \xrightarrow{\text{soojus}} CN \cdot CN + 2H_2O.$$

**Ditsüaan.** Ditsüaani ehk „vaba tsüaani" on spektroskoopiliselt avastatud komeetides; teda leidub vähesel määral ka kõrgahjude gaasides. Tema valmistamiseks kasutatakse veel praegugi ajaloolist meetodit, mille varal Gay-Lussac selle aine esmakordselt avastas (1815), nimelt elavhõbetsüaniidi lagundamisel kuumuses:

$$Hg(CN)_2 \rightarrow Hg + (CN)_2.$$

Ditsüaan hüdrolüüsub leeliste toimel tsüaniidiks ja tsüanaadiks. Tal on nitriili omadused: näiteks soolhappe toimel moondub ta jälle oksamiidiks; taandub (Zn-tolm ja HCl) vastavaks amiiniks, etüleendiamiiniks:

$$(1)\quad \begin{matrix} CN \\ | \\ CN \end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix} CONH_2 \\ | \\ CONH_2 \end{matrix}$$

$$(2)\quad \begin{matrix} CN \\ | \\ CN \end{matrix} + 8H = \begin{matrix} CH_2NH_2 \\ | \\ CH_2NH_2 \end{matrix}$$

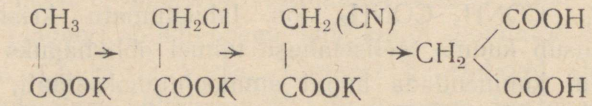
$$(3)\quad (CN)_2 + 2KOH \rightarrow KCN + KCNO + H_2O$$

Ditsüaan, etaandinitriil, $(CN)_2$, on terava lõhnaga mürgine gaas, mis põleb roheka leegiga, k.-t. —20,5°.

Oblikhape ja tema soolad on mürgised. Teda tarvitatakse riide värvimisel peitsina, naha pehmendamiseks, tintide ja mõnede värvainete valmistamiseks.

**Maloonhape.** Maloonhape on oblikhappe esimene homoloog; teda saadi esmakordselt õunhappe hapendamisel kroomhappega; teda võib aga kergesti valmistada äädikhappest tsüaniidsünteesi kaudu; soe klooräädik-

happe lahus kesendatakse potasega ja soojendatakse vastava hulga tsüaankaaliumiga, kuni reaktsioon on möödunud ja tsüaniid lahustunud. Kaaliumtsüaanatsetaati, mis selle juures tekib, hüdrolüüsitakse keeva koondatud soolhappega; maloonhape ekstraheeritakse eetriga ja lastakse kristalluda. Kirjeldatud moondumist väljendab järgmine valem:



Maloonhape, propaandihape, $COOH \cdot CH_2 \cdot COOH$, moodustab piklikke värvuseta kristalle, mis sulavad 135,6° temperatuuril; ta lahustub kergesti vees. Happe konstitutsioon selgub tema sünteesist ning laostumisest äädikhappeks ja $CO_2$-ks, kui teda soojendada sulamistäpist kõrgemal temperatuuril.

$$COOH \cdot CH_2 \cdot COOH = CH_3 \cdot COOH + CO_2.$$

Maloonhapu etüülester on tähtis sünteesis; teda võib valmistada naatriumtsüaanatsetaadist, küllastades kloorvesinik-gaasiga nimetatud atsetaadi ja etüülalkoholi segu:

$CH_2(CN) \cdot COONa + 2C_2H_5OH + 2HCl = CH_2(COOC_2H_5)_2 + NaCl +$
$+ NH_4Cl.$

Maloonhapu etüülester, $CH_2(COOC_2H_5)_2$, on raske värvuseta meeldiva lõhnaga vedelik, k.-t. = 199°. Ammoniaagiga annab ta kristalse amiidi, maloonamiidi, $CH_2(CONH_2)_2$.

**Maloonhapu etüüli tähtsus orgaanilises sünteesis.** Maloonhapu etüüli kasutamist paljudes sünteesides võimaldab esiteks maloonhappe kerge laostumine äädikhappeks ja süsihappegaasiks ning teiseks asjaolu, et metüleenrühma ($CH_2$) vesinikuaatomeid saab asendada alküülrühmadega. Kui naatriumiga või naatrium-etülaadiga alkoholses lahuses toimida maloonhapusse etüülisse, astub naatrium metüleenrühma vesiniku asemele, tekitades reaktsiooniks kasutatava naatriumi hulgale vastavalt mononaatrium- või dinaatrium-etüülmalonaati. Nagu suurem osa metallorgaanilisi ühendeid, reageerib ka naatrium-etüülmalonaat alküüljodiidiga, moodustades alküül-etüülmalonaate. Need alküülmaloonhapud etüülestrid hüdrolüüsuvad seebistamisel kahealuselisteks hapeteks. Et ka neis happeis on kaks karboksüüli seotud sama süsinikuaatomiga, laostuvad nad soojendamisel alküüläädikhapeteks ja süsihappegaasiks. Näitena esitame võihappe sünteesi:

(1) $H_2C(COOC_2H_5)_2 + Na \cdot OC_2H_5 = NaHC(COOC_2H_5)_2 + C_2H_5OH$

etüülnaatriummalonaat; kristallid

(2) $NaHC(COOC_2H_5)_2 + C_2H_5J = C_2H_5 \cdot HC(COOC_2H_5)_2 + NaJ$

etüülmaloonhapu etüül; vedelik, k.-t. 200°

(3) $C_2H_5 \cdot HC(COOC_2H_5)_2 + 2H_2O = C_2H_5 \cdot HC(COOH)_2 + 2C_2H_5OH$

etüülmaloonhape; kristallid, s.-t. 115,5°

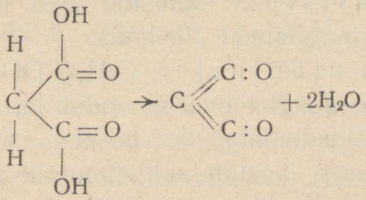
(4) $C_2H_5 \cdot HC(COOH)_2 \xrightarrow{\text{soojus}} C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot COOH + CO_2$

võihape ehk etüül-äädikhape

Analoogiliselt võib asendada metüleenrühma teise vesinikuaatomi alküüliga ja sünteetiliselt hulga rasvhappeid valmistada, mis aitab paljude hapete ehitust selgitada.

Maloonhapu etüül liitub mõnede küllastumata hapetega naatriumetülaadi toimel, moodustades kondensatsiooniprodukte, milledes maloonestrirühm on seotud $\beta$-süsinikuaatomiga. Ka vaba maloonhape kondenseerub soojendamisel aldehüüdidega, tekitades kahealuselisi küllastumata happeid; need happed moonduvad kuumendamisel ühealuselisteks küllastumata hapeteks.

**Süsiniku-alahapend.** Kui maloonhapet fosforpentoksüüdiga vähendatud rõhu all destilleerida, tekib oodatava maloonhappe anhüdriidi asemel kaksik-keteen, $C_3O_2$, mida harilikult nimetatakse süsiniku-alahapendiks:



Harilikul temperatuuril on süsiniku-alahapend gaas, mis jahutamisel tiheneb värvuseta vedelikuks, k.-t-ga 6,3°; ta polümeriseerub juba toatemperatuuril punaseks amorfseks aineks. Veega liitudes moondub ta jälle maloonhappeks, reaktsioonides aga sarnaneb üldiselt keteenidega.

**Merivaikhape.** Merivaikhapet (*acidum succinicum*) saadi esmakordselt merivaigu destilleerimisel; teda leidub ka pruunsões, mõnes vaigus, hobuste ja jäneste kuses jne. Merivaikhape tekib ka suhkru alkoholsel käärimisel ning rasvade hapendamise puhul $HNO_3$-ga.

Sünteetiliselt võib teda valmistada järgmiste reaktsioonide põhjal:

1. Etüleenbromiidist tsüaniidi kaudu:

$$\begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{array} \xrightarrow{KCN} \begin{array}{l} CH_2CN \\ | \\ CH_2CN \end{array} \xrightarrow{\text{seebistam.}} \begin{array}{l} CH_2 \cdot COOH \\ | \\ CH_2 \cdot COOH \end{array}$$

2. Õun- või viinhappest taandamisel HJ-ga:

$$\begin{array}{l} CH(OH)COOH \\ | \\ CH_2 \cdot COOH \\ \text{õunhape} \end{array} + 2HJ = \begin{array}{l} CH_2 \cdot COOH \\ | \\ CH_2 \cdot COOH \\ \text{merivaikhape} \end{array} + J_2 + H_2O$$

3. Elektrolüütiliselt maloonhapu monoetüülkaaliumi soolast:

$$\underbrace{2C_2H_5OOC \cdot CH_2 \cdot COO}_{\text{anioon}} \vdots \underbrace{K}_{\text{katioon}} \rightarrow \underbrace{C_2H_5OOC \cdot CH_2 - CH_2 \cdot COOC_2H_5}_{\text{merivaikhapu dietüül}}$$

M e r i v a i k h a p e, b u t a a n d i h a p e, $COOH(CH_2)_2COOH$, on värvuseta kristalne aine, sulab 185° temperatuuril; 235° kuumuses ta keeb, osalt laostudes veeks ning anhüdriidiks:

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot COOH \\ | \\ CH_2 \cdot COOH \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_2 \cdot CO \\ | \\ CH_2 \cdot CO \end{array} > O + H_2O$$

M e r i v a i k h a p p e a n h ü d r i i d on kristalne keha, s.-t. 119,6°.

Soojendamisel joodvesinikuga ja punase fosforiga taandub merivaikhape *n* - b u t a a n i k s.

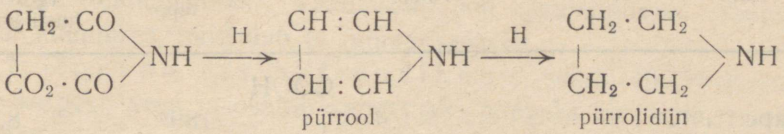
Merivaikhappe derivaadid on sarnased oblikhappe derivaatidega, kuid m e r i v a i k h a p u k a l t s i u m lahustub vees ja sadestub ainult siis, kui veele lisada ammoniaagilahust alkoholis.

M e r i v a i k h a p u e t ü ü l e s t e r, $C_2H_4(COOC_2H_5)_2$, on õlikas vedelik, k.-t-ga 216,5°. Ammoniaagi toimel moondub ta, nagu oblikhapu estergi, diamiidiks, nimelt lahustumata kristalseks s u k t s i i n a m i i d i k s, $C_2H_4(CONH_2)_2$. Kuumuses laostub suktsiinamiid ammoniaagiks ja kristalseks, nõrga happe omadustega s u k t s i i n i m i i d i k s:

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot CONH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot CONH_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_2 \cdot CO \\ | \\ CH_2 \cdot CO \end{array} > NH + NH_3$$

Sama ühendit võib saada merivaikhappe anhüdriidist, kui anhüdriidi kuumendada ammoniaagi voolus.

Suktsiinimiidi taandamisel tekivad tähtsad heterotsüklilised ühendid pürrool ja pürrolidiin:




Merivaikhappe metüleenrühmade vesinikuaatomeid võib asendada halogeenidega; asendusproduktidest nimetame mono- ja dibroom-merivaikhappeid.

Isomerivaikhape, metüülpropaandihape, $CH_3 \cdot CH(COOH)_2$, kristalne aine, s.-t. 135°, ei osutu merivaikhappe tõeliseks analoogiks; ta laostub sulamistäpist kõrgemas kuumuses süsihappegaasiks ja propioonhappeks:

$$CH_3 \cdot CH(COOH)_2 \rightarrow CH_3 \cdot CH_2COOH + CO_2;$$

seega sarnaneb ta maloonhappega ja osutub metüülmaloonhappeks.

Kahealuselised happed, milledes karboksüülid on kumbki seotud eri süsinikuaatomiga, moonduvad kuumendamisel vastavaiks anhüdriidideks; asuvad aga karboksüülid ühe (sama) süsinikuaatomi küljes, laostub kahealuseline hape parajas kuumuses süsihappegaasiks ja ühealuseliseks happeks. Alküülmerivaikhapped moonduvad anhüdriididеks isegi hõlpsamini kui merivaikhape.

Kõrgematest kahealuselistest hapetest mainime adipiinhapet, $COOH \cdot (CH_2)_4 \cdot COOH$, mille kristallid sulavad 151° temperatuuril. Teda saadakse maaõlis leiduva heksanafteeni, $C_6H_{12}$ hapendamisel salpeeterhappega.

Tabel XVIII annab ülevaate kahealuseliste hapete omadustest.

Tabelist selgub, et hapete sulamistäpid ei muutu järjekindlalt: happed, mis sisaldavad paarisarvu süsinikuaatomeid, sulavad suhteliselt kõrgemal temperatuuril kui süsinikuaatomite liigarvuga happed. Samuti lahustuvad C-aatomite paarisarvuga happed vees raskemini kui C-aatomite liigarvuga happed. Kahealuselised happed ei lendu veeauruga ja seetõttu võib neid madalamatest ühealuselistest hapetest kergesti eraldada.

Tabel XVIII.

**Tähtsamad kahealuselised happed.**

| Hape | Valem | Sulamistäpp | Lahustuvus vees 20° (g 100 g lahusti kohta) |
|---|---|---|---|
| Oblikhape . . . | $\begin{matrix}COOH\\ \vert \\ COOH\end{matrix}$ | 189° | 8,6 |
| Maloonhape . . . | $CH_2\begin{matrix}\diagup COOH\\ \diagdown COOH\end{matrix}$ | 135,6° | 73,5 |
| Merivaikhape . . | $\begin{matrix}CH_2\cdot COOH\\ \vert \\ CH_2\cdot COOH\end{matrix}$ | 183° | 5,8 |
| Glutaarhape . . . | $CH_2\begin{matrix}\diagup CH_2\cdot COOH\\ \diagdown CH_2\cdot COOH\end{matrix}$ | 97,5° | 63,9 |
| Adipiinhape . . . | $\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\cdot COOH\\ \vert \\ CH_2\cdot CH_2\cdot COOH\end{matrix}$ | 151° | 1,5 |
| *n*-pimeliinhape . . | $CH_2\begin{matrix}\diagup CH_2\cdot CH_2\cdot COOH\\ \diagdown CH_2\cdot CH_2\cdot COOH\end{matrix}$ | 105° | 5,0 |

**Kahealuselised küllastumata happed.**

Peale ülalloetletud küllastatud kahealuseliste hapete tuntakse veel küllastumata kahealuselisi happeid, mis küllastumata süsivesinikesse suhtuvad samuti nagu küllastatud happed parafiinidesse. Etüleeni asendusproduktidest on tähtsamad maleiin- ja fumaarhape.

Kui õun- või hüdroksü-merivaikhapet destilleerida, eraldub vesi ja kogujasse valgub maleiinhappe anhüdriid, mis veega kokku puutudes moondub maleiinhappeks. Destillatsioonikolbi jääb aga maleiinhappe isomeer — fumaarhape. Kui õunhapet soojendada 130—150° temperatuuril, moodustub ainult fumaarhape:

$$\begin{matrix}CH\cdot OH\cdot COOH\\ \vert \\ CH_2COOH\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}HC\cdot COOH\\ \Vert \\ HOOC\cdot CH\end{matrix} + H_2O$$

fumaarhape

Fumaarhape, trans-buteendihape, $C_2H_2(COOH)_2$, on võrdlemisi laialdaselt levinud taimedes ja teda saadigi esmakordselt punandist ehk juusheinast (*Fumaria officinalis*). Tema kristallid sulavad raskelt (s.-t. 287°), sublimeeruvad aga 200° temperatuuril, osaliselt moondudes maleiinhappe anhüdriidiks. Vastuoksa, kui maleiinhapet soojendada 130—135° kuumuses, moondub ta fumaarhappeks.

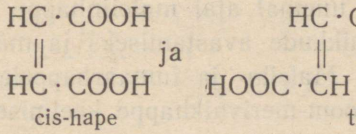
Maleiinhape, cis-buteendihape, sulab 130,5° kuumuses, lahustub kergesti vees ja osutub kangemaks happeks kui tema isomeer — fumaarhape.

Etüleeni derivaatidena ühinevad fumaar- ja maleiinhape HBr-ga, tekitades broom-merivaikhapet, aga broomiga ühinedes moondub fumaarhape meso-dibroom-merivaikhappeks, kuna maleiinhappe ühinemissaaduseks osutub ratseemiline dibroom-merivaikhape [1]; kumbki hape taandub naatrium-amalgaami toimel merivaikhappeks:

$$C_2H_2(COOH)_2 + 2H = C_2H_4(COOH)_2.$$

Maleiin- ja fumaarhappe isomerismi ei saa seletada lihtsa asend-isomerismiga. Palju kulus vaeva ja aega, kuni õpetlased said nende hapete ehitusest selge pildi, sest molekulaar- ja ratsionaalvalemid on neil võrdsed; praegu seletatakse nimetatud hapete erinevaid omadusi ruumilise ehk stereo-isomerismi abil, s. o. üksikute elementide ja rühmade ruumilise asendiga.

Projektsioonvalemitega võib nende ehitust väljendada järgmiselt:




cis-hape trans-hape

Cis-valemi võime tasapinnaga kaheks sümmeetriliseks pooleks jagada. Et cis-happes asuvad karboksüülid ruumis üksteise naabruses, võivad nad vett elimineerides (eritades) anhüdriidi moodustada; seega omab maleiinhape cis-kujundi, kuna fumaarhappele vastaks trans-kujund.

Etüleeni derivaatide isomerism, mis kannab ka geomeetrilise isomerismi nime, esineb kõikide kaksiksidemeliste ühendite puhul, mis sisaldavad kahte erinevat substituenti — XHC = CHX. Niisugune molekuli ehitus võimaldab ruumiliselt kahte kujundit: samanimelised „substituendid" asuvad ühel pool kaksiksidet — tekib cis-kujund, või samad substitu-

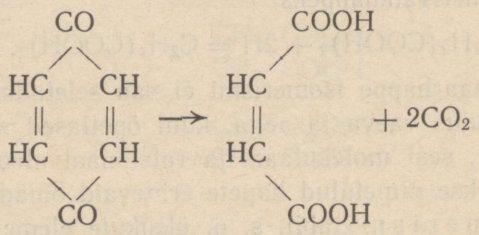
[1] Broomi toimel maleiinhape osaliselt isomeriseerub fumaarhappeks, mistõttu broomimiseks kasutatakse happe asemel maleiinhappe anhüdriidi.

endid asuvad teine teisel pool etüleensidet — tekib transkujund. Need kaks ruumilist kujundit ei ole teineteise peegelkujutis ega saa neid molekuli pööramise teel ühtivateks muuta. Selliseid ühendeid nimetatakse *diastereomeerseiks*.

Maleiinanhüdriid, $\begin{matrix} HC\cdot CO \\ \| \\ HC\cdot CO \end{matrix} > O$,

moodustub maleiinhappe destilleerimisel ja hüdratiseerub kergesti jälle happeks; tema kristallid sulavad 57° temperatuuril.

Maleiinhappe anhüdriidi kasutatakse paljude sünteeside puhul: temast võib kergesti valmistada tsüklilisi ühendeid, ent mõned tsüklilised ühendid hapenduvad kergesti ka maleiinhappeks; näiteks kui kinooni hapendada hõbesulfaadi ja alkalipersulfaadi väävelhapus lahuses, tekib maleiinhape:

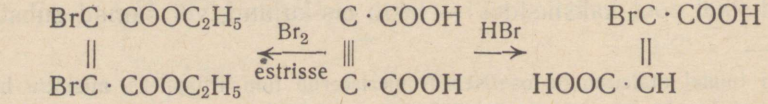


Maleiinhappe anhüdriid moodustab raskesti lahustuvaid ühendeid diolefiinidega, mis sisaldavad kaksiksidemete *konjugeeritud süsteemi*; seetõttu kasutatakse uuemal ajal maleiinhappe anhüdriidi konjugeeritud sidemetega süsivesinikkude avastamiseks ja määramiseks.

**Atsetüleen-dikarboonhape.** Maleiin- ja fumaarhappele vastavat atsetüleeni derivaati saadakse dibroom-merivaikhappe keetmisel kaaliumhüdroksüüdi alkohol-lahusega:

$$\begin{matrix} CHBr\cdot COOH \\ | \\ CHBr\cdot COOH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} C\cdot COOH \\ \| \\ C\cdot COOH \end{matrix} + 2HBr$$

*Atsetüleendikarboonhape, butiindihape*, $HOOC\cdot C\equiv C\cdot COOH$, on kristalne aine, s.-t-ga 179°; ta on peaaegu niisama tugev hape kui mineraalhapped. Küllastumata ühendina liitub ta HBr-ga, moondudes broomfumaarhappeks; kui toimida aga broomiga tema etüülestrisse, tekib dibroom-maleiinhapu etüül:



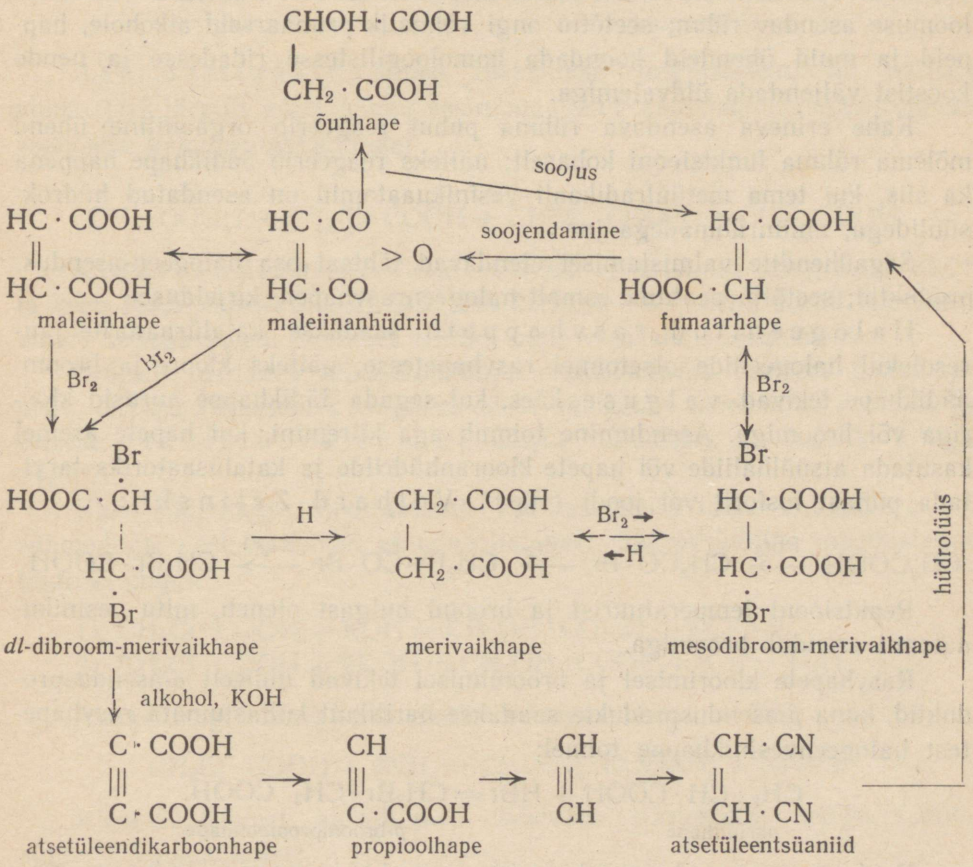

dibroom-maleiinhapu etüül — broomfumaarhape

Butiindihappe broomimisel vesilahuses moodustub dibroom-maleiinhappe ja dibroomfumaarhappe segu (3 : 7).

Atsetüleendikarboonhape laostub kergesti kuumuses propargüülhappeks ja $CO_2$-ks või atsetüleeniks ja $CO_2$-ks.

Tabel XIX.

**Kahealuselised küllastumata happed.**



## Rasvhapete asendusprodukti.

**Halogeenrasvhapped.** Etaani hüdroksüderivaatide kirjeldamisel (lk. 130) nägime, et kummagi metüülradikaali vesinikuaatomeid võib järk-järgult asendada hüdroksüülidega, mille tagajärjel tekivad kaheaatomiline alkohol, kahealuseline hape ja rida segaühendeid. Et kõiki orgaanilisi ühendeid võib vaadelda süsivesinikkude derivaatidena, määrab uue derivaadi keemilise loomuse asendav rühm; seetõttu ongi võimalik primaarseid alkohole, happeid ja muid ühendeid koondada homoloogilistesse ridadesse ja nende koostist väljendada üldvalemiga.

Kahe erineva asendava rühma puhul reageerib orgaaniline ühend mõlema rühma funktsiooni kohaselt; näiteks reageerib äädikhape happena ka siis, kui tema metüülradikaali vesinikuaatomid on asendatud hüdroksüülidega, amiinrühmadega jne.

Segaühendite valmistamisel etendavad tähtsat osa halogeen-asendusprodukti; seetõttu peatume esmalt halogeenrasvhapete kirjeldusel.

Halogeenitud rasvhappeid saadakse katalüsaatorite juuresolekul halogeenide otsetoimel rasvhapetesse; näiteks kloor- ja broomäädikhape tekivad valguse käes, kui segada äädikhappe aurusid klooriga või broomiga. Asendumine toimub aga kiiremini, kui hapete asemel kasutada atsüülhaliide või hapete klooranhüdriide ja katalüsaatoriks tarvitada punast fosforit või joodi (Hell-Volhard-Zelinski):

$$CH_3COOH \xrightarrow{PBr_3} CH_3CO \cdot Br \xrightarrow{Br_2} CH_2Br \cdot CO \cdot Br \xrightarrow{H_2O} CH_2Br \cdot COOH$$

Reaktsiooni temperatuurist ja broomi hulgast oleneb, mitu vesinikuaatomit asendub broomiga.

Rasvhapete kloorimisel ja broomimisel tekivad üldiselt $\alpha$-asendusprodukti, kuna $\beta$-asendusprodukte saadakse harilikult küllastumata rasvhapetest halogeenvesinikhappe toimel:

$$\underset{\text{akrüülhape}}{CH_2 : CH \cdot COOH} + HBr = \underset{\beta\text{-broompropioonhape}}{CH_2Br \cdot CH_2 \cdot COOH}.$$

Halogeeniaatom liitub positiivsema süsinikuaatomiga; $\alpha$-süsinikuaatom, mis on ühenduses karboksüülrühmaga, on suhteliselt negatiivne.

Et asend-isomeere kirjas hõlpsasti märkida, tähistatakse hapete süsinikuaatomeid kreeka tähtedega, alates karboksüüliga seotud C-aatomist, näiteks palderjanhappe puhul:

$$\overset{\delta}{CH_3} \cdot \overset{\gamma}{CH_2} \cdot \overset{\beta}{CH_2} \cdot \overset{\alpha}{CH_2} \cdot COOH.$$

Kreeka tähtede asemel tarvitatakse mõnikord ka numbreid.

Halogeenrasvhappeid saadakse veel hüdroksühapetest fosforhaliidide toimel; halogeen asendab mõlemad hüdroksüülid, kuid vee toimel hüdrolüüsub klooranhüdriid, moondudes halogeen-asendatud happeks:

$$\underset{\text{glükoolhape}}{CH_2OH \cdot COOH} \xrightarrow{PCl_5} CH_2Cl \cdot COCl \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{kloor-äädikhape}}{CH_2Cl \cdot COOH}.$$

Asendamisaste oleneb reaktsiooni tingimustest; nii näiteks võime järk-järgult kõiki kolme vesinikuaatomit äädikhappe metüülrühmas asendada halogeeniaatomitega:

$$CH_3 \cdot COOH \xrightarrow{Cl_2} CH_2Cl \cdot COOH \xrightarrow{Cl_2} CHCl_2 \cdot COOH \xrightarrow{Cl_2} CCl_3 \cdot COOH.$$

Kloor-äädikhape, $CH_2Cl \cdot COOH$, on kristalne keha, sulab 61,2* ja keeb 189,5° temperatuuril, lahustub kergesti vees; tema aurud ärritavad silmi; nahaga kokku puutudes tekitab hape valusaid vesirakkusid.

Üldiselt sarnaneb kloor-äädikhape reaktsioonides hariliku äädikhappega, on aga viimasest kangem; kloor-äädikhape moodustab soolasid ja estreid: etüülkloraatsetaat, $CH_2Cl \cdot COOC_2H_5$, on vedelik, k.-t-ga 144,2°.

Kloor-äädikhappe klooriaatomit võib asendada teiste aatomitega või rühmadega. Leeliste toimel asendub halogeen hüdroksüüliga, moodustades hüdroksühappe:

1) $CH_2Cl \cdot COOH + KOH = CH_2OH \cdot COOH + KCl$ või
2) $CH_2Cl \cdot COOH + 2KOH = CH_2OH \cdot COOK + KCl + H_2O$.

Ammoniaagi toimel tekib amiin-äädikhapu ammoonium:

$$CH_2Cl \cdot COOH + 3NH_3 = CH_2NH_2 \cdot COONH_4 + NH_4Cl.$$

Kloor-äädikhapet kasutatakse tööstuses sünteetilise indigo („potisinise") valmistamisel.

Di- ja trikloor-äädikhappeid saadi esmakordselt äädikhappe kloorimisel, aga neid võib hõlpsamini valmistada kloraalhüdraadist: kui kloraalhüdraati, $CCl_3CH(OH)_2$, keeta kaaliumtsüaniidi vesilahusega, tekib dikloor-

---

* Kloor-äädikhape kristallub mitmes modifikatsioonis, milledest igaüks omab eri sulamistäppi.

äädikhape, soojendatakse teda aga suitseva salpeeterhappega, siis moodustub trikloor-äädikhape:

1) $CCl_3CH(OH)_2 + KCN = CHCl_2 \cdot COOH + KCl + HCN$;
2) $CCl_3CH(OH)_2 + O = CCl_3 \cdot COOH + H_2O$.

Dikloor-äädikhape, $CHCl_2 \cdot COOH$, on vedelik, keeb 193,5° ja külmub —10° temperatuuril.

Trikloor-äädikhape, $CCl_3 \cdot COOH$, on, nagu monokloor-äädikhapegi, kristalne aine, s.-t-ga 57,5°. Nimetatud happed moodustavad soolasid ja estreid.

Trikloor-äädikhapu etüül, $CCl_3 \cdot COOC_2H_5$, keeb 168° temperatuuril; tema valmistamiseks segatakse võrdsed kaaluhulgad trikloor-äädikhapet, etüülalkoholi ja väävelhapet ning soojendatakse, kuni segu tuhmub; reaktsiooni saadus valatakse külma vette. Ammoniaagi toimel moondub ta triklooratseetamiidiks, $CCl_3 \cdot CONH_2$, mille kristallid sulavad 141° kuumuses.

Kui keeta trikloor-äädikhapet naatrium- või kaaliumhüdroksüüdiga, laostub happe molekul kloroformiks ja süsihappegaasiks:

$$CCl_3COOH \rightarrow CHCl_3 + CO_2.$$

Esindatud reaktsioon tõestab, et kolm klooriaatomit asuvad ühe süsinikuaatomi küljes, kuna karboksüül moondub süsihappegaasiks. Naatriumamalgaami abil võib trikloor-äädikhapet äädikhappeks taandada.

Broom- ja jood-äädikhape on klooräädikhappe-sarnased kristalsed ained. Broom-äädikhapet saadakse jää-äädikhappe, atsetüülkloriidi ja broomi soojendamisel veevannil. Jood-äädikhapet valmistatakse harilikult kaudsel teel, sest otseasendamise puhul erituv HJ-hape osutub võrdlemisi tugevaks taandajaks ja regenereerib uuesti äädikhappe. Joodvesinikhappe laostamiseks lisatakse reageerivaile aineile joodhapet või muid reaktiive.

Broom-äädikhape, $CH_2Br \cdot COOH$, on hügroskoopne kristalne aine, sulab 50° temperatuuril; jood-äädikhape, $CH_2J \cdot COOH$, sulab aga 82° soojuses.

Kloorsipelghape, $Cl \cdot COOH$, on vaba happena tundmatu: reaktsioonid, millede järgi peaks tekkima nimetatud hape, annavad tegelikult süsihappegaasi ja kloorvesinikhappe. Tema estrid aga on püsivad ja neist omandas esimese maailmasõja ajal trikloormetüülester, $Cl \cdot COOCCl_3$ (k.-t. = 127,5°), mürkgaasina suure tähtsuse. Prantslased nimetasid teda surpaliidiks, inglased difosgeeniks, sest tema valem on kahekordne fosgeeni valem, $(COCl_2)_2$. Seda ühendit valmistati sipelghapu metüüli kloorimisel tugevas ultraviolettkiirterikkas valguses.

**Broompropioonhapped.** Kui broomida propioonhapet fosfori juuresolekul, moodustub α-broompropioonhape, $CH_3 \cdot CHBr \cdot COOH$,

mis sulab 25,7° temperatuuril. Keedame teda veega või leeliselahusega, siis moondub ta piim- ehk α-hüdroksüpropioonhappeks:

$$CH_3CHBr \cdot COOH + KOH = CH_3CHOH \cdot COOH + KBr.$$

β-broompropioonhapet, $CH_2Br \cdot CH_2COOH$ (s.-t. = 63°), saadakse, nagu eespool kirjeldatud, akrüül- ja broomvesinikhapetest, kuna β-joodpropioonhapet valmistatakse joodvesinikhappe toimel glütseriinhappesse:

$$CH_2OH \cdot CHOH \cdot COOH + 3HJ = CH_2J \cdot CH_2 \cdot COOH + J_2 + H_2O.$$

glütseriinhape — β-joodpropioonhape

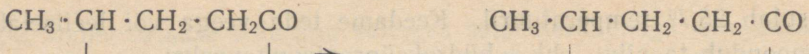
Kui aga fosforpentabromiidiga toimida glütseriinhappesse, moodustub α, β-dibroompropioonhape, $CH_2Br \cdot CHBr \cdot COOH$; see hape esineb kahel kristalsel kujul: s.-t. 51° ja 64°.

**Halogeenrasvhapete reaktsioonid.** Möödunud sajandi algul arvasid paljud õpetlased, et vesinikuaatomi asendamine orgaanilises radikaalis elektronegatiivse halogeeniaatomiga aine omadusi oluliselt muudab. Prantslase Dumas' uuringud asendusreaktsioonide alal näitavad aga, et see vaade on ekslik. Trikloor-äädikhape on ikkagi hape ja moodustab soolasid, estreid jne. Seni kui karboksüülrühm on äädik- või propioonhappes asendamata, avaldab ühend happe reaktsioone. Ehk küll alküülradikaali vesiniku asendamine halogeenidega või muude elementide ning rühmadega ühendi omadusi sisuliselt ei muuda, avaldab ta suurt mõju happe „tugevusele", s. o. kvantitatiivsele küljele: (mono)- kloor-äädikhape on tugevam kui äädikhape ja trikloor-äädikhape on palju tugevam kui kloor- ja dikloor-äädikhape.

Ka halogeeni loomusest oleneb halogeenrasvhapete tugevus: happesus kahaneb, alates kloorist broomini ja broomist joodini. Teiselt poolt mõjustab karboksüülrühm halogeeni aktiivsust; kuna alküülhaliide peab tundide kaupa veega või leelistega soojendama, et halogeeni asendada hüdroksüüliga, toimub halogeenrasvhapete puhul nimetatud asendumine palju kiiremini. Seejuures moodustavad hüdroksühappeid ainult α-halogeenhapped; näiteks α-broompropioonhape moondub keetmisel leelistega piimhappeks, nagu eespool tähendatud, kuna β-halogeenhapped veega keedetult eraldavad ühe molekuli halogeenvesinikhapet ning moodustavad küllastumata happe:

$$CH_2Br \cdot CH_2 \cdot COOH \rightarrow CH_2 = CH \cdot COOH + HBr.$$

γ-halogeenhapped reageerivad keeva veega, tekitades hüdroksühappeid, mis on aga ebapüsivad ja vett elimineerides moodustavad sise-estri ehk laktooni:



γ-broompalderjanhape laktoon

Laktoone käsitleme lähemalt hüdroksühapete puhul.

**Aldehüüdide halogeenderivaadid.** Halogeeniga asendatud aldehüüdidest väärib tähelepanu trikloor-äädikhappe aldehüüd ehk k l o r a a l. Ta moodustub atseetaldehüüdi kloorimisel marmori manulusel, mis kesendab reaktsiooni kestel tekkiva HCl-happe; harilikult aga valmistatakse kloraali kloorides alkoholi. See reaktsioon toimub mitmes järgus. Esmalt hapendab kloor alkoholi aldehüüdiks:

$$CH_3CH_2OH + Cl_2 = CH_3CHO + 2HCl.$$

Edasi toimib kloor aldehüüdisse, tekitades trikloor-äädikhappe aldehüüdi, mis reaktsiooni jooksul erituva veega ühinedes moondub kristalseks kloraalhüdraadiks:

$$CH_3CHO \xrightarrow{Cl_2} CCl_3 \cdot CHO \xrightarrow{H_2O} CCl_3 \cdot CHO \cdot H_2O.$$

Kloraali kõrval sisaldab reaktsiooni produkt veel triklooratsetaali ja kloraalalkoholaati, mis tekivad aldehüüdist, alkoholist ja kloraalist reaktsiooni kestel moodustuva HCl-i toimel. Need kõrvalproduktid hüdrolüüsitakse koondatud väävelhappe abil.

K l o r a a l, $CCl_3CHO$, on õlikas „terava" lõhnaga vedelik, keeb 98° temperatuuril; erikaal 1,512. Kloraali keemilised omadused sarnanevad hariliku aldehüüdi omadustega, ainult veega reageerib ta intensiivselt: segu läheb soojaks ning moodustub kristalne liitumisprodukt, k l o r a a l h ü d r a a t, $CCl_3CH(OH)_2$, s.-t-ga 51,7°. Kloraalhüdraadil on omapärane lõhn ja hapukas maik; teda tarvitatakse „unerohuna". Ta reageerib peaaegu samuti kui kloraal; koondatud väävelhape moondab ta jälle kloraaliks.

Kloraalhüdraat on väheseid aineid, milles kaks hüdroksüüli püsivad ühe süsinikuaatomi küljes, ning tõestab seega vaadet, et aldehüüdid esindavad dihüdroksü-ühendeid. Salpeeterhappega võib kloraali ja tema hüdraati hapendada trikloor-äädikhappeks, kuid naatriumamalgaam taandab ta etüülalkoholiks. Külm naatriumhüdroksüüdi-lahus hüdrolüüsib kloraali kloroformiks ja sipelghapuks naatriumiks:

$$CCl_3CHO + KOH = HCCl_3 + HCOOK.$$

See lõhmamine näitab, et negatiivsete aatomite kuhjumine molekulis lõdvendab sidet süsinikuaatomite vahel.

Kui atseetaldehüüdi kloorida ilma marmorit (süsihaput kaltsiumi) juurde lisamata, moodustub kondensatsiooni tagajärjel kloraali homoloog — butüülkloraal.

B u t ü ü l k l o r a a l, $CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CHO$, on kloraalisarnane vedelik, mis keeb 165,4° temperatuuril. Tema hüdraat, $CH_3CHCl \cdot CCl_2CH(OH)_2$, on, samuti nagu kloraalhüdraat, kristalne aine; s.-t. 78°.

## Hüdroksühapped.

Hüdroksü- ehk oksühapped on tuletatud rasvhappeist alküülradikaali vesinikuaatomi asendamisel hüdroksüülrühmaga. Seega osutuvad nad alkoholhappeiks ning reageerivad kummagi rühma loomuse kohaselt hapetena või alkoholidena; näiteks võib glükoolhape samal ajal reageerida kui primaarne alkohol või kui hape. Hüdroksühappeid võib valmistada järgmiste meetodite abil:

1) ettevaatlikult hapendades glükoole (vt. lk. 128);

2) toimides kuuma veega või lahja leeliselahusega halogeenrasvhapetesse;

3) amiinhappeist salpeetrishappe toimel:

$$CH_3 \cdot CHNH_2 \cdot COOH + HNO_2 = CH_3 \cdot CHOH \cdot COOH + N_2 + H_2O;$$

4) seebistades aldehüüdide või ketoonide liitumisprodukte — tsüaanhüdriine:

$$CH_3CHO \xrightarrow{HCN} CH_3C(H)(OH)(CN) \xrightarrow{H_2O} CH_3CHOH \cdot COOH;$$

5) taandades karbonüülrühma sisaldavaid happeid (ketohappeid):

$$CH_3CO \cdot COOH + 2H = CH_3CHOH \cdot COOH.$$

Hüdroksühapped lahustuvad vees kergemini kui vastavad rasvhapped, lenduvad aga raskemini, ja suurem osa hüdroksühappeist laguneb destilleerimisel. Samuti nagu halogeeniaatom, tõstab happe tugevust ka hüdroksüülrühm. Fosforpentakloriid asendab alkoholhappe mõlemad hüdroksüülid; näiteks:

$$CH_3CHOH \cdot COOH + 2PCl_5 = 2POCl_3 + 2HCl + CH_3CHCl \cdot COCl.$$

α-kloorpropionüülkloriid

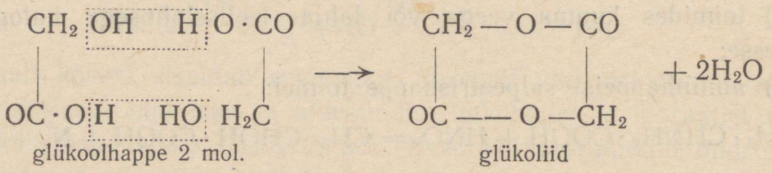
Kui tekkinud α-kloorpropionüülkloriid vette valada, moodustub α-kloorpropioonhape:

$$CH_3CHCl \cdot COCl + H_2O = CH_3CHCl \cdot COOH + HCl.$$

Näide tõestab, et alkoholsest hüdroksüülist tekkinud kloorvesinikhappe ester — kloorhüdriin — külma vee toimel ei seebistu. Alkoholhapped moodustavad nii eetreid kui ka estreid.

Erilist tähelepanu väärib hüdroksühapete laostumine kuumendamisel. Laostumise kiirus ja saaduste loomus oleneb hüdroksüüli ja karboksüüli suhtelisest asendist molekulis. (Vrd. kuuma vee toimet halogeenrasvhapetesse!)

α-hüdroksühapped eritavad kuumendamisel vett k a h e molekuli reageerimise tagajärjel, kusjuures ühe molekuli alkoholne hüdroksüülrühm reageerib teise molekuli karboksüülrühmaga ja vastupidi. Seetõttu osutub reaktsiooni saadus k a k s i k e s t r i k s; seda vaadet kinnitab ka asjaolu, et seebistumisel moondub dehüdratatsiooni saadus uuesti hüdroksühappeks. Näiteks glükoolhappe puhul toimub vee eraldumine järgmiselt:




glükoolhappe 2 mol. glükoliid

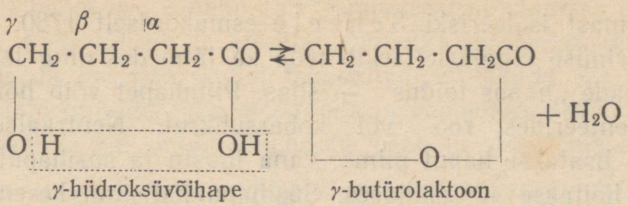
Niisuguseid hüdroksühappeist tuletatud suletud ahelaga kaksikestreid nimetatakse l a k t i i d i d e k s [1]. β-hüdroksühapete puhul toimub vee eraldumine i n t r a m o l e k u l a a r s e l t ja reaktsiooni saaduseks on küllastumata hape; nii näiteks tekib kuumendamisel β-hüdroksüpropioon- ehk hüdrakrüülhappest küllastumata akrüülhape:

$$CH_2OH \cdot CH_2 \cdot COOH \xrightarrow{\text{soojus}} CH_2 : CH \cdot COOH + H_2O.$$

**Laktoonid.** Vee eraldumine kuumuse mõjul toimub kõige kergemini γ- ja δ-hüdroksühapete puhul. Mõned nimetatud happeist on niivõrd ebapüsivad, et nad sooladest vabastumisel iseendast eritavad molekuli vett ja moonduvad neutraalseteks s i s e - e s t r i t e k s — l a k t o o n i d e k s (Genfi nomenklatuuri järgi o l i i d i d). Laktoonid moodustuvad alkoholse hüdroksüülrühma esterifitseerimisel s a m a m o l e k u l i happelise hüdroksüüliga.

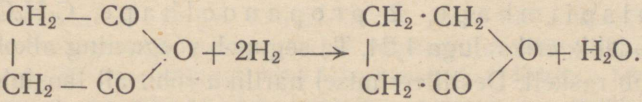
---

[1] Sõna „l a k t i i d" on tuletatud piimhappe ladinakeelsest nimest *acidum lacticum*. Esmakordselt saadi ülalkirjeldatud omapärast kaksikestrit piimhappest.




Kuum vesi hüdrolüüsib laktoone õige nõrgalt, ainult kaalium- või naatriumhüdroksüüdi-lahused avavad laktoonse ringi, moodustades vastava hüdroksühappe soola; $\gamma$- ja $\delta$-hüdroksühapped on vesilahuses tasakaalus oma laktoonidega.

Laktoonide rühma avastas Zaitsev, kes merivaikhappe-klooranhüdriidi taandamisel sai esmakordselt $\gamma$-butürolaktooni; samuti tekib see laktoon ka merivaikhappe anhüdriidi taandamisel:




$\gamma$-butürolaktoon ehk butaanoliid on vedelik, keeb lagunemata 206° temperatuuril; ta lahustub vees, alkoholis ja eetris. Kroomhape hapendab $\gamma$-butürolaktooni merivaikhappeks, soe barüütvesi seebistab ta aga $\gamma$-hüdroksüvõihapuks baariumiks. Kõrgemad laktoonid on kristalsed kehad.

Ammoniaagiga moodustavad laktoonid hüdroksühapete amiide. Broomvesinikhappe toimel moonduvad laktoonid $\gamma$- (või $\delta$-) broomrasvhappeiks (vrd. lk. 151).

Laktonisatsioon esineb harva ka $\alpha$- ja $\beta$-hüdroksühappeis. Looduses taimesaadustes esinevaist laktoonidest on tähtsamad kumariinid.

Glükool- ehk hüdroksüäädikhapet, $CH_2OH \cdot COOH$, leidub valmimatuis viinamarjades; sünteetiliselt võib teda kergesti valmistada eelkirjeldatud 1. ja 2. meetodi järgi. Ta osutub kristalseks aineks, lahustub hästi vees, alkoholis ja eetris. Ta reageerib kui ühealuseline hape, moodustades soolasid, näiteks kaaliumglükolaati, $C_2H_3O_3K$, ja estreid, näit. etüülglükolaati, $C_2H_3O_3 \cdot C_2H_5$, jt.

Atsetüülkloriid reageerib energiliselt etüülglükolaadiga, tekitades atsetüülderivaadi; et nimetatud reaktsioon iseloomustab alkohole, peab etüülglükolaadis leiduma alkoholne hüdroksüül; seega omandab etüülglükolaat järgmise valemi: $CH_2OH \cdot COOC_2H_5$, mis on kooskõlas glükoolhappe ülaltoodud valemiga.

**Piimhapped.** Kui piim hapneb, moondub piimasuhkur pisiku *bacillus acidi lactici* toimel piimhappeks.

Hapust piimast isoleeriski Scheele esmakordselt 1780. a. nimetatud happe; käärimise tagajärjel tekib teda ka taimedes ning leidub hapukapsas ja loomade „hapus toidus" — silos. Piimhapet võib hõlpsasti valmistada, fermenteerides roo- või kobarsuhkrut. Neutraalsele kobarsuhkru-lahusele lisatakse haput piima, vana juustu ja süsihaput kaltsiumi. Käärimisanum hoitakse 40° soojuses. Süsihapu kaltsium kesendab käärimisel tekkiva happe, sest kui lahuses leidub hapet üle ühe protsendi, jääb käärimine seisku. Käärimine ei tohi liiga kaua kesta, — vastasel juhul moondab sekundaarne käärimine piimhappe võihappeks. Käärimisel tekkinud piimhaput kaltsiumi puhastatakse kristallimisel ja hape vabastatakse kaltsiumisoolast väävelhappe abil.

Piimhapet võib valmistada veel roo- ja kobarsuhkrust keetmisel kaalium- või naatriumhüdroksüüdiga. Hape eraldatakse segust raskelt lahustuva kaltsiumi- või tsingisoola näol.

Käärimispiimhape, 2-propanoolhape, $C_3H_6O_3$, on värvuseta veniv vedelik, erikaaluga 1,24. Ta seguneb veega ning alkoholiga, eetris aga lahustub raskelt. Destilleerimisel hariliku rõhu all laostub piimhape, kuid „kõrges" vaakuumis (0,5—1,0 mm Hg) destilleerub ta lagunemata umbes 85° soojuses ning kristallub jahutussegus; kristallid sulavad 18° temperatuuril ja on hügroskoopsed.

Piimhapet tarvitatakse puuvillriide (sitsi) värvimisel või trükkimisel; antimonlaktaati kasutatakse peitsiks.

**Piimhappe struktuur.** Kui piimhapet kesendada naatriumhüdroksüüdiga, asendub ainult üks vesinikuaatom naatriumiga; piimhapus tsingis on tsink seotud kahe happejäägiga: $Zn(C_3H_5O_3)_2 \cdot 3H_2O$, järelikult osutub piimhape ühealuseliseks.

Et naatriumlaktaat reageerib metallilise naatriumiga ja atsetüülkloriidiga, peab piimhape ka alkoholset hüdroksüüli sisaldama. Soojendamisel joodvesinikhappega ja punase fosforiga taandub ta propioonhappeks:

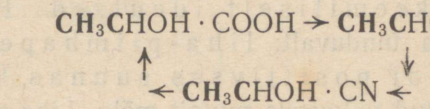
$$C_2H_4OH \cdot COOH + 2HJ = CH_3CH_2COOH + J_2 + H_2O.$$

Seega suhtub piimhape propioonhappesse samuti nagu glükoolhape äädikhappesse, osutudes hüdroksüpropioonhappeks.

Hüdroksühappena moodustab piimhape nii estreid kui ka eetreid.

Etüül-laktaat, $C_2H_4(OH)COOC_2H_5$, tekib piimhappe alkohollahuse küllastamisel HCl-ga; keeb 154° temperatuuril. Sel estril on ka alkoholi loomus, sest ta reageerib naatriumiga ja etüüljodiidiga, moondudes etüül-etüüllaktaadiks, $C_2H_4(OC_2H_5)COOC_2H_5$, eeterestriks, mida NaOH-lahus hüdrolüüsib alkoholiks, ja etüülpiimhappeks, $CH_3 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot COOH$.

Kui piimhapet soojendada 120° temperatuuril kinnises torus lahja väävelhappega, hüdrolüüsub ta atseetaldehüüdiks ja sipelghappeks. Piimhapet võib sünteesida ka aldehüüdist tsüaanhüdriini kaudu. Et harilikku piimhapet atseetaldehüüdiks võib moondada ja vastuoksa, seebistades aldehüüdtsüaanhüdriini uuesti saada piimhapet, peab ta sisaldama etülideenrühma:



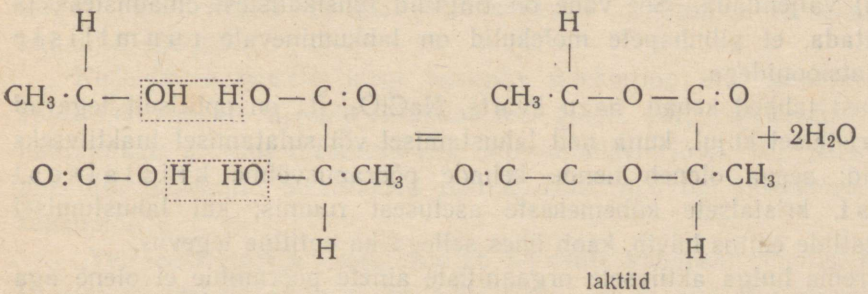
Seetõttu osutub käärimispiimhape *α*-hüdroksüpropioonhappeks.

Piimhape sisaldab sekundaarse alkoholrühma, mida tõestab ka piimhappe hapendamisprodukti — püroviinamarjahappe loomus, kuna *β*-hüdroksüpropioonhape osutuks primaarseks alkoholiks.

Püroviinamarjahape, $CH_3CO \cdot COOH$, tekib nii piimhappe oksüdeerimisel lahja kaaliumpermanganaadi-lahusega kui ka viinhappe destilleerimisel kaaliumpürosulfaadiga; ta keeb 165° temperatuuril, tema lõhn sarnaneb äädikhappe lõhnaga. Püroviinamarjahape esindab ketohappeid: ketoonina reageerib ta fenüülhüdraziiniga ning hapendumisel laostub äädikhappeks ja süsihappegaasiks:

$$CH_3CO \cdot COOH \xrightarrow{+O} CH_3COOH + CO_2.$$

Umbes 150° soojuses moondub piimhape sise-estriks, laktiidiks, mille kristallid sulavad 124° temperatuuril (k.-t. 255°). Neutraalse laktiidi tekkimist võib seletada järgmiselt: ühe piimhappe-molekuli alkoholne hüdroksüül reageerib teise molekuli karboksüüliga, eritades vett, ja vastuoksa, teise molekuli alkoholne hüdroksüül reageerib esimese molekuli karboksüüliga, nagu valemis väljendatud:



laktiid

**„Aktiivsed" piimhapped.** Asendusõpetuse järgi võib olla ainult kaks hüdroksüpropioonhapet — *α*- ja *β*-hüdroksühape, kuna tegelikult tuntakse neljа hüdroksüpropioonhapet; neist osutuvad kolm *α*-happeiks.

Lihastest ja „lihaekstraktist" võib piimhapet hõlpsasti isoleerida: lihaekstraktis sadestatakse alkoholiga munavalge- ehk valkained ning hapustatud alkoholivabast filtraadist ekstraheeritakse eetriga piimhape. Liha-piimhape (*acidum sarcolacticum*), $CH_3CHOH \cdot COOH$, on siirupvedel, täiesti hariliku piimhappe sarnane. Mõlemad happed moodustavad täiesti sarnaseid derivaate: nad on keemiliselt identsed. Füüsikaliselt erinevad nad teineteisest aga tunduvalt: liha-piimhape pöörab polarisatsioonitasandi positiivses suunas, kuna harilik piimhape ei avalda polaaristatud valgusele mingit mõju. Liha-piimhape on optiliselt tegev ja paremale pöörav; sectõttu nimetatakse teda veel parem-piimhappeks ehk *d*-piimhappeks [1].

Kui käärida roosuhkrut *bacillus acidi laevolactici* abil, moodustub teine tegev ehk aktiivne piimhape, mis erineb liha-piimhappest ainult optilises tegevuses; nimelt pöörab see hape polarisatsioonitasandi vasakule, mille tõttu teda ka vasak- ehk *l*-piimhappeks [2] nimetatakse. Kui *d*- või *l*-piimhapet kuumutada, kaotavad nad optilise teguvõime; samuti tekib mittetegeva ehk inaktiivse (*i*-)happe tsinksool, kui vees lahustada võrdsed kaaluhulgad *d*- ja *l*-happe tsinksoolasid. Vastuoksa, kui inaktiivse happe strühniinsoolalahust kontsentreerida, kristallub esimesena strühniinlevolaktaat, kuna kergemini lahustuv *d*-laktaat jääb lahusesse.

Harilikku käärimispiimhapet võib vaadelda kui *d*- ja *l*-piimhappe ekvimolekulaarset segu või kui nende hapete molekulaarset ühendit („ratseemiline hape").

### Stereoisomerism.

Kolme $\alpha$-hüdroksüpropioonhappe vahet ei saa harilikkude ehitusvalemite abil väljendada. See vahe on tingitud füüsikalistest omadustest, ja võib oletada, et piimhapete molekulid on lahkuminevate ruumiliste konfiguratsioonidega.

Mõned tahked kehad, nagu kvarts, $NaClO_3$, jt., on optiliselt tegevad ainult kristalsel kujul, kuna nad lahustamisel või sulatamisel inaktiivseks muutuvad; seega oleneb nende kehade pööramisvõime kristalsest olekust, kristalsete kübemekeste asetusest ruumis; kui lahustumisel see kristallide ehitus hävib, kaob ühes sellega ka optiline tegevus.

Suurema hulga aktiivsete orgaaniliste ainete pööramine ei olene aga kristalsest olekust; nad on aktiivsed nii lahustatuina kui ka aurudena.

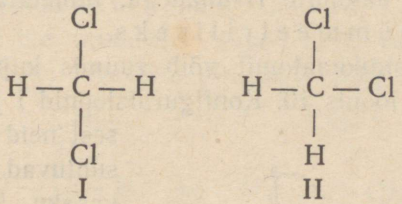
---

[1] *d* = lad. *dexter* = parem.

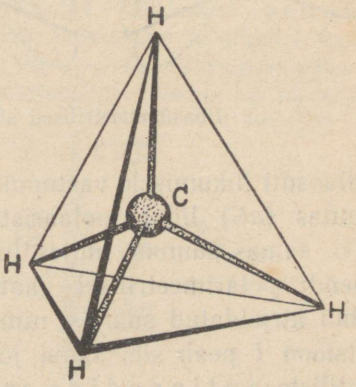
[2] *l* = lad. *laevus* = vasak, pahem.

Pasteuri hüpoteesi järgi on seesuguste ühendite optiline teguvõime tingitud aatomite ebasümmeetrilisest paigutusest molekulis. Le Bel ja van't Hoff arendasid Pasteuri hüpoteesi viljakaks teooriaks.

Metaani tasapinnalise graafilise valemi alusel (lk. 65) võib ennustada kahte dikloormetaani:




kuna tegelikult tuntakse ainult ühte dikloormetaani; seda vastuolu ei saa selgitada kavanditega tasapinnal, vaid peame oletama, et süsiniku neli sidet (valentsijoont) ei asu ühel tasapinnal. Van't Hoffi kujutluse järgi on süsinikuaatomi neli valentsijoont paigutatud nii, et nende otsad asuvad korrapärase nelitahuka ehk tetraeedri tippudes (nurkades), kuna süsinikuaatom ise asub selle kujutletava tetraeedri keskpunktis (joon. 9).



Joon. 9. Tetraeeder.

Metaani puhul asuksid tetraeedri tippudes vesinikuaatomid ning valemile $CH_2Cl_2$ vastaks ainult üks ruumiline kujund: mõlemad klooriaatomid asuksid tetraeedri ühel serval (ühel sirgel) ja kõik võimalikud kujundid ühtivad.

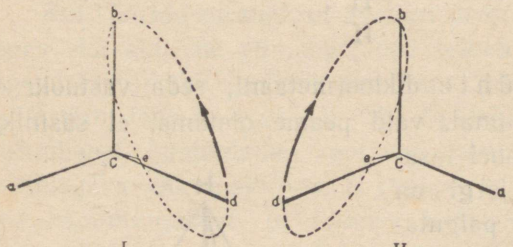
Kirjeldatud teooria järgi teostuks ühekordne side süsinikuaatomite vahel nelitahukate tippude liitumise teel (joon. 15), kahekordne side aga nelitahukate servade liitumisel ehk ühtesulamisel (joon. 13). Atsetüleenrea ühendite molekulid sisaldaksid nelitahukaid, mis on üksteisega liitunud tahkupidi.

„Tetraeedriteooria", mis kujutab ühendite valemeid ruumis, hõlbustas paljude reaktsioonide uurimist. Eriti tähtis on ta aga isomerisminähtuste selgitamiseks, näit. fumaar- ja maleiinhappe ja analoogiliste ühendite puhul. Samuti selguvad optiliselt tegevate ainete vahekorrad ainult ruumiliste kujundite kõrvutamisest.

Kui süsinikuaatomi neli valentsi on küllastatud nelja erineva aatomi või üheväärse radikaaliga, näiteks *Cabed* (joon. 10), muutub molekul asümmeetriliseks ehk ebasümmeetriliseks (Le Bel, van't Hoff). Säärasel nelitahukal puudub sümmeetria-tasand, mis lõikaks teda kaheks sarnaseks pooleks.

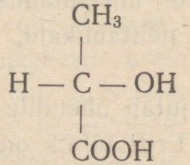
Süsinikuaatomit, mille neli valentstungi on seotud nelja erineva ühevalentse aatomiga või aatomite rühmadega, nimetatakse asümmeetriliseks ehk ebasümmeetriliseks.

Asümmeetrilist süsinikuaatomit võib ruumis kujutada kahe kavandi abil, nagu seda näitab joonis 10. Konfiguratsioonid I ja II ei ole identsed, sest neid ei saa ühitada: nad suhtuvad teineteisesse nagu vasaku käe kinnas parema käe kindasse või kui asi enda kujutisse peeglis. Oletame, et polaaristatud valguse kiir läbistab I molekuli sihis *aC* ja et aatomid, mis asuvad punktides *b*, *e*, *d*, sunnivad polarisatsioonipinda pöörduma noolega näidatud suunas, s. t. kellaosuti liikumisele vastupidises suunas. Teisel juhul (II) pööruks samas suunas (*aC*) liikuv polaaristatud valguse kiir otse vastupidises suunas, s. o. samas suunas, milles liigub tavaliselt kellaosuti. Esineb orgaanilise ühendi polarimeetrilisel vaatlemisel polarisatsioonipinna pöördumine II juhul kirjeldatud suunas, nimetatakse ainet paremale pööravaks. Konfiguratsioon I peab siis sama jõuga polarisatsioonipinda vasakule pöörama. Optiliste antipoodide (nii kutsutakse *d*- ja *l*-ühendeid) võrdsed hulgad moodustavad aga inaktiivse segu.



Joon. 10. Ebasümmeetrilised süsinikuaatomid.

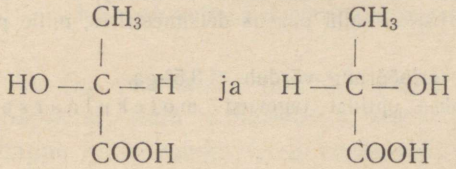
Piimhapete puhul osutub α-süsiniku aatom asümmeetriliseks; tema valentsijooned on seotud metüül-, hüdroksüül- ja karboksüülrühmadega ning vesinikuaatomiga:




Üksikute rühmade kauguste seisukohalt on optilised antipoodid täiesti sarnased, mis põhjustab suure sarnasuse nende isomeeride omadustes.

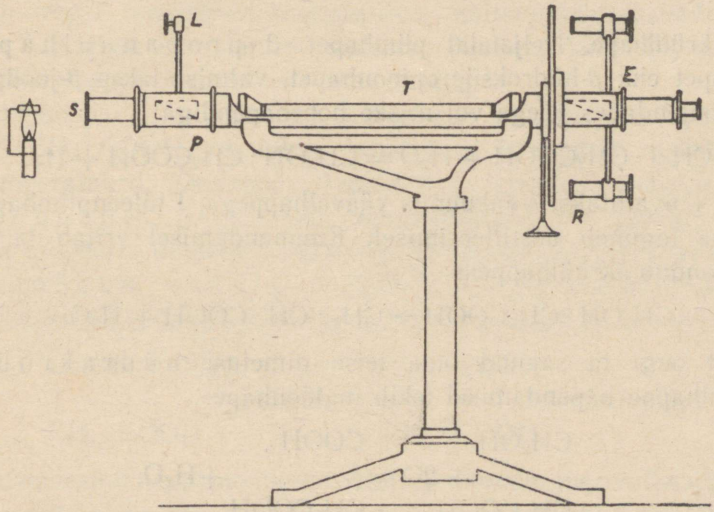
Igal juhul, kui molekulis leidub ebasümmeetriline C-aatom, võime oletada, et niisugune molekul mõjub polarisatsioonitasandile või võime teda optiliselt aktiivseteks antipoodideks deratsemiseerida. Orgaaniliste ühendite seas leidub aga ka selliseid, mis küll on optiliselt aktiivsed, kuid ei sisalda asümmeetrilist süsinikuaatomit, näiteks alleeni tüüpi ühendid, inosiit, mõned difenüülderivaadid jm. Seesuguste ühendite optilist aktiivsust põhjustab *molekuli ebasümmeetriline ehitus*.

Et ruumvalemeid ehk mudeleid[1] sageli raske on tasapinnal kujutada, tarvitatakse nende asemel tavaliselt projektsioonvalemeid, näiteks:




*l*-piimhape *d*-piimhape

**Pöördenurga mõõtmine.** Polarisatsioonipinna pöördenurka mõõdetakse *polarimeetri* abil (joon. 11). Ühevärviline valguskiir (milleks kasutatakse tavaliselt kollast naatriumileeki) juhitakse toru *S* kaudu islandi paosse (*nikol*) — *P*, mis valguse polaaristab. Nikolit võib pöörata nupu *L* abil. Künasse *T* asetatakse toru vedela või lahusta-




Joon. 11. Polarimeeter.

[1] Tetraedri mudeli võib hõlpsasti valmistada võrdkülgsest papp-kolmnurgast. Kolmnurga küljed jagatakse pooleks ja poolitustäppide vahele tõmmatakse noaga arm. Kui nurgad keskele kokku käänata, moodustub tetraeeder.

tud ainega. Analüsaatorit ja teleskoopi *E* võib pöörata kangikese *R* abil. Kui optiliselt tegeva ainega täidetud toru on polaaristatud valguse teele asetatud, muudab polarisatsioonipind oma asendi („pöördub"); pöördenurka märgitakse kreeka tähega $\alpha$. Katsed näitavad, et iga aine puhul oleneb $\alpha$ veel vedeliku kontsentratsioonist ja kihi paksusest. Et kihi paksusest ja kontsentratsioonist olenevaid juhulisi andmeid võrreldavaiks muuta, taandatakse nii kontsentratsioon kui ka kihi paksus tuntud mõõtühikuile. Biot esitas järgmise valemi eripöörangu arvutamiseks, — valguskiire *D* puhul:

$$[\alpha]_D = \frac{\alpha \times V}{l \times P},$$

kus $\alpha$ on polarimeetri abil saadud pöördenurk (kraadid), *P* — aine kaal grammides, *V* — aine ruumala ml-tes ja *l* — kihi paksus detsimeetrites, mille peab läbistama polaaristatud valguse kiir.

Aktiivsete piimhapete eripöörang võrdub $\pm 3{,}5^0$-ga.

Mõnikord väljendatakse optilist tegevust molekulaarse rotatsioonina (pööranguna):

$$[M]_D = \frac{[a]_D \times m}{100},$$

kus *m* on aine molekulikaal ja valem väljendab pöördumist, mida tekitab 10 cm (paksune) lahus, mis sisaldab ühe sentigramm-molekuli ühes $cm^3$-s.

Täpsete mõõtmiste puhul tuleb veel arvestada lahusti ehk solvendi loomust ja temperatuuri.

**Hüdrakrüülhape.** Neljandat piimhapet, 3-propanoolhapet, etüleenpiimhapet ehk $\beta$-hüdroksüpropioonhapet, valmistatakse $\beta$-joodpropioonhappest, soojendades veega või niiske hõbehapendiga:

$$CH_2J \cdot CH_2COOH + H_2O = CH_2OH \cdot CH_2COOH + HJ.$$

Hapet kuivatatakse vaakuumis väävelhappega. Etüleenpiimhape on siirupvedel ja laguneb destilleerimisel. Kuumendamisel eritab ta molekuli vett ja moondub akrüülhappeks:

$$CH_2OH \cdot CH_2COOH \rightarrow CH_2 : CH \cdot COOH + H_2O.$$

Sellest ongi ta saanud oma teise nimetuse hüdrakrüülhape. Hüdrakrüülhappe hapendamisel tekib maloonhape:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH_2COOH \end{array} + 2O = \begin{array}{l} COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{array} + H_2O$$

See reaktsioon tõestab, et hüdrakrüülhape sisaldab primaarse alkoholrühma.

Dihüdroksühapete esindajaist nimetame glütseriinhapet (lk. 133), mis sisaldab ebasümmeetrilise süsinikuaatomi ja esineb seetõttu ka kolmel kujul.

Küllastumata oksühappeist omab praktilist tähtsust ritsinoolhape, õlihappe hüdroksüderivaat,

$$CH_3(CH_2)_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH = CH(CH_2)_7 \cdot COOH.$$

Tema glütseriid moodustab peaosa kastoor- ehk riitsinusõlist (*Ricinus communis*). Kastoorõli kasutatakse tehnikas lennukite mootorite määrimiseks ja „alisariinõli" valmistamiseks, mida kasutatakse tekstiiltööstuses. Ritsinoolhape sulab 17° temperatuuril.

## Kahealuselised hüdroksühapped.

**Õunhapped.** Toore, valmimata puuvilja hapu maik oleneb kas viin-, sidrun- või õunhappeist; neid nimetatakse seetõttu veel taimehapeteks. Merivaikhappe hüdroksüderivaadi isoleeris esmakordselt Scheele (1785) hapudest õuntest ja nimetas teda õunhappeks. Pärast seda leiti sama hapet ka muude taimede viljast, lehtedest ja isegi juurtest. Näiteks esineb ta kirssides, maasikais, pihlakais ja rabarbris, tubaka- ja kanepilehtedes, köömne-, lina- ja pipraseemneis jne. Hõlpus on õunhapet valmistada tooreist pihlakamarjadest. Marjad pressitakse vee all ja hape lahustub vees; vesilahus kesendatakse kaltsiumhüdroksüüdiga („lubjapiimaga"). Lahuse aurustamisel sadestub õunhapu kaltsium, millest paraja hulga väävelhappe abil vabastatakse õunhape.

Õunhape, butanooldihape, *acidum malicum*, $COOH \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot COOH$, on tahke keha, kuid kristallub raskelt. Ta sulab 100° temperatuuril. Õunhappe kesendatud lahustest sadestab äädikhapu plii õunhapu plii, mis ammoniaagis ei lahustu. Hüdroksühappena reageerib õunhappe etüülester atsetüülõunhapu etüüli, $C_2H_5OOC \cdot CH(O \cdot C_2H_3O) \cdot CH_2COOC_2H_5$. Kui õunhapet soojendada joodvesinikhappega, taandub ta merivaikhappeks:

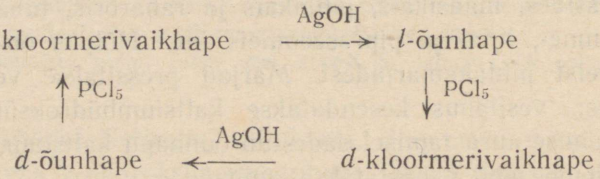
$$\begin{matrix} CHOH \cdot COOH \\ | \\ CH_2 \cdot COOH \end{matrix} + 2HJ = \begin{matrix} CH_2 \cdot COOH \\ | \\ CH_2 \cdot COOH \end{matrix} + H_2O + J_2$$

Broomvesinikhape moondab õunhappe broom-merivaikhappeks, millest hõbehapendi ja vee toimel võib uuesti õunhapet valmistada. Õunhape moodustab kaks amiidi, nagu oblikhapegi, kaksis-amiidi ehk malamiidi, $C_2H_3(OH) \cdot (CONH_2)_2$, ja malamiidhappe, $C_2H_3(OH)(CONH_2) \cdot COOH$; mõlemad osutuvad kristalseiks kehadeks. Kui õunhapet koondatud väävelhappega kuumendada, tekib kumaliinhape (vt. heterotsüklilised ühendid), kui teda aga hapendada vesinikülihapendiga ja $FeSO_4$-ga,

moondub ta ebapüsivaks oblikäädikhappeks, $COOH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH$, mesoksaalhappe kõrgemaks homoloogiks.

Taimedest eraldatud õunhape on optiliselt tegev, lahjades lahustes vasakule pöörav: $[\alpha]_D = -3{,}3^0$; tema antipood, *d*-õunhape, moodustub viinhappe osalisel taandamisel. Õunhappelahuste optiline aktiivsus on ebahärilik: koondatud lahused pööravad polarisatsioonipinna paremale; lahuste lahjendamisel kahaneb pöördenurk kuni nullini ja edaspidisel lahjendamisel muutub lahus vasakule pööravaks. Seda nähtust on raske seletada senini tuntud teooriatè abil.

Omapärast optilise märgi muutumist märkas P. Walden ka õunhappe moondamisel kloormerivaikhappeks: kui niiske hõbehapendiga toimida *l*-kloormerivaikhappesse, tekib *l*-õunhape, aga fosforpentakloriidi toimel moondub *l*-õunhape *d*-kloormerivaikhappeks, mitte aga *l*-isomeeriks, nagu võiks ennustada analoogia põhjal. Korrates samu operatsioone *d*-kloormerivaikhappega saadakse esmalt *d*-õunhape ja siis *l*-kloormerivaikhape; seda moondumist selgitab järgmine kavand:




Kirjeldatud optilise märgi muutumist nimetatakse optiliseks ringprotsessiks ehk Waldeni inversiooniks.

**Viinhapped.** Kahealuselistest hüdroksühapetest on huvitavamaid viinhape. Harilik (ehk *d*-) viinhape esineb paljude taimede viljades nii vaba happena kui ka kaaliumi- ja kaltsiumisooladena. Tehniliselt saadakse teda viinakivist, mis osutub hapuks viinhapuks kaaliumiks, $C_4H_4O_6 \cdot KH$. Viinakivi leidub viinamarjades; ta lahustub raskesti vees; lahustuvus kahaneb veelgi, kui lahusele alkoholi lisada. Seetõttu sadestub ta viinamarjamahla käärimisel ühes tanniini, värv- ja valkainetega, moodustades pruunikaid kristalle käärimisanuma põhjal ja seintel. Keetes puhastamata viinakivi vesilahust kondisõega kõrvaldatakse lisandid ja peale kurnamist koondatakse selge vesilahus aurumise teel. Puhastatud viinakivi (*cremor tartari*, argool) tarvitatakse küpsetamispulbri valmistamiseks ja muudeks otstarveteks.

Hariliku ehk *d*-viinhappe (*acidum tartaricum*), butaandiooldihappe, $C_4H_6O_6$, isoleeris Scheele 1769. a. viinakivist. Ta kristallub läbipaistvate monokliinprismadena, sulab $170^0$ temperatuuril ja

lahustub kergesti vees. Kui kristalle ettevaatlikult soojendada, elektriseeruvad nad: prismade vastandnurgad omandavad vastandpolaarsuse. Sulamistäpist kõrgemas kuumuses eraldub happest esmalt vesi, temperatuuri tõusuga muutuvad happe kristallid pruuniks ja tundub kõrbenud suhkru lõhna, kuna ta kõrgemas kuumuses täiesti sõestub. Viinhappe reaktsioonid ja sünteesid näitavad, et see hape osutub dihüdroksümerivaikhappeks; kui teda joodvesinikhappega taandada, moondub ta esmalt õun- ja siis merivaikhappeks:

$$\begin{array}{l} CHOH \cdot COOH \\ | \\ CHOH \cdot COOH \end{array} \xrightarrow{H} \begin{array}{l} CHOH \cdot COOH \\ | \\ CH_2 \cdot COOH \end{array} \xrightarrow{H} \begin{array}{l} CH_2 \cdot COOH \\ | \\ CH_2 \cdot COOH \end{array}$$

Kahealuselise happena moodustab viinhape kaks rida soolasid. Kui teda soojendada etüülalkoholiga, millele on pisut soolhapet juurde lisatud, tekib dietüültartraat. See ester reageerub energiliselt äädikhappe anhüdriidiga, moodustades diatsetüülderivaadi, mis tõestab kahe alkoholse hüdroksüüli olemasolu. Harilik viinhape on paremale pöörav. Inaktiivset viinhapet võib valmistada dibroom-merivaikhappest:

$$\begin{array}{l} CHBr \cdot COOH \\ | \\ CHBr \cdot COOH \end{array} + 2AgOH = \begin{array}{l} CHOH \cdot COOH \\ | \\ CHOH \cdot COOH \end{array} + 2AgBr.$$

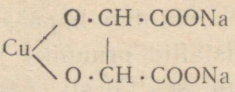
Viinhapet ja tema soolasid tarvitatakse arstirohuna, värvimistööstuses jne. Viinhappe sooladest on peale viinakivi tegelikus elus tarvitusel veel naatrium-kaaliumtartraat ehk Rochelle'i sool ja kaalium-antimonüültartraat ehk „okseviinakivi".

Rochelle'i sool, mida nimetatakse ka Seignette'i soolaks, $C_4H_4O_6KNa \cdot 4H_2O$, kristallub hästi; teda tarvitatakse Fehlingi lahuse valmistamiseks ja ravimina.

Kaaliumantimonüültartraati („okseviinakivi", *tartarus emeticus*), $C_4H_4O_6K(SbO) + {}^1/_2H_2O$, tarvitati oksendama paneva vahendina juba keskajal (Glauber, 1648); ta tekib viinakivi vesilahuse ja antimoni hapendi keetmisel; ta on mürgine; tarvitatakse värvimistöökodades peitsina.

Negatiivsete rühmade naabruse tõttu on viinhappe alkoholsed hüdroksüüdid nõrga happelise loomuga. Seetõttu reageerib ka viinhapu kaalium või naatrium vaskhüdroksüüdiga, moodustades vaseühendi, mille vesilahusest naatriumhüdroksüüd vaskhüdroksüüdi enam ei sadesta. Selle vasesoola kristallid sisaldavad kaks molekuli kristallisatsioonivett. Kui seda viinhappesoola elektrolüüsida, rändab naatrium katoodile, vask aga anoodile. Elektrolüüsi tagajärjel kaob katoodi ümbruses lahuse sinine värvus ja ühes sellega kaob

sealt ka vask; järelikult sisaldab negatiivne ioon vaske ja viinhapu kollase vasesoola koostist võib väljendada järgmise valemiga:



Seignette'i soola leelisesele lahusele vasksulfaati lisades saadakse Fehlingi lahus. See lahus on õige nõrk hapendaja ja teda tarvitatakse reaktiivina suhkrute määramisel.

Kui harilikku viinhapet keeta veega või soolhappega, moondub ta osaliselt mittetegevaks happeks; moondumine on aga täielik, kui happe vesilahust keeta suletud torus 175° temperatuuril (vrd. lk. 158). *d*-viinhappe moondumisel saadud mittetegevat viinhapet leidub ka looduses. Esmakordselt isoleeris teda Kestner (1822) lahustest, mis järele jäävad viinakivi kristallimisel. Hiljem (1830) näitas Berzelius, et sel happel on sama koostis kui *d*-viinhappel. Et see hape ka viinamarjades esineb, nimetati teda viinamarja-, kobara- ehk ratseemiliseks happeks (*acidum racemicum*).

Viinamarja- ehk *dl*- (ratseemiline) hape, $(C_4H_6O_6 + C_4H_6H_6) + 2H_2O$, erineb tunduvalt harilikust viinhappest: ta kristallid on trikliinsed, sisaldavad ühe molekuli vett; veevabad kristallid sulavad 206° temperatuuril. Viinamarjahape lahustub vees vähem kui viinhape; kipsivesi sadestab teda; tema soolasid nimetatakse ratsemaatideks.

Ratseemiline hape omab tähtsat kohta keemia ajaloos: ta oli esimene inaktiivne ühend, mida õnnestus lõhmata või lõhustada kaheks optiliselt tegevaks ühendiks. Pasteuri põhjalikud uurimised avastasid uue tõsiasja, nimelt, et ratseemiline hape tekib kahe tegeva, s. o. *d*- ja *l*-viinhappe liitumisel. Aastal 1848 märkas Pasteur, et naatrium-ammoonium-ratsemaadi lahusest sadestuvad aeglasel kristallumisel kahte liiki kristallid. Välimuselt suhtuvad need kristallid üksteisesse nagu asi oma peegelkujutisse (joon. 12).

Pasteur noppis välja ühte liiki kristallid, järele jättes ainult teist liiki kristallid, ja lahustas mõlemad osad vees. Polarimeetrilisel vaatlusel osutus üks lahus paremale, teine vasakule pööravaks. Sooladest isoleeris Pasteur vabad happed; üks neist, paremale pöörav, oli identne hariliku viinhappega, kuna teine osutus uueks, vasak-viinhappeks. Kui *d*- ja *l*-viinhapet lahustada võrdsetes osades ja uuesti kristallida, moodustub jälle ratseemiline, viinamarjahape.

Uuemad vaatlused (Võrubov, van't Hoff) näitasid, et ülalnimetatud ratsemaadi kristallide lõhustumine oleneb temperatuurist. Kui kristallumine toimub leiges või soojas lahuses — üle 28°, sadestub ainult üks

liik kristalle, mis erinevad *d*- ja *l*-viinhappe vastavate soolade kristallidest ja mille lahus on inaktiivne; toimub aga kristallumine allpool seda „muundumistemperatuuri", saadakse optiliselt tegevate hapete soolade segu.

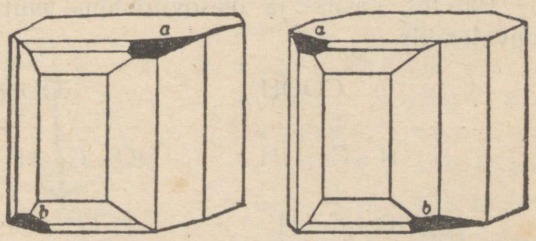
Ülaltoodud faktide põhjal näib olevat tõenäoline, et viinamarjahape pole parem- ja vasak-isomeeride lihtne segu, vaid on arvatavasti nimetatud antipoodide molekulaarne ühend.

Pasteur näitas, et ka teiste meetodite abil võib ratseemilist ühendit optilisteks isomeerideks lõhustada. Tema katsetest selgus, et aktiivsete viinhapete soolad, mis tekivad nende hapete kesendamisel optiliselt tegevate alustega, nagu tsinhoniin, strühniin ja teised alkaloidid, ei lahustu ühevõrra vees, vaid üks sool on vähem lahustuv. Seda leiutist kasutas Pasteur viinamarjahappe lõhustamiseks. Ta küllastas happe lahuse tsinhoniiniga, kusjuures tekkis tsinhoniinlevotartraadi ja tsinhoniindekstrotartraadi segu. Lahuse järgulisel kristallimisel sadestub esimesena raskesti lahustuv vasakhappe sool, kuna parem-viinhapu tsinhoniin jääb lahusesse.

Kolmas meetod, mida Pasteur samaks otstarbeks kasutas, oleneb hallitusseenekeste ja bakterite võimest aineid sarnastada. Kui hallitusseenekest, *Penicillium glaucum*, kultiveerida viinamarjahappe lahjas lahuses, muutub lahus optiliselt tegevaks: seeneke hävitab *d*-viinhappe, kuna *l*-viinhape jääb lahusesse.

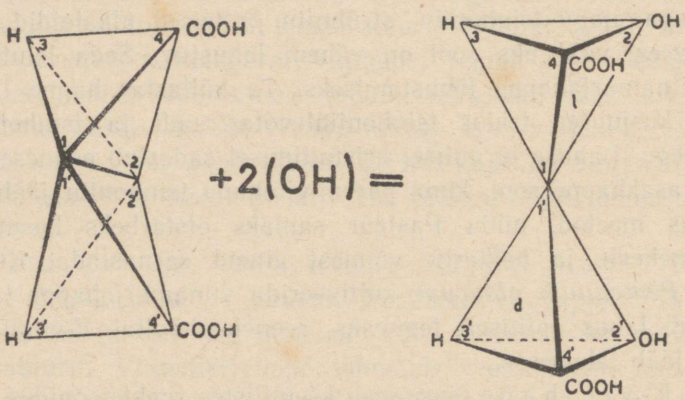
V a s a k - v i i n h a p e sarnaneb keemilistes reaktsioonides ja füüsikalistelt omadustelt hariliku viinhappega, ainult polarisatsioonipinna pöörab ta vasakule ja tema soola kristallide hemieedrilised pinnad (joon. 12, *a*, *b*) asetsevad teisiti.

**Viinhapete stereoisomerism.** Viinamarja-, *d*- ja *l*-viinhappe isomerism on analoogiline piimhapete isomerismile. Viinhapped sisaldavad aga kahte ebasümmeetrilist süsinikuaatomit ning kumbki neist mõjustab molekuli optilist tegevust; seetõttu on ka dihüdroksü-merivaikhapete isomerism keerulisem kui piimhapete puhul. Kui happe molekul sisaldab kahte ebasümmeetrilist aatomite rühma, mis pööravad polarisatsioonipinna paremale, siis on ka hape paremale pöörav; pööravad nad selle aga vasakule, siis on hape vasakhape. Nende kahe modifikatsiooni molekulaarne ühend osu-




Joon. 12. Naatrium-ammoonium-ratsemaadi kristallid: *a*, *b* — hemieedrilised pinnad.

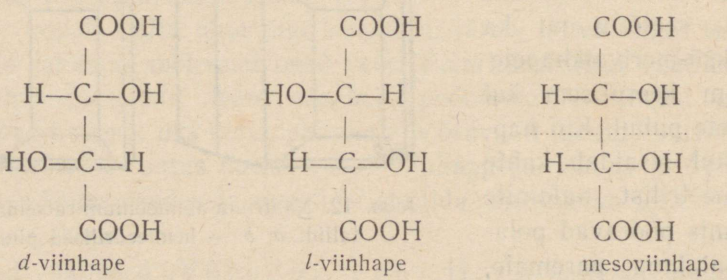
tub inaktiivseks happeks. Kahe ebasümmeetrilise C-aatomi puhul on võimalik veel neljas kombinatsioon: üks ebasümmeetriline rühm molekulis võib olla vasakule pöörav, teine aga paremale pöörav. Sel juhul kustutab üks molekuli pool teise poole toime, mille tagajärjel osutub kirjeldatud ühend mittetegevaks. Tegelikult tuntakse nelja viinhapet; neist on kaks optilised antipoodid, kaks aga inaktiivsed. Teine inaktiivne viinhape, mida nimetatakse meso- ehk antiviinhappeks, erineb tunduvalt viinamarjahappest. Mesoviinhape kristallub ühe veemolekuliga; kristallid sulavad 140° temperatuuril. Teda ei saa kaheks optiliseks anti-




Joon. 13. Maleiinhappe moondumine mesoviinhappeks.

poodiks lõhustada; ta lahustub vees kergemini kui viinamarjahape. Mesoviinhapet võib valmistada keetes naatriumtartraati naatriumhüdroksüüdiga või dibroom-merivaikhappest hõbehapendi ja vee toimel; viimasel juhul tekib ühes mesoviinhappega ka ratseemiline hape.

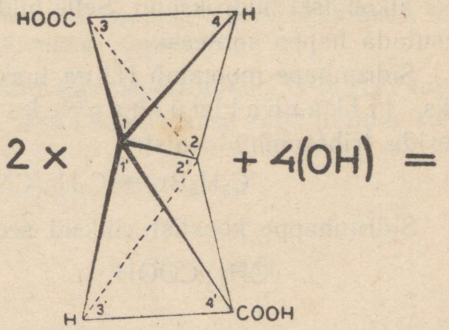
Parem-, vasak- ja mesoviinhappe ehitust aitavad selgitada projektsioonvalemid:




Mesoviinhappe molekulis on liitunud kaks ebasümmeetrilist aatomite rühma nii, et üks molekuli pool osutub teise poole peegelkujutiseks; ta on

inaktiivne sisekompensatsiooni tagajärjel või, nagu Pasteur ütles, „loomult inaktiivne" (*inactif par nature*).

Kahe inaktiivse viinhappe suhet selgitab veel maleiin- ja fumaarhappe hapendamine lahja kaaliumpermanganaadi-lahusega. Etüleeni derivaatidena hapenduvad maleiin- ja fumaarhape dihüdroksü-merivaikhappeiks; hapendumisel moondub maleiinhape mesoviinhappeks (joon. 13), kuna fumaarhappest tekib viinamarjahape (joon. 14 ja 15).

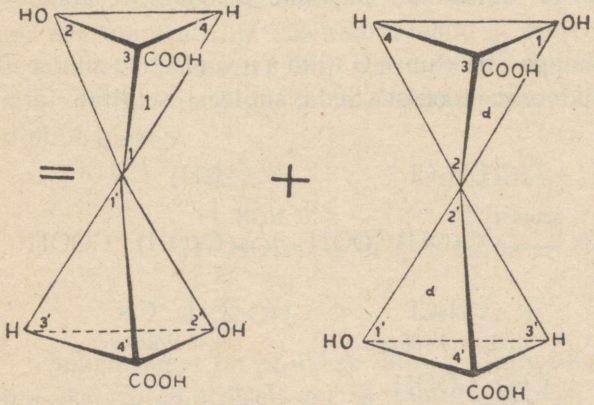


Joon. 14. Fumaarhappe struktuurvalem.

Jungfleischi (1873) uurimised on näidanud, et teatud tingimustes, soojuse mõjul võib mesoviinhapet siiski moondada viinamarjahappeks.

**Mitmealuselistest hapetest** on tähtsamad sidrun-, suhkur- ja limahape.

Sidrunhape (*ac. citricum*), $C_6H_8O_7$, leidub samuti laialdaselt puuviljades nagu õun- ja viinhapegi. Vaba happena esineb ta sidrunites, sinikates, karusmarjades jm. Hõlpsasti võib saada sidrunhapet valmimata sidrunitest, millede mahl sisaldab umbes kuus protsenti vaba hapet: sidrunhappe isoleerimiseks kesendatakse sidrunimahl harilikul temperatuuril süsihapu kaltsiumiga ja kurnatakse. Sidrunhapu kaltsium lahustub kuumas vees vähem kui külmas vees, mille tõttu nimetatud sool sabestubki kaltsiumtsitraadi-lahuse keetmisel. Vaba sidrunhapet saadakse tema kaltsiumsoolast harilikul viisil (vt. lk. 163). Tööstuses valmistatakse sidrunhapet käärimise teel viinamarjasuhkrust sidruniseenekese (*Citromycetes pfefferianus*) abil.



Joon. 15. Parem- ja vasak-viinhapete molekulaarne ühend ehk ratseemiline hape.

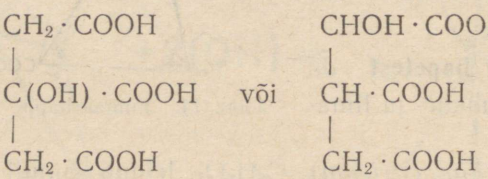
Sidrunhape kristallub ühe veemolekuliga (rombilised prismad). Veevaba hape sulab 153° soojuses.

Sidrunhape on kolmealuseline hüdroksühape ja moodustab kolm kaaliumisoola: mono-, di- ja trikaaliumtsitraadi; happe molekulikaalu määratakse tema trietüülestri abil, mis keeb 294° temperatuuril. Sidrunhapu trietüülester reageerib äädikhappe anhüdriidiga, mis näitab, et estris leidub veel alkoholset hüdroksüüli. Selle hüdroksürühma asendi määramiseks tuleb kasutada happe sünteesi.

Sidrunhape moondub HJ-ga taandamise tagajärjel glütserooli derivaadiks, trikarballüülhappeks — $C_3H_5 \cdot (COOH)_3$, mida võib sünteesida tribroomhüdriinist:

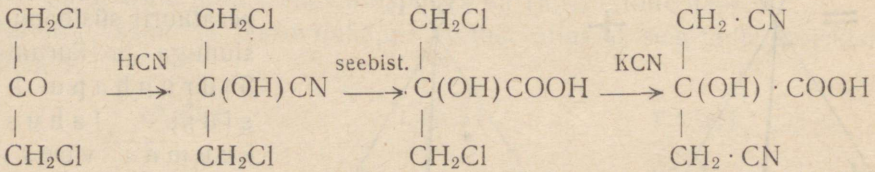
$$C_3H_5Br_3 \rightarrow C_3H_5(CN)_3 \rightarrow C_3H_5(COOH)_3.$$

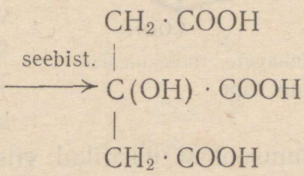
Sidrunhappe koostist võiksid seetõttu väljendada kaks valemit:



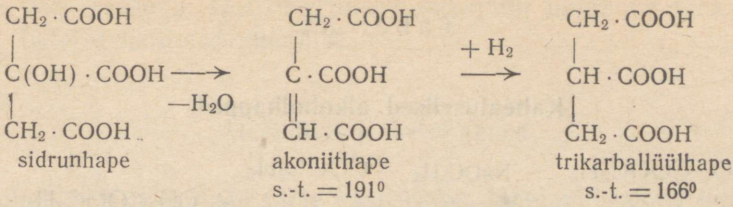

Sidrunhappe reaktsioonide põhjal loobuti teisest valemist, sest: (1) destilleerimisel mangan-ülihapendiga ja väävelhappega laostub hape atsetooniks ja süsihappegaasiks, (2) hapendajad laostavad sidrunhappe oblik- ja äädikhappeks; see tõestab, et sidrunhape sisaldab tertsiaarset alkoholrühma.

Lõplikult tõestab sidrunhappe struktuuri Grimaux (1881), sünteesides hapet sümmeetrilisest diklooratsetoonist. Seda sünteesi selgitab järgmine kavand:



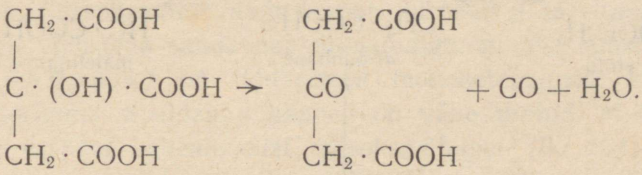




175° kuumuses eraldub sidrunhappest üks molekul vett ja tekib küllastumata akoniithape, $C_3H_3(COOH)_3$, mille taandab vesinik *in statu nascendi* trikarballüülhappeks:



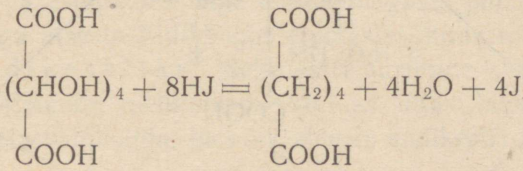

Akoniithape esindab kolmealuselisi küllastumatuid happeid; teda leidub paljudes taimedes, muude hulgas ka sinises käokingas (*Aconitum Napellus*).

Koondatud väävelhappe toimel sidrunhappesse erituvad CO ja $H_2O$ ning tekib atsetoondikarboonhape, mida kasutatakse väga paljude sünteeside puhul:




Sidrunhapet tarvitatakse limonaadi valmistamisel ja puuvillriide trükkimisel. Sidrunhapu magneesium, $(C_6H_5O_7)_2Mg_3 \cdot 14H_2O$, leiab rakendamist ravimina. Keskse ammooniumtsitraadi lahust kasutatakse fosforväetusainete — fosfaatide — analüüsimisel.

Suhkur- ja limahapped, $COOH \cdot (CHOH)_4COOH$, kuuluvad kahealuseliste tetrahüdroksühapete hulka. Nende hapete molekul sisaldab neli ebasümmeetrilist süsinikuaatomit ja teoreetiliselt on sel juhul võimalik kuusteist isomeeri [1]. Kui viinamarja-, pilliroo- ja piimasuhkruid hapendada salpeeterhappega, tekib *d*-suhkurhape. HJ-hape taandab suhkurhappe adipiinhappeks:



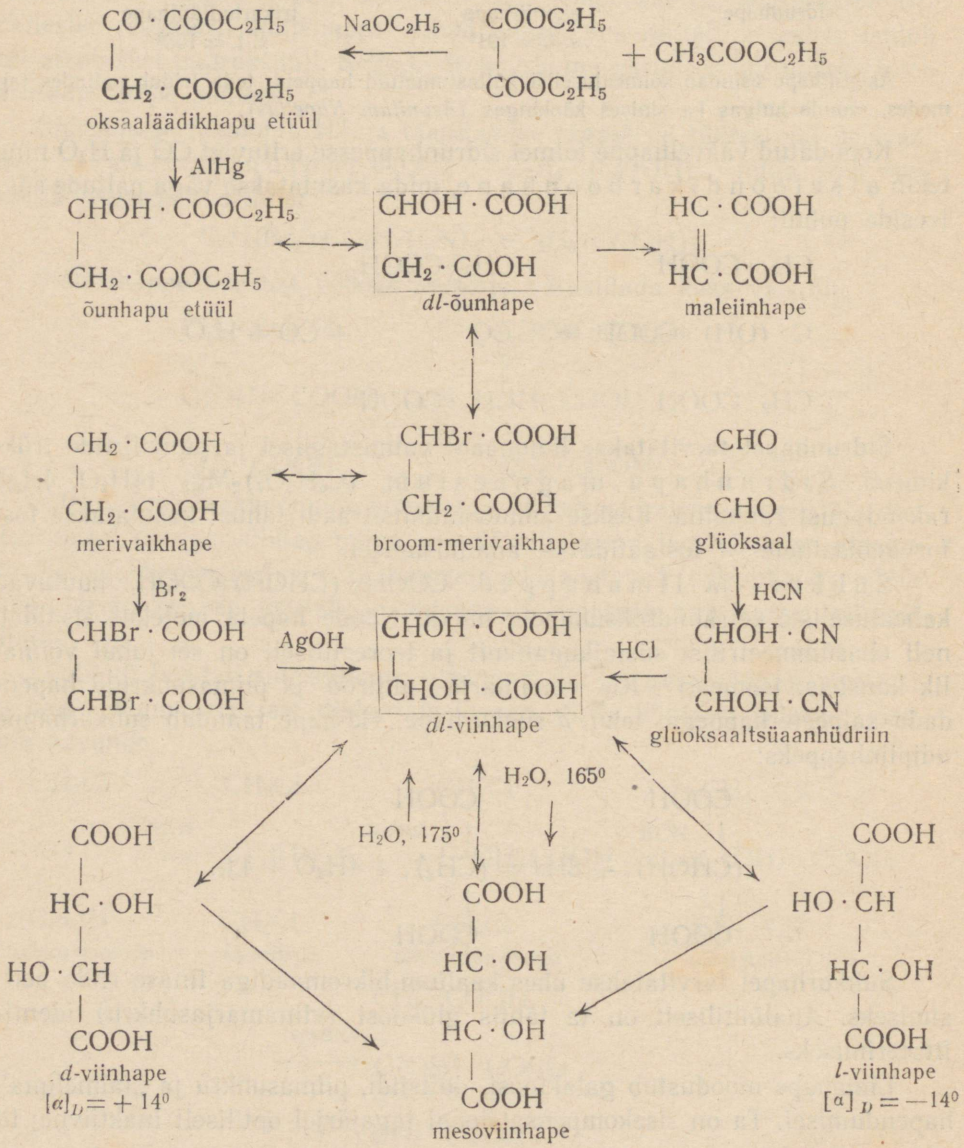

Suhkurhapet tarvitatakse ühes kaalium-bikromaadiga linase riide peitsimiseks. Analüütiliselt on ta tähtis glükoosi (viinamarjasuhkru) identifitseerimiseks.

Limahape moodustub galaktoosi, dultsiidi, piimasuhkru ja „taimelima" hapendumisel. Ta on sisekompensatsiooni tagajärjel optiliselt inaktiivne; ta

[1] Kui ebasümmeetriliste süsinikuaatomite arv molekulis on $n$, võrdub isomeeride arv $2^n$-ga.

# Tabel XX.

## Kahealuselised alkoholhapped.



lahustub vees raskesti. Destilleerimisel moondub limahape furaanderivaadiks (vt. heterotsüklilised ühendid).

### Aldehüüd- ja ketohapped.

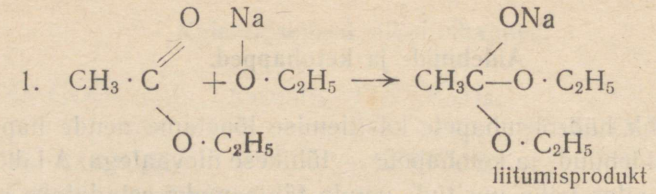
Alkohol- ehk hüdroksühapete käsitlemise lõpetame nende hapendumisproduktide — aldehüüd- ja ketohapete — lühikese ülevaatega. Aldehüüdhappeid on alles vähe uuritud; nende tähtsamaks esindajaks on glüoksüülhape, mille saamisviise ja omadusi me juba eespool tundma õppisime (lk. 129). Füsioloogiliselt tähtis on veel glukuroonhape, COOH—(CHOH)$_4$—CHO, mis laktooni kujul moodustab värvuseta kristalle. Ta esineb kuses eripreparaatide, nagu kampri, kloraali jt. tarvitamise tagajärjel. Sünteetiliselt võib teda saada naatriumamalgaami abil suhkurhappest.

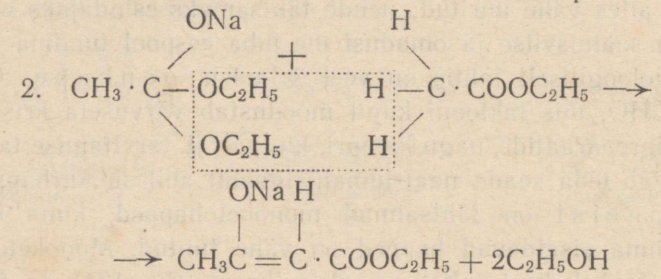
Ketohappeist on tähtsaimad monoketohapped, kuna kahte ja enamat ketorühma sisaldavad happed on vähe tuntud. Monoketohappeist käsitlesime eespool kahealuselist mesoksaalhapet (lk. 134) ja ühealuselistest püro-viinamarjahapet (lk. 157). Karbonüüli asendit ketohapetes tähistatakse ka kreeka tähtedega $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ jne., nagu on kirjeldatud halogeenrasvhapete puhul (lk. 149). Püro-viinamarjahape esindab $\alpha$-ketohappeid. Reaktsioonides sarnanevad ketohapped mõnel juhul diketoonidega, sest karboksüülis leiduv karbonüülrühm võib funktsioneerida ketorühmana.

$\beta$-ketohappeist on põhjalikult uuritud atseeto-äädikhapet, $CH_3CO \cdot CH_2COOH$, mida võib vaadelda kui äädikhapet, milles metüülrühma vesinikuaatom on asendatud atsetüül- (ehk lühendatult atseeto-) rühmaga. Vaba hape on püsiv ainult lahustes: vesilahuse soojendamisel laguneb atseeto-äädikhape atsetooniks ja süsihappegaasiks. Naatriumi- ja kaltsiumisooladena esineb see hape teatud haiguste puhul ka kuses. Erilist tähtsust omab aga atseeto-äädikhappe etüülester, mida nimetatakse lühidalt „atseeto-äädikestriks". Selle estri uurimine avastas uusi tõsiasju keemiliste reaktsioonide mehhanismi alal ja aitas laiendada struktuurse orgaanilise keemia valdkonda; ka võib atseeto-äädikestri abil paljusid ühendeid sünteesida.

Atseeto-äädikestrit valmistatakse metallilise naatriumi toimel etüülatsetaadisse. Reaktsiooni toimumiseks on tarvilik, et äädikhapu etüül sisaldaks veidi vaba etüülalkoholi, sest, nagu näitab reaktsiooni üksikasjaline jälgimine, reageerib naatrium esmalt alkoholiga, moodustades naatriumetülaadi, mis liitub etüülatsetaadiga. See liitumisprodukt kondenseerub teise etüülatsetaadi-molekuliga; kondensatsiooni tagajärjel tekib tahke atseeto-äädikestri naatriumderivaat ning eralduvad kaks alkoholi molekuli. Uuesti

toimib naatrium vabasse alkoholisse, moondades selle naatriumetülaadiks, mis omakorda kondenseerub uue hulga äädikhapu etüüliga:

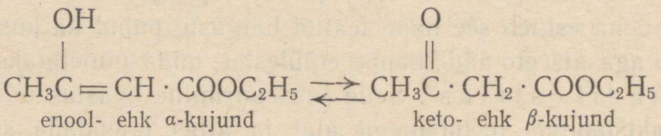



Äädikhappe toimel vabastatakse ester tema naatriumderivaadist:

$$CH_3 \cdot C(ONa) : CH \cdot COOC_2H_5 + CH_3COOH =$$
$$= CH_3C(OH) : CH \cdot COOC_2H_5 + CH_3COONa.$$

Atseeto-äädikestri tekkimisloost võiks järeldada, et ta on küllastumata hüdroksühappe (hüdroksükrootonhappe) ester, mida tõendavad ka mõned reaktsioonid. Paljude reaktiividega aga reageerib atseeto-äädikester ketoühendina. Estri omaduste sügavama uurimise järel jõuti otsusele, et atseeto-äädikester võib eksisteerida kahel kujul, kusjuures üks kujund iseendast võib moonduda teiseks modifikatsiooniks ning et vaba ester on nende kahe modifikatsiooni t a s a k a a l u s e g u:




Hüdroksüüli sisaldavat estrit nimetatakse e n o o l - kujundiks, karbonüüli sisaldavat aga k e t o - kujundiks. Nende kahe kujundi relatiivsed hulgad olenevad lahustitest, temperatuurist jne. Toatemperatuuril sisaldab puhas „tasakaaluester" 7% enool- ja 93% ketoestrit; ta keeb 180° temperatuuril. Atseeto-äädikestri ketokuju külmub —78° temperatuuril nõeljaiks kristallideks, mis sulavad juba —39° temperatuuril. Enoolkujund jääb ka madalal temperatuuril (—78°) õlikaks vedelikuks ning moondub aeglaselt ketokujundiks, kuni tasakaal on uuesti saavutatud. Enoolester lahustub hästi eetris ja alkoholis, raskemini vees; raudkloriid ($FeCl_3$) värvib selle estri

vesilahuse lillakaspunaseks. Et enoolester on küllastumata ühend, võib tema hulka tasakaalusegus kindlaks teha broomiga tiitrides.

**Tautomerism.** Atseeto-äädikestri keto- ja enoolkujundite isomerism erineb tavalisest isomerismi mõistest; nagu eespool (lk. 44) nägime, on isomeerid harilikkudes tingimustes püsivad ühendid, atseeto-äädikestri isomeersed kujundid moonduvad aga spontaanselt teineteiseks. Seesugust „dünaamilist" isomerismi nimetatakse tautomerismiks (van Laar, 1885), isomeere aga tautomeerideks, kuna tautomeeride moondumisprotsess on tuntud tautomerisatsiooni või desmotroopia[1] nime all.

Peale atseeto-äädikestri on terve rida muid ühendeid, mis esinevad tautomeeridena, eriti juhul, kui ühend sisaldab iseloomulikku enoolrühma: $-C(OH) = CH$.

**Atseeto-äädikestri kasutamine sünteesides.** Atseeto-äädikestri abil võib sünteesida paljusid ketoone ja happeid. Atseeto-äädikestri metüleenrühma — $CH_2$ — vesinikuaatomid, mis asuvad kahe karbonüüli vahel, on „liikuvad", asendatavad naatriumiga, nagu maloonhappe metüleeni vesinikuaatomid, ja seetõttu avaneb võimalus valmistada väga palju estri derivaate. Estri ja tema derivaatide hüdrolüüsimisproduktid on aga ebapüsivad ja lõhustuvad, vastavalt seebistaja-reaktiivi omadustele, kas ketoonideks või hapeteks.

Kui seebistada atseeto-äädikestrit kuumalt happe või aluse nõrga vesilahusega, hüdrolüüsub ester atseeto-äädikhappeks ja alkoholiks:

$$CH_3CO \cdot CH_2COOC_2H_5 + HOH \rightarrow CH_3CO \cdot CH_2COOH + C_2H_5OH.$$

Atseeto-äädikhape pole aga kuumas lahuses püsiv (vt. lk. 173), vaid laostub atsetooniks ja süsihappegaasiks:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \vdots COOH = CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + CO_2.$$

Kui atseeto-äädikestrit kuumalt hüdrolüüsida koondatud leeliselahusega või alkoholse kaaliumhüdroksüüdiga, moodustub vaheproduktina atseeto-äädikestri naatriumsool, mis hüdrolüüsub arvatavasti ka hüdroksükrootonhappe soolaks ja alkoholiks:

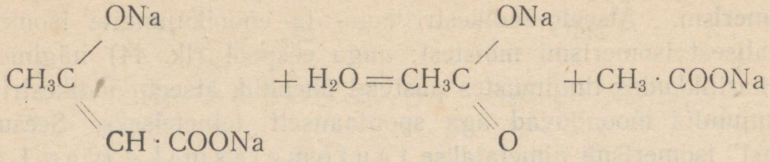
$$CH_3C(ONa) : CH \cdot COOC_2H_5 + NaOH \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3C(ONa) : CH \cdot COONa + C_2H_5OH.$$

Tugeva leelise mõjul liitub soolaga kaksiksideme kohal üks molekul

[1] *Ταὐτό* — sama, samuti; *δέσμη* — side; *τρόπος* — pööre või suund. Tautomerism on laialdasem mõiste kui desmotroopia. Desmotroop-isomeerideks nimetatakse niisuguseid struktuur-isomeere, mis üksteisest erinevad ainult ühe vesinikuaatomi asendi suhtes molekulis, nagu keto- ja enoolkujundid.

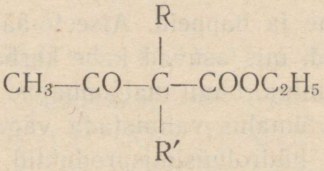
Tautomerismi esinemisele sinihappe ja tema soolade puhul: $H—C \equiv N \rightleftarrows H—N = C$ juhtis esmakordselt tähelepanu Butlerov 1876. a.

vett, kusjuures soolamolekul lõhustub kaheks lihtsamaks — äädikhapu naatriumi molekuliks:

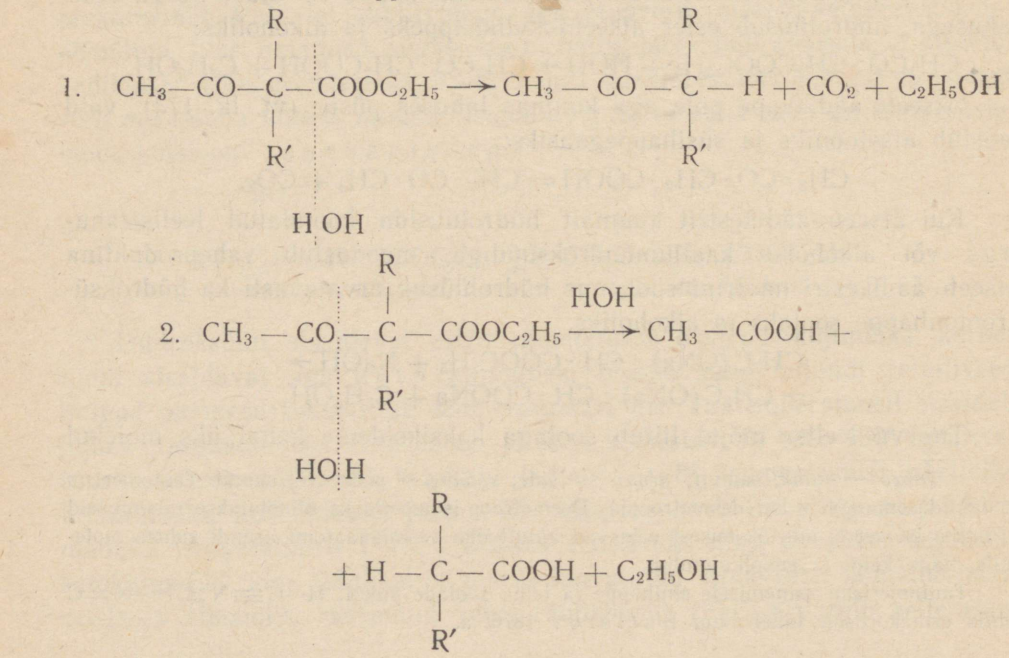


Samade reaktiivide toimel hüdrolüüsuvad analoogiliselt ka atseeto-äädikestri derivaadid. Ketoonide tekkimise reaktsiooni nimetatakse ketoonseks hüdrolüüsiks, hapete tekkimist — happeliseks hüdrolüüsiks.

Alküülhaliidide kaudu viiakse alküülradikaalid atseeto-äädikestri naatriumderivaadisse, tekib esmalt üksisasendatud derivaat ning lõplikult saadakse kaksisasendatud atseeto-äädikester:



Vastavalt ketoonsele (1) või happelisele (2) hüdrolüüsile võib antud ester lõhustuda (üksis- või) kaksisasendatud ketooniks või (üksis- või) kaksisasendatud äädikhappeks:



Nagu ülaltoodud üldjuhtudest selgub, võib atseeto-äädikestri abil hõlpsasti sünteesida ketoone üldvalemiga $CH_3COCH_2R$ ja $CH_3COCHRR'$ ning asendatud äädikhappeid, mis vastavad üldvalemile $RCH_2 \cdot COOH$ ja $RR'CH \cdot COOH$, kus R ja R′ tähendavad süsivesinik-radikaale. Atseeto-äädikestri kaudu on ka mõned ringühendid sünteesitud, näiteks antipüriin, *s*-ksülenool jt.

Metüülatseeto-äädikestrit võib kasutada kõige lihtsama diketooni — diatsetüüli, $CH_3CO \cdot COCH_3$ valmistamiseks: ettevaatlikult seebistatakse ester, tekkinud happesse toimitakse salpeetrishappega; reaktsiooni tulemuseks on isonitroosoketoon, mis annab happelise hüdrolüüsi tagajärjel diatsetüüli ja hüdroksüülamiini:

$$CH_3 \cdot CO \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} \cdot COOH \xrightarrow{HONO} CH_3 \cdot CO \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} = NOH + CO_2 + H_2O \rightarrow$$

metüülatseet-äädikhape

$$\rightarrow CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$$

Diatsetüül, butaandioon, keeb 88° temperatuuril, on kollase värvusega, omapärase lõhnaga vedelik. Teda leidub taimede eeterlikes õlides ja võis; et või iseloomustav lõhn oleneb diatsetüülist, seetõttu lisataksegi kunstvõile diatsetüüli.

Diatsetüül avaldab kõiki ketooni reaktsioone, tema dioksiimi („dimetüülglüoksiim") kasutatakse analüütilises keemias reaktiivina, sest ta moodustab paljude metallidega, eriti Ni-ga, lahustumatuid kompleksmetallsoolasid.

**Levuliinhape.** $\gamma$-ketohappeid esindab levuliinhape, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, kristalne aine, mis tekib hapete toimel levuloosist (puuviljasuhkrust), tselluloosist, tärklisest ja muudest süsihüdraatidest; tarvitatakse puuvillriide trükkimisel. Levuliinhape sulab 33° temperatuuril ja destilleerub lagunemata (k.-t. 246°), vastandina $\beta$-ketohapetele, mis destilleerimisel eritavad $CO_2$.

## XVI peatükk.

## Süsivesikud.

**Nomenklatuur ja klassifikatsioon.** Loodussaaduste hulgas, milledega meid taimed varustavad, etendavad suhkrud tähtsat osa nii igapäevase elu, põllumajanduse kui ka keemiatööstuse seisukohalt. Magusa mai-

guga taimesaaduste keemiline analüüs on näidanud, et need ained sisaldavad rõhuvas enamikus alkoholseid rühmi, milledega on seotud aldehüüd- või ketorühmad. Keemiliselt esindavad need magusained — suhkrud — aldehüüd- ja ketoonalkohole; suhkruliikide hulka kuuluvad ka tärklis ja kiudaine ehk tselluloos, milledel puudub magus maik, kuid mis keemiliselt on lähedalt seotud harilikkude suhkrutega.

Elementaarse koostise järgi sisaldavad suhkrud vesinikku ja hapnikku harilikult samas suhtes nagu vesigi; sellest asjaolust ongi tingitud nende ainete ajalooline nimetus „süsivesikud" ehk süsihüdraadid. Näiteks võib viinamarjasuhkru koostist väljendada valemitega $C_6H_{12}O_6$ või $C_6 \cdot 6(H_2O)$; süsinikuaatomite ja veemolekulide suhe on $C : H_2O = 1 : 1$. See matemaatiline suhe on aga juhuslik, ja leidub palju muidki ühendeid, mis sisaldavad samas vahekorras vesinikku ja hapnikku, näiteks äädikhape, $C_2H_4O_2$, piimhape, $C_3H_6O_3$, jm.; teisest küljest on teada suhkruid, millede elementaarne koostis ei väljenda säärast lihtsat suhet, näiteks ramnoos, $C_6H_{12}O_5$.

Süsihüdraadid ehk — teise nimega — sahhariidid jagatakse kahte suurde rühma: monoosid ehk monosahhariidid, mida ei saa lihtsamateks ühenditeks hüdrolüüsida, ja polüoosid ehk polüsahhariidid, mis hüdrolüüsimisel moonduvad monoosideks. Polüsahhariidid omakorda jagunevad: a) kõrgemaiks suhkruiks ja b) mitte-suhkrutaolisiks kõrgemaiks süsivesikuiks (tärklis, tselluloos jm.). Aldehüüdrühma sisaldavaid monoose nimetatakse aldoosideks, ketorühma sisaldavaid — ketoosideks. Süsinikuaatomite arvu järgi jagunevad meile tuntud monoosid trioosideks, $C_3H_6O_3$ (vt. glütseroos, lk. 133), tetroosideks, $C_4H_8O_4$, pentoosideks, $C_5H_{10}O_5$, heksoosideks, $C_6H_{12}O_6$, heptoosideks, $C_7H_{14}O_7$, oktoosideks, $C_8H_{16}O_8$, nonoosideks, $C_9H_{18}O_9$, jne.; isegi glükoolaldehüüdi (lk. 129) võib monooside hulka arvata. Monoosidest on tähtsaimad pentoosid ja heksoosid. Polüoosidest on kõige lihtsamad disahhariidid, $C_{12}H_{22}O_{11}$, mis hüdrolüüsimisel annavad kaks molekuli monoosi; nende tuntuimaks esindajaks on harilik suhkur — sukroos ehk sahharoos [1].

## Monoosid.

Definitsiooni põhjal peaksime kõiki aldehüüd- ja ketoonalkohole käsitlema suhkrute rühmas, tegelikult piirdume aga niisuguste ühenditega, mis avaldavad tüüpilisi suhkru reaktsioone, nagu lillaks värvumine $\alpha$-naftooli

[1] Vähestest monoosi jääkidest koosnevaid polüsahhariide, nagu di-, tri- ja tetrasahhariide, nimetatakse ka oligosahhariideks.

ja koondatud väävelhappe toimel (Molischi reaktsioon), hüdrazoonide ja osazoonide moodustumine jm. Ühendid, mis sisaldavad rühmi —CHOH·CHO ja —CHOH·CO·CHOH—, avaldavad suhkrute reaktsioone.

Trioosidest käsitlesime eespool (lk. 133) aldoosi-glütseroosi; kõige lihtsam ketoos on glütseroosi isomeer — dihüdroksü-atsetoon, $CH_2OH \cdot CO \cdot CH_2OH$; mõlemad ühendid moodustuvad glütserooli hapendumisel.

Kõrgemate polühüdroksü-alkoholide (lk. 136) hapendamisel „nõrga" hapendajaga moodustuvad vastavad suhkrud. Tetrooside esindajat erütroosi, $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHO$, võib valmistada kas hapendades erütritooli või glükool-aldehüüdist aldoolse kondensatsiooni abil (lk. 108). Erütroosid (*d*-, *l*- ja *dl*-) on siirupvedelad.

Arabinoos ja ksüloos, $C_5H_{10}O_5$, on kaks tähtsamat stereoisomeerset pentoosi. Peale hariliku sünteetilise meetodi — alkoholidest — võib neid saada looduses esinevaid polüsahhariide — pentosaane hüdrolüüsides: araabia kummi, suhkrunaeri jätete[1] ja kirsikummi hüdrolüüsimisel moodustub arabinoos; kui aga keeta lahjendatud väävelhappega õlgi, puundit jm., leiame hüdrolüüsimissaaduste hulgas ksüloosi ehk puusuhkrut.

Riboos, $C_5H_{10}O_5$, leidub raku tuumades nukleiinhappeis, mis hüdrolüüsimisel annavad fosforhappe, heterotsüklilised alused ja *d*-riboosi. Nii *d*-arabinoos kui ka *d*-riboos moodustavad sama osazooni. Mõlemast aktiivsest riboosist tekib taandamisel inaktiivne alkohol adoniit ja hapendamisel inaktiivne ribotrioksüglutaarhape.

Pentooside metüülderivaatidest nimetame kristalset ramnoosi, $CH_3 \cdot C_5H_9O_5$, mis moodustub paljude taimesaaduste hüdrolüüsimisel.

Pentoose võib teistest lihtsuhkrutest kergesti ära tunda: kui neid kaua keeta lahja soolhappega, elimineerub vesi ja moodustub heterotsükliline ühend — furfuraldehüüd:

$$C_5H_{10}O_5 \rightarrow C_5H_4O_2 + 3H_2O.$$

Kui nimetatud aldehüüdisse toimida aniliini ja soolhappega, moodustub punane värvaine. Kui soojendada pentosaane või pentoose soolhappe ja floroglutsiiniga, värvub segu kirsspunaseks[2].

**Heksoosid.** Bioloogiliselt kui ka tehniliselt on monoosidest kõige tähtsamad heksoosid. Nende puhul käsitleme lähemalt suhkrumolekulide ehitust ning tüüpilisi reaktsioone.

Heksoosid on magusad, suuremalt osalt kristalsed, vees lahustuvad

[1] Hariliku suhkru valmistamisel pärast suhkru eraldamist järelejääv naeriste osa.

[2] Vrd.: Selivanovi reaktsioon oksümetüülfurfurooli puhul (II osa, lk. 127).

ühendid; alkoholis lahustuvad nad raskelt, eetris aga üldse mitte. Ebasümmeetriliste süsinikuaatomite sisalduse tõttu esinevad heksoosid rohkearvuliste stereoisomeersete modifikatsioonidena. Heksoose leidub väga laialdaselt taimedes nii vabalt kui ka seotult teiste ühenditega. Heksoose saadakse hõlpsasti polüooside hüdrolüüsimisel; neid võib valmistada ka sünteetiliselt.

Dekstroos ehk *d*-glükoos, $C_6H_{12}O_6$, oli esimene heksoosidest, mida tundma õpiti: esmakordselt isoleeris Glauber ta kärjemeest, milles ta on segatud puuviljasuhkru ehk levuloosiga, dekstriiniga ja hariliku suhkruga. Protsendiliselt võrdlemisi kõrgel määral leidub dekstroosi viinamarjades, mille tõttu teda nimetatakse ka viinamarjasuhkruks. Terve inimese kuses leidub dekstroosi õige vähesel hulgal, kuid suhkurtõbiste kuses tõuseb ta protsent tunduvalt.

Paljud polüsahhariidid, nagu roo- ja linnasesuhkrud, dekstriin ja tärklis, moonduvad hüdrolüüsimisel kas täielikult või osaliselt dekstroosiks. Linnasesuhkru ehk maltoosi puhul toimub reaktsioon järgmiselt:

$$\underset{\text{maltoos}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O = 2\underset{\text{dekstroos}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Tööstuses valmistatakse viinamarjasuhkrut tärklisest. Tärklist keedetakse lahja sool- või väävelhappega (u. 2%). kuni kaob tärklise reaktsioon, s. o. siniseks värvumine joodilahuse toimel. Tehnilise dekstroosi punakas värvus on tingitud dekstriinist, mis moodustub vaheproduktina tärklise hüdrolüüsimisel. Tehnilise dekstroosi puhtust katsutakse alkoholi abil: kui alkoholi valamisel dekstroosilahusesse ei teki sadet, on saadus puhas, sest tärklis ja dekstriin ei lahustu alkoholis. Müügil olev tärklisest saadud dekstroos on harilikult kollakas, vahasarnane; sellest võib saada aga kristalset dekstroosi, kui parajas soojuses (35°) dekstroosi koondatud lahust „nakatada" mõne dekstroosikristalliga ja seista lasta [1].

Dekstroos kristallub vesilahusest raskesti; kristallid sisaldavad ühe molekuli vett ja sulavad 86° soojuses. Toimetades kristallimist 95%-lisest alkohol-lahusest, saadakse veevabad dekstroosikristallid, s.-t-ga 146°. Puhas dekstroos omab umbes $^2/_3$ hariliku suhkru magususest.

Dekstroosi lahused pööravad polarisatsioonipinna paremale, mille tõttu teda nimetataksegi dekstroosiks ehk *d*-glükoosiks. Tema eripöörang on: $[\alpha]_D = +52{,}3°$, aga vastvalmistatud dekstroosilahus ehk „värske lahus" näitab palju suuremat pöördenurka: $[\alpha]_D = +110°$. Seismisel langeb pöördenurga suurus ning mõne tunni pärast on ta juba harilik, s. o. $+52{,}3°$. Seda nähtust nimetatakse mutarotatsiooniks [2]. Ka teiste suhkrute

[1] Meil nimetatakse tehnilist dekstroosi ehk „glükoosi" ka tärklissuhkruks.

[2] Mutarotatsiooni nimetati varem veel bi- ja multirotatsiooniks.

lahused näitavad mutarotatsiooni. Arvatakse, et süsihüdraadid võivad mutarotatsiooni puhul esineda kahe modifikatsioonina: aldehüüdidena ja laktoonidena; harilik dekstroosilahus oleks nende kahe vormi tasakaalusegu.

Tärklissuhkrut tarvitatakse mitmeks otstarbeks. Et ta pärmi toimel käärib, lisatakse teda sageli viina ja õlle valmistamise puhul käärivale vedelikule juurde, et nende jookide alkoholisisaldust tõsta. Edasi tarvitatakse dekstroosi söögisiirupina, mõnede farmatseutiliste preparaatide kõvendamiseks, puuviljamahlade želatineerimiseks, marmelaadi valmistamiseks jne. Samuti kasutatakse teda tekstiiltööstuses.

**Dekstroosi keemilised omadused ja ehitus.** Dekstroos reageerib aldehüüdina: (1) taandab hõbenitraadi ammoniaagilahuse, Fehlingi lahuse (lk. 166) jne., ainult pleegitatud fuksiinilahus ei värvu uuesti dekstroosi toimel; (2) liitub kergesti sinihappega, moondudes nitriiliks; (3) kondenseerub hüdroksüülamiiniga, tekitades oksiimi, mis sulab 138° temperatuuril.

Erilist tähtsust omab suhkrute puhul kondensatsioon fenüülhüdraziiniga. Kui dekstroosi vesilahust soojendada äädikhapu fenüülhüdraziiniga, moodustub esmalt f e n ü ü l h ü d r a z o o n (s.-t. = 141°); kui soojendamist jätkata, reageerib dekstroosi molekul veel teise fenüülhüdrazooni molekuliga, tekitades kollase, vees raskesti lahustuva, hästi kristalluva o s a z o o n i. Osazooni moodustamiseks tuleb dekstroosilahusele tublisti enam fenüülhüdraziini juurde valada, kui seda nõuab teoreetiline reaktsiooni kulgemine.

Teoreetiliselt kulgeb osazooni moodustumine järgmiste valemite järgi:

$$CH_2OH(CHOH)_4CHO + C_6H_5NH \cdot NH_2 =$$
$$= CH_2OH(CHOH)_4CH : N \cdot NHC_6H_5 + H_2O.$$

fenüülhüdrazoon

Uue hulga fenüülhüdraziini toimel fenüülhüdrazoonisse eralduvad hüdrazoonist kaks vesinikuaatomit, mis teise fenüülhüdraziini molekuli taandavad aniliiniks:

$$C_6H_5NH \cdot NH_2 + 2H = C_6H_5NH_2 + NH_3.$$

Teistkordse kondensatsiooni puhul reageerib fenüülhüdrazoonist peale vesiniku eraldumist tekkinud saadus fenüülhüdraziiniga:

$$CH_2OH(CHOH)_3C : O \xrightarrow{C_6H_5NH \cdot NH_2} HC : N \cdot NHC_6H_5$$
$$CH_2OH(CHOH)_3C : N \cdot NHC_6H_5 \longrightarrow HC : N \cdot NHC_6H_5$$

*d*-glükosazoon

Dekstroosi osazoon ehk *d*-glükosazoon kristallub veest kollaste nõeljate kristallidena, s.-t-ga 208°. Ka teised suhkrud moodustavad osazoone; üldiselt kristalluvad osazoonid hästi ja omavad enam-vähem kindlat sulamistäppi, mille tõttu neid eduga kasutatakse suhkrute identifitseerimisel.

Dekstroos annab liitumisprodukte mõnede sooladega, hapenditega ja anhüdriididega; näiteks leidub suhkurtõbiste kuses järgmine ühend:

$$2C_6H_{12}O_6 \cdot NaCl \cdot H_2O.$$

Naatriumamalgaami ja vee toimel taandub dekstroos heksahüdroksüalkoholiks — sorbitooliks, $C_6H_8(OH)_6$ (kristalne aine), mida HJ-happega võib taandada *n*-heksaaniks; järelikult moodustavad sorbitooli, samuti ka dekstroosi süsinikuaatomid normaalse ahela. Kui dekstroosi nõrgalt hapendada, moondub ta ühealuseliseks glukoonhappeks:

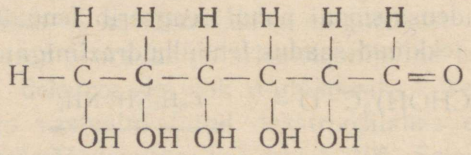
$$C_6H_{12}O_6 + O = C_6H_{12}O_7.$$

Glukoonhape sisaldab niisama palju C-aatomeid kui dekstroos; polühüdroksühappena moondub ta kergesti laktooniks. Tugevamal hapendamisel tekib glukoonhappest kahealuseline suhkurhape (lk. 171):

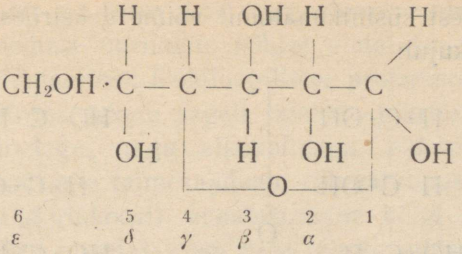
$$C_6H_{12}O_7 + 2O = C_6H_{10}O_8 + H_2O.$$

Atsetüülkloriidi toimel dekstroosisse tekib pentatsetüül ehk viisisatsetüülderivaat, mis tõestab, et dekstroosi molekul sisaldab viis alkoholset hüdroksüüli ja ainult ühe aldehüüdrühma. Suhkurhappe tekkimise reaktsioon näitab, et üks alkoholrühm osutub primaarseks, teised neli aga sekundaarseiks.

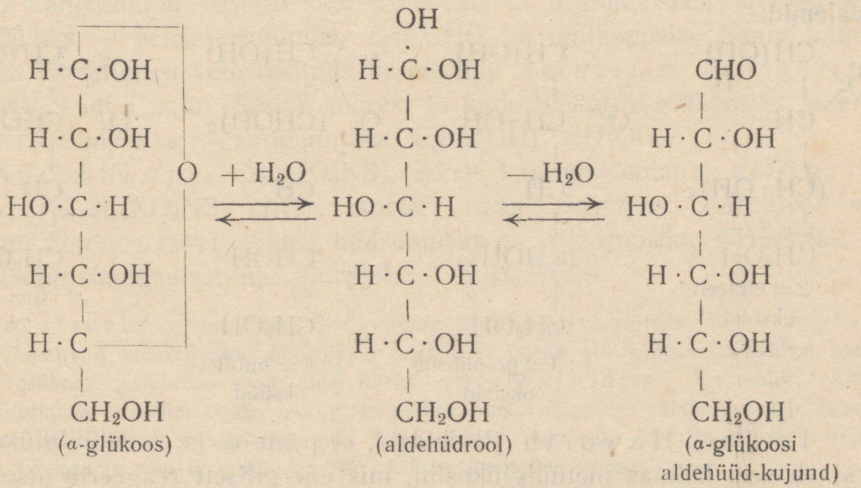
Tuginedes ülaltoodud reaktsioonidele ja teades, et primaarne alkoholning aldehüüdrühm on ühevalentsed, ei kõlba seega siderühmadeks, saame dekstroosi molekuli ehituse väljendamiseks järgmise valemi:



Reaktsioonides avaldab dekstroos siiski palju vähem aktiivsust kui tüüpilised hüdroksü-aldehüüdid ja ei värvi pleegitatud fuksiinilahust. Seda vastuolu püüdis kõrvaldada Tollens (1883), oletades, et dekstroosi neli süsinikuaatomit ja üks hapnikuaatom moodustavad ringi:

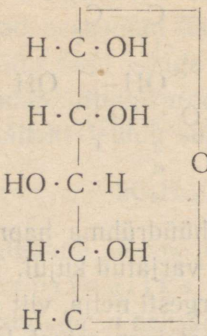


Ringi moodustamisest võtab osa aldehüüdrühma hapnikuaatom, mille tõttu ka nimetatud rühm dekstroosis esineb varjatud kujul. Tetraeedriteooria järgi toimub ahela sulgumine võrdlemisi kergesti nelja, viit ja kuut süsinikuaatomit sisaldavais ühendeis, kuna laktonisatsioon esineb kõige sagedamini $\gamma$-hüdroksühapete puhul, ja et dekstroosi hapendumisproduktide seas võib leida glukoonhappe laktooni, näis Tollensi oletus tõenäoline olevat. Hilisemad uurimised aga on näidanud, et glükoosis siiski esineb kuueaatomiline amüleenoksüüd- ehk püraanring (Haworth). Tsükliline kujund moondub lahustes kergesti enda tautomeerseks aldehüüd-alkoholkujundiks, kusjuures vaheproduktidena võivad esineda hüdratiseeritud aldehüdroolid:

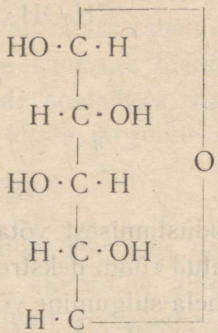



Vaadeldes dekstroosi ringvalemit stereokeemiliselt leiame, et ta sisaldab viis ebasümmeetrilist C-aatomit (kõiki peale primaarse alkoholrühma süsiniku) ja võib teoreetiliselt esineda 32 stereoisomeersel kujul; arvesta-

des ainult esimest süsinikuaatomit võime dekstroosi ehk glükoosi valemit kirjutada kahel kujul:



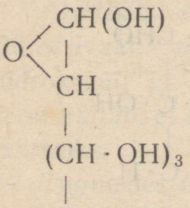

α-glükoos
($[\alpha]_D = +113^0$)



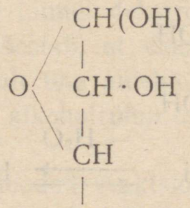

β-glükoos
($[\alpha]_D = +19^0$)

Neid isomeere ongi õnnestunud isoleerida ja mutarotatsiooni võib ka seletada nende „isodünaamiliste" ühendite teineteiseks moondumisega [1].

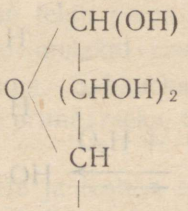
Samasugust isomerismi on tähele pandud ka glükoosderivaatide puhul. Neist on põhjalikult läbi uuritud metüülderivaadid ehk metüülglükosiidid. Dekstroosi süsinikuaatomite ahela sulgumine võib aga toimuda veel teistes asendites peale 1 : 5. Teoreetiliselt on võimalikud järgmised ringvalemid:



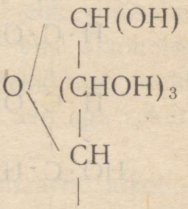

1 : 2 = etüleen-oksüüd




1 : 3 = propüleen-oksüüd




1 : 4 = butüleen-oksüüd




1 : 5 = amüleen-oksüüd

Irvine, Haworth jt. leidsid, et peale α- ja β-metüülglükosiidide esineb veel kolmas metüülglükosiid, mis energiliselt reageerib atsetooniga ja taandab kaaliumpermanganaadi leeliselahuse. Arvatakse, et selles glükosiidis esineb 1 : 4 ehk butüleen-oksüüdring. Niisuguseid aktiivseid hek-

[1] α- ja β-kujundite eripöörangute vahe on kõikide aldooside puhul ligikaudu konstantne (Hudsoni lause).

soose, millede struktuur ei vasta 1 : 5 ringvalemile, nimetatakse üldiselt $\gamma$-suhkruiks. Uuemate uurimiste põhjal oletatakse, et just aktiivsed $\gamma$-suhkrud etendavad tähtsat osa füsioloogilistes protsessides.

**Glükosiidid.** Dekstroos esineb sageli taimede juurtes, koores ja viljas ühenduses muude ainetega, nagu alkoholidega, aldehüüdidega, fenoolidega jne. Nende omapäraste taimesaaduste rühmatunnuseks on lihtsuhkru „glükoosi" (harilikult *d*-glükoosi) moodustumine kõigi kirjeldatud ainete hüdrolüüsimisel; seetõttu nimetataksegi neid taimesaadusi glükosiidideks. Glükosiide võib vaadelda glükoosi või muu lihtsuhkru eetritena ning vastavalt lihtsamaile metüülglükosiididele väljendatakse nende koostist järgmise üldvalemiga:

$$CH_2OH \cdot \underbrace{CH \cdot (CHOH)_3CH}_{O} - O - R,$$

kus R tähendab mõnd orgaanilist radikaali.

Taimedest ekstraheeritakse glükosiide veega või alkoholiga; veega ekstraheerimise puhul kõrvaldatakse esmalt glükosiididega koos esinevad ensüümid, sest vastasel korral hävitavad nad ekstraheerimise ajal glükosiidi. Glükosiidid on harilikult mõru maiguga värvuseta kristalsed kehad; paljud neist lahustuvad vees raskelt. Tuntumaid glükosiide on amügdaliin, $C_{20}H_{27}NO_{11} \cdot 3H_2O$, mida leidub mõrumandlites, kirsikivikestes ja mujal. Lahjendatud happed hüdrolüüsivad ta *d*-glükoosiks, aromaatseks aldehüüdiks — bensaldehüüdiks, $C_6H_5CHO$, ja sinihappeks. Sama hüdrolüütilist lõhustumist võib tekitada ka ensüüm emulsiin. Salitsiini, $C_{13}H_{18}O_7$, leidub paju (*Salix*) koores; ta hüdrolüüsub *d*-glükoosiks ja aromaatseks alkoholiks — saligeniiniks, $C_6H_4(OH) \cdot CH_2OH$.

Müroonhape, $C_{10}H_{17}O_9NS_2$, esineb kaaliumisoolana, sinigriinina, $(C_{10}H_{16}KO_9NS_2 \cdot H_2O)$, musta sinepi seemneis; barüütvee või ensüüm mürosiini toimel hüdrolüüsub ta dekstroosiks, $KHSO_4$-ks, ja allüülisotiotsüanaadiks ehk „sinepiõliks", $C_3H_5 \cdot NCS$.

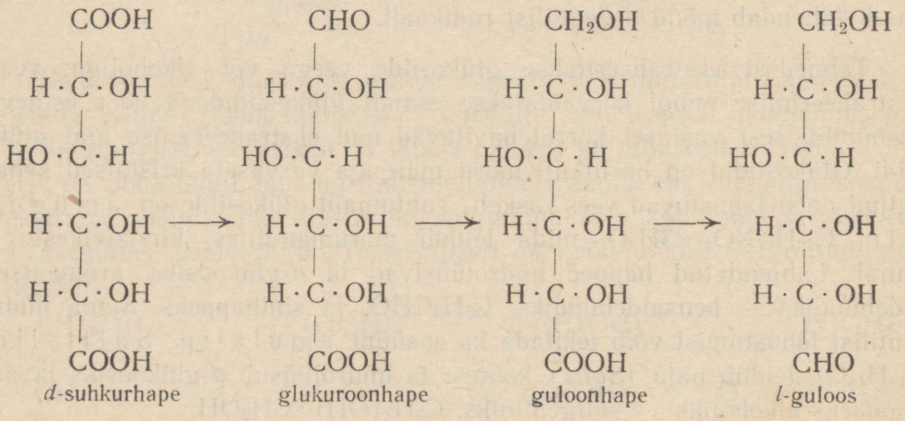
Antotsüaanid on taime õite, viljade ja lehtede värvained. Willstätteri järgi lõhustuvad antotsüaanid hüdrolüüsi tagajärjel üheks või kaheks lihtsuhkru molekuliks (glükoos, galaktoos jne.) ning üheks antotsüanidiini molekuliks. Antotsüanidiinilahus amüülalkoholis on punakaslilla; antotsüaanide värvus oleneb lahuse reaktsioonist: näiteks antotsüaan, mis hapu lahuse punaseks värvib, muutub liliaks keskses lahuses ja võib omandada sinise värvuse leeliseses lahuses.

Paljusid glükosiide on õnnestunud valmistada sünteetiliselt; eriti hõlpsasti toimub heksooside kondensatsioon alkoholide ja fenoolidega; näiteks kondenseerub *d*-glükoos metüülalkoholiga HCl-i toimel metüülglükosiidiks:

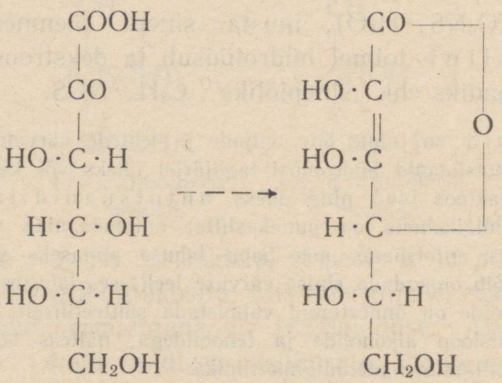
$$C_6H_{12}O_6 + CH_3OH \longrightarrow \underset{\text{metüülglükosiid}}{C_6H_{11}(CH_3)O_6} + H_2O.$$

Selle reaktsiooni tagajärjel tekivad kaks isomeeri — α- ja β-metüülglükoos; kumbki neist ei taanda Fehlingi lahust ega ühine fenüülhüdraziiniga. Kui neid hüdrolüüsida lahjade hapetega, lõhustuvad nad jälle glükoosiks ja metüülalkoholiks.

**C-vitamiin.** Suhkurhappe laktooni taandamisel naatrium-amalgaamiga tekib aldehüüd-karboonhape — glukuroonhape, millest edasisel taandamisel saadakse guloonhape ja aldoheksoos — guloos. *d*-guloos on epimeerne *d*-idoosiga (vt. mannoos). 2-keto-*l*-guloonhappe laktoon ehk *l*-askorbiinhape osutub antiskorbuutiliseks vitamiiniks (C-vitamiin). C-vitamiini sisaldavad sidrunid, apelsinid, tomatid, kibuvitsamarjad ja muud taimesaadused. Askorbiinhapet valmistatakse ka sünteetiliselt. Aktiivsed vormid sulavad 190°, *dl*-kujund aga 168—169° temperatuuril.




*d*-suhkurhape — glukuroonhape — guloonhape — *l*-guloos




2-keto-*l*-guloonhape — *l*-askorbiinhape (enool-kujund)

Levinumaks askorbiinhappe tootmise protsessiks on täiendatud Reichsteini süntees: glükoos taandatakse katalüütiliselt sorbitooliks, mis *Acetobacter suboxydans*'i hapendaval toimel muundub ketoheksooniks, *l*-sorboosiks. Et kaitsta primaarset alkoholrühma $C_6$-asendis $C_1$ juures asuva alkoholrühma hapendamise puhul, muundatakse sorboos atsetooniga tihkestades di-atsetoonderivaadiks, mis hapendamise ($KMnO_4$) ja sellele järgneva hüdrolüüsi puhul annab 2-keto-guloonhappe. Sünteesi viimaseks faasiks on keto-guloonhappe enolisatsioon ($CH_3ONa$ toimel) ja laktonisatsioon HCl toimel.

Askorbiinhape laostub hapendamisel.

**Levuloos.** Naeri- ehk pilliroosuhkru hüdrolüüsimisel tekib dekstroosi kõrval veel teine heksoos, mis pöörab polarisatsioonipinna pahemale ja mida seepärast nimetataksegi levuloosiks:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6.$$

Puhtal kujul võib valmistada levuloosi, hüdrolüüsides tärklise liiki kuuluvat polüsahhariidi inuliini kuuma lahjendatud väävelhappega:

$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \rightarrow nC_6H_{12}O_6.$$

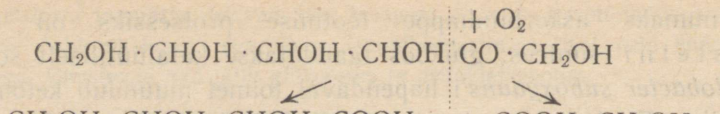
Levuloosi ehk fruktoosi (puuviljasuhkrut) leidub magusais puuviljades ja dekstroosiga koos ka mees. Ta kristallub värvuseta rombiliste nõeltena, s.-t. 104°; $[\alpha]_D = -93°$; ta taandab Fehlingi lahust.

Nagu dekstroos, nii käärib ka levuloos pärmis leiduva ensüümi sümaasi toimel. Käärimisproduktideks osutuvad etüülalkohol ja süsihappegaas:

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_6O + 2CO_2.$$

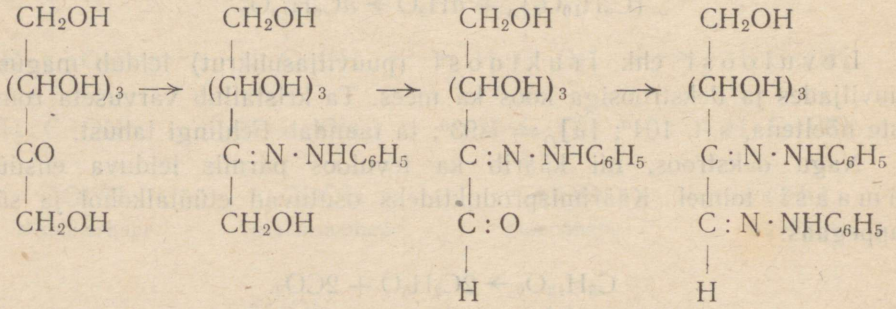
Taandamisel moondub puuviljasuhkur *d*-sorbitooliks ja *d*-mannitooliks; ta sisaldab samalaadilist süsinikuaatomite ahelat nagu viinamarjasuhkur. Äädikhappe anhüdriid moondab levuloosi penta-atsetaadiks, järelikult sisaldab ta ka viis hüdroksüüli. Kuid hapendamisel annab ta kaks hapet, milledest kumbki ei sisalda kuut süsinikuaatomit; et ta reageerib fenüülhüdraziiniga, peab ta sisaldama karbonüülrühma ja osutub seetõttu ketoosiks.

Kui levuloosi hapendada elavhõbehapendiga ja baariumhüdroksüüdiga, osutuvad hapendumisproduktideks trihüdroksü-võihape ja glükoolhape. Et ketoonid hapendumisel lõhustuvad harilikult ketorühma kohal, aitab hapendusproduktide uurimine määrata ka ketorühma asendit molekulis:



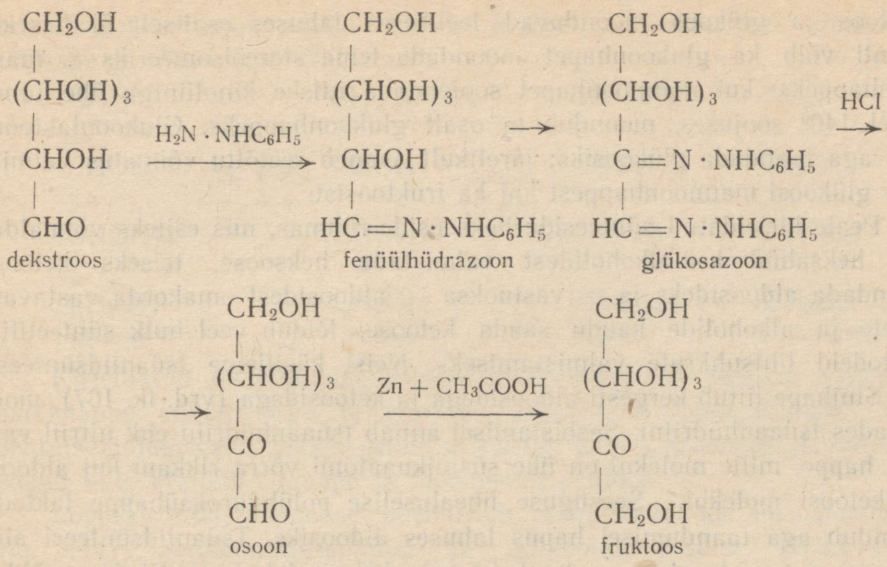

Mannitool, $CH_2OH \cdot (CHOH)_4 \cdot CH_2OH$, on dekstroosi taandamisprodukti — sorbitooli stereoisomeer; ta esineb paljudes taimedes, nende seas ka mannasaares (*Fraxinus Ornus*), mille mahlast saadakse mannat. Mannitooli nõelakujulised kristallid sulavad 166° temperatuuril.

**Aldoosi moondamine ketoosiks.** Kui puuviljasuhkru vesilahust soojendada küllaldase hulga fenüülhüdraziiniga, moodustub osazoon, mis osutub identseks *d*-glükosazooniga. Selle osazooni tekkimist võib seletada järgmiselt: reaktsiooni esimesel järgul reageerib karbonüülrühm fenüülhüdraziiniga, siis hapendab uus osa fenüülhüdraziini karbonüüli kõrval asuva primaarse alkoholrühma aldehüüdrühmaks, mis omakorda kondenseerub fenüülhüdraziiniga:




Kui osazooni soojendada koondatud soolhappega, regenereerub fenüülhüdraziin; fenüülhüdraziini osadest ehk jääkidest vabastatud süsinikuaatomitega liituvad hapnikuaatomid ja tekib uus ühend, mis sisaldab nii ketokui ka aldehüüdrühma. Seda ühendit nimetatakse aldoketoosiks ehk osooniks.

Aldoketoose võib valmistada nii ketoosidest kui ka aldoosidest, sest et mõlemad monooside liigid moodustavad sama osazooni. Kui osoone ettevaatlikult taandada (tsinktolmu ning äädikhappega), taandub ainult aldehüüdrühm ja regenereerub ketoos, kunagi ei teki aga aldoosi. Osoonide kaudu avaneb võimalus sünteetiliselt valmistada ketoose. Järgmine reaktsioonide kavand illustreerib seda sünteesi:




Metüülfenüülhüdraziin, $C_6H_5 \cdot CH_3 \cdot N \cdot NH_2$, moodustab kollaseid osazoone ainult ketoosidega, kuna ta aldoose moondab värvuseta hüdrazoonideks; nimetatud reaktiivi võib kasutada ketooside leidmiseks.

**Monooside sünteesid.** Ketoose võib omakorda moondada aldoosideks, kui neid esmalt naatrium-amalgaamiga taandada heksahüdroksü-alkoholiks; selle alkoholi hapendamisel tekib ühealuseline polühüdroksühape, mis hõlpsasti moondub vastavaks laktooniks. Kui laktooni taandamist toimetada hapus lahuses, piirdub taandamine aldehüüdi moodustumisega, mis käesoleval juhul osutub aldoosiks. Leeliseses lahuses läheb taandumine edasi, kuni tekib vastav alkohol.

Nagu eespool öeldud, taandub fruktoos peamiselt *d*-mannitooliks. Kui mannitooli soojendada lahjendatud salpeeterhappega, hapendub ta osalt uuesti fruktoosiks, osalt aga moondub aldoosiks — mannoosiks.

Mannoos, $CH_2OH \cdot (CHOH)_4CHO$, on glükoosi stereoisomeer, sulab 132° temperatuuril ja pöörab polarisatsioonipinna paremale; ta moodustab glükosazooniga identse osazooni.

Et osazooni tekkimine on seotud $\alpha$-süsinikuaatomi asümmeetria kadumisega, siis erinevad glükoos ja mannoos teineteisest vaid $\alpha$-süsinikuaatomi konfiguratsiooni suhtes. Selliseid süsivesikuid, mis moodustavad sama osazooni, nimetatakse epimeerideks.

Hapendades broomiga mannoosi saadakse mannoon- ja mannosuhkurhapped. Mannoonhappe laktooni võib naatrium-amalgaami abil taandada mannoosiks ja mannitooliks, samuti nagu glukoonlaktooni glükoosiks ja sorbitooliks. Mannosazoon on aga identne glükosazooniga ning mannoos,

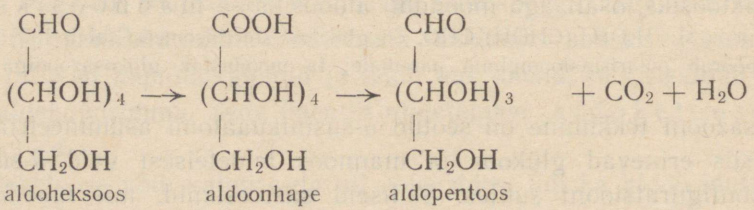
fruktoos ja glükoos moonduvad leeliseses lahuses osaliselt üksteiseks; samuti võib ka glukoonhapet moondada tema stereoisomeeriks — mannoonhappeks: kui mannoonhapet soojendada niiske kinoliiniga ühe tunni vältel 140° soojuses, moondub ta osalt glukoonhappeks. Glukoonlaktooni võib aga taandada glükoosiks; järelikult avaneb seetõttu võimalus valmistada glükoosi mannoonhappest kui ka fruktoosist.

Peale kirjeldatud sünteeside heksoosside rühmas, mis esiteks võimaldavad heksahüdroksü-alkoholidest valmistada heksoose, teiseks ketoose moondada aldoosideks ja — vastuoksa — aldoosidest omakorda vastavate hapete ja alkoholide kaudu saada ketoose, leidub veel hulk sünteetilisi meetodeid lihtsuhkrute valmistamiseks. Neist käsitleme tsüaniidsünteesi.

Sinihape liitub kergesti aldoosidega ja ketoosidega (vrd. lk. 107), moodustades tsüaanhüdriini. Seebistamisel annab tsüaanhüdriin ehk nitriil vastava happe, mille molekul on ühe süsinikuaatomi võrra rikkam kui aldoosi või ketoosi molekul. Seesuguse ühealuselise polühüdroksühappe laktoon moondub aga taandumisel hapus lahuses aldoosiks. Tsüaniidsünteesi abil võib seega pentoosist saada heksoosi, heksoosist heptoosi jne., üldse ühest monoosist valmistada teist, mis on ühe süsinikuaatomi võrra eelmisest rikkam (Kiliani ja E. Fischer).

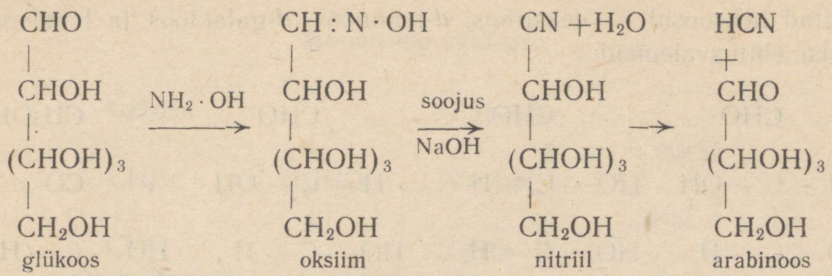
Suhkrute degradatsiooni, s. o. kõrgemate suhkrute moondamist süsinikuvaesemaiks, nagu heksoosi moondamist pentoosiks, võib teostada nelja meetodi abil. Neist peatume ainult kahel, Ruff'i ja Wohl'i meetodil.

Ruff'i järgi hapendatakse aldoosi vesinikülihapendiga ja raudsulfaadiga ($FeSO_4$); esmalt moondub aldoos ühealuseliseks „aldoonhappeks", mille kaltsiumsool hapendamisel laostub süsihappegaasiks, veeks ja pentoosiks:




Wohl kasutab suhkrute degradatsiooniks koondatud naatriumhüdroksüüdi toimet glükoosoksiimisse. Nagu aldehüüdid ja ketoonid, nii reageerivad ka aldoosid ja ketoosid hüdroksüülamiiniga. Kui näiteks glükoosoksiimi soojendada koondatud naatriumhüdroksüüdi-lahusega, tekib

esmalt glukoonhappe nitriil, millest kestval soojendamisel elimineerub sinihape ja moodustub arabinoos:




Kirjeldatud moondumine toimub hõlpsamini, kui oksiimi soojendada äädikhappe anhüdriidiga ja tsinkkloriidiga: tekib glukoonhappe nitriili pentatsetüülderivaat; hõbehapendi ja leelise toimel seebistub pentatsetüülühend ning eraldub sinihape ja moodustub pentoos.

Lõppeks võib monoose keemiliselt valmistada ka formaldehüüdist (lk. 111), akroleiindibromiidist ja glükoolaldehüüdist (Butlerov, Fischer, Fenton). Akroleiindibromiidi kondenseerumist barüütvee toimel võib väljendada järgmise valemiga:

$$2C_3H_4OBr_2 + 2Ba(OH)_2 = C_6H_{12}O_6 + 2BaBr_2.$$

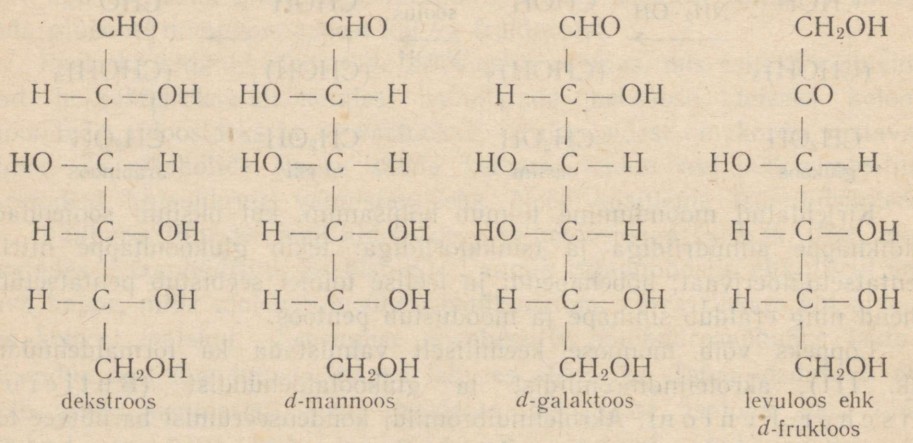
Kõigi ülalnimetatud sünteeside saaduseks on inaktiivne ketoos — $\alpha$-akroos. Selle heksoosi omaduste uurimine on näidanud, et ta on identne inaktiivse fruktoosiga.

**Galaktoos.** *d*-galaktoos, $C_6H_{12}O_6$, tekib ühes dekstroosiga piimasuhkru ehk laktoosi hüdrolüüsimisel; ta leidub polümeersel kujul — galaktaanina — taimede limas, vetikais ja pektiinides (vt. polüsahhariidid). Hapete toimel hüdrolüüsuvad pektiinid galaktoosiks ja arabinoosiks. Galaktoosi leidub ka peaajus, kust teda esmakordselt isoleeris Thudichum, nimetades ta tserebroosiks. Sünteetiliselt võib galaktoosi valmistada inaktiivsest mannitoolist ehk dultsitoolist, mis leidub Madagaskari mannas.

Galaktoos on aldoos; omadustelt sarnaneb ta dekstroosiga, moondub aga salpeeterhappe toimel kahealuseliseks limahappeks. Tema kristallid sulavad 168° temperatuuril. Harilik galaktoos on $\alpha$-modifikatsioon: $[\alpha] = +144^0$; tasakaalusegu pöördenurk on aga väiksem: $[\alpha]_D = +80^0$.

**Heksooside stereoisomerism.** Vaadeldes mõnd aldoheksoosi aldehüüdalkoholina, leiame tema molekulist neli ebasümmeetrilist süsinikuaatomit, ja van't Hoff'i hüpoteesi järgi peab seesugune ühend eksisteerima kuueteistkümnel stereoisomeersel kujul. Nagu eespool nägime, eeldab tsükliline valem viit ebasümmeetrilist süsinikuaatomit molekulis. Olgugi et ainult

kolm aldoheksoosi esinevad looduses, tuntakse juba neljateistkümmet isomeeri. Emil Fischeri kavandi järgi omavad käesolevas raamatus käsitletud heksoosid — dekstroos, *d*-mannoos, *d*-galaktoos ja levuloos — järgmisi ehitusvalemeid:




Dekstroosi, *d*-mannoosi ja *d*-fruktoosi neli alkoholset rühma on ruumi täiesti sarnaselt paigutatud, mis tingib suure sarnasuse nende suhkrute omadustes ja, nagu nägime eespool, võib dekstroosi moondada *d*-fruktoosiks. Levuloos on geneetiliselt seotud *d*-rühma suhkrutega; ta kuulub *d*-ühendite steerilisse ritta, mille tõttu teda nimetataksegi *d*-fruktoosiks, olgugi et ta polarisatsioonitasandi pöörab vasemale. Nimetatud kolm heksoosi käärivad sümaasi toimel kiirelt, kuna *d*-galaktoos käärib õige aeglaselt ning paljude pärmide toimel üldse ei fermenteerugi.

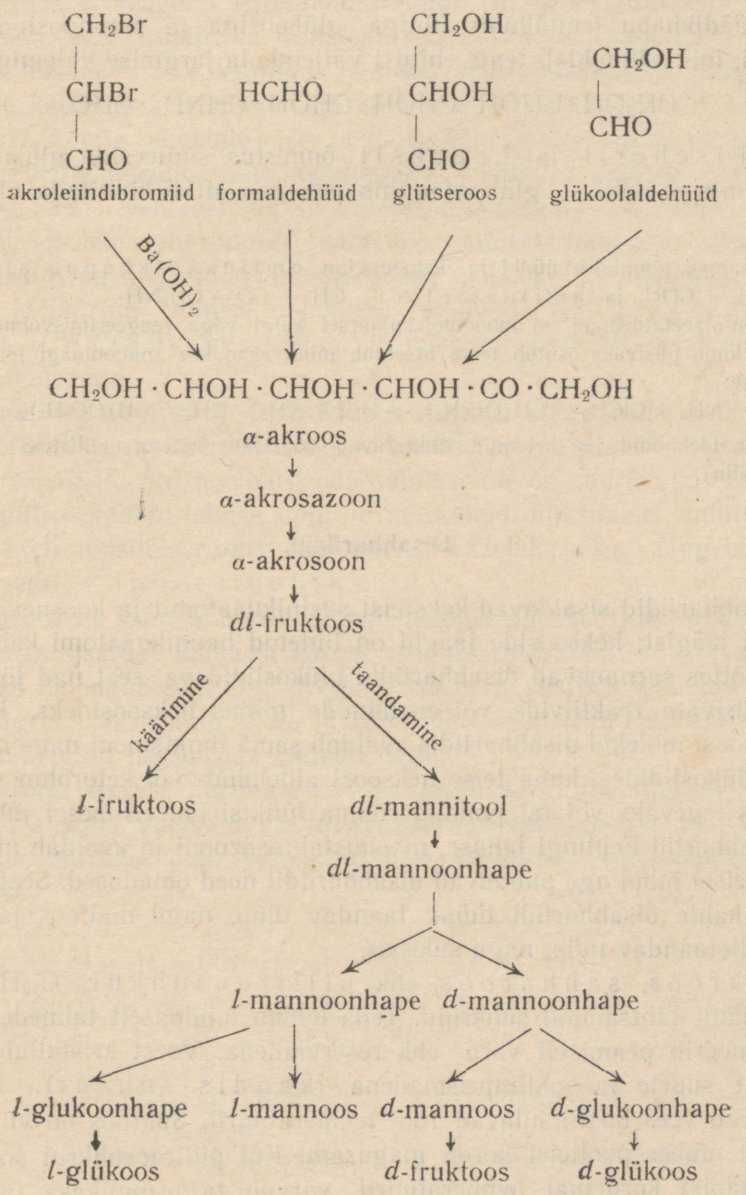
**Ensüümid.** Pärmseenekeste toimel käärivad dekstroos ja levuloos, laostudes alkoholiks ja süsihappegaasiks. Olgugi et käärimiseks ehk fermentatsiooniks kasutatakse elusaid organisme — seenekesi, ei etenda organismid ise olulist osa käärimisprotsessis, vaid, nagu näitavad Buchneri katsed, tekitavad käärimist organismide eluprotsesside tagajärjel eritatud orgaanilised ained. Nende ainete täpne keemiline koostis on senini tundmatu; neid nimetatakse vanemas kirjanduses käärimist tekitavaiks aineiks ehk lahustavaiks fermentideks, uuemal ajal Kühne järgi aga ensüümideks.

Ensüümid moodustavad veega ja lahjendatud alkoholiga kolloidlahuse; lahustest sadestavad neid koondatud alkohol ja ammooniumsulfaadi-lahus. Kuumus hävitab ensüümide teguvõime. Fischer oletas, et ensüümide toime on enam-vähem erilaadiline, s. t. teatud ensüüm reageerib ainult teatud stereokeemilise konfiguratsiooniga ühenditega, just nagu võti ainult teatud luku lahti keerab. Uuemad uurimised aga ei kinnita E. Fischeri oletust.

Ensüümide nimetusi tuletatakse ühendi nimetusest, millesse toimib ensüüm, ja lõppsilbist -aas, näiteks maltaas, s. o. maltoosi lõhmav ensüüm, jne.

Tabel XXI.

**Monooside süntees.**



Amiinsuhkrute hulka kuulub *glükoosamiin* ehk *kitoosamiin*, mida saadakse paljude madalamate organismide (molluskide, merivähkide jm.) kaitsekarpide valgu, *kitiini*, hüdrolüüsimisel. Glükoosamiin moodustab äädikhapu fenüülhüdraziiniga, glükoosiga ja mannoosiga identse osazooni, mis võimaldab tema ehitust väljendada järgmise valemiga:

$$CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHNH_2 \cdot CHO.$$

E. *Fischeril* ja *Leuchsil* õnnestus sünteesida glükoosamiini hapendumisprodukti — glükoosamiinhapet, mis aitab kinnitada ülaltoodud valemit.

Lihtsamad amiinaldehüüdid ja -ketoonid on *amiinäädikhappe aldehüüd*, $NH_2 — CH_2 — COH$, ja *amiinatsetoon*, $CH_3 — CO — CH_2NH_2$.

Amiin-atseetaldehüüd on monomolekulaarsel kujul väga reageerimisvõimeline ning ebapüsiv, kuna püsivaks osutub tema atsetaal, mida saadakse ammoniaagi toimel klooratsetaalisse:

$$NH_3 + ClCH_2 — CH(OC_2H_5)_2 \rightarrow HCl + NH_2 — CH_2 — CH(OC_2H_5)_2.$$

Amiinaldehüüdid ja -ketoonid tihkestuvad hõlpsasti heterotsüklilisteks ühenditeks (vt. püraziin).

## Disahhariidid.

Disahhariidid sisaldavad kaksteist süsinikuaatomit ja koosnevad kahest heksoosi jäägist; heksooside jäägid on liidetud hapnikuaatomi kaudu. Teatavas mõttes sarnanevad disahhariidid glükosiididega, sest nad lõhustuvad hüdrolüüsivate reaktiivide või ensüümide toimel heksoosideks, kusjuures üks heksoosi molekul disahhariidis avaldab sama funktsiooni nagu *d*-glükoos metüülglükosiididesi, kuna teise heksoosi aldehüüd- või ketorühm võib osutuda kas tegevaks või tal puudub rühma funktsioon. Esimesel juhul taandab disahhariid Fehlingi lahuse, moodustab osazooni ja avaldab mutarotatsiooni, teisel juhul aga puuduvad disahhariidil need omadused. Seetõttu eristatakse kahte disahhariidi tüüpi: taandav tüüp, nagu maltoos ja laktoos, ning mittetaandav tüüp, nagu sukroos.

*Sukroos, sahharoos* ehk *pilliroosuhkur*, $C_{12}H_{22}O_{11}$, on tööstuslikult tähtsamaid suhkruid. Teda leidub laialdaselt taimedes, kus ta funktsioneerib peamiselt varu- ehk reservainena. Veest kristallub sukroos aeglaselt suurte monokliinprismadena (*kandis-suhkur*). Kristallid lahustuvad vees hästi; sulavad 186° temperatuuril. Sukroos on viinamarjasuhkrust umbes poolteist korda magusam. Kui pilliroosuhkrut soojendada sulamistäpist kõrgemal temperatuuril, värvub ta pruunikaks ja muutub

jahtumisel poolläbipaistvaks amorfseks massiks, mida nimetatakse *karamelliks*. Kõrgemas kuumuses laguneb suhkur ja söestub, samuti söestub sukroos ka koondatud väävelhappe toimel (erinevus viinamarjasuhkrust!). Sukroos on paremale pöörav: $[\alpha]_D = 66{,}5^0$.

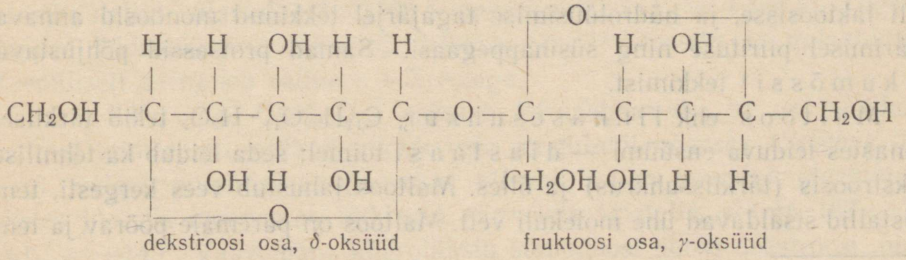
Sukroos ei reageeri fenüülhüdraziiniga: ta ei sisalda keto- või aldehüüdrühma; ta ei muutu ka leelistega soojendamisel (kuni 130°). Ta moodustab *sahharaate* kaalium- ja naatriumhüdroksüüdiga ning mitmeid ühendeid kaltsium-, strontsium- ja baariumhüdroksüüdiga, näit. $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot CaO \cdot 2H_2O$, mis lahustub vees, ja $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 3CaO \cdot 3H_2O$, mis ei lahustu vees. Trikaltsiumsahharaati kasutatakse mõnikord suhkru eraldamiseks *melassist* — venivast suhkrulahusest, mida ei saa kristallida.

Pilliroosuhkur hapendub kergesti; salpeeterhappega hapendamise puhul osutuvad hapendamisproduktideks suhkur- ja oblikhape. Äädikhappe anhüdriidi toimel moondub sukroos *okta-atsetaadiks*, $C_{12}H_{14}O_{11}(CH_3COO)_8$, mis näitab, et sukroosi molekul sisaldab kaheksa hüdroksüülrühma.

Nagu eespool nägime, hüdrolüüsub sukroos dekstroosiks ja levuloosiks. Hüdrolüüsimisel saadud dekstroosi ja levuloosi segu pöörab polarisatsioonitasandi vasakule, sest levuloosi pöördumisvõime on suurem kui dekstroosil; et siis pilliroosuhkru-lahuse optiline märk hüdrolüüsimisel muutub, nimetatakse hüdrolüüsimissaadust veel *invertsuhkruks*[1] ning hüdrolüüsimisprotsessi — *inversiooniks*.

Sukroos ei kääri sümaasi toimel, hakkab aga käärima hariliku pärmi toimel, mis sisaldab sümaasi kõrval veel teist ensüümi — *invertaasi*. Invertaas moondab sukroosi invertsuhkruks. Et sukroos lõhustub dekstroosiks ja levuloosiks ainult peale liitumist ühe veemolekuliga, võib teda vaadelda nimetatud heksooside „anhüdriidina".

Sukroosi ehituse uurimine on õpetlastelt suuri jõupingutusi nõudnud. Arvestades kõiki uuemaid saavutusi sukroosireaktsioonide ja -derivaatide omaduste uurimise alal, võime sukroosi struktuuri väljendada järgmise valemiga:



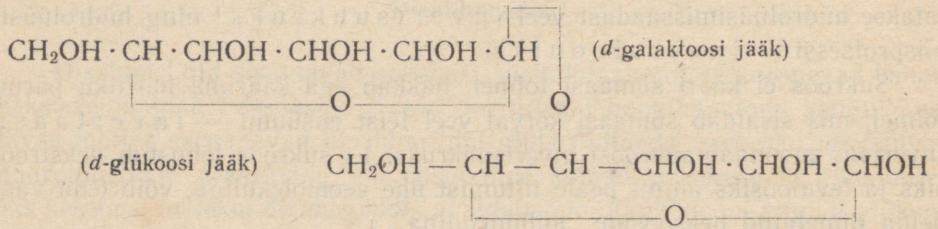

[1] Prantsuse *inverse* — ümberpööratud.

Laktoosi ehk piimasuhkrut, $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$, leidub imetajate piimas (3—6%). Teda saadakse kõrvalsaadusena juustu valmistamisel. Kui auramise teel koondada piimavett ja lasta jahtuda, sadestub piimasuhkur. Laktoosi kristallid sisaldavad ühe molekuli vett. Umbes 100° soojuses hakkab vesi kristallidest eralduma ja 140° soojuses moondub laktoos veevabaks modifikatsiooniks. Temperatuuri tõusuga algab aeglaselt lagunemine ja 170—180° temperatuuril tekib laktokaramell. Laktoos lahustub vees raskemini kui sukroos, ta on nõrga magusa maiguga. Laktoos on paremale pöörav ja ilmutab mutarotatsiooni. Ta taandab Fehlingi lahuse ja moodustab fenüülhüdrazooni; need reaktsioonid tõestavad vaba karbonüülrühma olemasolu piimasuhkru molekulis.

Hüdrolüüsimisel lõhustub piimasuhkur dekstroosiks ja galaktoosiks:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = \underset{d\text{-glükoos}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{d\text{-galaktoos}}{C_6H_{12}O_6}$$

Seega osutub laktoos dekstroosi ja galaktoosi anhüdriidiks; selle anhüdriidi moodustamisest võtab osa üks karbonüülrühm, teine aga jääb vabaks. Kõrvutades hapendumis- ja metüleerimisproduktide omadusi sukroosi vastavate produktidega ja arvestades ülaltoodud laktoosi reaktsioone, saame laktoosi jaoks järgmise struktuurvalemi:



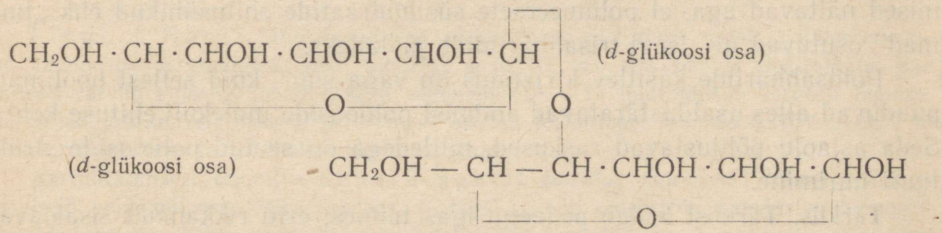

Harilik pärm ei aja piimasuhkrut käärima; teda hüdrolüüsivad ja fermendivad ainult need pärmid (*torulae*), mis sisaldavad eri-ensüümi — laktaasi. Nimetatud ensüümi leidub ka keefiripreparaatides. Keefiri valmistamisel hapendub osa laktoosi piimhappeks, mis toimib hüdrolüüsivalt laktoosisse, ja hüdrolüüsimise tagajärjel tekkinud monoosid annavad käärimisel piirituse ning süsihappegaasi. Samad protsessid põhjustavad kakumõssi[1] tekkimist.

Maltoos ehk linnasesuhkur, $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$, tekib tärklisest linnastes leiduva ensüümi — diastaasi toimel; seda leidub ka tehnilises dekstroosis (tärklissuhkrus) ja õlles. Maltoos lahustub vees kergesti, tema kristallid sisaldavad ühe molekuli vett. Maltoos on paremale pöörav ja tema

[1] Kumõssi valmistatakse märapiimast.

lahused avaldavad kasvavat mutarotatsiooni, s. t. vastvalmistatud lahuse pöördenurk on väiksem kui tasakaalusegul.

Happed hüdrolüüsivad maltoosi kaheks glükoosi molekuliks; ensüümidest toimib hüdrolüüsivalt ainult maltaas. Kuna maltaas ainult $\alpha$-glükosiide hüdrolüüsib, osutub maltoos *d*-glükoos-$\alpha$-glükosiidiks. Nagu laktoos, nii taandab ka maltoos Fehlingi lahuse ja moodustab fenüülhüdrazooni ning osazooni; temas leidub üks tegev karbonüülrühm ja kaheksa hüdroksüüli. Maltoos liitub sinihappega, tekitades tsüaanhüdriini, mis happelisel hüdrolüüsil moondub maltoos-karboksüülhappeks. Maltoos osutub seega aldehüüdiks ja tema ehitust väljendab kõige täpsemini järgmine valem:




Struktuurilt osutub maltoos $\alpha$-glükosiid-4-glükoosiks, laktoos aga $\beta$-galaktosiid-4-glükoosiks.

Maltoosi fermendivad ainult niisugused pärmid, mis sisaldavad maltaasi.

**Looduses esinevate disahhariidide süntees.** Vaevarikkad katsed, valmistada looduslikke disahhariide sünteetiliselt, on senini vaid osaliselt õnnestunud. E. Fischer ja tema kaastöölised valmistasid sünteetiliselt küll mõned disahhariidid, kuid nende hulgas ei leidu ühtegi, mis oleks identne looduslikkude suhkrutega. Ainult ensüüm emulsiini abil õnnestus prantslasel Bourquelot'l sünteesida glükoosist gentiobioosi. Gentiobioosi leidub trisahhariidina — gentianoosina — paljude taimede juurtes. Ta sarnaneb omadustelt maltoosiga ja teda vaadeldakse kui *d*-glükoos-$\beta$-glükosiidi.

**Tri- ja tetrasahhariidid.** Trisahhariididest on tähtsamaid rafinoos, $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 5H_2O$; teda leidub suhkrunaeris, puuvillaseemneis ja mujal. Harilikult saadakse teda puuvillaseemnekookidest: koogid ekstraheeritakse veega, vesilahusest sadestatakse rafinoos baariumisoolana. Veevabad rafinoosikristallid sulavad 118—119° temperatuuril; $[\alpha]_D = +104{,}5^0$. Tugevad happed hüdrolüüsivad rafinoosi dekstroosiks, levuloosiks ja galaktoosiks. Keemiliselt sarnaneb rafinoos sukroosiga.

Stahhüoos, $C_{24}H_{42}O_{21}$, esindab tetrasahhariide; ta on laialdaselt levinud taimeriigis, näiteks leidub teda mugul-nõianõgeses (*Stachys tubifera*), valges piimnõgeses (*Lamium album*), valge jasmiini (*Jasminum*) okstes jne. Ta moodustab läikivaid värvuseta kristalle, s.-t-ga 167—170°; $[\alpha]_D = +149^0$. Väävelhape hüdrolüüsib stahhüoosi üheks dekstroosi, üheks levuloosi ja kaheks galaktoosi molekuliks.

Polüsahhariidid esinevad nii taime- kui ka loomariigis; nad on suure molekulikaaluga amorfsed, maitseta süsihüdraadid ehk süsivesikud. Nende molekuli täpne suurus on senini teadmata, sest nad ei lahustu harilikes solventides; mõni neist, nagu tärklis, lahustub näiliselt vees, moodustades seejuures kolloidaallahuse. Polüsahhariidide koostisele vastab valem $(C_6H_{10}O_5)_n$. Kui polüsahhariide hapetega hüdrolüüsida, lõhustuvad nad lõplikult, nagu disahhariididki, monoosideks; seetõttu peeti neid viimase ajani heksooside või pentooside polümeriseerunud anhüdriididekс. Uuemad uurimised näitavad aga, et polümeersete süsihüdraatide ehitusühikud ehk „tuumad" osutuvad di-, isegi trisahhariidide jääkideks.

Polüsahhariide käsitlev kirjandus on väga suur, kuid sellest hoolimata puuduvad alles usaldustäratavad andmed polüooside molekuli ehituse kohta. Seda asjaolu põhjustavad raskused, milledega on seotud polüooside struktuuri uurimine.

**Tärklis.** Tärklist leidub peaaegu igas taimes, eriti rikkalikult sisaldavad teda aga mõnede taimede seemned ja juurikad, näit. kartulid, nisuterad, riis jne. Eestis valmistatakse tärklist kartulitest: kartulid lõigatakse õhukesteks lõikudeks või peenendatakse mõnel muul teel; kartulimassi pestakse ehk uhetakse veega, mis mehhaaniliselt endaga kaasa viib tärklise. Saadud piimjas vedelik jäetakse settima anumaisse, kus tärklis aeglaselt põhja langeb.

Tärklis esineb taimedes terakestena, millede kuju ja suurus oleneb taimeliigist; mikroskoopilisel vaatlusel võib sageli määrata tärklise päritolu. Tärklist tarvitatakse toiduks, pesu tärgeldamiseks ja dekstroosi valmistamiseks. Päritolu järgi erinevad ka üksikute tärkliseliikide omadused: tekstiiltööstus ja pesukojad eelistavad riisitärklist, samuti kasutatakse riisitärklist puudri valmistamiseks. Palmitärklis, s a a g o, mida tarvitatakse toiduks, ainult punsub kuumas vees, kuna ta terakuju alal hoidub.

Veega keetmisel punsuvad tärklisterad ja moodustavad sültja massi — t ä r k l i s k l i i s t r i. Külma soolhappe või sooja lahjendatud kaaliumhüdroksüüdi kestval toimel muutub tärklis vees lahustuvaks. Kui tärklist lahjade hapetega soojendada, hüdrolüüsub ta esmalt dekstriiniks ja maltoosiks, lõplikult aga dekstroosiks. Diastaas moondab tärklise maltoosiks. J o o d v ä r v i b t ä r k l i s e s i n i s e k s; värvus kaob kuumuses, regenereerub aga jahtumisel uuesti. Tärklis ei taanda Fehlingi lahust ega reageeri fenüülhüdraziiniga. Umbes 200° kuumuses moondub tärklis dekstriiniks [1].

[1] Leivakoorukeste magus maitse oleneb dekstriinist, mis tekib tärklisest ahju kuumuses.

Dekstriini ehk taimeliimi võib valmistada veel sel teel, et soojendatakse salpeeterhappega niisutatud tärklist kuni 140°-ni. Nõnda saadud dekstriin on kollakat värvust. Dekstriini täpne molekulikaal on teadmata; arvatakse, et ta esineb mitmes modifikatsioonis. Dekstriinid on liimitaoline amorfne mass. Nad lahustuvad külmas vees, moodustades nõrga magusa maiguga siirupi. Siirup kleebib hästi; teda tarvitatakse postmarkide liimina, riidetrükkimisel, õlle valmistamisel ja kompvekitööstuses.

Nagu nimi ütleb, on dekstriin paremale pöörav. Mõni dekstriiniliik reageerib fenüülhüdraziiniga ja taandab Fehlingi lahuse. Joodilahusega annavad dekstriinid igaüks eri värvuse.

Lingi ja Nanji järgi koosnevad tärklisterakesed kahest osast: polümeriseerunud amüloosist ja amülopektiinist; amüloos ei želatineeru ega sisalda elektrolüüte; just amüloos värvub siniseks joodilahusega segunemisel, — ta hüdrolüüsub kergesti maltoosiks. Amülopektiin želatineerub ja sisaldab estrina fosforhapet (umbes 0,175% $P_2O_5$); ta on elektronegatiivne ja joodilahus värvib ta lillaks.

Kartulitärklisest õnnestus Schardingeril *Bacillus macerans*'i toimel eraldada kristalseid polüamüloose. Tetra-amüloos, $(C_6H_{10}O_5)_4$, ehk α-dekstriin moodustab heksagonaalseid kristalle; heksa-amüloosi ehk β-dekstriini kristallid on rombilised. Osmootse rõhu abil mõõdetud amüloosi molekulikaalu piirväärtused on 10 000—50 000, amülopektiinil aga 50 000—100 000.

Glükogeen, $(C_6H_{10}O_5)_n$, on süsihüdraat, mis loomaorganismides täidab tärklise aset. Esmakordselt leidis teda Claude Bernard maksast; glükogeen näib aga korrapäraselt esinevat igas arenevas rakus. Paljud alamad taimed, nagu seened, sisaldavad ka glükogeeniga sarnast või identset ainet, taimeglükogeeni. Glükogeen on valge amorfne pulber; ta annab veega kolloidlahuse; $[\alpha]_D = +198°$. Ta ei taanda Fehlingi lahust ja sarnaneb keemiliselt tärklisega, kuid joodilahuse mõjul värvub ta lillakaspruuniks. See värvus oleneb aga reaktsiooni tingimustest ja glükogeeni liigist: näiteks värvub lihaste glükogeen lillaks, maksa glükogeen aga kastanpruuniks. Happed hüdrolüüsivad glükogeeni dekstroosiks.

Emdeni järgi põleb glükogeen töötavas lihases piimhappeks; laostumise vaheaineks on heksoos-difosforhape, nn. laktatsidogeen.

Inuliin on tärklisesarnane valge pulber, sulab umbes 178° soojuses, pöörab polarisatsioonipinna pahemale: $[\alpha]_D = -40°$. Ta on reservainena taimedes õige laialdaselt levinud; eriti rohkesti leidub teda sügisel mõnede taimede juurikais, näit. jorjeni, siguri jm. juurikais.

Inuliin lahustub kuumas vees ja soojendamisel lahjendatud hapetega hüdrolüüsub kiiresti; hüdrolüüsumisproduktiks on levuloos; vaheproduktide tekkimist ei ole tähele pandud. Inuliin ei värvu joodilahuse toimel.

**Tselluloos.** Tselluloos ehk kiudaine on taime elu tähtsamaid saadusi; temast koosnevad taimerakkude seinad. Mõned taimed sisaldavad tselluloosi peaaegu puhtal kujul, enamalt jaolt aga on ta ühendatud teiste ainetega. Neist lisandeist võib teda eraldada keemiliste reaktiivide toimel. Puundist valmistatakse tselluloosi mitme meetodi abil, näit. kuumendades puulaaste kaltsiumbisulfitilahusega rõhu all või vahelduvalt toimides puundmassisse, õlgedesse jne. naatriumhüdroksüüdi ja klooriga. Nimetatud reaktsioonide tagajärjel vabaneb tselluloos ligniinist, vaikudest jm. aineist. Haavavatt ja õhuke kurnamispaber on peaaegu puhas tselluloos; pestes kurnamispaberit naatriumhüdroksüüdiga, soolhappega, veega ja alkoholiga, saadakse puhas tselluloos. Ka puhtas tselluloosis püsib puidukoe kiuline ehitus. Tselluloos ei lahustu harilikes lahustites; ta lahustub ainult vaskhüdroksüüdi-ammoniaagi lahuses (Schweitzeri reaktiiv). Happed ja soolad sadestavad Schweitzeri reaktiivis lahustunud tselluloosi sültja massina, mis kuivamisel muutub amorfseks pulbriks.

Schweitzeri vedelikust regenereeritud tselluloosi kasutatakse ka kunstsiidi valmistamiseks (kuprammooniumsiid).

Hapetega keetmisel hüdrolüüsub tselluloos kvantitatiivselt dekstroosiks. Hapete toimet tselluloosisse võib reguleerida nii, et tekivad vaheproduktid, mis taandavad Fehlingi lahuse ja lahustuvad leelises. Sellist tselluloosi degradatsiooni produktide segu nimetatakse hüdrotselluloosiks. Koondatud väävelhape moondab tselluloosi kolloidaalseks modifikatsiooniks — amüloidiks. Seda reaktsiooni kasutatakse pärgamentpaberi valmistamiseks. Koondatud salpeeterhappega moodustab tselluloos estreid. Tselluloostrinitraat on tugevajõuline lõhkeaine ja teda nimetatakse paukpuuvillaks ehk püroksüliiniks. Vastavalt reaktsiooni tingimustele võib „tselluloosi tuum" ka vähem salpeeterhappe jääke siduda; madalamad salpeeterhappe estrid lahustuvad alkoholis ja eetris. Nende lahust alkoholi-eetri segus nimetatakse kolloodiumiks. Ka äädikhappe anhüdriidi toimel tekitab tselluloos estreid; neist on tööstuslikult tähtsaim tselluloostriatsetaat, $[C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3]_x$, mida tarvitatakse filmi- ja päevapilditööstuses, isolatsiooniainena ja plastmasside, nagu tselluloidi, tselliidi jt. valmistamiseks.

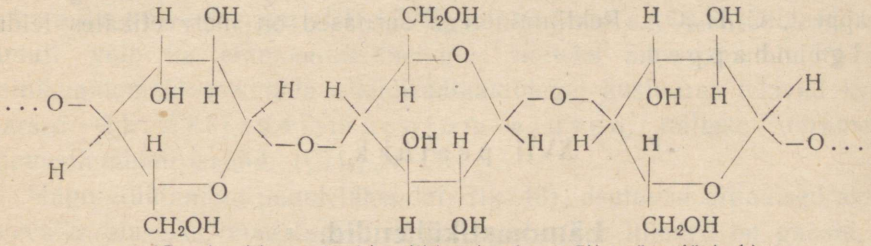
Leelise ja väävelsüsiniku segus tselluloos lahustub, moodustades ksantogenaate (vt. väävelühendid, lk. 238); seda venivat lahust nimetatakse tööstuses viskoosiks ja ta omab suurt tähtsust kunstkiudainete valmistamisel (Gross ja Bevan).

Kui tselluloosi salpeeterhapude estrite lahust eeteralkoholis peene joana vette juhtida, tekivad siidiläikega peened niidid, nn. kunstsiid (šardonnee siid). Kunstsiidid sarnanevad loodusliku siidiga küll füüsikalistelt

omadustelt, erinevad aga keemiliselt põhjalikult, sest et looduslik siid sisaldab lämmastikku ja kuulub valkainete hulka.

Lahjendatud leeliselahused ei reageeri tselluloosiga tunduvalt, kuna nad koondatud naatriumhüdroksüüdi-lahusega annavad naatriumühendi; vesi laostab selle ühendi, sadestades tselluloosi hüdraadina.

Tselluloos ei sisalda tegevaid aldehüüd- ja ketorühmi; küll aga leiame temas alkoholseid hüdroksüüle, nagu tõestab reaktsioon äädikhappe anhüdriidiga. Aastakümneid kestnud uurimiste tulemusena esitas Haworth järgmise skeemi tselluloosi „tuuma" jaoks:



(C-aatomid on ringides lihtsustamise mõttes ära jäetud.)

Tselluloosi röntgendiagrammide uurimine lubab oletada, et tselluloosi molekulis moodustavad dekstroosi jäägid glükosiidikujuliselt liidetuna pikki ahelaid. Glükoosi jääkide arvu tselluloosi molekulis on püütud määrata mitme meetodiga, kusjuures need arvud aga tublisti kõiguvad: 200—2000-ni. Tähtsamad meetodid kõrge molekulikaaluga ühendite molekulikaalu määramiseks on: röntgenograafiline, osmomeetriline, viskosimeetriline, ultratsentrifugeerimine ja arvutamine difusioonikoefitsiendi kaudu. Tselluloosi puhul on nimetatud meetodite abil saadud molekulikaalu arvud 2 387 000—4 860 000 (Golova ja Ivanov).

Puit sisaldab peale tselluloosi veel „tüviainet" ligniini ehk puundit. Ligniin esineb arvatavasti liidetuna tselluloosiga, moodustades lignotselluloosi. Teda võib leida erireaktsioonide abil; näit. värvub ligniin soolhapu aniliini toimel kollaseks; floroglütsinooli ja soolhappega tekitab ta punase värvuse. Hüdrolüüsimisel lõhustub ligniin pentoosideks.

Puit sisaldab veel 8—10% kummi- ehk liimainet, mis osutub süsihüdraatide seguks. Hüdrolüüs lõhustab liimained pentoosideks ja heksoosideks. Araabia kummi ehk arabiin on pool-läbipaistev vaigusarnane aine, mida eritavad paljud taimed. Ta hüdrolüüsub arabinoosiks. Ksülaani ehk puukummit leidub paljude taimede koores. Hapetega hüdrolüüsitult annab ta ksüloosi, hapetega destilleeritult saadakse furfurooli (heterotsükliline ühend).

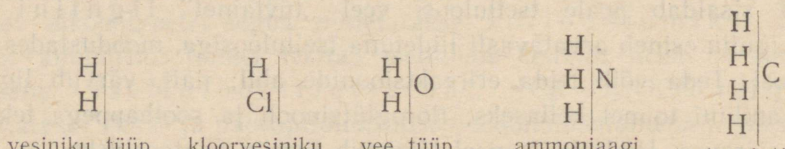
**Pektiinained.** Paljud puuviljad, nagu õunad, pirnid jt., ning marjad sisaldavad pektiinaineid. Puuvilja- ja marjamahlade želatineerumine oleneb pektiinaineist; hüdrolüüsimisel lõhustub pektiin pektiinhappeks, $C_{41}H_{60}O_{36}$. Pektiinained ja pektiinhappe kaltsiumsool hüübivad ehk želatineeruvad, kui puuvilja keeta veega või kui puuviljamahla lastakse hanguda (külmuda). Kui keetmine vältab kaua, hüdrolüüsub pektiinhape omakorda vee toimel ja puuvilja- või marjamahl kaotab želatineerumisvõime. Happelisel hüdrolüüsil annab pektiinhape kaks molekuli metüülalkoholi, 2 mooli äädikhapet, arabinoosi ja galaktoosi kumbagi ühe mooli ja neli molekuli galakturoonhapet, $C_6H_{10}O_7$, mis tekib tetragalakturoonhappest, $C_{24}H_{32}O_{24}$. Pektiinainetega sarnased on merevetikates leiduvad algiinhapped.

## XVII peatükk.

# Lämmastikühendid.

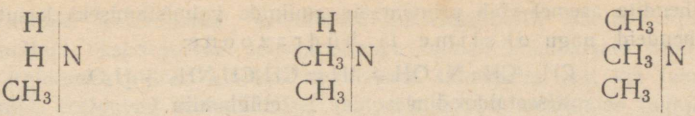
### Amiinid.

Orgaanilise keemia arenemise algul püüti orgaaniliste ühendite koostist selgitada radikaalide abil (lk. 30). Peagi aga selgus, et radikaalideõpetusega ei saa seletada keerulisema koostisega ühendite tekkimist, ja prantsuse õpetlased Dumas ja Gerhardt esitasid uue hüpoteesi orgaaniliste ühendite ehituse ja tekkimise selgitamiseks. Selle hüpoteesi järgi kuuluvad kõik orgaanilised ühendid nelja tüüpi: 1) vesiniku, 2) halogeenvesiniku, 3) vee ja 4) ammoniaagi tüüp. Esialgse nelja tüübiga seltsis hiljem veel metaani tüüp. Graafiliselt väljendati neid tüüpe järgmiselt:




vesiniku tüüp — kloorvesiniku tüüp — vee tüüp — ammoniaagi tüüp — metaani tüüp

Tüüpide-õpetus aitas selgitada paljude mitme asendava rühmaga ühendite koostist ja ennustas isegi uute ühendite tekkimist. Näiteks metüülamiini puhul ütleb radikaalide hüpotees, et see ühend koosneb metüülist ja amiinrühmast: $CH_3 \cdot NH_2$. Tüüpide-hüpotees kinnitab sama tõsiasja, ennustab aga veel kahe metüülamiini olemasolu, sest ammoniaak sisaldab kolm vesinikuaatomit. Need ühendid on järgmised:



metüülamiin (primaarne) dimetüülamiin (sekundaarne) trimetüülamiin (tertsiaarne)

Katse on selle oletuse täielikult tõestanud. Uusi ühendeid leiutades selgus, et ka tüüpide-õpetus on puudulik, ja tema asemele astus ühendite ehituse õpetus ehk stereokeemia. Metoodiliselt ei puudu tüüpide-õpetusel siiski ka tänapäeval oma tähtsus. Käsitades amiine ammoniaagi derivaatidena, eristatakse kolme amiinitüüpi: primaarsed, nagu $CH_3NH_2$, sekundaarsed, nagu $(CH_3)_2NH$, ja tertsiaarsed, näit. $(CH_3)_3N$. Samuti võib ka ammooniumühendite, näiteks ammooniumhüdroksüüdi vesinikuaatomeid asendada alküülradikaalidega, kusjuures tekivad kvaternaarsed ehk neljasammoonium-alused, näiteks tetrametüülammooniumhüdroksüüd, $(CH_3)_4N \cdot OH$.

Nagu etüülamiini puhul tähendati (lk. 48), osutuvad alifaatsed amiinid tugevaiks aluseiks; madalamad homoloogilise rea liikmed on gaasid, kõrgemad aga vedelikud või tahked kehad. Molekulikaalu kasvamisega kahaneb lahustuvus vees. Madalamate amiinide lõhn sarnaneb ammoniaagi lõhnaga, millega seltsib veel heeringa või kalarapete lõhn. Ammooniumalused on tahked kehad; nende aluselisus on niisama tugev kui kaaliumvõi naatriumhüdroksüüdil.

Amiinide kahe tähtsama valmistamismeetodiga tutvusime juba sissejuhatavas osas (V peatükk); need on amiinide saamine 1) nitriilide taandamisel ja 2) alküülhaliidide toimel ammoniaagisse (Hofmanni meetod). Hofmanni meetodi abil võib valmistada kõiki amiine ja ammooniumaluseid:

$$NH_3 \xrightarrow{CH_3J} CH_3NH_2 \xrightarrow{CH_3J} (CH_3)_2NH \xrightarrow{CH_3J} (CH_3)_3N \xrightarrow{CH_3J} (CH_3)_4N \cdot J.$$

Kui reaktsiooniks on küllaldaselt võetud alküüljodiidi, ei peatu reaktsioon mõnel kindlal ühendil, vaid tekib amiinide segu. See on Hofmanni meetodi puudus ja puhtaid amiine valmistatakse meelsamini erimeetodite abil. Näiteks primaarseid amiine valmistatakse nitroühendite taandamisel:

$$CH_3NO_2 + 6H = CH_3NH_2 + 2H_2O.$$

Seda reaktsiooni kasutatakse peamiselt primaarsete aromaatsete amiinide valmistamiseks.

Nitroühendite asemel võib primaarsete amiinide valmistamiseks kasutada ka muid lämmastikühendeid, nagu *oksiime* ja *hüdrazoone*:

$$\underset{\text{atseetaldoksiim}}{CH_3 \cdot CH : N \cdot OH} + 4H = \underset{\text{etüülamiin}}{CH_3CH_2NH_2} + H_2O.$$

Hofmann leidis veel erimeetodi primaarsete amiinide valmistamiseks: hapete amiididest broomi ja leelise toimel. Kui näiteks broomiga ja naatriumhüdroksüüdi-lahusega toimida atseetamiidisse, moodustub vaheproduktina atseetbroomamiid:

$$CH_3CO \cdot NH_2 + Br_2 + NaOH = CH_3CO \cdot NHBr + NaBr + H_2O.$$

Kui seda ühendit soojendada küllaldase hulga naatriumhüdroksüüdiga, tekib primaarne amiin, mis sisaldab süsinikku ühe aatomi võrra vähem kui amiid:

$$CH_3CO \cdot NHBr + 3NaOH = CH_3NH_2 + Na_2CO_3 + NaBr + H_2O.$$

Kui erinevate alküülhaliididega vahelduvalt toimida ammoniaagisse, moodustuvad sega-amiinid, nagu $(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)N$. Sega-amiinide puhul esineb sageli erilaadiline isomerism, nn. *metameeria*, mis on tingitud ainult lämmastikuga seotud alküülradikaalide erinevusest. Näiteks valemile $C_4H_{11}N$ vastavad kaks metameerset amiini: $(CH_3)(C_3H_7)NH$ ja $(C_2H_5)_2NH$. Metameerseid ühendeid leidub ka eetrite hulgas, näiteks $CH_3 \cdot O \cdot C_5H_{11}$ (metüülamüüleeter) ja $C_2H_5 \cdot O \cdot C_4H_9$ (etüülbutüüleeter).

Keemiliselt sarnanevad amiinid oma tüüpilise esindaja — metüülamiiniga. Nad liituvad halogeenvesinikhapetega, moodustades ammooniumsooli; samuti ühinevad nad ka pikriinhappega. Ammooniumsoolad sarnanevad harilikkude ammooniumsooladega ja tekitavad kompleksühendeid plaatinakloriidiga ja kloorkullaga, nagu raskesti lahustuv kollane kloorplatinaat, $[NH_3(CH_3)Cl]_2PtCl_4$, ja kristalne klooraurraat, $NH_3(CH_3)Cl \cdot AuCl_3$.

Amiinide tüüpide eristamiseks kasutatakse *salpeetrishapet*.

*Primaarsed amiinid* moonduvad salpeetrishappe toimel *primaarseiks alkoholideks* (lk. 48):

$$C_2H_5 \cdot NH_2 + HO \cdot NO = C_2H_5 \cdot OH + N_2 + H_2O.$$

*Sekundaarsed amiinid* moodustavad salpeetrishappega *nitroosoühendeid* ehk *nitroosamiine*:

$$(C_2H_5)_2N \cdot H + NO \cdot OH = (C_2H_5)_2N \cdot NO + H_2O.$$

Nitroosamiinid on kesksed kollakad vedelikud. Kui neid soojendada alkoholi ja soolhappega, regenereeruvad sekundaarsed amiinid.

*Tertsiaarsetesse* amiinidesse ei toimi salpeetrishape.

Salpeetrishappe tekitamiseks tarvitatakse naatriumnitritit hapus lahuses. Mõned tertsiaarsed amiinid oksüdeeruvad salpeetrishappe toimel. Primaarsete amiinide puhul ei saa gaasi eraldumist pidada kindlaks reaktsiooni tunnuseks, sest kui lahuses leidub tertsiaarne amiin, eralduvad soojendamisel (salpeetrishappe laostumise tagajärjel) lämmastikhapendid. Sel juhul juhitakse gaasid rauas-sulfaadi ($FeSO_4$) koondatud lahusesse, mis absorbeerib lämmastikhapendid, ei lahusta aga lämmastikku.

Amiinide eristamiseks võib eduga tarvitada ka bensoolsulfonüülkloriidi, $C_6H_5SO_2Cl$. Primaarsed amiinid moodustavad nimetatud kloriidiga asendatud sulfoonamiidi, mis lahustub naatriumhüdroksüüdis; amiid, mis tekib kloriidi toimel sekundaarsesse amiinisse, ei lahustu leelises; tertsiaarsed amiinid ei reageeri bensoolsulfonüülkloriidiga (Hinsbergi meetod). Primaarsete amiinide leidmiseks kasutatakse karbüülamiin-reaktsiooni. Kui primaarseid amiine soojendada kloroformiga ja kaaliumhüdroksüüdi alkohol-lahusega, tundub omapärane, vastik lõhn, sest reaktsiooni tagajärjel tekivad isonitriilid. Need on isomeersed harilikkude tsüaniididega ehk nitriilidega ja nende koostist võib väljendada järgmise üldvalemiga: $R-N\equiv C$. Isonitriilid[1] on kõik ebameeldiva lõhnaga.

**Amiinid.** Metüülamiine leidub looduses; kõige lihtsam neist — metüülamiin, $CH_3NH_2$, esineb lämmastikku sisaldavate orgaaniliste ühendite laostumisproduktides, kondiõlis, puutõrvas ja koos di- ning trimetüülamiiniga heeringasoolvees. Teda on leitud ka taimedest, näit. mitmeaastasest seljarohust (*Mercurialis perennis*).

Metüülamiin on gaas (k.-t. —6,5°); ta lahustub väga hästi vees: üks ruumala vett absorbeerib 1150 ruumala metüülamiini 12,5° temperatuuril; ta põleb kollaka leegiga. Metüülamiini vesilahus sadestab raskete metallide hüdroksüüde; mõned neist hüdroksüüdidest lahustuvad uuesti metüülamiinilahuses, kui seda lahust on võetud rohkesti.

Dimetüülamiini, $(CH_3)_2NH$, leidub puuäädikas ja guaanos. Hõlpsasti võib teda valmistada dimetüülaniliinist (vt. aromaatsed amiinid, II osa). Keemiliselt sarnaneb ta metüülamiiniga. Harilikul temperatuuril on ta gaas; keeb vedelikuna 7,4° soojuses.

Trimetüülamiin, $(CH_3)_3N$, on looduses võrdlemisi laialdaselt levinud; teda on leitud arnikast (*Arnica montana*), *Chenopodium vulvaria*'st, kirsiõitest jne., peale selle higist, lihaekstraktist, heeringasoolveest ja mujalt. Tehniliselt valmistatakse teda suhkrunaeri jäätmete kuivdestilleerimisel. Destillaadis leidub peale trimetüülamiini ka dimetüülamiini. Laboratoorselt valmistatakse trimetüülamiini formaldehüüdist ja ammoo-

[1] Isonitriile nimetati varem ka karbüülamiinideks.

niumkloriidi vesilahusest; segu soojendatakse rõhu all 120—160° temperatuuril:

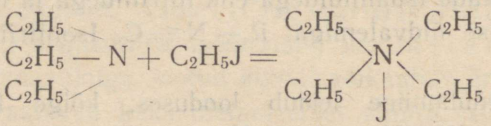
$$2NH_3 + 9CH_2O = 2(CH_3)_3N + 3CO_2 + 3H_2O.$$

Tetrametüülammooniumhüdroksüüdi, $(CH_3)_4N \cdot OH$, saadakse tetrametüülammooniumjodiidist, kui jodiidi loksutada vees suspendeeritud hõbehapendiga.

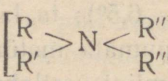
$$(CH_3)_4N \cdot J + AgOH = (CH_3)_4N \cdot OH + AgJ.$$

Saadud ammoonium-alus osutub hügroskoopseks kristalseks aineks. Amiinide soolad ja ammoonium-alused on vesilahuses ioniseerunud ja sarnanevad seetõttu anorgaaniliste sooladega.

Ammoonium-alused omavad erilist tähtsust lämmastiku valentsi uurimistes. Kvaternaarsete ammooniumsoolade tekkimise puhul muutub ka lämmastikuaatomi valents kolmeväärsest viieväärseks, näiteks



Ammooniumsoolad on vesilahuses ioniseerunud ja joodi võib sadestada hõbedaga. Wernerи koordinatsiooniteooria järgi võib niisuguseid kompleksühendeid kujutada järgmise üldvalemiga:



kus R on käesoleval juhul orgaaniline radikaal ja X mõni anioon, nagu jood; sulgudes märgitud aatomite kompleks osutub katiooniks. Katioonis asuv lämmastik on seega koordinatiivselt neljaväärne. Kui esitatud üldvalemis kõik orgaanilised radikaalid üksteisest erinevad (ilma et ükski neist sisaldaks ebasümmeetrilist C-aatomit), osutub lämmastikuaatom „ebasümmeetriliseks" ja ammooniumsool on sel juhul optiliselt tegev. Orgaaniliste ühendite optiline teguvõime oleneb üldiselt molekulaarsest ebasümmeetriast, aga mitte üksnes süsiniku valentsist. Optiliselt tegevaid aineid leiame nii lämmastik- kui ka fosfor-, seleen- ja siliitsium-orgaaniliste ühendite hulgast.

Kuumendamisel lõhustub kvaternaarne ehk kvartaarne ammooniumjodiid tertsiaarseks aluseks ja alküüljodiidiks.

Amiinide keemistäppide sõltuvust ehitusest ja süsinikusisaldusest selgitab tabel XXII.

Tabel XXII.

**Amiinide keemistäpid.**

| Alküülradikaal | Primaarne | Sekundaarne | Tertsiaarne | Kvartaarsed ammooniumalused |
|---|---|---|---|---|
| Metüül . . . . . | −6,5° | 7,4° | 3,5° | Kristalsed |
| Etüül . . . . . | 16,6° | 56° | 89,5° | |
| *n*-propüül . . . . . | 48,7° | 110,7° | 156° | |
| *n*-butüül . . . . . | 76° | 161° | 214° | |
| *n*-oktüül . . . . . | 180° | 297° | 366° | |

Amiinid on veest kergemad.

**Amiinide derivaadid: amiinalkoholid ja sulfoonhapped.**

Lihtsamaks amiinalkoholide e. hüdroksüamiinide sünteesiks on ammoniaagi liitumine aldehüüdidega (vt. lk. 106), kuid need produktid pole püsivad monomolekulaarsel kujul, vaid tihkestuvad spontaanselt. Seetõttu saadakse amiinalkohole tavaliselt (1) glükoolide kloorhüdriinide toimel ammoniaagisse või amiinidesse, näiteks:

$$CH_2OH \cdot CH_2Cl + NH_3 \longrightarrow CH_2OH \cdot CH_2NH_2 + HCl;$$

(2) etüleenoksüüdi liitumisel ammoniaagiga või amiinidega.

Amiinalkoholide homoloogilise rea lihtsamaks esindajaks on amiinetanool e. kolamiin, $NH_2CH_2CH_2OH$, k.-t. = 171°, mis on tugeva aluselise reaktsiooniga aine.

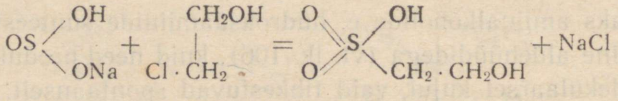
Tauriin. Kui $\beta$-broometüülamiinisse toimida alkoholse kaaliumhüdroksüüdi-lahusega, tekib oletatava küllastumata vinüülamiini asemel tema tsükliline isomeer — etüleenimiin, $CH_2 - CH_2 - NH$, mis ei liitu
$\quad\quad\quad

See liitumisprodukt, amiinetüülsulfoonhape, on identne Gmelini (1824) avastatud tauriiniga. Liidetuna sapp- ehk koolhappega, nn. taurokoolhappena, leidub tauriin härja ja teiste loomade sapis; ka teistes organites, neerudes, kopsus jm., leidub tauriini. Ta kristallub monokliinsete prismadena; kristallid lahustuvad vees, ei lahustu aga alkoholis. Tauriin on niihästi amiin kui ka sulfoonhape; tema molekulis kesenduvad vastastikku amiin- ja sulforühmad, mille tõttu tauriin avaldab keskset reaktsiooni. Salpeetrishappe toimel asendub primaarne amiinrühm hüdroksüüliga ja tekib isetioonhape,

$$CH_2(SO_3H)CH_2OH.$$

Isetioonhape on etüülväävelhappe (lk. 26) isomeer, aga ta ei seebistu. Harilikult on ta veniv vedelik, aga seismisel hangub ta kristalseks massiks. Ühealuselise happena moodustab ta soolasid, estreid jne.

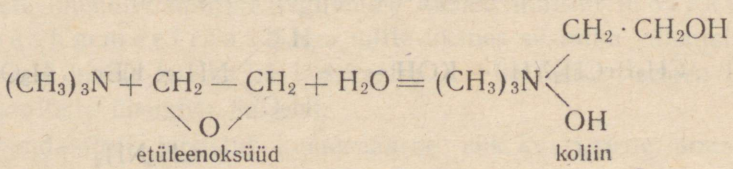
Isetioonhapet võib valmistada väävlishapust naatriumist ja glükoolkloorhüdriinist:



Kui isetioonhappesse toimida fosforpentakloriidiga, asenduvad hüdroksüülid klooriga. Saadud dikloorderivaadis ($CH_2Cl \cdot CH_2SO_2Cl$) regenereerub vee toimel väävliga seotud hüdroksüül ja moodustub klooretüülsulfoonhape, $CH_2Cl \cdot CH_2SO_3H$. Kui nimetatud hapet soojendada ammoniaagiga, tekib tauriin.

Loomade peaajus, sapis, närvikoes, munakollases jm. leiduvad liitühendid — letsitiinid; need hüdrolüüsuvad barüütvee toimel ammooniumaluseks, koliiniks, palmitiin-, stearin- või õlihappeks ning glütserofosforhappeks.

Koliin ehk oksetüültrimetüülammooniumhüdroksüüd, $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2\ N(CH_3)_3 \cdot OH$, on raskesti kristalluv aluseline aine. Plaatinakloriidiga moodustab ta kollakaspunase kaksiksoola. Koliini leidub ka taimedes, nagu humalais, mõnedes seemneis ja seentes. Sünteetiliselt valmistas koliini Wurtz, toimides etüleenoksüüdiga trimetüülamiini vesilahusesse:



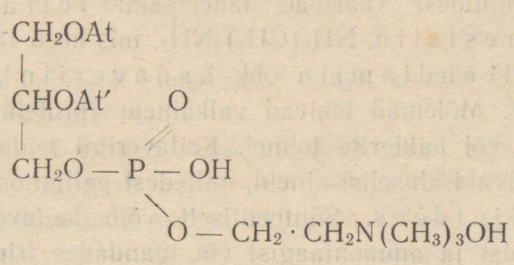

Etüleenoksüüdi asemel võib tarvitada ka etüleenglükool-kloorhüdriini, $CH_2OH \cdot CH_2Cl$.

Kui koliini hapendada koondatud salpeeterhappega, tekib muskariin, $C_5H_{15}O_3N$, väga mürgine kristalne aine. Teda leidub kärbseseenes (*Amanita muscaria*) ja teistes taimedes.

Kui koliini keeta joodvesinikhappega ning barüütveega, eraldub oksetüülrühmast vesi ja moodustub vinüülradikaali sisaldav vinüültrimetüülammooniumhüdroksüüd ehk neuriin (nevriin), $(CH_3)_3N(CH:CH_2)OH$; see on püsiv ainult lahustena ja sooladena. Neuriini saadakse veel peaajust; teda leidub ka mädanenud lihas, laipades jne. Tähelepanu väärib asjaolu, et mittemürgisest koliinist ainult veemolekuli eritades tekib äärmiselt mürgine neuriin: võrdlemisi väike muudatus molekuli ehituses tingib suure vahe füsioloogilises mõjus.

**Letsitiinid** on närviainet ja peaaju iseloomustavad ühendid. Nad osutuvad vahasarnaseks kristalseks massiks, mis lahustub eetris ja alkoholis; vees punsuvad nad opalestseerivaks vedelikuks.

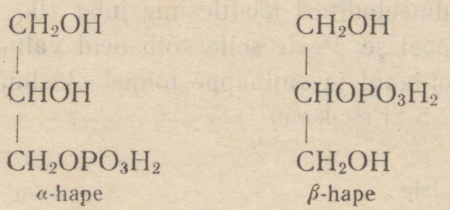
Letsitiinide koostist võib väljendada järgmise üldvalemiga:



At ja At′ tähistavad palmitiin-, steariin- ja õlihappe või muu küllastumata happe radikaale. Koliin esineb letsitiinis estrina. Et letsitiinis on nii happe- kui ka aluseline hüdroksüül vabad, moodustab ta sooli aluste ja hapetega.

Letsitiinid kuuluvad füsioloogiliselt väga tähtsate rasvataoliste ühendite hulka, mis on tuletatud glütserool-fosforhapetest ja mida seetõttu nimetatakse fosfatiididideks.

Glütserool-monofosforhape esineb kahel isomeersel kujul, $\alpha$- ja $\beta$-isomeerina, milledest $\alpha$-isomeer on optiliselt aktiivne:



$\alpha$-hape $\beta$-hape

Letsitiinid on tuletatud nii glütserool-$\alpha$-fosforhappest kui ka glütserool-$\beta$-fosforhappest; seega jagunevad ka letsitiinid $\alpha$- ja $\beta$-letsitiinideks.

Kui fosfatiidid sisaldavad koliini jäägi asemel kolamiini, nimetatakse neid kefaliinideks, mis raskesti lahustuvad alkoholis, mistõttu neid võib eraldada letsitiinidest.

**Diamiinid.** Amiine võib käsitada ka süsivesinikkude asendusproduktidena. Sel juhul võib ühe või enam vesiniku aatomeid asendada amiinrühmadega, mille tagajärjel tekivad siis di- ning polüamiinid.

Kui etüleenbromiidisse toimida ammoniaagiga, tekib etüleendiamiin:

$$CH_2Br \cdot CH_2Br + 4NH_3 = 2NH_4Br + \underset{\text{etüleendiamiin}}{CH_2NH_2 \cdot CH_2NH_2}.$$

See kõige lihtsam diamiin on nõrga ammoniaagilõhnaga vedelik; ta keeb 117° temperatuuril. Keemiliselt sarnaneb ta primaarsete amiinidega. Mõned diamiinid moodustavad veega püsiva, laostumatult keeva hüdraadi. Kõrgemaist diamiinidest väärivad tähelepanu tetrametüleendiamiin ehk putrestsiin, $NH_2(CH_2)_4NH_2$, mis keeb 158° temperatuuril, ja pentametüleendiamiin ehk kadaveriin[1], $NH_2(CH_2)_5NH_2$, vedelik, k.-t. 178°. Mõlemad tekivad valkainete (proteiinide) roiskumisel (putrefaktsioonil) või bakterite toimel. Kadaveriini leidub laipades. Neid mädanemisel tekkivaid aluselisi aineid, milledest paljud on mürgised, nimetatakse ptomaiinideks. Sünteetiliselt võib kadaveriini valmistada 1,5-dikloorpentaanist ja ammoniaagist või taandades trimetüleentsüaniidi.

## Amiinhapped.

Amiinhapped on ühendid, mis sisaldavad kahte tüüpilist rühma: amiin- ja karboksüülrühma. Peale puhtkeemilise huvi, mida äratavad niisugused kahte viisi funktsioneerivad ühendid, omavad amiinhapped veel suurt füsioloogilist tähtsust, esinedes sageli proteiinide lõhustumise saadustena. Paljusid neist võib valmistada loodussaadustest, näit. liimi, kaseiini või muid aineid keetes hapete või leelistega. Nii saadakse peamiselt $\alpha$-amiinrasvhappeid. Sünteetilistest üldmeetoditest käsitlesime juba (lk. 149) ammoniaagi toimet halogeenrasvhappeisse. Peale selle võib neid valmistada ka tsüaanammooniumi või ammoniaagi ja sinihappe toimel aldehüüdidesse ja ketoonidesse (Zelinski, Strecker):

[1] Ladina *cadaver* — laip.

$$CH_3 - \overset{\overset{H}{/}}{C} = O + NH_4CN = CH_3 - CH(NH_2) - CN + H_2O.$$

Tekkinud amiinnitriil moondub seebistamisel amiinhappeks:

$$CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CN \xrightarrow{H_2O} CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH.$$

Amiinhappeid võib veel sünteesida: 1) maloonestri derivaatidest vastavate aziidide kaudu (Curtius), 2) aldehüüdide tihkestamisel mitmesuguste lämmastikühenditega, nagu hüdantoiiniga, diketopiperaziiniga, hipuurhappega jt. Uusimatest meetoditest väärib mainimist Feofilaktovi süntees, mis võimaldab amiinhappeid saada fenüülhüdrazoonide taandamisel, näiteks:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH - \underset{\underset{N \cdot NHC_6H_5}{\|}}{C}COOH \xrightarrow{Zn + C_2H_5OH} \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH\underset{\underset{NH_2}{|}}{C}HCOOH$$

valiin

Selle meetodi abil on sünteesitud valiin, leutsiin, isoleutsiin, alaniin, fenüülalaniin ja oksüproliin.

Amiinhapped on tahked kehad. Enamik neist lahustub vees; paljud $\alpha$-amiinhapped on magusa maitsega. Vastavalt kahele asendajarühmale moodustavad amiinhapped soolasid hapete ja alustega. Nad avaldavad keskset reaktsiooni, sest amiinrühm ja karboksüül kesendavad teineteist samas molekulis. On väga tõenäoline, et vabad amiinhapped ise osutuvad sisesooladeks, nagu arvatakse amiin-äädikhappe juhul:

$$H_3N - CH_2 - CO$$
$$\underline{\quad O \quad}$$

Tugevate hapete ja aluste toimel katkeb sisehapnik-side ja tekib toimiva happe või aluse sool.

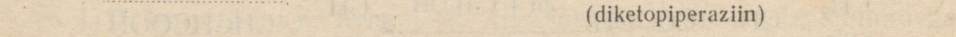
Amiinhapete estreid valmistatakse üldmeetodi järgi, s. o. küllastades gaasilise kloorvesinikuga happe ja alkoholi segu. Amiinhapete puhul tekib aga vabade estrite asemel amiinestri hüdrokloriid: amiinrühm liitub reaktsiooni vältel ühe molekuli HCl-ga. Kui madalal temperatuuril (külmas) ettevaatlikult loksutada nimetatud hüdrokloriidi leelistega, eritub kloorvesinik, ilma et ester seebistuks. Vähendatud rõhu all (osalises vaakuumis) destilleeruvad amiinhapete estrid ilma laostumata, kuna vabad happed soojuses laostuvad. Estreid võib seetõttu tagajärjerikkalt kasutada amiinhapete eraldamiseks proteiinide hüdrolüüsimisel tekkinud ainete segust (E. Fischeri meetod).

Salpeetrishappe toimel moonduvad amiinhapped hüdroksühappeiks, näiteks:

$$\underset{\text{amiin-äädikhape}}{CH_2NH_2 \cdot COOH} + HO \cdot NO = \underset{\text{glükoolhape}}{CH_2OH \cdot COOH} + N_2 + H_2O.$$

Muutused, mis esinevad amiinhappeis soojuse mõjul, on analoogilised muutustele, mis on kirjeldatud hüdroksühapete puhul.

1. Kui kuumendada $\alpha$-amiinhappeid, eritub kaks vee molekuli kahest happe molekulist; seejuures reageerib ühe molekuli amiinrühm teise molekuli karboksüüliga ja vastupidi, tekitades diketopiperaziinderivaate:

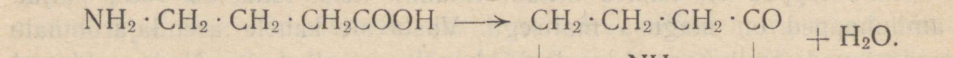



(diketopiperaziin)

2. $\beta$-amiinhapped eritavad kuumendamisel ammoniaaki:

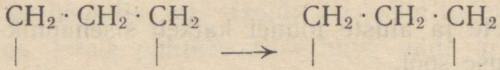
$$CH_2NH_2 \cdot CH_2COOH \rightarrow \underset{\text{(akrüülhape)}}{CH_2 : CH \cdot COOH} + NH_3.$$

3. $\gamma$-amiinhapped eritavad vett ja moonduvad laktoonide-sarnasteks siseamiididekseks — laktaamideks:



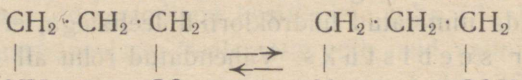

$\gamma$-amiinvõihape — butürolaktaam; k.-t. 251°

Paljudes reaktsioonides avaldavad laktaamid küllastumata oksü-ühendite omadusi. Nii näiteks tekib $\gamma$-amiinvõihappelaktaamist fosforpentakloriidi toimel kloorpürroliin:




(kloorpürroliin)

Selle reaktsiooni kulgemist võime seletada keto-enool-tautomerismi põhjal:



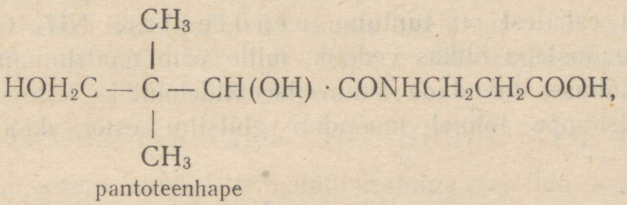

(laktaam-kujund) (laktiim-kujund)

Enoolile vastavat küllastumata kujundit nimetatakse laktiim-kujundiks.

Pärmi toimel eritavad $\alpha$-amiinhapped $NH_3$ ja $CO_2$ ning moonduvad primaarseteks alkoholideks. Alkoholsel käärimisel tekkiva kõrgemate alkoholide segu — puskarõli moodustamise mehhanismi võib seletada mainitud biokeemilise reaktsiooniga (E h r l i c h):

$$\underset{\text{(leutsiin)}}{(CH_3)_2CHCH_2CHNH_2COOH} \rightarrow \underset{\text{(isoamüülalkohol)}}{(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH} + NH_3 + CO_2.$$

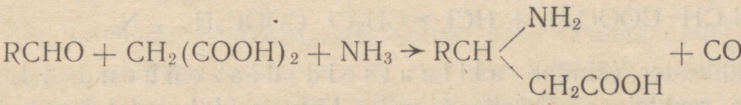
Viimaste aastakümnete kestel on tunduvalt tõusnud huvi $\beta$-amiinhapete vastu, eriti peale p a n t o t e e n h a p p e avastamist, mis on $\beta$-alaniini derivaat:



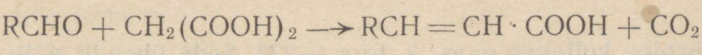
pantoteenhape

ja on vajalik elavate organismide, nagu pärmseente, vetikate jne. kasvamiseks. Seetõttu on süvenenud ka $\beta$-amiinhapete sünteeside ja omaduste uurimised.

Juba 1926. a. R o d i o n o v ja tema kaastöölised leiutasid $\beta$-arüül-$\beta$-amiinhapete sünteesimiseks uue meetodi, mida nad 1943. a. edukalt rakendasid ka alifaatsete aldehüüdide tihkestamiseks maloonhappega $NH_3$-alkohol-lahuse manulusel:

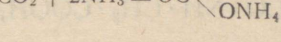


Kõrvalsaadusena moodustub ka vastav küllastumata hape:



Selle meetodi abil on sünteesitud rida $\beta$-amiinhappeid, nagu $\beta$-amiinvõi-, $\beta$-amiinpalderjanhape jt. Mõned neist sünteesitud hapetest ei avalda stimuleerivat mõju pärmseente kasvule.

**Karbamiidhape.** Amiinhapete homoloogilise rea kõige lihtsam esindaja on amiinsipelghape, $NH_2 \cdot COOH$, mida nimetatakse harilikult k a r b a m i i d- ehk k a r b a m i i n h a p p e k s. Ta on püsiv ainult sooladena ja estritena. Ammooniumkarbamaati leidub tehnilises ammooniumkarbonaadis. Karbamiinhape sarnaneb aga enam happe amiididega kui amiinhapetega ja teda võib käsitada süsihappe monoamiidina. Tema ammooniumsoola valmistatakse süsihappegaasist ja ammoniaagist:



Karbamiinhappe estreid nimetatakse uretaanideks; neist on etüülester harilik uretaan, $CO(NH_2)(OC_2H_5)$. Ta sulab 48° soojuses, lahustub vees; uretaani tarvitatakse uimastava ehk magamapaneva vahendina.

Gütsiin, glükokoll ehk amiin-äädikhape, $NH_2CH_2 \cdot COOH$, on amiinhapete tüüpiline esindaja. Esmakordselt sai teda Braconnot (1820), keetes liimi lahjendatud väävelhappega. Magusa maigu tõttu nimetatakse seda hapet sageli glükokolliks, s. o. „magus liim" ehk „liimisuhkur". Teda leidub ka paljude proteiinide hüdrolüüsimisproduktide hulgas. Tähtsam sünteetiline valmistamisviis on kirjeldatud lk. 211. Glükokolli kristallid sulavad osalt laostudes 233° temperatuuril.

Glütsiini estritest on tuntuim etüülester, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, aluseliste omadustega õlikas vedelik, mille võib naatriumamalgaami abil neutraalses lahuses taandada amiin-atseetaldehüüdiks.

Salpeetrishappe toimel moondub glütsiini ester diazo-äädikestriks:

$$H_2N \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 + HONO \rightarrow \begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix} \!\!> CH \cdot COOC_2H_5 + 2H_2O.$$

Diazo-äädikhappe etüülester on vees lahustumatu kollakas vedelik. Ta on väga reaktsioonivõimeline: vee toimel laostub ta glükoolestriks ja lämmastikuks, soolhappe toimel tekib kloor-äädikhapu etüül:

$$N_2CH \cdot COOC_2H_5 + H_2O \rightarrow CH_2(OH) \cdot COOC_2H_5 + N_2;$$
$$N_2CH \cdot COOC_2H_5 + HCl \rightarrow CH_2Cl \cdot COOC_2H_5 + N_2.$$

Diazo-äädikester esindab alifaatseid diazoühendeid, mis kõik on väga reaktsioonivõimelised, mille tõttu neid kasutatakse paljude sünteeside puhul. Kõige lihtsam alifaatne diazoühend on diazometaan, $CH_2 \begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}$, mürgine kollakas gaas, k.-t-ga —23°. Seda ühendit võib valmistada hüdraziinist kloroformi ja naatriumhüdroksüüdi toimel:

$$H_2N \cdot NH_2 + CHCl_3 + 3NaOH = 3NaCl + 3H_2O + N_2 : CH_2.$$

Nii hapete kui ka alustega moodustab glütsiin soolasid, milledest kõige iseloomustavamad on sinine nõeljas-kristalne vasesool, $(NH_2 \cdot CH_2 \cdot COO)_2Cu \cdot H_2O$. Seda soola saadakse vasehüdroksüüdi lahustamisel glütsiinilahuses. Kui glütsiini keeta barüütveega, lõhustub ta metüülamiiniks ja süsihapuks gaasiks. Rauakloriid värvib glütsiini punaseks. Glütsiini bensoüülderivaat, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$, esineb hobuse kuses, mille

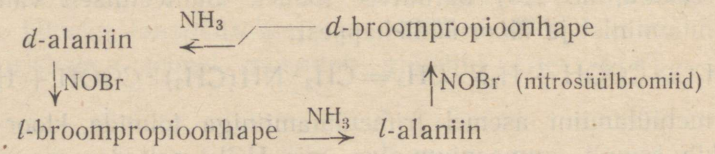
tõttu seda ühendit ka **hipuurhappeks**[1] nimetatakse. Hipuurhappe tekkimine organismis osutub tõrjereaktsiooniks, mille abil organism vabaneb mõnest aromaatsest amiinhappest (fenüülalaniinist) tekkivast mürgisest bensohappest.

Glütsiini alküülderivaatidest esinevad looduslikkude produktide hulgas metüülglütsiin ehk **sarkosiin**, $CH_3NH \cdot CH_2 \cdot COOH$, vees lahustuv kristalne aine, ja trimetüülglütsiin ehk **betaiin**,

$$(CH_3)_3N \cdot CH_2 \cdot CO$$
$$\quad\quad\quad

laeng ja *l* — pooluste kaugus) määratakse dipoolmomendiga molekulide polaarsust (Debye). Dipool-momenti mõõdetakse elektrostaatilisis ühikuis. Dipool-moment osutub väärtuslikuks vahendiks mõnede molekulide struktuuri selgitamisel.

Alaniin, α-amiinpropioonhape, $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$, esineb peaaegu iga hariliku proteiini hüdrolüüsimisproduktide seas; kergesti võib teda saada siidist; magusa maiguga nõeljad kristallid. Sünteesida võib teda ammoniaagist ja α-kloorpropioonhappest või aldehüüdammoniaagist ja sinihappest. Alaniin sisaldab ebasümmeetrilist süsinikuaatomit ja esineb kolmel stereoisomeersel kujul. E. Fischer teostas optilise ringprotsessi ka alaniini puhul:




Siidi hüdrolüüsimisproduktide hulgas esineb veel alaniini β-hüdroksüderivaat seriin, $HO \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$; see ühend näib süsihüdraatidega lähedalt seotud olevat.

Leutsiini, α-amiinisokaproonhapet, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2CH(NH_2) \cdot COOH$, leidub paljudes proteiinides, nagu kaseiinis, sarves jne. *l*-leutsiin osutub valkainete seedimisel alatiseks lõhustumisproduktiks (peensooles). Sünteetiliselt on teda saadud isopalderjanaldehüüdammoniaagist ja sinihappest. Leutsiin kristallub rasvaläikega lehekestena; lahustub vees raskelt.

Pärmiga käärimisel moondub leutsiin isoamüülalkoholiks.

Leutsiini isomeer, isoleutsiin, $CH_3 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(NH_2)COOH$, on samuti proteiinide hüdrolüüsimise produkt. Käärimisel moondub ta aktiivseks amüülalkoholiks. Ehrlich väidab, et „käärimisamüülalkohol" (isoamüülalkoholi, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$, ja aktiivse amüülalkoholi, $CH_3 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2OH$, segu), mis moodustab suurema osa puskarõlist, ei teki mitte suhkrutest, vaid leutsiinist ja isoleutsiinist.

Ornitiin ehk α, δ-diamiinpalderjanhape, $NH_2(CH_2)_3 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$, ja lüsiin ehk α, ε-diamiinkaproonhape, $NH_2(CH_2)_4 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$, sisaldavad kahte amiinrühma; neid saadakse proteiinide lõhustamisel. Mädanemist tekitavate bakterite toimel moonduvad nad vastavaiks diamiinideks — putrestsiiniks ja kadaveriiniks.

Ornitiin ja lüsiin esinevad valkainetes koos heterotsüklilise amiinhappega, histidiiniga. Eriti rikkalikult sisaldavad nimetatud amiinhappeid kalade spermatozoidid e. seemnerakud.

Asparagiin, amiin-merivaiknappe monoamiid, $NH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$, funktsioneerib kolmel viisil: amiinina, happena ja amiidina. Asparagiin on taimeriigis laialdaselt levinud; teda leidub hernestes, ubades, naeris, sparglis ja muudes taimedes. Ta kristallub vee molekuliga, lahustub kuumas vees, ei lahustu aga alkoholis ega eetris. Taimedest isoleeritud asparagiinilahus pöörab polarisatsioonipinna tavaliselt vasakule. Paremale pööravat isomeeri saadakse vikist.

Seebistamisel eraldub asparagiini üks lämmastiku aatom ammoniaagina ja moodustub asparagiinhape, $HOOC \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$.

Glutamiinhape, $\alpha$-amiinglutaarhape, $HOOC - CH(NH_2) - CH_2 - CH_2 - COOH$, on kristalne ühend ja optiliselt aktiivne; tema *d*-isomeeri saadakse valkude hüdrolüüsimisel. Rohkesti leidub glutamiinhapet taimevalkudes (prolamiinides).

Koos asparagiiniga esineb taimedes glutamiinhappe monoamiid, glutamiin, $HOOC \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CONH_2$.

## Polüpeptiidid.

Käesoleva sajandi algul oletasid Hofmeister ja E. Fischer, et valkudes on amiinhapped liitunud (sidestunud) happe-amiidikujuliselt. Selliseid amiinhappe tihkestumise produkte, mis on üksteisega sidestunud amiidikujuliselt, s. o. nii, et ühe amiinhappe karboksüül on tihkestunud (vee eritamisel) teise happe amiinrühmaga, nimetatakse üldiselt polüpeptiidideks, kusjuures vastavalt reaktsioonist osavõtnud amiinhapete arvule eristatakse dipeptiide, tripeptiide jne.

Polüpeptiide võib sünteesida:

1. Amiinhappekloriidi toimel amiinhappe estrisse:

$$\begin{array}{l} CHR' \cdot COCl \\ | \\ NH_2 \cdot HCl \end{array} + H_2N \cdot CHR''COOR \longrightarrow \begin{array}{l} CHR' \cdot CO - NHR'' \cdot COOR \\ | \\ NH_2 \cdot HCl \end{array}$$

Dipeptiidestri kloorhüdraati võib seebistada dipeptiidiks.

2. Halogeenrasvhapete kloriidid reageerivad hõlpsasti amiinhapetega või nende estritega. Kui ammoniaagiga toimida sellesse reaktsiooni produkti, moodustub dipeptiid, näiteks:

$$ClCH_2COCl + H_2N \cdot CHR \cdot COOH \rightarrow ClCH_2CO - NH \cdot CHR \cdot COOH$$
$$\xrightarrow{NH_3} H_2N \cdot CH_2CO \cdot NH \cdot CHR \cdot COOH$$

Dipeptiidid võivad omakorda tihkestuda vastavate happederivaatidega, tekitades tri-, tetra- ehk üldiselt polüpeptiide. Abderhalden sünteesis kirjeldatud meetodite abil 19 amiinhappejääki sisaldava polüpeptiidi.

Enamik polüpeptiide on vees lahustuvad; nii hapetega kui ka alustega moodustavad nad sooli, absoluutses alkoholis aga polüpeptiidid ei lahustu.

Kõrgemate polüpeptiidide vesilahused vahutavad loksutamisel nagu valgud ja paljude polüpeptiidide leelisesed lahused värvuvad vasesoola lisandamisel lillaks või punaseks (biureetreaktsioon).

HCl-alkohol-lahus esterdab polüpeptiide hõlpsasti. Koondatud HCl-ga keetmisel hüdrolüüsuvad polüpeptiidid täielikult, kuna leelised toimivad väga aeglaselt.

### Nitriilid ja isonitriilid.

Sissejuhatavas osas käsitlesime juba nitriili funktsiooni (lk. 47) ja nitriilide valmistamist amiididest ning tsüaankaaliumist (lk. 50). Täienduseks neile kahele üldvalmistusviisile kirjeldame veel kahte üldmeetodit.

Esiteks tekivad nitriilid aldoksiimidest hapete anhüdriidide või atsüülkloriidide toimel:

$$CH_3 \cdot CH : NOH + CH_3 \cdot COCl = CH_3 \cdot CN + CH_3 \cdot COOH + HCl.$$

Teiseks võib nitriile saada Grignard'i reaktsiooni järgi tsüaankloriidist [1], Cl · CN, ja metallorgaanilistest ühenditest:

$$C_5H_{11}MgBr + ClCN = MgBrCl + C_5H_{11} \cdot CN.$$

Nitriilid on keemiliselt neutraalsed, välja arvatud kõige lihtsam — formonitriil ehk sinihape (lk. 50). Madalama molekulikaaluga nitriilid on värvuseta vedelikud; nad destilleeruvad laostumata ja on erikaalult veest kergemad (erikaal = 0,78—0,90). Nitriilide struktuurvalem on esitatud 56. leheküljel.

**Isonitriilid.** Kui toimida tsüaanhõbedaga, CNAg, alküüljodiidisse, tekib hõbejodiid ja lämmastik-orgaaniline ühend, mis on küll isomeerne vastava nitriiliga, keemiliselt aga erineb nitriilidest (Gautier). Niisuguseid ühendeid nimetatakse isonitriilideks ehk isotsüaniididdeks. Vana nomenklatuuri järgi nimetati isonitriile veel karbüülamiinideks, sest nad liituvad hapetega ja sarnanevad ses suhtes amiinidega, olgugi et need liitumisproduktid erinevad amiinisooladest. Iso-

[1] Tüaankloriid, Cl · CN, tekib sinihappest kloori toimel: $HCN + Cl_2 = Cl \cdot CN + HCl$. Ta on mürgine, värvuseta vedelik; keeb juba toasoojuses (13,8°). Tsüaankloriid polümeriseerub kergesti tsüanuurkloriidiks, mis sulab 146° soojuses.

nitriilid tekivad veel primaarsetest amiinidest kloroformi ja alkoholse kaaliumhüdroksüüdi toimel (Hofmanni reaktsioon, lk. 205):

1. $CN \cdot Ag + C_2H_5J = AgJ + C_2H_5 \cdot NC$;

etüül-isotsüaniid

2. $CH_3NH_2 + CHCl_3 + 3KOH = CH_3 \cdot NC + 3KCl + 3H_2O$.

Isonitriilid on mittemeeldiva lõhnaga vedelikud, lahustuvad vees raskelt; paljude isonitriilide lõhn on väljakannatamatu, otse vastik. Nad on veest kergemad, „lenduvamad", s. o. omavad madalamat keemistäppi kui vastavad nitriilid; näiteks on etüültsüaniidi keemistäpp 97°, etüülisotsüaniidil aga 79°.

Keemiliselt erinevad isonitriilid nitriilidest tunduvalt: nad ei seebistu leeliste toimel, kuid kuum vesi ja lahjendatud happed lõhustavad isonitriile sipelghappeks ja amiiniks:

$$CH_3NC + 2H_2O = CH_3NH_2 + HCOOH.$$

Isonitriilid on mürgised.

Et nitriilide tsüaanrühma süsinikuaatom jääb seebistumisel alküülradikaali külge, näitab, et see aatom mõne radikaali süsinikuaatomiga on otseühenduses. Lämmastik eritub ammoniaagina. Isonitriilide lõhustumise puhul jääb aga lämmastik radikaali külge, kuna tsüaanrühma süsinikuaatom eritub ning moodustab hapniku ja vesinikuga sipelghappe. Seetõttu näib, et isonitriilides on lämmastikuaatom seotud radikaali süsinikuga, kuna tsüaanrühma süsinikuaatom on ühendatud radikaaliga lämmastiku kaudu. Järelikult võib isonitriilide koosseisu väljendada järgmise üldvalemiga $R - NC$.

See üldvalem ei selgita aga sideme loomust $N$ ja $C$ vahel. Lämmastikuaatom võib esineda kolme- ja viievalentsena ja seetõttu võib ka isonitriile kahe graafilise valemiga kujutada, näiteks:

$$\overset{V}{R - N \equiv C} \quad \text{ja} \quad \overset{III}{R - N = C} \quad \text{või} \quad \overset{III}{R - N = C =}$$

Kolmevalentse lämmastiku puhul oleks aga tsüaanrühma süsinikuaatom kaheväärne ehk „küllastumatu". Kui see oletus põhjendatuks osutub, siis esineb isonitriilides omapärane ühe elemendi küllastumatus, mis on omane mõnedele anorgaanilistele ühenditele. Tegelikult näemegi, et kloor ühineb isonitriilidega, tekitades liitumisprodukti:

$$R - N = C \begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown Cl \end{matrix}$$

; kui saadud ühendisse toimida hõbehapendiga, asendu-

vad kloori aatomid hapnikuga ja moodustub isotsüanaat, R—N=C=O. Katseliste andmete põhjal oletabki Nef, et isotsüaniidid sisaldavad kahevalentset (küllastumata) süsinikku, samuti nagu süsinikhapend, C=O.

Niisuguseid ühendeid, nagu CO, isonitriilid ja trifenüülmetüül (lk. 84), milledes süsiniku aatom on kahe- või kolmevalentne, nimetatakse sageli ka vabadeks radikaalideks.

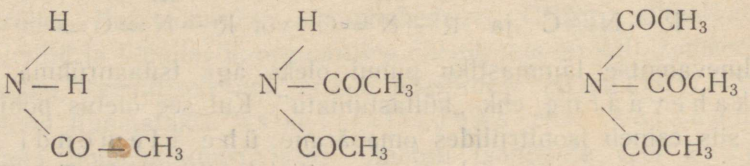
Uuemal ajal oletatakse isonitriilides semipolaarset kaksiksidet: $C \equiv \overset{+}{N}R$, mis on põhistatud elektronide okteti-teooriaga ja „parakoori" andmetega. Parakoor on inglise keemiku S. Sugdeni järgi vedelikke iseloomustav moleküülikonstant (P), mida arvutatakse järgmise valemi abil:

$$P = \frac{M}{D}\gamma^{\frac{1}{4}},$$

kus M/D on antud vedeliku moolruumala ja $\gamma$ — pindpinevus. Parakoor on peaaegu sõltumata temperatuurist. Molekuli parakoori-väärtusi võib arvutada aditiivselt aatomite ning sidemete parakoori-väärtustest. Kahe- ja kolmekordne side omavad suuremaid parakoori-väärtusi kui lihtside. Semipolaarne kaksikside aga ei oma kaksiksideme väärtust ja seetõttu võibki teda eristada.

## Amiidid.

Amiide võib käsitada nagu amiinegi ammoniaagi derivaatidena: nad on tuletatud ammoniaagist vesiniku aatomite asendamisel atsüül- ehk happeradikaaliga. Sellelt vaatekohalt eristatakse kolme amiidide tüüpi:




primaarne (atseetamiid) sekundaarne (diatseetamiid) tertsiaarne (triatseetamiid)

Sekundaarseid ja tertsiaarseid amiide on senini vähe uuritud ja me käsitleme siinkohal ainult primaarseid amiide.

Amiidide kolm tähtsamat sünteesi on esindatud tabelis V; keemiliselt sarnanevad nad atseetamiidiga (V peatükk).

Lihtsuse tõttu väärib erilist tähelepanu Staudingeri amiidide süntees: keteenid (lk. 120) kinnistavad otseteed ammoniaak-gaasi, tekitades amiide:

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} > C = CO + NH_3 = \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} > CH \cdot CONH_2.$$

Rasvhapete amiidid on värvuseta kristalsed ained (ainult formamiid on vedel); nad on keemiliselt kesksed ühendid, olgugi et mõned neist hapetega moodustavad ebapüsivaid liitumisühendeid.

**Happehüdraziidid ja aziidid.** Hüdraziini või tema kloorhüdraadi toime estritesse on analoogiline ammoniaagi toimele: ka selle reaktsiooni kestel eritub alkohol, kuid hüdraziini puhul moodustub hüdrasiid:

$$R \cdot CO \cdot OC_2H_5 + H_2N \cdot NH_2 \rightarrow R \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2 + C_2H_5OH.$$

Estri liia puhul kulgeb reaktsioon ka hüdraziini teise amiinrühmaga ja tekib diatsüülhüdraziid:

$$R \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2 + C_2H_5O \cdot CO \cdot R \rightarrow R \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot R + C_2H_5OH.$$

Hüdraziidid on kristalsed ühendid, mis taandavad $AgNO_3$-ammoniaagilahust külmalt.

Hüdraziide võib sünteesida ka hüdraziinist ja happe-klooranhüdriididest. Nende tähtsamaid reaktsioone on reageerimine lämmastikushappega: sel juhul tekivad kristalsed, kergesti plahvatavad happeaziidid:

$$R \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2 + HONO \rightarrow R \cdot C \begin{matrix} O \\ (N)_3 \end{matrix} + 2H_2O.$$

Kui aziide soojendada alkoholiga või veega, lõhmub lämmastik ja esimesel juhul moodustuvad uretaani, teisel juhul aga karbamiidi derivaadid (Curtiuse lõhmamine):

a) $R \cdot CO \cdot N_3 \rightarrow [R \cdot CO \cdot N :::] \rightarrow R \cdot N = C = O \xrightarrow{C_2H_5OH} R \cdot NH \cdot CO \cdot OC_2H_5;$
uretaan

b) $2R \cdot N = C = O \xrightarrow{H_2O} 2R \cdot NH \cdot COOH \longrightarrow R \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot R + H_2O + CO_2.$
dialküülkarbamiid

Nagu Hofmanni reaktsiooni (vt. lk. 204), nii ka Curtiuse lõhmamise puhul isomeriseerub esimesel reaktsiooni astmel tekkiv ebapüsiv lämmastikühend isotsüanaadiks.

Kahealuseliste hapete amiididest omab erilist tähtsust süsihappeamiid, karbamiid ehk kusiaine, $CO(NH_2)_2$, mille avastas Rouelle (1773) kuses; teda leidub (peale imetajate loomade) ka lindude, kalade ja roomajate kuses. Karbamiid on organismis lämmastikuühendite oksüdatiivse lõhustumise lõppsaadus. Täiskasvanu eritab öö-päeva jooksul 20—40 grammi kusiainet, teatud haiguste puhul aga võib eritatava karbamiidi hulk tõusta kuni 70 grammini öös-päevas. Karbamiidi saadakse kusest õige lihtsalt: kust koondatakse aurumise teel ja veniv jääk segatakse koondatud salpeeterhappega. Sadestunud salpeeterhapu karbamiid kristallitakse veel kord lahjendatud salpeeterhappest, et kõrvaldada värvaineid (lisandeid), ja lahustatakse vees. Süsihapu baariumi abil lõhustatakse karbamiidnitraat, lahus lastakse kuivaks aurata ja karbamiid ekstraheeritakse tahkete ainete segust kuuma alkoholiga.

Karbamiid kristallub veest pikkade prismadena; s.-t. = 132,7°.

Sünteetiliselt võib karbamiidi valmistada mitme meetodi järgi.

1. Ajalooliselt kõige huvitavam on Wöhleri süntees (1828). Kui soojendada ammooniumsulfaadi ja tsüaanhapu kaaliumi (NCOK) vesilahuseid, tekib esmalt tsüaanhapu ammoonium, mis aga kuumuses intramolekulaarse ümberasenduse tagajärjel moondub karbamiidiks:

$$O=C=N-NH_4 \rightleftarrows O=C\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$$

2. Karbamiidi ehitust selgitab Natansoni süntees, milleks kasutatakse (1) ammoniaagi toimet karbonüülkloriidisse (fosgeenisse) või (2) süsihapusse etüülisse:

(1) $O=C\begin{matrix}Cl\ \ H\ NH_2\\Cl\ \ H\ NH_2\end{matrix} \longrightarrow 2HCl + O=C\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$

karbonüülkloriid — ammoniaak 2 mol. — karbamiid

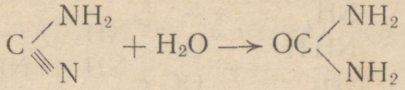
(2) $O=C\begin{matrix}OC_2H_5\ \ H\ NH_2\\OC_2H_5\ \ H\ NH_2\end{matrix} \longrightarrow O=C\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + 2C_2H_5OH$

süsihapu etüül

Tööstuses valmistatakse karbamiidi suure surve all $NH_3$ ja $CO_2$ segust 135—150° soojuses:

$$CO_2 + 2NH_3 \rightarrow CO(NH_2)_2 + H_2O.$$

Teiseks tööstuslikuks sünteesiks on tsüaanamiidi liitumine veega mineraalhapete toimel:



Karbamiidist valmistatakse kondenseerimisel formaldehüüdiga plastilisi aineid; teda kasutatakse ka arstimite valmistamiseks ja väetusainena.

Keemiliselt sarnaneb karbamiid harilikkude amiididega ja hüdrolüüsub koondatud naatriumhüdroksüüdi-lahuse toimel süsihapuks naatriumiks ning ammoniaagiks:

$$CO(NH_2)_2 + 2NaOH = CO(ONa)_2 + 2NH_3.$$

Ta moodustab soolasid tugevate hapetega; sooladest kristalluvad hästi karbamiidnitraat, $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$, ja oksalaat, $2CO(NH_2)_2 \cdot (COOH)_2$. Ka mõnede sooladega moodustab karbamiid kristalseid ühendeid, näiteks keedusoolaga, $CO(NH_2)_2 \cdot NaCl \cdot H_2O$, hõbenitraadiga, $CO(NH_2)_2 \cdot AgNO_3$, jne.

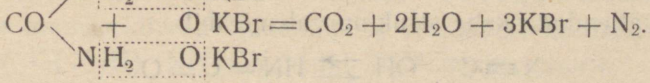
Kui kloori madalal temperatuuril juhtida karbamiidi vesilahusesse, tekib väga aktiivne kloorkarbamiid,

$$CO < \begin{matrix} NHCl \\ NH_2 \end{matrix}$$

mida kasutatakse klooriva ja hapendava vahendina (Béhal ja Detoeuf). Kui ettevaatlikult hapendada karbamiidi (umbes $0^0$ temperatuuril) naatriumhüpokloriidi leeliselahusega, lõhustub ta süsihappegaasiks ja hüdraziiniks (Šestakov):

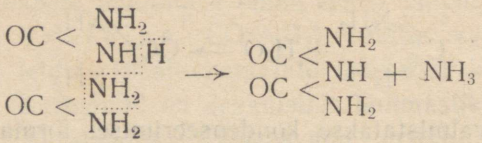
$$H_2N - CO - NH_2 + O = CO_2 + \underset{\text{hüdraziin}}{H_2N - NH_2}.$$

Kui aga harilikul temperatuuril, küllaldase hulga hüpokloriidi või hüpobromiidi leeliselahusega toimida karbamiidisse, laostub molekul veeks, süsihappegaasiks ja lämmastikuks (Leconte):



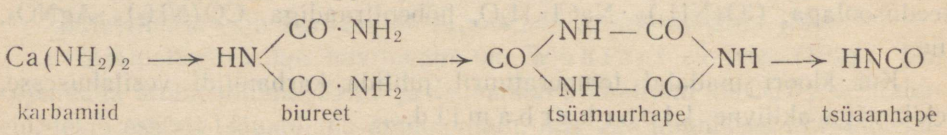
Eritatava lämmastikuhulga (ruumala) järgi võib arvutada isegi karbamiidi hulka mõnes lahuses, näit. kuses (Borodin-Hüfneri meetod). Analoogiliselt laostab karbamiidi ka salpeetrishape.

Kui sulaks aetud karbamiidi edasi soojendada (kuni 160°-ni), laostub ta, eritades peamiselt ammoniaaki, ja moodustab biureedi, $C_2H_5O_2N_3$:



2 mol. karbamiidi — biureet

Biureet on kristalne aine, mis sulab 193° kuumuses. Kui biureedilahusesse naatriumhüdroksüüdis lasta mõni tilk vasksulfaadi nõrka lahust, värvub lahus punakaslillaks (biureetreaktsioon). Biureetreaktsiooni ilmutavad ka proteiinid. Biureedi kuumendamise jätkamisel eraldub uuesti ammoniaak ja tekib kristalne kolmealuseline heterotsükliline tsüanuurhape $(CONH)_3$, mida iseloomustab lahustumata baariumsool; kui temperatuuri tõsta punase hõõgeni, depolümeriseerub tsüanuurhape tsüaanhappeks:



karbamiid — biureet — tsüanuurhape — tsüaanhape

Karbamiidi väävelanaloogi, tiokarbamiidi, $CS(NH_2)_2$, võib sünteesida kas ammooniumrodaniidi soojendamisel või tiofosgeeni toimel ammoniaagisse:

$$CSCl_2 + 2NH_3 \rightarrow CS(NH_2)_2 + 2HCl.$$

Tiokarbamiidi kristallid sulavad 180° temperatuuril; nad lahustuvad hästi vees, aga raskesti alkoholis.

HgO toimel tiokarbamiididesse lõhmub $H_2S$ ja tekib tsüaanamiid.

Tsüaanhape, HNCO, on happelise reaktsiooniga ebapüsiv vedelik, mis juba 0° kõrgemas soojuses kiiresti keema hakkab ja polümeriseerub amorfseks tsüameliidiks, $(CONH)_3$. Vesilahuses kinnistab tsüaanhape kaks molekuli vett ja moondub hapuks süsihapuks ammooniumiks $\left(CO\begin{matrix}ONH_4\\OH\end{matrix}\right)$. Tsüaanhappe soolad on püsivad. Tsüaanhappe molekuli ehitust võib väljendada kahe struktuurvalemi abil:

$$\underset{\text{(tsüaanhape)}}{N\equiv C-OH} \rightleftarrows \underset{\text{(isotsüaanhape)}}{HN=C=O}.$$

Tegelikult osutub tsüaanhape kahe tautomeeri seguks. Tsüaanhappe estrid on tundmatud, tuntud on vaid iso- ehk pseudotsüaanhappe estrid.

Isotsüaanhappe estreid saadakse alküülhaliidide toimel tsüaanhapusse hõbedasse või tsüaanhapu kaaliumi ja alküülväävelhappe soolade destilleerimisel. Isotsüaanhapu etüül, $OCNC_2H_5$, on terava lõhnaga värvuseta vedelik, keeb 60° soojuses. Vesi ja leelised laostavad ta süsihappegaasiks ja amiiniks:

$$C_2H_5N=C=O+H_2O=C_2H_5NH_2+CO_2.$$

Tsüaanhappe isomeer on ka fulmiinhape, „paukhape" ehk karbüüloksiim, $C=N\cdot OH$, mis lõhna ja mürgiliste omaduste suhtes sarnaneb sinihappega. Vaba fulmiinhape püsib vedelana ainult madalal temperatuuril (allpool 0°), kuna ta toasoojuses spontaanselt polümeriseerub tahkeks metafulminuurhappeks $(C=NOH)_3$. Hõbeda ja elavhõbeda fulminaate saadakse salpeeterhappe, alkoholi ja hõbeda või elavhõbeda soojendamisel. Elavhõbeda fulminaat, „pauk-elavhõbe", $Hg(CNO)_2$, kristallub siidiläikega prismadena; soojendamisest või tõukest plahvatab ta tugevajõuliselt (Howard, 1800); teda tarvitatakse padrunite kapslites detonaatorina. Tsüaan- ja fulmiinhape on ajalooliselt esimesed ühendid, millede puhul isomerismi tähele pandi (Liebig, 1823), olgugi et isomerismi nimetust tarvitas esmakordselt Berzelius alles seitse aastat hiljem.

Tabel XXIII annab ülevaate karbamiidi reaktsioonidest.

Tsüaanamiidi, $CH_2N_2$, võib vaadelda tsüaanhappe amiidina ja tema molekuli ehitust võib samuti väljendada kahe valemiga:

$$N\equiv C\cdot NH_2 \qquad \text{ja} \qquad HN=C=NH.$$

Tsüaanamiidil on nõrga aluse ja nõrga happe omadused (amfoteerne reaktsioon); ta sulab 44° temperatuuril. Tema derivaatidest on kõige tähtsamad naatrium- ja kaltsiumsoolad.

Kaltsiumtsüaanamiidi, $CaN_2C$, saadakse tööstuses kaltsiumkarbiidist ja lämmastikust umbes 1000° kuumuses (Frank ja Caro):

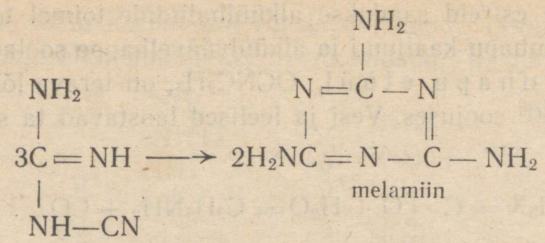
$$CaC_2+N_2\longrightarrow CaN_2C+C.$$

Kaltsiumtsüaanamiidi kasutatakse laialdaselt lämmastikväetisena.

Mineraalhappe lahuses liitub tsüaanamiid veega ja moodustab kusiaine; samuti liitub ta väävelvesinikuga tiokarbamiidiks ja ammoniaagiga guanidiiniks.

Tahke tsüaanamiid tihkestub seismisel ditsüaandiamiidiks. Tihkestumine toimub kiiresti tsüaanamiidi vesilahuse keetmisel. Ditsüaandiamiid, $H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CN$, sulab 205° temperatuuril.

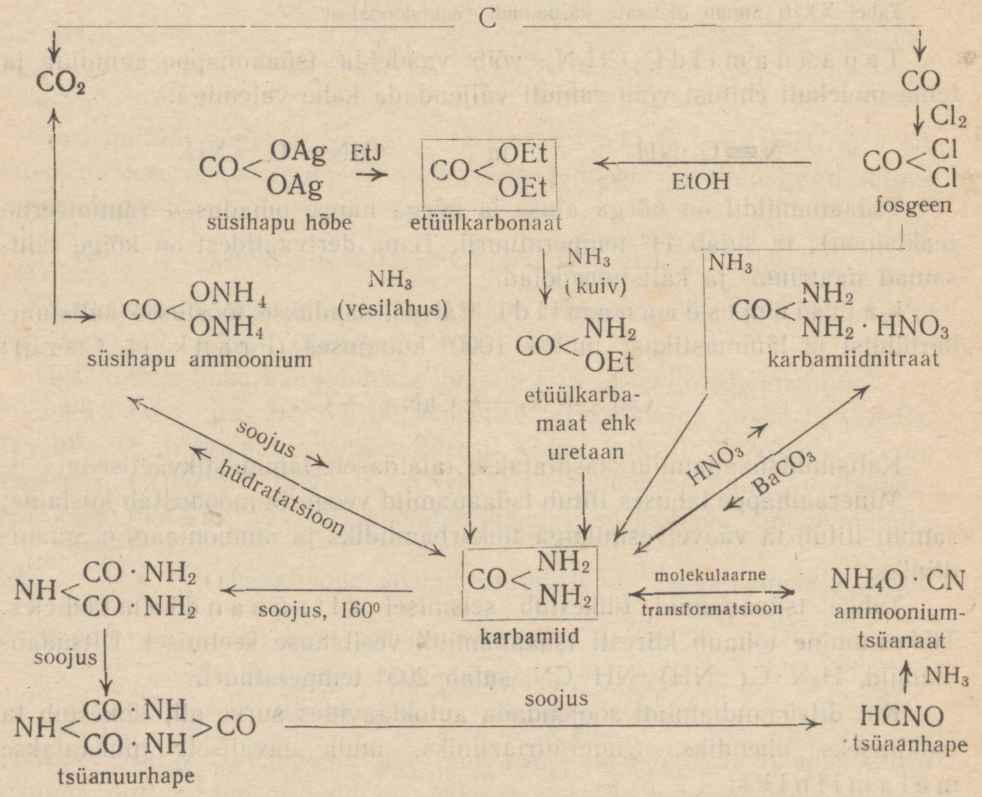
Kui ditsüaandiamiidi soojendada autoklaavides surve all, tihkestub ta tsükliliseks ühendiks, triamiintriaziiniks, mida tavaliselt nimetatakse melamiiniks:




Melamiini ja fenooli või kusiaine segu tihkestamisel formaldehüüdiga saadakse kunstvaike. Kui reaktsiooni segule lisandada alkohole, saadakse kelmete (filmide) valmistamiseks kõlblikke vaike.

Tabel XXIII.

**Karbamiid.**



Ureiinid ehk alküleeritud karbamiidid tekivad karbamiidi vesinikuaatomite asendamisel alküülradikaalidega. Tegelikult valmistatakse neid üldmeetodite abil, mis on analoogilised karbamiidi valmistamisviisidele, näiteks kas tsüaanhappe toimel amiinidesse või isotsüaanhappe estritest ja ammoniaagist (või amiinidest):

$$O : C : N \cdot C_2H_5 + NH_2 \cdot C_2H_5 = \underset{\text{dietüülkarbamiid}}{OC(NH \cdot C_2H_5)_2}.$$

Karbamiidi derivaate võib valmistada ka hüdraziinist. Kui toimida kaaliumtsüanaadiga hüdraziinsulfaati ($H_2N \cdot NH_2 \cdot H_3SO_4$), tekib ebapüsiv hüdraziintsüanaat ($OCN \cdot NH_3 \cdot NH_2$), mis isomeriseerub tahkeks aluseliseks semikarbaziidiks, $OC < \begin{matrix} NH_2 \\ NH \cdot NH_2 \end{matrix}$;

$$H_2N \cdot NH_2 + HO \cdot C \equiv N \rightarrow H_2N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2.$$

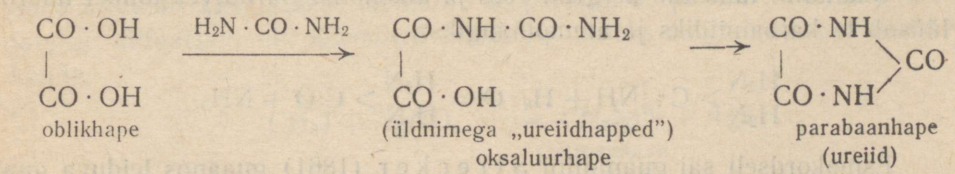
Semikarbaziid on kristalne aine, s.t-ga 96°, avaldab aluse omadusi ja liitub hapetega.

See ühend moodustab ketoonidega hüdrazoonidetaolisi kristalseid kondensatsiooniprodukte ja teda kasutatakse ketoonide isoleerimiseks. Üldjoontes sarnanevad ureiinid karbamiidiga.

Ureiide saadakse hapete anhüdriidide või kloriidide toimel karbamiidisse:

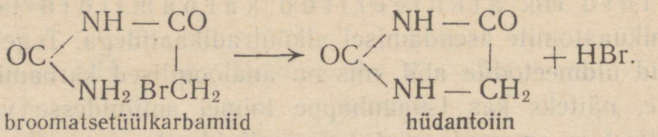
$$OC < \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} + ClCO \cdot CH_3 = \underset{\text{atsetüülkarbamiid}}{OC < \begin{matrix} NH \cdot CO \cdot CH_3 \\ NH_2 \end{matrix}} + HCl.$$

Neid ühendeid võib vaadelda sekundaarsete amiididena. Kahealuselised happed võivad karbamiidiga moodustada kaks rida derivaate: esiteks eritades ühe molekuli vett moodustada vaba karboksüüliga happe derivaadi või, teiseks, eritades kaks veemolekuli, tekitada suletud ahelaga ureiide. Näiteks oblikhappe puhul saadakse karbamiidist kaks derivaati:




Samuti moodustavad karbamiidiga ureiide hüdroksühapped, nagu glükoolhape. Sageli aga on kasulikum neid ureiide valmistada kaudsel teel;

näiteks tekib glükolüülkarbamiid ehk hüdantoiin broomatsetüülkarbamiidi soojendamisel ammoniaagiga:

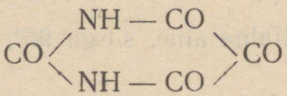


broomatsetüülkarbamiid — hüdantoiin

Hüdantoiini (s.-t. = 220—221°) võib vaadelda parabaanhappe taandamise produktina ja teda võib saada ka parabaanhappest elektrolüütilisel reduktsioonil.

Ureiididest kasutatakse unerohuna: (1) α-broomdietüül-atsetüülkarbamiidi (adaliin) ja (2) α-broom-isovalerüül-karbamiidi (broomuraal).

Ureiidid on kristalsed kehad; leeliste toimel hüdrolüüsuvad nad kergesti osa-aineteks. Keemiliselt reageerivad nad hapetena, mis on tingitud kahe või enama karbonüülrühma sisaldusest. Happesust kõvendab veel imiinrühm. Näiteks on mesoksaalhappele vastav ureiid, alloksaan,

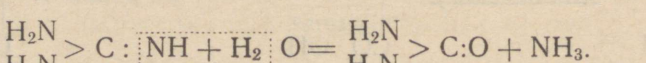


mis sisaldab nelja karbonüül- ja kaht imiidrühma, tugev hape. Ta värvib naha punaseks. Rauasulfaat värvib alloksaani vesilahuse siniseks. Harilikult saadakse alloksaani kusihappe hapendamisel salpeeterhappega.

### Guanidiinirühm.

Guanidiini võib vaadelda karbamiidi imiidina: karbamiidi hapnikuaatomi asendamine imiidrühmaga (NH) mõjustab tunduvalt uue ühendi omadusi: guanidiin, $HN=C(NH_2)_2$, on kristalne tugev alus, ta absorbeerib õhust niiskust ja süsihappegaasi, moodustades süsihapusid soolasid. Süsihapu guanidiin, $(CH_5N_3)_2,H_2CO_3$), kristallub eriliselt ilusate sambakestena.

Guanidiin lahustub kergesti vees ja alkoholis. Barüütvee toimel hüdrolüüsub ta karbamiidiks ja ammoniaagiks:



Esmakordselt sai guanidiini Strecker (1861) guaanos leiduva guaniini hapendamisel. Kui soojendada tsüaanamiidi alkohol-lahust ja ammooniumkloriidi, tekib guanidiin:

$$NC \cdot NH_2 + NH_3 \cdot HCl = H_2N - \underset{\underset{NH}{\|}}{C} - NH_2 \cdot HCl.$$

Harilikult valmistatakse teda sel teel, et kuumutatakse ammooniumtiotsüanaati 180—190° temperatuuril. Kui glütsiiniga toimida tsüaanamiidisse, tekib glükotsüamiin,

$$HN = C < \begin{matrix} NH_2 \\ NH - CH_2 - COOH. \end{matrix}$$

See ühend liitub nii aluste kui hapetega; tema metüülderivaat on identne kreatiiniga,

$$HN = C < \begin{matrix} NH_2 \\ N(CH_3) - CH_2 - COOH, \end{matrix}$$

mille avastas Chevreul (1834) lihas. Kreatiin kristallub prismadena, lahustub kuumas vees, tema maik on mõru.

Hapetega soojendamisel eritub kreatiinist üks molekul vett ja tekib tugeva-aluseliste omadustega kreatiniin,

$$HN = C \begin{matrix} \diagup NH \diagdown \\ \diagdown N(CH_3) - CH_2 C : O \diagup \end{matrix}$$

Kreatiniini leidub lihas ja kuses. Ta moodustab tsinkkloriidiga iseloomuliku kaksiksoola, $2C_4H_7ON_3 + ZnCl_2$.

## Nitroparafiinid.

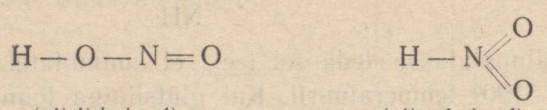
Alifaatseid nitroühendeid, milledes süsivesinik-radikaal on seotud nitro- ($-NO_2$) rühmaga, ei saa nii hõlpsasti valmistada kui vastavaid aromaatseid ühendeid, mis omavad suurt tähtsust paljude aromaatsete ühendite sünteesimisel.

Parafiinide nitreerimine kas koondatud või lahja (12%) salpeeterhappega 130—140° temperatuuril ei anna kuigi häid tulemusi (Konovalov). Seda meetodit kasutatakse mõnikord isoparafiinide puhul. Seetõttu valmistatakse alifaatseid nitroühendeid kaudselt, näiteks salpeetrishappe soolade kaudu:

$$CH_3J + AgNO_2 \longrightarrow \underset{\text{(nitrometaan)}\\ \text{k.-t. } 101{,}9^0}{CH_3NO_2} + AgJ$$

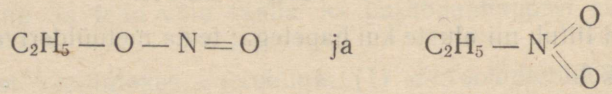
Kõrgemate alküülhaliidide puhul tekib aga nitroühendi ja vastava estri

(nitriti) segu (V. Meyer). Salpeetrishape, nagu tsüaanhapegi, esineb kahel desmotroopsel kujul:



(nitrit-kujund) (nitro-kujund)

Kui salpeetrishappes asendada vesiniku aatom süsivesinik-radikaaliga, moodustub kaks rida derivaate:



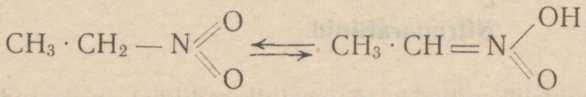
(etüülnitrit) k.-t. 17° (nitroetaan) k.-t. 114,8°

Etüülnitrit on salpeetrishappe ester ja seebistub leeliste toimel kergesti; nitroetaan aga ei seebistu, vaid lahustub leelistes ja tekitab leelismetalli soola:

1. $C_2H_5 \cdot O \cdot NO + KOH \longrightarrow C_2H_5 \cdot OH + KNO_2$;
2. $C_2H_5 \cdot NO_2 + KOH \longrightarrow C_2H_4 \cdot KNO_2 + H_2O$.

Nitroühendites on $NO_2$-rühm seotud süsivesinik-radikaaliga.

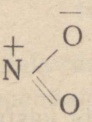
Tertsiaarsed nitroühendid, $R_3CNO_2$, milledes puudub „liikuv" vesiniku aatom nitrorühmaga seotud C-aatomi küljes, ei moodusta soolasid. Järelikult on soola moodustamiseks vajalik vesiniku aatomi rännak C-aatomi juurest O-aatomi juurde, mille tagajärjel tekib happe- ehk „atsi"-kujund:



(nitro-kujund) (happe- ehk „atsi"-kujund) (nitronhape)

Hantschi ettepanekul nimetatakse selliseid ühendeid, mis võivad intramolekulaarse ümberasetuse tõttu moodustada soolasid, „pseudohapeteks". Seesuguse pseudohappe neutraliseerimine leelisega ei toimu silmapilkselt, nagu hariliku happe puhul, vaid aeglaselt. Samuti toimub aeglaselt ka vastandsuunaline reaktsioon — nitroühendi moodustumine pseudohappest.

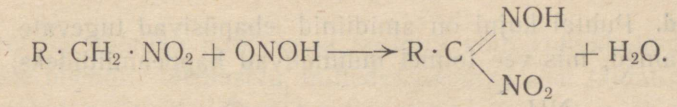
Uuemal ajal oletatakse, et nitrorühmas leidub üks semipolaarne side:



Nitroparafiinid on meeldiva lõhnaga vedelikud. Nende keemistäpid on palju kõrgemad kui isomeersetel salpeetrishappe estritel.

Nitro-olefiine on alles vähe uuritud.

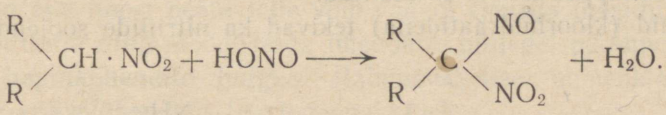
Salpeetrishappe toimel moodustavad nitroühendid a l k ü ü l n i t r o o l h a p p e i d:



$$R \cdot CH_2 \cdot NO_2 + ONOH \longrightarrow R \cdot C \begin{matrix} \diagup\!\!\diagup NOH \\ \diagdown NO_2 \end{matrix} + H_2O.$$

Nitroolhapete leelismetallsoolad on erepunase värvusega, mis on kvalitatiivseks reaktsiooniks primaarsete nitroühendite avastamisel.

Sekundaarsed nitroühendid muunduvad $HNO_2$ toimel p s e u d o n i t r o o l i d e k s:

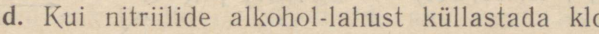


$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} \!\!> CH \cdot NO_2 + HONO \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R \end{matrix} \!\!> C \begin{matrix} \diagup NO \\ \diagdown NO_2 \end{matrix} + H_2O.$$

Kristalses olekus on pseudonitroolid värvuseta, kuid lahustatuna on nad sinised või rohekad.

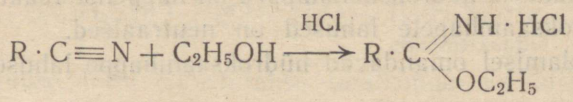
Tertsiaarsed nitroühendid ei reageeri $HNO_2$-ga.

$K_2CO_3$ manulusel reageerivad primaarsed ja sekundaarsed nitroparafiinid aldehüüdidega, tekitades n i t r o a l k o h o l e, näit. nitrometaan ja atseetaldehüüd tihkestuvad n i t r o p r o p a n o o l i k s:



$$CH_3NO_2 + CH_3CHO \longrightarrow CH_3CHOHCH_2NO_2.$$

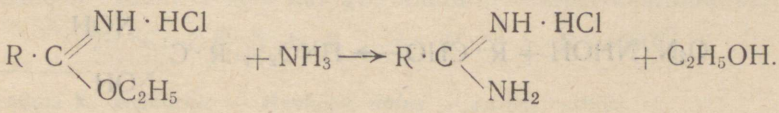
**Imiidestrid.** Kui nitriilide alkohol-lahust küllastada kloorvesinik-gaasiga, moodustuvad imiidestrid, mis tavaliselt kristalsete kloorhüdraatidena lahusest sadestuvad:



$$R \cdot C \equiv N + C_2H_5OH \xrightarrow{HCl} R \cdot C \begin{matrix} \diagup\!\!\diagup NH \cdot HCl \\ \diagdown OC_2H_5 \end{matrix}$$

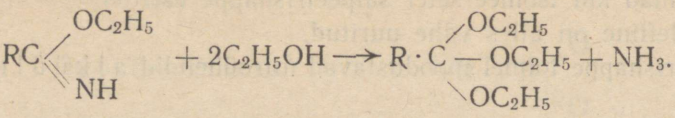
Formaalselt võib neid vaadelda kui tavalisi estreid, millede karbonüülihapnik on asendatud imiidrühmaga.

Vee või hapete toimel muunduvad imiidoestrid normaalseteks estriteks, kuna ammoniaagi toimel tekivad a m i d i i n i d:

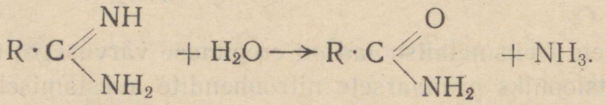


$$R \cdot C \begin{matrix} \diagup\!\!\diagup NH \cdot HCl \\ \diagdown OC_2H_5 \end{matrix} + NH_3 \longrightarrow R \cdot C \begin{matrix} \diagup\!\!\diagup NH \cdot HCl \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} + C_2H_5OH.$$

Kui imiidestreid soojendada alkoholiga, moodustuvad ortoestrid:

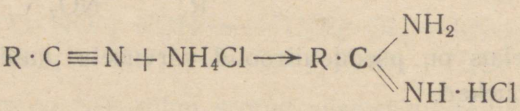


**Amidiinid.** Puhtal kujul on amidiinid ebapüsivad tugevate aluseliste omadustega ained, mis vee toimel muunduvad happeamiididekс:

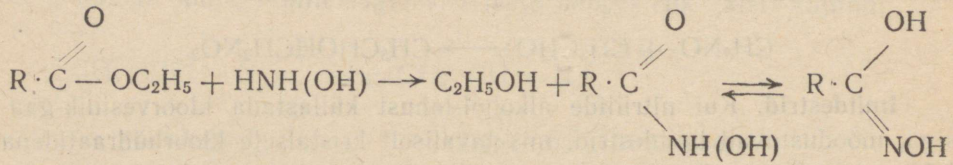


Püsivad on amidiinide kloorhüdraadid, eriti aga nitraadid, sest neid võib salpeeterhappes ümber kristallida.

Amidiinid (kloorhüdraatidena) tekivad ka nitriilide soojendamisel salmiaagiga:



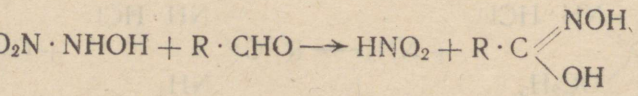
**Hüdroksaamhapped.** Nagu ammoniaak, nii reageerib estritega ja happekloriididega ka hüdroksüülamiin, kusjuures moodustuvad hüdroksaamhapped, mis võivad esineda kahel tautomeersel kujul:



Ainult aromaatsed hüdroksaamhapped on happelise reaktsiooniga, kuna alifaatsete hüdroksaamhapete lahused on neutraalsed.

$FeCl_3$ lisandamisel omandavad hüdroksaamhappe lahused kirsspunase värvuse.

Sellel värvusereaktsioonil põhineb ka A n g e l i ja R i m i n i aldehüüdide avastamise reaktsioon: kui aldehüüdile lisandada nitrohüdroksüülamiini, tekib hüdroksaamhape, mida võib avastada eelmainitud värvusereaktsiooniga:



# Väävel-, arseen-, stiibium- ja fosforühendid.

## Väävelühendid.

Väävel on hapniku analoog ja seetõttu võib ennustada ka niisuguste orgaaniliste ühendite olemasolu, milledes hapniku aset täidab väävel. Tegelikult tuntakse paljusid väävelühendite rühmi, mis on analoogilised alkoholidele, eetritele jne. Väävelühendite käsitlusel piirdume ainult tüüpiliste esindajate kirjeldamisega. Seejuures ei tohi unustada, et väävel on negatiivsem element kui hapnik. Näiteks hapniku ja vesiniku ühend — vesi ($H_2O$) — on neutraalne ühend; analoogiline väävelühend — väävelvesinik ($H_2S$) — on aga hape; peale selle võib väävel esineda ühendites ka neljaja kuuevalentsena ning moodustada ühendeid, milledel puuduvad vastavad analoogid hapnikühendite hulgas. Rahvusvahelise nomenklatuuri järgi nimetatakse väävelühendeid t i o ü h e n d i t e k s.

**Tioalkohole** võib vaadelda väävelvesiniku derivaatidena. Neid võib valmistada alküüljodiidide toimel kaaliumsulfhüdraadisse või katalüüsi abil, juhtides väävelvesiniku ja alkoholi aurude segu üle kuuma (350°) tooriumhapendi:

1. $C_2H_5J + KSH = KJ + C_2H_5 \cdot SH$
   etüülsulfhüdraat (etüülmerkaptaan)
2. $C_2H_5OH + H_2S = C_2H_5 \cdot SH + H_2O.$

Tioalkoholid ehk tioolid on alkoholide analoogid. Nad moodustavad estreid, eetreid ja nende vesinikuaatomit võib asendada metalliga. Eriti kergesti tekivad elavhõbeda derivaadid tiooli toimel elavhõbehapendisse.

$$2C_2H_5SH + HgO = H_2O + (C_2H_5S)_2Hg.$$
etüülmerkaptiid

Selle omaduse tõttu nimetatakse tioalkohole ka m e r k a p t a a n i d e k s [1] ja see omadus näitab, et tioalkoholid avaldavad happe funktsiooni.

Nõrgad hapendajad, nagu hüdroksüülamiin ja isegi õhuhapnik ammoniaagi manulusel, hapendavad merkaptaane d i s u l f i i d i d e k s:

$$2C_2H_5SH + O \rightarrow H_2O + C_2H_5 — S — S — C_2H_5.$$

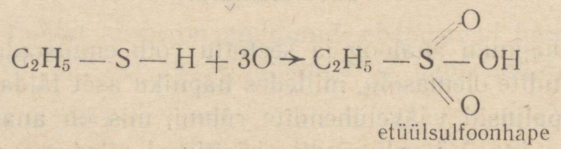
Tavaliselt saadakse neid halogeenalküülide toimel kaaliumdisulfiidisse:

$$2R \cdot Cl + K \cdot S \cdot S \cdot K \longrightarrow R \cdot S \cdot S \cdot R + 2KCl.$$

[1] Ladina k.: *mercurius* — elavhõbe, *aptus* — kalduv, sobiv.

Disulfiidid on ebameeldiva lõhnaga vedelikud; dietüüldisulfiid keeb 112° temperatuuril. Taandajate toimel muunduvad nad tagasi merkaptaanideks.

Salpeeterhappe toimel hapenduvad merkaptaanid ja tekivad sulfoonhapped; väävli valents muutub seejuures kahest kuueni:




etüülsulfoonhape

Tioalkoholid on väga ebameeldiva lõhnaga vedelikud; vees lahustuvad nad raskesti.

Metüülmerkaptaan, $CH_3SH$, k.-t. 5,8°, tekib valkainete roiskumisel. Teda leidub ka väljaheidetes.

Etüülmerkaptaan, $C_2H_5SH$, on äärmiselt vastiku lõhnaga vedelik, keeb 34,7° soojuses. Teda tarvitatakse arstimi — sulfonaali — valmistamiseks.

Kui kloorvesinikuga toimida etüülmerkaptaani ja atsetooni segusse, tekib kondensatsiooni tagajärjel merkaptool:

$$(CH_3)_2CO + 2C_2H_5SH = (CH_3)_2 \cdot C(SC_2H_5)_2 + H_2O.$$

Kui merkaptooli hapendada kaaliumpermanganaadiga, muudab väävel valentsi ja merkaptool moondub disulfooniks, sulfonaaliks:

$$(CH_3)_2C(SC_2H_5)_2 + 4O = (CH_3)_2C(SO_2 \cdot C_2H_5)_2.$$

sulfonaal; krist., s.-t. 128°

Sulfonaali tarvitatakse unerohuna. Kui samu reaktsioone toimetada metüületüülketooniga (atsetooni asemel), tekib trionaal:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} > C : (SO_2 \cdot C_2H_5)_2.$$

**Tioeetreid** ehk **sulfiide** võib valmistada kaaliumsulfiidist ja alküülhaliidist või alküülväävelhappe soolast:

$$2C_2H_5J + K_2S = (C_2H_5)_2S + 2KJ.$$

etüülsulfiid; vedel, k.-t. 91,6°

Samuti saadakse neid alküüljodiidi toimel naatriummerkaptiidisse:

$$C_2H_5J + C_2H_5SNa = (C_2H_5)_2S + NaJ.$$

Sulfiidid on vedelikud. Paljusid neist iseloomustab ebameeldiv lõhn. Lämmastikhappe toimel tioeetrid hapenduvad sulfoksüüdideks, $(C_2H_5)_2S = O$, mis hapetega moodustavad soola tüüpi ühendeid, näit. $R_2 : SO \cdot HNO_3$ (Zaitsev).

Sulfiididest on tuntuim allüülsulfiid, $(CH_2=CH\cdot CH_2)_2S$, mida leidub „küüslauguõlis" (*Allium sativum*'i õlis); sünteesida võib teda allüüljodiidist ja kaaliumsulfiidist. Allüülsulfiid keeb 140° temperatuuril.

Salpeeterhape moondab etüülsulfiidi etüülsulfoksüüdiks, $(C_2H_5)_2SO$, ning hapendaja kestval toimel tekib sulfoon, $(C_2H_5)_2SO_2$.

Tähtsamaid ja hävitavamaid sõjagaase esimeses maailmasõjas oli $\beta$-$\beta'$-dikloordietüülsulfiid, $\begin{matrix}CH_2Cl\cdot CH_2\\CH_2Cl\cdot CH_2\end{matrix}>S$. Prantslased nimetasid teda ipriidiks Ypres'i järgi, kus seda ainet esmakordselt tarvitati. Inglased nimetasid teda H. S-ks (*Hunstuff*), kuid sõdurid nimetasid ipriiti harilikult „sinepigaasiks", sest selle sulfiidi lõhn sarnaneb sinepi lõhnaga.

Ipriiti võib valmistada mitme meetodi järgi. Sakslased tarvitasid järgmisi reaktsioone:

$$C_2H_4 + HOCl \rightarrow CH_2OH\cdot CH_2Cl \xrightarrow{Na_2S} (CH_2OH\cdot CH_2)_2S \xrightarrow{HCl} (CH_2Cl\cdot CH_2)_2S.$$

Prantslased juhtisid etüleeni vääveldikloriidilahusesse süsiniktetrakloriidis:

$$\begin{matrix}CH_2=CH_2\\CH_2=CH_2\end{matrix} + \begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} > S \rightarrow \begin{matrix}CH_2Cl\cdot CH_2\\CH_2Cl\cdot CH_2\end{matrix} > S$$

ipriit

Olgugi et $\beta$-$\beta'$-dikloordietüülsulfiidi tarvitati sõja-„gaasina", on ta tegelikult vedelik, mis keeb 216° temperatuuril, külmub 13,5° soojuses. See sulfiid oli mürgisemaid „gaase", mida esimeses maailmasõjas tarvitati; pealegi tekitab ta nahaga kokku puutudes valusaid („põletavaid") haavu.

Tema kahjutuks tegemiseks väljas ja hoonetes kasutati kloorlupja ja haavade puhul vesinikülihapendit. Ipriidi avastas Zelinski 1885. a.

Sulfiidid ühinevad alküüljodiididega, moodustades sulfoonium-aluse soolasid:

$$(C_2H_5)_2S + C_2H_5J = (C_2H_5)_3S\cdot J.$$

Nagu ammoonium-alustes, nii asendub ka sulfoonium-alustes halogeen hüdroksüüliga hõbehapendi toimel:

$$(C_2H_5)_3SJ + AgOH = (C_2H_5)_3S\cdot OH + AgJ.$$

trietüülsulfooniumhüdroksüüd

Trietüülsulfooniumhüdroksüüd on tugev alus; absorbeerib õhust süsihappegaasi ja tekitab hapetega soolasid.

**Tiohapped.** Nagu alkoholide ja eetrite puhul, nii võib väävel ka hapetes asendada hapnikku. Et aga karboksüül sisaldab kaks hapnikuaatomit, on teoreetiliselt võimalikud kaks juhtu: 1) väävel asendab ühte hapnikuaatomit, moodustades tiohappeid, nagu tio-äädikhape, $CH_3\cdot CO\cdot SH$, või 2) väävel asendab mõlemaid karboksüülihapniku-aatomeid, tekitades

ditiohappeid ehk karbitiohappeid, näit. metüülkarbitiohape, $CH_3 \cdot CS \cdot SH$ (keeb 37° soojuses 15 mm rõhu all).

Tiohappeid saadakse kas kaaliumhüdrosulfiidi toimel hapete kloriididesse:

$$CH_3COCl + KSH = CH_3CO \cdot SH + KCl$$

või destilleerides happeid fosforpentasulfiidiga. Tiohapped on paha lõhnaga vedelikud.

Tio-äädikhape, $CH_3 \cdot CO \cdot SH$, on värvuseta vedelik; keeb 93° soojuses. Vesi lõhustab ta hõlpsasti äädikhappeks ja väävelvesinikuks.

**Tioaldehüüde** ja **tioketoone** on raske puhtalt saada. Kui väävelvesinikku juhtida aldehüüdi vesilahusesse, tekib esmalt liitumisprodukt, oksümerkaptaan [R·CH(OH)SH], lõplikult aga õlikasvedel tioaldehüüdi ja tema polümeeri — tritioaldehüüdi $(CH_3CHS)_3$ segu.

Puhas väävelvesinik ei reageeri ketoonidega, vaid polümeersed tioketoonid tekivad ainult kondenseerivate reaktiivide kaastoimel, näiteks kui ketoonile soolhapet juurde lisada ja siis toimida segusse väävelvesinikuga.

**Sulfoonhapped** tekivad alküüljodiidist ja väävlishapust kaaliumist:

$$C_2H_5J + K_2SO_3 = C_2H_5 \cdot SO_3K + KJ$$

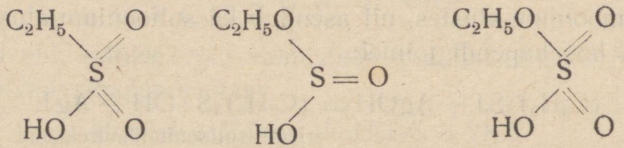
etüülsulfoonhapu kaalium

ning hapendades tioalkohole salpeetrihappega:

$$C_2H_5 \cdot SH + 3O = C_2H_5 \cdot SO_3H.$$

Fosforpentakloriid moondab sulfohapped kloriididekś.

Sulfoonhapete tekkimise reaktsioonidest selgub, et neis on väävel seotud alküülradikaaliga, kuna väävlis- ja väävelhappe estrites on väävel hapniku kaudu seotud alküülradikaaliga:



etüülsulfoonhape väävlishapu etüül etüülvesiniksulfaat

Etüülsulfoonhape, $C_2H_5 \cdot SO_3H$, on vees lahustuv tugev ühealuseline hape, mida kuumad leelised ja happed ei seebista. Moodustab hügroskoopseid kristalseid soolasid.

**Tiotsüaan-** ehk **rodaanvesinikhapet**, HSCN, saadakse tema kaaliumsoolast kaaliumbisulfaadi abil. Ta on omapärase lõhnaga gaas, mis —40° temperatuuril tiheneb kristallideks (s.-t. 5°). Tiotsüaanhape püsib ainult

lahjades vesilahustes või külmetussegus; harilikul temperatuuril polümeriseerub ta kollaseks nõeljate kristallidega massiks.

Kui soojendada sinihapu kaaliumi vesilahust kollase väävelammooniumiga, tekib kaaliumtiotsüanaat:

$$KCN + S = KSCN.$$

Kui kaalium- (või ammoonium-) tiotsüanaadi-lahust valada kolmevalentse rauasoola lahusesse, värvub lahus ferritiotsüanaadi, $Fe(CNS)_3$, tekkimise tagajärjel veripunaseks [1].

Rodaanammoonium ($NH_4SCN$) moondub kuumuses tiokarbamiidiks:

$$CNS \cdot NH_4 \rightarrow \underset{\text{tiokarbamiid}}{CS(NH_2)_2}.$$

Tiokarbamiidi võib valmistada veel tsüaanamiidist ja väävelvesinikust:

$$CN \cdot NH_2 + SH_2 = CS(NH_2)_2.$$

Tiokarbamiid sulab 182° temperatuuril. Ta sarnaneb keemiliselt karbamiidiga, seebistub kergesti süsihappegaasiks, väävelvesinikuks ja ammoniaagiks. Külm kaaliumpermanganaadi-lahus moondab ta kusiaineks.

Tiotsüaanhape. Nagu tsüaanhape, võib ka tiotsüaanhape esineda kahel tautomeersel kujul:

$$\underset{\text{(rodaanvesinikhape)}}{N \equiv C - SH} \qquad \underset{\text{(iso-rodaanvesinikhape)}}{NH = C = S}$$

Mõlemast vormist võib tuletada alküülderivaate.

Tiotsüaanhappest võib tuletada kaks isomeerset estrite rühma:

1. Kui toimida alküüljodiidiga tiotsüaanhapusse kaaliumisse, tekib rodaanhappe ester:

$$KSCN + C_2H_5J = \underset{\substack{\text{rodaanetüül;}\\ \text{k.-t. } 144{,}4^0}}{C_2H_5SCN} + KJ.$$

Need estrid seebistuvad normaalselt (kaaliumhüdroksüüdi alkohollahuse toimel) alkoholiks ja rodaankaaliumiks. Taandamisel moonduvad nad merkaptaanideks.

2. Soojendamisel isomeriseeruvad tiotsüaanhappe estrid isotiotsüaanhappe estriteks:

$$R - S - C \equiv N \rightarrow R - N = C = S.$$

Kui veeauruga destilleerida musta sinepi (*Sinapis nigra*) seemneid, lendub auruga harilik sinepiõli, mis peamiselt koosneb allüüliso-

[1] Sellest värvusest ka happe nimetus — *rodaan*: kreeka k. ῥοδών = roos.

tiotsüanaadist, $CH_2=CH\cdot CH_2\cdot N=C=S$; harilikul sinepiõlil on sinepi lõhn; ta keeb 151° temperatuuril. Seebistamisel lõhustub allüülisotiotsüanaat primaarseks amiiniks, süsihappegaasiks ja väävelvesinikuks:

$$CS:N\cdot C_3H_5+2H_2O=C_3H_5\cdot NH_2+H_2S+CO_2.$$

Reaktsioonist selgub, et alküülradikaal on seotud lämmastikuga.

**Süsihappe väävelderivaatidest** on kõige tähtsamad ksantogeenhappe soolad, mis moodustuvad väävelsüsinikust, alkoholist ja leelisest. Näiteks etüülalkoholi ja kaaliumhüdroksüüdi puhul tekib kaaliumksantogenaat (ehk ksantaat):

$$CS_2+C_2H_5\cdot OH+KOH=S:C\begin{matrix}\diagup OC_2H_5\\ \\ \diagdown SK\end{matrix}+H_2O$$

ksantogeenhapu kaalium

Ksantogeenhapu kaalium moodustab ilusaid vees lahustuvaid kristalle; väävelhapu vask annab tema lahusega kollase sademe. Tselluloosksantogenaati tarvitatakse viskoossiidi valmistamiseks:

$$(C_6H_{10}O_5)x+xCS_2+x\text{NaOH}\rightarrow\left[S=C\begin{matrix}\diagup O\cdot C_6H_9O_4\\ \\ \diagdown SNa\end{matrix}\right]_x+xH_2O$$

tselluloos-ksantogenaat

Värskelt valmistatud tselluloos-ksantogenaat lahustub kolloidaalselt vees. Lahuse viskoossus tõuseb tunduvalt lahuse seismisel, millest ka on tuletatud „viskoosi" nimetus.

### Arsiinid, fosfiinid ja stibiinid.

Arseen, fosfor ja antimon ehk stiibium on lämmastiku analoogid ja moodustavad ammoniaagi tüüpi vesinikühendeid: $AsH_3$, $PH_3$ ja $SbH_3$; järelikult võib oletada, et nad moodustavad orgaaniliste radikaalidega ka amiini tüüpi ühendeid. Selliseid arseeni, fosfori või stiibiumi sisaldavaid amiinide analooge nimetatakse elemendi kohaselt arsiinideks, fosfiinideks või stibiinideks.

**Arseen** moodustab primaarseid, sekundaarseid ja tertsiaarseid arsiine ning kvaternaarseid arsooniumühendeid. Võrreldes lämmastiku ja fosforiga on arseen „positiivse" ehk metallilise iseloomuga. Seetõttu püüavad kloor ja hapnik primaarseis ja sekundaarseis arsiinides asendada vaba vesinikku, tekitades monoalküülarseendikloriide ja dialküülarseenkloriide.

Arsiinid ja stibiinid ei ühine hapetega, kuid tetra-alküülarsooniumhüdroksüüdid, näiteks $(C_2H_5)_4As \cdot OH$, on alused ja moodustavad hapetega soolasid.

Hõlpus on valmistada tertsiaarseid arsiine (samuti ka fosfiine ja stibiine), toimides arseen- (fosfor- või stiibium-) naatriumiga alküüljodiidisse:

$$AsNa_3 + 3C_2H_5J = \underset{\text{trietüülarsiin}}{As(C_2H_5)_3} + 3NaJ.$$

Arsiinid on värvuseta, läkastama paneva lõhnaga vedelikud. Nad hapenduvad kergesti. Radikaalide-õpetuse ajajärgul leiutati ka arsiin — kakodüül, $[(CH_3)_2As]_2$: destilleerides arseentrioksüüdi ja äädikhaput kaaliumi saadi kakodüülhapend, $[(CH_3)_2As]_2O$, mille soolhape moondab kloriidiks, $(CH_3)_2AsCl$; tsingi toimel kloriidisse tekibki kakodüül:

1. $(CH_3)_2As \cdot O \cdot As(CH_3)_2 + 2HCl \rightarrow 2(CH_3)_2AsCl + H_2O$;
2. $2(CH_3)_2AsCl + Zn \rightarrow ZnCl_2 + \underset{\text{kakodüül}}{(CH_3)_2As \cdot As(CH_3)_2}$.

Bunsen arvas algul, et selle reaktsiooni tagajärjel tekib vaba radikaal, kakodüül — $C_2H_6As$, hiljem aga selgus kakodüüli tõeline valem.

Kakodüül on värvuseta, vees lahustumatu, väga vastiku, oksendama paneva lõhnaga vedelik; k.-t. = 170°.

Kakodüül süttib õhus spontaanselt põlema, aeglasel hapendumisel moondub ta aga kakodüülhapendiks.

Etüüldikloorarsiini, $C_2H_5AsCl_2$, ja etüüldibroomarsiini, $C_2H_5AsBr_2$, tarvitasid sakslased esimeses maailmasõjas mürkgaasina. Arsiin on ka ameeriklaste sõjagaas ljuisiit ehk „surmakaste", $Cl \cdot CH = CHAsCl_2$. Teda valmistati atsetüleenist ja arseentrikloriidist (alumiiniumkloriid oli katalüsaatoriks). Ljuisiit on raske vedelik, keeb 190° temperatuuril.

Tertsiaarsed stibiinid, nagu trietüülstibiin, $Sb(C_2H_5)_3$, omavad metalli iseloomu ja asendavad vesinikku soolhappes:

$$Sb(C_2H_5)_3 + 2HCl \rightarrow Sb(C_2H_5)_3Cl_2 + H_2.$$

Trietüülstibiin on sibulalõhnaga spontaanselt põlema süttiv vedelik.

**Fosfiinid** sarnanevad nii omadustelt kui ka valmistusviisilt amiinidega, kuid erinevad nendest siiski mõne keemilise omaduse poolest: nad on nõrgemad alused kui amiinid. Tetraetüülfosfooniumhüdroksüüd, $(C_2H_5)_4P \cdot OH$, on nagu arsooniumhüdroksüüdki tugev alus.

Fosfiinid oksüdeeruvad kergesti; õhu käes absorbeerivad mõned fosfiinid isegi nii kiiresti hapnikku, et süttivad põlema. Salpeeterhappe toi-

mel moonduvad primaarsed ja sekundaarsed fosfiinid fosfiinhapeteks, kuna tertsiaarsed annavad fosfiinoksüüde:

$$R \cdot PH_2 \rightarrow R \cdot P(=O)(-OH)(-OH)$$

(monoalküülfosfiinhape)

$$R_3P \rightarrow R_3P{=}O$$

(trialküülfosfiinoksüüd)

Alküülfosfiinhapped on happelise reaktsiooniga kristalsed ühendid.

### Metallorgaanilised ühendid.

Alküülradikaalid ei liitu üksnes metalloididega, vaid ka metallidega; niisuguseid ühendeid, kus metall on seotud süsivesinik-radikaaliga, nimetatakse metallorgaanilisteks ühenditeks.

Metallorgaanilisi ühendeid võib valmistada:

1) soojendades metalli (või amalgaami) alküüljodiidiga (vt. lk. 60):

$$C_2H_5J + Zn = Zn{<}\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}$$

etüültsinkjodiid

Etüültsinkjodiid on kristalne aine, laostub vee toimel, eritades etaani (vrd. lk. 60). Kuumuses eraldub etüültsinkjodiidist tsinkjodiid ja tekib tsinketüül:

$$2C_2H_5 \cdot ZnJ \rightarrow Zn(C_2H_5)_2 + ZnJ_2.$$

tsinketüül

See ühend sarnaneb keemiliselt tsinkmetüüliga.

2) Toimides metallkloriidiga tsinkorgaanilisse ühendisse:

$$2PbCl_2 + 2Zn(CH_3)_2 = 2ZnCl_2 + Pb(CH_3)_4 + Pb.$$

pliimetüül

Pliimetüül ehk pliitetrametüül ei muutu õhus; plii on temas neljavalentne.

3) Metallsulandite toimel alküülhaliididesse:

$$PbNa_4 + 4C_2H_5Br \rightarrow Pb(C_2H_5)_4 + 4NaBr.$$

Tähtsamaks metallorgaaniliste ühendite rühmaks on magneesiumorgaanilised ehk „Grignard'i ühendid", mida kasutatakse paljude sünteeside puhul.

Magneesiumhalogeenalküülide toimel alkoholidesse, ammoniaagisse, primaarsetesse ning sekundaarsetesse amiinidesse ja muudesse ühenditesse, mis sisaldavad „aktiivset vesinikuaatomit", tekivad parafiinid, kuna Mg-halogeeni rühm asendab vesiniku aatomi:

1. $R-OH + CH_3MgJ \rightarrow CH_4 + R-O-MgJ$;
2. $(CH_3)_2NH + CH_3MgJ \rightarrow CH_4 + (CH_3)_2N-MgJ$.

Mõõtes metaani hulka võime kvantitatiivselt määrata aktiivse vesiniku hulka mainitud ühendites (Tserevitinovi meetod).

Samuti tekivad süsivesinikud magneesiumorgaaniliste ühendite toimel eetritesse (Tšitšibabin):

$$R-O-CH_3 + R'MgJ \rightarrow R-R' + MgJ(OCH_3),$$

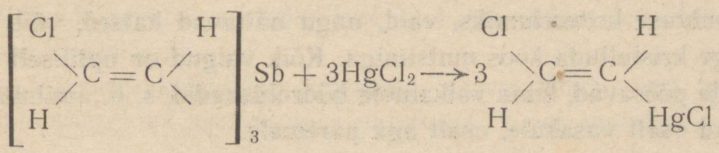
kuna nende toimel atsetaalidesse moodustuvad eetrid:

$$R-CH(OC_2H_5)_2 + RMgJ \rightarrow R_2CH-O-C_2H_5 + MgJ(OC_2H_5).$$

Metallorgaaniliste ühendite keemia rajaja Frankland leidis, et metallid alküülradikaalidega ühinemise suhtes üksteisest tunduvalt erinevad; selle nähtuse lähem uurimine on aidanud selgitada ka paljude metallide valentsi. Metallorgaanilised ühendid omavad suurt tähtsust sünteetilises orgaanilises keemias, nagu juba mitmel puhul on kirjeldatud.

Metallorgaaniliste ühendite uurimise alal omavad suurt tähtsust Butlerovi ja tema õpilaste Zaitsevi, Wagneri, Reformatski jt. tööd. Neid töid jätkasid ja jätkavad suure eduga nõukogude keemikud, eeskätt Arbuzov, Nesmejanov, Kotšetkov jt., kes avastasid uue rühma „*quasi*-kompleks-metallorgaanilisi ühendeid", milledest tuntuimad on atsetüleeni ja olefiinide aduktid, nagu $C_2H_2HgCl_2$, $(C_2H_2)_3SbCl_5$, $HOCH_2CH_2HgCl$ jt.

Reaktsioonides meenutavad need ühendid tautomeerseid ühendeid. Esiteks: nad reageerivad kui tõelised metallorgaanilised ühendid, mis tekivad metallisoolade liitumisel kaksik- või kolmiksidemele; teiseks: nad reageerivad kui kompleks-metallorgaanilised ühendid, astudes asendusreaktsioonidesse, näiteks:



## Valgud: proteiinid ja proteiidid.

Valkaineteks ehk valkudeks nimetatakse kõrgemolekulaarseid loodusprodukte, millede ehitusühikuiks on amiinhapped. Kui valgu molekul koosneb vaid amiinhappe osistest, nimetatakse valkainet „lihtvalguks" ehk proteiiniks; kui valgu molekuli ehitusest võtavad peale amiinhapete osa ka muud orgaaniliste ainete rühmad, nimetatakse valkainet „liitvalguks" ehk proteiidiks.

Enamik valkaineid on puhtas vees lahustumatud või raskesti lahustuvad, kuna lahjades soolalahustes paljude valkude lahustuvus tõuseb. Seega on arusaadav, et organismides paljud valgud esinevad lahustatuina.

Puhtas alkoholis valgud ei lahustu, seevastu lahja alkohol lahustab mõningaid valke. Valgud on nõrgad elektrolüüdid. Nagu amiinhapetelgi, on neil amfoteerne reaktsioon ja nad võivad moodustada soola tüüpi ühendeid nii hapete kui alustega. Kui valgulahusele tilk hapet juurde lisada ja lahusest elektrivoolu läbi juhtida, rändab proteiin katoodile; õige nõrgas leeliselahuses rändab aga proteiin elektrivoolu mõjul anoodile.

$$Na^+ + [Prot]OH^- \xleftarrow{NaOH} H[Prot]OH \xrightarrow{HCl} H[Prot]^+ + Cl^-$$

Vesiniku ioonide kontsentratsiooni, mille puhul proteiini katioonide arv võrdub proteiini anioonide arvuga, nii et dissotsieerumata molekulide arv maksimaalseks osutub, nimetatakse „isoelektriliseks punktiks". Et isoelektrilise punkti puhul lahustuvus muutub kõige madalamaks, oletatakse, et valgud ioniseeritud olekus kergemini lahustuvad kui ioniseerimata olekus.

Vesiniku ioonide kontsentratsiooni võib arvutada Michaelise võrrandi järgi:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_a}{K_b} \cdot K},$$

kus $K_a$ on valgu happe-dissotsiatsiooni konstant, $K_b$ — valgu aluse-dissotsiatsiooni konstant ja $K$ — vee dissotsiatsiooni konstant.

Enamikul juhtudel on valgud amorfsed, kuid mõnikord esinevad valgud, nagu taimeglobiinid, ka kristalsel kujul. Selline kristalne olek ei osutu valgu puhtuse kriteeriumiks, vaid, nagu näitavad katsed, võib näit. kanamunavalge kristalluda koos mutsiiniga. Kõik valgud on optiliselt tegevad ja vasakule pööravad, kuna valkainete hüdrolüsaadid, s. o. amiinhapete segud pööravad osalt vasakule, osalt aga paremale.

Vaatamata suurtele omaduste erinevustele kõigub valkude elementaarne koostis suhteliselt kitsastes piirides:

| | |
|---|---|
| C . . . . . | 50 —55% |
| H . . . . . | 6,5— 7,3% |
| N . . . . . | 15 —17,6% |
| O . . . . . | 18 —28% |
| S . . . . . | 0,4— 2,5% |

Valkude kolloidaalsus lahustes põhjustab suuri raskusi nende molekulikaalu määramisel. Valkude keemias on valkude molekulikaalu määramiseks heade tagajärgedega rakendatud osakeste sedimentatsiooni kiirust (Svedberg), mis paljudel juhtudel on kooskõlas osmomeetrilise meetodi andmetega. Kuni mainitud meetodite leiutamiseni püüti mõnel juhul valgu molekulikaalu arvutada kaudsel teel, näit. valgu analüüsimisel saadud elementide protsentidest, kui mõni element, nagu väävel, raud, fosfor, valgus erifunktsiooni omab. Näiteks sisaldab hemoglobiin 0,4—0,5% rauda; oletades, et selles ühendis leidub vaid üks raua aatom, leiame tema valemi $C_{758}H_{1203}O_{195}N_{218}FS_3$, millele vastab molekulikaal 16 600. Svedberg leidis ultratsentrifugeerimismeetodi najal, Adair osmootse rõhu mõõtmiste põhjal ja Northrop difusiooni kiiruste mõõtmiste teel, et hemoglobiini molekulikaalu väärtus on 60 000. Seega võib keemilise analüüsi põhjal saadud andmeid vaadelda kui minimaalväärtusi.

Soojendamisel koaguleerub, kalgestub enamik proteiinilahuseid; selline protsess on „irreversiibel" ehk mittepööratav, see tähendab, tekkinud sade ei lahustu enam külmas vees; seega on valgu esialgne struktuur soojendamisel muutunud. Sellist sadet nimetatakse „denatureeritud" valguks.

Leelismetallide, ammooniumi ja magneesiumi soolad annavad valkude lahusega reversiibli sademe, kuna raskemetallide soolad tekitavad „denatureeritud irreversiibli sademe".

## Valkude avastamine.

Valkude avastamiseks ei leidu ühtegi spetsiifilist erireaktsiooni, vaid mitme reaktsiooni tulemuste põhjal võib oletada, kas antud aine kuulub valkainete hulka või mitte, kusjuures mõne reaktsiooni negatiivse tulemuse puhul ei või kindlalt väita, et antud juhul puudub valkaine.

Valkude reaktsioone võib jaotada kahte rühma: värvusreaktsioonid ja sadestusreaktsioonid.

a. **Värvusreaktsioonid.** Tavalised värvusreaktsioonid sõltuvad mõne eri aatomiterühma olemasolust molekulis. Neist mainime siinkohal tähtsamaid:

1) Biureetreaktsioon, mida kirjeldasime juba eespool (vt. lk. 224). Peale valkude annavad positiivse biureetreaktsiooni veel mõned muud ained, nagu peptoonid ja polüpeptiidid.

2) Ksantoproteiinreaktsioon. Kui valgulahusesse valada koondatud salpeeterhapet, värvub lahus kollaseks; soojendamine kiirendab reaktsiooni.

Kollased laigud, mis tekivad nahal koondatud salpeeterhappe toimel, on ksantoproteiinreaktsiooni tulemuseks (epidermise valkude reaktsiooni tagajärjel salpeeterhappega).

3) Milloni reaktsioon. Milloni reaktiivi valmistatakse elavhõbenitraadi lahustamisel koondatud salpeeterhappes, mis veidi salpeetrishapet sisaldab. Kui valkaineid soojendada Milloni reaktiiviga, värvuvad nad punakaks või tumepunaseks.

4) Adamkiewicz-Hopkinsi reaktsioon. Valkude vesilahusele lisatakse juurde tilgake glüoksüülhapet ja siis koondatud väävelhapet; vedelik värvub sinakaslillaks.

b) **Sadestusreaktsioonid.** Proteiinide sadestamiseks nende vesilahustest võib kasutada mitmesuguseid aineid, milledest tähtsamad on järgmised:

1) Raskemetallide soolad. Valkude avastamisel kasutatakse pliiatsetaati, vasksulfaati, tsinkatsetaati, kaaliumi-vismutjodiidi, elavhõbekloriidi.

2) Alkohol. Valgud ei lahustu kanges alkoholis. Seetõttu sadestab absoluutne alkohol valkusid nende vesilahustest, kusjuures sadestamine raskemini toimub valkude sool-lahustest kui puht vesilahustest.

3) Hapud sadestamisained. Paljusid valkusid võib vesilahusest sadestada mineraalhapete toimel, kuid mõjuvamad on järgmised hapud sadestamisvahendid: fosforvolframhape, fosformolübdeenhape, pikriinhappelahus äädikhappes, tanniin äädikhappes.

## Valkude lõhustamine.

Tähtsamaid andmeid valkude molekuliehituse kohta on saadud proteiinide hüdrolüütilisel lõhustamisel. Valkude hüdrolüüsi võib toimetada kas keemiliste vahenditega, nagu mineraalhapetega või leelistega, samuti ka fermentide toimel. Mõlemal juhul on võimalik suuri valgumolekule lõhustada lihtsaiks amiinhapete molekulideks; hüdrolüüsi võib toimetada ka nii, et hüdrolüsaat sisaldaks proteiinimolekuli lõhustamise vaheprodukte, nagu kõrgemolekulaarseid peptoone.

Proteiinide osalise hüdrolüüsi produkte võib üksteisest eraldada fraktsioneeriva soolutamise abil neutraalsooladega (ammooniumsulfaat, tsink-

sulfaat ja naatriumkloriid). Osasid, mis soolutamisel sadestuvad, nimetatakse albumoosideks, neid aga, mis lahusesse jäävad, peptoonideks. E. Fischeril ja E. Abderhaldenil õnnestus isoleerida ka peptoonide ja amiinhapete vaheprodukte — polüpeptiide.

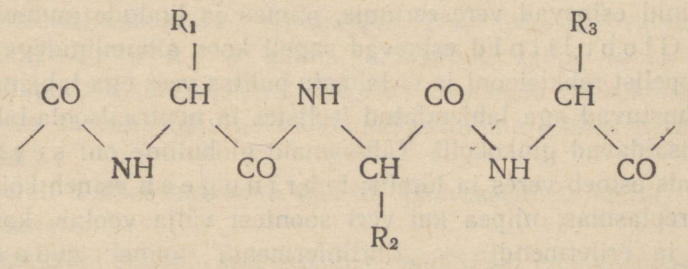
Valkusid lõhustavad fermendid, nn. „proteolüütilised fermendid", on looduses laialdaselt levinud; neid leidub sooltes ja kõigis elavates rakkudes.

Willstätteri adsorptsioonimeetod viljeldas proteolüütiliste fermentide ehk ensüümide ala uute avastustega ja näitas, et varemalt individuaalseiks fermentideks peetud seedimisensüümid, trüpsiin ja erepsiin, on ensüümide segud, milledest kumbki omab eri toimet. Üldiselt võib proteolüütilisi ensüüme jagada kahte suurde rühma: 1) proteinaasideks ja 2) peptinaasideks.

Proteinaasid on ensüümid, mis otseselt toimivad valgumolekulidesse, lõhustades neid suurematеks osisteks (mitte amiinhapeteks). Nende suuremolekuliliste vaheproduktide edasist hüdrolüüsimist polüpeptiididеks ja amiinhapeteks teostavad peptidaasid, mis ise aga hüdrolüüsivalt ei toimi valgumolekulidesse; vastavalt toimele jaotatakse neid polüpeptidaasideks, karboksüpolüpeptidaasideks, dipeptidaasideks ja prolünaasideks. Ensüümi erifunktsioon väljendub juba tema nimes, näit. dipeptidaas lõhustab dipeptiide, kuna prolünaas toimib lõhustavalt prolüülpeptiididesse.

### Valkude konstitutsioon.

Meie teadmised valgu molekuli ehitusest on alles lünklikud. Seniste uurimiste põhjal võis oletada, et valgumolekulis moodustavad amiinhapped amiidikujuliselt liidetuna pikki ahelaid, mida väljendab järgmine skeem:




Oletades, et amiinhapped on valgu molekulis liitunud puht-amiidikujuliselt ja et meil antud juhul on teada ka proteiini moodustavate amiinhapete liik ja arv, ei piisa nendest andmetest ometi proteiini molekuli valemi püstitamiseks, sest nagu selgub variatsiooniteooriast, on sel juhul, kui valgu molekul koosneb näit. kümnest amiinhappest ja iga hape esineb valgus ainult ühe molekulina, võimalikkude paljundite arv 3 628 800!

Zelinski ja tema kaastööliste uusimad uurimised valkude struktuuri alal näitavad, et valgu makromolekul ei koosne üksnes polüpeptiidseist ahelaist, vaid et valgu makromolekul koosneb „kesksest piperaziini või dihüdropiperaziini tsüklilisest rühmast, mille teise ja viienda C-aatomiga on amidiinikujuliselt oma α-amiinrühma lämmastiku kaudu sidestatud amiinhapped või erineva ahelapikkusega polüpeptiidid" (Zelinski-Gavrilov). Tavaliselt ei sisalda polüpeptiidid üle nelja amiinhappejäägi.

Kui valku fermenteerida pepsiiniga 0,1% HCl-lahuses, hüdrolüüsuvad sekundaarsed amidiinsed rühmad α-sideme kohal, vabastades diketopiperaziine.

## Proteiinide rühmitus.

Üldiselt toetub valkude klassifikatsioon mõningatele välistunnustele ja erandjuhtudel iseloomustavad valke prevaleerivalt esinevad amiinhapped. Nagu eespool tähendatud, jaotatakse proteiinid kahte suurde rühma: proteiinid ja proteiidid.

### I. Proteiinid ehk lihtvalgud

koosnevad vaid amiinhappeist. Siia rühma kuuluvad järgmised valkude liigid.

1) Albumiinid on neutraalsed, puhtas vees lahustuvad valgud, samuti lahustuvad nad lahjades hapetes ja leelistes; neis puudub glükokoll. Albumiinid esinevad vereseerumis, piimas ja lindude munavalges.

2) Globuliinid esinevad sageli koos albumiinidega, kuid avaldavad happelist reaktsiooni ja ei lahustu puhtas vees ega lahjendatud happeis. Nad lahustuvad aga lahjendatud leelistes ja neutraalsoola-lahustes. Globuliinid sisaldavad glükokolli. Tähtsamaid globuliine on: seerumglobuliin, mis esineb veres ja lümfis; fibrinogeen esineb kõikide selgroogsete vereplasmas; niipea kui veri soontest välja voolab, koaguleerub ehk hüübib ta erifermendi — „fibriinfermendi" toimel; müosiin sisaldub lihastes; taimeglobuliinid esinevad taimede seemnetes varuvalkudena, samuti ka kartulites ja tomatites.

3) Skleroproteiinid ehk tugivalgud täidavad loomorganismides sama otstarvet, mida tselluloos taimedes; nad esinevad soontes, nahas, juustes, sarvedes ja sulgedes, ei lahustu vees ega soolalahustes. Skleroproteiine ei leidu rakkudes, pigemini moodustavad nad selle subst-

raadi, millesse on asetatud rakud. Mineraalainete sisenemisel tugivalkudesse tekivad kondid, kilbid ja teokarbid.

Skleroproteiinide seas on tähtsamad: 1) kollageen ehk liimaine, sidekoe ja soonte pea-valkaine. Külmas vees ei lahustu kollageen, keevas vees aga lahustub ta aeglaselt ja muutub liimjaks (želatiin, glutiin). Glükokoll ja proliin esinevad kollageenis suurte hulkadena. 2) Keratiin ehk sarvaine on sarvede, juuste, küünte ja sulgede pea-valkaine. Keratiin on kõige raskemini lahustuv ning hüdrolüüsitav valk; seedimisfermendid ei toimi temasse. Tähelepanu väärib keratiini kõrge väävlisisaldus, näit. inimese juuksed sisaldavad 4—5% väävlit, mis vastab 15—19% tsüstiinisisaldusele. 3) Fibroiin ehk siidikiud ja seritsiin ehk siidiliim esinevad looduslikus siidis: siidiniit koosneb fibroiinist, mida katab „siidiliim". Kui siidiniiti veega keeta, lahustub seritsiin; puhas fibroiin-niit omab röntgenograafiliste uurimiste põhjal kristalset struktuuri. Nagu kollageeni, iseloomustab ka fibroiini kõrge glükokollisisaldus. 4) Prolamiinid ja gluteniinid esinevad teraviljas. Prolamiinid lahustuvad 50—70% alkoholis, gluteniinid ei lahustu alkoholis ega puhtas vees, kuid lahustuvad leelissooladena. Nii prolamiini- kui ka gluteniinisisaldusest jahus sõltub taigna sitkus ja kleepuvus.

## II. Proteiidid ehk liitvalgud.

1. **Fosforproteiidid.** Neid valke iseloomustab fosforhappe sisaldus, mis valguga moodustab kas soola või estri. Tähtsamaid siia rühma kuuluvaid proteiide on nukleoproteiidid ja kaseiin. Nukleoproteiidide hulka kuuluvad kõik need valgud, milledes on nukleiin- ehk tuumhapped soolakujuliselt seotud valkudega. Nad esinevad rakutuumas. Kaseiin ehk juustaine on piima tähtsamaid valke; ta ei lahustu vees, esineb piimas kaltsiumsoolana. Kaseiin ei sisalda glükokolli. Kaseiin ei koaguleeru soojuse mõjul. Kaseiini sadestumine piimas toimub erifermendi toimel.

Laabifermendi toimel moondub kaseiin parakaseiiniks, mille Ca-sool on vees lahustumatu.

Piima hapnemisel tekitab kalgendamise piimhape, mis sadestab kaseiini tema Ca-soolast.

Kaseiini kasutatakse kunstsarve ja liimide valmistamiseks. Uuemal ajal toodetakse kaseiinist kunstvilla; selleks lahustatakse kaseiin lahjas NaOH-lahuses ja lahus surutakse läbi kapillaar-avauste hapusse sadestamisvanni. Tekkinud kunstvillaniidid lõigatakse enne töötlemist loodusliku villa pikkusteks tükikesteks.

2. **Glükoproteiidid** on valkude ja süsivesikute (heksoosamiinide) liitühendid. Komponente, mis on glükoproteiidides valkudega seoses, nimetatakse prosteetilisteks rühmadeks. Tehakse vahet kahe prosteetilise rühma vahel: kondroitiin-väävelhapped ja mukoitiin-väävelhapped. Mukoitiin-väävelhape erineb kondroitiin-väävelhappest selle poolest, et ta sisaldab mannoosamiini, kuna kondroitiin-väävelhape sisaldab taloosamiini.

Glükoproteiidid lahustuvad leelistes; lahusest võib neid sadestada äädikhappega. Tähtsamateks siia rühma kuuluvateks proteiidideks on mutsiinid, mis leiduvad loomade limasekreetides.

3. **Kromoproteiidideks** nimetatakse proteiide, mis sisaldavad värvilisi prosteetilisi rühmi. Siia rühma kuuluvad selgroogsete loomade vere värvaine — hemoglobiin ja selgrootute erilised „hingamispigmendid".

Hemoglobiin koosneb valgust — globiinist — ja värviühendist — hemokromogeenist. Globiini molekuli iseloomustab kõrge histidiini- ja argeniinisisaldus, millest on tingitud ühendi aluseline reaktsioon. Hemokromogeeni molekul sisaldab rauda. Side globiini ja hemokromogeeni vahel on kaunis nõrk ja hapete toimel võib seda kergesti lõhustada.

Hemoglobiini tähtsamaks reaktsiooniks on liitumine õhuhapnikuga; seejuures tekib labiilne molekulaarne liitumisprodukt — oksühemoglobiin, mis kergesti eritab hapniku ja taandub uuesti hemoglobiiniks. Sellel tasakaalu-reaktsioonil

$$\text{hemoglobiin} \rightleftharpoons \text{oksühemoglobiin}$$

põhineb loomade hingamisprotsess. Hemoglobiiniga liitumise produkti moodustab ka CO, kusjuures aga hemoglobiini liitumistung süsinikhapendiga on palju suurem kui hapnikuga liitumise tung ja CO võib oksühemoglobiinist hapniku välja tõrjuda. Kui umbes pool vere hemoglobiinist on liitunud süsinikhapendiga, järgneb organismi surm.

Kui oksüdeerivate vahenditega toimida hemoglobiinisse, tekib tõeline oksüdatsiooniprodukt — methemoglobiin. Hapendumisel moondub hemokromogeen hematiiniks; seejuures moondub hemokromogeenis leiduv raua aatom kahevalentsest kolmevalentseks.

Suhet hemoglobiini ja tema hapendumisproduktide vahel selgitab alljärgnev skeem:

$$\begin{array}{ccccc} & & \xrightarrow{O_2} & & \xrightarrow{O_2} \\ \text{oksühemoglobiin} & \rightleftharpoons & \text{hemoglobiin} & \rightarrow & \text{methemoglobiin} \\ \downarrow & & \downarrow & & \downarrow \\ \text{hemokromogeen} & & \text{hemokromogeen} & & \text{hematiin} \\ + \text{globiin} + O_2 & & + \text{globiin} & & + \text{globiin} \end{array}$$

Hematiini kloorhüdraat, nn. h e m i i n, kristallub hõlpsasti, moodustades pruunikaspunaseid prismakujulisi kristalle („Teichmanni kristallid"). Seda reaktsiooni kasutatakse kohtuekspertiisis verejälgede avastamiseks.

Heterotsüklilise ühendi — pürrooli — derivaadina käsitleme hemiini struktuuri lähemalt II osas. Samuti käsitleme II osas valkude, näiteks kaseiini kasutamist tööstuses.

# Aineregister.


Absoluutne alkohol 14, 15
Adaliin 228
*Adamkiewicz-Hopkins*'i reaktsioon 244
Adipiinhape 144
Aditsioon 81
Adonitool 136
Akoniithape 170
Akroleiin 112
Akroos 111, 191
Akrüülaldehüüd vt. akroleiin
Akrüülhape 122
Alaniin 216
Albumiinid 246
Albumoosid 245
Aldehüüd vt. atseetaldehüüd
Aldehüüd-ammoniaak 106
— -rühm 104
— -tsüaanhüdriin 107
— -vaik 106
Aldoksiimid 109
Aldool 108
Aldoolne kondensatsioon 108
Aldoosid 178
Alifaatsed happed 44
— süsivesinikud 62
— ühendid 62
Alkohol 11
Alkoholaat 22
Alküleerimine 27
Alküül-amiinid 47
— -halogeniidid 25
— -maloonhapped 140
— -nitroolhapped 231
— -radikaal 26
Alleen 88
Alloksaan 228
Allüül-alkohol 102
Allüül-isotiotsüanaat 238
— -isotsüanaat 102
— -sulfiid 102, 235
Alumiinium-atsetaat 34
— -karbiid 64
Amidiinid 231
Amiidid 220
Amiidrühm 46
Amiin-alkohol 106
— -atsetoon 194
— -happed 210
Amiinid 205
Amiin-rühm 48
— -suhkrud 194
— -äädikhape 211
Ammonolüüs 45
Ammoonium-alused 206
— -atsetaat 34
— -oksalaat 138
Amügdaliin 185
Amüleenid 86
Amüülalkohol 42
*Angel*'i ja *Rimin*'i reaktsioon 232
Antotsüaanid 185
Arabiin 201
Arabinoos 179
Arsiinid 239
Aselaiinhape 124
Asfalt 72
Askorbiinhape 186
Asparagiin 217
— -hape 217
Asümmeetriline C-aatom 160
Aziidid 221
Azulmiinühendid 50
Atseet-aldehüüd 103
— -aldoksiim 109

Atseet-amiid 46
— -anhüdriid 35
Atseetonitriil 47
Atseet-äädikester 173
— -äädikhape 173
Atsetaal 105
Atsetoon 117
Atsetüleen 92
Atsetüleen-dikarboonhape 146
— -tetrabromiid 93
Atsetüliidid 94
Atsetüül-kloriid 35
— -radikaal 36
— -tselluloos 200
Atsüül-radikaal 121
*Avogadro* hüpotees 19

Baariumformiaat 41
*Bacillus butylicus* 97
*Beckmann*'i aparaat 22
Bensiin 71
Bensool 94
*Berzelius*'e hüpotees 30
Betaiin 215
Bisulfit-ühend 106
Bituumen 72
Biureet 224
Biureetreaktsioon 218, 224
*Borodin-Hüfner*'i meetod 223
Bromoform 76
Bromuraal 228
Broom-atsetoon 117
— -etüleen 86
— -propioonhape 151
— -äädikhape 150
Butaan 67
Butadieen 87
Butanoon 114
Buteen 85
Butiin 87
*Butlerov*'i reaktsioon 83
— struktuuriteooria 57
Butüleen 85, 86
Butüül-alkohol 42, 98
— -kloraal 152
Butüür-aldehüüd 99
— -hape vt. võihape

*Cannizzaro* reaktsioon 110
*Carius*'e meetod 24
*Chatelier*' lause 39
Cis-trans-isomerism 145

*Dalton*'i seadus 18
Deflegmaator 13
Dekstriin 199
Dekstroos 180
Denatureerimine 16, 243
Desmotroopia vt. tautomerism
Detonatsioonikindlad bensiinid 80
Diamiinid 210
Diastaas 196
Diazo-metaan 214
— -äädikester 214
Diatsetüül 177
Dibroometüleen 93
Dieenid 87
Dietüüleeter vt. etüüleeter
Dietüül-ketoon 117
— -sulfaat 26
— -sulfiid 234
Difosgeen 150
Dihüdroksüatsetoon 179
Dikarboonhapped 138
Diketoonid 177
Diketopiperaziin 212
Dikloor-dietüülsulfiid 235
— -hüdriin 132
— -metaan 75
— -äädikhape 150
Dimeer 83
Dimetüül-amiin 205
— -arsiin 239
— -butadieen 90
Dioksaan 128
Diolefiinid vt. dieenid
Dipeptiidid 217
Dipoolmoment 216
Disahhariidid 178
Disulfiidid 233
Ditiohapped 236
Ditsüaan 139
Ditsüaandiamiid 225
*Dumas*' meetod 21, 46
Dünaamiline tasakaal vt. tautomerism
Dünamiit 133

Ebullioskoopiline meetod 22
Eeter vt. etüüleeter
Eeterlikud õlid 134
Elaidiin 124
Elektronvalem 59
*Eltekov-Erlenmeyer*'i lause 86
Elujõud 5
Emulsiin 185
*Engler*'i teooria 72
Enool-kujund 174
Ensüümid 192
Epimeerid 189
Erütritool 136
Erütroos 179
Esterifikatsioon 37
Estrid 27
Etaan 66
Etanool 14, 70
Eteen vt. etüleen
Etiin vt. atsetüleen
Etülaal 111
Etülaat 22
Etüleen 79
Etüleen-bromiid 81
— -glükool 127
— -hapend 128
— -imiin 207
— -kloriid 81
Etülideenkloriid 104
Etüül-alkohol vt. etanool
— -amiin 47
— -ammooniumkloriid 48
— -atsetaat 37
— -bromiid 24
— -eeter 28
— -jodiid 24
— -karbonaat 78
— -kloriid 25
— -laktaat 156
— -merkaptaan 234
— -nitrit 230
— -piimhape 156
— -radikaal 30
— -sulfaat 26
— -väävelhape 26

*Favorski* reaktsioon 83, 93, 94
*Fehling*'i lahus 166
*Feofilaktov*'i süntees 211
Ferment vt. ensüüm
Fermentatsioon 11
Fibrinogeen 246
Fibroiin 246
*Fischer*'i meetod 211
Formaldehüüd 110
Formaliin 110
Formamiid 50
Formiaadid 41
Formonitriil 50
Formoos 111
Formüül-radikaal 41
Foroon 116
Fosfatiidid 209
Fosfiinid 239
Fosforhalogeniidid 23
Fosforproteiidid 247
Fosgeen 75
Freoon 77
Fruktoos 187
Fulmiinhape 225
Fumaarhape 145

Galaktoos 191
Galakturoonhape 202
Gammasuhkrud 185
*Genf*'i nomenklatuur 69
Gentiobioos 197
Geraniaal 112
Globiin 248
Globuliinid 246
Glukoonhape 182
Glukoroonhape 173
Glutaarhape 144
Glutamiin 217
Glutamiinhape 217
Gluteniinid 247
Glükogeen 199
Glükokoll 214
Glükoliid 154
Glükool 81, 127
Glükool-aldehüüd 129
— -hape 129, 154
Glükoos vt. dekstroos
Glükoosamiin 194
Glükoproteiidid 248
Glükosiidid 185

Glükotsüamiin 229
Glüoksaal 129
Glüoksüülhape 129
Glütseriidid 133
Glütseriin 131
Glütseriin-hape 133
— -nitraat vt. nitroglütseriin
Glütserool vt. glütseriin
Glütseroos 133
Glütsiin vt. glükokoll
Gramm-molekul 38
*Grignard*'i reaktsioon 60
— ühend 25
Guaano 228
Guanidiin 228
Gudroon 71
Guloos 186
Gutapertš 90

Halogeenrasvhapped 148
Hapendamine 32
Happe-amiidid vt. amiidid
— -anhüdriidid 35, 142
— -aziid 221
— -hüdraziidid 221
— -imiidid 142
— -kloriidid 35
Heksaan 67
Heksaklooretaan 77
Heksametüleentetramiin 111
Heksogeen 111
Heksoolid 136
Heksoos 179
Heksoosamiin vt. glükoosamiin
*Hell-Volhard-Zelinski* reaktsioon 148
Hemätiin 248
Hemiin 249
Hemoglobiin 248
Hemokromogeen 248
Hentriakontaan 69
Heptakosaan 69
Heteropolaarne side 59
Heterotsüklilised ühendid 62
Hipuurhape 215
*Hofmann*'i meetod 21, 203
Homoloogia 44
Homöopolaarne side 59
Hüdantoiin 228
Hüdrakrüülhape 162
Hüdraziin 227
Hüdrazoon 109
Hüdratatsioon 23
Hüdrogeenimine 80
Hüdroksaamhapped 232
Hüdroksühapped 153
Hüdroksüülamiin 109
Hüdrolüüs 23
Hüdrotselluloos 200

Imiidestrid 231
Imiidid 61
Inhibiitor 112
Inuliin 199
Invertaas 195
Invertsuhkur 195
Ipriit vt. dikloordietüülsulfiid
Isetioonhape 208
Iso-amüülalkohol 213
— -butaan 67
— -butüülalkohol 98
Isoelektriline punkt 242
Iso-leutsiin 216
Isoloogid 95
Isomerivaikhape 143
Isomeerid 44
Isomerism 44
Iso-nitriil 205, 218
— -oktaan 68
— -pentaan 67
Isopreen 89
Iso-propüülalkohol 97
— -tiotsüanaat 237
— -tsüaanhape 224
— -tsüaanhappe estrid 225
— -tsüaniid vt. isonitriil
— -võihape 98

Jodoform 76
Jonoon 118
Jood-tärklisreaktsioon 198
— -äädikhape 150
Jää-äädikhape 33

Kaaliumatsetaat 34
Kadaveriin 210
Kahealuselised happed 137

Kakodüül 239
Kaltsium-karbiid 92
— -tsüaanamiid 225
Karamell 195
Karbamiid 222
Karbamiinhape 213
Karbinool 101
Karbitiohapped 236
Karbohüdraadid vt. süsivesikud
Karboksüül 121
Karbonüül 114
Karbüülamiin-reaktsioon 205
Kaseiin 247
Katalüsaator 37
Kautšuk 89
Keefir 196
Keemistäpp 15
Kefaliinid 210
Keratiin 247
Kerogeen 73
Keteen 119
Ketohapped 173
Ketoksiim 115
Keto-kujund 174
Ketoonid 114
Ketoosid 178
Keto-rühm 117
Kivisõetõrv 72
*Kižner*'i reaktsioon 109
*Kjeldahl*'i meetod 46
Kloor-butadieen 90
— -hüdriinid 132
— -karbamiid 223
— -pikriin 75
— -sipelghape 150
— -äädikhape 149
Kloraal 152
Kloraalhüdraat 152
Kloroform 75
Kloropreen vt. kloorbutadieen
Koagulatsioon 243
Kohumisäädikas 32
Kolamiin 207
Koliin 208
Kollageen 247
Kolloodium 200
Kondensatsioon 108
Konjugeeritud kaksikside 88
*Konovalov*'i reaktsioon 69, 229
Koovalentsraadiused 58
Krakkimine 72, 79
Kreatiin 215
Kreatiniin 229
Kromoproteiidid 248
Krooton-aldehüüd 109
— -happed 123
— -õli 123
Krüoskoopiline meetod 21
Ksantogeenhape 238
Ksantoproteiin-reaktsioon 244
Ksülaan 201
Ksüloos 179
Kuivavad õlid 124
Kummi vt. kautšuk
Kunstsiid 200
Kuprammooniumsiid 200
Kusiaine vt. karbamiid
*Kutšerov*'i reaktsioon 63
Käärimine vt. fermentatsioon
Küüslauguõli 235

Laktaam 212
Laktaas 196
Laktiidid 154, 157
Laktiim-kujund 212
Laktonitriil vt. aldehüüdtsüaanhüdriin
Laktoonid 152, 154
Laktoos 196
Lambiõli 71
Lateks 89
*Lebedev*'i meetod 90
Letsitiinid 208, 209
Leutsiin 216
Levuliinhape 177
Levuloos vt. fruktoos
*Liebig*'i jahuti 12
Ligniin 201
Ligroiin 71
Liitumine vt. aditsioon
Limahape 171
Linoleenhape 124
Linoolhape 124
Ljuisiit 239
Lüsiin 216

Maagaas 62
Maaõli 70, 71
Magneesium-orgaanilised ühendid 241
Malamiidhape 163
Maleiin-anhüdriid 146
— -hape 145
Maloon-ester 140
— -hape 140
Maltaas 197
Maltoos 196
Manniit 188
Mannoonhape 190
Mannoos 189
*Markovnikov*'i lause 85
Masuut 71
Melamiin 226
Melissüülalkohol 42
Merivaikhape 142
Merivaikhappe anhüdriid 142
— imiid 142
Merkaptaanid 233
Merkaptool 234
Mesitüleen 116
Mesitüüloksüüd 116
Mesoksaalhape 134
Mesoviinhape 168
Metaan 60, 62
Metaldehüüd 108
Metalepsia 31
Metallorgaanilised ühendid 240
Metameeria 204
Metanool vt. metüülalkohol
Methemoglobiin 248
Metülaal 110
Metüleen 84
Metüül-alkohol 39
— -amiin 205
— -atsetüleen 95
— -bromiid 77
— -butadieen vt. isopreen
— -etüülketoon 114
— -fenüülhüdraziin 189
— -glükosiid 185
— -jodiid 40
— -kautšuk 90
— -kloriid 40, 74
— -merkaptaan 234
— -radikaal 40
Metüül-tsüaniid vt. atseetonitriil
— -väävelhape 40
*Meyer*'i meetod 19
*Michaelis*'e võrrand 242
*Millon*'i reaktsioon 244
Molekuli-ehitus 54
— -kaal 19
*Molisch*'i reaktsioon 179
Mono-hüdroksüalkoholid 95
— -kloormetaan 77
— -klooräädikhape 149
— -sahhariidid 178
Monoos vt. monosahhariidid
Moondumistemperatuur 166
Muna-albumiin 246
Muskariin 209
Mutarotatsioon 180
Mutsiinid 248
Müosiin 246
Müritsüülalkohol vt. melissüülalkohol
Müroonhape 185

Naatrium-atseetäädikester 174
— -etülaat 22
— -formiaat 41
— -maloonester 141
— -metülaat 40
Nafta vt. maaõli
Nafteenid 71
Neuriin 209
Nitriilid 47, 218
Nitro-etaan 230
— -glütseriin 132
— -metaan 229
Nitrooso-rühm 204
Nitro-parafiinid 229
— -propanool 231
— -rühm 229
— -tselluloos 200
Normaalsed süsivesinikud 68
Nukleoproteiidid 247

Oblikhape 138
Oksaalhape vt. oblikhape
Oksaalhappe-diamiid 139
— -nitriil 139
Oksalaadid 138
Oksalüülkloriid 138

Oksamiidhape 139
Oksiimid 139
Oksoonium-ühendid 29
Oksühapped vt. hüdroksühapped
Oksühemoglobiin 248
Oktett (elektronide) 59
Olefiinid 78
Oleiinhape vt. õlihape
Oligosahhariidid 178
Oliiviõli 134
Optiline aktiivsus 158
— isomerism 160
— ringprotsess 164
Optilised antipoodid 160
Ornitiin 216
Orto-sipelghapu etüül 78
— -süsihapu etüül 78
Osazoon 181
Osokeriit 72
Osoon 188
Ozoniidid 82

Palderjanhape 42
Palmitiinhape 42
Palmiõli 134
Pantoteenhape 213
Parabaanhape 227
Parafiinid 69
Parafiinvaha 72
Paraformaldehüüd 111
Parakaseiin 247
Parakoor 220
Paraldehüüd 107
Pauk-elavhõbe 225
Pektiin-ained 202
— -happed 202
Pelargoonhape 124
Pentaan 67
Pentadieen 88
Pentaerütriit 137
Pentametüleendiamiin vt. kadaveriin
Pentiit 136
Pentoosid 179
Peptidaasid 245
Peptoonid 245
Peroksüüd 29
Petrool-eeter 72
Piimhape 156
Pimeliinhape 144
Pinakoliin 118
Pinakool 115
Pliisuhkur vt. seatinasuhkur
Polaarne side vt. heteropolaarne side
Polarimeeter 161
Polarisatsioon 161
Polümerisatsioon 82, 107
Polüpeptiidid 217
Polüsahhariidid 178, 198
Polüvinüülalkohol 101
Primaarsed alkoholid 97
— amiinid 202
Prolamiinid 247
Propaan 66
Propargüül-aldehüüd 126
— -alkohol 102
Propeen 85
Propiin 95
Propiool-aldehüüd 112
— -hape 124
Propioonhape 42
Propüleen 85
Propüleen-bromiid 85
— -glükool 130
Propüülalkohol 41, 97
Prosteetilised rühmad 248
Proteiidid 242
Proteiinid 242
Proteinaasid 245
Proteolüütilised fermendid 245
Pseudohapped 230
Ptomaiinid 210
Puskaröli 41
Putrestsiin 210
Puupiiritus vt. metüülalkohol
Puutõrv 39
Põlevkiviõli 72
Püroksüliin 200
Püroviinamarjahape 157
Pärmid 196

Radikaal 30
Rafinoos 197
Ramnoos 179
*Raoult*'i seadus 21
Rasvad 134
Rasvhapped 44

Ratseemiline ühend 158
Ratsemaat 158, 166
*Reichstein*'i süntees 187
Rektifikatsioon 13
Riboos 179
Riitsinusõli 163
Ritsinoolhape 163
Rodaanetüül 237
Rodaanvesinikhape 237
*Rodionov*'i süntees 213
Rotatsioon (molekulaarne) 162

Saago 198
*Sabatier*' ja *Senderens*'i meetod 65, 103
Sadestusreaktsioonid 244
Sahharoos 194
Salitsiin 185
Saponifikatsioon vt. seebistumine
Sarkosiin 215
*Schiff*'i reaktsioon 106
*Schweizer*'i reaktiiv 200
Seatinasuhkur 34
Seebistumine 37
Seep 131
*Seignette*'i sool 165
Sekundaarsed alkoholid 97
— amiinid 204
Semikarbaziid 109
Seriin 216
Seritsiin 247
Sidrunhape 169
Siid 247
Sinepiõli 237
Sinihape 50
Sipelghape 40
Sipelghapu etüül 42
Sise-estrid vt. laktoonid
Sisekompensatsioon 169
Skleroproteiidid 246
Solaarõli 71
Soolutamine 37
Sorbiit 182
Spermatseet 42
Stahhüoos 197
Stearin 130, 134
Stearinhape 42
Stearoolhape 126
*Stepanov*'i meetod 24
Stereoisomerism 138
Stibiinid 239
Substitutsioon 64
Suhkrud 177
Suhkurhape 182
Sukroos vt. sahharoos
Suktsiinimiid 142
Suktsinaat 142
Sulamistäpp 33
Sulfiidid 234
Sulfonaal 234
Sulfoonhapped 234, 236
Sulfoonid 235
Sulfooniumalused 234
Surpaliit 150
Sümaas 187
Süntees 52
Süntool 39
Süsinik-alahapend 141
Süsivesikud vt. suhkrud
Süsivesinikkude halogeenderivaadid 61
Süsivesinikud 60

Šardonnee siid 200

Taimehapped 163
Taririinhape 126
Tartraadid 165
Tartroonhape 134
Tauriin 207
Tautomerism 175
*Teichmann*'i kristallid 249
Tertsiaarsed alkoholid 99
— amiinid 203
Tetra-alküülammooniumhüdroksüüd 206
Tetraeedriteooria 159
Tetra-etüülplii 80
— -klooretaan 67
— -kloormetaan 76
— -metüleendiamiin vt. putrestsiin
— -metüülammoonium-hüdroksüüd 206
— -metüülmetaan 67
*Thiele* hüpotees 88
Tio-aldehüüdid 236
— -alkoholid 233
— -atsetaal 108
— -eetrid vt. sulfiidid
— -happed 234

Tio-ketoonid 236
— -tsüaanhape 236
— -ühendid 233
*Tištšenko* reaktsioon 108
Trans-kujund 145
Tridekaan 67
Trietüül-boraat 27
— -fosfaat 27
Tri-fenüülmetüül 84
— -glütseriidid 130
— -karballüülhape 171
— -kloormetaan vt. kloroform
— -klooräädikhape 150
— -metüülamiin 205
Tri-oleiin 130
— -palmitiin 130
— -sahhariidid 197
— -stearіin vt. stearіin
— -sulfooniumhüdroksüüd 235
Trionaal 234
Tselluloos 200
Tserotiinhape 42
Tsink-etüül 240
— -metüül 60
Tsitraal vt. geraniaal
Tsüaan-amiid 225
— -hape 224
— -kloriid 218
Tsüaniidsüntees 50
Tsüanuurhape 224
Tsüklilised ühendid 62
*Tšugajev-Tserevitinov*'i meetod 60
Tärklis 198
Tärklissiirup 180

Ureiidid 227
Ureiinid 227
Uretaanid 214
Urotropiin vt. heksametüleentetramiin

Vaba radikaal 84, 220
*Wagner-Zaitsev*'i lause 85
Vaha 42
*Walden*'i inversioon vt. optiline ringprotsess
Valem, empiiriline 19
— molekuli- 21
— ratsionaalne 23
— struktuur- 56
Valentselektronid 58
Valgud 242
Valiin 211
Vaseliin 72
Vaseroheline 34
Veiniäädikas vt. kohumisäädikas
Verepuna vt. hemoglobiin
Viin 11
Viinakivi 164
Viinamarjahape 166
Viinhapped 164
*Vincennite* 50
Vinüül-alkohol 86, 101
— -atsetüleen 91
— -bromiid vt. broometüleen
Viskoos-siid 200
Vitamiin C vt. askorbiinhape
Vulkaniseeritud kautšuk 90
*Wurtz*'i reaktsioon 65
Võihape 42
Värnits 136
Väävelühendid 233

Õlide kuivamine 136
Õlihape 123
Õunhape 163

Äädikhape 33
Äädikhappe anhüdriid 35

# Sisukord.


Lk.

Teise trüki eessõna . . . . . 3
Sissejuhatus . . . . . 5

**I. Orgaaniliste ainete puhastamine ja nende analüüs** . . . . . 11
Alkoholi analüüs ja tema valemi määramine; analüüsi tarvilikkus . . . 17
Empiirilise valemi arvutamine . . . . . 18
Aurude tiheduse määramise meetodid . . . . . 19

**II. Alkoholi keemiline loomus: tema ratsionaalne valem** . . . . . 22
Etüülradikaal: estrid ja eetrid . . . . . 25

**III. Alkoholi oksüdeerimine ehk hapendamine äädikhappeks** . . . . . 32
Äädikhappe keemiline loomus; atsetüülradikaal . . . . . 34
Etüülatsetaat . . . . . 36
Esterifikatsioon . . . . . 37

**IV. Mõned lihtsamad alkoholid ja happed** . . . . . 39
Homoloogia ja isomerism . . . . . 43

**V. Atseetamiid, atseetonitriil ja etüülamiin** . . . . . 45
Tsüaniidsüntees . . . . . 50

**VI. Molekuli ehitus ehk struktuur** . . . . . 54
Heteropolaarne ja homöopolaarne side . . . . . 58

**VII. Orgaaniliste ühendite tähtsamad tüübid** . . . . . 60

**VIII. Küllastatud süsivesinikud ehk parafiinid** . . . . . 62
Metaan ja tema asendusproduktid . . . . . 62
Genfi nomenklatuur . . . . . 69
Parafiinide tähtsus tööstuses . . . . . 70

**IX. Küllastatud süsivesinike halogeenderivaadid** . . . . . 73
Süsivesinike derivaadid, mis sisaldavad enam kui ühe halogeeniaatomi . . 74

**X. Küllastumata süsivesinikud** . . . . . 78
I. Etüleenrida ehk olefiinid . . . . . 78
Diolefiinid ehk dieenid . . . . . 87
II. Atsetüleenrea süsivesinikud . . . . . 92

**XI. Süsivesinike lihtsamad hapnikderivaadid** . . . . . 95
I. Küllastatud alkoholid . . . . . 95
II. Küllastumata alkoholid . . . . . 101

**XII. Üheaatomiliste alkoholide hapendumisproduktid** . . . . . 103

**XIII. Rasvhapped** . . . . . 121
Ühealuselised happed . . . . . 121

**XIV. Kahe või enama asendava rühmaga ühendid** . . . . . 126
Kahe- ja mitmevalentsed alkoholid . . . . . 126
Rasvad ja rasvõlid . . . . . 134

Lk.
Kahe- ja mitmealuselised happed . . . . . 137
Kahealuselised küllastumata happed . . . . . 144

**XV. Rasvhapete asendusproduktid** . . . . . 148
Hüdroksühapped . . . . . 153
Stereoisomerism . . . . . 158
Kahealuselised hüdroksühapped . . . . . 163
Aldehüüd- ja ketohapped . . . . . 173

**XVI. Süsivesikud** . . . . . 177
Monoosid . . . . . 178
Amiinsuhkrud . . . . . 194
Disahhariidid . . . . . 194
Polüsahhariidid . . . . . 198

**XVII. Lämmastikühendid** . . . . . 202
Amiinid . . . . . 202
Amiinide derivaadid: amiinalkoholid ja sulfoonhapped . . . . . 207
Amiinhapped . . . . . 210
Polüpeptiidid . . . . . 217
Nitriilid ja isonitriilid . . . . . 218
Amiidid . . . . . 220
Karbamiid ja tema derivaadid . . . . . 222
Ureiinid ja ureiidid . . . . . 227
Guanidiinirühm . . . . . 228
Nitroparafiinid . . . . . 229

**XVIII. Väävel-, arseen-, stiibium- ja fosforühendid** . . . . . 233
Väävelühendid . . . . . 233
Arsiinid, fosfiinid ja stibiinid . . . . . 238
Metallorgaanilised ühendid . . . . . 240

**XIX. Valgud: proteiinid ja proteiidid** . . . . . 242
Valkude avastamine . . . . . 243
Valkude lõhustamine . . . . . 244
Valkude konstitutsioon . . . . . 245
I. Proteiinid ehk lihtvalgud . . . . . 246
II. Proteiidid ehk liitvalgud . . . . . 247

Aineregister . . . . . 250

Vastutav toimetaja H. Raudsepp.

Ladumisele antud 29. XII 1949. Trükkimisele antud 20. II 1950. Trükiarv 1500. Paber 67 × 95, 1/16. Trükipoognaid 16,25. Arvestuspoognaid 16,68. MB-00697. Trükikoda „Hans Heidemann", Tartu, Vallikraavi 4. Tellimise nr. 3412.

На эстонском языке.

П. Когерман, Органическая химия I.

**Trükivigu.**

| Lk. | Rida | On trükitud | Peab olema | Kelle süü läbi viga tekkinud |
|---|---|---|---|---|
| 61 | 10. alt | **R-C N** | **R-C ≡ N** | Trükikoja |
| 228 | 10. ülalt | broomuraal | bromuraal | Toimetaja |

Rbl. 6.85

A
18315
3035922

TÜ RAAMATUKOGU
1 0300 00303592 2