T. ILOMETS

Orgaanilise sünteesi praktikumi teoreetilised alused

TARTU 1958

Archers.

2/45092

B-1892

TARTU RIIKLIK ÜLIKOOL

Orgaanilise keemia kateeder

T. ILOMETS

ORGAANILISE SÜNTEESI PRAKTIKUMI TEOREETILISED ALUSED

TARTU 1958

Vastutav toimetaja dots. H. S o s s i

2
Tartu Riikliku Ülikooli
Raamatukogu
45092

TRÜ Rotaprint 1958. Tell. nr. 70. 250 eks.
MB05676 Hind rbl. 3.40

E E S S Õ N A

Orgaanilise sünteesi praktikum keemia osakonna kolmanda kursuse üliõpilastele taotleb põhiliselt kahte eesmärki: 1) üliõpilased peavad praktikumi jooksul omandama orgaanilise sünteesi laboratooriumi tehnika üldised põhivõtted ning 2) tutvuma praktilise töö käigus orgaanilise sünteesi põhimeetoditega, omandama seega oskuse teostada iseseisvalt lihtsamaid sünteese. Muidugi aitab praktikum süvendada ning kinnistada orgaanilise keemia loengutel omandatud teadmisi. Selleks, et üliõpilane tõesti sisuliselt ning produktiivselt võiks laboratooriumis töötada, peab ta enne konkreetse ülesande praktilisele teostamisele asumist töötama läbi ning omandama vastavat küsimust puudutava teoreetilise materjali ning seda suuremas ulatuses kui enamiku käibelolevate orgaanilise sünteesi praktikumi raamatute teoreetilised sissejuhatused.

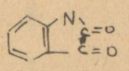
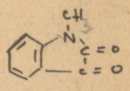
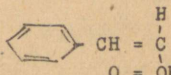
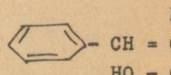
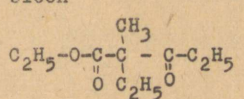
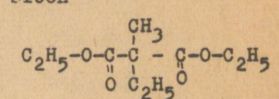
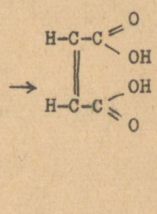
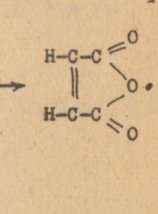
"Orgaanilise sünteesi praktikumi teoreetilistes alustes" antakse kokkuvõtted Ülikooli keemiaosakonna programmile vastavatest sünteesimeetodeist. Iga sünteesimeetodi (reaktsiooni) kohta on toodud vastav peatükk ning materjali käsitletakse enamasti puht sünteetilisest seisukohast s. o. vaadeldakse reaktsioone kasutamisvõimaluste seisukohast, jättes reaktsioonide mehhanismidesse tungimise kas täiesti kõrvale või käsitledes neid skemaatiliselt. "Teoreetilised alused" eeldavad üliõpilaselt ühe semestri programmi ulatuses orgaanilise keemia üldkursuse tundmist.

S I S U K O R D

		lhk
	Eessõna	1
	Sisukord	2
1.	Sulfureerimine	3
2.	Nitreerimine	18
3.	Nitrogrupi taandamine	28
4.	Diasoteerimine	38
5.	Amineerimine	53
6.	Halogeneerimine	63
7.	Alküleerimine; Hüdrolüüs	73
8.	Atsüleerimine	87
9.	Esterifikatsioon	101
10.	Sünteesid tsink - ja magneesiumorgaaniliste ühenditega	112
11.	Kondensatsioon I (Friedel-Craftsi reakts.)	123
12.	Kondensatsioon II	136
13.	Kondensatsioon III	146
14.	Kondensatsioon IV	150
15.	Oksüdeerimine	159
16.	Taandamine	170
17.	Katalüüs orgaanilises sünteesis	177
	Kirjandus	200

T r ü k i v e a d

Lk.	Trükitud	Peab olema
3	$C_5H_{11}N.SO_3$	$C_5H_5N.SO_3$
3	$ArSO_3H+H_2O \leftarrow$	$ArSO_3H+H_2O \rightarrow$
4	sulfureerimise	sulfureerimise ‖
7	$H_3SO_4^{++}$	$H_3SO_4^{+}$
12	Na_2SO	Na_2SO_3
14	Nõutav PCl hulk	Nõutav PCl_5 hulk
14	$\rightarrow 4ArSO_3Cl +$	$\rightarrow 4ArSO_2Cl +$
16	$RCH_2-CH_2 \xrightarrow{H_2SO_4}$	$R-CH=CH_2 \xrightarrow{H_2SO_4}$
	$\rightarrow CH_3-CH_2-O-SO_3H$	$\rightarrow R-CH_2-CH_2-O-SO_3H.$
17	$+ C_6H_5N.SO_3 \rightarrow$	$+ C_5H_5N.SO_3 \rightarrow$
18	Ar +	ArH +
44	(näit. O^- või NH_2)	(näit. HO^- või NH_2)
46	$(Ar \equiv N - \overset{+}{N})^{Cl^-}$	$(Ar - N \equiv \overset{+}{N})^{Cl^-}$
46	$\rightarrow NaCl +$	$\rightarrow NH_2Cl +$
47	$(Ar \equiv N - \overset{+}{N})Cl^-$	$(Ar - N \equiv \overset{+}{N})Cl^-$
53	$(C_2H_5)_3NH+C_2H_5Br \rightarrow$	$(C_2H_5)_2NH+C_2H_5Br \rightarrow$
	$\rightarrow (C_2H_5)_3NHBr$	$\rightarrow (C_2H_5)_3N\overset{+}{H}Br$
58		
61	CH_3-CH_2-COOH	$CH_3-\underset{NH_2}{CH}-COOH$
64	$PO(OC_6H_5)_3+HCl$	$PO(OC_2H_5)_3+3HCl$
67	$\rightarrow 2RCOOCl +$	$\rightarrow 2RCOCl +$
67	sõnade lõpud puuduvad	dietüüleeter madavastupidav, pi-Päikesevalguse käes
73	Ar - amüül	Ar - arüül
73	$Ar(Alk)_2$	$ArN(Alk)_2$
76	$AlkOsO_3Na$	$AlkOSO_3Na$
94	$\rightleftharpoons R-C(=O)-O-R'$	$\rightleftharpoons R-C(=O)-O-R'$
96	$CH_3 \quad C = O$	$CH_3 \diagdown C = O$
103	$v = -\frac{dc}{}$	$v = -\frac{dc}{dt}$
116	CH_3MGJ	CH_3MgJ
117	$R - C(=S) - S - Mg$	$R - C(=S) - S - MgX$
120	$R - C(=O)NH_2 \xrightarrow{RMgJ}$	$R - C(=O) - NH_2 \xrightarrow{RMgJ}$
120	$R - C(=NH) - R \xrightarrow{2H_2O}$	$R - C(-O-MgJ)(=NH) - R \xrightarrow{2H_2O}$
122	$\rightarrow R_2Be+MgX_2+MgCl$	$\rightarrow R_2Be+MgX_2+MgCl_2$
122	$C_6H_5MgX+ZnX \rightarrow$	$C_6H_5MgX+ZnX_2 \rightarrow$
122	$3CH_3MgJ+SbCl \rightarrow$	$3CH_3MgJ+SbCl_3 \rightarrow$
125	$n - C_3H_6Br \xrightarrow{AlCl_3}$	$n - C_3H_7Br \xrightarrow{AlCl_3}$
128	Intermolekulaarne kondensatsioon toimub	Intramolekulaarne kondensatsioon toimub

128	$\xrightarrow[-2H_2O]{AlCl_3}$	$\xrightarrow[-2HCl]{AlCl_3}$
128	$\xrightarrow[-H_2O]{AlCl_3}$	$\xrightarrow[-HCl]{AlCl_3}$
129		
151	$CH_3 \diagdown C=O+H.CHCOCH$ $CH_3 \diagup$	$CH_3 \diagdown C=O+H.CH_2COCH_3$ $CH_3 \diagup$
151	$CH_3 \diagdown C=CHCOCH$ $CH_3 \diagup$	$CH_3 \diagdown C=CHCOCH_3$ $CH_3 \diagup$
152	happe anhüdriidiga saame happe K- või Na-soola ...	happe anhüdriidiga sama happe K- või Na-soola ...
152		
153	intermolekulaarselt (molekulisiseselt)	intramolekulaarselt (molekulisiseselt)
153	Diekmanni reaktsioon	Dieckmanni reaktsioon
156		
157	$CH_3C = O$ $CH_3C = O$	$CH_3 - C = O$ $CH_3 - C = O$
	$+ CO + C_2H_5OH$	$+ CO_2 + C_2H_5OH$
174	$\left[\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\right.\!\!\begin{matrix} \\ C-O \\ H \end{matrix}\!\!\left]_4 LiAl \xrightarrow{H_2O}\right.$	$\left[\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\right.\!\!\begin{matrix} \\ C-O \\ H \end{matrix}\!\!\left]_4 LiAl \xrightarrow{H_2O}\right.$
174	$\rightarrow (RCH_4O)_4LiAl +$	$\rightarrow (RCH_2O)_4LiAl +$
175	$(R\ CO)O + LiAlH_4 \rightarrow$	$(R-CO)_2O + LiAlH_4 \rightarrow$
175	$\rightarrow \left[R-CH_2-\underset{O^-}{CH}-R'\right] LiAl \rightarrow$	$\rightarrow \left[R-CH_2-\underset{O^-}{CH}-R'\right]_4 LiAl \rightarrow$
181		

S u l f u r e e r i m i n e

Aromaatsete ühendite sulfureerimine.

Sulfureerimiseks nimetatakse reaktsiooni, kus lähteaineks üks või mitu vesiniku aatomit asendatakse sulfogruppidega - SO_3H. Sulfureerimine leiab orgaanilises keemias väga laialdast kasutamist, eriti vaheproduktide sünteesil.

Sulfureerivateks komponentideks on kõigepealt mitmesuguse kontsentratsiooniga väävelhape (tehnikas kasutatakse sageli 92-93% H_2SO_4 ja 98-100% H_2SO_4), ooleum ehk suitsev väävelhape, mis sisaldab vaba väävelhappeanhüdriidi-SO_3. Kõige sagedamini kasutatakse niisuguseid ooleumisorte, mis on SO_3 suhtes küllalt kontsentreeritud, kuid samal ajal ei tardu harilikul temperatuuril. Niisugused on ooleumisordid, mis sisaldavad kuni 25% SO_3 või ligik. 65% SO_3, kuna seevastu 40%-line ooleum on harilikul temperatuuril tahke. Vahepealsete kontsentratsioonidega ooleumi saamiseks lahjendatakse teda monohüdraadiga või lahjendatud ooleumidega. Sulfureerimisvahendiks on samuti kloorsulfoonhape (väävelhappe monoklooranhüdriid) - $ClSO_3H$, väävelhappeanhüdriid ja mõned ained, mis reaktsioonidel võivad eraldada SO_3, näit. $C_5H_5N.SO_3$ (püridiinsulfotrioksüüd). Harvemini väävelhappesoolad ning mõnikord väävelhappe hapud soolad (polüsulfaadid).

Väävelhappe puhul on reaktsioon üldisel kujul järgmine:

$$ArH + HOSO_3H \longrightarrow ArSO_3H + H_2O$$

See võrrand ei anna täielikku ettekujutust reaktsiooni käigust. Tuleb arvestada sulfureerimisprotsessi pööduvust. Reaktsiooni vältel eraldatud vesi lahjendab sulfureerivat komponenti - H_2SO_4 - ja toimub vastupidine reaktsioon - hüdrolüüs (desulfureerimine) :

$$ArSO_3H + H_2O \longleftrightarrow ArH + H_2SO_4$$

Seega võib reaktsioonivõrrandit kirjutada täpsemalt :

$$ArH + H_2SO_4 \rightleftharpoons ArSO_3H + H_2O$$

Reaktsiooni kulgemine paremalt vasemale saab märgatavaks alles vee ilmumisega reaktsioonikeskkonnas. Kasutades niisuguse kontsentratsiooniga ooleumi, et reaktsiooni vältel tekkiv vesi ei alanda H_2SO_4 kontsentratsiooni allapoole 100%, ei saa desulfureerimise protsess ilmuda. Sulfureeriva komponendi kontsentratsioon, nagu selgub eelpooltoodust, omab esmajärgulist tähtsust. Sulfureerimisreaktsiooni omapärasuseks, mis teeb selle reaktsiooni uurimise keeruliseks, on asjaolu, et sulfureerimisreaktsiooni ja hüdrolüüsireaktsiooni kiiruse konstandid pole konstantsed suurused ning muutuvad nii väävelhappe kontsentratsiooni kui ka sulfohappe kontsentratsiooni muutumisega.

Arvukate katsetega on kindlaks määratud, et sulfureerimisreaktsiooni kiiruse konstant kasvab koos väävelhappe kontsentratsiooni kasvamisega.

Harilikult viiakse sulfureerimine läbi väävelhappe liias, pidades silmas asjaolu, et reaktsiooni lõpuks jääb järele niisuguse kontsentratsiooniga hape, mis praktiliselt pole enam võimeline sulfureerima. Praktikas tähistatakse niisugust kontsentratsiooni π -ga ning ta näitab SO_3 hulka protsentides (sulfureerimise π). Mida kergemini ühend sulfureerub, seda madalam on kõigi teiste tingimuste konstantsuse juures sulfureerimise π.

Bensooli monosulfureerimiseks on π 66,4, naftaliini monosulfureerimiseks ca 56 (55-60°t.), ca 52 (160°); naftaliini disulfureerimiseks $\leq$ 82 (10°), $\leq$ 80,8 (80-90°) ja 66,5 (160°).

Nitrobensooli ja p-nitrotoluooli monosulfureerimiseks on π lähedane 82-le.

Siit nähtub, et mõningail juhtudel ületab mittesulfureeruva happe kontsentratsioon praktiliselt monohüdraadi kontsentratsiooni.

SO_3 sisaldus monohüdraadis on 81,6.

Väävelhappe või ooleumi hulka x (kg), mis on vajalik 1 kg-mooli orgaanilise aine monosulfureerimiseks, võib anda valemiga :

$$x = \frac{80(100-\pi)}{a - \pi}$$

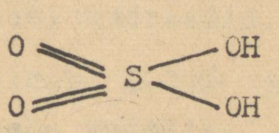
a = SO_3 kontsentratsioon sulfureerivas lähteaines. Valemist on näha, et mida kõrgem on SO_3 konts., seda vähem on vaja võtta sulfureerimiseks väävelhapet.

Praktikas pole sageli võimalik kasutada liiga kontsentreeritud sulfureerivat komponenti, kuna võivad esineda sekundaarsed reaktsioonid (polüsulfohapete ja sulfoonide jne. tekkimine).

Sulfureeriva komponendi kontsentratsiooni valikul tuleb arvestada sulfigrupi sissemineku kohta aromaatsesse tuuma. Naftaliini korral näiteks on kasulik tarvitada enamkontsentreeritud väävelhapet α-sulfoühendi saamiseks, vähemkontsentreeritud happe korral läheb sulfogrupp β-asendisse, kuna kõrgema kontsentratsiooniga happe korral aeglustub hüdrolüüsi protsess, milline esmajoones mõjub just sulfogrupile, mis asub α-asendis.

Vaadeldes sulfureerimisreaktsiooni on kõigepealt vajalik pidada silmas väävelhappe omapärast keemilist loomust. Veevaba 100%-ne väävelhape on toatemperatuuril tugevalt assotsieerunud aine ning moodustab pikki ahelataolisi osakesi. Assotsiatsioon on tingitud vesiniksidemest.

Temperatuuri toimel assotsiatsiooniaste väheneb. Väävelhappe monomeerse molekuli ehitus antakse harilikult nii :



Veevaba väävelhappe dissotsiatsioon toimub võrrandi järgi

$$2H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3SO_4^+ + HSO_4^-$$

$$2H_2SO_4 \rightleftharpoons SO_3 + H_3O^+ + HSO_4^-$$

0,3% happest on dissotsieerunud toodud võrrandite alusel. Veevaba happe põhimass (99,7%) on assotsieerunud kusjuures assotsiatsiooniaste temperatuuri tõustes väheneb.

Väävelhappe anhüdriidi lahused monohüdraadis (ooleum) sisaldavad piroväävelhapet - $H_2S_2O_7$, mis tekib SO_3 liitumisel H_2SO_4-ga. Piroväävelhappe esinemine ooleumis on tõestatud.

Monohüdraadi elektrijuhtivuse suurenemine SO_3 lisamisel osutab sellele, et seejuures moodustuvad peale $H_2S_2O_7$ tekkimise ka ioonid, tõenäoliselt järgmise skeemi kohaselt:

$$SO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3SO_4^+ + HS_2O_7^-$$

Ooleumis esineb tasakaal

$$H_2S_2O_7 \rightleftharpoons H_2SO_4 + SO_3$$

Lisades 100%-sele väävelhappele vett, toimub sulamistäpi alanemine (ca 12° ühe mooli vee kohta), seda saab seletada ainult sellega, et vesi kui alus reageerib väävelhappega võrrandi järgi

$$H_2O + H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_4^-$$

andes disulfaadi iooni ja hüdroksooniumi iooni.

Kõige madalam sulamistemperatuur on 83%-lisel väävelhappel, kõige kõrgem 84,4%-lisel väävelhappel. Viimane kontsentratsioon vastab hüdraadile $H_2SO_4.H_2O$, mis, nagu nähtus eelpool, on hüdroksooniumbisulfaat $H_3O^+ + HSO_4^-$. On tuntud ka sulamistemperatuuri maksimumid, mis vastavad hüdraatidele $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ ja $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$, mis ilmselt on hüdroksooniumbisulfaadi hüdraadid.

Ooleum, mis sisaldab 1-30% ja 60-70% SO_3, on harilikul temperatuuril raske vedelik. Ooleumis mis sisaldab 30-60% ja üle 70% SO_3, on juba 15°C juures tahke aine.

Reaktsiooni mehhanism.

Sulfureerimisreaktsiooni mehhanismi uurimisel tuleb arvestada sulfureerimiskomponentide keerulisust ja nende loomuse muutumist seoses SO_3 ja vee sisaldavuse muutumisega. Sulfureerimisprotsess komplitseerub veel seetõttu, et väävelhappes enamik sulfureeritavaid aineid ioniseeruvad ja moodustavad väävelhappe sooli.

Mitmesuguste ainete sulamistemperatuuri alanemise määramised nende ainete lahustumisel monohüdraadis näitasid, et neis lahustes on atsetofenoon, bensoehape ja rida derivaate, isoftaalhape, nitroaniliin, antrakinoon praktiliselt täiesti ioniseeritud skeemi kohaselt :

$$A + H_2SO_4 \rightleftharpoons AH^+ + HSO_4^-$$

A - orgaanilise aine molekul,
AH^+ - tekkinud orgaaniline katioon.

Osaliselt ioniseerub nitrobensool ; ioone ei moodusta bensoolsulfohape ja metanitroderivaat, ftaalanhüdriid, dinitrobensool, trinitrobensool ja trinitrotoluool.

Seega saadakse juba sulfureeritava aine lahustamisel väävelhappes mitmesuguste ainete keemiline segu, mille kontsentratsioon oleneb SO_3 ja H_2O suhtest ja sulfureeritava aine loomusest. Väävelhappe anhüdriidi derivaatidest võivad peale neutraalsete osakeste SO_3, H_2SO_4, $H_2S_2O_7$ lahuses esineda ioonid $HS_2O_7^-$, HSO_4^-, SO_4^{--}, $H_3SO_4^+$. Orgaaniline aine võib esineda molekuli A kujul ja katiooni AH^+-na.

Millised ülaltoodud komponentidest reageerivad ning annavad sulfogrupi - sellele ei saa tänapäeval anda veel kindlat vastust. Tuleb lugeda tõestatuks, et SO_4^{--} ja HSO_3^- ei ole sulfureerivaiks komponentideks. Sulfureerimise väikene kiirus vesilahustes osutab sellele, et sulfureerivat võimet evib ainult dissotsieerimata H_2SO_4. Kõige tõenäolistemaks sulfureerimiskomponentideks on neutraalsed molekulid SO_3, H_2SO_4, $H_2S_2O_7$ ja katioon $H_3SO_4^+$. Arvatakse, et SO_3 oma suure koordinatsioonilise küllastamatuse tõttu reagee-

rib suuremä kiirusega kui H_2SO_4.

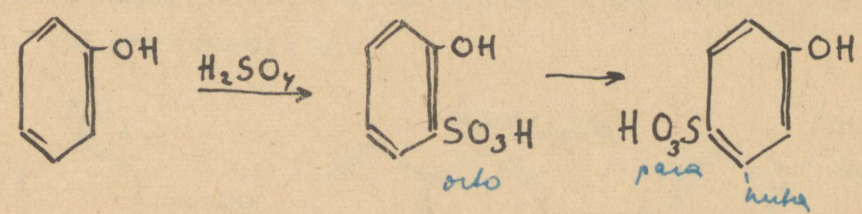
Senini pole veel kindlaks määratud, millisel kujul võtab reaktsioonist osa orgaaniline aine A. Mõned autorid arvavad, et sulfureerimisele eelneb iooni AH^+ tekkimine, mis reageerib edasi sulfogrupiks. Kuid nagu näib, pole AH^+ tekkimine tingimata vajalik, sest muidu ei saaks seletada küllaltki kergesti sulfureeritava bensoolsulfohappe sulfureerimist. Võimalik, et sulfureeriva komponendiga reageerivad üheaegselt nii molekul A kui ka,katioon AH^+ (vähema kiirusega). On toodud mitmesuguseid skeeme, kuidas võiks toimuda bensooltuuma sulfureerimine, kuid ükski neist pole täiesti tõestatud.

Sulfureerimisreaktsiooni kineetikat on seni võrdlemisi vähe uuritud.

Temperatuuri toime reaktsioonile.

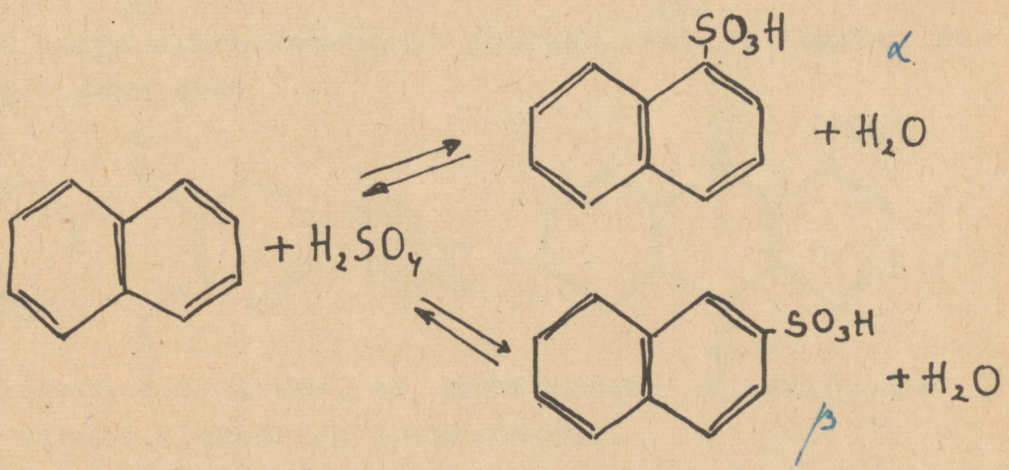
Sulfohapete isomerisatsioon.

Väga tähtsaks faktoriks sulfureerimisel on temperatuur. Kasutades kõrgemat temperatuuri kui reaktsioonil lubatud, võivad toimuda ebasoovitavad komplikatsioonid - orgaanilise aine oksüdeerimine, kondensatsioonireaktsioonid, sulfoonide tekkimine. Temperatuuri hoidmine igal protsessil kindlates piirides on vajalik veel seepärast, et olenevalt temperatuurseist tingimusist liitub sulfogrupp erinevatele C-aatomitele tuumas. Nii näit. sulfureerides fenooli väävelhappega külmalt tekib peamiselt orto-derivaat, vee keemistemperatuuril - para-sulfohape, kusjuures para-derivaadiks muutub ka algul tekkinud orto-derivaat.

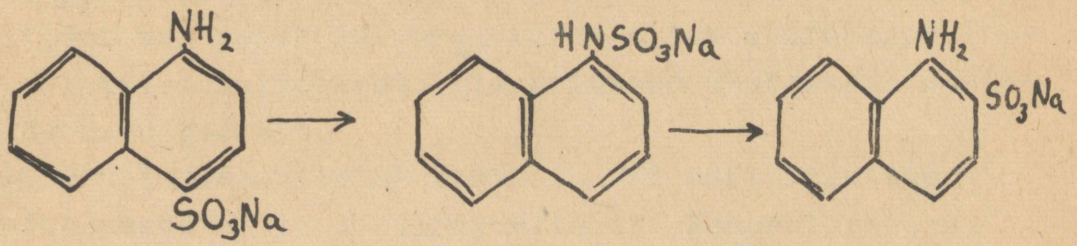


Naftaliinsulfohapete tekkimise reaktsioonid annavad väga palju näiteid temperatuuri mõjust sulfogrupi asukohale tuumas. Sulfureerides naftaliini monohüdraadiga madalal temperatuuril (35-60°) tekib reaktsiooni peaproduktina α-sulfohape, sama reaktsioonisegu annab kõrgemal temperatuuril (160°) peamiselt β-sulfohappe. Kui sünteesida algul α-sulfohape (sulfureerides madalal temperatuuril) ja seejärel - mitte isoleerides reaktsiooniprodukti - kuumutada reaktsioonisegu 160°-ni, siis ajajooksul väheneb α-sulfohappe hulk ja suureneb β-sulfohappe kogus. Kestev soojendamine madalal temperatuuril (100°) viib samuti tunduva hulga β-isomeeri tekkimisele.

Seda asjaolu selgitatakse sellega, et sulfureerimisel toimub kaks paralleelset pöörduvat reaktsiooni :



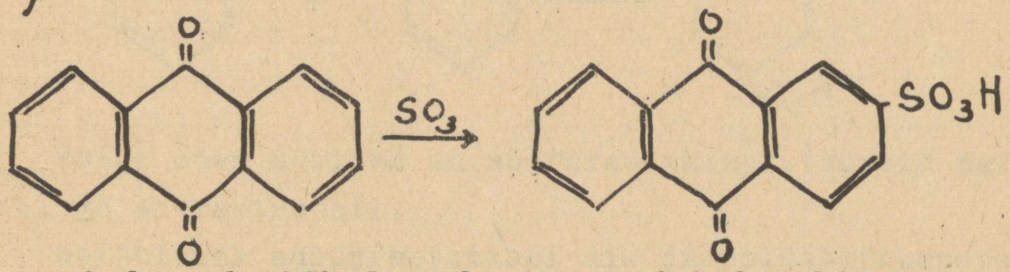
Naftaliini sulfureerimise kiirus α-asendisse on suurem kui β-asendisse ja seepärast tekib naftaliini sulfureerimisel segu, mis sisaldab peamiselt α-sulfohapet. Kõrgemal temperatuuril α-isomeeri hulk väheneb, kuna ta on vähem vastupidav hüdrolüüsile kui β-vorm. Oletatakse sulfohapete isomerisatsioonivõimalust ilma hüdrolüüsita - toimub nn. ümbergrupeering.



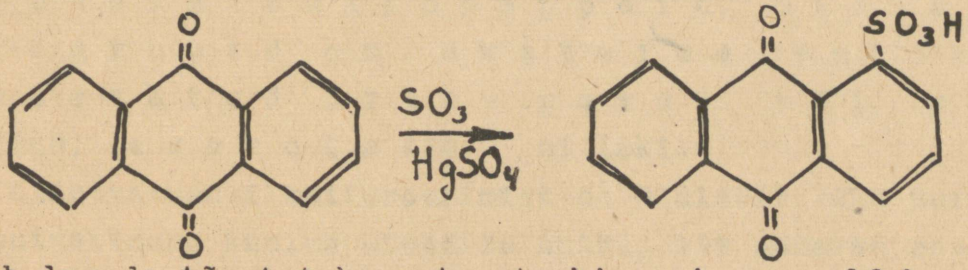
oletatav vaheprodukt

On olemas veel üks faktor, mis mõnikord sulfureerimisel mõjub sulfogrupi asendile - nimelt katalüsaatorite esinemine. Küsimus katalüsaatorite nõjust sulfureerimisprotsessile pole veel süstemaatiliselt kasutust leidnud. On teada, et väävelhappe toimel elavhõbeda juuresolekul tekib naftaliinist kõrge temperatuuri juures ftaalhape.

1891. a. avastati M.A. Ilinski poolt meetod antrakinooni sulfureerimiseks elavhõbeda kui katalüsaatori juuresolekul. Ooleumi toimel saadakse elavhõbeda puudumisel β -antrakinoonmonosulfohape.



Vähese hulga elavhõbedasoola juuresolekul sulfogrupp astub α -asendisse



Võib lugeda tõestatuks, et antrakinooni α-sulfohape tekib ainult elavhõbeda juuresolekul.

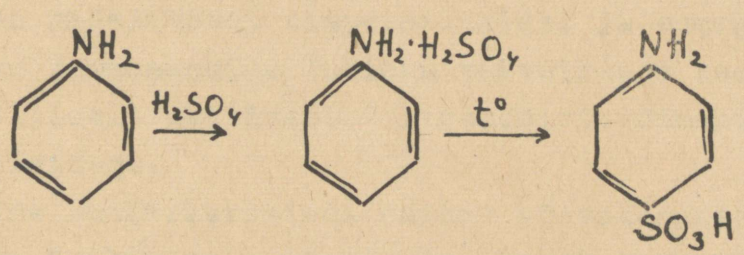
Isomerisatsioon sulfureerimisel. Bensooli, naftaliini, antrakinooni ja nende derivaatide sulfureerimine.

Vaid üksikuil sulfureerimise juhtudel, peamiselt monosulfohapete sünteesimisel , saadakse ainult sulfohapped. Sageli, peamiselt di- ja trisulfohapete saamisel, sisaldab reaktsioonimass peale sulfureerimist mitut sulfohappe isomeeri või mitut sulfohapet, mis erinevad üksteisest sulfogruppide arvu poolest.

Sulfogrupi sisseviimine bensool- või naftaliintuuma raskendab nende edasist sulfureerimist. Monosulfohapped sulfureeruvad raskemini sulfureerimata ühendeist ja di-

sulfohapped raskemini monosulfoühendeist.

Fenooli sulfureeritakse vett sisaldava väävelhappega. Harilikult sulfohapet ei eraldata reaktsioonimassist, vaid töödeldakse edasi, näit. fenooli nitroderivaatideks. Sulfonüülhapet - $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ - saadakse aniliinsulfaadi - mida saadakse ca 2% liiaga 92,5% väävelhappe segamisel aniliiniga - kuumutamisel.



Kõige enam uuritud on sulfureerimisprotsessid naftaliinil ja antrakinoonil.

Naftaliini sulfureerimisel di- ja polüsulfohapete saamiseks kehtib Armstrongi ja Vinni seadus : N i i s u g u s e i d s u l f o h a p p e i d, m i l l e s u l f o g r u p i d o n ü k s t e i s e s u h t e s a s e t a t u d o r t o - p a r a - v õ i p e r i - (1,8) a s e n d i s s e, ei teki.

Antratseeni sulfureerimist on üldiselt vähe uuritud. Antrakinoon kuulub ühendite hulka, mis annavad raskelt asendusreaktsioone; tema sulfureerimist monohüdraadiga saab läbi viia väga kõrgel temperatuuril, temperatuuril, kus hakkavad juba ilmnema väävelhappe oksüdeerivad omadused. Madalamal temperatuuril sulfureeritakse antrakinooni 30-40% SO_3 sisaldava ooleumiga. Peaproduktina tekib β-sulfohape.

Kõrvalreaktsioonid sulfureerimisel.

Sulfureerimisel on võimalikud kõrvalreaktsioonid, millised ei vii sulfohapete tekkimisele. Koige sagedamini esineb kõrvalreaktsioonina oksüdatsioon ja tekivad sulfoonid. Väävelhape ja SO_3 on kõrgemal temperatuuril paljude orgaaniliste ainete oksüdeerijaiks. Viies läbi sulfureerimist 150-200° ja kõrgema temperatuuri juures soodustavad kõrval-

reaktsioone ka mõned katalüsaatorid, nagu Hg, Se. Bensoolirea homoloogide nitroderivaatide sulfureerimisel (näit. nitrotoluool) tuleb arvestada intramolekulaarse redoksreaktsiooniga (amiinkarboonhapete tekkimine), mis küllalt kõrgel temperatuuril toimub plahvatuse kiirusega. Analoogilised komplikatsioonid on võimalikud ka nitronaftaliini puhul. Selleks, et vältida oksüdatsiooni, tuleb töötada madalamatel temperatuuridel ja energilisemalt toimiva komponendiga (ooleum väävelhappe asemel) ning katalüütiliselt aktiivseist lisandeist võimalikult vabade reaktiividega.

Teine sulfureerimisel esinev kõrvalreaktsioon on sulfoonide tekkimine - $Ar\ SO_2\ Ar$. Nende tekkimine toimub tõenäoliselt sulfohappe ja mittesulfureerunud ühendi vahelisel reaktsioonil, kusjuures eraldub vesi.

$$ArSO_3H + HAr \longrightarrow ArSO_2Ar + H_2O$$

Sulfoonide tekkimist soodustavad sulfureeriva komponendi (SO_3) kõrge kontsentratsioon, kõrge temperatuur.

On võimalik, et fenoolide sulfureerimisel saadakse sulfoonid vahepeal tekkivaist sulfohapete arüülestrist. On tõestatud, et need estrid $AlCl_3$-ga kuumutamisel grupeeruvad ümber sulfoonideks.

Sulfohapete isoleerimine.

Sulfureerimisprodukti eraldamiseks lahjendatakse reaktsioonisegu külma veega või jääga või neutraliseeritakse. Sageli praktiseeritakse ka väljasoolamise meetodit. Isoleerimismeetod oleneb peamiselt produkti omadustest.

Reaktsioonimassi viimine keedusoola lahusesse viib sulfohappe Na-soola tekkimisele, milline on NaCl lahuses vähe lahustuv ja võib välja sadeneda. Mõnikord on kasulik teostada eelnevalt happelise lahuse osalist neutraliseerimist või lisada Na_2SO_4. Niisugune on üks meetod β-naftaliinsulfohappe isoleerimiseks. Teiseks enam levinenumaks meetodiks β-naftaliinsulfohappe naatriumsoola saamiseks on sulfomassi töötlemine Na_2SO_3 lahusega. Seejuures toimub vaba väävelhappe neutraliseerimine ja soola tekkimine.

$$C_{10}H_7SO_3H + H_2SO_4 + Na_2SO_3 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C_{10}H_7SO_3Na + NaHSO_4 + H_2O + SO_2$$

Praktiseeritakse ka väljasoolamist KCl-ga. Mõned sulfohapped annavad hapudes lahustes karakteerseid, pericodilise süsteemi II grupi ja kõrgemate gruppide metallidega (Mg, Fe) vähelahustuvaid sooli. Niisugused sulfohapped isoleeritakse sageli nimetatud sooladena.

Sageli peale sulfomassi täielikku neutraliseerimist sooda ga kontsentreeritakse saadud lahus, kusjuures algul sadeneb välja Na_2SO_4 ning hiljem sulfohappe naatriumsool (näit bensoolmonosulfohape). Neil juhtudel, kui eelpooltoodud meetodid pole rakendatavad (polüsulfohapped, iseäranis nitrogruppide juuresolekul), kasutatakse neutraliseerimiseks kriiti või lupja. Enamike sulfohapete kaltsiumsoolad on vees hästi lahustuvad, väävelhape sadeneb välja kipsina

$$2ArSO_3H + nH_2SO_4 + (n + 1)CaCO_3 =$$

$$= (ArSO_3)_2Ca + nCaSO_4 + (n + 1)H_2O + (n + 1)CO_2$$

Kriiti lisatakse peenendatuna, kusjuures neutraliseerimist teostatakse u. 60°C temp. juures, säilitades lahusel kuni lõpuni nõrkhapu reaktsiooni. Neil tingimusil saadakse kõige kergemini filtreeruv kipsisade. Kriidiga neutraliseerimist praktiseeritakse kõige enam polüsulfohapete korral. Monosulfohapete jaoks on kõige praktilisem neutraliseerida Na_2SO_3-ga.

Sulfohapete eraldamiseks kasutatakse ka väljakülmutamis meetodit (näit. o- ja p-toluoolsulfohapete eraldamiseks).

Sulfureerimine kloorsulfoonhappega.

Kloorsulfoonhape on tähtis sellepoolest, et ta annab võimaluse sünteesida sulfohappe klooranhüdriidi - $ArSO_2Cl$ - otseselt.

Kloorsulfoonhappe kasutamine lubab suunata reaktsiooni kahes suunas. Sulfureeritava aine ja kloorsulfoonhappe ekvimolekulaarsete hulkade korral tekib tunduval hulgal sul-

fohapet ja veidi sulfokloriidi. Reaktsiooni ekvimolekulaarsete hulkade kloorsulfoonhappega on soovitav teostada lahustajas (CCl_4, $CCl_2 = CCl_2$, jt.). Kloorsulfoonhappe asemel võib kasutada ta naatriumsoola (SO_3 ja NaCl vahelise reakts. produkt.).

Selleks, et juhtida reaktsiooni sulfokloriidi tekkimise suunas, tuleb kasutada väga suurt kloorsulfoonhappe liiga (4-5 korda). Otstarbekas on kasutada inertset lahustit. Aromaatsete sulfokloriidide saamise põhimiseks meetodiks on toimimine kloorsulfoonhappe liiaga vastavale sulfureeritavale ühendile. Sulfokloriidid leiavad laialdast kasutamist mitmesuguste vaheproduktide ja lõpp-produktide sünteesil (amiidid, aniliidid, aromaatsed merkaptaanid, sulfiinhapped). Sulfokloriide eraldatakse reaktsioonisegust harilikult reaktsioonisegu valamise teel jääle või külma vette, millega eraldatakse sulfokloriidide vedel faas tahkest faasist.

Sulfohapetest saame sulfokloriide veel sel teel, et toimime sulfohappe Na-soolale 100° juures PCl_5-ga, mida võetakse veidi liiaga :

$$ArSO_3Na + PCl_5 \longrightarrow ArSO_2Cl + POCl_3 + NaCl$$

Nõutav PCl_5 hulka, kui teostada kloreerimist rõhu all 120-160° juures, võib vähendada. Reaktsioon toimub osaliselt võrrandi järgi :

$$4ArSO_3Na + PCl_5 \longrightarrow 4ArSO_2Cl + PO(ONa)_3 + NaCl$$

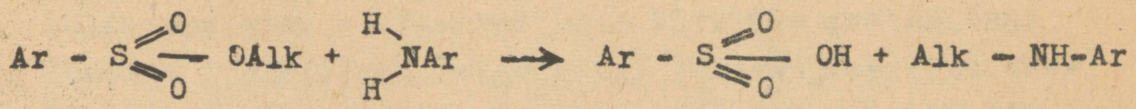
Mainitud reaktsioone võib läbi viia lahustites näit. kloorbensoolis.

Süsivesinike sulfokloriidid (samuti paljud nitrosulfokloriidid) on hästi uuritud; nad evivad kindlaid sulamistäppe ning nende abil osutub võimalikuks saada andmeid lähtesulfohappe kohta (derivatiivne analüüs).

Süsivesinike (bensool, toluool) sulfokloriidid leiavad kasutamist sulfohapete alküülestrite saamisel :

$$Ar - S(=O)(=O) - Cl + HOAlk \longrightarrow Ar - S(=O)(=O) - OAlk + HCl$$

Sulfohapete alküüleetreid kasutatakse alküleerivate vahenditena, näit. :



Sulfokloriidid reageerivad ammoniaagiga või amiinidega, andes sulfohapete amiide - sulfamiide:

$$ArSO_2Cl + NH_3 \longrightarrow ArSO_2NH_2 + HCl$$

$$ArSO_2Cl + H_2NR \longrightarrow ArSO_2NHR + HCl$$

Need ühendid omavad väga suurt tähtsust nii sulfohapete identifitseerimisel kui ka värvitööstuses ja meditsiinis.

Sulfogrupi asendamine teiste gruppidega.

Sulfogruppi saab asendada teiste gruppidega olenevalt reaktiividest ja tingimustest.

Toimides sulfogrupile ülekuumendatud auru või HCl-ga asendub sulfogrupp vesinikuga :

$$ArSO_3H + H_2O \longrightarrow ArH + H_2SO_4$$

Sulatades sulfohappesooli söövbeleelisega asendub sulfogrupp hüdroksüülgrupiga OH :

$$ArSO_3K + KOH \longrightarrow Ar(OH) + K_2SO_3$$

Sellel reaktsioonil on väga suur tähtsus.

KCN mõjul asendub sulfogrupp CN-grupiga ja saadakse aromaatne nitriil, mille seebistamisel tekib vastav karboonhape :

$$ArSO_3K + KCN \longrightarrow K_2SO_3 + ArCN \xrightarrow{H_2O} ArCOOH$$

Sulfogrupi vahetumisest nitrogrupiga oli juttu nitreerimise juures.

Alifaatsete sulfohapete saamine.

Sulfureerimine alifaatses reas harilike meetoditega ei õnnestu ; olefiinid reageerivad kontsentreeritud väävelhappega madalal temperatuuril (50°), andes liitumisprodukte :

$$RCH_2 = CH_2 \xrightarrow{H_2SO_4} RCH_2 - CH_2 - O - SO_3H$$

Üldiselt toimides väävelhappe, kloorsulfoonhappe ja teiste sulfureerivate komponentidega parafiinidele, olefiinidele ja teistele mittearomaatseile ühendeile tekib sulfoühendit vähesel hulgal ning isoleerimine osutub enamasti raskelt läbiviidavaks.

Alifaatsete ühendite sulfureerimiseks kasutatakse kaudseid meetodeid, näit. võivad alküleeritud isotiokarbamiidid muunduda sulfokloriididekс, kui toimida nende vesilahusele klooriga:

$$R - S - C(=NH)(NH_2 \cdot HCl) \xrightarrow[H_2O]{Cl_2} R - SO_2Cl$$

Broomi toimel saadakse vastavad sulfobromiidid. Nii saadi metüülsulfokloriid metüülisotiokarbamiidist saagisega kuni 76%. Hea saagis esineb primaarsete alküülide korral, halvemad sekundaarsete puhul, ja tertsiaarsete alküülgruppidega reaktsioon üldse ei toimu.

Tähelepanu väärib meetod, kus toimitakse alifaatsete süsivesinike segule vedelas faasis SO_2 ja Cl_2 seguga toatemperatuuri või veidi kõrgema temperatuuri juures valguse käes :

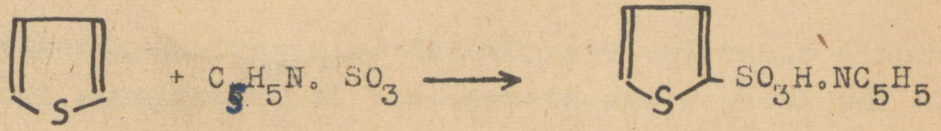
$$R - CH_2 - R' + SO_2 + Cl_2 \longrightarrow R - \underset{\displaystyle SO_2Cl}{\underset{|}{CH}} - R' + HCl$$

Reaktsiooni saab läbi viia nii gaasiliste lihtsamate süsivesinikega kui ka nende kõrgemate homoloogidega. Reaktsiooniproduktide seebistamisel saadakse sulfohapped. Reaktsiooni mehhanism pole selgitatud. Peale nende meetodite on välja töötatud veel rida mitmesuguseid teisi meetodeid alifaatsete ühendite sulfureerimiseks.

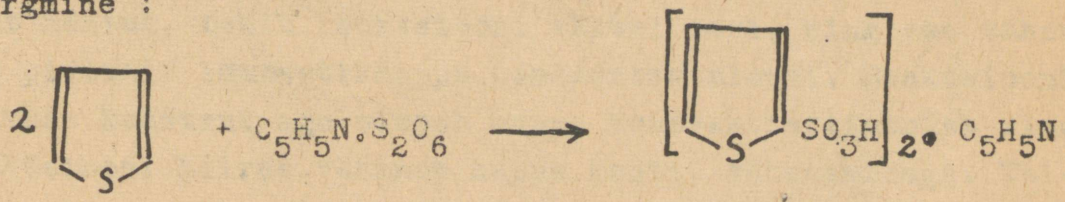
Atsidofoobsete ühendite sulfureerimine püridiinsulfotrioksüüdiga.

(A.P. T e r e n t j e v i meetod)

A.P.Terentjev, uurides atsidofoobsete (hapet-kartvate) ainete sulfureerimist, näitas, et neid saab kvantitatiivselt sulfureerida püridiinsulfotrioksüüdiga. Sel meetodil õnnestus sulfureerida näit. furaani, tiofeeni, pürooli jt. ning nende derivaate. Peale püridiinsulfotrioksüüdi annab häid tagajärgi püridiinbisulfotrioksüüdi kasutamine - mõnikord isegi paremaid.

1. 

2. Kasutades püridiinbisulfotrioksüüdi on reaktsioon järgmine :



N I T R E E R I M I N E

Aromaatse rea nitroühendid

1. Nitreerimissegud. Nitreerimise eesmärgiks on aromaatses tuumas ühe või mitme vesinikuaatomi asendamine nitrorühmaga - NO_2. Nitreerimisvahendiks on lämmastikhape (kas valmis hape või reaktsioonimomendil sooladest tekkiv) ja reaktsiooni võib üldkujul väljendada järgmiselt :

$$ArH + HONO_2 \longrightarrow ArNO_2 + H_2O$$

ArH - aromaatne süsivesinik. See võrrand väljendab ainult reaktsiooni resultaati, ei iseloomusta aga reaktsiooni käiku. Reaktsioon kulgeb nähtavasti alati läbi mitme staadiumi ning reaktsioonides aromaatsete ühenditega ei toimi tõenäoliselt lämmastikhape ise, vaid ta muundumisproduktid. Nitreerimisreaktsioon pole pöörduv. Nagu reaktsioonivõrrandist nähtub, tekib reaktsiooni vältel vesi, ning see vähendab pidevalt lämmastikhappe kontsentratsiooni. Reaktsiooni kiiruse konstant aga oleneb happe kontsentratsioonist ning reaktsiooni kiirus väheneb happe konts. vähenemisega. Teisest küljest aga osutab lahjendatud HNO_3 sageli orgaaniliste ühendite suhtes suuremat oksüdeerivat kui nitreerivat toimet, ning nitreerimisel eralduvad lämmastikoksüüdid ja vajaliku ühendi saagis langeb. Et vältida happe lahjenemist vee toimel ning kasutada hapet reaktsioonis võimalikult täielikumalt, lisatakse juurde vettsiduva ainena kontsentreeritud väävelhapet ; tuleb silmas pidada, et väävelhappe tähtsus reaktsioonis ei piirdu aga mitte ainult vee äravõtmisega, vaid nagu hiljem nähtub, on tal veel teine ülesanne.

Kasutamist leiavad mitmed teised vanendid vee sidumiseks, nagu näiteks

$$NaNO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow HNO_3 + NaHSO_4$$

Jäägina tekib Na-bisulfaat. On kasutatud suures ulatuses ka NH_4NO_3 ja väävelhappe segu. See on eriti mugav polünitroühendite saamisel. Need meetodid seni siiski praktiliselt tähtsust ei oma.

Peale nitreerimisseguga (s.o. lämmastikhappe ja väävelhappe segu) nitreerimist on mõningail juhtudel laialdaselt levinenud lahjendatud lämmastikhappega nitreerimine (30 - - 60%, mõnikord 10%). Sel teel nitreeritakse fenooli o- ja p-nitrofenooliks, alisariini ja teisi kergelt nitreerivaid ühendeid.

2. NO_2^+ nitroonium

Reaktsiooni mehhanism. Reaktsiooni mehhanism on mõlemal juhul - s.o. nitreerimissegu- ja lahjend. lämmastikhappe puhul erinev. Kontsentreeritud (veevabades ja vähese veega) nitreerimissegudes on põhiliseks nitreerivaks komponendiks nitroonium katioon NO_2^+. Peale nitreeriva segu ja NO_2^+ võtavad reaktsioonist nähtavasti osa protoni aktseptorid, millisteks on - olenevalt reaktsiooni kontsentratsioonist - HSO_4^-, H_2SO_4 ja $HS_2O_7^-$. Reaktsiooni kiirus on erineva protoni aktseptori korral erinev ja on kõige suurem bisulfaatiooni korral. Vee lisamine muudab NO_2^+ ja HSO_4^- kontsentratsioone vastupidistes suundades, mis seletabki reaktsiooni kiiruse olenevust väävelhappe kontsentratsioonist. Reaktsiooni kiirus saavutab maksimumi homogeenses keskkonnas, mis sisaldab ligikaudu 90%-st väävelhapet; väävelhappe kontsentratsiooni edasisel langusel reaktsiooni kiirus väheneb.
Täpsemalt : kiirusekonstant saavutab maksimumi siis, kui väävelhape vastab koosseisule H_2SO_4. $0,63H_2O$ ehk ligik. 89,4% H_2SO_4.

Praegusel ajal tuleb lugeda tõestatuks, et lämmastikhappe ja väävelhappe väheveelistes segudes toimub hapetevaheline reaktsioon järgmiselt :

$$H_2SO_4 + HNO_3 \longrightarrow HO - SO_2ONO_2 + H_2O$$

See lämmastikväävelhappe anhüdriid disotsieerub, andes

nitrooniumkatiooni NO_2^+ ja bisulfaatiooni HSO_4^-, vesi reageerib H_2SO_4-ga, andes hüdroksooniumiooni ja bisulfaatiooni. A.J.Titovi järgi on reaktsioon väljendatav skeemi kohaselt

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons NO_2^+ + H_3O^+ + 2HSO_4^-$$

Nitrooniumkatiooni Olemasolu nitreerimissegus tuleb lugeda tõestatuks. Mainitud autor peab nitrooniumkatiooni kõige tõenäolisemaks nitreerimiskomponendiks suhteliselt raskelt nitreeruvate ühendite korral, kus tarvitatakse H_2SO_4 ja HNO_3 segu. NO_2^+ suur reaktsioonivõime on tingitud ta elektrofiilsusest ja lämmastikaatomi koordinatsioonilisest küllastamatusest. Seda vaadet toetavad ka paljud teised uurijad ning teda tuleb lugeda praegusel ajal küllaltki veenvaks.

Reaktsiooni lihtsaimat mehhanismi, millest võtab osa ainult NO_2^+-ioon, võib väljendada skeemi kohaselt

$$ArH + NO_2^+ \longrightarrow ArNO_2 + H^+$$

Lahjendatud nitreerimissegudes (vee sisaldusel enam kui 1 mool 1 mooli H_2SO_4 kohta) nitreerimise võimalikuks komponendiks on nitratsiid-ioon $H_2NO_3^+$ ja dissotsieerumatu lämmastikhape $HONO_2$.

Hoopis teise mehhanismi järgi toimub nitreerimine lahjendatud lämmastikhappega. Kõige tõenäolisemaks nitreerimiskomponendiks peetakse siin NO_2.

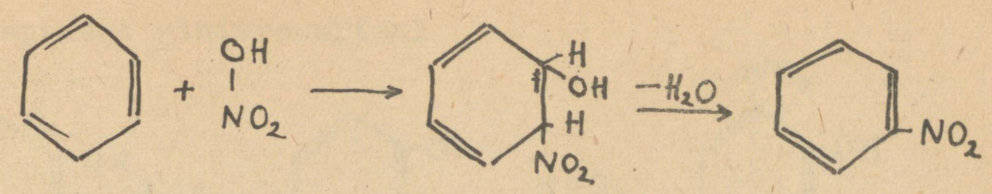
$$ArH + 2NO_2 \longrightarrow ArNO_2 + HNO_2$$

Lämmastikushappe osatähtsus seisneb antud juhul ainult NO_2 regenereerimises skeemi järgi :

$$HNO_2 + HNO_3 \longrightarrow H_2O + 2NO_2$$

Nitreerimisseguga nitreerimisel lämmastikoksüüdid ei avalda mõju reaktsiooni kiirusele.

Tänapäeva vaadete kohaselt tuleb lugeda põhjendamatuks Hollemann-Wielandi skeemi.



3. Asendajate toime nitreerimisele.

Asendajad rühmad aromaatses (ka heterotsüklilistes) tuumas ühest küljest kergendavad, teisest küljest aga võivad raskendada otsest nitreerimist.

Metüülgrupi toime on üldiselt vähemärgatav; tugevam on toime pikematel külahelatel, kusjuures neil juhtudel ilmneb eriti selgesti ka lämmastikhappe oksüdeeriv toime. Kõige suuremat reaktsioonivõimet omavad fenoolid ja amiinid, samuti halogeenasendatud ühendid. Raskelt nitreeruvad karboonhapped, sulfohapped ja nitroühendid ise.

Bensooli derivaatide nitreerimisvõimet võib olenevalt asendajaist asetada järgmisse ritta :

aeglustub ← → kiireneb

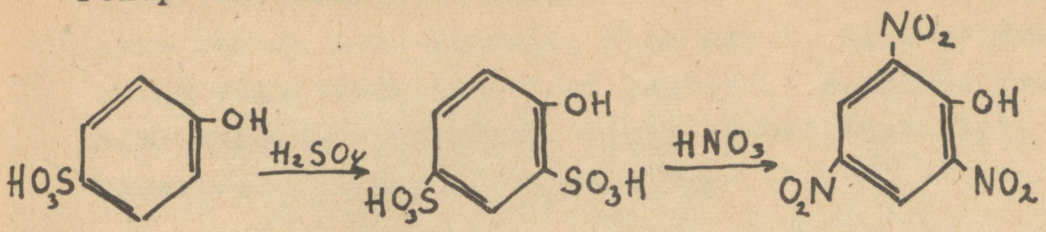
$-NO_2 > -SO_3H > -COOH > Cl < -CH_3 < -OCH_3 < -OC_2H_5 < -OH$

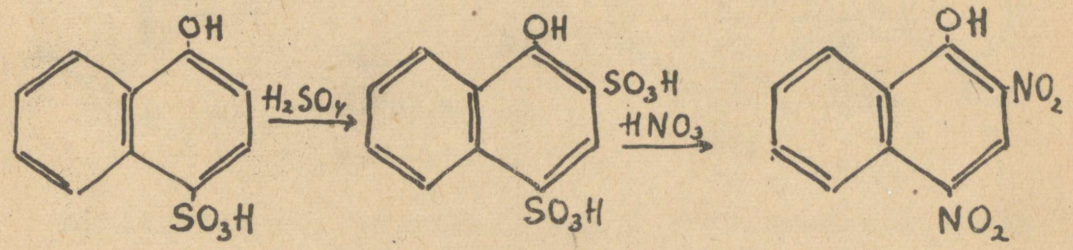
Grupid, mis seisavad kloorist paremal, kiirendavad reaktsiooni, ja seda enam, mida paremal nad asuvad. Vasakul seisvad aeglustavad reaktsiooni, ja seda enam, mida vasemal nad asuvad. Nitrogrupi aeglustav toime on väga suur ; tema sisseviimine aromaatsesse ühendisse vähendab edasise nitreerimise kiiruse konstanti $10^5 - 10^7$ korda.

Asendatud aromaatsete süsivesinike nitroühendite tekkimisel on täheldatud, et nitrogrupp paljudel juhtudel läheb asendusgrupile kõige lähemasse asendisse (bensoolühendite korral orto-asendisse) isegi siis, kui peaorientatsioon on suunatud teise kohta (meta-asendis bensooli derivaatidel).

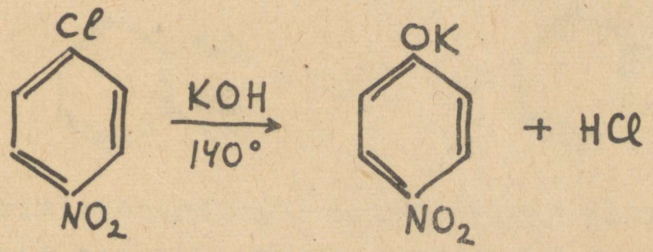
Sulfohapetele, mis sisaldavad OH-rühma orto- või para-asendis, toimib lämmastikhape mitte üksnes tuuma vesinikku asendades, vaid tõrjub välja ka sulfogrupi. Sel teel saadakse fenooli sulfo- ja disulfohapetest trinitrofenool ; α-naftooli 2- (ja isegi 4-) sulfohapetest ja 2,4 - disul-

fohapetest dinitronaftool :



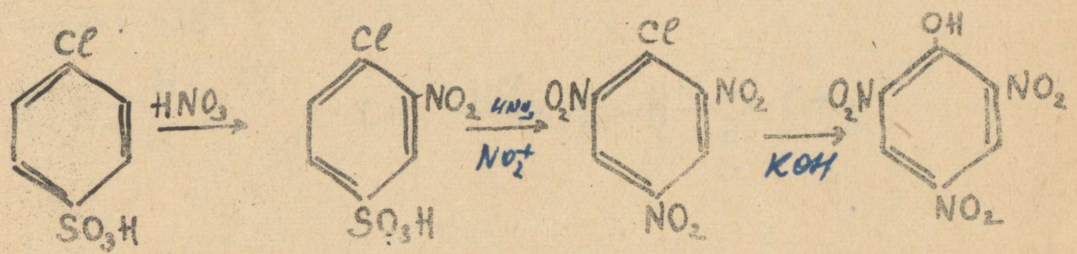


Bensooli derivaatide hulgas on nitreerimise suhtes eriti huvitav kloorbensool. Kloorbensooli nitreerimisel tekib o- ja p-isomeeride segu, kusjuures ülekaalus on p-isomeer (70%). Osa para-isomeeri eraldub segust juba harilikul temperatuuril tahkel kujul. Järelejäänud segu (eutektika) eraldatakse fraktsioneeriva destillatsiooniga vaakuumis ; esimesena destilleerub p-nitrokloorbensool. Eutektika destilleerimisel saadakse vähesel hulgal fraktsiooni, mis sisaldab kuni 70% m-nitrokloorbensooli. Sellest fraktsioonist eraldatakse m-nitrokloorbensool, toimides segule leelislahusega 140°. p-Isomeer läheb üle p-nitrofenolaadiks.

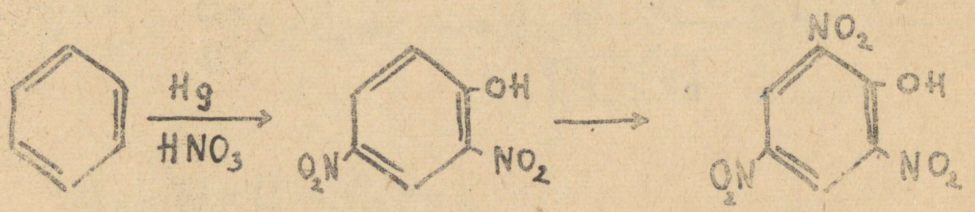


Nitrokloorbensooli edasisel nitreerimisel saadakse dinitrokloorbensool, peamiselt 2,4 dinitro-isomeer, ning sellega koos 2,6-dinitroprodukt ; (vähestes hulkades, 3,4- ja 2,3-dinitrokloorbensooli). Dinitrokloorbensool on produkt, mida valmistatakse väga suurtes hulkades, kuna ta leiab laialdast kasutamist värvitööstuses.

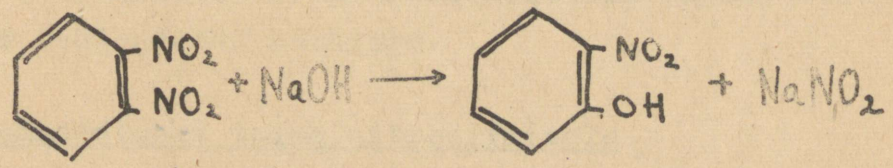
Nitrofenoolide saamiseks ei kasutata praegusel ajal enam lähteainena fenooli, kuna enamik nitroprodukte, mida varem valmistati fenoolist lähtudes, saadakse praegusel ajal kloorderivaatidest. Pikriinhapet saab näit. lähtudes kloorbensooli p-sulfohappest.



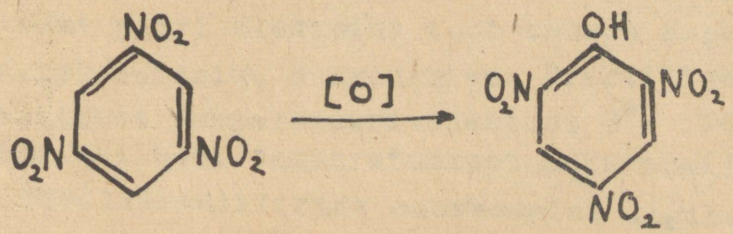
Dinitrofenooli ja pikriinhapet saab otseselt lähtudes bensoolist elavhõbeda ja elavhõbeda soolade juuresolekul.



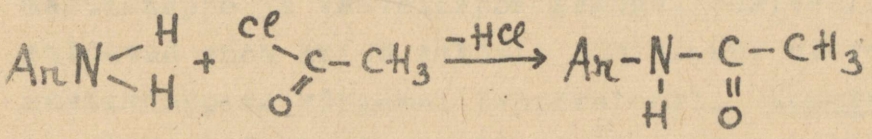
Nitrogruppide omavaheline mõju avaldub dinitroühendeis sel juhul, kui nad asuvad teineteise suhtes o- või p-asendis : üks nitrogrupp osutub liikuvaks ja keetmisel NaOH--lahusega vahetub välja OH-grupi vastu. Keetes KOH alkoholilahusega asendub OH grupiga ning NH_3 toimel vahetub NH_2 grupiga :



Trinitrobensoolis aktiveerivad nitrogrupid ka vesinikuaatomit bensooli tuumas ning nõrkade oksüdeerijate toimel vahetub viimane välja OH-grupiga.

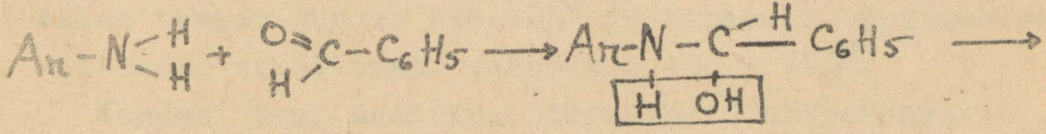


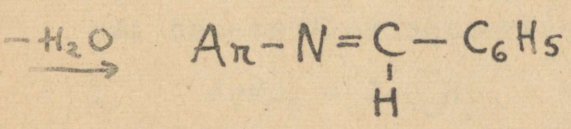
Et nitreerida amiine, selleks tuleb vältida amiingrupi oksüdatsiooni lämmastikhappe toimel. Seda teostatakse amiingrupi blokeerimise teel kas amiingrupi atsüleerimisega või amiini üleviimisega asometiinühendeiks. Atsüleerimist teostatakse näit. äädikhappe anhüdriidiga või atsetüülkloriidiga :



Ac on $CH_3C{=}O$, X = OH, Cl, OAc.

Asometiinühendite (Schiffi alused) saamiseks lähtutakse aromaatsest amiinist ja aldehüüdist üldreaktsiooni alusel:





Asometiingrupp $-\overset{|}{C}=N-$

See reaktsioon on väga tundlik ja sel teel saab isoleerida primaarseid amiine ja aldehüüde. Aldehüüdidest amiingrupi blokeerimisel kasutatakse enamasti bensaldehüüdi.

Asometiinühendeid saame lähteaineteks tagasi viia, keetes neid lahjendatud hapetega.

4. Temperatuuri toime nitreerimisele.

Väga tähtsaks faktoriks nitreerimisel on temperatuur. Iga üksiku reaktsiooni jaoks on kindel maksimaalne temperatuur, mida ei saa ületada, ilma et ei kahjustataks. soovitava produkti saagist. Isegi väike temperatuurse maksimumi piiri ületamine toob endaga kaasa lämmasikhappe oksüdatsioonitoime suurenemise. Praktiliselt teostatakse nitreerimist temperatuurivahemikus 0°- 100^oC. Temperatuuri tõus (allpool temperatuurset maksimumi) 10° võrra toob kaasa reaktsioonikiiruse suurenemise ligikaudu 2 korda.

Alifaatse rea nitroühendid.

Alifaatsete süsivesinike nitreerimine lämmastikhappe abil toimub raskemalt kui aromaatsete ühendite nitreerimine. Madalamad parafiinsüsivesinikud ei reageeri toatemperatuuril kontsentreeritud lämmastikhappega ning lämmastikhappe ja väävelhappe seguga. Süsivesinikud, mis sisaldavad enam kui 5 aatomit süsinikku, nitreeruvad lämmastikhappega kõrgemal temperatuuril. Konovalov esimesena teostas alifaatsete süsivesinike nitreerimise kinnijoodetud klaastorus lahjendatud HNO_3 (12%) abil temp. 130-140°.

Viimasel ajal on õnnestunud nitreerida süsivesinikke, mis sisaldavad vähem kui 6 süsinikuaatomit, kasutades lämmastikhapet aurufaasis. Nitreerimist aurufaasis teostatakse temperatuuris 248-600° ja kõrgemal. Optimaalsed resultaadid saadi temp. vahemikus 400 - 450°.

Kaudsel teel saadakse alifaatseid nitroühendeid, lähtudes lämmastikushappe sooladest ja alküülhalogeniididest või hapete α-kloorderivaatidest (V. Meyeri meetod) :

1. $AgNO_2 + J\text{-}C_2H_5 \longrightarrow C_2H_5NO_2 + AgJ$

Paralleelselt nitroetaaniga tekib isomeerne etüülnitrit (ester) $C_2H_5.O.N = O$

2. Lähtudes $NaNO_2$-st ja α-halogeenasendatud rasvhapetest (Kolbe meetod).

$$R\text{-}\underset{Cl}{\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}\text{-}COOH + NaNO_2 \longrightarrow NaCl + R\text{-}\underset{NO_2}{\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}\text{-}COOH \longrightarrow CO_2 + R\text{-}\underset{NO_2}{\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}\text{-}H$$

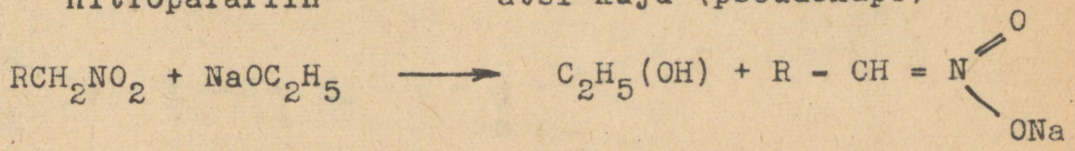
Alifaatsed nitroühendid saavad olla primaarsed, sekundaarsed ja tertsiaarsed.

$$R\text{-}CH_2\text{-}NO_2 \quad ; \quad \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup CH\text{-}NO_2 \quad ; \quad \begin{matrix} R'' \\ R' \\ R \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup\!\!\diagup C\text{-}NO_2$$

Primaarsed ja sekundaarsed nitroühendid evivad happe omadusi - annavad metallidega sooli, kusjuures toimub nitroparafiinide isomeriseerumine atsinitroparafiinideks:



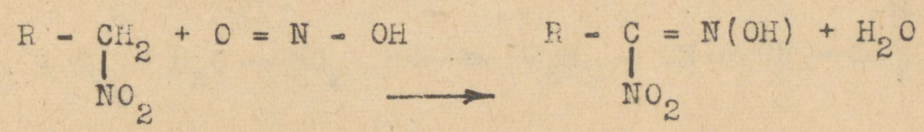
nitroparafiin atsi-kuju (pseudohape)



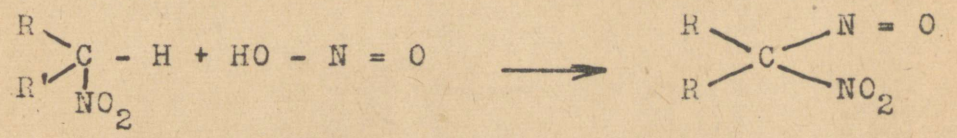
Hapete toimel saame lähtevormi tagasi.

Tertsiaarsed nitroparafiinid ei isomeriseeru.

Primaarsed nitroparafiinid reageerivad HNO_2-ga andes nitroolhapped, millede soolad on puhase värvusega.

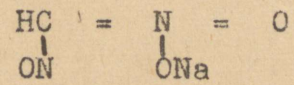


Sekundaarsed nitroühendid muutuvad pseudonitroolideks, mis lahustes ja sulas olekus annavad sinise värvuse.

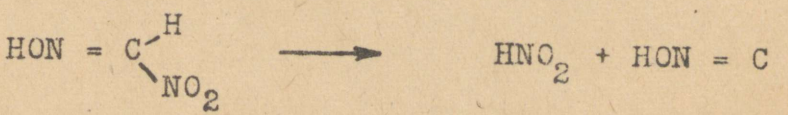


Tertsiaarsed nitroparafiinid ei reageeri HNO_2-le üldse, kuna puudub vajalik vaba vesinikuaatom

Nitroolhapped on vabas olekus värvusetud, leelistes lahustatutena omandavad tumepunase värvuse, seejuures toimub intramolekulaarne ümbergrupeering ning tekib nitroosogrupp (millest ongi värvus tingitud) ja atsinitrogrupp. Värvilistele sooladele omistatakse järgmine struktuur :



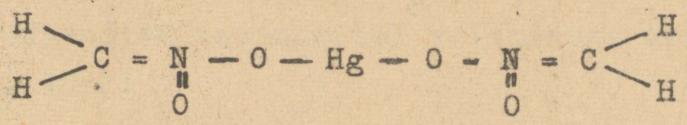
Lämmastikhapus lahuses kuumutades metüülnitroolhape laguneb lämmastikushappeks ja paukhappeks (fulmiinhappeks)



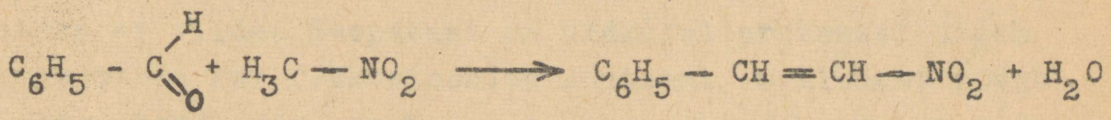
Metüülnitroolhape on vaheproduktiks fulminaatide tekkimisel (paukhõbe, paukelavhõbe) etüülalkoholist ja lämmastikhappest.

Nitrometaani sool kahevalentse elavhõbedaga laguneb vahenditult paukelavhõbedaks ja veeks :

$$(H_2C = NO_2)_2Hg \longrightarrow (C = NO)_2Hg + 2H_2O$$



Analoogselt ketoonidega kondenseeruvad primaarsed nitroühendid aldehüüdidega (eraldub mool vett). Sel teel saab näit. fenüülnitroetüleeni :



NITROGRUPI TAANDAMINE

Nitrogrupi taandamine aromaatses reas.

Praktikas omab väga suurt tähtsust nitrogrupi ($-NO_2$) taandamine amiingrupiks ($-NH_2$). Mainitud reaktsioon avastati 1842.a. N.N.Zinini poolt ning selle reaktsiooniga pandi alus sünteetilisele orgaanilisele värvitööstusele.

Nitroühendite taandamisel vesinikuga toimub reaktsioon võrrandi järgi :

$$ArNO_2 + 3H_2 \longrightarrow ArNH_2 + 2H_2O$$

Taandamist molekulaarse vesinikuga katalüsaatorite juuresolekul kasutatakse suhteliselt harva ning praktikas enamikel taandamisprotsessidel vesinikku reaktsioonikeskkonda sisse ei viida. Seepärast on üldkujul protsessi õigem ette kujutada kui reaktsioonide süsteemi, milledest võtab osa nitroühend, mis annab ära oma hapniku (oksüdeerija) ja teised reaktsioonikeskkonna ingrediendid, mis võtavad selle hapniku vastu - (oksüdeeritavad). Seejuures võib saada reaktsiooniprodukte, mis on hapniku poolest vaesemad kui nitrogrupp (ArNO, ArN(O) = NAr) või hoopis ilma hapnikuta (ArN = NAr). Kui reaktsioonikeskkond lubab astuda reaktsiooni ka vesinikühendeil (näit. vesi), siis taandamisreaktsiooni produktideks on ühendid, millistel on lämmastiku juures vesinikuaatomid (hapnikuga või ilma): Ar-NH-OH, ArNH-NHAr, $ArNH_2$. Seega nõuab taandamisreaktsioon aitete olemasolu, mis on võimelised oksüdeeruma nitrogrupi hapniku arvel ning andma vesinikku (vahenditult või teiste reaktsiooni ingredientide kaudu). Niisugusteks reaktiivideks - taandajaiks - võivad olla väga paljud ained, nii elemendid kui ka ühendid, nende hulgas ka orgaanilised kaasa arvatud. Tehnikas kasutatakse peamiselt rauda. Enamik taandamisreaktsioone toimuvad vee juuresolekul, mis ongi harilikult vesiniku allikaks.

Taandamisprotsessi käik ja resultaat vesilahustes oleneb suurel määral vesilahuse reaktsioonist, s.t. vesinik- ja hüdroksüülioonide kontsentratsioonist. Mõningail juhtudel omavad reaktsiooni käigu ja resultaatide suhtes

suurt tähtsust nitroühendi enda struktuur ning asendajate iseloom. Reaktsioonikeskkonna suhtelise happesuse ja aluselisuse ning taandaja iseloomu järgi võib taandamisprotsessi jagada nelja põhigruppi :

1. Taandamine rauaga elektrolüütide lahuste juuresolekul.
2. Protsessid, mis viiakse läbi hapus keskkonnas.
3. Protsessid, mis viiakse läbi praktiliselt neutraalses keskkonnas.
4. Protsessid, mis viiakse läbi leelises keskkonnas.

See jaotus on muidugi teatud määral tinglik.

Kõige enam erinevad teistest protsessid, mis viiakse läbi leelises keskkonnas: niisuguses keskkonnas taandamisel võib mitte üksnes avastada, vaid ka isoleerida nitrogrupi taandamise vaheetappe, iseäranis asoksü - ja hüdrasoprodukte;

$$ArNO_2 \longrightarrow \underset{\text{nitroosoühend}}{ArN = O} \longrightarrow \underset{\substack{\text{arüülhüdroksüül-}\\ \text{amiin}}}{ArNH - OH}$$

$$ArNO + ArNHOH \longrightarrow \underset{\text{asoksüühend}}{ArN(=O) = NAr} \longrightarrow \underset{\text{aasoühend}}{ArN = NAr} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underset{\text{hüdraasoühend}}{ArNH - NHAr}$$

Hapus ja neutraalses keskkonnas toimub taandamine järgmise skeemi kohaselt:

$$ArNO_2 \longrightarrow ArN{=}O \longrightarrow ArNH{-}OH \longrightarrow ArNH_2$$

Taandamine leelises keskkonnas sulfiidide või polüsulfiidide abil on kõige levinenumaks meetodiks partsiaaltaandamise läbiviimiseks polünitroühendeil, kusjuures dinitro- ja trinitroühendeist saadakse vastavalt nitro- ja dinitroamiinid. Mononitroühendeist saadakse sulfiidiga taandamisel amiinid.

Taandamisel hapus keskkonnas saame harilikult amiinid (dinitroühendeist saadakse diamiinid). Niisugust taandamisefekti saame ka happe puudumisel, kasutades taandajana rauda, s.t. praktiliselt neutraalses keskkonnas. Peale selle , olenevalt happe loomusest, olenevalt nähtavasti

happe dissotsiatsioonikonstandist, võib taandamise teel saada mitte amiine, vaid arüülhüdroksüülamiine.

Taandamine neutraalses keskkonnas.

Taandamine raualaastudega on tehnikas kõige kasutatavam meetod nitroühendite taandamiseks. Selleks lisatakse nitroühendile raualaaste ning elektrolüüti vesilahuses, soojendatakse ja segatakse. Seda taandamismeetodit tuleb vaadelda kui protsessi, millest võtab osa kaks erinevat taandavat komponenti. Esimeseks on metalne raud, mis reageerib võrrandi järgi :

$$ArNO_2 + 3Fe + 4H_2O \longrightarrow ArNH_2 + 3Fe(OH)_2$$

Teiseks taandajaks on raud (II) hüdroksüüd, mis annab amiini vastavalt võrrandile :

$$ArNO_2 + 6Fe(OH)_2 + 4H_2O \longrightarrow ArNH_2 + 6Fe(OH)_3$$

$$2Fe(OH)_3 + Fe \longrightarrow 3Fe(OH)_2$$

Elektrolüüt on vajalik raua üleviimiseks enam reaktsioonivõimelisemasse olekusse raua tugevama korrodeerimise teel. Raua hulga määramiseks, mis on vajalik nitroühendi taandamiseks selle meetodi järgi, antakse võrrand :

$$4ArNO_2 + 9Fe + 4H_2O = 4ArNH_2 + 3Fe_3O_4 ,$$

olgugi et Fe_3O_4 tekkimine taandamisprotsessis pole oluline. Kõige paremateks rauasortideks, mida kasutatakse taandamisel, on hallid grafiidirikkad rauasordid (malm). V.O. Lukasevitši järgi taandamise kiirus raua korral elektrolüütide lahuses oleneb suurel määral elektrolüüdi loomusest ja ta kontsentratsioonist.

Kontsentratsiooni suurenemine avaldab soodustavat mõju ainult teatava piirini, sellest edasi reaktsioonikiirus uuesti alaneb.

Fe^{++} - neutraalsed soolad praktiliselt nitrobensooli ei taanda. $Fe(OH)_2$ taandab seda kiiremini, mida kõrgem on pH (mida suurem on lahuse leelisus). Teostades neutraalset

taandamist külmalt tsingiga, saame pidurdada protsessi ning isoleerida mittetäielikku taandamisprodukti - arüülhüdroksüülamiini. Töödeldes nitrobensooli külmalt alkoholses vesilahuses tsingiga ammooniumkloriidi vesilahuses tekib fenüülhüdroksüülamiin.



Parimad fenüülhüdroksüülamiini saagised on NH_4Cl puhul. Seda ühendit edasi taandades saame amiini. Nitrofenoole taandatakse neutraalses keskkonnas (H_2O) Zn toimel amiinfenoolideks.

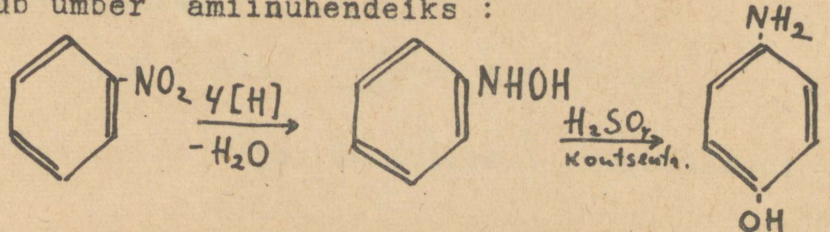
Taandamine hapus keskkonnas.

Tööstuslikus maastabis amiinide saamiseks happelist taandamist kuigi laialdaselt ei kasutata. Laboratoorseis tingimusis on väga levinenud taandamine $SnCl_2$-ga soolhappelises keskkonnas. Reaktsioon toimub kvantitatiivselt võrrandi järgi :

$$ArNO_2 + 3SnCl_2 + 6HCl \longrightarrow ArNH_2 + 3SnCl_4 + 2H_2O$$

Võttes vastaval hulgal $SnCl_2$ saame polünitroühendeist nitroamiinühendeid. Taandades nitroühendeid metallidega (peale raua ja vase) tugevalt hapus keskkonnas tekib kõrvalproduktina harilikult suurel hulgal kloorasendatud amiine.

Omapäraseid resultaate annab nitroühendite taandamine väävelhappe keskkonnas. Toimides kontsentreeritud väävelhappes tsinktolmuga nitrobensoolile saadakse p-amiinofenool. (m-nitrobensoehapet sel meetodil taandades tekib p-amiinosalitsüülhape.) Seda omapärast reaktsiooni seletatakse sellega, et tekib vaheprodukt - β -arüülhüdroksüülamiin, mis tekkimise momendil konts. väävelhappe toimel grupeerub ümber amiinühendeiks :



Amiinofenoole saab nitroühendite taandamisel metalse alumiiniumiga 10% väävelhappes.

Taandamine leelises keskkonnas.

Nitroühendite taandamiseks leelises keskkonnas tekivad primaarsete produktidena ebapüsivad nitroosoühendid ja arüülhüdroksüülamiinid, millede omavahelisel reageerimisel tekivad asoksüühendid :

$$ArNO_2 \xrightarrow[-H_2O]{2(H)} ArNO \qquad ArNO_2 \xrightarrow[-H_2O]{4(H)} ArNHOH$$

$$ArNO + HONHAr \xrightarrow{-H_2O} ArN = \underset{\underset{O}{\|}}{N}Ar$$

Temperatuuri tõus soodustab rohkem nitroosoühendi reageerimist hüdroksüülamiiniga kui arüülhüdroksüülamiini taandamist. Seega toimub reaktsiooni esimene faas paremini kõrgema temperatuuri ja leelise kõrge kontsentratsiooni juures.

Edasi tekivad taandajate toimel asoksüühendeist asoühendid :

$$ArN = \underset{\underset{O}{\|}}{N}Ar \xrightarrow[-H_2O]{2(H)} ArN = NAr$$

Edasisel taandamisel moodustavad asoksü- ja asoühendid hüdrasoühendid :

$$ArN = \underset{\underset{O}{\|}}{N}Ar \xrightarrow{4[H]\ -H_2O} ArNH - HNAr$$

$$ArN = NAr \xrightarrow{2[H]} ArNH - HNAr$$

Lõpuks taandamisreaktsiooni lõpp-produktiks on primaarne amiin, mis nähtavasti tekib peamiselt asoksüühendeist.

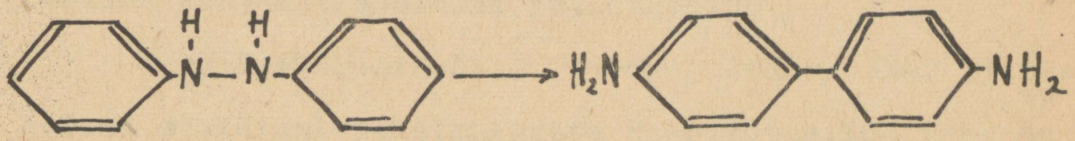
Hüdraasoühendid oksüdeeruvad leelises keskkonnas kergesti asoühendeiks :

$$ArNH - HNAr \xrightarrow[-H_2O]{(O)} ArN = NAr$$

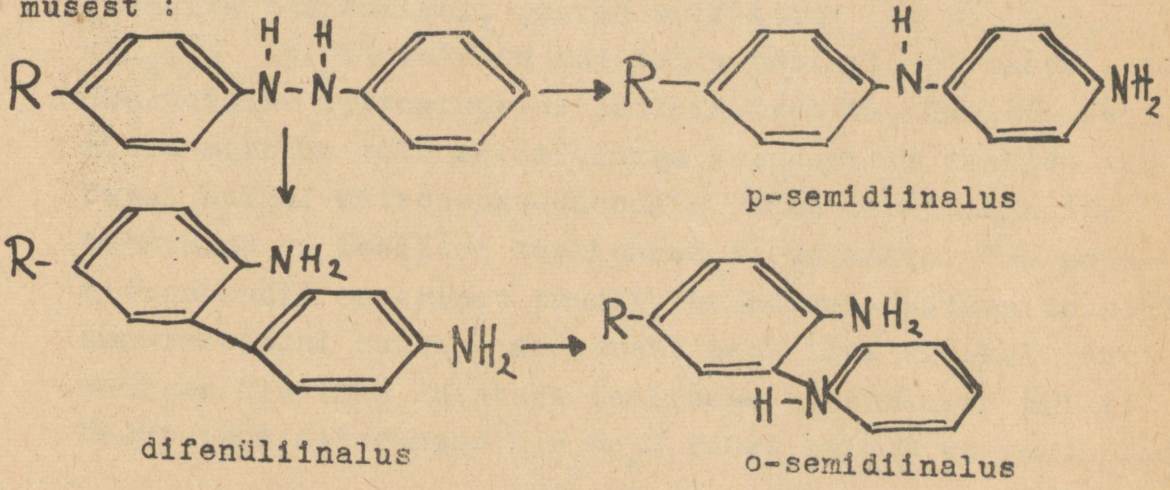
See reaktsioon on väga tõenäoliselt asoksüühendi taanda-

misreaktsiooni kõrval aasoühendite tekkimise põhjuseks nitroderivaatide leelise taandamise korral.

Hüdraasoprodukt grupeerub hapus keskkonnas (mineraalhappe veelahuses) ümber, andes p-p' - diamiini, bensidiini - tüüpi ühendi. Niisugust ümbergrupeerumist nimetatakse bensidiinseks ümbergrupeeringuks :



Kui hüdraasoühendeis on - NH - NH - rühma suhtes p-asendis olevad vesinikuaatomid mõne aatomiga või radikaaliga substitueeritud, võib ümbergrupeerumine toimuda mitmes suunas, olenevalt substituentide (asendajate) loomusest :



Niisuguseid vastastikku ümbergrupeeringuid nimetatakse semidiinseks ümbergrupeerimiseks.

Tsinktolmu kasutamisel leelises keskkonnas võib nitroühendi taandamist hüdrasobensoolini väljendada summaarse reaktsiooniga :

$$2ArNO_2 + 5Zn + H_2O \xrightarrow{NaOH} ArNH - HNAr + 5ZnO$$

Tsinktolmu võetakse harilikult 10 - 15% rohkem kui teoreetiliselt vajalik. Naatriumhüdroksüüdi hulk on 0,1 - 0,2 mooli ühe mooli nitroühendi kohta. Reaktsiooni läbiviimisel tuleb kasutada väga tugevat segamist.

Nitroühendite taandamisel hüdrasoühendeiks saadakse parimad saagised sel korral, kui kasutada erinevaid tingimusi reaktsiooni üksikute staadiumide jaoks. Seega staadiumiks

$$2ArNO_2 \longrightarrow ArN(O)=NAr \ . \ (+ArN=NAr)$$

on kasulikum kasutada kõrgemat temperatuuri ja kõrgemat leelise kontsentratsiooni kui staadium

$$ArN(O)=NAr(ArN=NAr) \longrightarrow ArNH - HNAr \text{ jaoks}$$

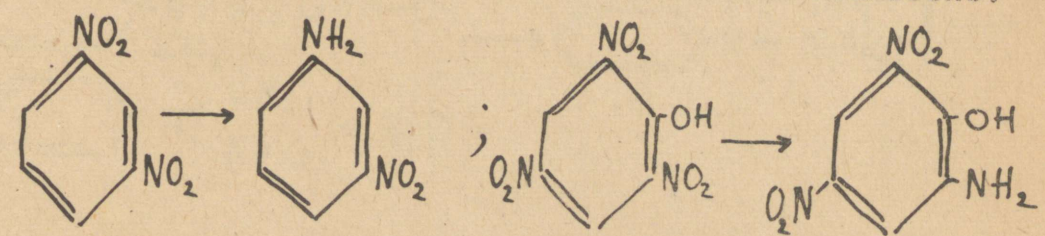
Mõlema staadiumi maksimaalsete temperatuuride vahe on 15-20° (esimese staadiumi maksimum 80-90°). Silmas pidades iga staadiumi optimaalseid tingimusi tekib primaarset amiini kui taandamise lõppastet vähesel hulgal.

Eri kohta taandajate hulgas, mida kasutatakse nitroühendite taandamisel, omavad sulfiidid: Na_2S, NaHS, $(NH_4)_2S$ jt. Tähtsad on nad selle poolest, et nende abil teostatakse nitrogruppide partsiaalset taandamist. Peale nitroamiinide võib sulfiididega taandamisel tekkida tunduval hulgal nitroasoksüühendeid, kuna asoksüühendite tekkimine on leelises keskkonnas soodustatud. Iga polünitroühendil on erinev tundlikkus hüdroksüülioonide kontsentratsiooni suhtes, seepärast peab igal üksikul juhul määrama kindlaks lubatava leelisuse maksimaalse piiri. Reaktsioon nitroühendi ja Na_2S vahel toimub võrrandi järgi

$$4ArNO_2 + 6Na_2S + 7H_2O \longrightarrow 4ArNH_2 + 3Na_2S_2O_3 + 6NaOH$$

Arvatakse, et reaktsioon toimub astmeliselt.

Partsiaalset taandamist viiakse läbi alkalisulfiididega mitte kõrgetel temperatuuridel (40-60°), harvemini keemistemperatuuril. Taandaja hulk määratakse arvutuse alusel, võttes mõned protsendid teoreetiliselt ettenähtust rohkem. Meetodit kasutatakse m-nitroaniliini, pikramiinhappe ja rea teiste nitroamiinühendite saamiseks.



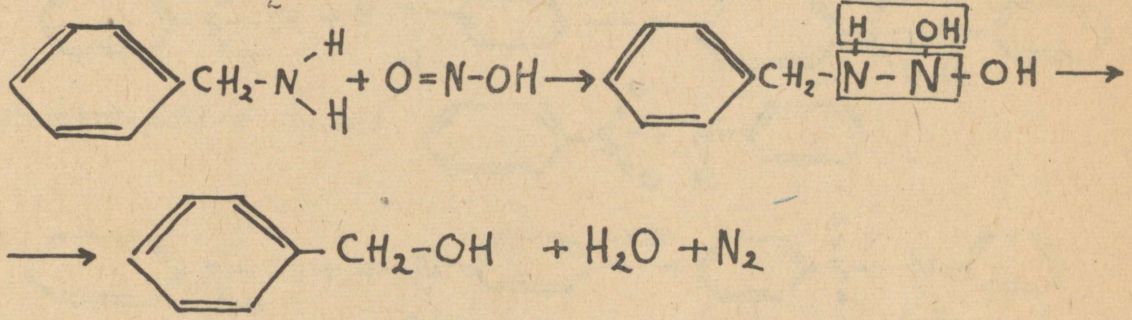
Leelissulfiididega võib taandada mitte ainult osaliselt, vaid kõiki nitrogruppe polünitroühendis - samuti mononitroühendit amiiniks.

Aromaatse rea amiinide omadusi.

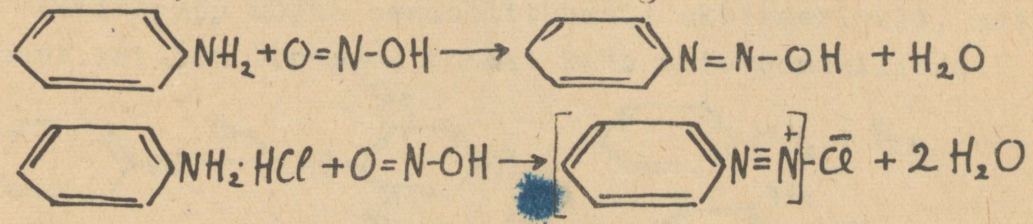
Primaarsed ja sekundaarsed amiinid on väga tundlikud oksüdatsiooni suhtes ning muutuvad õhuhapniku toimel värvuselt tumedaks juba seismisel.

Primaarseid, sekundaarseid ja tertsiaarseid amiine saab eristada nende erinevailt toimeilt HNO_2-sse.

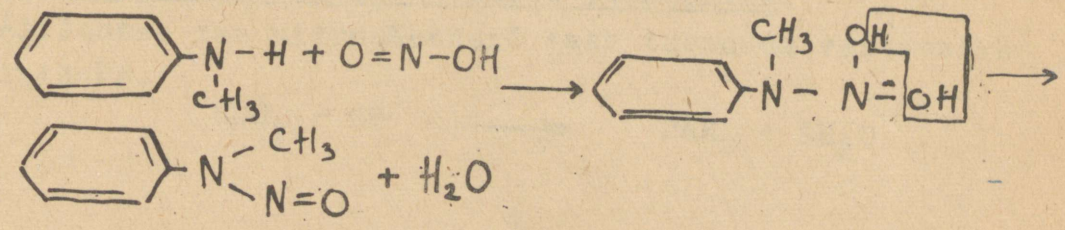
Amiinid, mis omavad - NH_2-grupi külgahelas, on omadustelt sarnased alifaatsetega; neil on tugevaid aluselisi omadusi ja HNO_2 toimel muunduvad nad alkoholiteks.



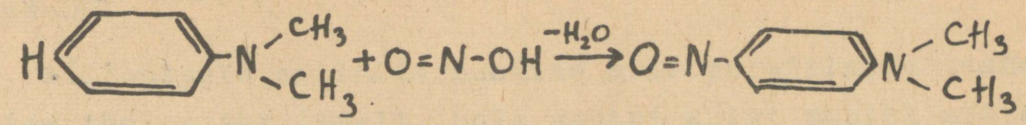
Aromaatsed primaarsed amiinid annavad HNO_2-ga diasooniumsooli, muutudes keetmisel veega fenoolideks



Sekundaarsed amiinid annavad nitroosogrupiga N- juures nitrosamiine :

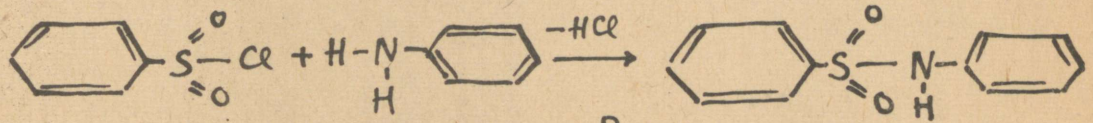


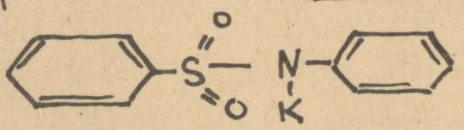
Tertsiaarsed amiinid muutuvad nitrosamiinideks nitroosogrupiga tuumas.

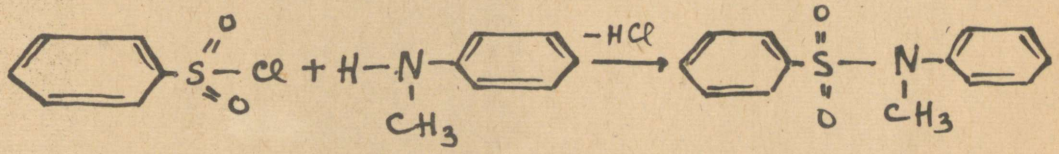


HNO_2 saadakse $NaNO_2$-le toimimisel happega - HCl-ga või H_2SO_4-ga.

Reaktsioon bensoolsulfokloriidiga annab võimaluse mitte ainult identifitseerida, vaid ka eraldada neid amiine : primaarsed amiinid annavad produkti, mis lahustub leelistes, sekundaarsed leelistes mittelahustuva ühendi ja tertsiaarsed ei reageeri üldse.

1. 

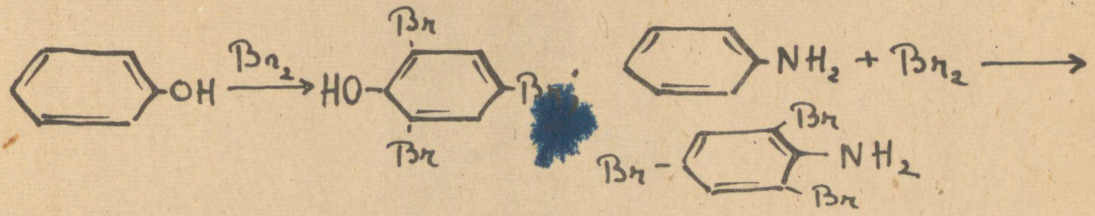
lahustub KOH-s andes 

2. 

ei lahustu KOH-s

Fenüülgrupp nõrgendab NH_3 aluselisi omadusi ning seepärast on aromaatsed amiinid nõrgemad alused kui ammoniaak.

Amiingrupp mõjub bensoolituumale aktiveerivalt, näit. annab aniliin broomvee toimel kohe tribroomaniliini.



<u>Alifaatse rea nitroühendite taandamine.</u>

Alifaatse rea nitroühendeid saab taandada vastavaiks amiinideks.

$$RNO_2 + 6H \longrightarrow RNH_2 + 2H_2O$$

- alküülhüdroksüülamiinideks RNH-OH või oksiimideks R=N-OH

Alifaatsete amiinide saamine nitroparafiinide taandamise teel praktiliselt pole senini kuigi suurel määral kasutamist leidnud.

D I A S O T E E R I M I N E

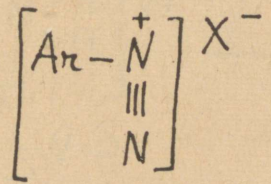
Amiinrühma ($-NH_2$) sisaldavate orgaaniliste ühendite üheks iseloomulikuks reaktsiooniks on nende reageerimine lämmastikushappega HO - N = O . Seda reaktsiooni nimetatakse diasoteerimisreaktsiooniks. Tekivad nn. diasoühendid, milliseid iseloomustab aatomiterühmitus - N = N - aromaatseil diasoühendeil ning - N_2 alifaatseil diasoühendeil. Alifaatsete diasoühendite struktuur pole veel täiesti selge. Silmaspidades alifaatsete ning aromaatsete diasoühendite küllaltki suuri erinevusi nii saamismeetodeis kui ka omadustes, vaatleme kumbagi ühendite rühma eraldi.

Aromaatsed diasoühendid

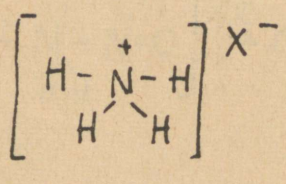
Aromaatseid diasoühendeid jaotatakse nende struktuuri seisukohalt kahte rühma :

1) Tõelised diasoühendid Ar - N = N - X, kus Ar - aromaatne süsivesinik ja X - happe jääk või hüdroksüülrühm.

2) Diasooniumsoolad, milledes üks lämmastik on kolmevalentne, teine aga omab nagu ammooniumühendeis 4 kovalentset seost ning kuulub positiivselt laetud iooni koosseisu :

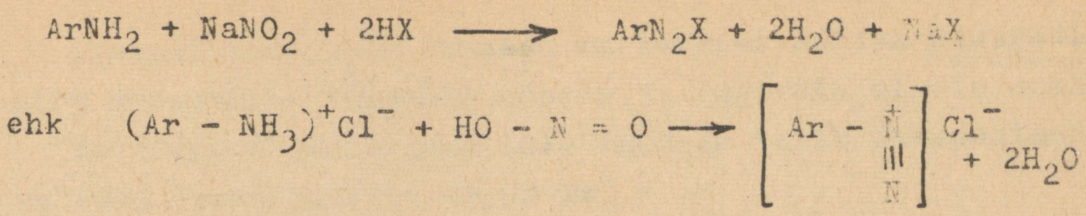


diasooniumsool

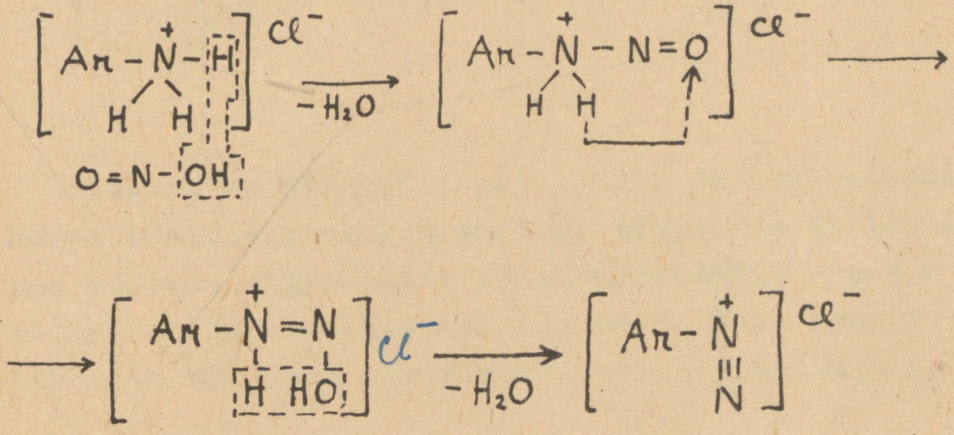


ammooniumsool

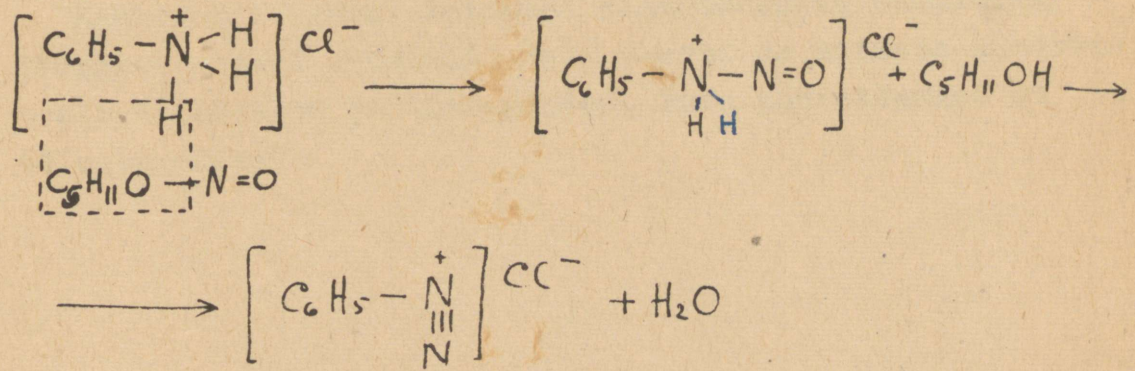
Aromaatsete amiinide diasoteerimine viiakse läbi tugevalt hapus keskkonnas (1 mooli amiini kohta 2 mooli H_2SO_4 või HCl) $NaNO_2$ all enamasti madalal temperatuuril (0–+5°C) Reaktsiooni üldskeem on järgmine :



Võimalik, et diasooniumsoola tekkimine läheb üle nitroosoühendi tekkimise :



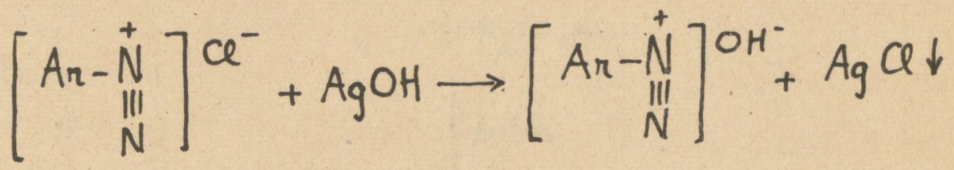
Enamasti diasooniumsooli vesilahustest isoleerida ei õnnestu, küll saab neid aga kristalsel kujul eraldada, kui teostada diasoteerimist alkohoolses lahuses, näit. kui reageerib aniliini soolhappeline alkohollahus amüülnitritiga :



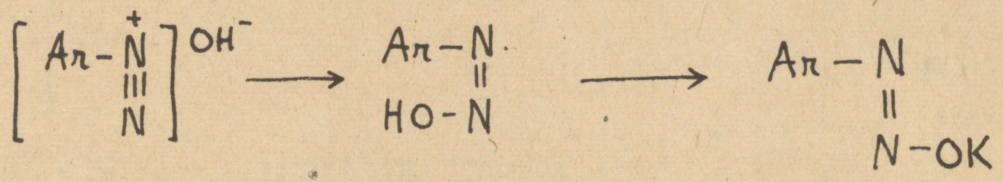
Kuivad diasooniumsoolad on väga kergesti plahvatavad ning sellepärast praktikas diasooniumsooli ei isoleerita, vaid teostatakse nendega vajalikke reaktsioone vesilahustes.

Diasooniumsoolade lahused on lakmuse suhtes neutraalsed ning meenutavad tugevate hapete ja tugevate aluste sooli.

Toimides diasooniumsoolale AgOH-ga tekib diasooniumhüdroksüüd (analoogiline NH_4OH-le) :



Diasooniumhüdroksüüd pole püsiv ja isomeriseerub vesilahuses tõeliseks diasoühendiks, kusjuures ta leelised omadused kaovad. Algul tekib diasohüdroksüüdi s ü n - v o r m, millel on juba happelised omadused, kuid leeliste toimel läheb ta üle enam püsivamaks anti - diasotaadiks :

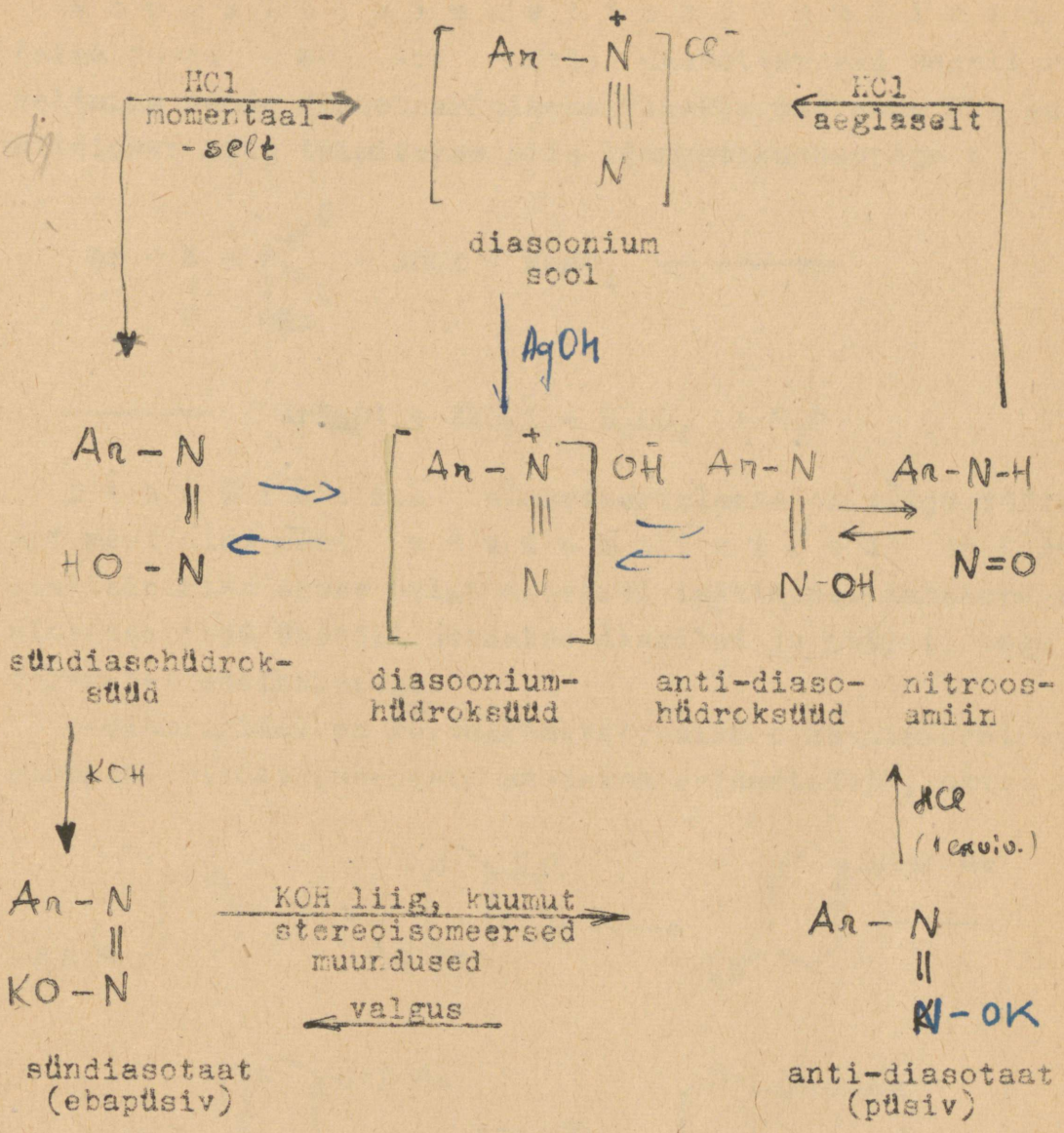


diasooniumhüdroksüüd

diasohüdroksüüdi sün - vorm

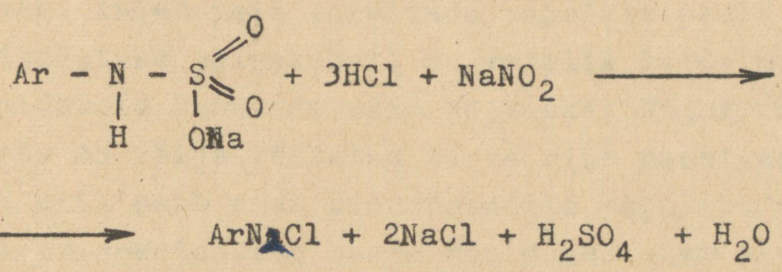
anti - diasotaat

Hantzsch'i järgi toimuvad diasoühendite muundused järgmise skeemi kohaselt. Seda skeemi on mitmete autorite poolt täiendatud ja täpsustatud, kuid põhiskeemina on ta täiesti maksev.



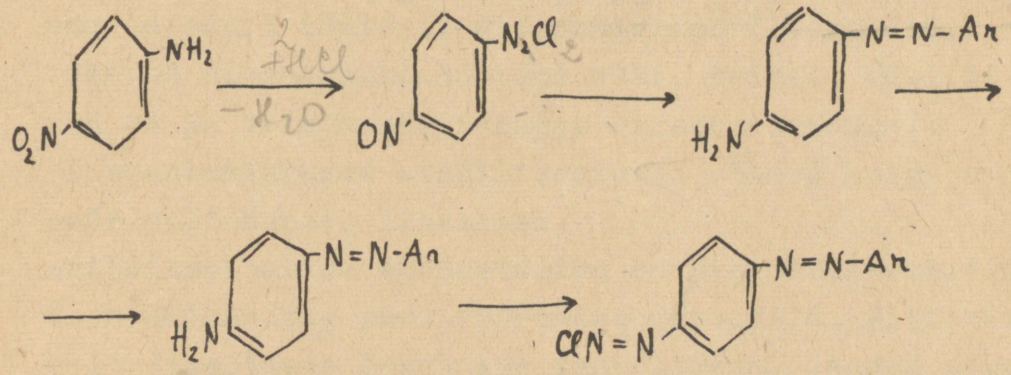
Praktikas teostatakse diasoteerimist nii, et ühe mooli amiini kohta võetakse üks mool $NaNO_2$. Hapet võetakse amiin suhtes vähe - kuni neljakordses liias. Happe liig on vajalik selleks, et vältida tekkinud diasooniumsoola reageerimist amiiniga ning tõsta diasooniumsoola lahuse püsivust. Harilikult lahustatakse amiin lahjendatud mineraalhappes ja saadud amiinisoola happelisele lahusele lisatakse 0° juures (pideval segamisel) $NaNO_2$ lahus. Olenevalt amiinühendite omadustest on olemas ka teisi diasoteerimismeetodeid. Mõnedel juhtudel viiakse diasoteerimine läbi 30-40°C temperatuuril.

N ō r g a l t a l u s e l i s e d a m i i n i d (sisaldavad - NO_2 vōi - Hal) diasoteeruvad sageli raskeltning nende diasoteerimiseks viiakse nad enne üle sulfamiidideks ning toimitakse siis lämmastikushappega :



D i a m i i n i d,e diasoteerimiseks on välja töötatud eri meetodid, sest m - d i a m i i n i d e l on kōrvalreaktsiooniks suure hulga asovärvi tekkimine. Kahekordselt diasoteeritud ühendit saadakse diamiini ja nitriti segu valamisel soolhappesse.

p-diamiinidel on kōrvalreaktsiooniks oksüdatsioonireaktsioonid. Bisdiasoühendeid saadakse erimeetodeil, näit. :



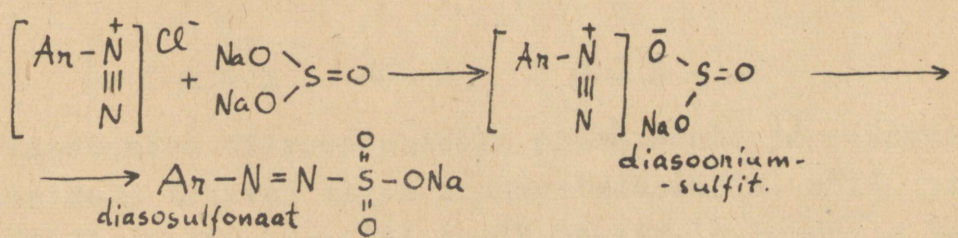
o - diamiinid ei diasoteeru.

Paljud bensooli- ja naftaliinirea o- ja p-amiinofenoolid ei diasoteeru harilike meetodite abil ning nōuavad eri vōtteid.

Diasooniumühendite passiveerimine

Kuna soolhappe ja väävelhappe anjooniga diasooniumühendid on väga reaktsioonivõimelised ning seetõttu ebapüsivad, tuleb neid tarvitada vahetult peale valmistamist. Värvitööstuse seisukohalt on vajalik leida mooduseid, mis võimaldaksid kasutada neid ka tahkel kujul või pastadena. Selleks on välja töötatud terve rida passiveerimismeetodeid, mille abil saab anda diasoühendile vajaliku püsivuse. Passiveerimismeetodeist toome ära mõned enam kasutatavad.

1. Diasooniumsoola lahusele lisatakse suurel hulgal raskete või leelismetallide mineraalsooli ($ZnCl_2$, Al-maarjas jt.) ning saadud soolalahus aurutatakse vaakuumis harilikul temperatuuril kuivaks. Kõige enam kasutatakse $ZnCl_2$, sest ta annab vees lahustumata kaksiksoola.
2. Diasooniumsoola püsivus oleneb suurel määral anjooni loomusest. On happeid, mis annavad täiesti püsivaid diasooniumsooli (H_2TiF_6, H_3AlF_6, $HSbF_4$ jt.). Praktikas omavad suurt tähtsust diasooniumboorfluoriidid, mis tekivad diasooniumlahustest $NaBF_4$ toimel. Küllalt püsivad on ka trikloorädikhappe diasooniumsoolad.
3. Diasooniumlahused stabiliseeruvad vähese hulga aromaatsete sulfohapete lisamisel.
4. Antidiasotaatide moodustumine on üks olulisemaid diasooniumühendite passiveerimise meetodeid. Mitteaktiivseid diasotaate segatakse fenoolidega, saadud segu kantakse riidele ja lastakse riie läbi nõrga happelahuse - tekib asovärv. Niisuguseid värvipastasid kutsutakse tehnikas diasotoolideks e. rapidvärvideks.
5. Toimides diasooniumsoolale leelismetalli sulfitiga tekivad diasosulfonaadid :



Diasosulfonaadid ei kupeldu fenoolidega, kuid töötlemisel oksüdeerijatega või vee auruga tekib värv. Tehnikas nimetatakse neid rapidasoolideks.

6. Toimides diasooniumlahustele mittekupelduvate amiinidega saadakse passiivsed diasoamiinühendid (triaseenid). Need diasoamiinühendid pole võimelised üle minema amiinoasoühendeiks; küllalt kõrgel pH-l lagunevad nad diasooniumsoolaks ja amiiniks. Stabilisaatoritena kasutatakse lahustuvaid amiine, et neid peale värvi moodustamise protsessi oleks võimalik eemaldada. Kombineerides diasoamiinühendeid asotoolidega saadakse sitsivärvimisel tähtsad rapinogeenvärvid.

$$ArN \equiv N\,X + R'NHR'' \longrightarrow Ar - N = N - N\begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix} + HX$$

diasoamiinühend

Reaktsioonid diasoühenditega

1) A s o k u p e l d u s r e a k t s i o o n i d.

Asokupeldusreaktsiooniks nimetatakse reaktsiooni aktiivse diasooniumühendi - õigemini diasooniumiooni $(Ar - N \equiv N)^+$ ja aromaatse ühendi vahel, mis sisaldab rühmi NH_2, NHAlk, NHAr, $N(Alk)_2$, $NHSO_2Ar$, $NHSO_3H$, $NHNO_2$, OH ja mõnikord OAlk. On tõestatud, et reageerivad omavahel diasooniumioon ja vaba amiin või oksüühendi anioon :

$$(Ar - N \equiv \overset{+}{N}) + H - Ar'' - A \longrightarrow Ar - N = N - Ar''A + H^+$$

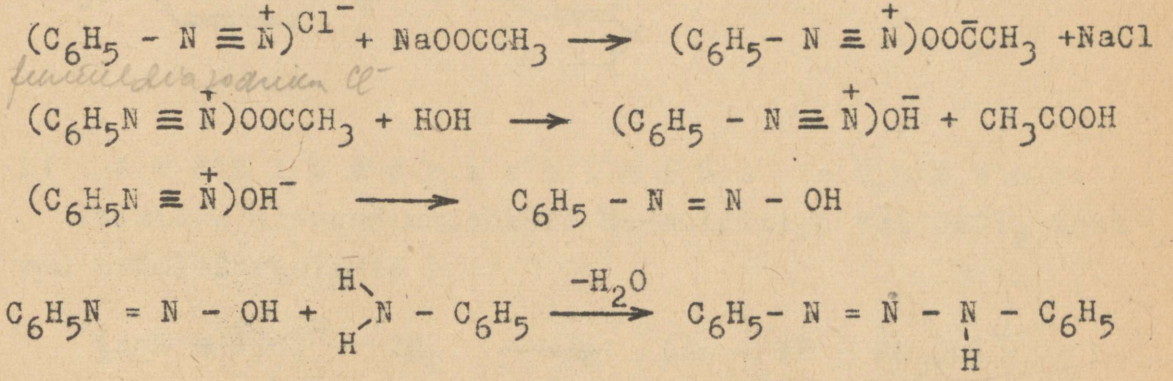
Ar" - kahevalentne aromaatne radikaal (näit.fenüleen)
A - aktiveeriv rühm (näit. OH või NH_2).

Asokupelduse abil saame seega teostada järgmise muudatuse :

$$\left[- N \equiv \overset{+}{N}\right]X^- \longrightarrow - N = N - Ar - A$$

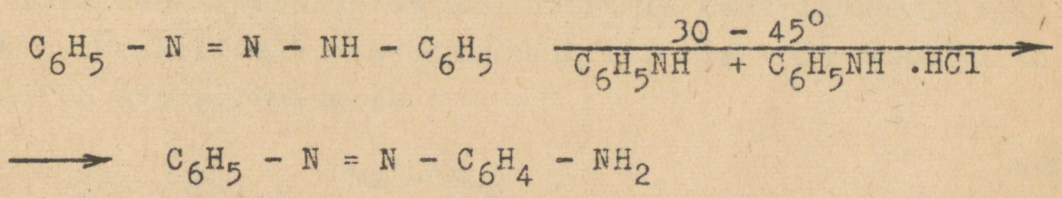
Kupeldades diasooniumsooli primaarsete ja sekundaarsete amiinidega tekivad algul diasooniumühendid, näit. toimides fenüüldiasooniumkloriidi soolhappelisele lahusele Na-atse-

taadiga tekib fenüüldiasooniumatsetaat, mis hüdrolüüsub diasooniumhüdroksüüdiks, diasooniumhüdroksüüd isomeriseerub diasohüdroksüüdiks, mis kupeldub aniliiniga, andes diasoamiinbensooli :

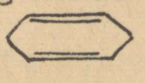


diasoamiinbensool

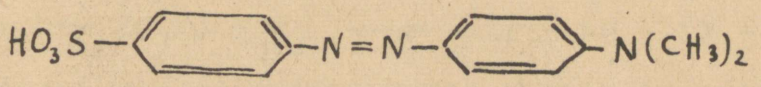
See isomeriseerub ümber p-amiinasobensooliks :



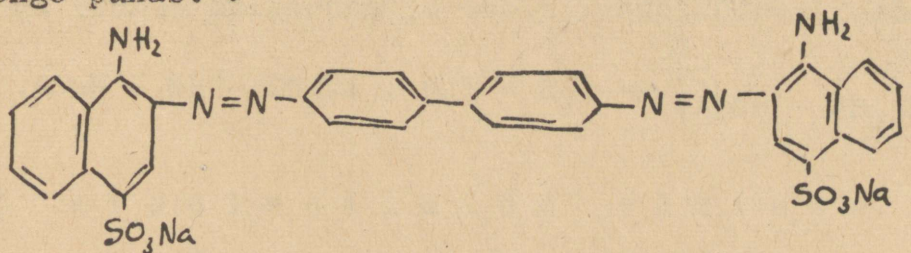
$C_6H_5NH_2.HCl$ on siin katalüsaatoriks.

Asokupeldusreaktsioonide abil saadakse väga palju ja mitmesuguseid a s o v ä r v e. Rühmi, mis annavad ainele värvi, nimetatakse kromofoorideks ning nendeks on - N = N - (asorühm), - N = O (nitrooso), O =  = O (kinoidne tuum jne.

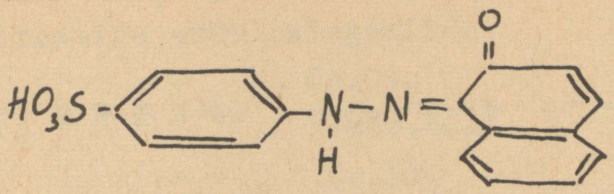
Asovärvidest võiks tuua näitena metüüloranži (heliantiin



Kongo punast :



Naftool oraanzi :



2) A r ü ü l h ü d r a s i i n i d e s ü n t e e s.

Toimides diasooniumsoolale Na-sulfitiga või $SnCl_2$ tekivad arüülhüdrasiinid :

$$(ArN \equiv \overset{+}{N})Cl^- + 2H_2 \longrightarrow (Ar - NH - \overset{+}{N}H_3)Cl^-$$

Tööstuses kasutatakse taandajana naatriumsulfiti lahust (E. Fischeri meetod).

Toimides arüüldiasooniumkloriidile naatriumsulfitiga, tekib tõenäoliselt diasooniumsulfit, mis kohe diasosulfonaadiks ümbergruppeerub :

$$(Ar \rightleftharpoons N \equiv \overset{+}{N})Cl^- + \begin{matrix} Na - O \\ Na - O \end{matrix}\!\!>\!S = O \xrightarrow{-NaCl}$$

$$\longrightarrow (ArN \equiv \overset{+}{N}) \begin{matrix} \bar{O} \\ Na - O \end{matrix}\!\!>\!S = O \longrightarrow ArN = N - S(=O)_2 - ONa$$

Lisades reaktsioonisegule soolhapet, vabaneb naatriumsulfitist väävlishape, mis redutseerib asorühma ning tekib fenüülhüdrasiinsulfohape naatrium.

$$Ar - N = N - SO_3Na + H_2 \longrightarrow Ar - NH - NH - SO_3Na$$

Kuumutades saadud sulfoühendit kontsentreeritud soolhappega lõhmub sulforühm ja tekib fenüülhüdrasiinhüdrokloriid.

$$Ar - NH - NH - SO_3Na + HCl + H_2O \rightarrow (ArNH - \overset{+}{N}H_3)Cl^- + NaHSO_4$$

3) A r ü ü l a s i i d i d e s ü n t e e s.

$$(ArN \equiv \overset{+}{N})X + NH_2Cl \longrightarrow ArN_3 + HCl + HX$$

kloramiin

$$HN\!<\!\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} + HO - Cl \longrightarrow NH_2Cl + H_2O$$

4) Arüülhalogeniidide süntees.

Toimides diasooniumsooladele vask(I) sooladega saab sünteesida arüülhalogeniide.

$$(Ar-N\equiv\overset{+}{N})Cl^- \xrightarrow[konts.HCl]{Cu_2Cl_2} Ar-Cl + N_2$$ Sandmeyeri reaktsioon

$$(Ar-N\equiv\overset{+}{N})Cl^- \xrightarrow{Cu_2Br_2} Ar-Br + N_2$$

Joodi saame sünteesida ilma katalüsaatorita

$$(ArN\equiv\overset{+}{N})Cl^- + KJ \longrightarrow Ar-J + N_2 + KCl$$

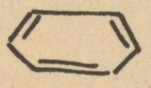
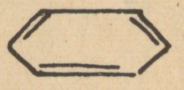
5) Arüültsüaniidide (nitriilide süntees. (Sandmeyeri reaktsioon)

$$(ArN\equiv\overset{+}{N})Cl^- \xrightarrow{K^+\,Cu(CN)_2} (ArN\equiv\overset{+}{N})\,(Cu(CN)_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow Ar-CN + N_2 + CuCN$$

6) Süsivesinike süntees

$$(ArN\equiv\overset{+}{N})Cl^- + C_2H_5-OH \longrightarrow ArH + N_2 + HCl + CH_3-C\overset{O}{\underset{H}{}}$$

$$(ArN\equiv\overset{+}{N})Cl^- + \text{  } + NaOH \longrightarrow \text{  } - Ar +$$

$$+ N_2 + NaCl + H_2O$$ (Gombergi reaktsioon).

7) Fenoolide süntees

$$(ArN\equiv\overset{+}{N})Cl^- + H_2O \xrightarrow{t^o} ArOH + N_2 + HCl$$

8) Tiofenoolide süntees

$$2(ArN\equiv\overset{+}{N})X + Na_2S_2 \xrightarrow[-2NaX]{} ArN=N-S-S-N=N-Ar \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{-2N_2} Ar-S-S-Ar \xrightarrow{2H} 2ArSH$$

9) M e t a l l o r g a a n i l i s t e ü h e n d i t e s ü n t e e s (Nesmejanovi reaktsioon)

Toimides arüüldiasooniumhalogeniididele metallide halogeniididega ($HgCl_2$, $SbCl_3$, $BiCl_3$ jt.) taandajate juuresolekul (metalne Cu, Zn jt.) orgaanilise lahusti keskkonnas tekivad reaktsiooni peaproduktidena aromaatsed monoasendatud metallorgaanilised ühendid üldvalemiga Ar - Me - X.

Viies taandamist läbi ammoniaagi keskkonnas saadakse vastavad diasendatud metallorgaanilised ühendid :

$$(ArN \equiv \overset{+}{N})Cl.HgCl_2 + 2Cu \longrightarrow Ar - Hg - Cl + N_2 + 2CuCl$$

$$2(ArN \equiv \overset{+}{N})Cl.HgCl_2 + 6Cu + 6NH_3 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow Ar - Hg - Ar + 2N_2 + Hg + 6CuCl.NH_3$$

$$(ArN \equiv \overset{+}{N})Cl.SbCl_3 + Zn \longrightarrow ArSbCl_2 + N_2 + ZnCl_2$$

$$3(ArN \equiv \overset{+}{N})Cl^-.BiCl_3 + 2Bi \longrightarrow Ar_3Bi + 3N_2 + 4BiCl_3$$

Kloriidides saame vajaduse korral ühte, kahte või kolme halogeeniaatomit asendada radikaalidega. Kõige enam ning põhjalikumalt on uuritud elavhõbedaorgaaniliste ühendite sünteese.

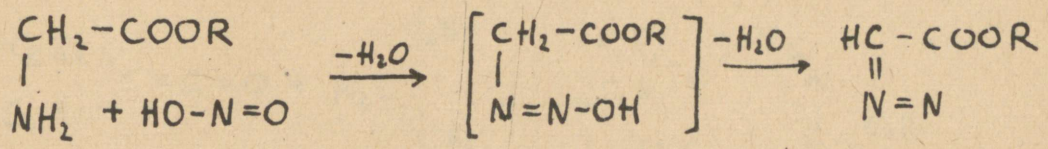
Alifaatsed diasoühendid

Alifaatsed diasoühendid on väga reaktsioonivõimelised ning nende abil saab teostada paljusid sünteetilises orgaanilises keemias tähtsaid reaktsioone. Alifaatsete diasoühenditega läbi viidavail sünteesidel on veel see paremus, et nad toimuvad võrdlemisi pehmetes tingimustes (madalad temperatuurid, pole vaja katalüsaatoreid jm.) ning saagised on küllaltki head. Alifaatsete diasoühendite üldvalem

$R - CH - N_2$

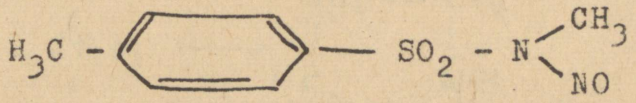
D i a s o ä ä d i k h a p p e e t ü ü l e s t e r

Toimides vabale amiinhappele lämmastikushappega, eraldub lämmastik ning tekib oksükarboonhape. Amiinhapete estreist reageerimisel HO - NO-ga saadakse diasokarboonestreid (Curtiuse meetod).



D i a s o m e t a a n.

Diasometaani CH_2N_2 saadakse praegusel ajal p-tolüülsulfonüül-metüülnitrosamiidist



või hüdrasiinist kloroformi ja alkoholse KOH toimel

$$CHCl_3 + H_2N - NH_2 + 3KOH \longrightarrow CH_2 - N_2 + 3KCl + 3H_2O$$

Alifaatsete diasoühendite reaktsioone võib jaotada kahte põhigruppi :

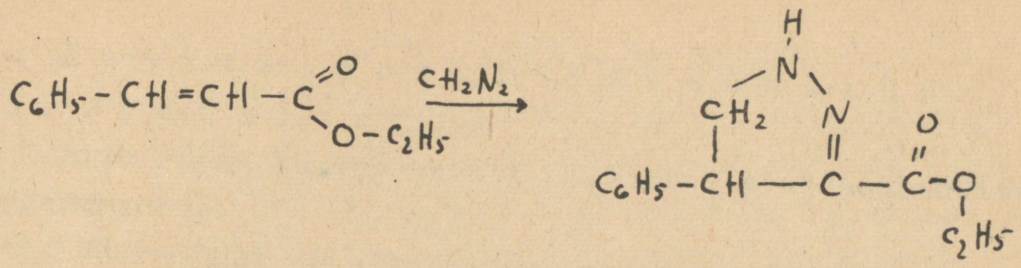
a) reaktsioonid, mis toimuvad ilma lämmastiku eraldamiseta diasoühendi molekulist.

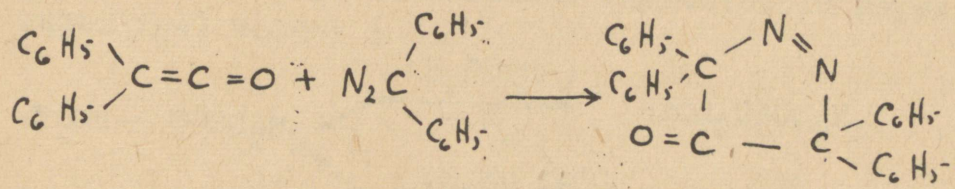
b) reaktsioonid, mis toimuvad elementaarse lämmastiku eraldumisega.

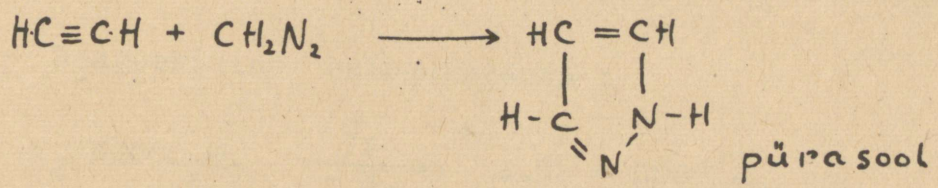
Toome mõne rühma kohta mõningaid iseloomulikke näiteid.

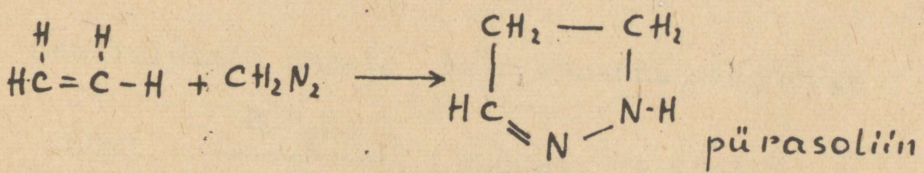
R e a k t s i o o n i d i l m a l ä m m a s t i k u e r a l d a m i s e t a.

1) Diasoühendi liitumine kaksik või kolmiksidemele mille tagajärjel tekivad pürasoliinid ja pürasoolid

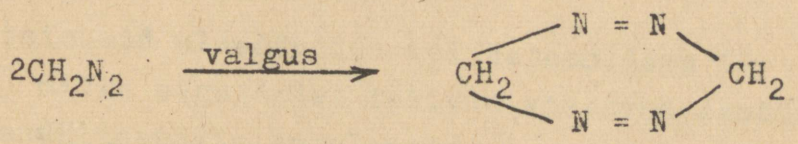




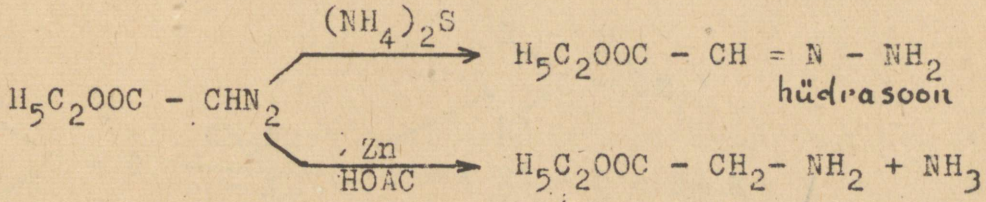




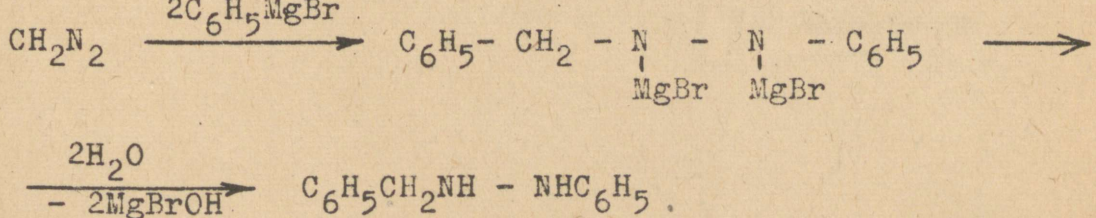
2) P o l ü m e r i s a t s i O o n



3) T a a n d a m i n e v e s i n i k u g a



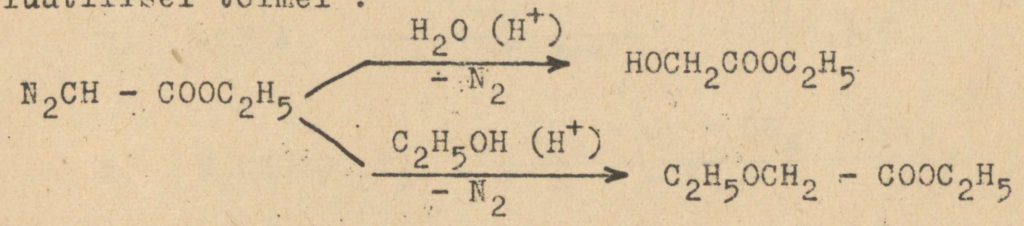
4) R e a g e e r i m i n e RMgX-ga (Grignardi reaktsioon)



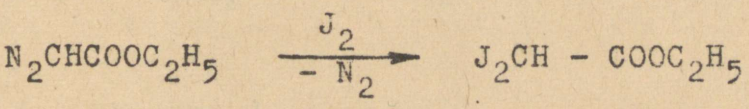
R e a k t s i o o n i d l ä m m a s t i k u e r a l d u m i s e g a.

Siia rühma kuulub enamik alifaatsete diasoühendite reaktsioone.

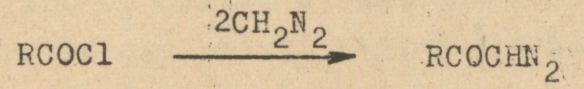
1) Hüdrolüüsi ja alkoholüüsi reaktsioonid hapete katalüütilisel toimel :



2) Reageerimine halogeenidega :

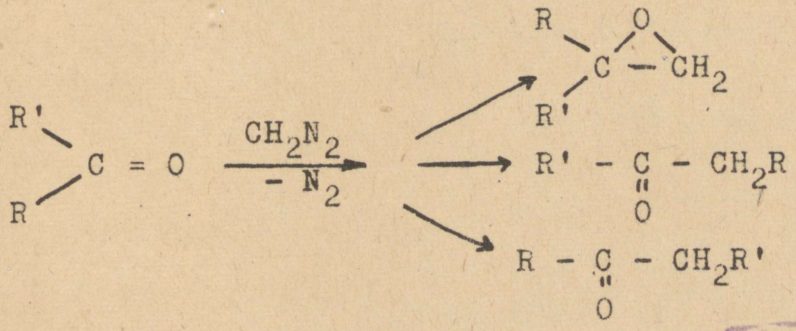


3) Reaktsioonid hapete halogeenanhüdriididega :



R - alküül või arüül.

4) Reaktsioonid aldehüüdide või ketoonidega (R = alküül- või arüül) mille tagajärjel tekivad vastavad oksüüdid või lähtekarbonüülühendite homoloogid.



TRÜ Raamatukogu

5) Reaktsioonid elementide halogeniididega (element-orgaaniline süntees).

a) $2CH_2N_2 \xrightarrow[-\,2N_2]{FeCl_3} (ClCH_2)_2FeCl$

b) $4CH_2N_2 \xrightarrow[-\,4N_2 \text{ valgus}]{CCl_4} (ClCH_2)_4C$

c) $N_2CHCOOC_2H_5 \xrightarrow[-\,N_2]{CH_2 = CH - CH_2,\ X(Cu)}$

$$\longrightarrow CH_2 = CH - CH_2 - \underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}} - COOC_2H_5$$

X = Cl, Br, J

Toodud näited ei ammenda kõiki sünteesivõimalusi, annavad aga siiski teatud ülevaate sünteesis peituvatest võimalustest.

A M I N E E R I M I N E

Väga tähtsa ühendite grupi nii tehnilises kui bioloogilises mõttes moodustavad amiinühendid. Olenevalt amiingruppide arvust ühendis jagatakse amiine mono- ja polüamiinideks; olenevalt amiinlämmastikuga seoses olevate süsivesinikradikaalide arvust jagatakse amiine primaarseiks, sekundaarseiks ja tertsiaarseiks. Vaatleme lähemalt amiinide tähtsamaid sünteesimeetodeid.

Üheks põhilisemaks avastuseks (a. 1849) amiinühendite uurimises oli A.Hoffmanni teostatud amiinide süntees alküülhalogeniididest ammoniaagi toimel :

$$RX \xrightarrow{HNH_2} RNH_2 - HX \xrightarrow{NaOH} RNH_2$$

Alküülgrupp viiakse vahenditult ammoniaagi molekulisse. Selle meetodi puuduseks on asjaolu, et tekkinud primaarne amiin reageerib alküülhalogeniidiga edasi kuni kvaternaarse ammooniumsoolani. Näit.

$$C_2H_5Br + NH_3 \longrightarrow C_2H_5NH_3Br$$

$$C_2H_5NH_3Br + NH_3 \rightleftharpoons C_2H_5NH_2 + NH_4Br$$

$$C_2H_5NH_2 + C_2H_5Br \longrightarrow (C_2H_5)_2NH_2Br$$

$$(C_2H_5)_2NH_2Br + NH_3 \rightleftharpoons (C_2H_5)_2NH + NH_4Br$$

$$(C_2H_5)_2NH + C_2H_5Br \longrightarrow (C_2H_5)_3NHBr$$

$$(C_2H_5)_3NHBr + NH_3 \rightleftharpoons (C_2H_5)_3N + NH_4Br$$

$$(C_2H_5)_3N + C_2H_5Br \longrightarrow \left[(C_2H_5)_4N\right] Br$$

Toodud meetod amiinide sünteesiks leiab puhaste amiinide saamiseks kasutamist ainult juhul, kui on olemas hea meetod üksikute komponentide eraldamiseks ja puhastamiseks.

Vaatleme eraldi primaarsete, sekundaarsete jatertsiaarsete amiinide saamismeetodeid.

Primaarsed amiinid.

Primaarseid amiine saame küllastamatute lämmastikühendite taandamisel.

N i t r i i l i d e taandamisel reaktsioon toimub võrrandi kohaselt :

$$R - C \equiv N + 4\,H \longrightarrow RCH_2NH_2$$

kusjuures taandamist võib läbi viia nii keemiliste taandajatega kui ka katalüütiliselt. Katalüütilisel taandamisel tekib siiski tunduval hulgal sekundaarset amiini. Kuna nitriile on kerge saada alküülhalogeniididest KCN toimel, siis see meetod omab suurt tähtsust primaarsete amiinide sünteesil.

O k s i i m i d, mis tekivad aldehüüdide või ketoonide kondenseerumisel hüdroksüülamiiniga, taanduvad vesiniku ühinemisega kaksiksidemele :

$$R - C(=O)H + HO - NH_2 \longrightarrow R - C(H)(OH) - N(H) - OH \xrightarrow{-H_2O}$$

$$\longrightarrow R - CH = N - OH$$

oksiim

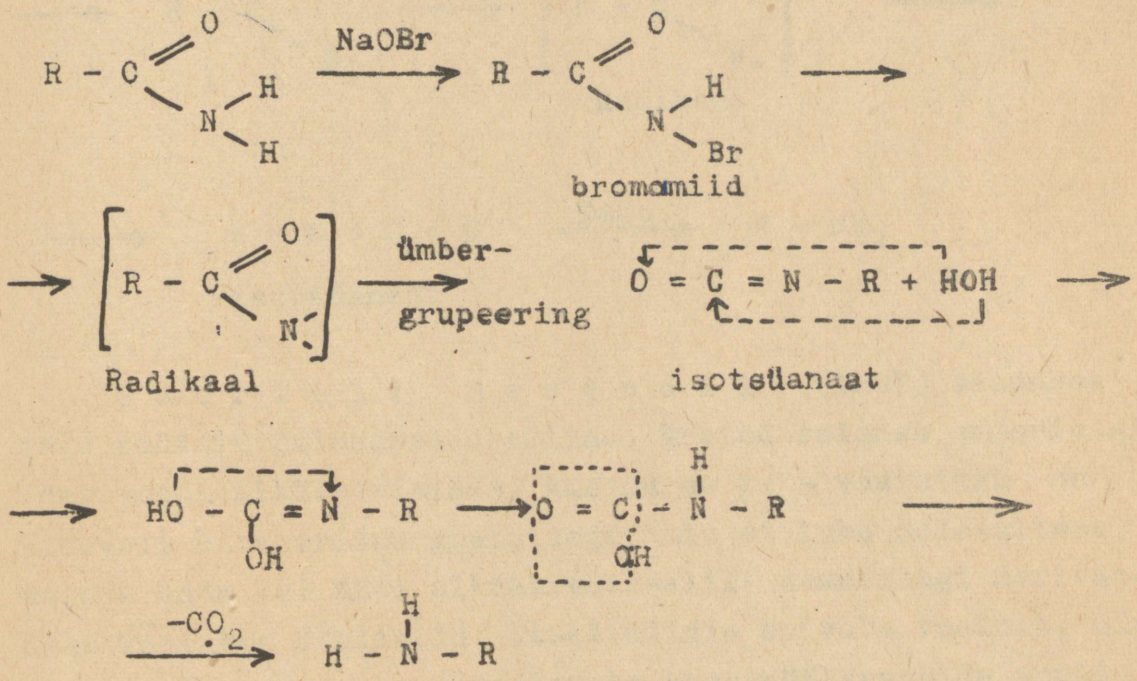
$$R - CH = N - OH \xrightarrow{2[H]} RCH_2N(H)(OH) \xrightarrow{2[H]} RCH_2NH_2 + H_2O$$

Taandamist võib teostada ka Na toimel alkoholile tekkiva vesiniku abil, nagu nitriilide taandamisel, või katalüütilisel taandamisel. Samuti saame taandada amiinideks asoühendeid.

H o f f m a n n i m e e t o d (1881.a.) primaarsete amiinide saamiseks seisneb amiidi reageerimises naatriumhüpobromitiga, kusjuures eraldub CO_2.

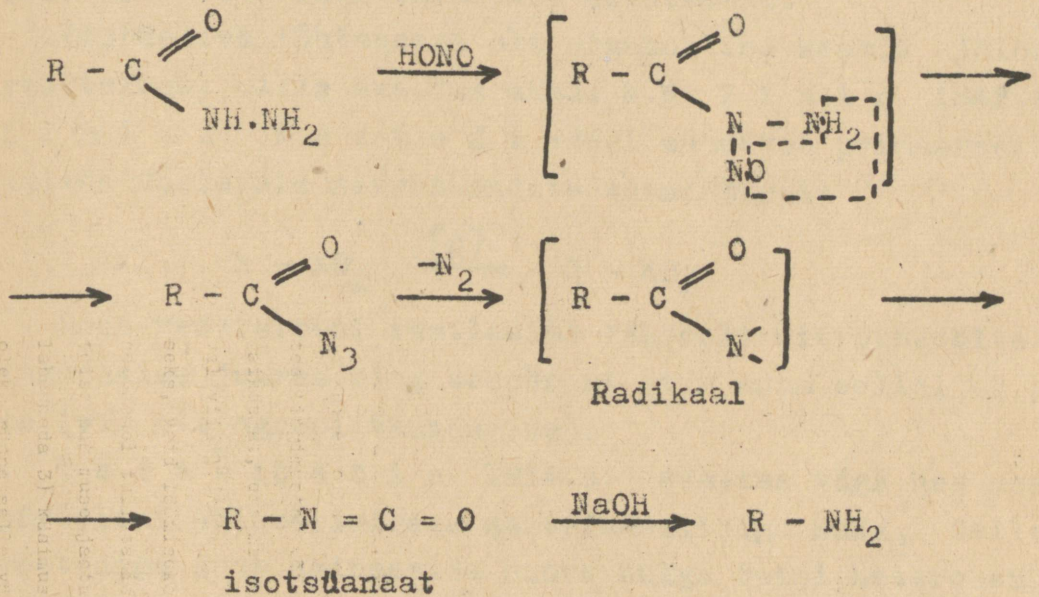
$$R - C(=O)NH_2 + NaOBr \xrightarrow{NaOH} RNH_2 + NaBr + CO_2$$

Selle väga hea meetodi reaktsioonimehhanismi on põhjalikult uuritud. Reaktsioon toimub kahes staadiumis: esimene seisneb NaOBr liitumises amiidiga - bromamiidi tekkimises: üks vesinikuaatom, mida aktiveerib naaberuses olev karbonüülrühm, asendub broomiga. Leelise liia puudumisel on bromamiid püsiv ning isoleeritav. Teisel staadiumil, bromamiidi keetmisel leelise liiaga laguneb ta primaarseks amiiniks ja CO_2-ks. Reaktsioon läheb üle vahepealse hüpotectilise radikaali moodustumise, mis grupeerub ümber isotsüanaadiks alküülse grupi üleminekuga süsinikult lämmastikule. Mõnedel juhtudel on isotsüanaadid isoleeritud. On teada, et isotsüanaadid hüdrolüüsuvad kergesti leeliste toimel .

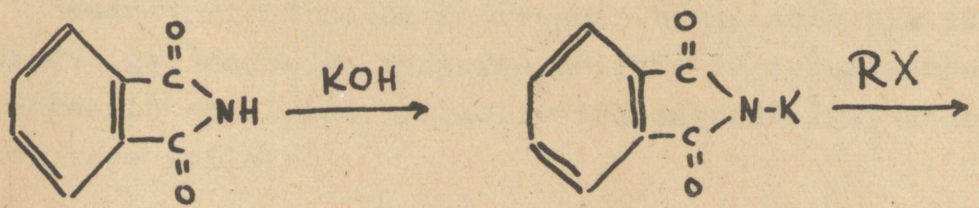


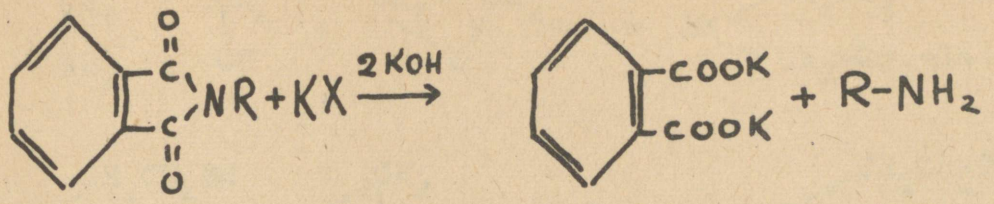
G u r t i u s e m e e t o d (1894).

See meetod omab kitsamaid kasutamispiirkondi kui eelnev meetod. Siin toimitakse happe hüdrasiidile lämmastikushappega. On tõenäoline, et ka siin esineb samasugune vahepealne hüpoteetiline radikaal nagu eelneva meetodi puhul



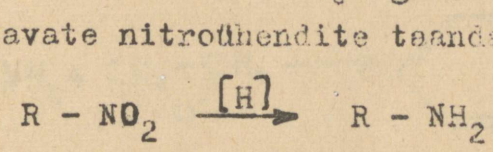
G a b r i e l i m e e t o d i l (1887) saadakse väga puhtaid primaarseid amiine. Meetod seisneb ammoniaagi derivaadi alküleerimises, kusjuures kaks vesinikku on pidevalt blokeeritud gruppidega, mis ei luba molekulisse astuda enam kui ühel alküülradikaalil: ammoniaagi derivaadiks võetakse ftalimiid. Ftaalimiidis on vaba vesinik, mis aktiveeritakse naabruses olevate karbonüülgruppide poolt ning mida saab asendada leelismetalliga, mis reageerib omakorda väga kergesti alküülhalogeniidiga. Alküleeritud ftaalimiid hüdrolüüsitakse leelisega ning vabanev amiin destilleeritakse üle veeauruga :





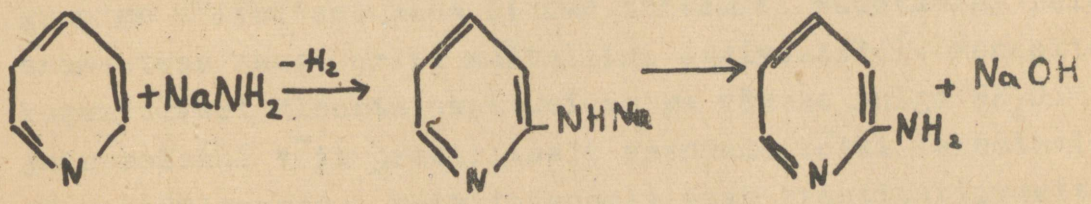
See sünteetiline reaktsioon toimub harilikult väga kergesti ja leiab väga laialdast kasutamist.

Pöördelise tähtsusega oli orgaanilise keemia ajaloos reaktsioon, mille avastas akad. N.N. Z i n i n 1842.a. Z i n i n i m e e t o d i järgi saadakse primaarseid amiine vastavate nitroühendite taandamisel.

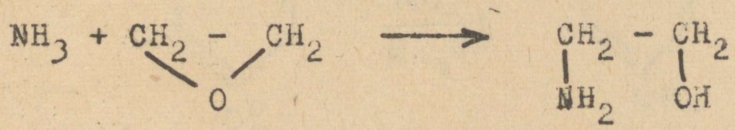


Seda reaktsiooni vaatlesime lähemalt nitroühendite taandamise juures ning seepärast siin enam sellel ei peatu (vt. nitrogrupi taandamine).

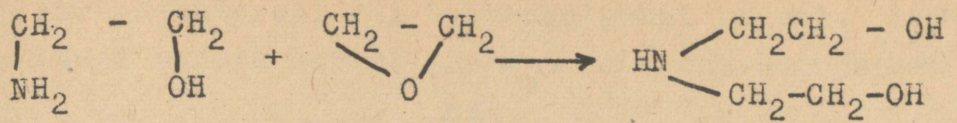
T š i t š ib a b i n 1914.a. avastas väga hea meetodi püridiini amineerimiseks naatriumamiidiga $NaNH_2$. Selle meetodiga saab amineerida suure hulga teisi heterotsüklilisi ühendeid.

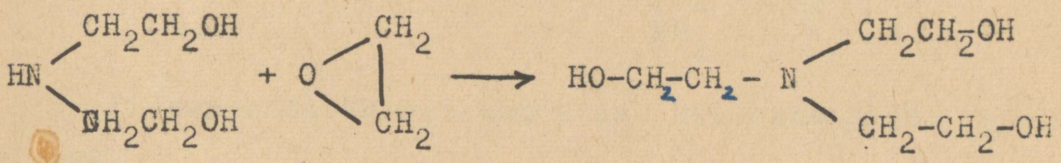


Reaktsioonidest, mis viivad primaarsete amiinideni, tuleb märkida ammoniaagi ühinemist etüleenoksüüdiga. Reaktsioon toimub väga energiliselt :

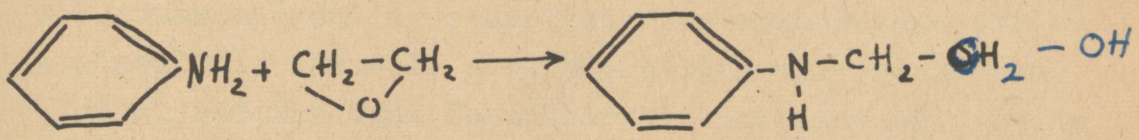


Saadud primaarne amiin reageerib uue molekuli etüleenoksüüdiga, andes sekundaarse amiini ja sekundaarne amiin reageerib edasi uue molekuli etüleenoksüüdiga, andes tertsiaarse amiini :



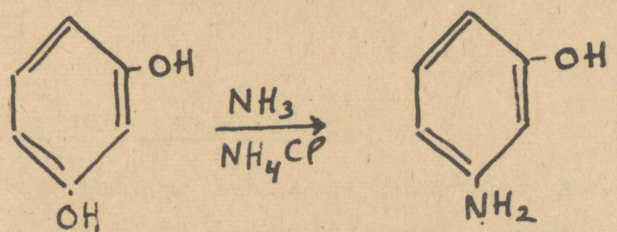


Analoogiliselt reageerib etüleenoksüüd arüülamiinidega :



Teised oksüüdid reageerivad vähem energiliselt. Reaktsiooni kiirus oleneb oksüüdi ehitusest. Seda küsimust on uurinud põhjalikult K r a s u n s k i. Karbolsüülgruppi saame asendada amiingrupiga, toimides lämmastikvesinikhappega R-COOH + N_3H ⟶ N_2 + CO_2 + R - NH_2

H ü d r o k s ü ü l i a s e n d a m i n e amiingrupiga alifaatses reas ei oma tähtsust. Kasutamist leiab aromaatses reas, eriti naftaliini derivaatidel. Fenoolide kuumutamisel kloortsinkammoniaagiga vähese hulga NH_4Cl juuresolekul võib praktiliselt asendada kõiki fenoolseid hüdroksüülgruppe. m-Amiinfenooli saab kvantitatiivselt resortsiinist ammoniaagi ja NH_4Cl toimel rõhu all kuumutamisel :



Naftüülamiine saadakse naftoolidest $(NH_4)_2SO_3$ toimel autoklaavis:

K a k s i k s i d e m e l e lihtsatel süsivesinikel ammoniaak nähtavasti ei liitu. Seevastu ühineb ammoniaak küllastamatute hapete ja ketoonidega, kui kaksikside

asub karboksüülgrupi või karbonüülgrupi kõrval. Akrüülhappetüüpi hapete korral saame β -amiinkarboonhapped :

$$CH_2 = CH - COOH \xrightarrow{NH_3} \underset{\underset{NH_2}{|}}{CH_2} - CH_2 - COOH$$

Eriti kergesti ühineb ammoniaak küllastamatute ketoonidega.

Sekundaarsed amiinid.

Sekundaarseid amiine saab vastavate primaarsete amiinide monoalküleerimisel, s.t. ühe amiingrupi asendamise teel mingi radikaaliga. Sekundaarsete amiinide sünteesiks on väga heaks meetodiks alküüljodiidide ühinemine Schiffi alustega e. asometiinühenditega :

1. $Ar - C\overset{O}{\underset{H}{<}} + \overset{H}{\underset{H}{>}}N - R \longrightarrow Ar - \underset{\underset{H}{|}}{C} = N - R$

Schiffi alus

2. $Ar - CH = N - R + R'J \longrightarrow \left[Ar - CH = \underset{\underset{R'}{|}}{N} - R\right]^{J} \longrightarrow$

$$\longrightarrow ArCHO + \overset{R}{\underset{R'}{>}}NH\ HJ$$

Sekundaarseid amiine võib sünteesida vastavalt eeltoodud meetoditele, kus amineerimine ei jää seisma primaarsete amiinideni.

Tertsiaarsed amiinid.

Tertsiaarseid amiine saame primaarsete amiinide dialküleerimise teel - s.t. asendades primaarses amiinis kaks vaba vesinikku vajalike radikaalidega, niisamuti on võimalik neid saada meetodeil, kus amineerimine ei piirdu primaarse amiini tekkimisega, vaid läheb edasi kuni tertsiaarse amiinini.

Alküleerimismeetodeid vaatlesime lähemalt alküleerimist

käsitlevas peatükis (vt. alküleerimine).

Amiinhapped.

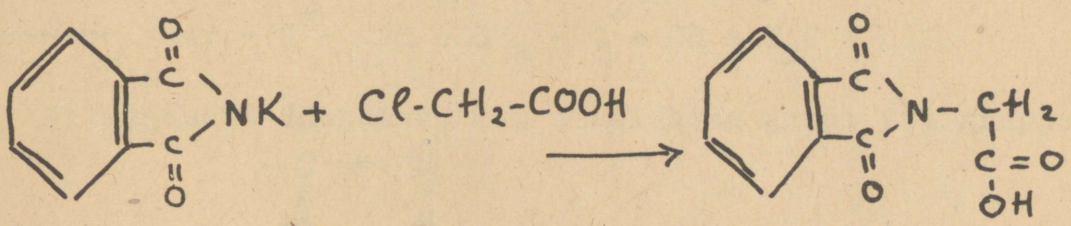
Amiinhapeteks nimetatakse niisuguseid alifaatseid või aromaatseid ühendeid, kus peale karboksüülgrupi esineb molekulis kas α- või mõnes muus asendis amiingrupp. Vastavalt sellele nimetatakse amiinhappeid α-amiinhapeteks, β-amiinhapeteks jne. Amiinhapetel on suur tähtsus biokeemias ja ka tööstuses. Tähtsamad amiinhapete saamismeetodid oleksid järgmised :

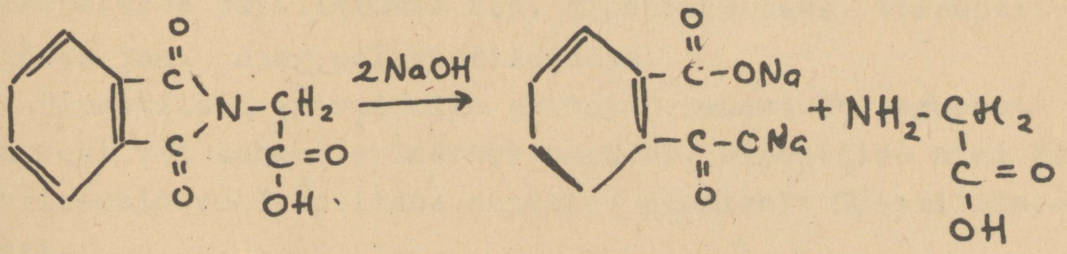
1. $NH_3 + Cl - CH_2COOH \longrightarrow NH_2 - CH_2 - COOH$

2. $CH_3 - NH_2 + Cl - CH_2 - COOH \longrightarrow CH_3 - NH - CH_2 - COOH$

Neil reaktsioonidel on võimalik kõrvalprodukte tekkimine, mis vähendavad nende sünteeside väärtust ning on kasutatavad ainult siis, kui lähtehalogeniid on küllalt kättesaadav.

Primaarse amiingrupiga amiinhapete sünteesis omab suurt tähtsust ftaalimiidsüntees (Gabrieli meetod) :





Laialt levinud on meetod, mis töötati välja α-amiinhapete saamiseks N.D. Zelinski ja G.L. Sadikovi poolt . Meetod seisneb aldehüüdide või ketoonide vahenditus töötlemises ammooniumkloriidi ja kaaliumtsüaniidiga. Vahetusreaktsioonil tekkiv ammooniumtsüaniid reageerib aldehüüdi või ketooniga, andes amiinonitriili,

mille seebistamisel tekib vastav α-amiinhape :

$$CH_3 - CH = O + NH_4CN \longrightarrow CH_3 - \underset{\displaystyle NH_2}{CH} - C \equiv N \longrightarrow$$

$$\xrightarrow[\text{seebist.}]{} CH_3 - \underset{\displaystyle NH_2}{CH} - COOH$$

β-Amiinhapete saamiseks osutub eriti hinnaliseks V.M. R o d i o n o v i avastatud ja tema poolt välja töötatud meetod. Aldehüüd reageerib ammoniaagiga ja malloonhappega, - eraldub CO_2 ja vesi :

$$R - \underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{CH}} + NH_3 + CH_2\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} \longrightarrow R - \underset{\displaystyle NH_2}{CH} - CH_2 - COOH + CO_2 + H_2O$$

Amiinhapped reageerivad karboonhapetega, andes mitmesuguseid amiinhapete derivaate. Näit. :

$$Ar - \overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}} - OH + H_2N - CH_2 - \overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}} - OH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow Ar - \overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}} - NH - CH_2 - \overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}} - OH + H_2O$$

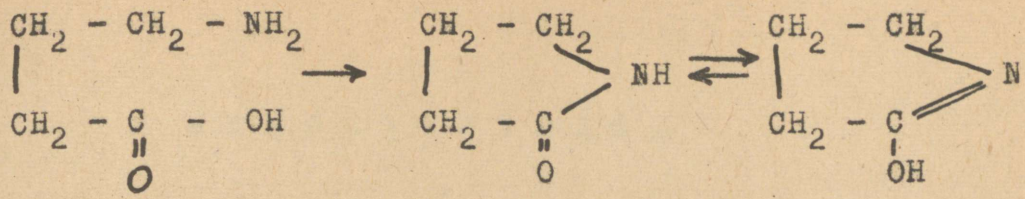
Niisuguseid ühendeid, mis sisaldavad grupi või gruppe

$$-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}} - \underset{\displaystyle H}{N} -$$

nimetatakse peptiidideks rsp. dipeptiidideks, tripeptiidideks jne. ning polüpeptiidideks.

Dipeptiidid võivad olla ehitatud kahest ühesugusest happest või kahest erinevast happest. Dipeptiide ning keerulisemaid polüpeptiide saadakse peamiselt α-amiinhapetest.

Tingimustes, mis vastavad peptiidse sideme tekkimisele, eraldavad β-amiinhapped ammoniaagi ja lähevad üle küllastamatuiks hapeteks. γ-Amiinhapetel toimub neis tingimustes intramolekulaarne karboksüülgrupi ja amiingrupi omavaheline reageerimine, andes tsüklilise monomolekulaarse peptiidi :

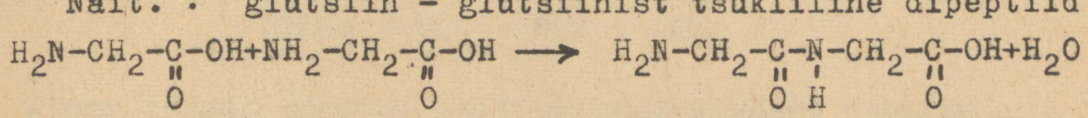


Tsüklilisi peptiide, mida saadakse γ -amiinhapetest, nimetatakse l a k t a a m i d e k s (laktoonide analoogid).

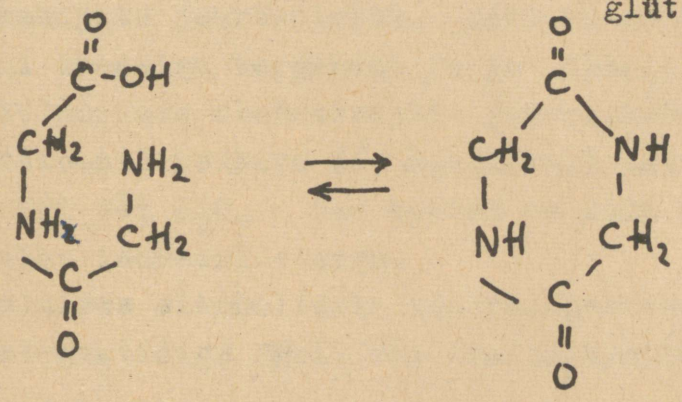
δ -Amiinhapetest tekivad vastavad kuuelülilised laktoonid.

Peptiidse iseloomuga tsüklilisi aineid saab α-amiinhapete intermolekulaarsel reageerimisel :

Näit. : glütsiin - glütsiinist tsükliline dipeptiid :

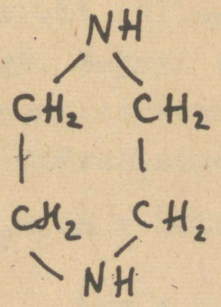


glütsiin-glütsiin

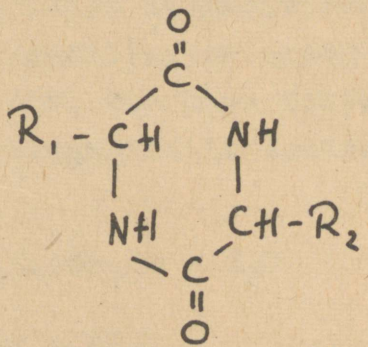


tsükliline dipeptiid

Need tsüklilised ühendid on heterotsüklilise ühendi piperasiini derivaatideks, kuid sisaldavad kaks ketogruppi ja nimetatakse seepärast diketopiperasiinideks.



piperasiin



diketopiperasiin

Diketopiperasiinid on laktiidide analoogid.

H A L O G E E N I M I N E

Alifaatse rea halogeenühendid.

Küllastatud süsivesinike halogeenühendid tekivad kui toimida otseselt halogeeniga süsivesinikele, kusjuures vesinikuaatomid asendatakse üksteise järele halogeeniga :

$$CH_4 + Cl_2 = HCl + CH_3Cl$$

$$CH_3Cl + Cl_2 = HCl + CHCl_3$$

$$CHCl_3 + Cl_2 = HCl + CCl_4$$

Kloor toimib energiliselt päikesevalguses ning nn. "ülekandjate" juuresolekul, milleks on J, Fe jt., reaktsiooni broomiga kergendab Fe ja $AlBr_3$; jood reageerib ainult nõrkade oksüdeerijate juuresolekul, mis lõhuvad reaktsioonil tekkiva HJ, harilikult kasutatakse oksüdeerijaks HgO või J_2O_5. See meetod on halb sellepoolest, et saadakse isomeeride segu.

Toimides alkoholidele kas halogeenvesinikhappega, fosforhalogeniidiga $PHal_3$ või fosforoksükloriidiga $POCl_3$ tekivad kindlat tüüpi halogeniidid :

$$ROH + HBr \rightleftharpoons RBr + H_2O$$

Kuna see reaktsioon on pöörduv, tuleb selleks, et reaktsioon läheks praktiliselt lõpule, eemaldada või siduda tekkiv vesi. Selleks lisatakse võimalikult kontsentreeritud hapet või küllastatakse alkohol gaasilise halogeenvesinikuga. Sageli kasutatakse meetodit, kus hape tekib reaktsioonikeskkonnas, toimides K-halogeniidile kontsentreeritud väävelhappega :

$$C_2H_5OH + HOSO_2OH \rightleftharpoons C_2H_5OSO_2OH + H_2O$$

$$KBr + H_2SO_4 \longrightarrow HBr + KHSO_4$$

$$KBr + C_2H_5OSO_2OH \longrightarrow HBr + C_2H_5OSO_2OK$$

$$C_2H_5OSO_2OH + HBr \longrightarrow C_2H_5Br + H_2SO_4$$
$$C_2H_5OSO_2OK + HBr \longrightarrow C_2H_5Br + KHSO_4$$

Joodderivaate sel meetodil ei saa, kuna tekkiv joodvesinik on tugev taandaja (tekib vaba jood ja väävlishape). Reaktsioon toimub aromaatsete alkoholidega (näit. bensüülalkohol) kergesti. Fenoolidega reaktsioon ei toimu.

Kloriide saadakse alkoholide soojendamisel HCl-ga $ZnCl_2$ juuresolekul. Fosforhalogeniidide ja fosforoksükloriidide toimel läheb reaktsioon järgmiselt :

$$3C_2H_5OH + PCl_3 = 3C_2H_5Cl + P(OH)_3$$
$$2C_2H_5OH + PCl_3 = 2C_2H_5Cl + POCl_3 + H_2O$$
$$3C_2H_5OH + PJ_3 = 3C_2H_5J + P(OH)_3$$
$$3ROH + POCl_3 = 3RCl + H_3PO_4$$

Need reaktsioonid kulgevad kiiresti, kuid nendega kaasuvad kõrvalreaktsioonid, millede tagajärjel tekivad fosforhappe estrid :

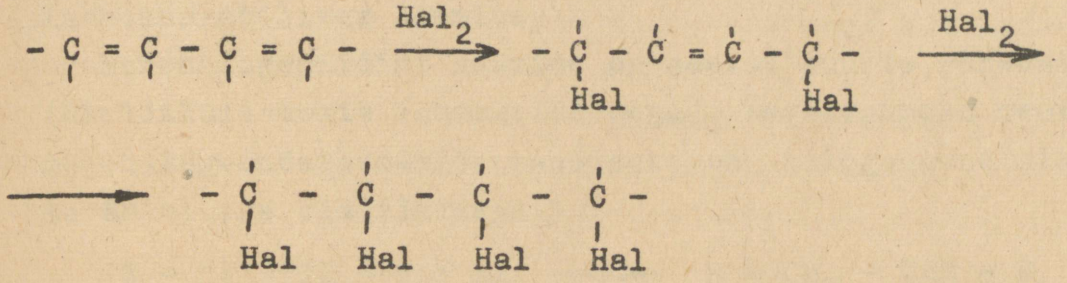
$$POCl_3 + 3C_2H_5 - OH \longrightarrow PO(OC_2H_5)_3 + 3HCl$$

Mõjudes monobromiididele või monokloriididele broomi või klooriga läheb halogeeni teine aatom alati süsinikaatomi juurde, millel ei ole veel asendajat, ning eriti selle aatomi juurde, mis asub halogeneeritud aatomi naabruses. Edasine halogeenimine läheb nii, et iga süsinikaatomi juurde, mis omab asendamisvõimelise vesiniku, astub üks halogeeniaatom. Näit.: propaan - 1,2,3 tribroompropaan.

Toimides küllastamatutele süsivesinikele halogeeniga või halogeenvesinikhappega esineb liitumisreaktsioon. Halogeen liitub kaksiksidemele harilikult madalal temperatuuril. Kõige kergemini reageerib jood, raskemini kloor, kuna fluor mõjub orgaanilistele ühenditele lõhkuvalt. Kloori ja broomi ühinemise reaktsiooni kiirendamiseks võib lisada vähene hulk joodi

$$R.CHJ.CHJ.R + Br_2 \longrightarrow RCHBr.CHBr.R + J_2$$

Liitumis- või ühinemisreaktsioonideks on võimelised kõik küllastamatud süsteemid: isoleeritud, konjugeeritud jt. Ühinemine konjugeeritud süsteemile toimub algul asendis 1:4 (Thiele reegel) ning seejärel asendis 2:3 (näit. butadieenil). Kolmekordselt konjugeeritud süsteemid ühendavad kergesti neli aatomit halogeeni, aga raskelt kahte viimast. Halogeenide liitumisreaktsiooni mehhanism on palju keerulisem kui võib arvata lihtsast brutovalemist.



$$R.CH = CH.R + XHal_2 \longrightarrow RCHXal - CHXal - R$$

Oma toimelt on halogeenid samuti üksteisest erinevad, nii näit. paljud küllastamatud ühendid, olgugi et nad ühinevad klooriga, ei ühine broomi ja joodiga.

Samuti reageerib näit. tsüklopropaan klooriga, andes asendusprodukti, broomiga reageerimisel toimub tsükli avanemine ning ühinemisprodukti tekkimine :



Ühinemisreaktsiooni kaksiksidemele soodustab päikesevalgus. Teostades reaktsiooni vabade halogeenide ja küllastamatute ühendite vahel kõrgemal temperatuuril, võib reaktsiooni läbi viia nii, et säilub kaksikside ning tekib asendusprodukt: Isobutüleenist saadi kõrgemal temp. halogeenimisel peaproduktina $CH_2Cl - C(CH_3) = CH_2$ ja kõrvalproduktina $CH_3 - C(CH_3) = CHCl$

Halogeeni viimist olefiinidesse asendamise teel on uuritud lähemalt alles viimasel ajal. Toimitakse olefiinidele katalüsaatorite juuresolekul kõrgemal temperatuu-

ril gaasifaasis. (200-600°). Valguse ja katalüsaatorite toimel suureneb nähtavasti ainult reaktsiooni üldine kiirus, kuna isomeeride omavahelised suhted tekkivail produktidel jäävad muutumatuiks. Saab valida ka tingimusi, kus reaktsiooniproduktide omavahelised suhted muutuvad. Olefiinsete süsivesinike liig soodustab asendusreaktsiooni; kloori liig ühinemisreaktsiooni. Selle meetodi edasine arendamine omab suurt tähtsust nii sünteetilises kui ka teoreetilises keemias.

Monohalogeniidide saamine on seotud suurte raskustega (harilikult tekib isomeeride segu). Levinenumaks meetodiks monohalogeenderivaatide saamiseks on halogeenvesinikhapete ühinemine olefiinidega :

$$R - CH = CH - R + HX \longrightarrow R - CH_2 - CHX - R$$

Seda meetodit on mitmeti modifitseeritud, teostades teda gaasifaasis ning katalüsaatorite juuresolekul. Katalüsaatoritena kasutatakse $AlCl_3$, $AlBr_3$, $FeCl_3$, $ZnCl_2$ jt.

Reaktsioon läheb üldiselt Markovnikovi reegli kohaselt: halogeenvesiniku toimel küllastatule ühendile halogeegeen läheb kõige vähem hüdrogeniseeritud süsinikuaatomi juurde.

Teatud tingimusil - nimelt peroksüüdide juuresolekul toimub liitumine teisiti. HBr ühineb allüülbromiidiga Markovnikovi reegli järgi; vähese hulga ülihapendi juuresolekul tekib peaaegu eranditult 1,3-dibroompropaan ning ka reaktsiooni kiirus on suurem :

$$CH_2 = CHCH_2Br \xrightarrow{HBr} \begin{cases} CH_3CHBrCH_2Br \\ CH_2BrCH_2CH_2Br \end{cases}$$

Samuti reageerib HBr vinüülbromiidiga ja kloriidiga: ülihapendi juuresolekul tekib 1,2-dihalogeniid, selle puudumisel 1,1 dihalogeniid. See meetod omab suurt tähtsust, sest ta annab võimaluse sünteesida puhtaid isomeere, mille süntees varem polnud võimalik.

Kui kumbagi kaksiksidemega seotud C-aatomi küljes on üks vesinikuaatom, siis liitub halogeen selle C-aatomiga, mis

on seotud metüülradikaaliga (Wagner-Zaitsevi reegel).

$$CH_3.CH_2CH = CH.CH_3 + HXal \longrightarrow CH_3.CH_2.CH_2.CHXal- CH_3$$

Kui kaksiksideme juures on juba halogeen, siis järgmine halogeen liitub sama süsinikaatomi juurde.

$$CH_2 = CHBr + HBr \longrightarrow CH_3.CHBr_2$$

Kahest isomeerist R-CBr = CH_2 ja RCH = CHBr ühineb esimene halogeeniga alati tunduvalt kergemini kui teine. Nendel reeglitel on olemas ka erandeid.

Hüpohalogeenhapete HOXal ühinemine etüleensidemele omab sünteetilises keemias suurt tähtsust. Reaktsiooni tagajärjel tekivad vastavad halogeenhüdriinid.

$$R - CH = CH.R + HOXal \longrightarrow R.CHOH - CHXal - R$$

(Vastavaid halogeenhüdriine on võimalik sünteesida ka lähtudes polühüdroksüülendeist näit. glükoolist asendades -OH rühma halogeeniga). Ühinemine toimub siin vastupidi Markovnikovi reeglile - halogeen läheb süsinikaatomi juurde, mis on rikkam vesiniku poolest - hüdroksüülgrupp läheb süsiniku juurde, mis on vaesem vesinikust.

$$CH_3.CH = CH_2 + HOCl \longrightarrow CH_3.CHOH.CH_2Cl$$

Analoogiliselt reageerivad HOBr ja HOJ :

Toimides karboonhapetele fosforhalogeniidiga saame vastavad happehalogeenanhüdriidid :

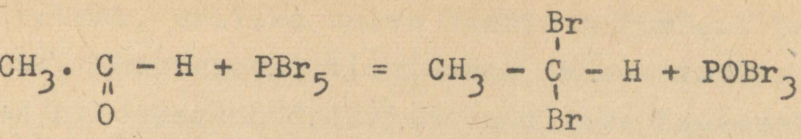
$$RCOOH + PXal_5 \longrightarrow RCOXal + POXal_3 + HXal$$

Karboksüülgrupis hüdroksüül asendub halogeeniga.

Happehalogeenanhüdriide saab vastavate hapete sooladest fosforoksühalogeniidi toimel, näit.:

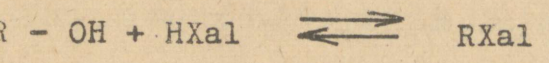
$$2RCOONa + POCl_3 \longrightarrow 2RCOOCl + NaPO_3 + NaCl$$

Toimides aldehüüdile fosforpentabromiidiga asendub karbonüülgrupp kahe broomiga :



Halogeenide sissäviimine alkoholidesse ja fenoolidesse toimub üldiselt nagu ülalpool mainitud hüdroksüülgrupi asendamisel halogeeniga. Asendamist teostatakse halogeenimiskomponentide abil, milleks on kas elementaarne halogeen, segahalogeenid, halogeenvesinikhapped, hüpohalogeenhapped, fosfori halogeenühendid, tionüülkloorid, sulfurüülkloriid.

Alkohoolset hüdroksüüli saab asendada peaaegu alati halogeeniga skeemi kohaselt :



Asendamine läheb kergemini järgmises järjekorras: HCl, HBr, HJ. Sageli kasutatakse vett äravõtvat ainet. Mida kergemini tekivad vastavad halogeenühendid, seda kergemini nad ka lagunevad, andes ära HXal. Kergemini annavad HXal ära tertsiaarsed, raskemini primaarsed halogeenderivaadid. See reaktsioon ei toimu peaaegu kunagi kvantitatiivselt, iseäranis preparatiivselt sobivais tingimusis. Saadakse alati alkoholi ja halogeenderivaadi segu, mida ei saa eraldada fraktsioneeriva destillatsiooni teel, kuna alkoholid moodustavad vastavate halogeenderivaatidega aseotroopseid segusid.

$POCl_3$ reageerib ainult alkohoolse hüdroksüülliga, aga mitte karboksüülse hüdroksüülliga. Hüdroksüüli asendamine joodiga joodvesinikhappe abil toimub ilma vaevata. Üldiselt ühes ja samas molekulis õnnestub joodiga asendada ainult üks mitmest hüdroksüülgrupist. Joodderivaate saadakse sageli broomderivaatidest joodiga asendamise teel. Kõik tertsiaarsed halogeenderivaadid on väga ebapüsivad, sekundaarsed halogeenderivaadid on veidi püsivamad, kuid lagunevad kergesti leelismetallide karbonaatide lahuste toimel. Primaarsed halogeenderivaadid on kõige püsivamad.

Fenoolne hüdroksüül on keemilises suhtes omadustelt väga lähedane karboksüülgrupi hüdroksüülliga. Seda hüdroksüüli ei saa aga asendada halogeeniga halogeenvesinik-

hapete toimel, selleks tuleb kasutada fosfori halogeenderivaate. Reaktsiooni tingimused ja saamisviis on väga sarnased halogeenanhüdriidide saamisele hapetest.

Halogeenid mõjuvad eetritele äärmiselt energiliselt juba harilikul temperatuuril, olgugi, et dietüüleeter madalal temperatuuril on broomile suhteliselt vastupidav, piimedas reageerib ainult üks etüülgrupp. Päikesevalguse käes saab asendada kõiki vesinikke halogeenidega.

Ketoonid kloreeruvad kergemini kui karboonhapped, preparatiivset tähtsust vähendab asjaolu, et tuleb arvestada isomeeride tekkimist. Metüületüülketooni korral saadakse

$$CH_3 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CHCl.CH_3 \quad \text{peaprodukt ja} \quad CH_3CH_2.\underset{\underset{O}{\|}}{C}.CH_2Cl$$

Reaktsioonis tekkiv HXal mõjub ketoonidele kondenseerivalt, seepärast tuleb ta eemaldada - seda teostatakse karbonaatide lisamisega. Kloori korral esineb halogeenil kalduvus koguneda ühe C-aatomi juurde, veel suuremal määral esineb see broomil.

Toimides atseetaldehüüdile klooriga tekib kloraal vastavalt reaktsioonile :

$$CH_3 - C\begin{matrix}=O\\ \diagdown H\end{matrix} \xrightarrow{Cl_2} C.Cl_3.C\begin{matrix}=O\\ \diagdown H\end{matrix}$$

Äädikhappe normaalhomoloogide otsene kloreerimine annab alati isomeeride segu. Nende saamisel lähtutakse oksühapetest, milles hüdroksüül asendatakse kloriga. On veel teisi halogeenhapete saamismeetodeid. Karboonhapete otsene bromeerimine ükskõik mis meetodil annab alati eranditult α-asendusderivaadi.

Reaktsioonid, mida saab läbi viia alküülhalogeniididega.

1. $RX + HOH \longrightarrow HX + ROH$ - alkohol
2. $RX + HNH_2 \longrightarrow HX + R.NH_2$ - amiin
3. $RX + KCN \longrightarrow KX + RCN$ - nitriil
   $RCN + 2H_2O \longrightarrow NH_3 + RCOOH$ - hape
4. $RX + Mg \longrightarrow RMgX$ - magneesiumorgaaniline ühend

5. $2RX + 2Na \longrightarrow RR + 2NaX$ - küllastatud süsivesinik

6. $RX + NaOC_2H_5 \longrightarrow NaX + R.O.C_2H_5$ - eeter

7. $2RX + 2Na \longrightarrow R - R + 2NaX$ - (Wurtzi reaktsioon)

8. $RX + 2(H) \longrightarrow RH + HX$ - küllastatud süsivesinik jne.

Aromaatse rea halogeenimine.

Aromaatse rea ühendite halogeenimisel asendatakse aromaatses tuumas või külgahelas üks või mitu vesinikku halogeeniga :

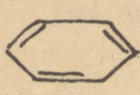
$$ArH + X_2 \longrightarrow ArX + HX$$
$$Ar.Alk.H + X_2 \longrightarrow Ar.AlkX + HX$$

Olenevalt reaktsiooni tingimustest läheb halogeen kas tuuma või külgahelasse. Väga selgelt ilmneb seaduspärasus toluooli ja ta homoloogide kloreerimisel.

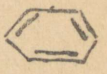
1. Tüüpiliste halogeenide ülekandjate korral (raualaastud, jood) asendab halogeen eranditult tuumavesinikud. Toluoolist saadakse o- ja p-kloortoluooli

Seda reaktsiooni vaadeldakse praegusel ajal järgmise mehhanismi kohaselt :

$$2Fe + 3Br_2 \longrightarrow 2FeBr_3$$
$$FeBr_3 + Br_2 \longrightarrow Br^+(FeBr_4)^-$$



$$+ Br^+(FeBr_4)^- \longrightarrow H^+(FeBr_4)^- +$$



$$H^+(FeBr_4)^- \longrightarrow HBr + FeBr_3$$

Kompleksanioon $(FeBr_4)^-$ on lihtsalt vesiniku aktseptoriks.

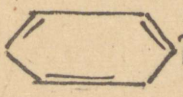
2. Halogeeni ülekandjate puudusel tuumavesinikud reaktsioonist osa ei võta, isegi keemistemperatuuril mitte. Külgahelasse halogeeni sisseviimist soodustab valgus. Külgahela metüülgrupi reaktsioonivõime on madalal temperatuuril väga väikene ning kasvab temperatuuri tõusuga vastavalt üldisele reeglile (temp. tõus 10°, reakts. kiiruse

suurenemine 2-3 korda). Teise aatomi sissevõtmine külgahelasse läheb tunduvalt väiksema kiirusega.

Bensoolituuma naabrus vähendab külgahelas süsiniku ja kloori vahelise sideme tugevust ja see on väiksem kui puhtalifaatseil ühendeil. Seepärast on kloor bensüülkloriidis liikuvam kui harilikes alküülkloriidides. Üldiselt võib öelda, et metüülgrupp toluoolis (ja analoogse ehitusega ühendeis) käitub põhiliselt nagu puhtalifaatsete ühendite alküülgrupp.

Toluooli külgahela edasine kloreerimine annab bensaalkloriidi $C_6H_5CHCl_2$ ja edasi bensotrikloriidi $C_6H_5CCl_3$.

Bensüülkloriidi seebistamisel leelistega saadakse bensüülalkohol, bensaalkloriidist bensaldehüüd ja bensotrikloriidist bensoehape. Halogeeni aatom mis asub tuumas, on tuumaga väga tugevalt seotud, seepärast ei anna aromaatsed halogeenderivaadid neid reaktsioone, mis on iseloomulikud alküülhalogeniididele. Ainult väga tugevate taandajate (naatriumalkohol) või katalüsaatorite juuresolekul saab halogeeni asendada vesinikuga. Halogeeni saab näit. kloorbensoolis asendada hüdroksüülgrupiga, kuid see toimub tunduvalt raskemais tingimusis (kõrge rõhk ja temperatuur) kui alifaatseil halogeenderivaatidel. Kui võrrelda broombensooli alifaatse rea halogeenühenditega, kus süsiniku juures, mille küljes on halogeen, asub kaksikside, siis näeme, et ka niisugust tüüpi alifaatne halogeenühend on väga vastupidav ning põhilist erinevust nende püsivustes, s.t. halogeeni liikuvuses, ei esine :

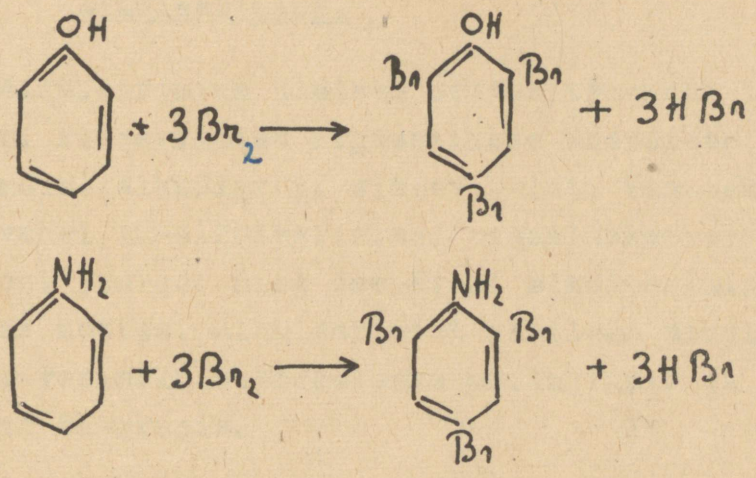
 broombensool

$H - \underset{\underset{Br}{|}}{C} = CH_2$ vinüülbromiid

Aromaatselt seotud halogeeni reaktsioonivõime tõuseb nitrogrupi toimel, mis asub o- või p-asendis, kloorbensoehappes kloor on samuti võrdlemisi nõrgalt seotud.

Hüdroksüülrühma või amiinrühma esinemine suurendab

aromaatse tuuma vesinike liikuvust ning tekivad näit. broomi toimel tribroomderivaadid :



A L K Ü L E E R I M I N E

Alküleerimine.

Alküleerimine üldises mõttes tähendab igasugust alküülgrupi sisseviimist orgaanilisse ühendisse vesinikuaatomi asemele. Alküülgrupi sisseviimist, kus tekib side süsinike vahel (C-alküleerimine) vaadeldakse eraldi kondensatsiooni juures, ning seepärast alküleerimist kasutame kitsamas mõttes. Alküleerimist vaatleme ainult kui reaktsiooni vesiniku asendamiseks amiingrupis ja oksügrupis, harva SH-grupis.

Amiingrupi alküleerimine.

Amiingrupi alküleerimist võime väljendada üldiselt võrranditega :

$$ArNH_2 + AlkX \longrightarrow ArNHAlk + HX$$

$$ArNHAlk + AlkX \longrightarrow ArN(Alk)_2 + HX$$

X - ühevalentne radikaal, mis on seotud alküüliga (Cl, Br, OH jne.)
Ar - arüül ; Alk - alküülgrupp.

Reaktsioonist on näha, et reaktsiooni võib teostada kahes staadiumis. Esimesel juhul tekib alifaatne-aromaatne amiin ArNHAlk, teisel juhul tertsiaarne amiin $ArN(Alk)_2$. Reaktsioon toimub harilikult üle nende kahe staadiumi, kusjuures reaktsiooniproduktide hulgas võib leida tertsiaarse ja sekundaarse amiini kõrval ka primaarset.

Amiinide alküleerimine on huvitav sellepärast, et alküül- ja dialküülamiingruppide toime aromaatsele tuumale pole mitte väiksem kui oli amiingrupi toime vaid mõnedel juhtudel isegi suurem. Seda võib näha tertsiaarsete amiinide p-vesinikaatomi liikuvusest mitmesugustel kondensatsiooni ja asendusreaktsioonidel, ning kergusest, millega niisugused amiinid astuvad asokupeldusreaktsiooni.

Praktikas tuleb kõige enam tegemist järgmiste alküülidega : metüül - CH_3, etüül - C_2H_5 ja bensüül $C_6H_5CH_2$, harvemini karboksümetüül - CH_2COOH, oksüetüül - CH_2-CH_2OH, sulfoetüül - $CH_2CH_2SO_3H$ jt.

Alküleerimine alkoholi toimel happe juuresolekul.

Alküleeriva vahendina leiavad kasutamist kõigepealt alküülile vastava alkoholi ja mineraalhappe segu. Kuumutades, näit. aniliini soolhappe soola (või H_2SO_4 või HBr - soola) metüülalkoholiga küllaldaselt kõrgel temperatuuril (200-210°; HBr korral 50° madalamal) rõhu all, viiakse primaarne amiin üle sekundaarseks ja tertsiaarseks amiiniks, kusjuures kvantitatiivsed suhted segu komponentide vahel olenevad kasutatud alkoholi suhtelisest liiast.

Praktiliselt kasutatav alkoholi hulk on harilikult 0,1-0,2 ekvivalenti - arvates amiini suhtes. Alkoholi hulk võib olla kõrgem teoreetiliselt, iseäranis tertsiaarsete - alifaatsete - aromaatsete amiinide saamisel. Reaktsiooni temperatuur on harilikult 200°, rõhk ligik. 30 atm.

Mineraalhappe loomus avaldab väga olulist mõju alküleerimisreaktsiooni kiirusele ning seega ka resultaatidele. Etüülalkohol ja aniliinhüdrokloriid annavad dietüülaniliini ja monoetüülaniliini. Kasutades aniliinhüdrobromiidi tekib peamiselt dietüülaniliin.

Metüleerimist metüülalkoholi juuresolekul teostatakse peamiselt väävelhappe abil. Etüülalkoholi korral ei soovitata väävelhapet - sest tekkiv etüleen suurendab rõhku üleliigselt. Kuid aromaatse amiini liia korral niisugune kõrvalreaktsioon ilmselt ei toimu, sest kirjanduses leidub eeskirju väävelhappe kasutamiseks etüülalkoholi korral.

Huvitav meetod amiinide alküleerimiseks seisneb alkoholi ja fosfortrikloriidi (PCl_3) kasutamises. Küllaldaselt kõrgel temperatuuril reaktsiooni suure kiiruse tõttu saab seda meetodit rakendada tööstuses pideva meetodina.

Alküleerimine alküülhalogeniidi abil.

Amiingrupi alküleerimist võib teostada toimides amiinile alküülhalogeniidiga

$$ArNH_2 + HalR \longrightarrow ArNHR + HHal$$

$$ArNHR + HalR \longrightarrow ArN(R)_2 + HHal$$

Alküleerimine alkoholi ja mineraalhappe toimel on eelistatud siis, kui alkoholid on kergemini kättesaadavad ja odavamad kui vastavad halogeniidid. Alküülhalogeniidide kasutamine on soovitavam aga siis, kui nad on kergemini kättesaadavad kui vastavad alkoholid. Alküülhalogeniidide kasutamine kõrgemolekulaarsete alküülide sisseviimiseks on tingitud sellest, et alkoholide alküleeriv toime väheneb molekulkaalu kasvades.

Vastava halogeniidi toimel viiakse sisse amiingruppi bensüül-radikal, karboksümetüül-radikaal - CH_2COOH ja enamik kõrgemolekulaarseid alküüle :

$$C_6H_5NH_2 + ClAlk \longrightarrow C_6H_5NHAlk + HCl$$

Reaktsioonisegus kahanevat hapet siduvad ained osutuvad kasulikeks ning kiirendavad reaktsiooni ning suunavad ta ainult ühes suunas. Sageli lisatakse näit. NaOH, Na_2CO_3, $CaCO_3$, $Ca(OH)_2$ raskete metallide hüdroksüüde jt. Reaktsiooni temperatuur ei ületa harilikult 100°, seepärast võib töötada püstjahutiga, kui halogeenalküülid ($C_6H_5CH_2Cl$, $ClCH_2COOH$) keevad kõrgemal kui 100°C. Madalaltkeevate halogeenalküülidega töötatakse autoklaavides.

Alküleerimine väävelhappe alküülestrite ja sulfohapete estrite abil.

Väävelhappe alküülestreid ($(CH_3)_2.SO_4$) alküülväävelhappesooli CH_3OSO_3Na ja aromaatsete sulfohapete alküülestreid kasutatakse amiingrupi alküleerimiseks praktikas harvemini kui alküülhalogeniide või alkohole. Sulfohapete estreist omavad kõige suuremat tähtsust p-tolueolsulfohappe estrid ($p\text{-}CH_3.C_6H_4SO_2OCH$), kuna lähte-

materjal - p-toluoolsulfohape on sahariinitööstuse kõrvalproduktiks.

Alküleerimisreaktsioonid oma skeemilt on kõigil juhtudel samased estrite seebistamisele :

1. $ArNH_2 + CH_3OSO_2OCH_3 \longrightarrow ArNHCH_3 + CH_3OSO_2OH$

2. $ArNH_2 + CH_3OSO_3Na \longrightarrow ArNHCH_3 + NaHSO_4$

3. $ArNH_2 + AlkOSO_2Ar^1 \longrightarrow ArNHAlk + Ar^1SO_3H$

4. $ArNH_2 + 2AlkOSO_2Ar^1 \longrightarrow ArN(Alk)_2 + 2Ar^1SO_3H$

Neist alküleerivaist vahendeist reageerivad kõige halvemini alküülväävelhappe soolad $AlkOSO_3Na$. Kuumutades primaarset amiini dimetüülsulfaadiga võib soovi järgi suunata reaktsiooni peamiselt mono- või dialküülsulfaatide tekkimise suunas. Alküleerimisproduktide saagised aniliini homoloogide korral on suuremad kui aniliinil endal. Tertsiaarsed alused veevabas keskkonnas (näit. ètri või bensooli lahuses) sama alküleeriva vahendi mõjul muutuvad kvaternaarsete ammooniumaluste sooladeks võrrandi järgi:

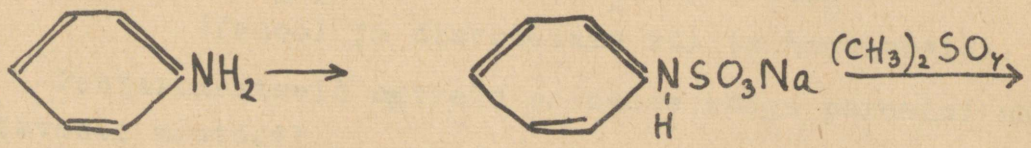
$$ArN(CH_3)_2 + (CH_3)_2SO_4 \longrightarrow ArN(CH_3)_3 \cdot SO_4CH_3$$

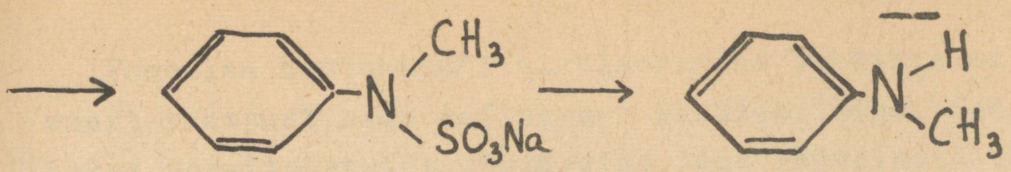
R a d i o n o v i järgi on kerge saada alküleeritud amiine aromaatsete sulfohapete estrite toimel. Eriti häid tagajärgi saadakse metüülestritega :

$$RNH_2 + 2p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2OCH_3 + 2NaOH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow RN(CH_3)_2 + 2p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2ONa + 2H_2O$$

Primaarsete amiinide alküleerimise meetod sekundaarseiks vahepealse arüülsulfamiinhappe tekkimisega on rakendatav lihtsamatele amiinidele. Näit. saab aniliini muuta monometüülaniliiniks dimetüülsulfaadi toimel - mõjudes sellega fenüülsulfamiinhappele :





"Kaitstes" amiingruppi sulfogrupiga võib saada ainult monoalküülderivaate. Nagu fenoolide alküleerimisel asub siin madalal temperatuuril reaktsiooni ainult üks dimetüülsulfaadi metüülgrupp.

Eetersideme tekkimine

Lahtise ahelaga eetrid.

Eetreid võib saada järgmiste reaktsioonide teel :

1. Alifaatsete alkoholide vahelisel reaktsioonil.
2. Fenoolide ja alifaatsete alkoholide vahelisel reaktsioonil.
3. Fenoolide vahelisel reaktsioonil.

Ainult esimesel juhul õnnestub eetreid saada alkoholidest vee eraldamise teel hapete juuresolekul, skeemi kohaselt :

$$2ROH \longrightarrow R - O - R + H_2O$$

Teisel juhul on kasutatavad järgmised tüüpreaktsioonid.

1. $R' - ONa + XR'' \longrightarrow NaX + R' - O - R''$
   (fenolaat ja alküülhalogeniid)
2. $R' - OH + SO_4R_2'' \xrightarrow{OH'} R' - O - R'' + SO_4HR''$
   (fenool ja dialküülsulfaat leelise juur esolekul)
3. $R - OH + CH_2N_2 \longrightarrow N_2 + R - OCH_3$
   (fenool ja diasometaan või ta homoloogid).

Puhtaromaatseid eetreid saadakse kõige paremini nähtavasti meetodil :

$$ArX + NaOAr' \xrightarrow[t^o]{Cu} Ar - O - Ar' + NaX$$

Fenoolse hüdroksüüdi alküleerimine tehnikas ei oma nii suurt tähtsust nagu amiingrupi alküleerimine. Seda kasutatakse värvitööstuses eesmärgiga teha värvaineid vähem tundlikeks leeliskomponentide toimel. Oksüühendite alküleerimine toimub skeemi kohaselt :

$$ArOH + AlkX \xrightarrow[-HX]{} ArOAlk$$

Bensoolreas alkoholiga hapus keskkonnas saab alküleerida resortsiini ja eriti kergesti floroglütsiini. Praktiliselt kasutatakse seda meetodit naftaliini ja antratseeni reas.

Originaalseks alküleerimise meetodiks on reaktsioon, kus toimitakse fenolaadile alkoholi juuresolekul rõhu all CO-ga temperatuuril üle 200°C.

1. $CH_3OH + CO \longrightarrow HCOOCH_3$

2. $CH_3OOCH + C_6H_5ONa \longrightarrow C_6H_5OCH_3 + HCOONa$

Meetod on kasutatav fenooli ja ta homoloogide alküleerimiseks ning amiinfenoolide O-alküleerimiseks.

Šorõgini ja Makarov-Zemljanski meetodi järgi viiakse alküleerimine alifaatses reas läbi p-toluoolsulfokloriidiga. Reaktsioon toimub järgmiselt :

1. $R\text{-}OH + ClSO_2\text{-}C_6H_4\text{-}CH_3 \longrightarrow$

$\longrightarrow HCl + R\text{-}O\text{-}SO_2\text{-}C_6H_4\text{-}CH_3$

2. $R\text{-}O\text{-}SO_2\text{-}C_6H_4\text{-}CH_3 + R\text{-}OH \longrightarrow$

$\longrightarrow R\text{-}O\text{-}R + HSO_3\text{-}C_6H_4\text{-}CH_3$

3. $R\text{-}OH + HSO_3\text{-}C_6H_4\text{-}CH_3 \rightleftharpoons$

$\rightleftharpoons R\text{-}O\text{-}SO_2\text{-}C_6H_4\text{-}CH_3 + H_2O$

Eetrite struktuuri tõestab reaktsioon (Williamson)

$$RONa + XR' \longrightarrow RO - R' + NaX$$

Sel teel saame nii sümmeetrilisi kui ka ebasümmeetrilisi eetreid. Väga kergelt toimub reaktsioon ja järgmiselt :

$$Ag_2O + 2JC_nH_{2n+1} \longrightarrow 2AgJ + (C_nH_{2n+1})_2O$$

Tehnikas saadakse alifaatseid eetreid peamiselt alkoholidest väävelhappe toimel. Siin esimeseks etapiks on alküülväävelhappe ja vee tekkimine. Seejärele alküülväävelhape reageerib soojendamisel teise molekuli alkoholiga, kusjuures tekib eeter ja teostub väävelhape :

1. $C_2H_5OH + HOSO_3OH = C_2H_5O - SO_2OH + H_2O$

2. $C_2H_5OSO_2OH + C_2H_5OH = C_2H_5OC_2H_5 + H_2SO_4$

Nagu näha reaktsioonist, regenereerub siin teoreetiliselt kogu võetud väävelhape, kuid praktiliselt pole võimalik teostada eterifikatsiooni ükskõik kui vähese hulga väävelhappega, sest paralleelselt ülaltoodud reaktsioonidega toimuvad teised, millised võivad täielikult peatada eterifitseerimisreaktsiooni. Reaktsiooni vältel koguneb vett, milline lõhub etüülväävelhappe, s.t. takistab üha enam etüülväävelhappe tekkimist ja reaktsioon peatub. Osa väävelhapet taandub väävlishappeks, samuti tekib sageli etaansulfohape.

Et eetri tekkimine ei toimu tingimatult üle alküülväävelhappe tõestab fakt, et eterifitseerimisreaktsiooni saab läbi viia teiste tugevate hapete toimel (näit. HCl) või isegi hapude soolade toimel.

Eetri tekkimine kujutab endast tasakaalureaktsiooni

$$2C_2H_5OH \rightleftharpoons (C_2H_5)_2O + H_2O$$

mida katalüütiliselt kiirendavad H' ioonid. Seega kuulub see reaktsioon samasse reaktsioonitüüpi nagu atsetaalide ja estrite tekkimine ja hüdrolüüs.

Kõige kergemini annavad eetreid tertsiaarsed alkoholid, kõige raskemini primaarsed. Aromaatsete gruppide sissetoomine molekuli kergendab eterifikatsioonireaktsiooni. Trifenüülkarbinool moodustab eetreid juba väljakristalliseerimise protsessis väheste happe jälgede olemasolul.

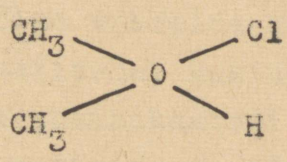
Suurt teoreetilist tähtsust evivad eetrite liitumisproduktid halogeenvesinikhapetega ja teiste hapetega, samuti metallide halogeenühenditega :

$(CH_3)_2O$ - HCl ; $(CH_3)_2O$ - HBr

Eetrid pole ainsaiks hapnikusisaldavaiks ühendeiks, millised on võimelised moodustama sarnaseid molekulaarseid ühendeid. Alkoholid, aldehüüdid, ketoonid ja happed võivad samuti anda ühinemisprodukte metallide sooladega ja hapetega.

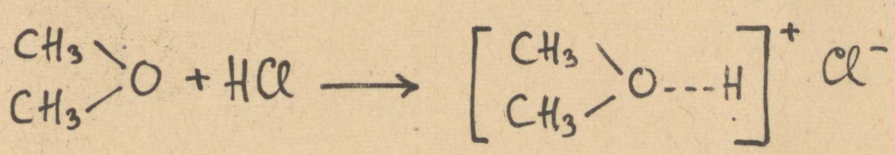
CH_3OH - HBr ; C_2H_5OH - HNO_3 ; $(CH_3)_2O$ - CO - HNO_3

Niisuguseid ühendeid tuleb vaadelda kui formaalselt n e l j a v a l e n t s e h a p n i k u ühendeid, mida võiks kujutada :



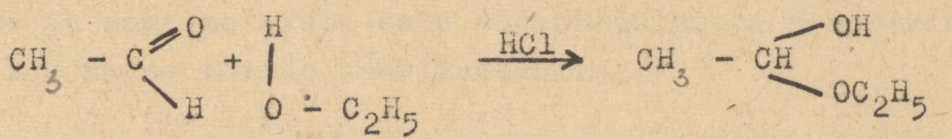
Kuna need ühendid evivad soola omadusi, kusjuures soola moodustamine toimub hapniku aatomi juures, siis nimetatakse neid oksooniumsooladeks (analoogselt ammooniumsooladeks).

Õigem on vaadelda neid koordinatsiooniteooria seisukehalt kompleksühendeina. Eetri, alkoholi, ketooni, aldehüüdi jt. hapnik evib vastavalt sellele "küllastamatu" iseloomu ja on võimeline ühinema happega või metallsooladega ning tekivad vastavad oksooniumsoolad, mis koosnevad seega kompleksest oksooniumioonist (analoogselt ammooniumioonile) ja happe negatiivsest ioonist :

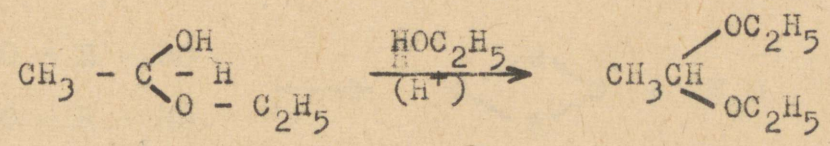


Atsetaalid.

Kuiva kloorvesinikhappe juuresolekul tüüpilised aldehüüdid ühinevad kergesti molekuli alkoholiga, andes võrdlemisi püsiva produkti - nn. p o o l a t s e t a a l i, milline kondenseerub kergesti edasi teise molekuli alkoholiga, andes püsiva ühendi a t s e t a a l i, näit. :



poolatsetaal



atsetaal



tsükliline atsetaal

Atsetaale võime vaadelda kui hüpoteetilise kaheaatomilise alkoholi derivaatidena, kusjuures need kaks hüdroksüüli asuvad ühe ja sama süsinikaatomi juures. Reaktsioonikiiruste kvantitatiivne uurimine on näidanud, et alkoholsete komponentide reaktsioonivoime on vähenev järgmises reas :
primaarne > sekundaarne > tertsiaarne.
ligikaudu e. suhtes 80 : 45 : 20.

Ketoonid reageerivad selles suhtes äärmiselt raskelt, ja harilikult neist atsetaale vahenditult saada pole võimalik, ning saadakse neid vahetusreaktsioonil ketoonist ja orto-sipelgahappeetüülestrist :

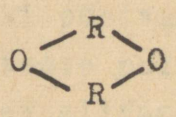


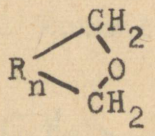
Tsüklilised eetrid.

Mitmeaatomilised alkoholid, samuti ,nagu üheaatomilised on võimelised andma vastavaid eetreid. Antud juhul on võimalik kaks moodust :

1) kahe erineva molekuli hüdroksüüli reageerimisel saadav eeter ;
2) ühe ja sama molekuli kahe hüdroksüülgrupi reageerimine -- kusjuures toimub tsükliseerumine.

1. $HO - R - HO + HO - R - HO \rightarrow HO - R - O - R - HO + H_2O$

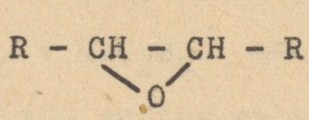
2. $\begin{matrix} HO - R - HO \\ HO - R - HO \end{matrix} \longrightarrow$  $+ 2H_2O$

3. $HO - CH_2 - (R)_n - CH_2 - OH \longrightarrow$  $+ H_2O$

Esimesel juhul võib toimuda veel ahela pikenemine ning sel korral saame nn. p oliieetreid üldvalemiga :

$$HO - \left[(CH_2)_n - O - (CH_2)_n\right]_m - OH$$

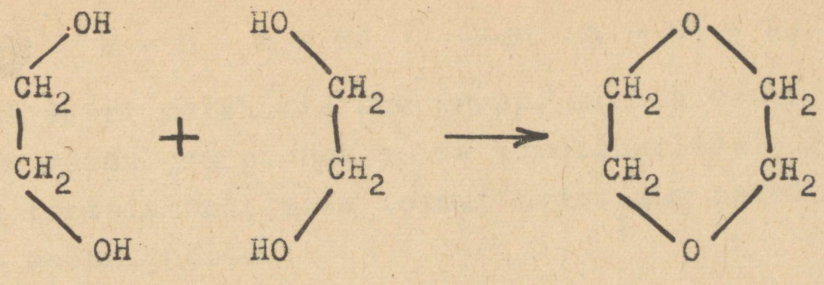
Niisugust tüüpi eetrid võivad samuti tsükliseeruda. Tsüklililiste eetrite tekkimisel omab otsustavat tähtsust molekulis kahe hüdroksüüli vahel olev metüleenrühmade arv. Kolmeliikmelisi tsüklilisi eetreid nimetatakse oksiidideks :



(R = radikaal või H)

Olenevalt sellest, kuivõrd suure pinge all jääb tekkiv tsükkel (vt. pingeteooria!), on tsükkel kas suuremal või vähemal määral püsiv rsp. reaktsioonivõimelisem.

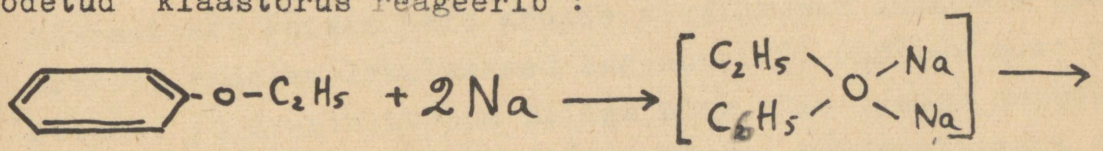
Kõige pingevabamad on eetrid, mida saadakse δ - ja γ-glükoolidest. α-Glükoolidest saadud eetrite oksiidid evivad suurima pinge. Kahe molekuli glükooli eterifitseerimisel tekivad dioksaani tüüpi s i s e - d i e e t r i d, millede prototüübiks on dioksaan :



Eetrite omadusi ; eetrite hüdrolüüs.

Võrreldes alkoholidega on eetrid suhteliselt püsivad ühendid ning lähenevad küllastamatuile süsivesinikele. Alifaatsed eetrid on küllaltki püsivad metalse naatriumi suhtes. Sama maksab ka alifaatsete polüeetrite kohta.

P. S o r õ g i n näitas, et alifaatsed-aromaatsed eetrid reageerivad naatriumiga. Näit. fenetool kuumutamisel kinnijoodetud klaastorus reageerib :



$$\longrightarrow \quad \begin{matrix} C_2H_5Na & + & C_6H_5ONa \\ C_6H_5Na & + & C_2H_5ONa \end{matrix}$$

Samuti reageerivad eetrid, nii alifaatsed kui aromaatsed Na-orgaaniliste ühenditega Sorõgini järgi :

$$C_2H_5\text{-}O - C_2H_5 + NaC_2H_5 \longrightarrow C_2H_5ONa + C_2H_4 + C_2H_6$$

Tugevate leeliste suhtes on kõik eetrid püsivad. Tugevatele hapetele on eetrid madalal temperatuuril püsivad , andes vastavaid liitumisprodukte. Atsetaalid hüdrolüüsuvad vee toimel mineraalhapete juuresolekul.

Üldiselt eeterside kahe süsivesinikradikaali vahel katkeb väga kergesti halogeenvesinikhapete toimel, iseäranis joodvesinikhappe mõjul.

Toimides ühe ekvivalendi HJ-ga toimub alifaatse eetri hüdrolüüs ning saame alküülhalogeniidi ja alkoholi

$$R - O - R + HJ \longrightarrow R - OH + RJ$$

Kui eetri molekulis üks grupp, mis on seotud hapnikuga, on metüülgrupp, aga teine homoloogiliselt kõrgem, kuid mitte tertsiaarne, siis toimub hüdrolüüs peamiselt nii, et tekib metüüljodiid :

$$CH_3OCH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{HJ} CH_3J + HOCH_2CH_2CH_3$$

Joodvesinikhappe liig annab kaks molekuli alküülhalogeniidi :

$$R - O - R' + 2HJ \longrightarrow RJ + R'J + H_2O$$

Samasugusel viisil toimib kõrgemal temperatuuril broomvesinikhape.

Metoksüülgruppide lagunemisel joodvesinikhappe toimel põhineb Zeiseli meetod metoksüülgruppide kvantitatiivseks määramiseks kõigis neid gruppe sisaldavais ühendeis (välja arvatud madalamolekulaarsed segaeetrid). Uuritav aine keedetakse joodvesinikhappe liiaga ning väga lenduv metüüljodiid (keemist. 42,3°) destilleeritakse hõbedanitraadi lahusesse. Eralduv AgJ kaalutakse.

Eetri molekul on õhuhapniku toimel väga püsiv, alles pikemaajalisel seismisel tekivad peroksüüdsed ühendid. Alkoksüülgrupp on inertne ka Grignard'i reaktiivi suhtes. Seepärast metüleeritakse sageli hüdroksüülgrupid kaitstes neid sel teel sünteesis edasiste muutuste eest.

Seda, et eetrid on siiski reaktsioonivõimelisemad kui parafiinsed süsivesinikud, tõestab nende kloreeritavus harilikul temperatuuril valguse puudumisel. Saadakse α-β-diklooretüül-eeter

$$CH_3CH_2OCHClCH_2Cl$$

H ü d r o l ü ü s

Halogeenderivaatide hüdrolüüs toimub vesilahuses hüdroksüüdi toimel vastavalt reaktsioonile :

$$(Xal)_2 = R \xrightarrow[H_2O]{KOH} R\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + 2KXal$$

kuna alkoholses lahuses alküülhalogeniidist tekib küllastamatu ühend :

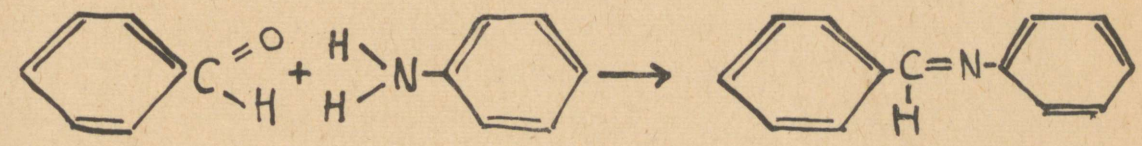
$$Xal - CH_2 - CH_2 - Xal \xrightarrow[alkoh.]{KOH} CH_2 = CHBr$$

H a p p e a m i i d e keetmisel mineraalhapetega toimub h ü d r o l ü ü s ning tekivad karboonhapped; analoogselt, kuid aeglasemalt toimivad leelised :

$$R - C\begin{matrix}O\\NH_2\end{matrix} + H_2O \longrightarrow R - C\begin{matrix}O\\OH\end{matrix} + NH_3$$

A n i l i i d i d h ü d r o l ü ü s u v a d analoogiliselt amiididega vastavaks karboonhappeks ja aniliiniks.

A s o m e t i i n ü h e n d i d, mis tekivad bensaldehüüdi ja näit. aniliini vahelisel reaktsioonil :

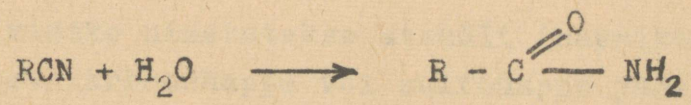


Asometiinid üldvalemiga Ar - CH = N - R hüdrolüüsuvad lahjendatud hapetega keetmisel lähteproduktideks, s.o. aldehüüdiks ja prim. amiiniks.

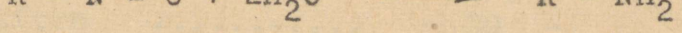
N i t r i i l i d h ü d r o l ü ü s u v a d hapete ja leeliste toimel kergesti karboonhapeteks :

$$R - CN + 2H_2O \longrightarrow R - COONH_4$$

Valides vastavalt tingimusi saab reaktsiooni teostada nii, et ühineks ainult üks molekul vett ning tekib vaheprodukt - happeamiid.



Isonitriilid hüdrolüüsuvad hapete vesilahuste toimel amiiniks ja sipelgahappeks :



Sulfohapete hüdrolüüsil kuuma veeauruga või HCl-ga regenereerub väävelhape ja lähtesüsivesinik :



ATSÜLEERIMINE

Atsüleerimiseks nimetatakse atsüüli (hapnikku sisaldava mineraalhappe, karboonhappe või sulfohappe jääk, mis saadakse hüdroksüülgrupi eemaldamisel) sisseviimist-NH_2 või -OH gruppi vesiniku asemele. Atsüülideks võivad näiteks olla happejäägid :

sulfonüül	.....	- SO_2OH
sulfoon	.....	- SO_2 -
karboksüül	.....	- COOH
karbonüül	.....	- CO -
atsetüül	.....	- $COCH_3$
bensoüül	.....	- COC_6H_5

Atsüleerimismeetodit kasutatakse kahel juhul. Ühel juhul atsüül, mis viiakse sisse NH_2 gruppi või OH gruppi, säilib ühendeis kõigi muudatuste korral kuni lõpp-produktini.

Teisel juhul esineb atsüleerimine - NH_2 või - OH gruppide ajutises blokeerimises, millised hiljem jällegi taastatakse.

Grupid - NH_2 ja - OH kuuluvad aktiivseimate asendajate hulka ja mõjuvad tugevalt nendega ühenduses olevale aromaatsele tuumale. Atsüleerimine vähendab tunduval määral nende gruppide aktiivsust ning sellesamaga suurendab aromaatse tuuma püsivust (näit. oksüdatsiooni vastu). Atsüleerimine "kaitseb" neid gruppe. Seepärast neil juhtudel, kui asendamisreaktsioonil või olemasolevate asendajate muutmisel on alust oodata, et -NH_2 ja - OH grupid võivad soodustada ebasoovitavaid lisareaktsioone, kaitstakse neid gruppe atsüleerimisega või mõne muu meetodiga. Näit. lämmastikhappe toimel võib tuumas olev vaba amiingrupp oksüdeeruda ning seejuures tekkiv lämmastikushape diasoteerib amiini. Blokeerimist teostatakse neil gruppidel ka oksüdeerimis- ja halogeenimisreaktsioonidel.

Atsüleerimise vahendid.

Atsüleerivate vahenditena kasutatakse mõningaid happeid, hapete anhüdriide, klooranhüdriide ning ka teisi hapete derivaate, nagu näit. amiidid ja estrid. Ühe või teise atsüleeriva vahendi valik oleneb tunduval määral atsüleeritava ühendi suhtelisest reaktsioonivõimest. Amiinühendid atsüleeruvad suhteliselt kergemini kui oksüühendid. Oksüühendite atsüleerimiseks kasutatakse sageli happeid, fenoolide korral pole nad aga rakendatavad, seal kasutatakse reaktsioonivõimelisemaid anhüdriide ja eriti klooranhüdriide.

Amiingrupi atsüleerimiseks kasutatakse sipelgahapet, äädikhapet, harvem bensoehapet ja oblikahapet. Hapete anhüdriididest tarvitatakse praktikas nii - NH_2 kui - OH grupi atsüleerimiseks äädikhappe anhüdriidi, harvem bensoehappe anhüdriidi. -NH_2 grupi atsüleerimiseks kasutatakse väävelsüsinikku (tiosõehappe tioanhüdriid) ja ftaalhappe anhüdriidi. Klooranhüdriidid on kõige laialdasem klass atsüleerivaist vahendeist. Neid saadakse järgmiselt :

$$RCOOH + PCl_5 \longrightarrow RCOCl + POCl_3 + HCl$$

$$3RCOOH + 2PCl_3 \longrightarrow 3RCOCl + 3HCl + P_2O_3$$

kõige enam kasutatakse atsetüülkloriidi CH_3COCl (peamiselt -OH grupi jaoks) ja bensoüülkloriidi ja ta derivaate, kloorsulfoonhapet $ClSO_3H$, fosgeeni $COCl_2$.

Viimasel ajal tarvitatakse atsüülgrupi sisseviimiseks keteeni $CH_2 = C = O$. Amiididest kasutatakse mõnedel juhtudel formamiidi $HCONH_2$

$$CH_2 = C = O + HO - R \longrightarrow CH_3 - C(=O) - O - R$$

Amiinide atsüleerimine.

Atsüleerimisreaktsiooni võib skemaatiliselt väljendada võrrandiga

$$ArNH_2 + XAc \xrightarrow{-HX} ArNHAc ,$$

kus Ac - atsüül ; X - OH, Cl, OAc.

Amiini atsüleerimisreaktsiooni kiirus oleneb suurel määral atsüleeriva vahendi aktiivsusest. Atsüleerimisreaktsiooni kiiruse küsimusi on uurinud A.J. Titov.

Amiinide atsüleerimine karboonhapetega on pöörduv reaktsioon :

$$ArNH_2 + R - C(=O)-OH \rightleftharpoons ArNH - C(=O) - R + H_2O$$

Seda fakti konstateeris 1882.a juba N.A. Menšutkin, süntees atsetaniliidi aniliinist ja äädikhappest. Seega, et viia amiin täielikult üle atsüülderivaadiks, on otstarbekohane kasutada happe liiga ja destilleerida ära reaktsioonil tekkiv vesi. Atsüleerides klooranhüdriididega on reaktsioon praktiliselt pöördumatu, ning seepärast võib kasutada atsüleerivat reaktiivi peaaegu teoreetilises hulgas.

Oksügrupi atsüleerimine.

Peaaegu kõiki atsüleerivaid vahendeid, mida kasutatakse amiinide atsüleerimiseks, tarvitatakse ka oksügrupi atsüleerimisel. Sel korral saadakse fenoolide või teiste oksühendite estrid. Atsüleerimisprotsessi võib kujutada skemaatiliselt järgmiselt :

$$ArOH + XAc \xrightarrow{-HX} ArOAc$$

Olenevalt atsüleerimiseks valitud vahendist on reaktsioonil eralduv aine HX kas H_2O, HCl jne. Reaktsiooni edukaks kulgemiseks on väga tähtis lisada reaktsioonisegule reaktiive, mis soodustavad tekkiva HX eemaldumist. Neil juhtudel, kui atsüüli ülekandjaks on orgaanilised hap-

ped (HX = H_2O), võib reaktsiooni aktiveerimiseks viia reaktsioonisegusse anorgaaniliste hapete klooranhüdriide (PCl_3, $POCl_3$, $SOCl_2$), mõningal korral aitab ka vähene hulk $AlCl_3$.

Kui kasutatakse atsüleerijatena klooranhüdriide (ja sulfokloriide), lisatakse reaktsiooni kiirendamiseks mineraalhapet neutraliseerivat komponenti. Selleks võib olla NaOH lahus, iseäranis neil juhtudel, kui oksüühendid on lahustumatud orgaanilistes solventides (sulfohapped, fenoolid, naftoolid jne.). NaOH-d võetakse ekvivalentselt fenooli hulgale. Orgaaniliste lahustite korral on mugav kasutada kuiva potast või soodat. Fenool bensoolses lahuses potase juuresolekul moodustab bensoüülkloriidiga fenoolestri.

$$C_6H_5 - OH + ClCOC_6H_5 \longrightarrow C_6H_5OOCC_6H_5 + HCl$$

Atsüleerimisel vesilahustes leelise juuresolekul mitmesuguste klooranhüdriididega on saagised laiades piirides kõikuvad. Kõige paremaid saagiseid annab bensoüülkloriid, vähemaid bensoolsulfokloriid, ja veel vähemaid atsetüülkloriid.

Temperatuuri alandamine soodustab saagise suurenemist. Fenoolne hüdroksüül on vähem aktiivne kui alkohoolne. Saagis suureneb, kui kasutada KOH asemel NaOH-d. Fenoole atsetüleeritakse äädikhappe anhüdriidiga leelises keskkonnas ja reaktsiooni segu jahutatakse jääga. Külma vee toimel äädikhappe anhüdriid hüdrolüüsub väga vähesel määral. Sel teel õnnestub fenoolidel ja bensooli polüoksüderivaatidel läbi viia täielikku atsüleerimist.

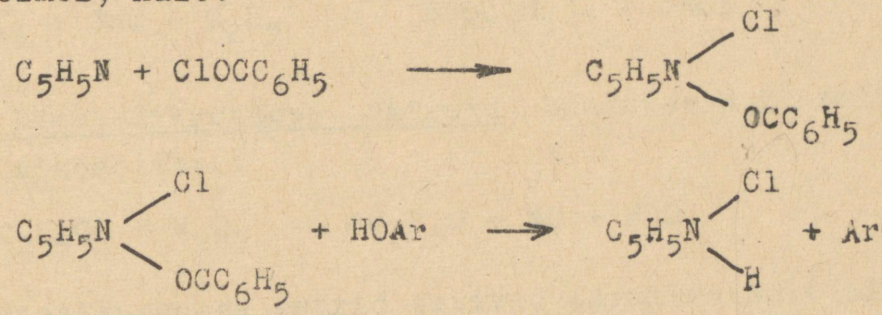
Mineraalhappe elementide kõrvaldamiseks on heaks vahendiks püridiin, milline on ühtlasi ka lahustajaks.

Fenool lahustatakse 5 - 10-kordses hulgas püridiinis ja pidevalt jahutamisel lisatakse klooranhüdriid. Seejuures sadeneb sageli soolhapu püridiin. 6-8 tunni möödudes valatakse reaktsioonimass lahjendatud külma väävelhappesse; atsüleerimisprodukt langeb välja õlina või tahke ainena.

Kasutades püridiini saame teostada polüoksüderivaatide osalist atsüleerimist. Sel meetodil võib atsüleerida fenoole mitte ainult neutraalses, vaid ka hapus keskkonnas,

näiteks bensoüleerida jää-äädika keskkonnas.

Püridiin ei toimi mitte ainult kui mineraalhapet neutraliseeriv vahend, vaid ka kui atsüüli ülekandja, moodustades reaktsioonivõimelisi vaheprodukte, mis lagunevad fenooli toimel, näit.



Fenoolid atsetüleeruvad ka keteeni toimel. Nõukogude Liidus on välja töötatud meetod aspiriini saamiseks, lähtudes keteenist ja salitsüülhappest :

$$CH_2 = C = O + R - OH \longrightarrow CH_3COOR$$

Oksüamiinide ühe reaktsioonivõimelise grupi atsüleerimist teostatakse sel teel, et kõrvaldatakse reaktsioonist üks aktiivne grupp. Amiinrühm viiakse bensaldehüüdi toimel üle asometiinühendiks ; seejuures saab vabalt teostada -OH grupi atsüleerimist (bensoüleerimist).

Amiingruppi saab atsüleerida hapete polüsulfiidide toimel, kuna nad ei reageeri -OH rühmaga.

$$(C_6H_5CO)_2S_2 + 2ArNH_2 \longrightarrow 2C_6H_5CONHAr + H_2S + S$$

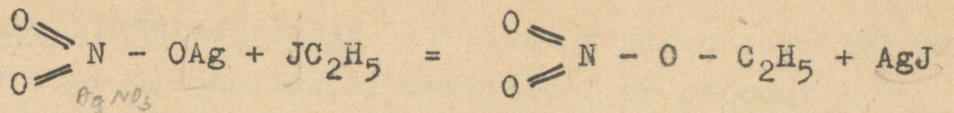
Mineraalhapete estrite saamine.

Mineraalhapete alküülestreid võib saada mitmesugustel meetoditel. Paljudel juhtudel kasutatakse esterifitseerimise klassikalist meetodit, s.t. toimides alkoholiga mineraalhappesse.

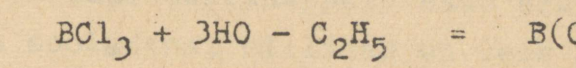
Näit. alküülväävelhappe saamine alkoholist ja väävelhappest :

$$C_2H_5OH + HO - SO_2OH \rightleftharpoons C_2H_5O - SO_2 - OH + H_2O$$

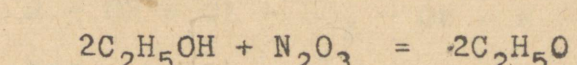
Heaks meetodiks on ka hapete mineraalsoolade ja alküülhalogeniidide vaheline reaktsioon; võib kasutada ka dialküülsulfaate :



Sageli saadakse alküülmineraalhapete estreid lähtudes vastava happe klooranhüdriidist ja alkoholist :

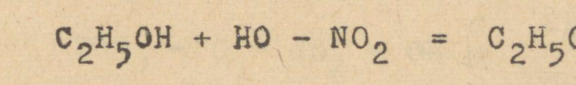


Lämmastikushappe estreid saadakse N_2O_3 toimel vastavast alkoholist :

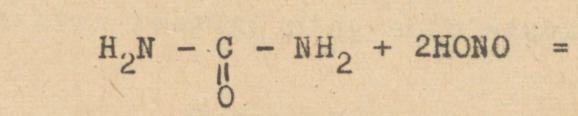


Lämmastikushappe estrid tekivad paralleelselt nitroühenditega, kui lasta reageerida $AgNO_2$ ja vastavat alküülhalogeniidi :
Alküülnitritid lagunevad väga kergesti lämmastikushappeks ja vastavaks alküülderivaadiks.

Lämmastikhappe estrid saab alkoholidest, toimides neile kontsentreeritud lämmastikhappega või absoluutse lämmastikhappega.



Kuna reaktsiooniga kaasuvate oksüdatsiooniprotsesside tagajärjel tekib alati vähesel hulgal HNO_2, siis lämmastikushappe estrite moodustumise vältimiseks lisatakse HNO_2 lõhkumiseks karbamiidi :



Väga suurt praktilist tähtsust omavad mitmealuseliste alkoholide lämmastikhappe estrid (nitroglütseriin, nitrotselluloos).

Väävelhappe estrid.

Väävelhape, olles kahealuseline hape, annab kaks rida estreid: monoalküül-sulfaate $R - O - SO_2OH$ ja dialküülsulfaate $R - SO_2 - R$.

Monoalküülsulfaadid tekivad kontsentreeritud väävelhappe toimel alkoholidele; reaktsioon on pöörduv :

$$R - OH + HO - SO_2 - OH \rightleftharpoons R - O - SO_2 - OH + H_2O$$

Alküülväävelhappeid saab eraldada väävelhappe jäägist Ba Cu sooladena, millised on vees kergesti lahustuvad.

Teistest meetodeist võib mainida :

1. Kloorsulfoonhappe toimet alkoholidele :

$$R - OH + Cl - SO_2 - OH = R - O - SO_2 - OH + HCl$$

2. Väävelhappe reageerimist olefiinidega :

$$CH_2 = CH_2 + HO - SO_2 - OH = CH_3 - CH_2 - O - SO_2 - OH$$

Dialküülsulfaatidest on tähtsamad dimetüülsulfaat ja dietüülsulfaat.

Dialküülsulfaate saab :

1. Toimides SO_3-ga vastavale alkoholile

$$2CH_3OH + 2SO_3 = (CH_3)_2SO_4 + H_2SO_4$$

2. Destilleerides vaakuumis metüülväävelhapet :

$$2CH_3 - O - SO_2 - OH = \begin{matrix}(CH_3) - O \\ (CH_3) - O\end{matrix}\!\!>SO_2 + H_2SO_4$$

Boorhappe estreid saame väga kergesti -, soojendades alkoholi boorhappeanhüdriidiga või BCl_3-ga. Madalamad trialküülboorestrid on kergesti lenduvad vedelikud, põlevad rohelise leegiga ning seebistuvad väga kergesti vee toimel.

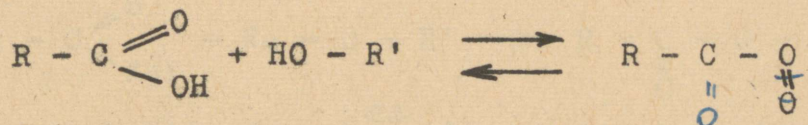
Orgaaniliste hapete derivaadid.

Orgaaniliste hapete soolad tekivad vastavate metallide ühendite toimel orgaanilistesse hapetesse. Soolad võivad olla olenevalt happe loomusest kas ühe või mitmealuselised; mitmealuseliste hapete puhul esineb segasooli (näit. viinhappe K - Na-sool j.t.).

Estrite saamismeetodid.

Preparatiivset tähtsust omavad järgmised tüüpreaktsioonid:

1. Iseseisev vee eraldumine alkoholi ja happe vahelisel reaktsioonil :



Kuna iga karboonhape katalüüsib enda esterifikatsiooni olenevalt tema kui happe tugevusest, siis estri tekkimine toimub juba harilikul alkoholi ja happe segu kuumutamisel. See meetod omab suurt preparatiivset tähtsust järgmistel juhtudel :

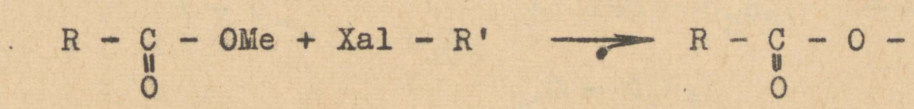
1) dikarboonhapete monoestrite saamisel,
2) polükarboonhapete mittetäielike estrite saamisel,
3) polühüdroksüülühendite, näit. glükoolide estrite saamisel.

On selge, et reaktsioon toimub seda täielikumalt, mida paremini õnnestub eemaldada tekkivat vett.

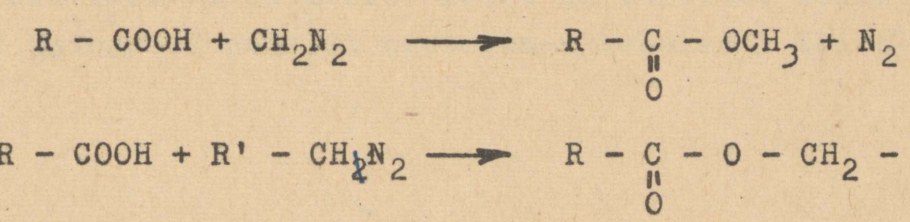
2. Vee eraldamine esterifitseerimisreaktsioonil tugeva happe kui katalüsaatori juuresolekul.

Katalüsaatorina tarvitatakse kõige enam konts. väävelhapet ja soolhapet.

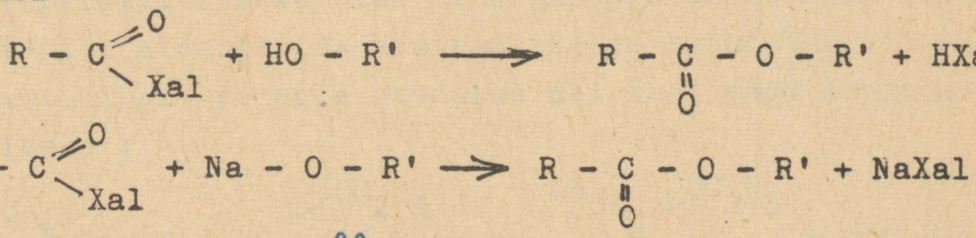
3. Anorgaaniliste soolade eraldumine karboonhapete soolade ja alküülhalogeniidide või alküülsulfaatide vahelisel reaktsioonil :



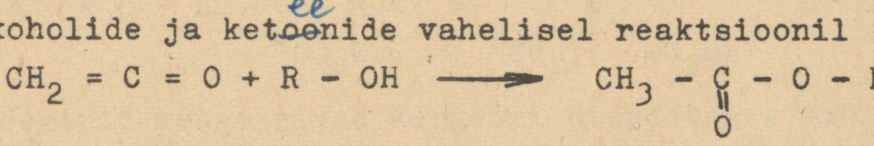
4. Lämmastiku eraldumine karboonhapete ja diasometaani või diasometaani kõrgemate homoloogide vahelisel reaktsioonil :



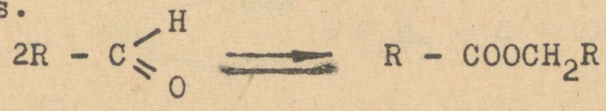
5. Halogeenvesiniku eraldumine alkoholide ja hapete halogeenanhüdriidide või hapete anhüdriidide vahelisel reaktsioonil, või anorgaanilise soola eraldumine karboonhapete halogeenanhüdriidide ja Na-alkoholaatide vahelisel reaktsioonil :



6. Alkoholide ja keteenide vahelisel reaktsioonil :



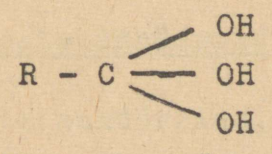
7. Omapäraseks meetodiks estrite saamisel on nn. T i š t š e n k o reaktsioon, mis seisneb aldehüüdidekdi-meriseerimises.



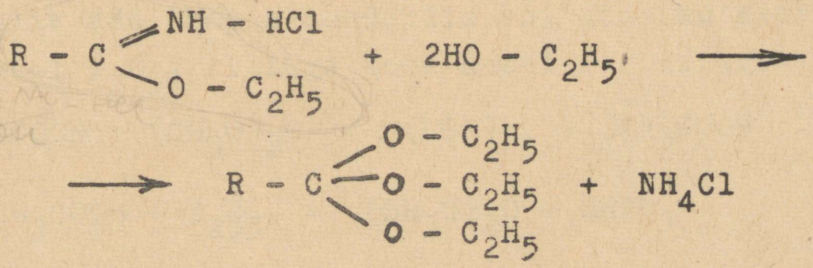
See meetod laboratoorses praktikas kasutamist ei leia.

Ortokarboonhapete estrid.

Vabas olekus mitteeksisteeriva ortokarboonhappe



estreid saab valmistada lähtudes soolhapu imidoestreist alkoholide toimel :



Nad tekivad ka kloroformist ja teistest kolmisasendatud halogeenühendeist naatrium-alkoholaadi toimel :

$$CHCl_3 + 3NaO-R \longrightarrow HC(O-R)_3 + 3NaCl$$

Preparatiivses keemias sipelgahappe ortoestrid leiavad kasutamist aldehüüdide atsetaalide ja ketoonide ketaalide valmistamisel. Ketaale saadakse sel teel väga kergesti (Claisen) :

$$(CH_3)_2C{=}O + HC(OC_2H_5)_3 = (CH_3)_2C(OC_2H_5)_2 + HCOOC_2H_5$$

Ortoestrid reageerivad kergesti ühenditega, mis sisaldavad reaktsioonivõimelist metüleengruppi ning annavad alkoksümetüleenderivaate :

$$HC(OC_2H_5)_3 + CH_2(COOR)_2 = C_2H_5 - O - CH = C(COOR)_2 + 2C_2H_5OH$$

Ortoestrid on kergesti lenduvad ained, väga püsivad leeliste suhtes ja seebistuvad kergesti hapete toimel. Olenevalt tingimustest lagunevad nad siis eetreiks või vabadeks hapeteks.

Hapete anhüdriidid.

Karboonhapete anhüdriide, eriti kõrgematel liikmetel, on kõige parem saada lähtudes veevabadest hapetest, toimides neile vett äravõtvate ühenditega. Selleks on paljudel juhtudel kõlvulik äädikhappe-anhüdriid või atsetüülkloriid, teatel juhtudel P_2O_5, millega koos hapet destilleeritakse.

1. $2RCOOH + (CH_3O)_2O = (RCO)_2O + 2CH_3COOH$

2. $2CH_3COOH + P_2O_5 = (CH_3O)_2O + 2HPO_3$

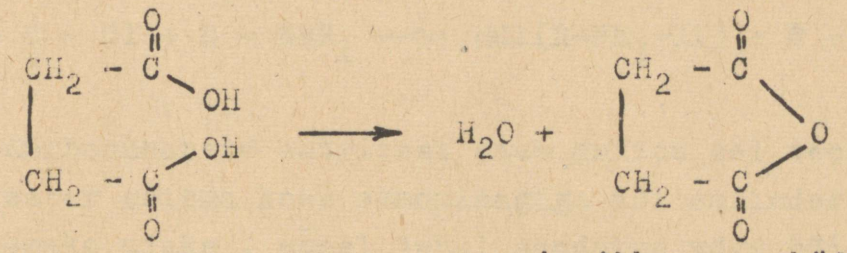
Üldist kasutamist leiab süntees, kus toimitakse hapete klooranhüdriididega karboonhapete sooladele :

$$CH_3COONa + ClOCCH_3 = CH_3CO - O - COCH_3 + NaCl$$

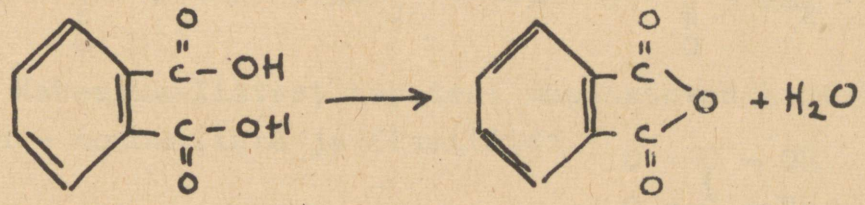
Sel teel saadakse ka segaanhüdriide (kasutades esineva happe soola või klooranhüdriidi).

Kahealuselistest hapetest omavad erilist tähtsust tsüklilise ehitusega anhüdriidid. Niisugused anhüdriidid teki-

vad ainult siis, kui karboksüülrühmad asuvad teineteisele niivõrd lähedale, et nende omavaheline reageerimine toimub ilma eriliste pingutusteta ning eraldub vesi.

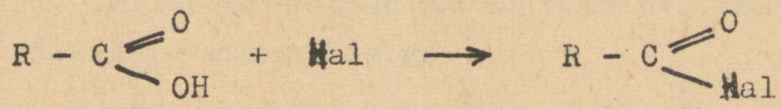


marivaikhappe anhüdriid



ftaalhappe anhüdriid.

Hapete halogeenanhüdriide saadakse sel teel, et asendatakse karboksüülrühmas hüdroksüülgrupp halogeeniga :



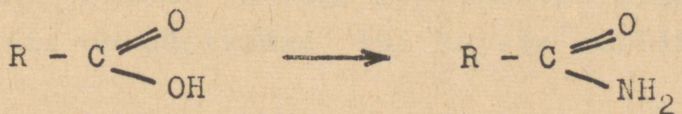
Seda teostatakse samade reaktiividega, milliseid kasutatakse alkoholite üleviimiseks alküülhalogeniidideks :

$$3RCOOH + PCl_3 \longrightarrow 3RCOCl + H_3PO_3$$

$$RCOOH + PCl_5 \longrightarrow RCOCl + POCl_3 + HCl$$

$$RCOOH + SOCl_2 \longrightarrow RCOCl + SO_2 + HCl$$

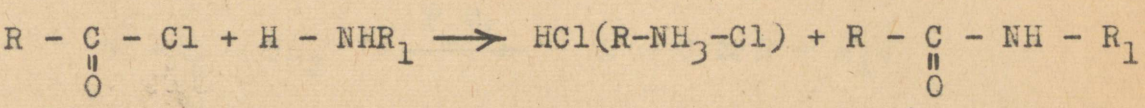
Happe amiidideks nimetatakse ühendeid, kus karboksüülrühma hüdroksüülgrupp on asendatud amiingrupiga – NH_2:



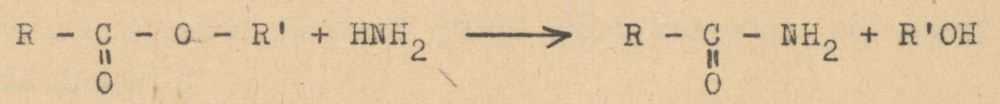
Happeamiide saadakse vastava happe ammooniumsoola kuumutamisel, näit. atseetamiidi :



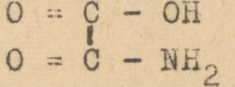
Tunduvalt paremaid tagajärgi annab reaktsioon, mis toimub hapete klooranhüdriidide ja ammoniaagi või selle derivaatide vahel :

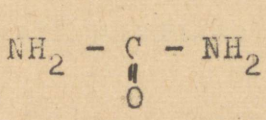


Karboonhapete estritest saab amiide sel teel, et jäetakse ester seisma koos ammoniaagiga või amiinderivaadiga pikemaks ajaks ; mõnel juhul saadakse väga häid resultaate :

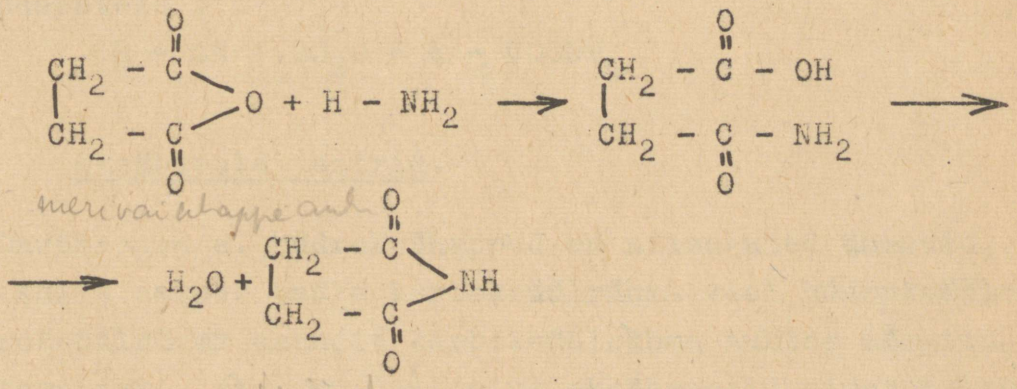


Kahealuselistest hapetest moodustuvad kaht tüüpi amiidid - monoamiidid ja diamiidid:




-süsihappe diamiid e. karbamiid.

Mõnedest kahealuselise hapete monoamiididest tekivad vee eraldumise toimel tsüklilised ühendid - vastavad <u>imiidid</u>. Imiide on hõlpus saada toimides vastavatele happeanhüdriididele ammoniaagiga :



Imiidne vesinik on väga reaktsioonivõimeline. Tsüklilised imiidid on püsivamad kui hapete amiidid.

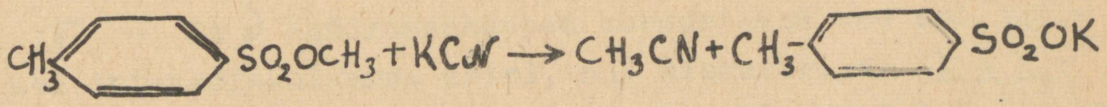
<u>Nitriilid e. alküültsüaniidid</u> on sinihappe estrid. Neid saadakse väga mitmesuguste meetoditega.

Karboonhapped muutuvad nitriilideks, kui destilleerida nende ammooniumsooli, või veel parem, vastavaid amiide vett äravõtvate ainete (P_2O_5) juuresolekul :

$$R - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - ONH_4 \xrightarrow{P_2O_5} R - C \equiv N + 2H_2O$$

$$R - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - NH_2 \xrightarrow{P_2O_5} R - C \equiv N + H_2O$$

Teine meetod alküültsüaniidide saamiseks on vastavate alküülhalogeniidide reageerimine KCN-ga lahjendatud alkoholis või destilleerida alküülhalogeniidi alküülväävelhappega. Rodionovi meetodi järgi võib kasutada ka alküülsulfohapet :



Sageli saadakse kõrvalreaktsioonina isonitriile :

$$KCN + JC_2H_5 \begin{matrix} \rightarrow C_2H_5C \equiv N + KJ \\ \rightarrow C_2H_5N \equiv C + KJ \end{matrix}$$

$C_2H_5N=C$

Leeliste või hapete toimel seebistuvad nitriilid karboonhapeteks :

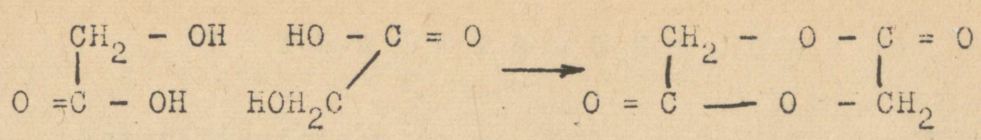
$$R - CN + 2H_2O = R - COONH_4$$

Oksühapete estrid.

Oksühapped e. hüdroksühapped on niisugused ühendid, kus molekulis esineb peale karboksüülrühma veel hüdroksüülrühm. Hüdroksüülrühma asendit karboksüülrühma suhtes märgitakse vastavalt α , β , γ , δ ning oksühappeid nimetatakse α-oksühapeteks, β-oksühapeteks jne.

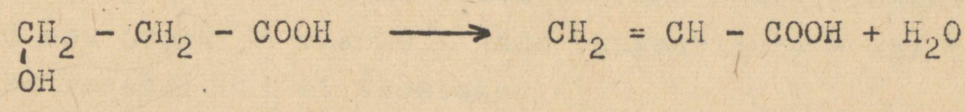
Oksühapped moodustavad kahesuguseid estreid: intramolekulaarseid ja intermolekulaarseid.

α-hüdroksüülhapped annavad intermolekulaarseid estreid, s.t. ühe molekuli hüdroksüülgrupp reageerib teise molekuli karboksüülrühmaga ja teise molekuli hüdroksüülrühm esimese molekuli karboksüülrühmaga. Niisuguseid suletud ahelaga kaksikestreid nimetatakse l a k t i i d i d e k s.



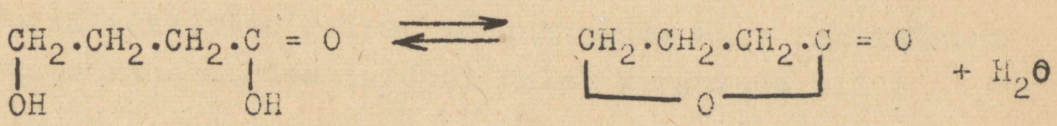
glükoolhape glükoliid

β -Hüdroksühapetel eraldub vesi intramolekulaarselt ja reaktsiooni produktiks on küllastamatu hape :



β -hüdroksüpropioon hape akrüülhape

γ - ja δ -hüdroksühapped moodustavad vee eraldumisel intermolekulaarse estri, nn. siseestri e. <u>l a k t o o n i</u> . See reaktsioon toimub neil hapetel üldiselt väga kergesti.



γ -hüdroksüvõihape γ -butürolaktoon

Nagu näeme, reageerib molekuli hüdroksüülgrupp sama molekuli karboksüülgrupiga. Kuum vesi hüdrolüüsib laktoone nõrgalt ; kaalium- või naatriumhüdroksüüdi toimel avaneb laktoonring.

E S T E R I F I K A T S I O O N

Esterifikatsioon ja reaktsioonide kiiruse põhimõisted.

Esterifikatsioonireaktsiooni uurimisel leiti, et reaktsioon happe ja alkoholi vahel ei lähe kunagi lõpuni, vaid osa hapet ja alkoholi jääb reageerimata - kui kaua me ka reaktsiooni ei teostaks.

$$RC(=O)-OH + R'-OH \longrightarrow RC(=O)-O-R' + H_2O$$

Reaktsioonil tekkiv vesi seebistab osa tekkinud estrit ning reaktsioon saavutab tasakaalu - s.t. reaktsioon vasemalt paremale toimub samasuguse kiirusega kui paremalt vasemale.

Estri tekkimise kiirus võrdub nende kahe reaktsiooni kiiruste vahega. Reaktsiooni tuleb kirjutada nii :

$$RCOOH + R'OH \underset{\text{seebistumine}}{\overset{\text{esterifikatsioon}}{\rightleftharpoons}} RCOOR' + H_2O$$

Seega saavutab reaktsioon tasakaalu siis, kui esterifikatsiooni kiirus võrdub seebistuskiirusega.

Teatavasti oleneb reaktsiooni kiirus reageerivate ainete kontsentratsioonist ning eriti temperatuurist ja katalüsaatoreist.

Reaktsiooni kiiruse uurimine annab tähtsaid andmeid reaktsiooni mehhanismi kohta.

Iga keerulise protsessi lõppresultaat määratakse termodünaamiliste seaduspärasuste poolt - kuid termodünaamika ei anna mingisuguseid andmeid selle termodünaamilise tasakaalu oleku saavutamise kiiruse kohta. Reaktsioonide kiirust e. kineetilisi probleeme ei saa lahendada termodünaamiliselt, sest termodünaamika ei sisalda aega ühe muutujana.

Reaktsiooni kiirust mõõdetakse reageerivate ainete kontsentratsioonide muutumisega ajaühikus.

$$V = -\frac{dc}{dt}$$

c - aine kontsentratsioon, mis väheneb aja (t) vältel.

Massitoime seaduse alusel on reaktsiooni kiirus igas ajamomendis proportsionaalne reageerivate ainete kontsentratsioonide korrutisega.

Selleks, et toimuks reaktsioon peavad reageerivad molekulid kohtuma. Niisuguste kohtumiste arv ajamomendis määrab reaktsiooni kiiruse, mis omakorda on proportsionaalne reageerivate ainete kontsentratsioonide korrutisega.

Olgu momendil t happe kontsentratsioon C_1, alkoholil C_2, estril C_3 ja veel C_4.

Esterifikatsioonikiirus V_1 on

$$V = K_1 \cdot C_1 \cdot C_2$$

Seebistamiskiirus V_2 on

$$V_2 = K_2 \cdot C_3 \cdot C_4$$

K_1 ; K_2 - reaktsiooni kiiruste konstandid.

Estri tekkimise kiirus on võrdne nende kahe reaktsiooni kiiruste vahega :

$$V = V_1 - V_2 = K_1 \cdot C_1 \cdot C_2 - K_2 \cdot C_3 \cdot C_4$$

Reaktsioon saavutab tasakaalu, kui $V = 0 = V_1 - V_2$ s.t.

$$K_1 \cdot C_1 \cdot C_2 = K_2 \cdot C_3 \cdot C_4$$

$$\frac{K_1}{K_2} = K = \frac{C_3 \cdot C_4}{C_1 \cdot C_2}$$

K-d nimetatakse tasakaalu konstandiks.

Kui elementaarsest reaktsioonist võtab osa üks molekul, siis nimetatakse reaktsiooni **monomolekulaarseks**.

$$V = -\frac{dc}{dt} = K \cdot C$$

Kui elementaarreaktsioonist võtab osa kaks molekuli, siis nimetatakse reaktsiooni b i m o l e k u l a a r s e k s.

$$V = -\frac{dc}{dt} = K \cdot C_1 \cdot C_2$$

Kui on vajalik kolme molekuli kohtumine, siis on reaktsioon t r i m o l e k u l a a r n e :

$$V = -\frac{dc}{dt} = K \cdot C_1 \cdot C_2 \cdot C_3$$

Igale neist kolmest reaktsioonitüübist vastab oma eriline kineetiline võrrand, mis seob kontsentratsiooni ajaga.

Monomolekulaarsele kineetilisele võrrandile alluvad ka mitmesugused teised - mittemonomolekulaarsed reaktsioonid. Neid kõiki nimetatakse e s i m e s t j ä r k u r e a k t s i o o n i d e k s.

Reaktsioonid, mis alluvad bi- ja trimolekulaarsete reaktsioonide kineetilisele võrrandile, nimetatakse t e i s t ja k o l m a n d a t j ä r k u r e a k t s i o o n i d e k s.

Ainult tüüpilistel lihtsamatel juhtudel langeb reaktsiooni molekulaarsus ühte reaktsiooni järguga. Enamik keemilisi reaktsioone toimub astmeliselt ning resulteeriv kineetiline võrrand ei pruugi omada täisarvulist järku. Seega : r e a k t s i o o n i m o l e k u l a a r s u s oleneb tõelisest reaktsiooni mehhanismist ;
r e a k t s i o o n i j ä r k on määratud kineetilise võrrandiga.

Esimest järku reaktsioonide hulka kuuluvad näit. alifaatsete eetrite, ketoonide, asoühendite lagunemine, rida bimolekulaarseid reaktsioone lahuses, näit. keto-enoolne tautomerism jne.

T e i s t j ä r k u b i m o l e k u l a a r s e r e a k t s i o o n i e s i n d a j a k s on e s t r i s e e b b i s t a m i n e l e e l i s t e t o i m e l.

Olgu algkontsentratsioonid reageerivatel ainetel a ja b (a = b), siis asendades võrrandis

$$V = -\frac{dc}{dt} = K \cdot C_1 \cdot C_2$$

$C_1 = a - x$

$C_2 = b - x$ kui x on kontsentratsiooni vähenemine momendiks t, saame

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)\ (b - x)$$

Pärast integreerimist

$$\frac{1}{a-b} \ln \frac{b\,(a-x)}{a\,(b-x)} = k \cdot t$$

Seda võrrandit tõestab ka katse.

Kui $a = b$, siis $kt = \frac{x}{a\,(a-x)}$

"Äädikhappeetüülestri seebistamine
temp. 20,5°C.

(a = b = 0,02 mool/l.)

t sek.	a - x	$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$
0	0,0200	-
300	0,0128	0,094
900	0,00766	0,090
1380	0,00540	0,090
2100	0,00426	0,083
3300	0,00289	0,090
7200	0,00138	0,095

Kui reaktsioon on pöörduv või läheb üheaegselt mitut teed mööda või kulgeb läbi mitmesuguste vaheastmete, siis selle reaktsiooni kineetika allub keerulisematele võrranditele ning tuleb leida iga üksiku juhu jaoks eraldi.

P ö ö r d u v a d reaktsioonid

$$A \underset{K_2}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} B$$

Reaktsioonid võivad toimuda p a r a l l e e l s e l t, st. aine A reageerib üheaegselt näit. kahes suunas :

$$A \underset{K_2}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} \begin{matrix} B \\ C \end{matrix}$$

Reaktsioonid võivad toimuda veel ü k s t e i s e l e j ä r g n e v a l t (konsekutiivsed reaktsioonid) :

$$A \xrightarrow{K_1} B \xrightarrow{K_2} C$$

Kui kahest reaktsioonist

$$A + B \longrightarrow M \qquad (I)$$

$$A + C \longrightarrow N \qquad (II)$$

teine toimub ainult esimese juuresolekul, siis niisuguseid reaktsioone nimetatakse k a a s r e a k t s i o o n i d e k s .

Estrite tekkimise mehhanism.

Estrite moodustumise mehhanism orgaanilisest happest ja alkoholist oli kaua aega ebaselge. Teoreetiliselt on võimalik kaks moodust :

I $R - C(=O)(OH) + HO - R' \longrightarrow R - C(=O) - O - R' + H_2O$

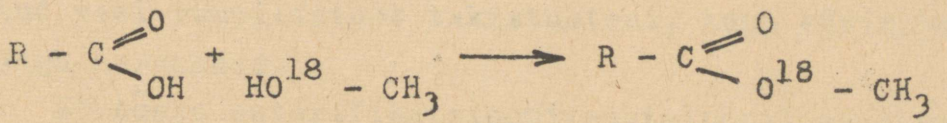
Happelt võetakse vesinik, aga alkoholilt hüdroksüül.

II $R - C(=O)(OH) + HOR' \longrightarrow R - C(=O) - OR' + H_2O$

Happelt võetakse hüdroksüül, aga alkoholilt vesinik.

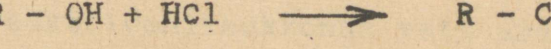
Selguse sellesse küsimusse tõi isotoopide (rsp. märgitud aatomite) kasutusele võtmine.

Kasutades metüülalkoholi, kus hapniku O^{16} asemel tarvitati hapnikku O^{18} (aatomkaaluga 18), leiti, et reaktsioon toimub skeemi kohaselt :

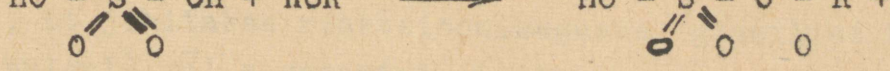


Katsel selgus, et reaktsiooniproduktil eraldunud vesi sisaldab hapnikku O^{16} ja hapnik O^{18} asub estris.

Seega õnnestus näidata, et alkoholi reageerimisel orgaanilise happega eraldub vesinik alkoholist ja hüdroksüül happest. Teisiti võivad reageerida aga anorgaanilised happed alkoholidega. Nii näiteks halogeenvesinikhapete estrid (alküülhalogeniidid) saavad tekkida ainult hüdroksüüli eraldumise teel alkoholist.



Oletatakse, et tugevad anorgaanilised happed nagu H_2SO_4 ja HNO_3 reageerivad analoogiliselt halogeenvesinikhapetega, eraldades estrifikatsioonil vesiniku :



Suurt tähtsust estrifikatsiooniprobleemide uurimisel on Kistjakovski ja N.A. Menšutkini töödel. Menšutkin käsitles oma töödes alkoholide ja orgaaniliste hapete struktuuri mõju estrite tekkimisele, samuti lahusti toimet estrite tekkimise kiirusele. Menšutkin näitas, et kõige suuremat aktiivsust omavad happega reageerimises primaarsed alkoholid, vähem sekundaarsed ja väga vähe või hoopis mitte tertsiaarsed alkoholid. Niisugune alkoholide aktiivsuse järjekord on otse vastupidine sellele, mis esineb alkoholide reageerimises näit. kloorvesinikhappega. Nii reageerib tertsiaarne butüülalkohol kergesti kontsentreeritud soolhappega, andes vastava halogeenderivaadi. Seda näivat paradoksi võib seletada nii, et need mõlemad reaktsioonid kuuluvad eri tüüpidesse. Nagu eespool nägime, eraldub HCl-ga reageerimisel alkoholist hüdroksüülgrupp, s.t. happest

eraldub vesinik ; esterifikatsioonil aga eraldub alkoholist vesinik ja happest hüdroksüül. Tertsiaarsete alkoholide väikene reaktsioonivõime esterifikatsioonil on tingitud veel ruumilistest takistustest, kuna süsinikuahel on väga hargnenud.

Et tõsta esterifikatsioonireaktsioonil saadava estri saagist, tuleb vastavalt massitoime seadusele

$$CH_3COOH + CH_3OH \rightleftarrows CH_3COOCH_3 + H_2O$$

$$\frac{CH_3COOCH_3 \cdot H_2O}{CH_3COOH \cdot CH_3OH} = K$$

võtta suures ü"lekaalus kas alkoholi või hapet, või eemaldada reaktsioonisfäärist tekkiv vesi.

Vee eraldamine teostatakse äradestilleerimise abil või lisatakse reaktsioonikeskkonda vett äravõtvat neutraalset komponenti.

Esterifikatsioonireaktsioon kiireneb väga tugevalt katalüsaatorite H_2SO_4 ja HCl juuresolekul. Siin omavad tähtsust vesinikioonid. Praktiliselt teostatakse reaktsiooni sel teel, et juhitakse reaktsioonisegusse gaasilist HCl (3%-sel hulgal) või sagedamini lisatakse kontsentreeritud väävelhapet. Äädikhappe etüülestri saamiseks läheb ilma katalüsaatoriteta mitu päeva, HCl või H_2SO_4 juuresolekul ainult mõni tund. Väävelhape ja kloorvesinikhape ei toimi mitte ainult katalüsaatoritena, vaid ka vett äravõtvate ainetena, ning seega nihutavad tasakaalu estri tekkimise suunas. Orgaaniliste hapete esterifikatsioonireaktsioon väävelhappe juuresolekul toimub harilikult kahes staadiumis. Alguses tekib alkoholi ja väävelhappe ester - etüülväävelhape :

$$C_2H_5 - OH + HO - \overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}} - OH \longrightarrow C_2H_5 - O - \overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}} - OH + H_2O$$

Edasi etüülväävelhape reageerib orgaanilise happega :

$$CH_3 - C\begin{matrix} \overset{O}{\|} \\ OH \end{matrix} + HO - \underset{\underset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}} - O - C_2H_5 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3 - C\begin{matrix} \overset{O}{\|} \\ O - C_2H_5 \end{matrix} + H_2O$$

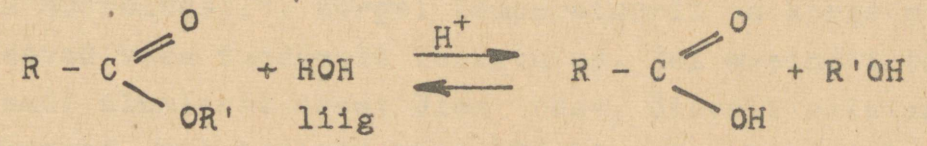
Esimesena tegi ettepaneku kasutada väävelhapet katalüsaatorina V.V.Markovnikov 1873.a.

Aseotroopne esterifikatsioon seisneb selles, et reaktsioonil tekkiv vesi destilleeritakse reaktsioonikeskkonnas võetud solvendiga aseotroopse seguna ära.

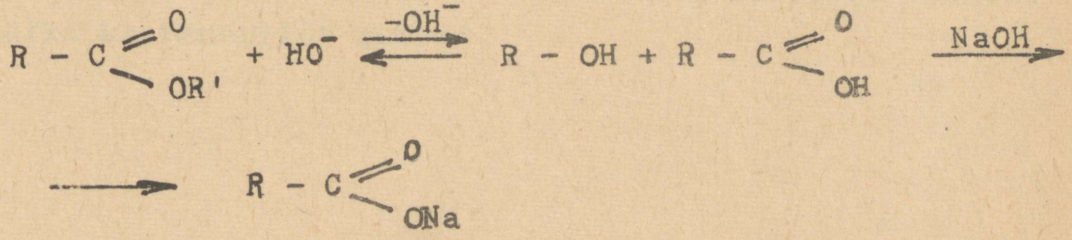
Estrite hüdrolüüs.

Vastupidist reaktsiooni esterifikatsiooni reaktsioonile - s.t. estri lagunemist alkoholiks ja happeks - nimetatakse hüdrolüüsiks (ka estri seebistamiseks).

Samad katalüsaatorid, millised olid kasutatavad esterifikatsioonireaktsiooni kiirendamiseks, on kasutatavad ka estrite hüdrolüüsil. Näit. saab estrit hüdrolüüsida, kuumutades teda suure hulga veega, mis sisaldab väävel- või soolhapet :



Reaktsiooni mehhanism ja vaheproduktid on hüdrolüüsil samad, mis esterifikatsioonil. Esineb viiteid sellele, et esterifikatsioonireaktsiooniks võib kasutada katalüsaatorina mitte ainult vesinikuiooni, vaid ka hüdroksüüliooni. Praktikas hüdroksüüliooni kasutamist esterifikatsioonireaktsioonil ei esine - küll aga leiab ta väga laialdaselt rakendust hüdrolüüsil. Kui keeta estrit veega, mi sisaldab veidi enam kui üks ekvivalent naatriumhüdroksüüdi, siis hüdrolüüs happeks ja alkoholiks kaasub happe reageerimisel leelisega. Seega hape eemaldub tasakaalusegust ja tasakaal nihkub :



Kombineerides pöörduvat reaktsiooni järgneva pöördumatu reaktsiooniga tagatakse reaktsiooni täielikkus, ja seega on leeliseline hüdrolüüs (seebistamine) kõige efektiivsemaks meetodiks estri lagundamisel.

Kuna leelisena hüdrolüüs on küllaltki kallis - eriti rasvade töötlemisel tehnikas, püüti leida teisi meetodeid estrite rsp. rasvade hüdrolüüsimiseks. Peamine raskus rasvade hüdrolüüsil seisneb selles, et nad on vees väga halvasti lahustuvad ning kokkupuutepind rasva ja vee vahel on seega väga väikene. Leelised emulgeerivad rasvasid. Püüti leida katalüsaatoreid, mis samuti emulgeeriksid rasvasid. Niisuguseid ühendeid leiti võrdlemisi palju, kuid majanduslikult tasuvaks osutusid meie oludes naftaproduktide sulfureerimisel saadud ühendid. Niisugust tüüpi katalüsaatoreid soovitas esimesena Petrov ja neid nimetatakse "Petrovi kontaktiks".

Seebistamine ilma katalüsaatoriteta toimub nn. "vastuvoolu hüdrolüüsil". Kõrgel temperatuuril ja kõrge rõhu all on rasvad vees tunduvalt lahustuvad. Sel meetodil töuseb aparaadi alumisest osast üles rasv, ülevalt alla aga vesi. Rasvhapped, mis tekivad hüdrolüüsil, ujuvad pinnale ja eemaldatakse aparaadi ülemisest osast. Teine produkt - glütseriin - uhutakse veega ülalt alla. Niisugune hüdrolüüsi meetod on kiire ja täielik.

Lõpuks võiks mainida estrite fermentatiivset hüdrolüüsi. Loomsetes ja taimsetes organismides esineb fermente, millised hüdrolüüsivad rasvu kergesti ja täielikult. Selleks kasutatakse ferment lipaasi. Rasvade hüdrolüüs lipaasi toimel toimub temperatuuril 30-40°C.

Alkoholse komponendi järgi seebistuvad estrid kõige raskemini primaarseist alkoholidest, kergemini sekundaarseist alkoholidest ja kõige kergemini seebistuvad tertsiaarsete alkoholide estrid. Ses suhtes kuuluvad viimaste hulka ka fenoolide estrid.

Alkoholüüs e. ümberesterifikatsioon.

Kui keeta metüülatsetaati etüülalkoholi liiaga vähese hulga HCl või H_2SO_4 juuresolekul, siis läheb metüülatsetaat tunduval hulgal üle etüülatsetaadiks. Happelise katalüsaatori juuresolekul saabub tasakaal ja ühe estri muutumise aste teiseks oleneb metüül- ja etüülalkoholi vahelisest suhtest (nii vabal kujul kui ka seotud kujul) reaktsioonisegus.

$$RCOOCH_3 + \underset{\text{liig}}{C_2H_5OH} \xrightleftharpoons{H^+} RCOOC_2H_5 + CH_3OH$$

Seega võib metüülatsetaati muuta etüülatsetaadiks. Alküülgruppide kiire vahetus esineb ka Na-etülaadi või metülaadi kasutamisel - see tõendab ka eelpooltoodud väidet, et esterifikatsioonireaktsioon võib toimuda leelise iseloomuga katalüsaatori toimel.

Ammonolüüs.

Toimides estritele ammoniaagiga lähevad need üle amiidideks, hapete neutraalseteks derivaatideks. Kõik reaktiivid gruppidega - OH, H - OR ja H - NH_2 toimivad estreile ühesuguselt, kusjuures toimub alkoksüülgrupi eraldumine.

$$RCOOR' + HNH_2 \longrightarrow R - C\begin{matrix}=O\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + R'OH$$

Hüdrolüüsi või alkoholüüsi toimumiseks on vajalik happelise või aluselise katalüsaatori juuresolek, kuna ammonolüüsi reaktsioonil ise reageeriv aine annab leelise reaktsiooni. Estrite ammonolüüs viiakse läbi toatemperatuuril ammoniakaalse alkoholilahuse abil. Mõnikord tuleb kasutada jahutust, et vältida molekulis esineva teise reaktsioonivõimelise grupi muutumist.

$$ClCH_2COOC_2H_5 + H_2O + NH_3 \xrightarrow{0-5^{\circ}} ClCH_2 \cdot CONH_2$$

Analoogilisel viisil reageerivad estritega ka teised ammoniaagi derivaadid; kõige üldisemat kasutamist leiab reaktsioon hüdrasiiniga :



SÜNTEESID TSINK - JA MAGNEESIUM ORGAANILISTE ÜHENDITEGA

Metallorgaanilisteks ühenditeks nimetatakse niisuguseid orgaanilisi ühendeid, kus metaal on vahetult seotud süsinikuga. On teada, et süsivesinikel pole kalduvust vahetada vesinikaatomeid metallidega, kuna vesinikaatomid on tugevalt seotud süsinikuga ja on vähe liikuvad. Siit järgneb, 1) metallorgaanilisi ühendeid ei saada otseselt, st. metalli toimel süsivesinikele, ning 2) need ühendid peavad olema vähepüsivad; side süsiniku ja metalli vahel on ebapüsiv ning metall on kergesti asendatav teiste aatomite või radikaalidega. Seega peavad metallorgaanilised ühendid astuma väga mitmesugustesse ja paljuarvulistesse reaktsioonidesse ning omavad järelikult sünteetilises orgaanilises keemias suurt tähtsust.

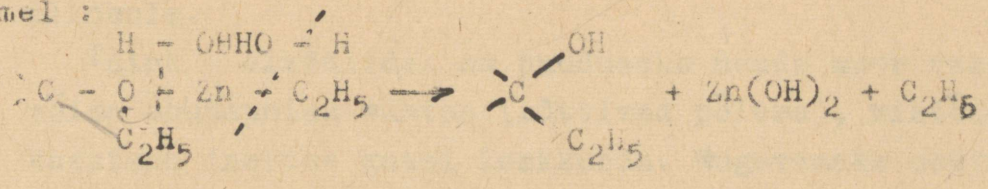
Metallorgaaniliste ühendite uurimisel ja sünteesimeetodite väljatöötamisel on suuri teeneid ka vene ja nõukogude keemikutel, nagu Butlerov, Zaitsev, Reformatski, Tšelintsev, Sorõgin, Nesmejanov, Kotšeškov, Talalajev jt.

Metallorgaanilistest ühenditest, mida kasutatakse orgaanilises sünteesis, vaatleme lähemalt tsink- ja magneesiumorgaanilisi ühendeid. Praegusel ajal levib üha enam ja enam liitiumorgaaniliste ühendite kasutamine orgaanilises sünteesis, kuid neid me praegu ei puuduta. Tsinkorgaanilisi ühendeid kasutasid oma klassikalistes sünteesides Butlerov ja Zaitsev.

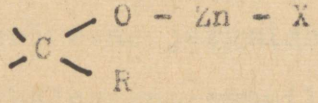
Zaitsev selgitas tsinkorgaaniliste ühendite ja karbonüülgruppi sisaldavate ainete vastastikuse reageerimise mehhanismi :

$$=C=O + C_2H_5Zn - C_2H_5 \longrightarrow =C\begin{matrix} O - Zn - C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}$$

Tekkinud liitumisprodukt hüdrolüüsub kergesti vee toimel :

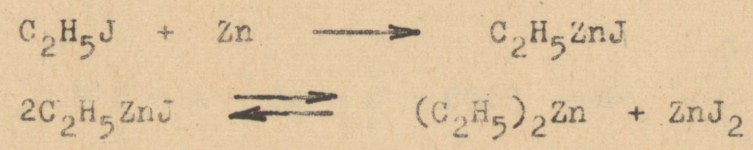


Zaitsev avastas, et niisuguse reaktsiooni läbiviimiseks pole tarvis valmis tsinkorgaanilist ühendit, vaid aitab sellest, kui soojendada reaktsiooniks võetud ainet alküüljodiidiga tsingi juuresolekul. Tsinkorgaaniline ühend tekib vaheproduktina ning astub kohe reaktsiooni. Seejuures tsinkorgaanilise ühendi ja karbonüülgrupi reageerimisel tekkinud liitumisproduktil on järgmine ehitus :

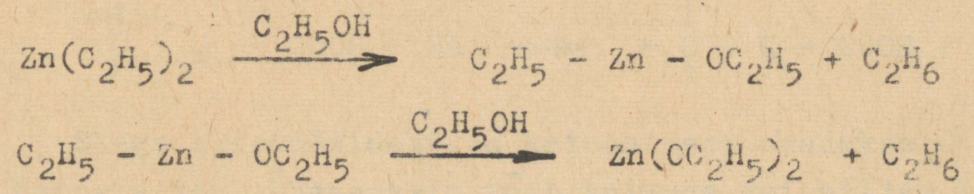


Vaheproduktina ei teki mitte R - Zn - R tüüpi tsinkorgaaniline ühend, vaid ühend R - Zn - X. R - süsivesinik radikaal; X - halogeen.

Vabu tsinkalküüle saadakse, kui toimida alküüljodiidile metalse Zn-ga.



Tsinkorgaanilised ühendid reageerivad aktiivse vesinikuga, andes vastava tsinkorgaanilise ühendi ja süsivesiniku:



Karbonüülgrupiga toimub reaktsioon eespool toodud viisil.

Kasutades ketoone, saame sünteesida tertsiaarseid alkohole.

Tsink - alküülidel on puuduseks nende suur reaktsioonivõime õhuhapniku suhtes (süttivad põlema), mistõttu tuleb kasutada inertse gaasi keskkonda. Mugavamaks osutub Zaitsevi meetod reaktsioonisegus metallorgaanilise vaheprodukti moodustumisega.

Suurt tähtsust omab Reformatski reaktsioon, kus kasutatakse samuti tsinkorgaanilisi ühendeid.

Reformatski reaktsiooniks nimetatakse reaktsiooni karbonüülühendite (ketoonid, aldehüüdid) või estrite ja α - halogeenasendatud estrite vahel tsingi juuresolekul. Pole vajadust isoleerida tsinkorgaanilist ühendit. Reaktsioonil esinevad järgmised staadiumid :

1. Tsinkhalogeenorgaanilise ühendi tekkimine :

$$X - C - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - O - R + Zn \longrightarrow X - Zn - \overset{|}{\underset{|}{C}} - COOR$$

2. Aldehüüdi või ketooni ühinemine karbonüülgrupiga :

$$\diagdown C = O + X - Zn - \overset{|}{\underset{|}{C}} - COOR \longrightarrow - \overset{O - Zn - X}{\overset{|}{\underset{|}{C}}} - \underset{\diagup\diagdown}{C} - COOR$$

3. Lagundamine lahjendatud hapete toimel :

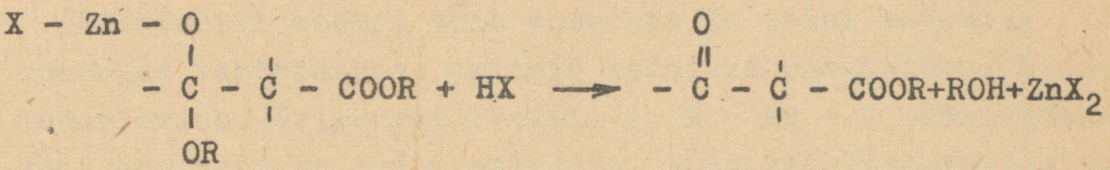
$$- - \overset{O - Zn - X}{\overset{|}{\underset{|}{C}}} - \underset{\diagup\diagdown}{C} - COOR + HX \longrightarrow - \overset{OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}} - \overset{|}{\underset{|}{C}} - COOR + ZnX_2$$

Seega aldehüüdidest ja ketoonidest saadakse β-oksühappe ester..Üheaegselt võib toimuda või hiljem läbi viia dehüdratatsioon - tekib küllastamata happe ester.

Estrite toimel saame :

$$- \underset{|}{C} = O + X - Zn - \overset{|}{\underset{|}{C}} - COOR \longrightarrow - \overset{O - Zn - X}{\overset{|}{\underset{|}{C}}} - \underset{\diagup\diagdown}{C} - COOR$$
$$\qquad\qquad\qquad

Kui see ühend on püsiv, siis reaktsioonisegu hüdrolüüsil saame β-ketohappe estri :



Sama estri saame lõppproduktina ühinemisprodukti iseenesest lagunemisel.

Reformatski reaktsiooni paremuseks on asjaolu, et α-halogeenasendatud estritest ja magneesiumist ei saa magneesiumorgaanilisi ühendeid, küll aga saab neid tsingi abil. Reformatski reaktsioonil on suur tähtsus sünteetilises orgaanilises keemias.

Reformatski reaktsioonil väljendub karbonüülühendite suhteline aktiivsus reana :

$$RCHO > R_2CO > RCO_2C_2H_5$$

Halogeenitud äädikhapete aktiivsus halogeeni suhtes :

$$JCH_2CO_2C_2H_5 > BrCH_2CO_2C_2H_5 > ClCH_2CO_2C_2H_5$$

Klooräädikhappe estrid reageerivad väga aeglaselt.

Joodäädikhappe estreid on raske saada, seepärast tarvitatakse kõige enam α-broomäädikhappe estrit.

Reformatski reaktsioonil toimuvad mitmesugused kõrvalreaktsioonid, kuid neid me siin lähemalt ei vaatle.

1899.a. Barbier soovitas kasutada Zaitsevi reaktsioonis tsingi asemel magneesiumi.

1900.a. Grignard avaldas üldise meetodi alkoholide ja süsivesinike sünteesiks, mis seisnes magneesiumalküülhalogeniidide või magneesium-arüülhalogeenide kondenseerimises mitmesuguste orgaaniliste ühenditega.

Grignard leidis, et veevaba eetri juuresolekul magneesium reageerib harilikul temperatuuril alküül - või arüüljodiididega, andes ühendi RMgX, mis on eetri liias lahustuv. Need ühendid sisaldavad üks või kaks molekuli eetrit ning pole süttivad ja on väga reaktsioonivõimelised.

$$(C_2H_5 - O - C_2H_5)_2 \cdot CH_3 - Mg - J$$

Etüüleetri asemel võib kasutada ka teisi eetreid, ka mõningad tertsiaarsed amiinid toimivad reaktsiooni katalüsaatorina. Grignardi reaktiivi R - Mg - X sünteesiks võib kasutada ka teisi solvente, kuid katalüsaatorina tuleb lisada vähesel hulgal eetrit.

$$R - X + Mg \longrightarrow R - Mg - X$$

On tõestatud, et lahustes eksisteerib tasakaal

$$2R - Mg - X \rightleftharpoons MgR_2 + MgX_2$$

Sageli Grignardi reaktsioon algab väga aeglaselt ning siis lisatakse katalüsaatoriks joodikristallikesi.

Alküülhalogeniidid reageerivad harilikult intensiivsemalt kui arüülhalogeniidid. Halogeniididest kasutatakse sagedamini bromiide.

Grignardi reaktiivi reaktsioone orgaaniliste ühenditega võime jagada kahte gruppi :

1) reaktsioonid aktiivse vesinikuga
2) reaktsioonid kaksiksidemega.

Ühendid, mis sisaldavad aktiivset vesinikku, reageerivad Grignardi reaktsioonisse järgmiselt :

$$CH_3MgJ + HOH \longrightarrow CH_4 + MgJ(OH)$$
$$CH_3MgJ + HOC_2H_5 \longrightarrow CH_4 + JMg - OC_2H_5$$
$$CH_3MgJ + HNH_2 \longrightarrow CH_4 + JMgNH_2$$
$$CH_3MgJ + (CH_3)_2NH \longrightarrow CH_4 + (CH_3)_2NMgJ$$

Kaksiksidemega reageerimine toimub mitte süsiniku ja süsiniku vahel oleva kaksiksidemaga, vaid süsiniku ja enam negatiivse elemendi vahel oleva kaksiksidemega.

$$\rangle C = O \; ; \quad - C \equiv N \; ; \quad \overset{|}{C} = S$$

Grignardi reaktiiv ei liitu isoleeritud olefiinseile või atsetüleensidemetele. R - Mg - X lisamine kaksiksidemele toimub nii, et - Mg - X radikaal liitub enam negatiivsele (näit. hapnik) aatomile, - R - liitub süsi-

nikule .

$$R - Mg - X + \rangle C{=}O \longrightarrow R - \overset{|}{\underset{|}{C}} - OMgX$$

Hapete süntees.

R - Mg - X reageerimine CO_2-ga gaasilises või tahkes kujus annab karboonhappe

$$R - Mg - X + O = C = O \longrightarrow RCOOMgX \xrightarrow{HCl} R - COOH + X - Mg - Cl$$

Tsinkalküüliga CO_2-l reaktsiooni ei toimu. Väävelsüsinikuga saame ditiohappe

$$R - Mg - X + S = C = S \longrightarrow R - \underset{\underset{S}{\|}}{C} - S - Mg \xrightarrow{HCl}$$

$$\longrightarrow R - \underset{\underset{S}{\|}}{C} - SH + X - Mg - Cl$$

Alkoholide süntees.

Primaarseid alkohole saame Grignardi reaktiivi abil mitmel meetodil. Gaasiline formaldehüüd reageerib R-Mg-X-ga energilisemalt kui ta polümeer ning annab primaarse alkoholi, mis sisaldab ühe süsinikaatomi enam kui lähtehalogeniid :

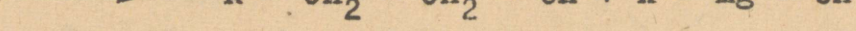
$$R - Mg - X + HCHO \longrightarrow R - CH_2 - OMgX \xrightarrow{H_2O}$$

$$\longrightarrow R - CH_2 - OH + X - Mg - OH$$

Hea saagise saame kui primaarseil alkoholidel pikendada süsinikahelat kahe C - aatomi võrra, kasutades etüleenoksüüdi. Reaktsioon toimub jahutamisel.

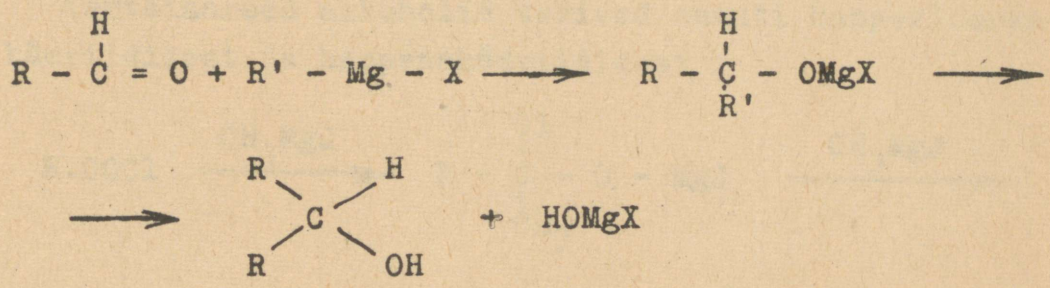
$$R - Mg - X + \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2 - CH_2} \longrightarrow R - CH_2 - C\begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown H \end{matrix} - OMgX \longrightarrow$$

$$\longrightarrow R - CH_2 - CH_2 - O - Mg - X \xrightarrow{H_2O}$$

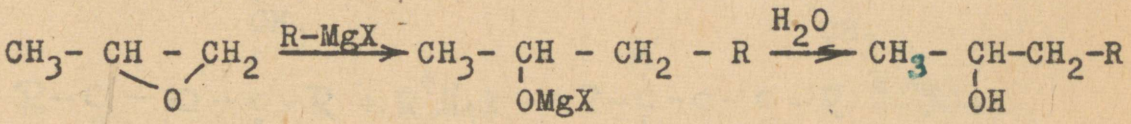


$$\longrightarrow \quad R - CH_2 - CH_2 - OH + X - Mg - OH$$

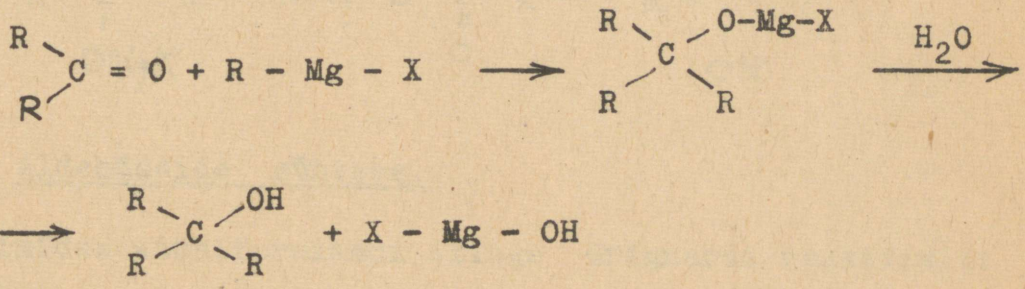
Aldehüüdidest (peale formaldehüüdi) saame sekundaarseid alkohole :



Propüleenoksüüdiga tekib sekundaarne alkohol

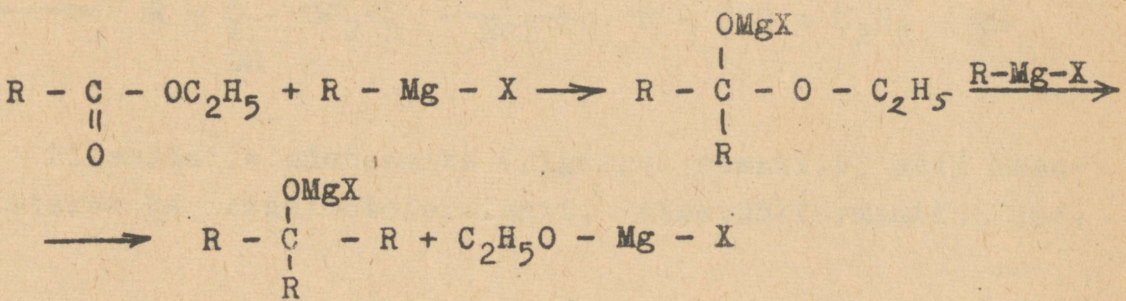


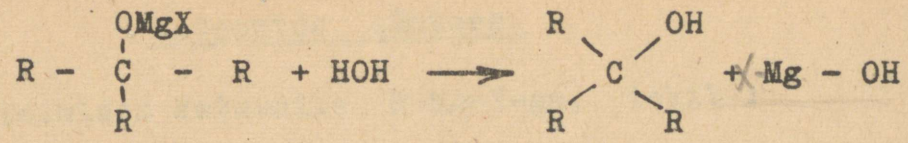
Ketoonid reageerivad analoogiliselt aldehüüdidega, andes tertsiaarseid alkohole :



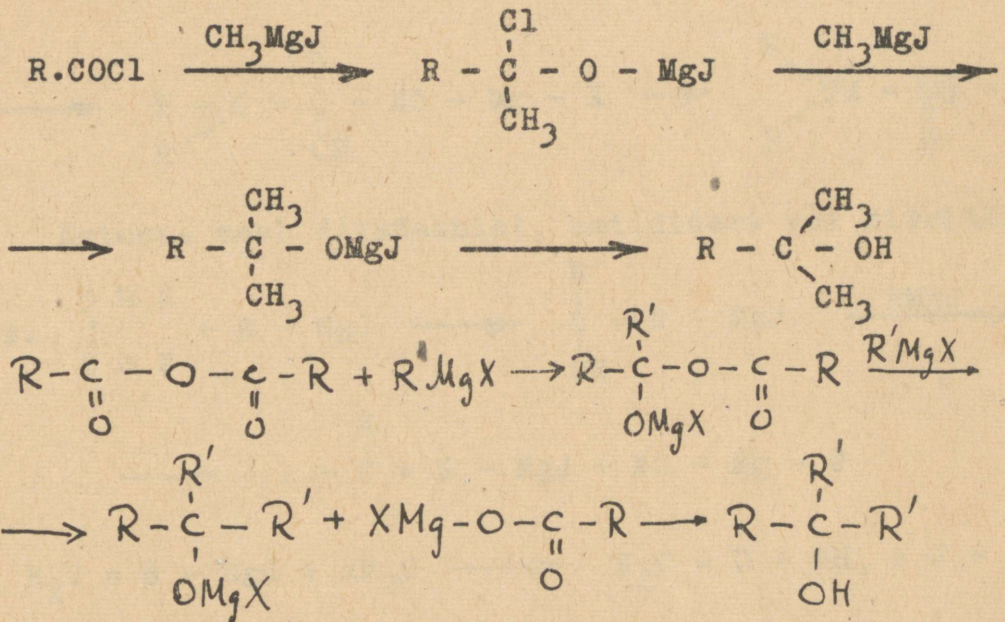
Et ei tekiks küllastamatuid süsivesinikke, tuleb reaktsioon läbi viia võimalikult madalamal temperatuuril ning vältida Grignardi reaktiivi liiga.

Tertsiaarseid alkohole saab ka lähtudes estritest (etüülformiaat annab sekundaarseid alkohole) :



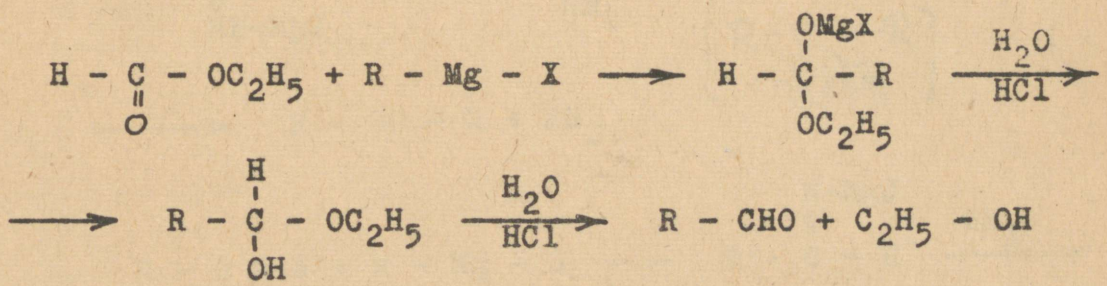


Tertsiaarsed alkoholid tekivad samuti happeklooranhüdriididest ja happeanhüdriididest :



Aldehüüdide süntees.

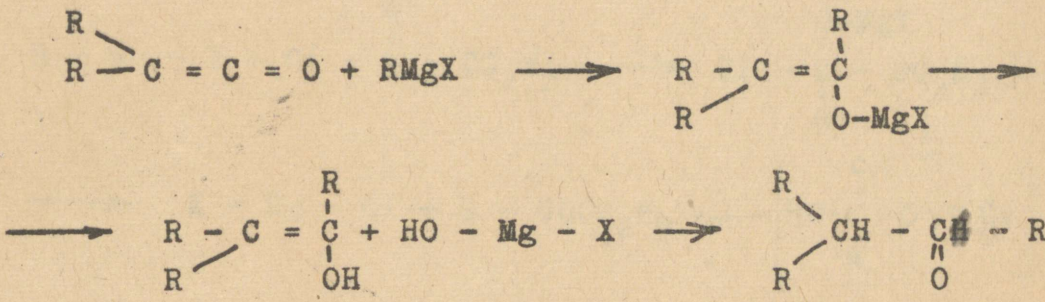
Toimides etüülformiaadi liiaga Grignardi reaktiivile toimub reaktsioon :



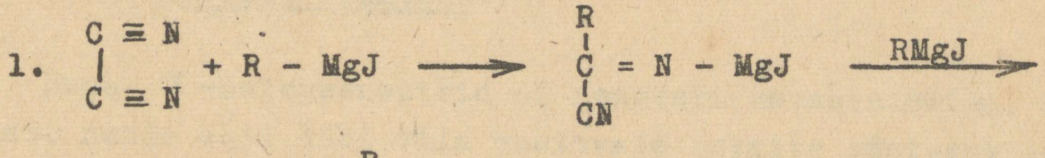
Aldehüüdide sünteesiks Grignardi reaktiivi abil kasutatakse ka etüülortoformiaati, dimetüülformamiidi jne.

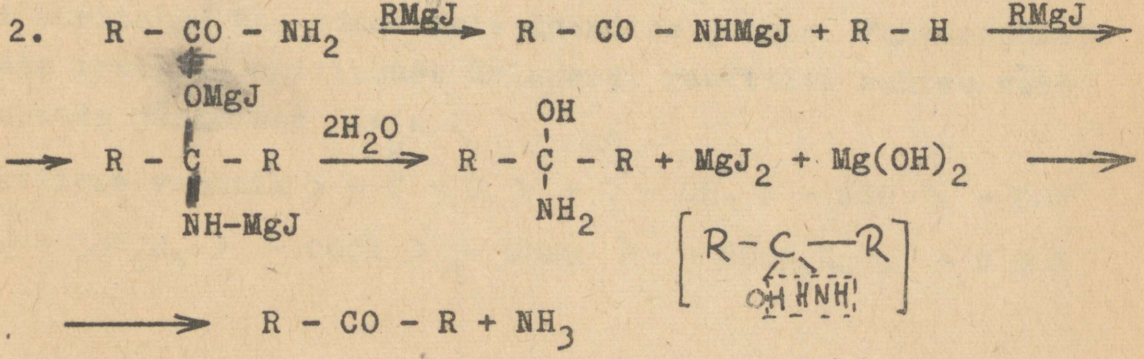
Ketoonide süntees.

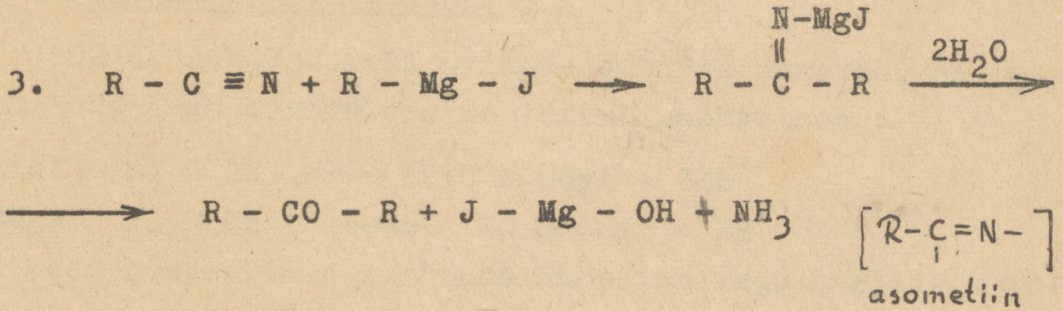
Toimides keteenile R-Mg-X-ga, tekib :



Ketoone saab ditsüaanist, amiididest või nitriilidest :

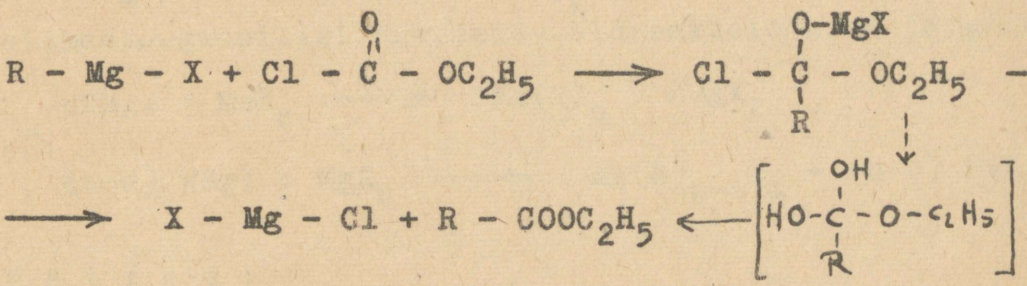
1. 

2. 

3. 

Estrite süntees.

Etüülkloorformiaadi toimel R-MgX-le tekib ester :



Eetrite süntees.

Kuna α-halogeeneetrid ei reageeri magneesiumiga, siis saab nende abil läbi viia vastavate eetrite sünteese skeemi kohaselt :

$$R - Mg - Br + Br - CH_2OCH_3 \longrightarrow R - CH_2O - CH_3 + MgBr_2$$

Toodud sünteeside näited ei ammenda veel kõiki võimalusi, mis peituvad toodud meetodis ja Grignardi reaktsiooni uuritakse üha edasi uute ühendite juures. Funktsionaalsete gruppide aktiivsust Grignardi reaktiivi suhtes võib asetada järgmisse ritta :

aktiivne vesinik > $-\overset{H}{\overset{|}{C}}=O$ > $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$ > $-NCO$ > $-COF$ > $-COC_6H_5$ > $-COCl$ > $-COBr$ > $-COOC_2H_5$ > $-C\equiv N$

Jotsitši reaktsioon.

1902.a. A.E.Favorski õpilane Jotsitš avastas, et toimides R-Mg-X-ga atsetüleenile toimub reaktsioon :

$$2RMgX + HC\equiv CH \longrightarrow XMgC\equiv CMgX + 2RH$$

$$RMgX + RC\equiv CH \longrightarrow RC\equiv CMgX + RH$$

Need reageerivad karbonüülühendiga nagu harilik magneesiumorgaaniline ühend :

$$2R - CHO + XMgC\equiv CMgX \longrightarrow R - \underset{OMgX}{\overset{|}{C}H} - C\equiv C - \underset{OMgX}{\overset{|}{C}H} - R$$

Elementorgaaniliste ühendite sünteesis.

Grignardi reaktiivi abil (RMgX) saab sünteesida paljusid elementorgaanilisi ühendeid. Üldreaktsioon on järgmine :

$$nRMgX + MeX_n \longrightarrow Me(R)_n + nMgX_2$$

või

$$(n-a)\ RMgX + MgX_n \longrightarrow Me(R)_{n-a}X_a + (n-a)\ MgX_2$$

Näited :

1) $C_6H_5MgJ + CuJ \longrightarrow C_6H_5Cu + MgJ_2$

2) $C_6H_5MgBr + AgBr \longrightarrow C_6H_5Ag + MgBr_2$

3) $C_6H_5MgBr + AuClCO \longrightarrow C_6H_5Au + MgBrCl + CO$

4) $2RMgX + BeCl_2 \longrightarrow R_2Be + MgX_2 + MgCl_2$

5) $C_6H_5MgX + ZnX \longrightarrow C_6H_5ZnX + MgX_2$

6) $RMgX + HgX_2 \longrightarrow RHgX + MgX_2$

$2RMgX + HgX_2 \longrightarrow R_2Hg + 2MgX_2$

7) $3RMgX + BF_3 \longrightarrow R_3B + 3MgX_2$

$4C_6H_5MgX + NaBF_4 \longrightarrow (C_6H_5)_4BNa + 4MgXF$ *)

8) $3RMgX + AlCl_3 \longrightarrow AlR_3 + 3MgXCl$

9) $4RMgX + SnCl_4 \longrightarrow R_4Sn + 4MgX_2$

10) $3CH_3MgJ + SbCl_3 \longrightarrow (CH_3)_3Sb + 3MgJCl$

11) $3C_6H_5MgBr + BiCl_3 \longrightarrow (C_6H_5)_3Bi + 3MgBrCl$

12) $5C_6H_5MgBr + 4CrCl_3 \longrightarrow (C_6H_5)_5CrBr + 2MgBr_2 + 3MgCl_2 + 3CrCl_3$

13) $3CH_3MgJ + PtCl_4 \longrightarrow (CH_3)_3PtJ + MgJ_2 + 2MgCl_2$

---

*) $(C_6H_5)_4BNa$ - väga tähtis reaktiiv
K, Cs, Rb kvantitatiivseks määramiseks

K O N D E N S A T S I O O N I

Friedel - Craftsi reaktsioon

Aromaatsete süsivesinike reageerimine halogeenühenditega (välja arvatud halogeenanhüdriidid).

Veevaba $AlCl_3$ kasutamine katalüsaatorina reaktsioonidel, kus eraldub HCl, haarab laia ala orgaanilises sünteesis. Reaktsioon toimub vastavalt järgmisele üldisele skeemile :

$$RH + R'X \xrightarrow{AlCl_3} RR' + HX$$

Välja arvatud vähesed erandid võib R olla asendatud või asendamata tsükliline ühend, aga R'X - ükskõik missugune halogeenühend. Reaktsiooni kulgemise kergus on vastavuses seaduspärasustega, mis maksavad aromaatse tuuma asendusreaktsioonidel. Aktiveerivate gruppide esinemine aromaatses komponendis kergendab reaktsiooni kulgemist. Asendatava ühendi negatiivse iseloomu suurenemine vähendab reaktsiooni võimet. Seepärast asenduvad raskesti polühalogeenühendid, nitroühendid ja heteroühendid, milledel esineb tuumas lämmastikuaatom. Hiljuti laiendati mainitud reaktsiooni alifaatsele reale ja alitsüklilistele ühenditele. Halogeenses komponendis asendajate grupp avaldab, kuigi mitte nii märgatavalt, mõju reaktsioonivõimele. Kuna seda reaktsiooni on suures ulatuses kasutatud kondensatsiooniprotsessidel alküül- või atsüülhalogeniidide osavõtul, siis on tõestatud, et halogeenivahetuse teel reageerivad halogeenitud eetrid, estrid, happed, ketoonid, aldehüüdid, laktoonid, lämmastikuühendid ja lõpuks anorgaanilised halogeenühendid. Viimaste aastate jooksul haarab termin "Friedel-Craftsi reaktsioon" enda alla igasuguseid kondensatsiooni- ja liitumisprotsesse, milledest katalüsaatorina võtab osa veevaba $AlCl_3$ või mõni muu metallhalogeniid. Tegelikult kasutati seda terminit esialgu ainult reaktsioonidel, kus kasutati $AlCl_3$ ja kus eraldus reaktsioonil halogeenvesinikku.

Tähtsaks tingimuseks reaktsiooni läbiviimisel on niiskuse vältimine - reaktsioonināu ja aparatuur peavad olema täiesti kuivad, samuti reaktiivid. Tuleb vältida niiskuse sattumist reaktsiooniaparatuuri reaktsiooni vältel. Selleks, et suurendada saagist, tuleb hoolikalt kindlaks määrata reaktsiooniks vajalik $AlCl_3$ hulk. On tehtud kindlaks, et segamine soodustab reaktsiooni :

Kuna reaktsioon

$$HX + RR' \underset{\longleftarrow}{\xrightarrow{AlCl_3}} RH + R'X$$

on pöörduv, siis peab reaktsioonisegust eemaldama reaktsioonil tekkiv halogeenvesinik.

Faktorid, mis omavad tähtsust reaktsioonil, on järgmised :

1. Reageerivate ainete kontsentratsioon.
2. Katalüsaatori kontsentratsioon.
3. Lahusti või lahjendava vedeliku kasutamine.
4. Niiskuse puudumine.
5. Halogeenvesiniku eemaldamine.
6. Temperatuur (mõnikord ka rõhk).
7. Reaktsiooni kestus.
8. Reaktiivide segamise viis.
9. Mehhaaniline segamine.
10. Sünteesitavast ainest kõrvalproduktide ja reageerimata materjali eemaldamine.

Erinevat aktiivsust evivad ka vastavad halogeenalküülid, kusjuures aktiivsus muutub olenevalt halogeenist järgmiselt : F > Cl > Br > J

Seega esineb siin harilikust vastupidine halogeenderivaatide reaktsioonivõimete järjekord. Suurest arvust kirjanduses toodud alküleerimisvahendeist kõige tarvitatavamaiks osutuvad alküülhalogeniidid, alküülolefiinid ja alkoholid; $AlCl_3$ on nende kolme aineklassi suhtes efektiivseks katalüsaatoriks. Alküül- ja olefiinhalogeniidide korral on vajalik ainult katalüütiline hulk $AlCl_3$, alkoholite jaoks tunduvalt suurem hulk, kuna $AlCl_3$ reageerib alkoholiga. Estrid ja eetrid ei leia laialdast kasutamist, kuna nad ei

oma mingeid paremusi võrreldes alkoholidega. Üheks iseloomulikuks omapärasuseks reaktsioonil $AlCl_3$-ga on asjaolu, et alküülse asendaja juuresolekul aromaatses tuumas läheb alküülecrimine tunduvalt kergemalt, kuid seejuures tekib suuremal või vähemal hulgal polüalküleeritud ühendeid. Teiseks iseloomulikuks iseärasuseks on alküülsete gruppide tendents ümber grupeeruda alküleerimise vältel. Seaduspärasused, mis juhivad nende ümbergrupeeringute käiku, pole seni veel täielikult välja selgitatud. Gustavson pani tähele, et n-propüülbromiidi ja isopropüülbromiidi kondenseerimisel $AlCl_3$ juuresolekul tekib mõlematel juhtudel üks ja sama ühend - isopropüülbensool (kumool). Seda võiks seletada see fakt, et n-propüülbromiid isomeriseerub $AlCl_3$ juuresolekul isopropüülbromiidiks :

$$C_6H_6 + \text{iso} - C_3H_7Br \longrightarrow \text{iso} - C_3H_7C_6H_5$$
$$C_6H_6 + \text{n} - C_3H_7Br \longrightarrow$$

$$\text{n} - C_3H_7Br \xrightarrow{AlCl_3} \text{iso} - C_3H_7Br$$

Oletati, et vaheproduktideks alküleerimisel on olefiinid :

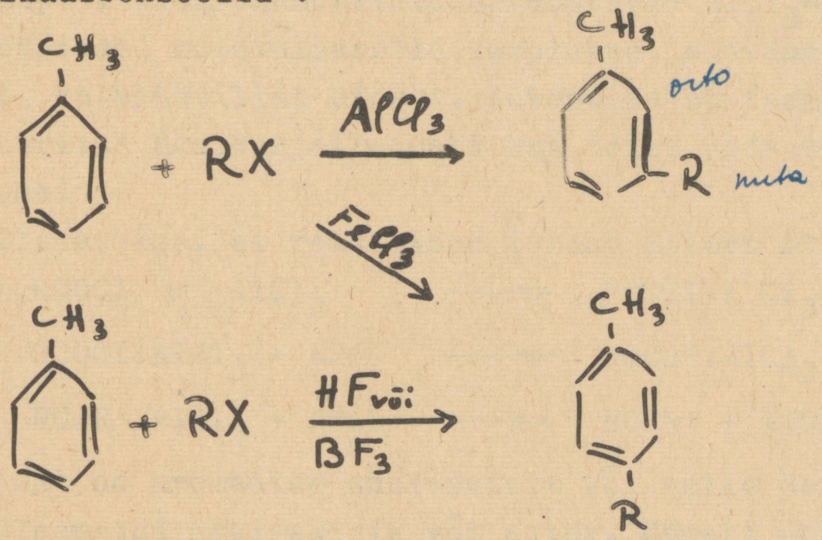
$$\text{n} - C_3H_7Br \longrightarrow [C_3H_6] \xrightarrow{C_6H_6} \text{iso} - C_3H_7C_6H_5$$
$$[C_3H_6] \xrightarrow{+HBr} \text{iso} - C_3H_7Br$$

Tugevamates reaktsioonitingimustes võivad toimuda sügavamad muutused kui ainult alküülgruppide isomerisatsioon.

Orientatsioon alküleerimisel.

Lisafaktoriks, mis komplitseerib toodud meetodi kasutamist, on enam kui ühe alküülgrupi sisseviimisel orientatsiooni küsimus. Juba ammu pandi tähele, et alküleerimisel alküülhalogeniididega $AlCl_3$ juuresolekul tekib koos oodatava orto- ja para-isomeeridega tunduval hulgal meta-dialküülbensoole. Osutus, et normaalse ja anormaalse orientat-

siooni produktide suhtelised vahekorrad olenevad alküleerimistingimusist. Üldiselt - mida tugevamad on tingimused nii katalüsaatori aktiivsuse, alküleeriva komponendi, reaktsiooni kestuse ja temperatuuri suhtes, seda suurem on anormaalsete meta-derivaatide moodustumise tendents. Nii näiteks viib alküleerimine $AlCl_3$ kui kõige aktiivsema katalüsaatoriga suhteliselt suurte hulkade meta-derivaatide tekkimisele, iseäranis katalüsaatori suure hulga ja pika reaktsioonikestuse korral. Alküleerides BF_3, H_2SO_4, $FeCl_3$ ja enamik teiste katalüsaatoritega tekivad peamiselt p-dialküülbensoolid :



Ketoonide süntees.

$AlCl_3$ juuresolekul reageerivad hapete klooranhüdriidid aromaatsete süsivesinikega, andes ketoone :

$$RH + R'COCl \xrightarrow{AlCl_3} \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \!\!> C = O + HCl$$

Reaktsioon on üldine mono- ja polütsükliliste süsivesinike , polühalogeenitud süsivesinike, fenoolide ja fenoolide eetrite jaoks.

Alifaatsete karboonhapete halogeenanhüdriide võib asetada nende aktiivsuse järgi järgmisse ritta: joodanhüdriidid, broomanhüdriidid, klooranhüdriidid, fluoranhüdriidid. See on vastupidine alküleerimisreaktsiooni alküülhalogeniidide aktiivsusele.

Asendatava aromaatse ühendi struktuur samuti halogeenanhüdriidi aktiivsus määravad reaktsiooni toimumise kerguse, seepärast on raske teha üldistusi selle meetodi kasutatavuse suhtes. Neid sünteese kasutatakse enam-vähem kogu orgaanilise keemia ulatuses.

Ketoonide süntees erineb oluliselt alküleerimisreaktsioonist $AlCl_3$ abil, kuna ketoonide sünteesil on vajalik vähemalt molekulaarne hulk $AlCl_3$ võetud klooranhüdriidi hulga suhtes, kuna alküleerimisel on vajalik ainult minimaalne hulk $AlCl_3$. See on arvatavasti tingitud sellest, et hapete klooranhüdriidid moodustavad $AlCl_3$-ga võrdlemisi püsivaid molekulaarseid komplekse, alandades sellega $AlCl_3$ katalüütilist efekti. Ketoonide sünteesi mehhanismi on uuritud üksikasjalisemalt kui teisi seda tüüpi reaktsioone.

Oletatakse, et reaktsioon toimub kolmes staadiumis :

$$RCOCl + AlCl_3 \longrightarrow RCOCl.AlCl_3 \quad (1)$$

$$RCOCl.AlCl_3 + HR' \longrightarrow RCOR'.AlCl_3 + HCl \quad (2)$$

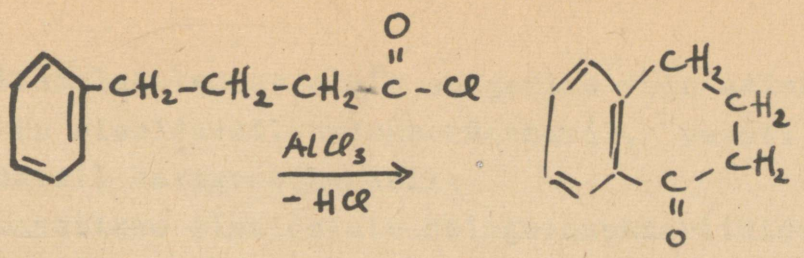
$$RCOR'.AlCl_3 + nH_2O \longrightarrow RCOR' + AlCl_3.nH_2O \quad (3)$$

kus HR' on aromaatne süsivesinik või selle derivaat, näit. alküleeritud süsivesinik või eeter. Hapete anhüdriidide kondenseerimisel aromaatsete süsivesinikega tekivad peaaegu alati para-asendatud ketoonid. See on tingitud arvatavasti $AlCl_3$ orienteeruvast toimest. $AlCl_3$ ja atsetofenooni kompleksi olemasolu tõestas esimesena Menšutkin.

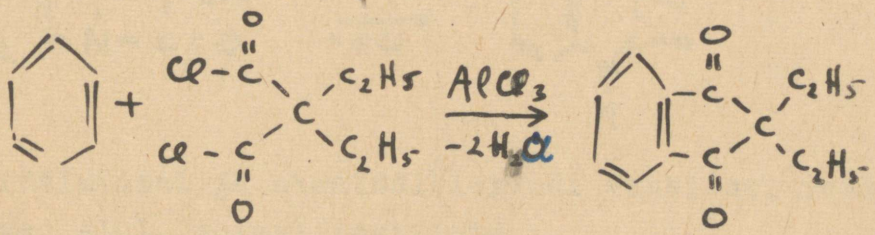
Tsükli sulgumine kloorvesiniku eraldamisega

$AlCl_3$ kasutamine tsükli sulgemiseks mõningate orgaaniliste halogeenühendite korral on kasutatavaks meetodiks paljutuumaliste süsivesinike sünteesil.

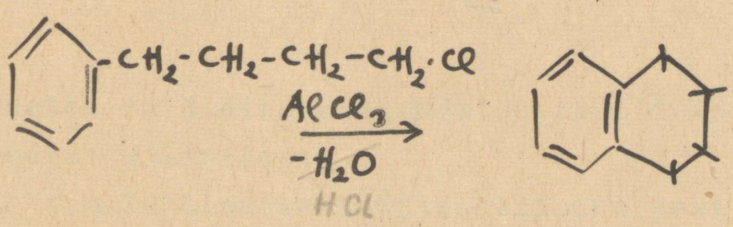
Kondensatsioon võib olla intramolekulaarne :



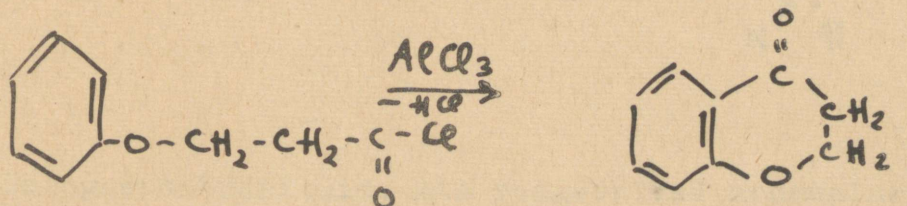
või intermolekulaarne :



Intermolekulaarne kondensatsioon toimub mitte üksnes arvukate hapete halogeenanhüdriididega, vaid ka ω -halogeenalküülbensoolidega :



Tsükli sulgemine alifaatsete hapete klooranhüdriide, millel on eetri side 3- või 4-süsinikaatomiga ahelas, annab meile hapnikkusisaldavaid tsüklilisi ühendeid

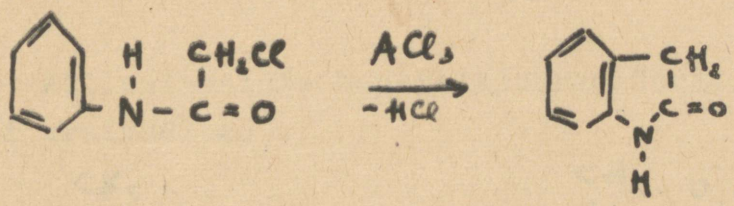


β -fenüüloksüpropionüül-kloriid

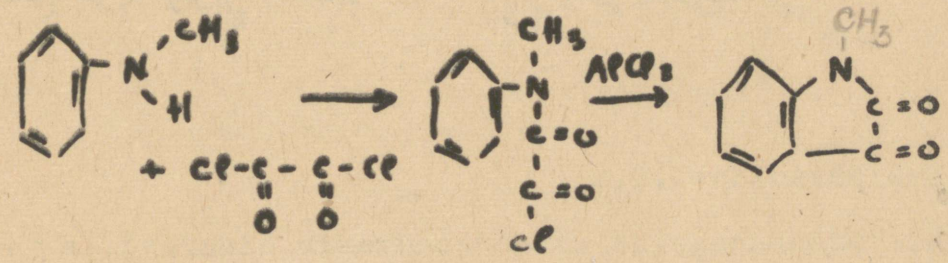
kromanoon

Intramolekulaarse ahela sulgemine võib esineda ka lämmastikku sisaldavail halogeenühendeil, samuti väävlit sisaldavail halogeenühendeil.

Lämmastikku sisaldavate halogeenanhüdriidide tsüklisatsioonil $AlCl_3$ toimel saame oksindoone, tetrahüdro-iso-kinoliine, isatiine jt. ühendeid. Klooratseetaniliidi $AlCl_3$ toimel saame oksindoodi :

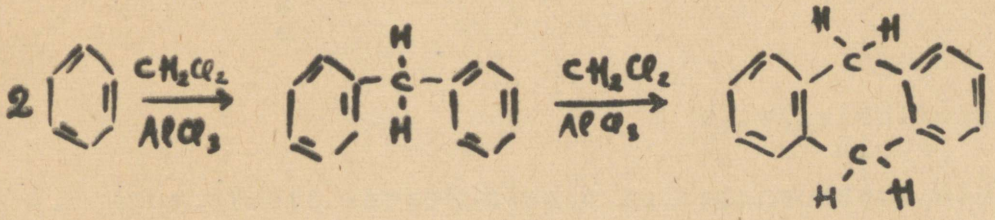


Arüülamiini ja oksalüülkloriidi vahelisel reaktsioonil tekivad $AlCl_3$ toimel isatiinid :



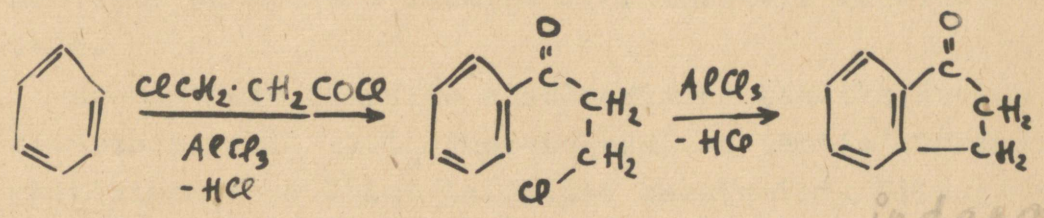
Meetod on üldine N-asendatud isatiinide saamiseks sekundaarseist amiinidest.

Intermolekulaarse tsüklisatsiooni teel saame sünteesida süsivesinikke ning ketoone. Näit. :



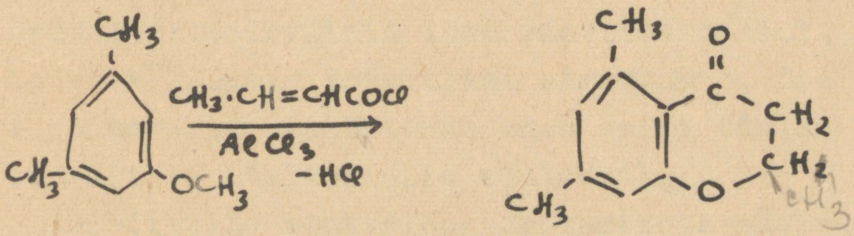
Halogeenanhüdriidid, mis reageerivad aromaatsete ühenditega ja $AlCl_3$-ga annavad tsüklilisi ketoone. Neid reaktsioone saame klassifitseerida osavõtvate halogeenanhüdriidide suhtes järgmiselt :

1. Halogeenitud hapete halogeenanhüdriidid (alifaatsed või arüülsed).



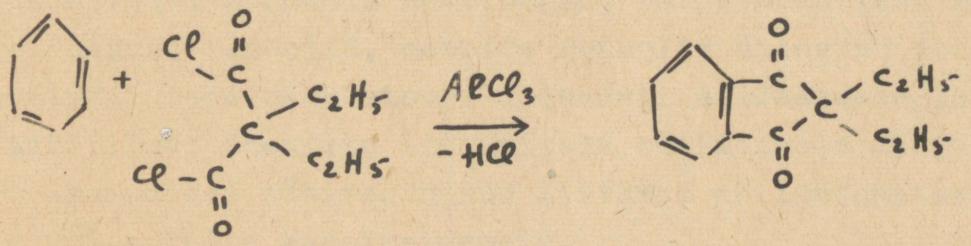
indanoon

2. Küllastamatute hapete klooranhüdriidid (alifaatsed või aralküülsed).



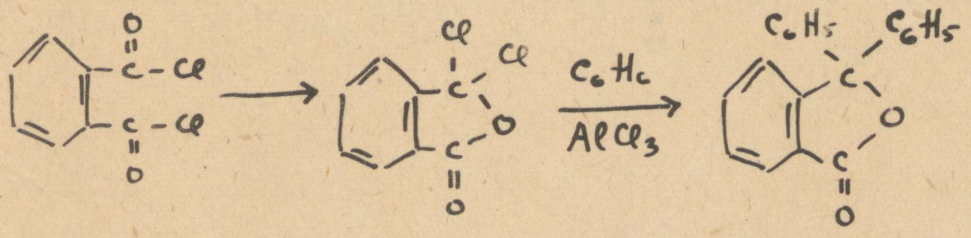
2,5,7-trimetüülkromanoon

3. Alifaatsete dikarboonhapete halogeenanhüdriidid.



2,2-dietüülindaan 1,3-dioon

4. Aromaatsete karboonhapete halogeenanhüdriidid.



difenüülftaliid.

Liitumisreaktsioonid

$AlCl_3$ on aktiivseks komponendiks, mis soodustab aromaatsete ühendite liitumist olefiinsetele kaksiksidemetele.

Aromaatsete ühendite alküleerimine kaksiksidemega süsivesinike abil $AlCl_3$ juuresolekul on tähtis tööstuslik reaktsioon ning leiab laialdast kasutamist. Niisugused reaktsioonid ei piirdu mitte ainult süsivesinikega; on avastatud analoogilisi reaktsioone, kus aromaatsed ühendid liituvad hapetega, eetritega, ketoonidega ja hapete kloranhüdriididega, millel on etüleenne (kaksik-) side. Ardüültsükloolefiinid isomeriseeruvad $AlCl_3$ juuresolekul, andes kõrgemaid tsüklilisi struktuure. See tüüp intramolekulaarseid reaktsioone omab eriti tähtsa koha paljutuumaliste süsivesinike sünteesil.

Olefiinide reaktsioon aromaatsete süsivesinikega toimub nende ühinemise teel olefiinsele kaksiksidemele. Etüleeniga toimub reaktsioon skeemi kohaselt :

$$CH_2 = CH_2 + C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} CH_3 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$$

See ühinemine on nähtavasti üldine alifaatseile süsivesinikele. Bensooli homoloogid, paljutuumalised süsivesinikud, fenoolid, eetrite fenoolid ühinevad veel kergemini. Seda reaktsiooni laiendati alifaatsete ja alitsüklliliste ühendite liitumisele olefiinsele sidemele.

Aromaatsed süsivesinikud liituvad küllastamatute hapete või eetrite kaksiksidemele.

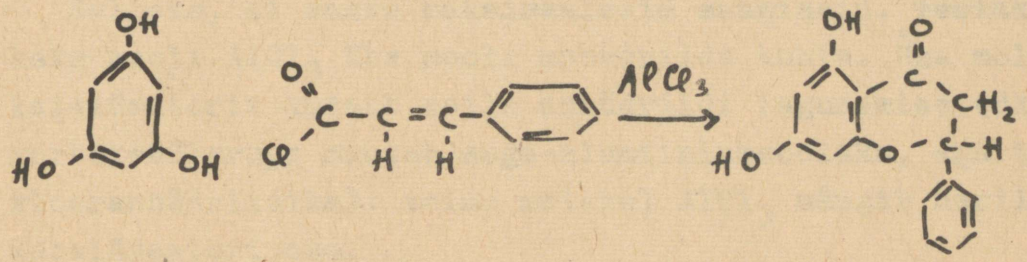
$$C_6H_5CH = CHCOOH \xrightarrow{C_6H_6} (C_6H_5)_2CH.CH_2.COOH$$

Küllastamatute ketoonidega :

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH=C\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} \xrightarrow[AlCl_3]{C_6H_6} CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-\overset{\overset{C_6H_5}{|}}{C}\begin{matrix}CH_3\\-CH_3\end{matrix}$$

Intramolekulaarne tsükli sulgemine võib toimuda halogeenitud külgahela liitumise teel molekulis olevale kaksiksidemele.

Ketoonide sünteesil küllastamatute hapete klooranhüdriididest toimub mitte ainult kondensatsioon HCl eraldumisega, vaid samuti aromaatse süsivesiniku liitumine kaksiksidemele või tsükli moodustumine ühinemise teel kaksiksidemele.



floroglutsiin

5,7-dioksüflavanoon

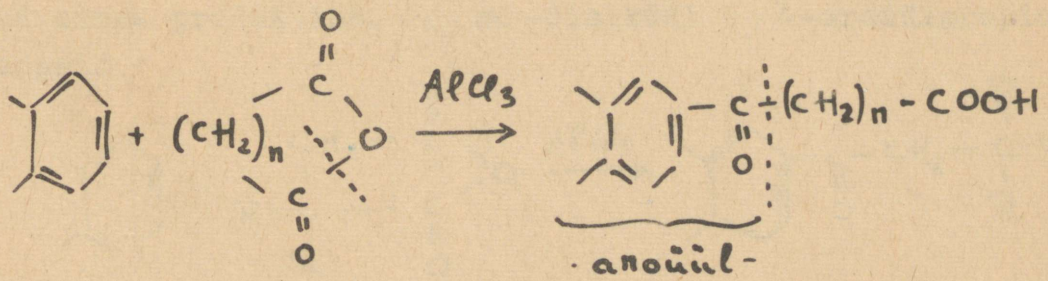
Aromaatsete süsivesinikkude liitumise mehhanism olefiinsele sidemele $AlCl_3$ toimel pole täiesti selgitatud ning selle kohta on olemas väga mitmesuguseid oletusi.

Ketohapete süntees dikarboonhapete anhüdriididest.

Di- ja polükarboonhapete anhüdriidide ühinemine aromaatsete ühenditega $AlCl_3$ juuresolekul on laialt levinud meetod ketohapete sünteesiks.

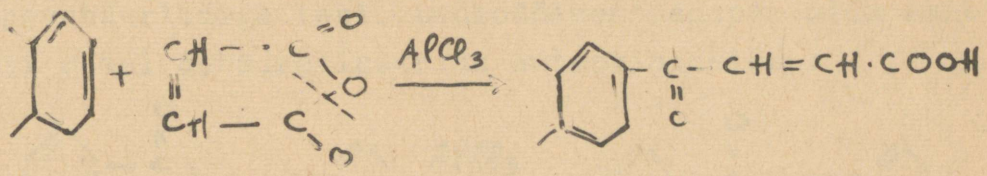
Metüleengruppide arv karbonüülse ja karboksüülse rühma vahel ei saa olla vähem kui kaks, kuna tsükliliste anhüdriidide reas madalamaks liikmeks on merivaikhappe anhüdriid.

Reaktsioon toimub skeemi kohaselt :



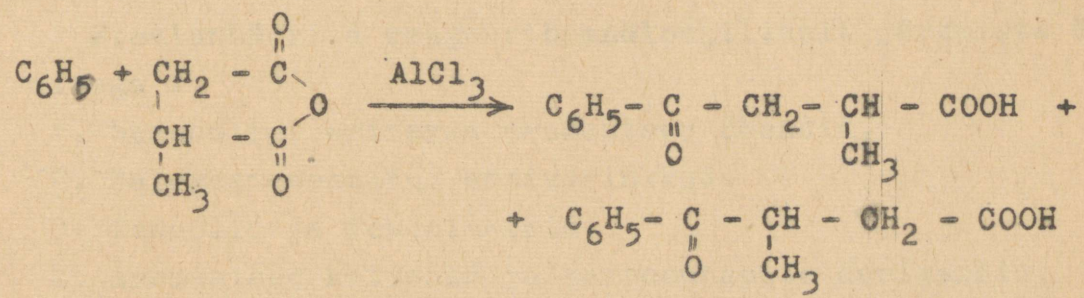
β -Aroüülpropioonhapped on seega madalamad liikmed, mida sel teel saab sünteesida.

Kui küllastatud hapete anhüdriidide asemele võtta maleiinhappe anhüdriid (või selle asendatud derivaadid), siis saame β-bensoüülakrüülhapped :

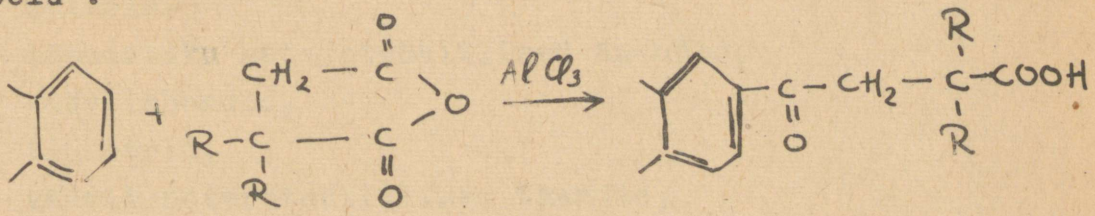


Selleks, et saaks maksimaalseid saagiseid, võetakse kaks mooli $AlCl_3$ ühe mooli anhüdriidi kohta. Üks molekul katalüsatorit kutsub esile anhüdriidi lagunemise (üks karboksüülgrupp muutub sega-alumiiniumsoolaks, aga teine klooranhüdriidiks): teine molekul $AlCl_3$ mängib hariliku katalüsaatori osa.

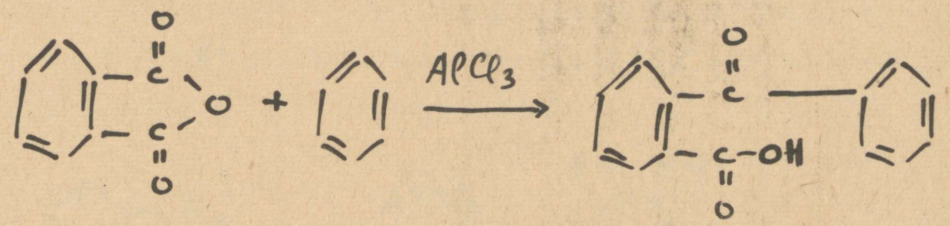
Reaktsiooniks võib kasutada ka monoasendatud merivaikhappe anhüdriidi. Reaktsioon läheb kahes suunas ning tekib kaks isomeerset hapet. Nii annab bensool ja metüülmerivaikhappe anhüdriid α-metüül- β-bensoüülpropioonhappe ja β-metüül- β-bensoüülpropioonhappe :

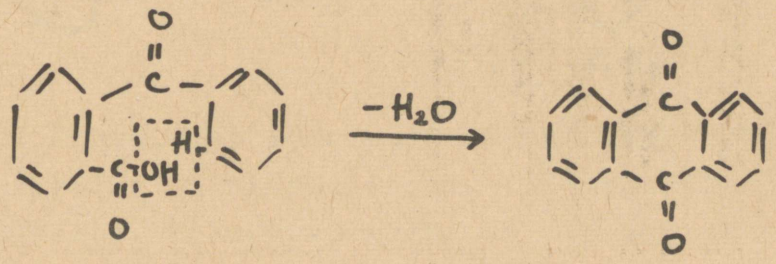


Ebasümmeetriliselt asendatud merivaikhappe anhüdriidid, millel on kaks asendajat ühe süsinikuaatomi juures, annavad ainsa produktina, α, α-dialküül - β-aroüülpropioonhappeid :



Reaktsioonid ftaalhappe anhüdriidiga on kõige üksikasjalikumalt läbi uuritud. Bensooli reageerimisel ftaalhappeanhüdriidiga tekib bensoüülbensoehape, mida saab kergesti edasi dehüdratiseerida antrakinooniks :





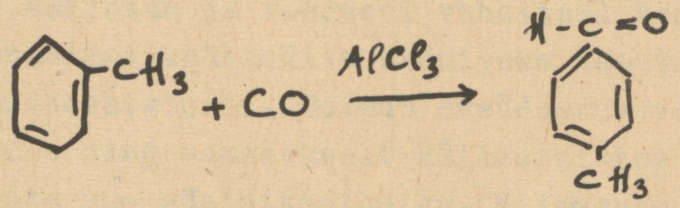
Kuna antrakinoon ja ta derivaadid evivad esmajärgulist tähtsust värvitööstuses, siis on ketohapped tähtsaiks vaheproduktideks.

Ftaalanhüdriid reageerib analoogiliselt järgmiste ühenditega :

1. bensoolist erinevad aromaatsed ühendid,
2. halogeenasendatud süsivesinikud,
3. fenoolid ja fenooleetrid,
4. aromaatsed ketoonid ja karboonhapete derivaadid,
5. lämmastikühendid,
6. nitroühendid,
7. aromaatsed amiinid,
8. amiinid,
9. lämmastiku heterotsüklilised ühendid,
10. väävliühendid,
11. tioeetrid,
12. väävli heterotsüklilised ühendid,
13. hapnik heterotsüklilised ühendid.

Aldehüüdide sünteesi.

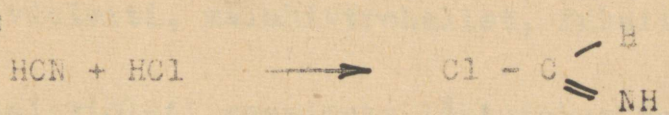
Väga huvitavaks meetodiks on $AlCl_3$ kasutamine aromaatsete aldehüüdide sünteesil. On kaks harilikult kasutatavat meetodit. Üks neist - Gattermann-Kochi meetod - kasutab aromaatsete süsivesinikkude üleviimisel aromaatseteks aldehüüdideks süsinikmonooksüüdi :



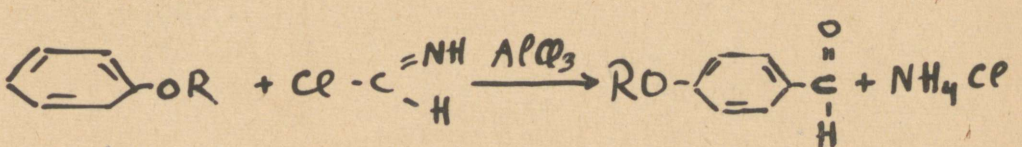
$AlCl_3$ soodustab seda reaktsiooni vähese hulga vee või HCl esinemisel ning aktiveeriva komponendi - näit. CuCl juuresolekul. Rõhu kasutamine väldib aktivaatorite kasutamise. Toodud reaktsioon pole rakendatav fenoolide ja eetrite korral, kuid tsüaanvesinikhappe, kloorvesinikhappe ja $AlCl_3$ juuresolekul muutuvad fenoolid ja eetrid kergesti vastavaiks aldimiidideks, mis hüdrolüüsi teel viiakse edasi üle aldehüüdideks. Tsüaanvesiniku asemel võib kasutada väga heade tagajärgedega ka tsinktsüaniidi. Huvitav on märkida, et neid mõlemaid reaktsioone võib vaadelda kui - Friedel-Craftsi reaktsiooni, kuna mõlemad protsessid on esialgu nähtavasti seotud halogeenühendi tekkimisega. Gattermann-Kochi reaktsioonil tekib algul formüülkloriid :



Gattermanni sünteesil on vaheproduktiks imidoformüülkloriid :



Need ühendid reageerivad aromaatse komponendiga vastavalt Friedel-Craftsi reaktsioonile :



KONDENSATSIOON II

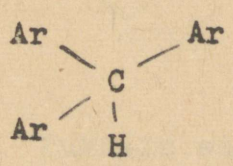
Trifenüülmetaanühendite tekkimine.

Trifenüülmetaanühendeid saab aromaatsete amiinide või aromaatsete karbonüülühendite ja happeanhüdriidide kondenseerimisel. Samuti saadakse trifenüülmetaanühendeid aromaatsete amiinide ja fosgeeni vahelisel kondensatsioonil.

Trifenüülmetaanühendite saamiseks kasutatakse oksüdeerivat kondensatsiooni. Toimub oksüdeeruv vesinikuaatomi eemaldamine ning samaaegselt küllastatakse vabanenud süsinikuvalents uue süsinikaatomiga. Niisugune kondenseerimismeetod leiab väga laialdast kasutamist nii vaheproduktide kui ka värvaine tööstuses.

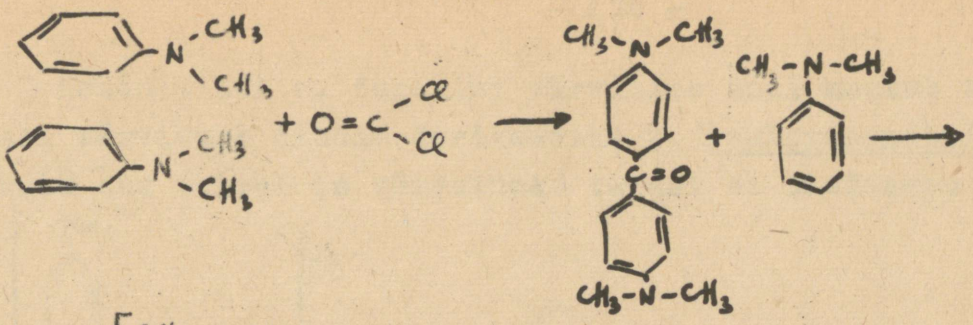
Oksüdeerivaiks kondensatsioonivahendeiks võivad olla väga mitmesugused reaktiivid: tinakloriid, lämmastikhapud soolad, kõige sagedamini kasutatakse nitrobensooli (raua või raudkloriidi juuresolekul) ja arseenhapet (H_3AsO_4).

Tsentraalseks süsinikaatomiks trifenüülmetaanühendite sünteesil saab olla kas asendatud bensooli metüülrühma süsinik, või lihtsa metaanide rivaadi süsinik; lõpuks võib tsentraalseks süsinikaatomiks muutuda ka difenüülmetaani tsentraalne aatom.

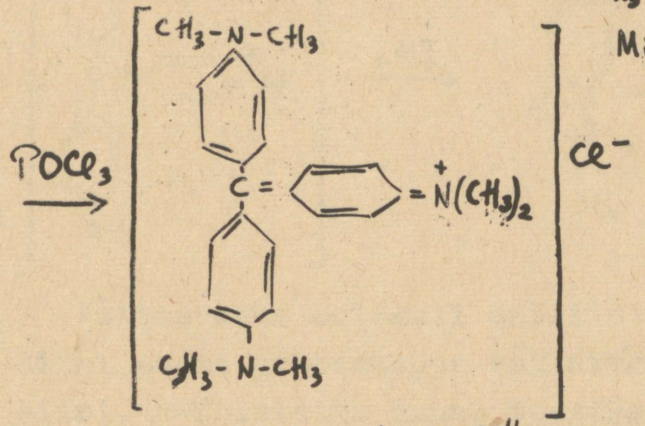


Trifenüülmetaanühendist võib näitena tuua värvaineid kristallvioletti, malahiitrohelist, fuksiini ja parafuksiini.

Kristallvioleti saamiseks lähtutakse reaktsioonist:

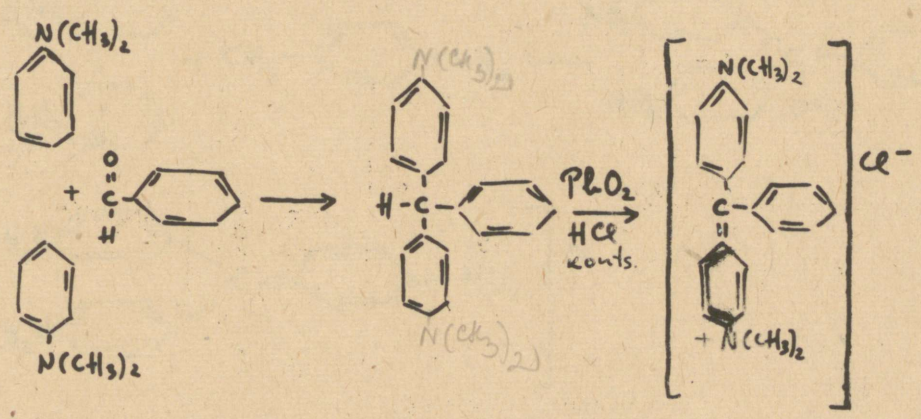


Michleri ketoon

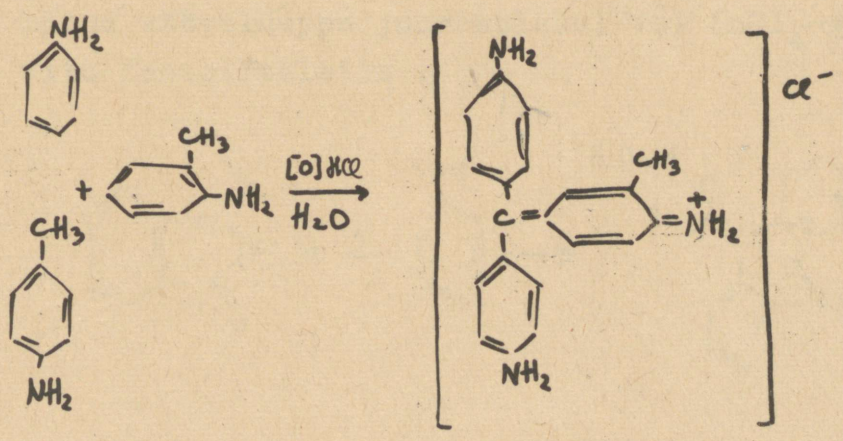


kristallviolett
soolana

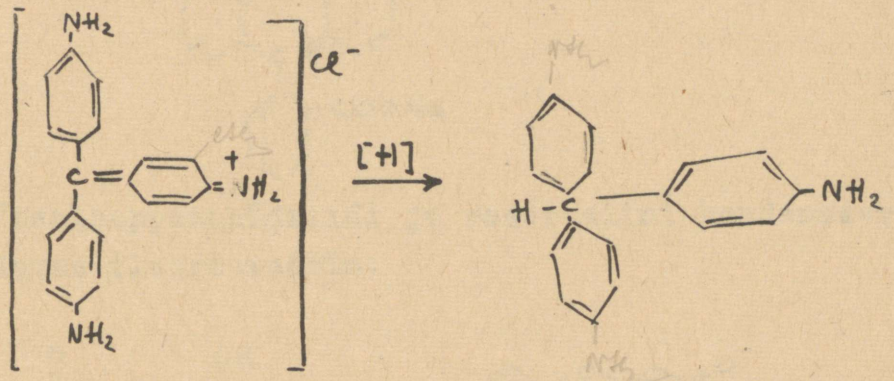
Malahiitrohelisel puudub üks amiingrupp.
Süntees toimub järgmise skeemi kohaselt:



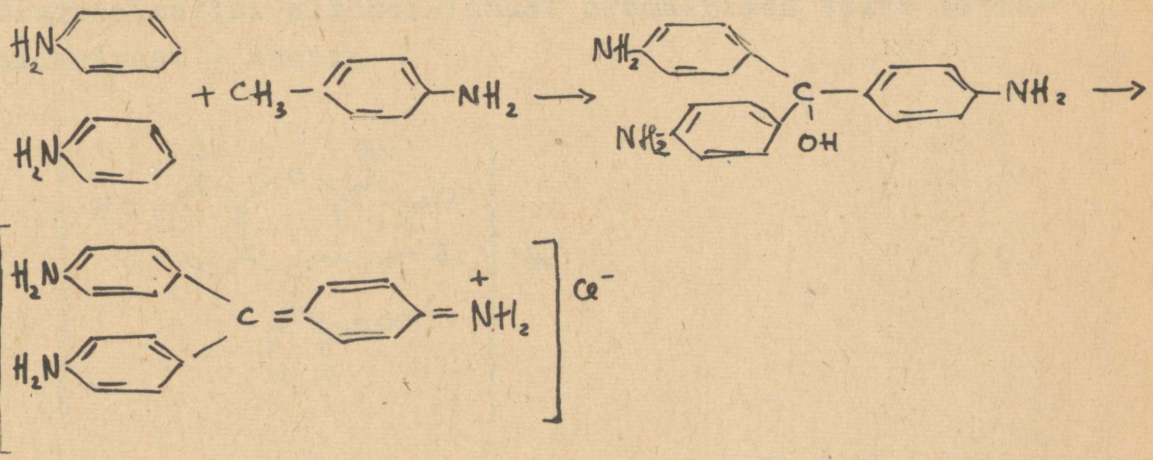
Rosaniliin e. fuksiin saadakse :



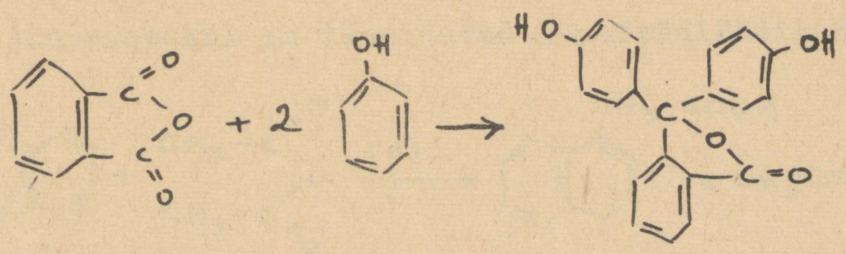
Rosaniliini e. fuksiini värviline sool muutub taandamisel värvituks dihüdroderivaadiks e. leukorosaniliiniks, kuid õhu toimel ta värvaineks tagasi ei oksüdeeru :



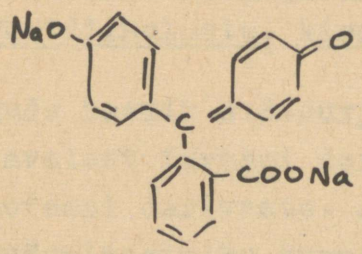
Võttes kaks molekuli aniliini ja ühe molekuli p-toluidiini saame arseenhappe või nitrobensooli toimel parafuksiini. o-Toluidiin annab tsentraalse süsinikaatomi. p-Toluidiini esialgseks oksüdatsiooniproduktiks on nähtavasti aldehüüd :



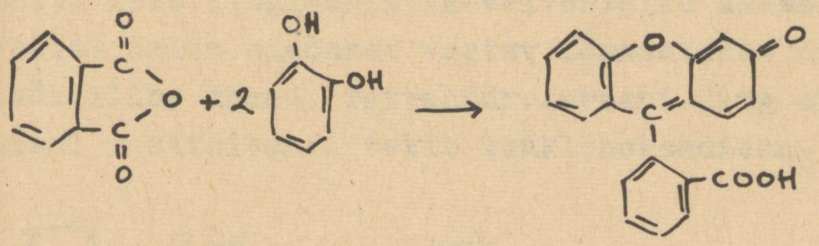
Kuumutades ftaalhappe anhüdriidi fenooliga kontsentreeritud väävelhappe juuresolekul või $SnCl_4$-ga saadakse värvitu fenoolftaleiin :



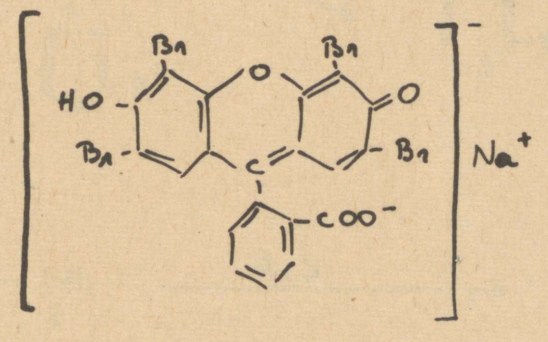
Leelise toimel tekib värviline sool :



Ftaalhappeanhüdriidi ja resortsiini kondenseerimisel saadakse fluorestseiin:

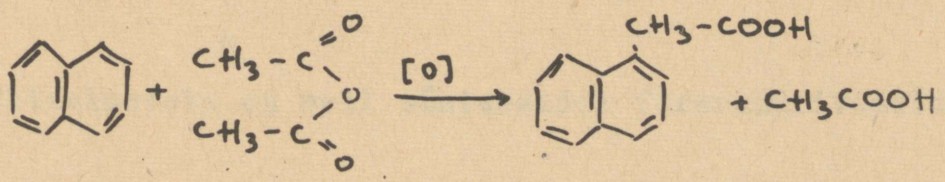


Fluorestseiini alkoholilahust bromeerides tekib tetrabroomderivaat - eosiin



Analoogseid värvaineid, mida tuntakse rodamiinvärvide nime all, saadakse ftaalhappeanhüdriidi kondenseerimisel m-monoalküül- või m-dialküülamiinfenoolidega.

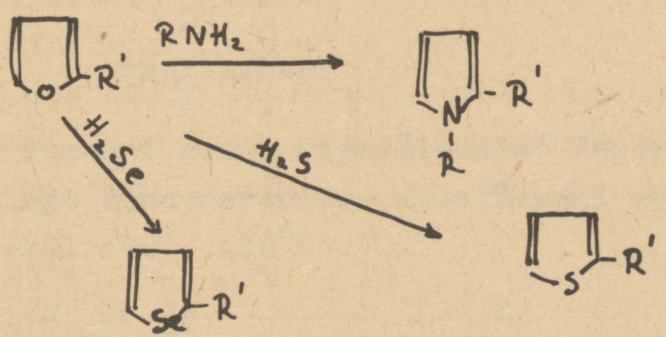
Kuumutades naftaliini äädikhappe anhüdriidiga permanganaadi juuresolekul on täheldatud 1-naftüüläädikahappe tekkimist

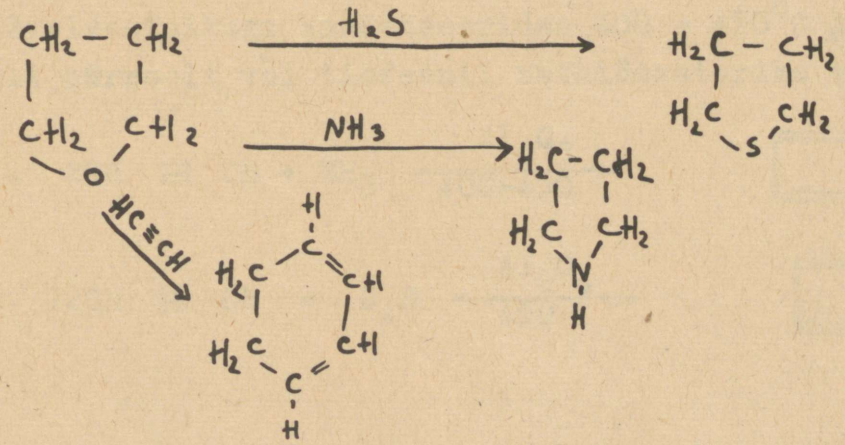


(Mainitud ühend on taimekasvu stimulaatoriks).

Furaani, tiofeeni ja pürrooli süntees atsetüleenist, dikarboonhapetest 1,4-diketoonidest. Püridiinaluste, kinoliinderivaatide süntees.

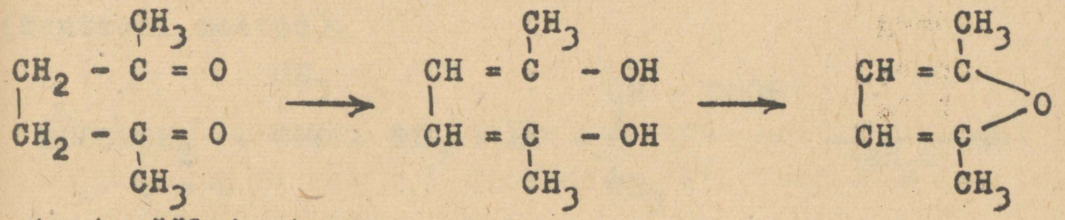
Nõukogude keemik J.K.Jurjev avastas meetodi, millega saab vastavatest furaani derivaatidest pürrooli, tiofeeni ja seleenofeeni derivaate. Juhtides heterotsüklilise ühendi ning väävelvesiniku aurusid üle veevaba Al_2O_3 temp. 400-450°C saadakse furaanist tiofeen saagisega 31% ning tetrahüdrofuraanist tetrahüdrotiofeen saagisega 67%. Kui võtta neis tingimusis väävelvesiniku asemel ammoniaak või vastav amiin saadakse vastav lämmastikku sisaldav heterotsükliline ühend. Tetrahüdrofuraani ning atsetüleeni vahelisel reaktsioonil tekib tsükloheksadieen.



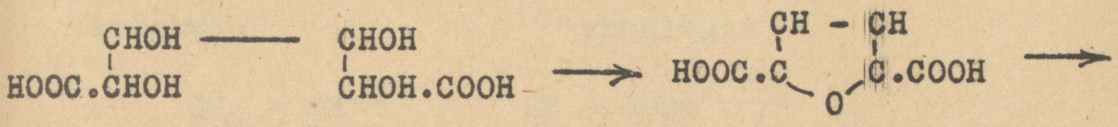


Lähteaineteks on neil sünteesidel furaanderivaadid.

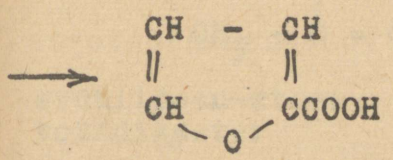
Üheks tähtsamaks meetodiks furaanühendite saamisel on 1,4-diketoonide või 1,4-dioksühendite, või 1,4 diketohapete estrite dehüdratatsioon..



atsetonüülatsetoon

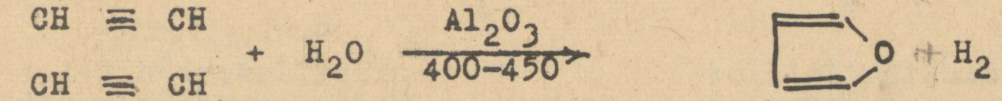


limahape dehüdrolimahape

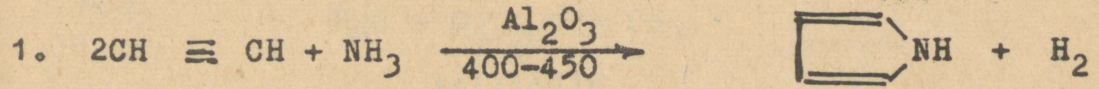


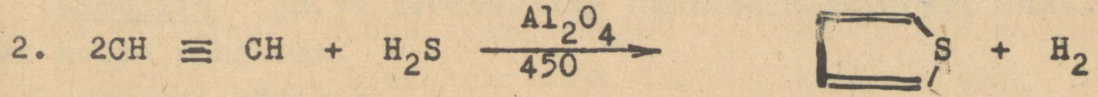
pürolimahape

Furaani saame atsetüleenist Tšitšibabini meetodil nimelt kondenseerides atsetüleeni veeauruga Al_2O_3 juuresolekul 400 - 450°C .

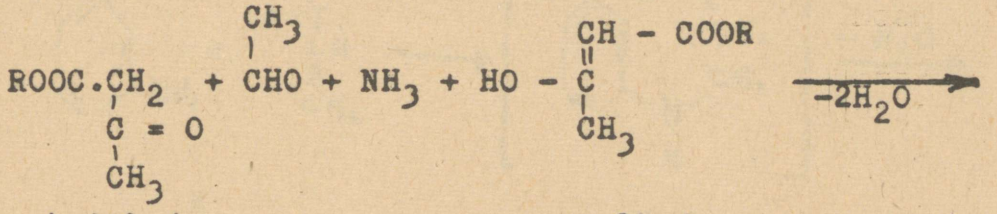


Analoogiliselt saame atsetüleeni ammoniaagiga või väävelvesinikuga kondenseerides 400 - 450°C juures vastavalt pürrooli või tiofeeni: katalüsaatoriks on Al_2O_3

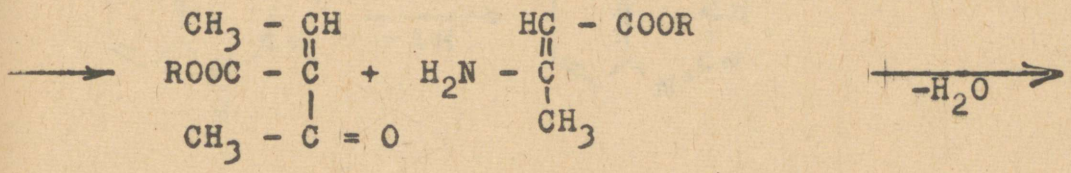




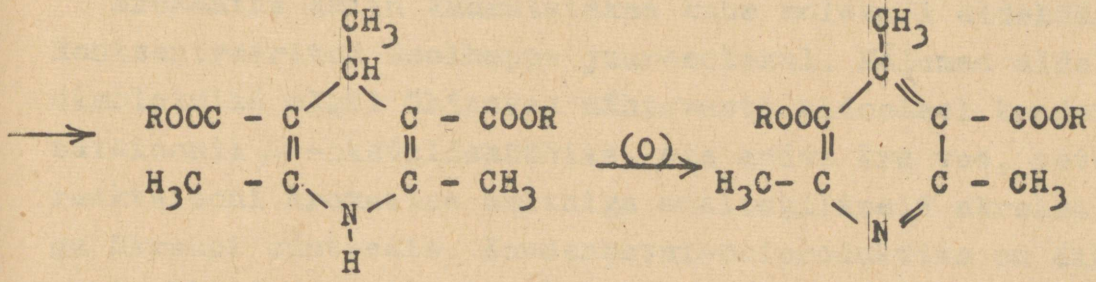
Püridiinaluste sünteesimeetodeist osutus viljakaks süntees, kus kaks molekuli β-ketohappeestrit kondenseeruvad ühe molekuli ammoniaagiga ning ühe molekuli aldehüüdiga. (Hantzchi meetod).



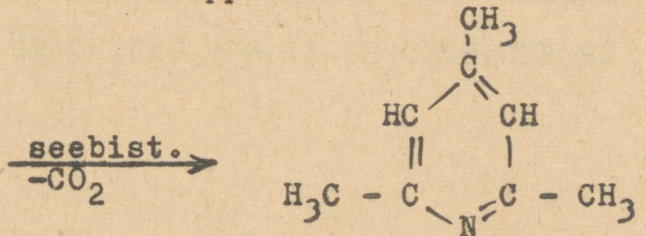
ketokuju enoolkuju



etüülideen-atseetoäädikester β-amiinkrootonhappe ester



1,4-dihüdrokollidiindikarboonhappe ester kollidiindikarboonhappe ester



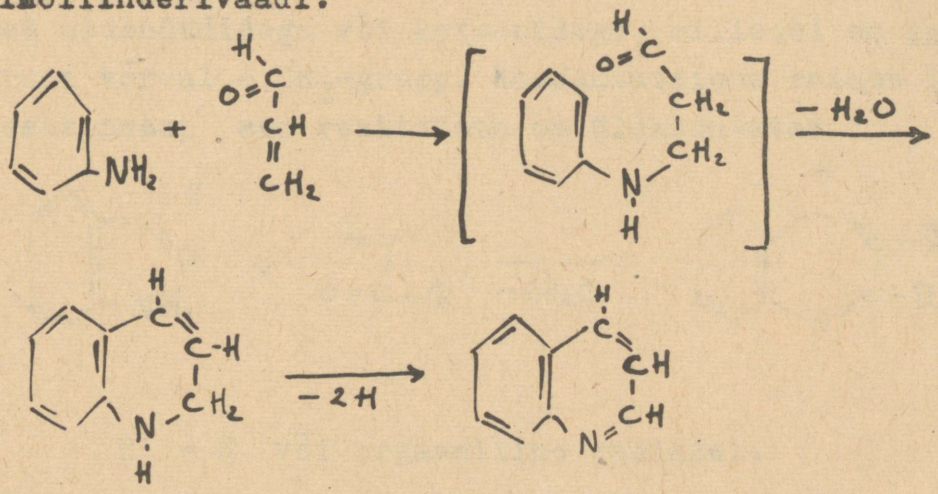
kollidiin

Kinoliin ja ta derivaatide sünteesimeetodeist vaatleme kolme põhimist.

Skraupi süntees

Aromaatset amiini (vaba orto-asendiga) kuumutatakse glütseriiniga, väävelhappega ning mingi aromaatse nitroühendiga (harilikult samaga, mis vastab kasutatavale amiinile). Väävelhape võtab glütseriinilt vee, andes ak-

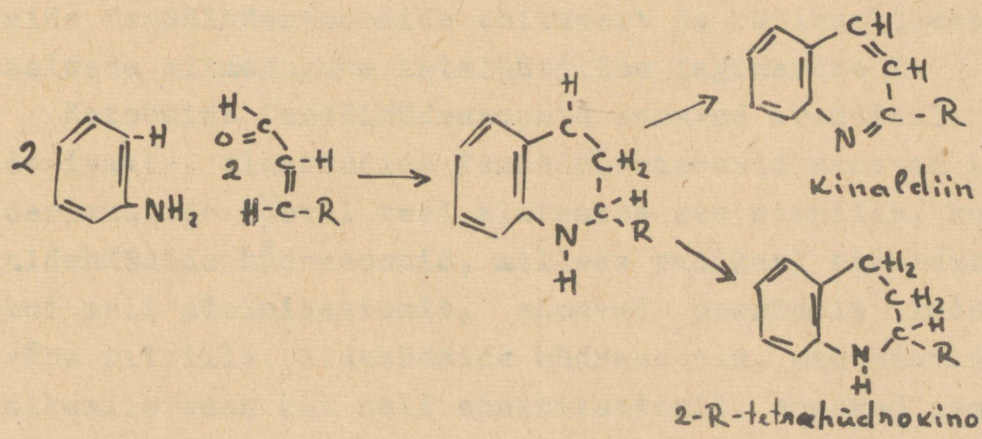
roleiini see kondenseerub amiiniga, tekib dihüdrokinoliinühend. Nitroühendi toimel saadud ühend dehüdreerub, andes kinoliinderivaadi.



Döbner-Milleri meetod

Aromaatne amiin kuumutatakse kahe molekuli aldehüüdiga kontsentreeritud soolhappe juuresolekul. Mõlemad aldehüüdimolekulid algul ühinevad nähtavasti aldoolsel kondensatsioonil β-oksüaldehüüdiks, mis andes ära vee, astub reaktsiooni aromaatse amiiniga analoogiliselt akroleiiniga Skraupi sünteesis. Kondensatsiooniproduktiks on dihüdrokinoliinderivaat, mis lõpuks grupeerub ümber tetrahüdrokinoliin- ja kinoliinderivaadiks:

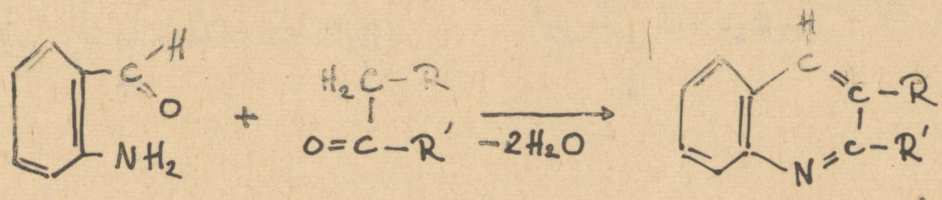
$$2R\text{-}CH_2CHO \longrightarrow R.CH_2CHOH.CHRCHO \longrightarrow R\text{-}CH_2.CH{=}CH.CHO$$



Sel teel saame sünteesida ainult kinoliini derivaate, mitte kinoliini ennast.

Friedländeri süntees.

See meetod seisneb o-amiinbensaldehüüdi kondenseerimises aldehüüdidega või ketoonidega, milledel on karbonüülgrupi kõrval - CH_2-grupp. Kondensatsioon toimub leelises keskkonnas; see reaktsioon on üldkasutatav :



R' = H või orgaaniline radikaal.

Indooli homoloogide süntees fenüülhüdrasoonidest A.E. Arbuzovi meetodil.

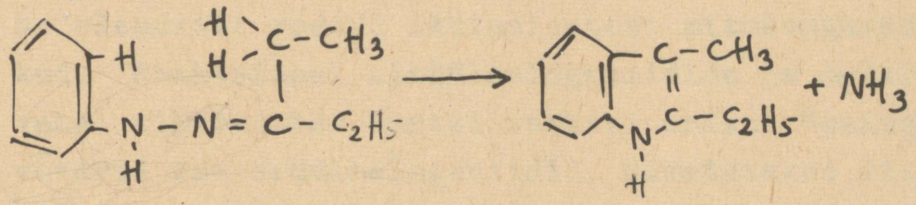
1913.a. leidis A.E.Arbuzov koos V.M.Tihvinskiga, et fenüülhüdrasoon laguneb katalüütiliselt kuumutamisel CuHal juuresolekul vastavaks indooli derivaadiks. Nad eraldasid ka vahepealse katalüsaatori ühendi fenüülhüdrasiiniga.

Kõige tugevamat katalüütilist toimet omab CuCl. Katalüsaatorit võib võtta kümnendiku protsendi ulatuses fenüülhüdrasooni hulgaga võrreldes.

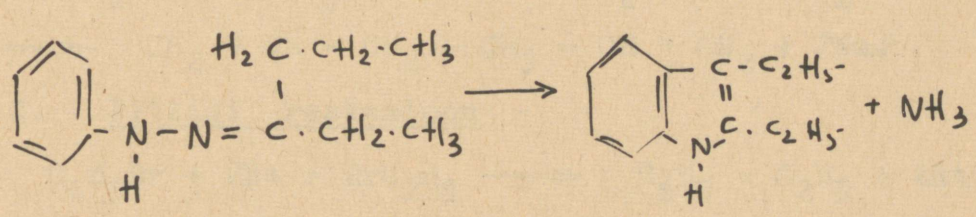
A.E. Arbuzov näitas, et olenevalt aldehüüdide või ketoonide fenüülhüdrasoonide ehitusest ja radikaalidest võib esineda mitmesugune katalüütiline lagunemine :

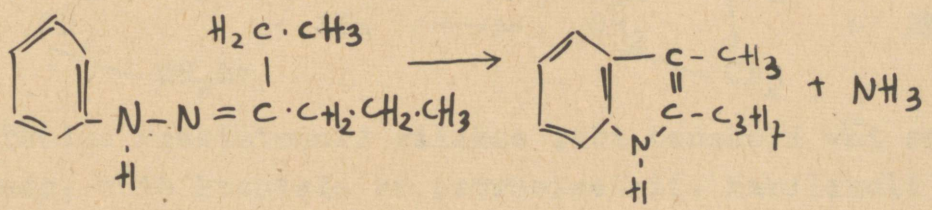
Ketoonide fenüülhüdrasoonid annavad eranditult indooli derivaate. Aldehüüdide fenüülhüdrasoonid annavad indooliderivaatide kõrval veel alifaatse rea nitriile, kusjuures aldehüüdide hüdrasoonid, millede radikaal sisaldab vähem kui neli süsinikaatomit, annavad peamiselt indoole ja vähe nitriile. Aldehüüdide hüdrasoonid, mis sisaldavad radikaalis enam kui neli süsinikaatomit, annavad peamiselt nitriile ja aniliini.

Näit. dietüülketoonhüdrasoon laguneb katalüütiliselt 2,3-etüül-metüülindooliks :



Etüülpropüülketooni korral võib reaktsioon kulgeda kahes suunas :





Saadakse kas 2,3 - dietüülindool, 2,3 - propüülmetüülindool või mõlema isomeeri segu.

K O N D E N S A T S I O O N III

Halogeenalküülide ja halogeenarüülide ning metalse naatriumi vahel toimuval reaktsioonil tekivad lõpp-produktidena olenevalt võetud lähteainetest mitmesugused süsivesinikud. Reaktsiooni alküülhalogeniidide ja metalse naatriumi vahel nimetatakse Wurtzi reaktsiooniks. Reaktsiooni, kus võtavad osa arüülhalogeniidid, nimetatakse Fittigi reaktsiooniks. Dihalogeniidide ja metalse naatriumi tsükli tekkimist nimetatakse Freundi reaktsiooniks.

1. Wurtzi reaktsioon

$$R - Hal + 2Na + R' - Hal \longrightarrow R - R' + 2NaHal$$

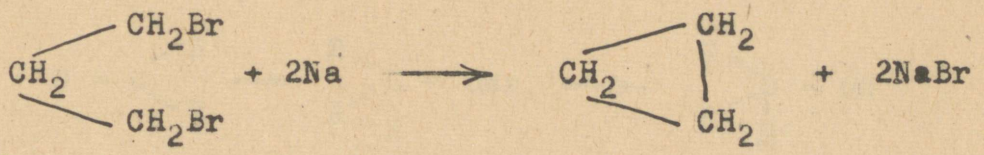
$$CH_2 = CH - CH_2 + 2Na + J - CH_2 - CH = CH_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_2 = CH - CH_2 - CH_2 - CH = CH_2 + 2NaJ$$

2. Fittigi reaktsioon

$$C_6H_5Br + 2Na + BrC_2H_5 \longrightarrow C_6H_5 - C_2H_5 + 2NaBr$$

3. Freundi reaktsioonil tekib tsükkel



Toodud reaktsioonid viiakse läbi bensooli või eetri lahuses, võib kasutada ka petrooleetrit. Harilikult nimetatakse kaht esimest reaktsiooni ühise nimega Wurtz - Fittigi reaktsiooniks.

Wurtz - Fittigi reaktsiooni mehhanismi uuris põhjalikult P.P. Šorõgin, kes näitas, et reaktsioon toimub kahes staadiumis. Algul saadakse naatriumalküül - puht metallorgaaniline ühend

$$R - J + 2Na \longrightarrow RNa + NaJ$$

Seejärel reageerib naatriumalküül halogeenderivaadiga, andes süsivesiniku :

$$RNa + JR \longrightarrow R - R + NaJ$$

Halogeniidide reaktsioonivõime langeb reas :

kloriidid > bromiidid > jodiidid.

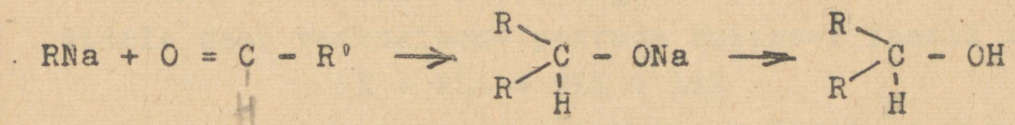
Sinise värvusega kiht, mis tekib reaktsiooni vältel metalse naatriumi pinnal, on analoogiline sinise keedusoolaga, kus keedusoola kristall-võre sisaldab metalset naatriumi, mis tingibki sinise värvuse.

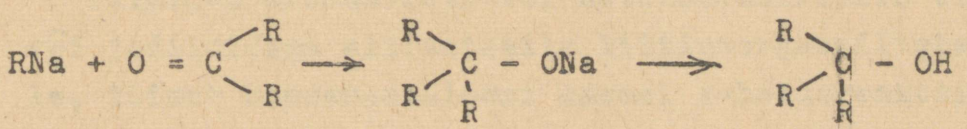
P.P. Šorõgin, uurides Na-orgaanilisi ühendeid, tõestas Wurtz - Fittigi reaktsiooni mehhanismi ning näitas Na-orgaaniliste ühendite kasutamisvõimalusi sünteetilises orgaanilises keemias. Toome mõningaid näiteid :

1. Na-orgaaniliste ühendite abil saab sünteesida sekundaarseid ja tertsiaarseid alkohole nimelt RHal ja Na või HgR_2 ja Na toimel aldehüüdidele, ketoonidele, eetritele, hapete anhüdriididele, näit.:

$$RX + 2Na \longrightarrow NaX + RNa\ ;$$

$$HgR_2 + 2Na \longrightarrow 2RNa + Hg$$





Mõningail juhtudel tertsiaarsete alkoholide süntees Na abil toimub paremini kui Grignardi järgi Mg-ga. Näit. trifenüülkarbinooli süntees Na ja C_6H_5Cl toimel

$C_6H_5\underset{\underset{O}{\|}}{C}$ - O - C_2H_5-le (saagis peaaegu teoreetiline).

2. Na - alküülide toimel aromaatseile süsivesinikele moodustavad naatriumarüülid :

$$NaC_2H_5 + C_6H_6 = C_6H_5Na + C_2H_6$$

Alküül-aromaatsete süsivesinikkude korral Na - astub külgahelasse :

$$C_6H_5 - CH_3 + NaC_2H_5 \longrightarrow C_2H_6 + C_6H_5 - CH_2 - Na$$

3. Na - alküülid lagundavad eetreid :

$$(C_2H_5)_2O + NaO_2H_5 \longrightarrow C_2H_5ONa + C_2H_4 + C_2H_6$$

Kahe viimase reaktsiooni abil saab seletada mitmeid anomaaliaid Wurtz - Fittigi reaktsiooni kulgemises : eeter ja bensool, mida kasutatakse lahustina, ei ole indiferentsed Na - alküülide toimel, mis on ise reaktsiooni vaheproduktideks.

Olgu märgitud, et Na - alküülid on puhtal kujul värvitud amorfsed ained, neutraalseis lahusteis lahustumatud, lagu nevad kuumutamisel sulamata. Erinevalt teistest moodustab bensüülnaatrium $C_6H_5-CH_2Na$ punaseid kristalle ning ta eeterlahus juhib elektrit.

Suurt tähtsust omavad sünteetilises orgaanilises keemias ning leiavad tulevikus üha enam kasutamist liitiumorgaanilised ühendid.

Toimides metalse liitiumiga alküül- või arüülhalogeniididele, saab reaktsiooni peatada esimesel faasil :

$$RX + 2Li = RLi + LiX$$

Toimides aromaatsete või heterotsükliliste bromiidide või jodiididega alifaatseile liitiumorgaanilistele ühendeile, toimub kondensatsiooni asemel vahetusreaktsioon :

$$RX + R'Li \longrightarrow RLi + R'X$$

See reaktsioon toimub niivõrd ladusalt, et teda saab kasutada Li-orgaaniliste ühendite sünteesiks.
Alifaatsete liitiumorgaaniliste ühendite ja alifaatsete halogeenhalogeniidide vaheline kondensatsioon toimub võrrandi järgi :

$$RLi + RX \longrightarrow RR + LiX$$

Kondensatsiooni reaktsiooni kiirus oleneb alküülhalogeniidi loomusest; jodiidid reageerivad kõige kiiremini.

Värvilised liitiumorgaanilised ühendid reageerivad kiiresti alküülhalogeniididega, näit.:

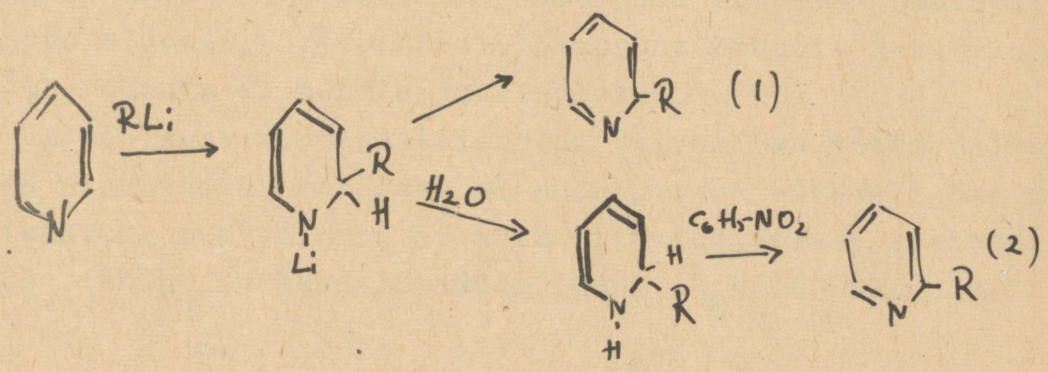
$$C_6H_5CH_2Li + n-C_4H_9Br \longrightarrow C_6H_5CH_2C_4H_9 + LiBr$$

Toimides liitiumorgaanilisele ühendile madalal temperatuuril CO_2-ga tekib vastav karboonhappeliitiumsool. Reakt-

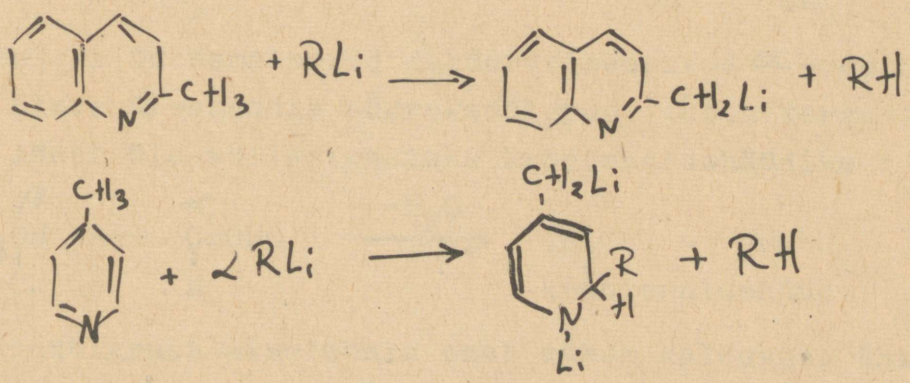
siooni normaalne käik on järgmine :

$$RLi + CO_2 \longrightarrow RCOOLi$$

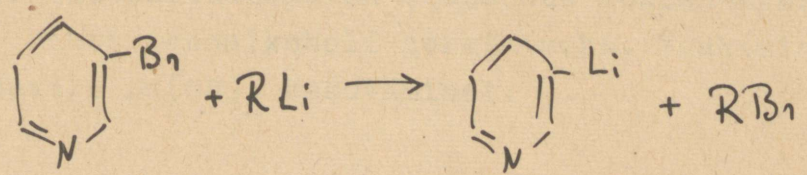
Liitiumorgaanilised ühendid, reageerides lämmastikku sisaldavate heterotsüklitega, ühinevad asometiinsidemele ning muunduvad vastavalt alltoodud skeemile :



LiH eraldumine toimub võrdlemisi kergesti (1) ning sageli saadakse püridiin (või kinoliin) derivaatide segu 1,2-dihüdroderivaatidega, mis edasi oksüdeeruvad näit. nitrobensooli toimel (2). Teisiti toimub reaktsioon alküülderivaatidega (peamiselt α-asendis olevad), kusjuures ülekaalukaks reaktsiooniks on enamasti metalleerimisreaktsioon :



Tsüklis oleva halogeeni asendumine metalliga toimub juba madalal temperatuuril.



K O N D E N S A T S I O O N IV

Aldoolne kondensatsioon

Töödeldes atseetaldehüüdi lahust vähese hulga leelise-lise katalü saatoriga (KOH jt.), toimub pöörduv reaktsioon, mille juures kaks molekuli aldehüüdi ühinevad omavahel, andes aldooli - β-oksü-n-võihappealdehüüdi. Reaktsioon võib toimuda ka hapete juuresolekul.

Aldoolsest kondensatsioonist võivad osa võtta niisugused aldehüüdid, milledel α-asendis on vähemalt üks vesinikaatom; reaktsiooni ei astu trimetüülatseetaldehüüdi $(CH_3)_3$-CCHO ja bensaldehüüdi tüüpi C_6H_5CHO ühendid.

$$CH_3\overset{H}{\underset{|}{C}}=O + H.CH_2CHO \rightleftharpoons[OH^-] CH_3\underset{OH}{\underset{|}{C}}HCH_2CHO$$

aldool

Propioonaldehüüdi aldoolsel kondensatsioonil võtab reaktsioonist osa üks α-vesinik, aga mitte β-asendi vesinik :

$$CH_3CH_2CHO + \underset{CH_3}{\underset{|}{CH_2}}CHO \rightleftharpoons CH_3CH_2\underset{OH}{\underset{|}{C}}H - \underset{CH_3}{\underset{|}{C}}HCHO$$

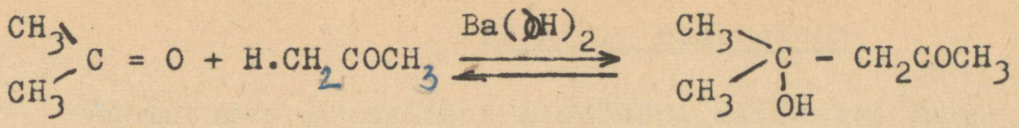
Aldool ja ta homoloogid dehüdratiseeruvad α-vesiniku kõrval oleva β-asendis hüdroksüülgrupi tõttu kergesti. Aldool läheb üle küllastamatuks krootonaldehüüdiks :

$$CH_3\overset{\beta}{\underset{OH}{\underset{|}{C}}}H - \overset{\alpha}{\underset{H}{\underset{|}{C}}}HCHO \xrightarrow{-H_2O} CH_3CH = CHCHO$$

krootonaldehüüd

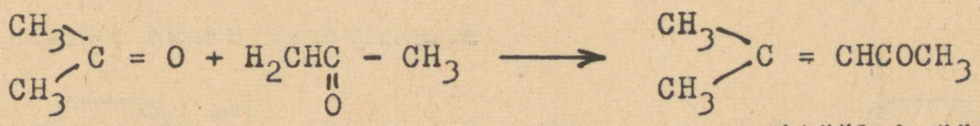
Karbonüülgrupp atsetoonis omab vähem kalduvust ühinemisreaktsiooniks kui atseetaldehüüd, olgu, et atsetoon omab võrdlemisi aktiivse vesinikaatomi.

Leeliskatalüsaatorite juuresolekul toimub kondensatsioon, kuid tasakaaluasend on ebasoodus kondensatsiooni produkti - diatsetoonalkoholi tekkimiseks. Reaktsioon saab läbiviidavaks $Ba(OH)_2$ kasutamisel.



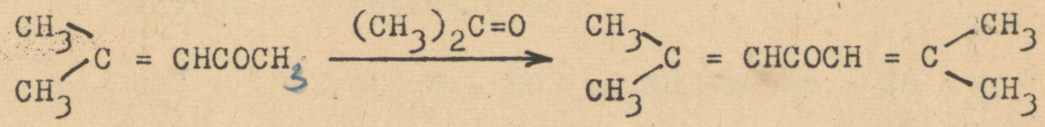
diatsetoonalkohol

Juhtides atsetooni kuiva HCl läheb atsetoon üle mesitüüloksüüdiks:



mesitüüloksüüd

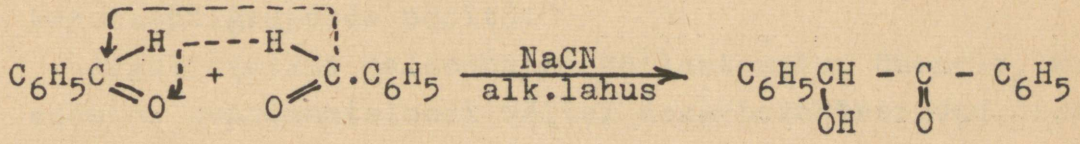
Mesitüüloksüüd võib edasi kondenseeruda forooniks :



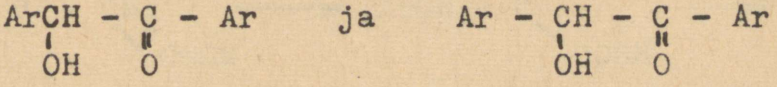
Need reaktsioonid toimuvad analoogiliselt aldoolse kondensatsiooniga, mille produktid dehüdratiseeruvad happelise komponendi toimel.

Bensoiinne kondensatsioon

Leelismetallide tsüaniidide alkohoolse lahuse toimel bensaldehüüd kondenseerub - α-oksüketooniks - bensoiiniks



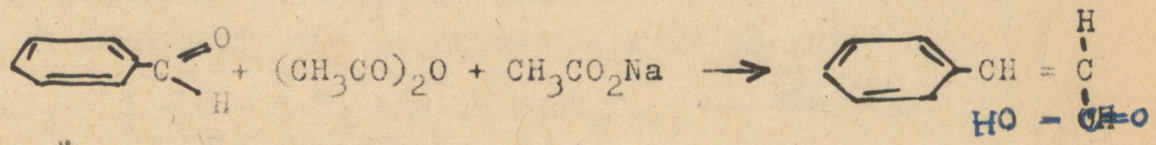
Kahe erineva aromaatse aldehüüdi segu korral tekib hari likult kahe erineva bensoiini segu :



Bensoiini tüüpi ühendite tekkimine leelismetallide tsüaniidide toimel aldehüüdidele pole mitte täiesti iseloomulik aromaatseile aldehüüdidele, see esineb ka alifaatses reas, kuid arvemini, kuna leeliskatalüsaatori toimel tekkiv aldoolne kondensatsioon on kiirem reaktsioon ja toimub seal, kus see vähegi võimalik.

Perkini reaktsioon

Kuumutades aromaatset aldehüüdi alifaatse happe anhüdriidiga saame happe K- või Na-soola juuresolekul saame mitmesuguseid β -akrüülhappe derivaate (olenevalt võetud aldehüüdist). Näit. bensaldehüüdi ja äädikhappe anhüdriidi korral saame kaneelhappe:



Üldkujul on reaktsioon :

$$Ar - C(=O)H + (RCH_2CO)_2O + RCH_2CO_2Na \rightarrow Ar - CH = C(R) - COOH$$

Aldehüüd reageerib happeanhüdriidiga, sool esineb aluse lise katalüsaatorina.

Aldehüüdide kondensatsioon maloonhappega

Maloonhappe metüleengrupi vesinikud reageerivad väga kergesti aromaatse ja alifaatse rea aldehüüdidega. (Metüleengrupi vesinikud on aktiveeritud kahelpool olevate karboksüülgruppide poolt).

Algul tekivad maloonhappe küllastamatud ühendid, mis edasise kondensatsiooni vältel dekarboksüleeruvad, eraldades CO_2:

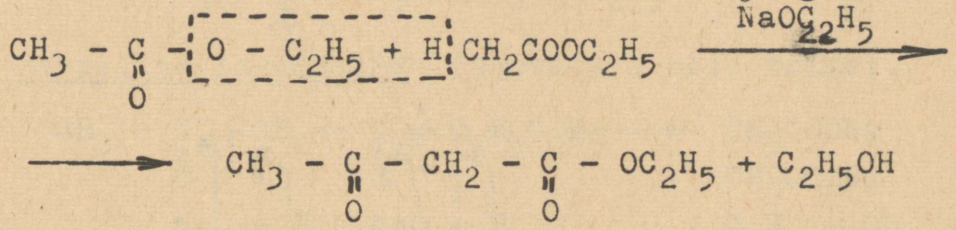
$$ArCHO + CH_2(COOH)_2 \longrightarrow ArCH = C(COOH)_2 \xrightarrow{-CO_2} ArCH = CHCOOH$$

Reaktsioon viiakse läbi harilikult piperidiini keskkonnas.

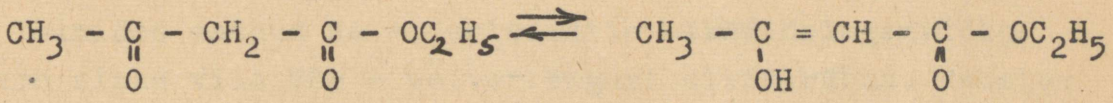
Estrite kondensatsioon

Reaktsioonil α -asendis asendamata vesinikuga estri ja teise molekuli sama estri või mõne teise estri (millel ei pruugi olla vaba vesinikku α -asendis), vahel mõnede aluste juuresolekul tekivad β-ketohapped, (Claiseni kondensatsioon). Kondenseerivaks vahendiks võivad olla naatriumalkoholaadid, metalne naatrium, Na-amiid jt.

Reaktsiooni käik on skemaatiliselt järgmine :

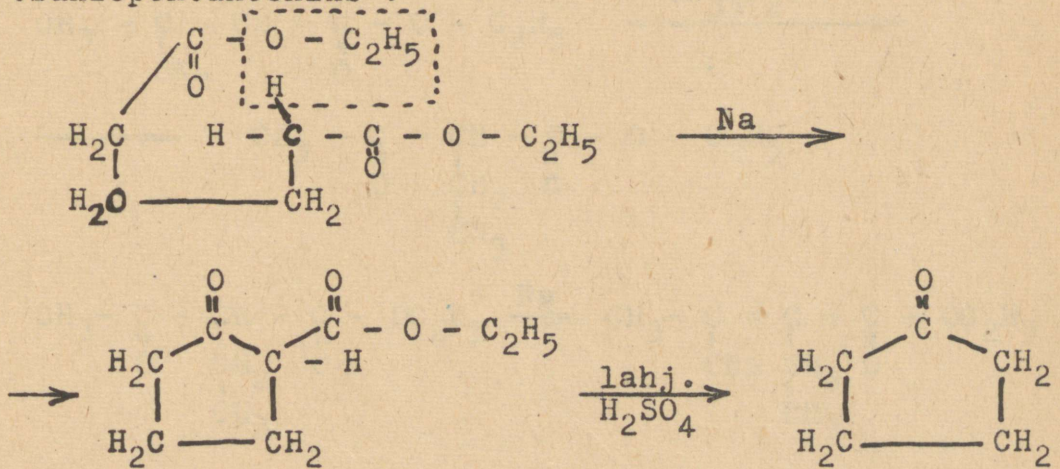


Atseetoäädikester on ühendite grupi näiteks millised on võimelised esinema keto-enoolses tasakaalus - tautomeerses süsteemis.



keto - kuju (93%) enoolne kuju (7%)

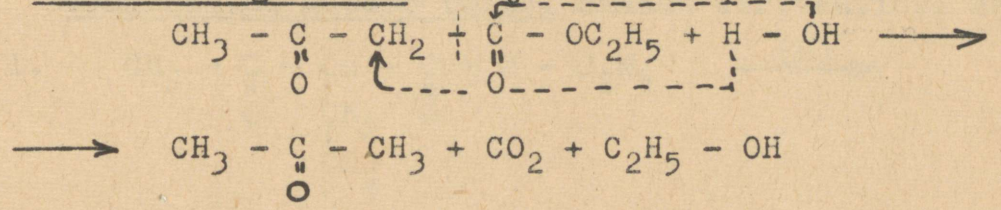
Estrite kondensatsioon võib toimuda ka intermolekulaarselt (molekulisiseselt) - see on nn. Diekmanni reaktsioon mitmesuguste tsükliliste ühendite saamiseks. Näit. adipiinhappe dietüülester kondenseeeub Na toimel karbetoksütsüklopentanooniks :



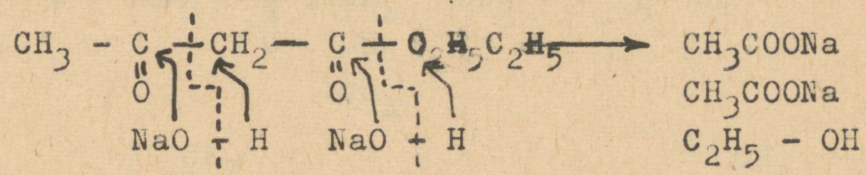
Karbetoksütsüklopentanoon annab lahjendatud H_2SO_4 toimel CO_2 eraldumisega tsüklopentanooni.

Atseetoäädikestri seebistumisel võib lagunemine toimuda kahes suunas olenevalt seebistustingimustest.

1. Ketoonne lagunemine lahjendatud hapete toimel

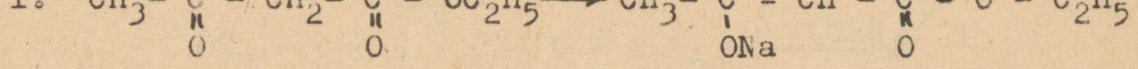


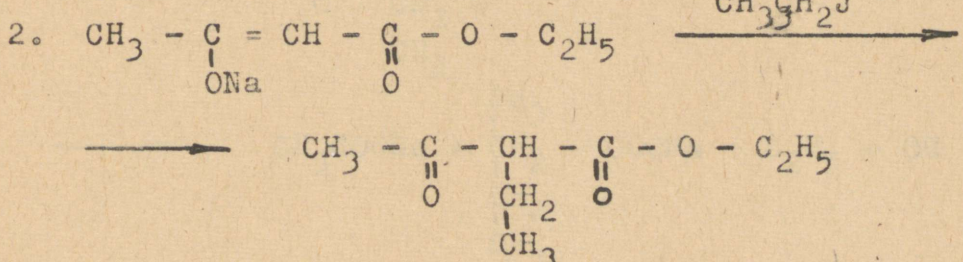
2. Happeline lagunemine tugevate aluste toimel.

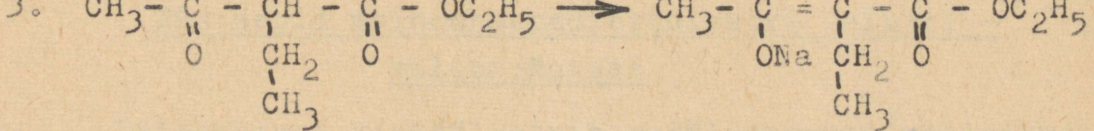


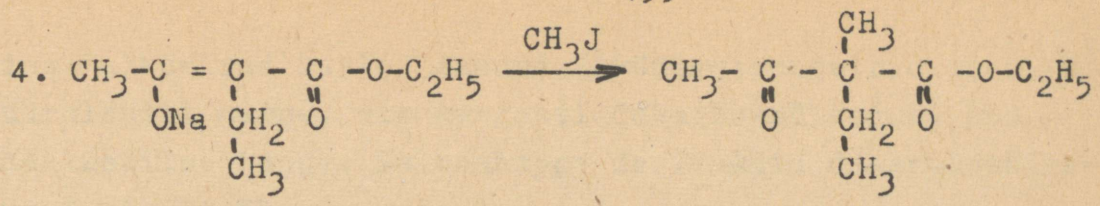
Kahe karbonüülgrupi vahel oleva metüleenrühma vesinikud on väga aktiivsed ning seetõttu saab asendada kas ühte või mõlemat metüleenrühma vesinikku metall-naatriumiga.

Toimides saadud Na - derivaadile alküülhalogeniidiga saame sisse viia ühe - või erisugust alküülrühma. Teostades edasi saadud alküleeritud estri happelist või aluselist seebistamist saame sünteesida mitmesuguseid ketoone või karboonhappeid.

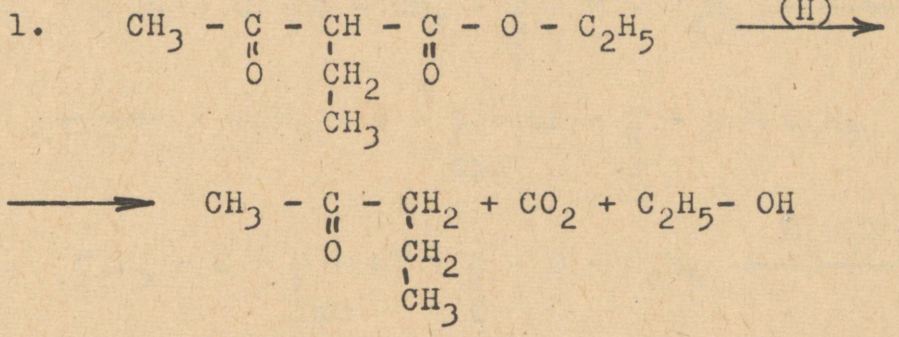
1. 

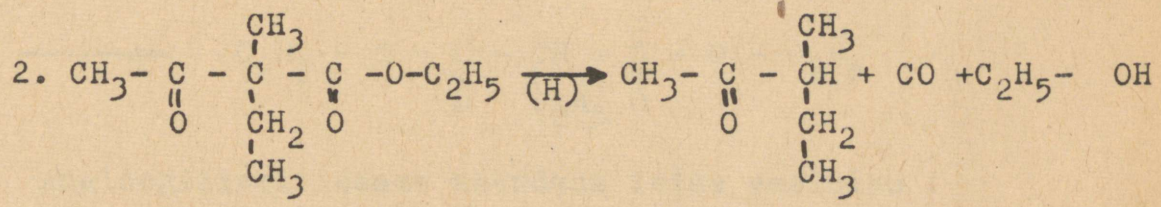
2. 

3. 

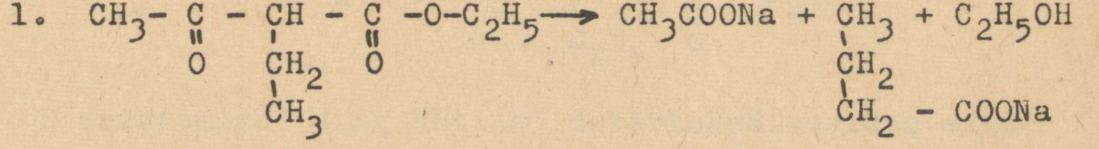
4. 

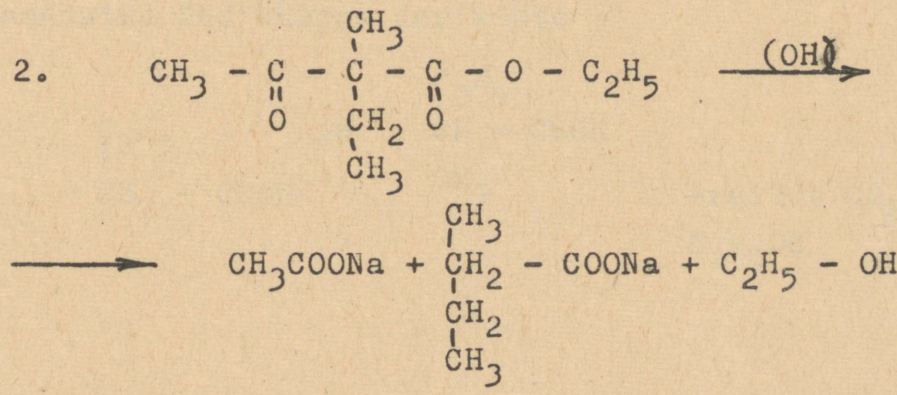
Lahjendatud hapete toimel saadud derivaatidel saame :

1. 

2. 

Saadud derivaatidele tugevate leelistega toimides :

1. 

2. 

Sünteesid maloonhappedietüülestri alusel - maloonsüntees

Maloonhappe dietüülestris metüleengrupi vesinikud on asendatavad ning analoogiliselt eelpooltoodud atseetäädikhappe estriga saame alküülhalogeniidide abil viia

sisse alküülradikaale. Saadud alküülmaloonestrid annavad hüdrolüüsil happe, mis kergesti dekarboksüleerub, andes ühealuselise happe. Maloonhappe derivaadid dekarboksüleeruvad ainult ühes suunas :

1. $C_2H_5 - O - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - CH_2 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - O - C_2H_5 \xrightarrow{Na}$

$$\longrightarrow C_2H_5 - O - \underset{\underset{ONa}{|}}{C} = CH - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - O - C_2H_5$$

2. $C_2H_5 - O - \underset{\underset{NaO}{|}}{C} = CH - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - O - C_2H_5 \xrightarrow{C_2H_5J}$

$$\longrightarrow C_2H_5 - O - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - \underset{\underset{C_2H_5}{|}}{CH} - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - O - C_2H_5$$

Analoogiliselt saame asendada teise vesiniku :

$$C_2H_5 - O - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - \underset{\underset{C_2H_5}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}} - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - C_2H_5$$

Seebistamisel ning ühtlasi dekarboksüleerides saame asendatud äädikhappe derivaate :

$$\begin{array}{l} C_2H_5 \\ | \\ CH_2 - COOH \end{array} \quad \text{ja} \quad \begin{array}{l} C_2H_5 \\ | \\ CH - COOH \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

eraldub CO_2 ja C_2H_5OH

Diketoonid

Olenevalt karbonüülühendite asumisest diketoonides kas 1,2, 1,3, 1,4 asendis eristatakse α -β , γ -diketoone. Lihtsaim α -diketoon on diatsetüül $CH_3-C-C-CH_3$ (O O). Ta reageerib nagu ketoon.

Üheks tähtsamaks derivaadiks on dimetüülglüoksiim, mida saadakse diatsetüüli ja hüdroksüülamiini vahelisel reaktsioonil :

$$CH_3C(=O)-C(=O)CH_3 + 2\,NH_2OH \longrightarrow CH_3C(=NOH)-C(=NOH)CH_3$$

β -Diketoonid tekivad karboonhapete estrite kondenseerimisel ketoonidega, kusjuures kondenseerivaks vahendiks on harilikult naatriumetülaat või metalne naatrium.

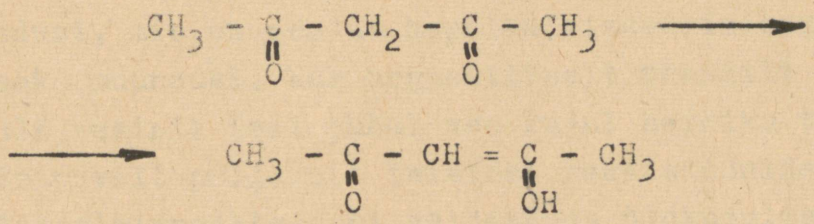
$$CH_3COOC_2H_5 + CH_3COCH_3 \longrightarrow CH_3C(=O)-CH_2C(=O)-CH_3 + C_2H_5OH$$

β -Diketoone saadakse kergesti atseetoäädikestri C - atsüül - (kergesti saadavate) derivaatide seebistamisel veega :

$$CH_3-C(=O)-CH(COCH_3)-COOC_2H_5 \longrightarrow CH_3-C(=O)-CH_2-COCH_3 + CO_2 + C_2H_5OH$$

Saadud ühend on sün - atsetüülatsetoon :

Atsetüülatsetoon esineb tautomeerses tasakaalus enoolse vormiga :



Enoolset vormi esineb 76,4% kogu hulgast.

Atsetüülatsetoon annab Al- ja Be - destilleerivaid kompleksühendeid.

O K S Ü D E E R I M I N E *

Oksüdeerimise all laiemas mõttes mõistetakse orgaanilises keemias esiteks niisuguseid orgaaniliste ühendite muundusi, mis on seotud hapniku sisseviimisega ühendisse; teiseks muundusi, kus orgaaniliselt ühendilt võetakse ära ainult vesinik (eri juhul vee kujul hapniku toimel).

Erinevalt paljudest teistest reaktsioonidest ei saa oksüdeerimisreaktsiooni väljendada üldkujulise võrrandina, sest nii lähtematerjalid, reaktsiooniproduktid kui ka oksüdeerimisvahendid on väga mitmekesised.

Iga oksüdeerimisreaktsioon on seotud kas otseselt või kaudselt (oksüdeerija vahendusel) hapniku toimega lähteainele. Oksüdeerimisreaktsioonidel jääb süsinikahel kas muutumatuks või lõhmub, eraldades näit. CO_2.

O k s ü d e e r i m i s v a h e n d i d.

Väga paljud ained võivad funktsioneerida oksüdeerijatena. Kõige harilikum on neist õhuhapnik. Oksüdeerijatena kasutatakse orgaanilistest ühenditest kõige enam nitroühendeid, samuti $Pb(CH_3COO)_4$ jt., anorgaanilistest ühenditest H_2O_2, O_3, SeO_2, $KMnO_4$, $KClO_3$, $K_2Cr_2O_7$, CrO_3, $CuCl_2$ $FeCl_3$, $HOCl$, HNO_3, $Mn_2(SO_4)_3$, $SnCl_4$ jt. Enamasti kasutatakse kõrgeima valentsiga metallide ühendeid, mis madalamasse valentsastmesse üle minnes võtavad oksüdeeritavalt molekulilt vesiniku, aga mõnikord viivad sisse hapniku (vee molekulist). Oksüdatsiooni edukaks läbiviimiseks on vajalik tunda iga oksüdeerija omadusi ning kasutamispiirkonda, sest oksüdeerijad toimivad selektiivselt (universaalset oksüdeerijat pole olemas) ning sellepärast on vajalik iga konkreetse juhu jaoks välja selgitada kõige sobivam oksüdeerija ja optimaalsed reaktsioonitingimused.

---

* Katalüütiline oksüdatsioon vt. lhk. 179

Laboratoorses praktikas on kõige tarvitatavamaiks oksüdeerijaiks $K_2Cr_2O_7$ või $Na_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$ ja HNO_3. Kromaatide väävelhappelised lahused on väga tugevad oksüdeerijad. Bikromaadi lahustumisel konts. väävelhappes tekib CrO_3, mis on eriti tugev oksüdeerija. Kõrgemail temperatuuridel võib oksüdatsioon minna kuni orgaanilise aine täieliku lagunemiseni (CO_2-ks). Oksüdatsioonil bikromaadiga hapus keskkonnas vabaneb kolm hapnikuaatomit :

$$K_2Cr_2O_7 \longrightarrow K_2O + Cr_2O_3 + 3O$$

$KMnO_4$ oksüdeerivad omadused on sõltuvad keskkonna pH-st. Kõige tugevamini toimib ta happelises keskkonnas (väävelhape) :

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 5O$$

Leelises ja neutraalses keskkonnas toimub oksüdeerimine pehmemalt ning sellepärast kasutataksegi neutraalset ja leelist oksüdatsiooni $KMnO_4$-ga kõige enam.

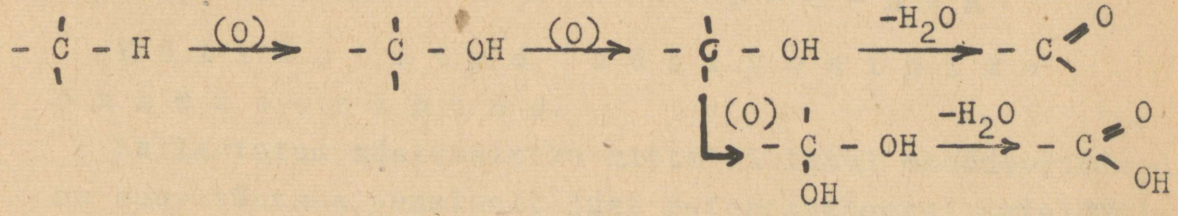
$$2KMnO_4 \longrightarrow K_2O + 2MnO_2 + 3O$$

Oksüdatsiooni teooriad.

Oksüdatsiooniprotsessi mehhanismi seletamiseks on püstitatud mitmeid teooriaid, kuid allpool piirdume ainult kolme enamlevinuga.

1) H ü d r o k s ü l e e r u m i s t e o o r i a.

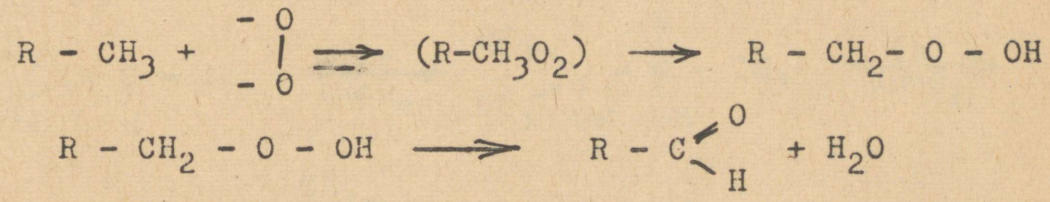
Vastavalt sellele teooriale liituvad hapnikuaatomid oksüdeeritava molekuli C - H sidemele, andes C - OH rühma. Hüdroksüülrühmade kuhjumisel samale süsinikule tekib karbonüülrühm, edasi karboksüülrühm ja lõpuks C - C sideme katkemine.



Ühe hüdroksüüliga süsiniku edasisel reageerimisel hapnikuga saadakse kahe hüdroksüüliga ebapüsiv ühend, mis laguneb ning annab vee eraldudes karbonüülühendi. Kolme hüdroksüüli korral ühe vesinikaatomi juures eraldub samuti vesi ning saadakse karboksüülrühm (hape).

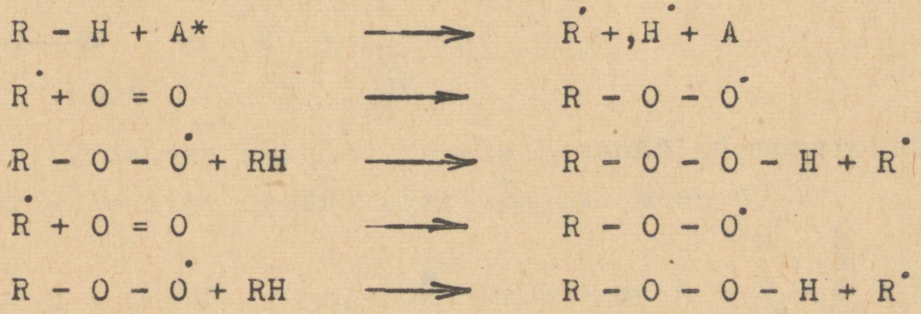
2) P e r o k s ü ü d t e o o r i a (Bachi teooria).

Teooria põhineb eeldusel, et hapniku molekul läheb eelnevalt aktiveeritud olekusse ja annab oksüdeeritava ainega ühinedes ebapüsiva vaheprodukti, mis laguneb hüdroperoksüüdiks. Viimasest saadakse vee eraldumisel karbonüülrühm:



3) A h e l r e a k t s i o o n i d e t e o o r i a (N. Semjonovi teooria).

Reaktsiooni algul tekkivad aktiivsed osakesed panevad aluse muunduste ahelale. Aktiivsed osakesed tekivad kas valgusenergia - energia kvandi - või ahelreaktsiooni initsiaatorite (A*) toimel. Viimasteks võib olla väike arv aktiivseid molekule (paljudel juhtudel vabad radikaalid) :

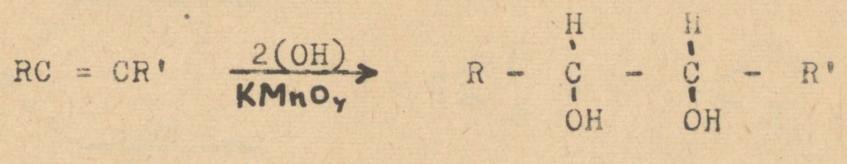


K ü l l a s t a t u d s ü s i v e s i n i k e o k s ü d e e r i m i n e.

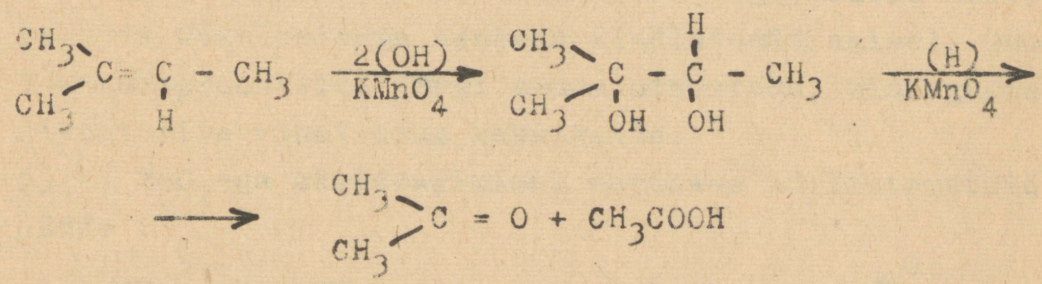
Küllastatud süsivesiniku mittetäielikul oksüdeerimisel on suur tähtsus peamiselt just heterogeensetel katalüütilistel oksüdatsioonimeetoditel.

K ü l l a s t a m a t u t e s ü s i v e s i n i k e o k s ü d a t s i o o n i m e e t o d i d.

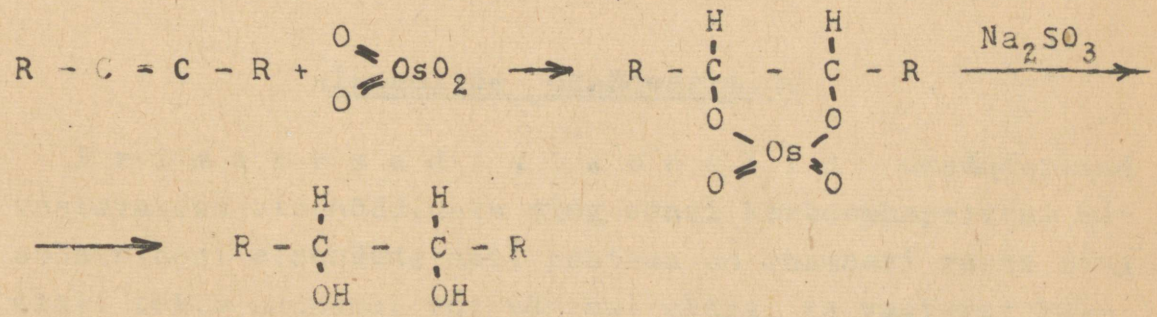
1) Küllastamatud ühendid lähevad leelisese $KMnO_4$ toimel üle α -glükoolideks : *1. diool (2 aat. alkohol)*



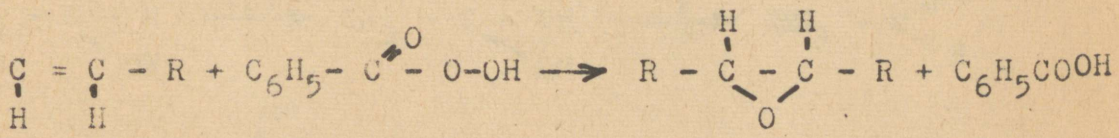
Edasisel oksüdeerimisel kas kroomseguga või $KMnO_4$ väävelhappelise lahusega toimub süsinikahela katkemine. Olenevalt oksüdeeritava ühendi struktuurist saadakse kas kaks molekuli hapet või ketoon ja hape :



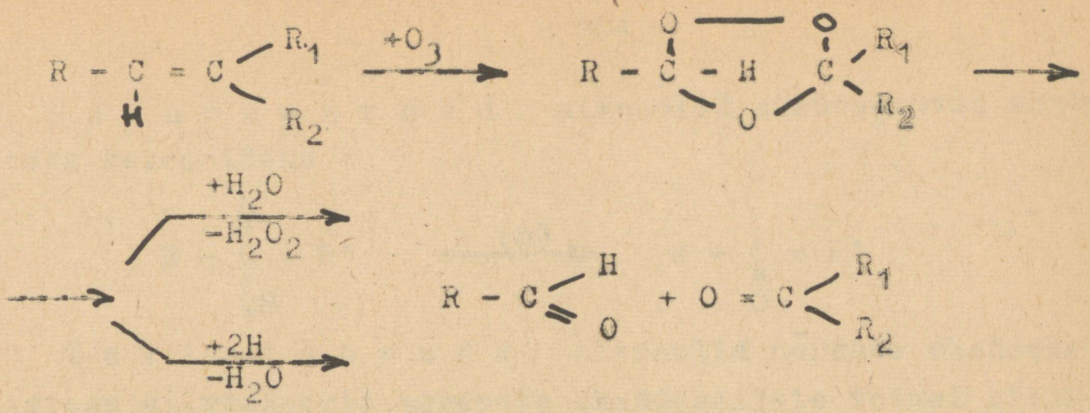
2) Glükoolid tekivad ka OsO_4 toimel absoluutses eetris:



3) Toimides kaksiksidemele bensoüülhüdroperoksüüdiga saadakse vastav oksüüd (Priležajevi meetod) :

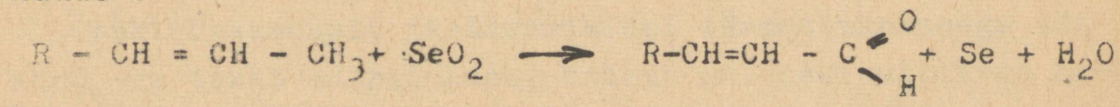


4) Osoon reageerib hästi küllastamatute süsivesinikega, andes vastavaid osoniide (Harries'i meetod) :



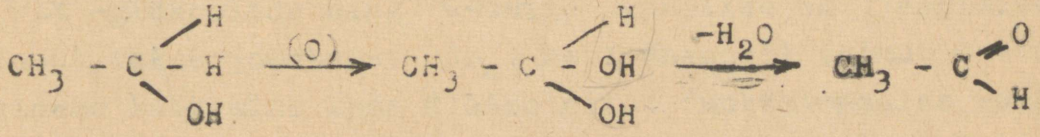
Ettevaatlikul hüdrolüüsil, või mis veel parem - katalüütilisel hüdreerimisel tekivad vastavad aldehüüdid või ketoonid. Osoneerimisreaktsioon on väga tähtis meetod molekulis kaksiksideme asukoha kindlaksmääramisel. Osoniidi lõhmumisproduktide järgi saame otsustada, missuguste süsinikaatomite vahel asus kaksikside.

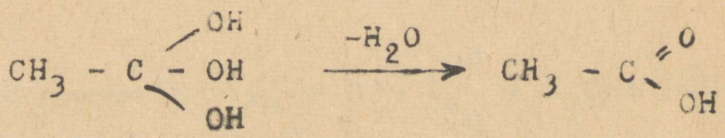
5) SeO_2-ga oksüdeerimisel saadakse küllastamatuid aldehüüde :



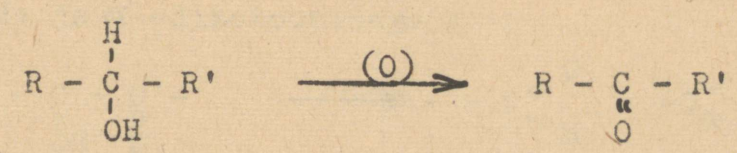
Alkoholide oksüdeerimine

P r i m a a r s e d a l k o h o l i d oksüdeeruvad vastavateks aldehüüdideks ning edasi karboonhapeteks. Oksüdatsiooni aldehüüdetapil peatada on enamasti raske ning alati tekib suuremal või vähemal määral ka vastavat karboonhapet.



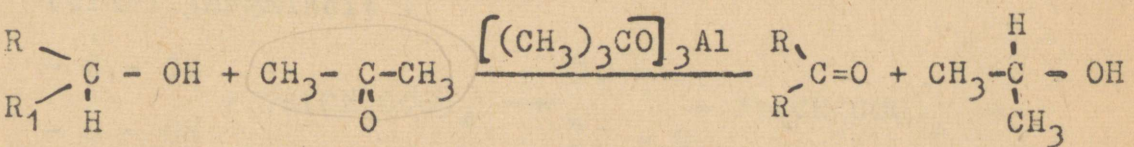


S e k u n d a a r s e d alkoholid oksüdeeruvad vastavateks ketoonideks :

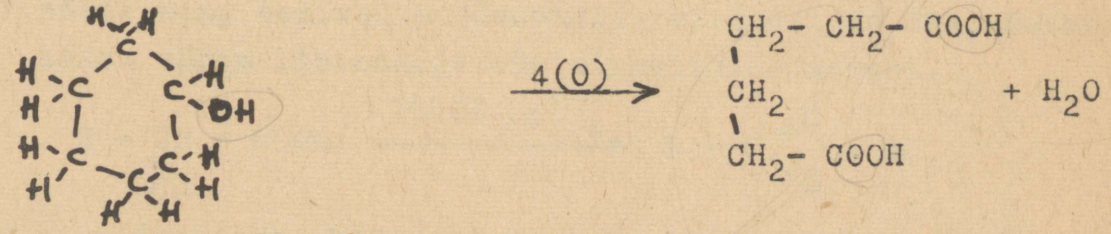


T e r t s i a a r s e d alkoholid nõrkade oksüdeerijatega ei reageeri; tugevate oksüdeeeijate toimel süsinikahel laguneb. Oksüdeerijatena kasutatakse alkoholide oksüdeerimisel väga sageli CrO_3, K_2O_7Cr , $KMnO_4$.

Ketoone saadakse sekundaarseist alkoholidest, keetes neid suure liia atsetooni keskkonnas tertsiaarse butüül alumiiniumalkoholaadiga (Oppenheimeri meetod) :

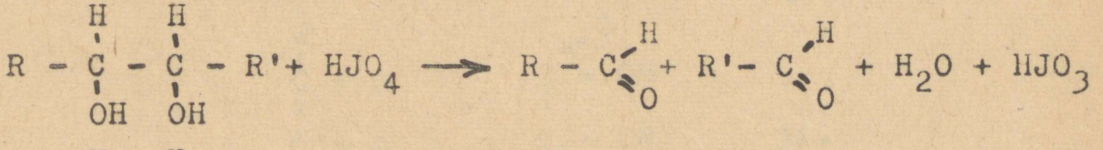


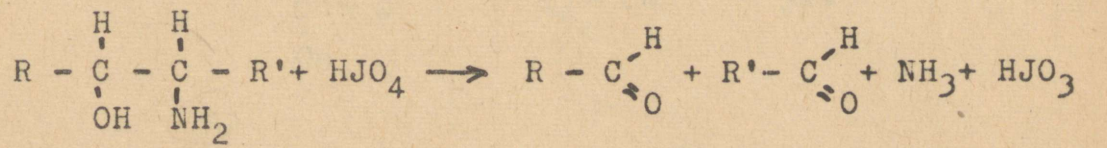
Tsükloheksanooli oksüdeerimisel lämmastikhappega või $KMnO_4$-ga tekib adipiinhape, toimub nn. destruktiivne oksüdatsioon :



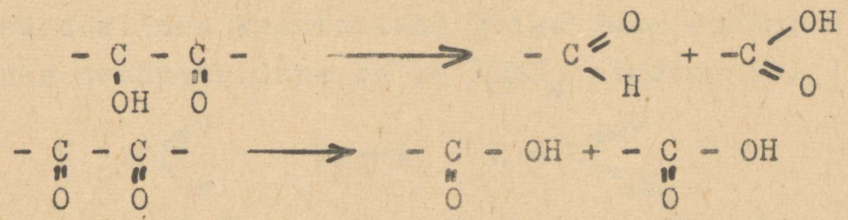
G l ü k o o l i d e, a m i i n a l k o h o l i d e ja o k s ü h h a p e t e o k s ü d e e r i m i n e

α -glükoolide ning α-amiin koholide oksüdeerimiseks kasutatakse joodhapet HJO_4. Neil ühendeil toimub C - C sideme katkemine kahe ülalmainitud funktsionaalse rühma vahel ning saadakse vastavad karbonüülühendid.



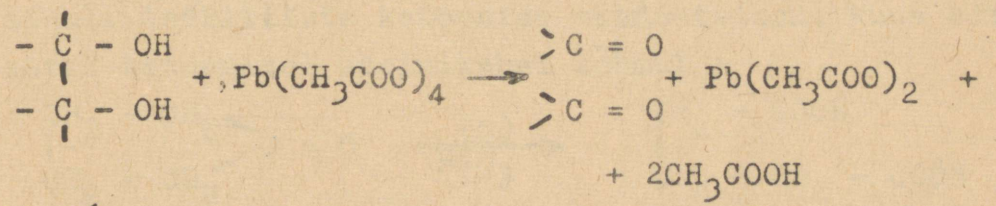


Analoogiliselt toimuvad reaktsioonid ka α -ketoalkoholide ja α -diketoonidega :

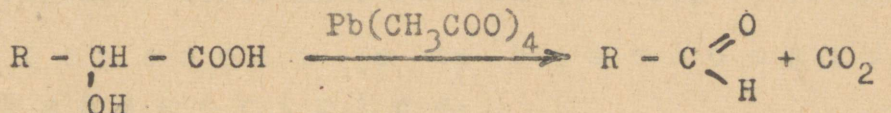


Kui need funktsionaalrühmad ei asu üksteise suhtes α-asendis, siis oksüdeerumist ei toimu. Seda reaktsiooni kasutatakse toodud ühenditüüpide struktuuri määramisel.

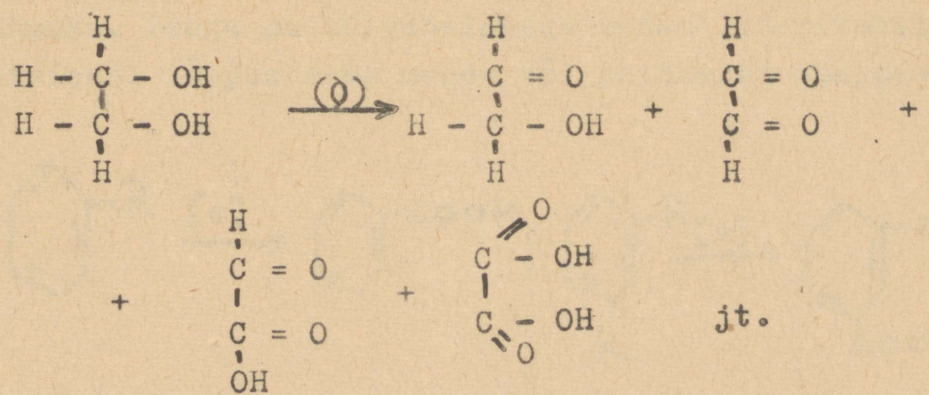
Glükoolide oksüdeerumine (lõhmumine) toimub $Pb(CH_3COO)_4$ toimel järgmiselt :



α -oksühapped reageerivad $Pb(CH_3COO)_4$-ga võrdlemisi hästi ning tekivad aldehüüdid, milledel on üks süsinikaatom vähem lähtehappe süsinikaatomite arvust.

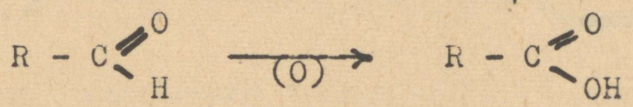


Glükoolide oksüdeerimisel harilike oksüdeerijatega ($K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$ jt.) tekib mitmesuguste erineva oksüdatsiooniastmega ainete segu.

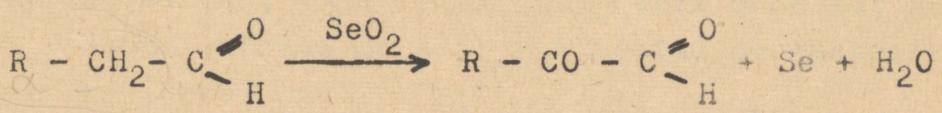


A l d e h ü ü d i d e ja k e t o o n i d e o k s ü d e e r i m i n e.

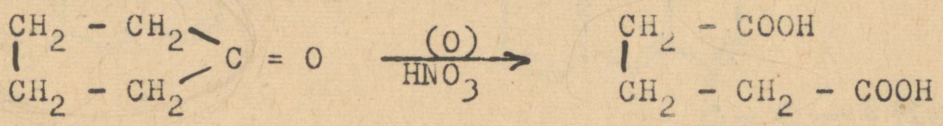
Aldehüüdide oksüdeerimisel saadakse karboonhapped ning oksüdeerijana kasutatakse kõige enam vesinikülihapendit. Heaks oksüdeerijaks on ka $KMnO_4$ atsetoonis.



SeO_2 abil õnnestub oksüdeerida aldehüüdide α -metüleenrühma karbonüülrühmaks :



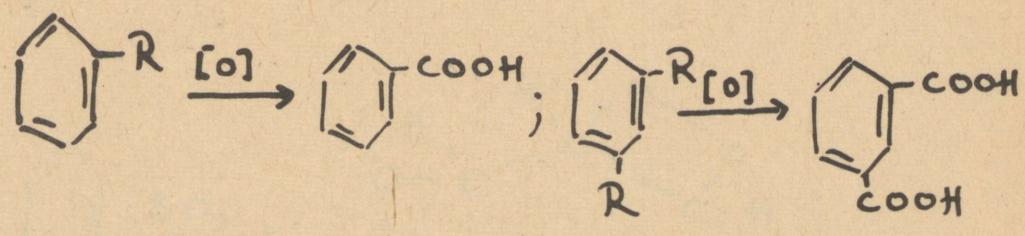
Ketoonide oksüdeerimisel omab preparatiivset tähtsust ainult tsükliliste ketoonide oksüdatsioon, kuna alifaatsetel ketoonidel süsinikahel lõhmub :



Alifaatsete ketoonide destruktiivne lagunemine (oksüdeerijaks peamiselt CrO_3) omab teatud tähtsust ketoonide struktuuri kindlaksmääramisel (vt. Popovi reegel).

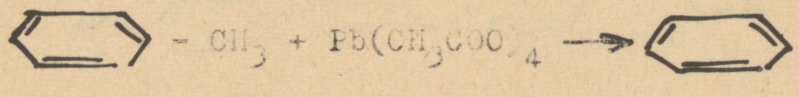
B e n s o o l i ja t a h o m o l o o g i d e o k s ü d e e r i m i n e.

Bensooli tuum on väga vastupidav ka kõige tugevamatele oksüdeerijatele (näit. kroomsegu), kuid bensooli külgahelad, vaatamata nende pikkusele, oksüdeeruvad karboksüülrühmaks. Seega on külgahelatega bensooliderivaatide oksüdatsiooni lõppastmeks mono- või polükarboonhapped :



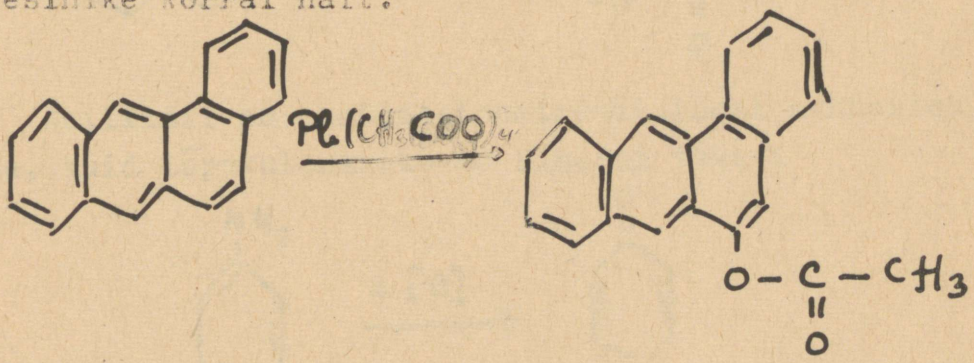
Samasuguselt oksüdeeruvad külgahelas olevate hüdroksüül- ja karbonüülrühmadega bensooliderivaadid.

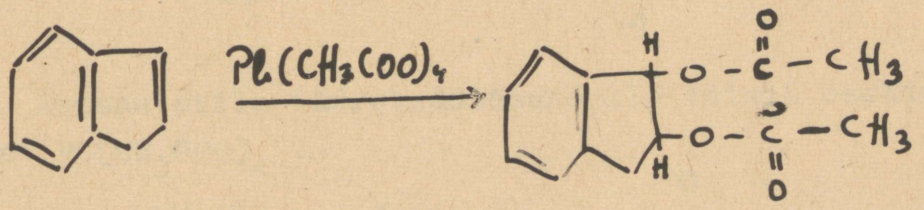
Toimides toluoolile $Pb(CH_3COO)_4$-ga saab oksüdatsiooni peatuda alkoholi astmel:



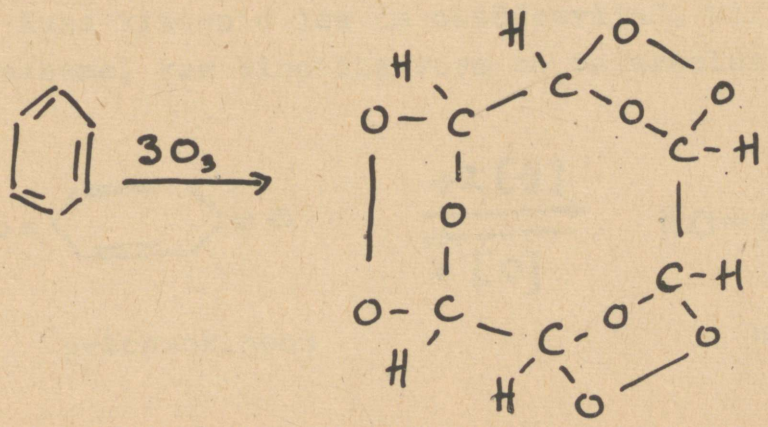
$$+ (CH_3COO)_2Pb + CH_3COOH$$

Vesiniku asendamine hüdroksüülrühmaga on üldiselt raskelt läbiviidav, kuid $Pb(CH_3COO)_4$ abil õnnestub see paljudel juhtudel, eriti on seda rakendatud aromaatsete süsivesinike korral näit.



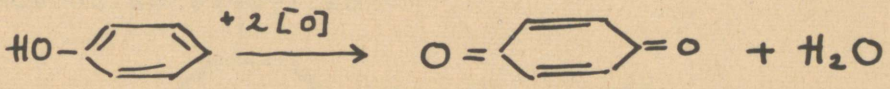


Bensooli tuum on osooni toimel osoneeritav, reaktsioon on analoogne etüleensideme osoneerimisega saadakse trioso niid.

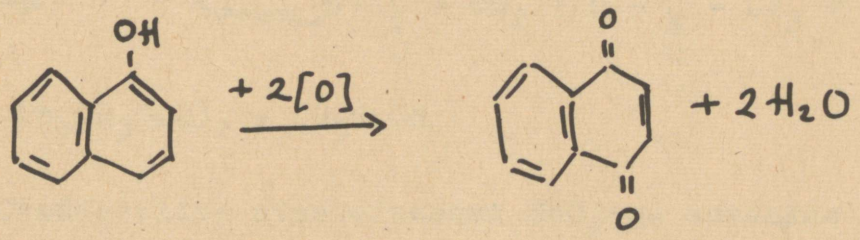


F e n o o l i d e ja a m i i n i d e o k s ü d e e r i m i n e.

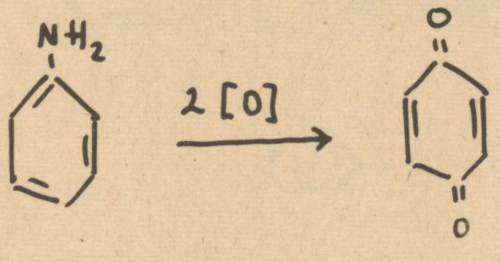
Fenoolide ja amiinide oksüdeerimisel tekivad kinoonid :



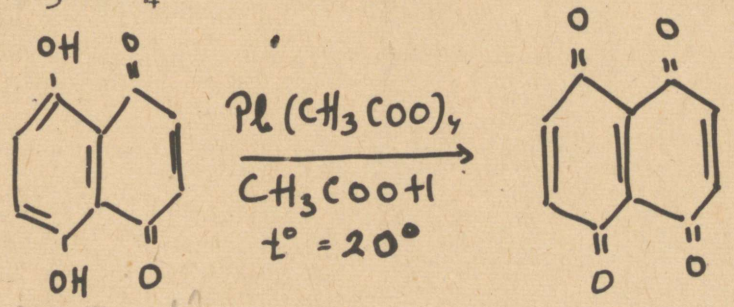
α-naftool oksüdeerub α-naftokinooniks :



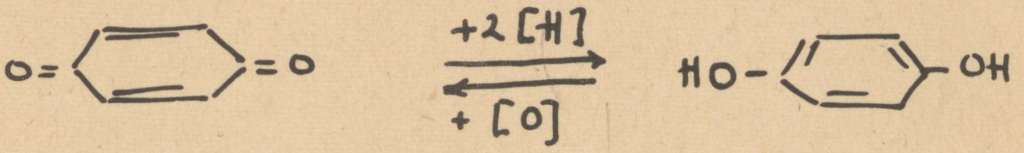
Aniliinil on oksüdatsioonireaktsiooni mehhanism keemiline, kuid lõpptulemuseks on kinooni teke :



Aromaatseile hüdroksüülühendeile toimib oksüdeerivalt ka $Pb(CH_3COO)_4$:



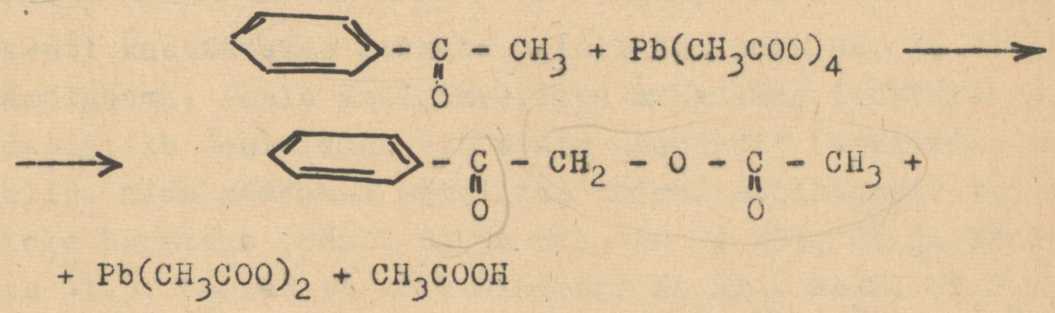
Kuna kinoonid ise on oksüdeerijad, siis moodustavad nad süsteeme, kus kinoidne vorm on tasakaalus hüdrovormiga :



p-bensokinoon hüdrokinoon

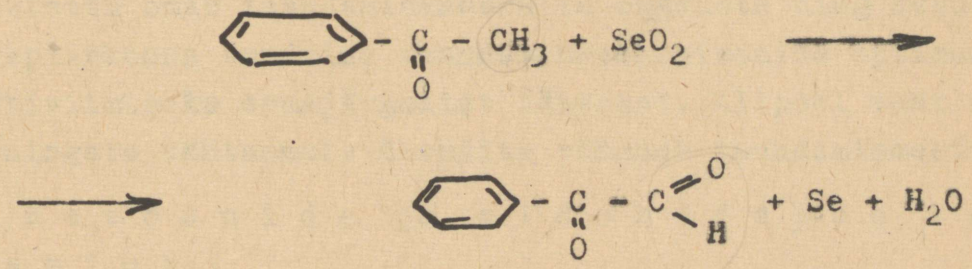
A r o m a a t s e t e ü h e n d i t e t e i s t e d e r i v a a t i d e o k s ü d e e r i m i n e.

Atsetofenooni on võimalik oksüdeerida $Pb(CH_3COO)_4$ abil bensoüülkarbinooliks :



$$+ Pb(CH_3COO)_2 + CH_3COOH$$

Oksüdeerides atsetofenooni SeO_2-ga saadakse fenüülglüoksaal :



T A A N D A M I N E

T a a n d a m i s v a h e n d i d

Taandajatena kasutatakse orgaanilises keemias nii anorgaanilisi kui orgaanilisi aineid. Üheks enamlevinud taandamisvahendiks on vesinik (vt. katalüütiline taandamine). Rohkesti kasutatakse mitmete metallide, nagu Na, K, Al ja Zn amalgaame. Peale amalgameeritud metallide teostatakse taandamisi ka vesinikuga "in statu nascendi" (tekkimise momendil), mida saadakse metallide toimel soolhappele või teistele hapetele (näit. Sn ja HCl, Fe ja HCl, Fe ja äädikahape jt.). Sooladest võib nimetada Na_2SO_3, Na_2S, Na_2S_2 jt. Hapetest on enam kasutatav joodvesinikhape. Väga tähtsaiks taandamisvahendeiks on alumiiniumalkoholaadid ja $LiAlH_4$.

Taandamisvahendid toimivad enamasti selektiivselt ning seetõttu omab taandamisvahendite omaduste ning kasutatavuspiirkonna tundmine taandamisreaktsioonide optimaalseks läbiviimiseks esmajärgulist tähtsust. Allpool vaatleme mõningate tähtsamate ühendite rühmade taandamismeetodeid*)

K e t o o n i d e j a a l d e h ü ü d i d e t a a n d a m i n e.

Aldehüüdide ja ketoonide taandamisel toimub kahe vesinikaatomi liitumine ning tekivad vastavalt primaarsed või sekundaarsed alkoholid. Energilisemal taandamisel võivad liituda veel kaks vesinikaatomit ning tekkida süsivesinikud :

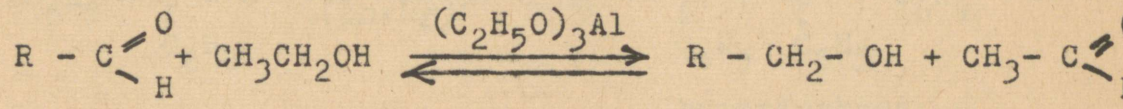
$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R \xrightarrow{2H} RCHOHR \xrightarrow[-H_2O]{2H} RCH_2R$$

Taandajatena kasutatakse enamasti metalle (Zn, Sn, Fe, Na-amalgaam, Al-alkoholaadid jt.).

---

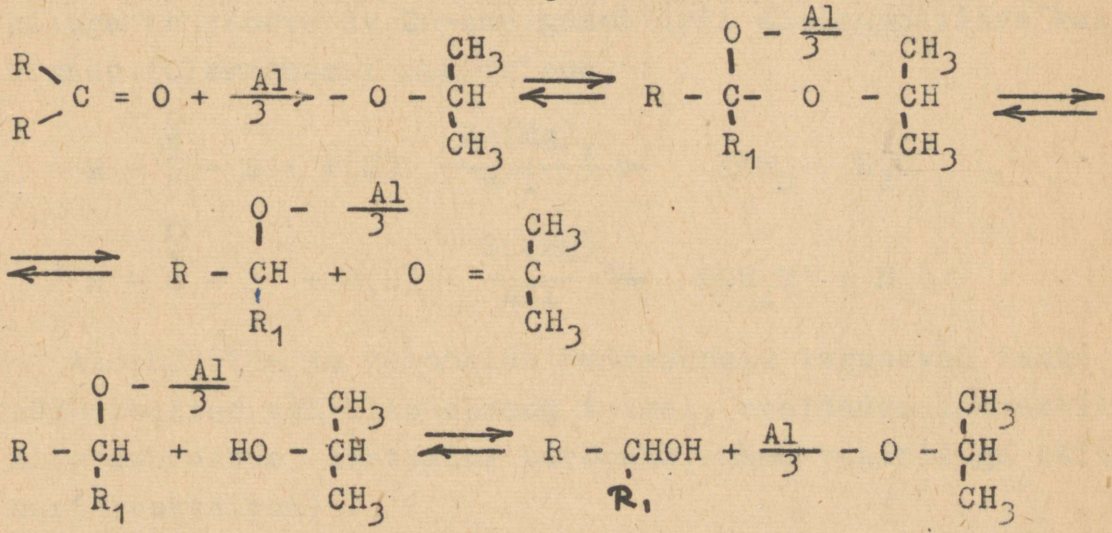
*) Katalüütilise taandamise kohta vt. katalüüs lhk. 185
Lämmastikühendite taandamise kohta vt. nitrogrupi taandamine lhk. 28.

Al-alkoholaatide toimel taanduvad aldehüüdid kergesti primaarseis alkoholideks ning ketoonid sekundaarseiks alkoholideks (Meerwein - Ponndorfi meetod). Alumiiniumetülaadiga saab taandada ainult aldehüüde, alumiiniumisopropülaadiga aga nii aldehüüde kui ka ketoone :

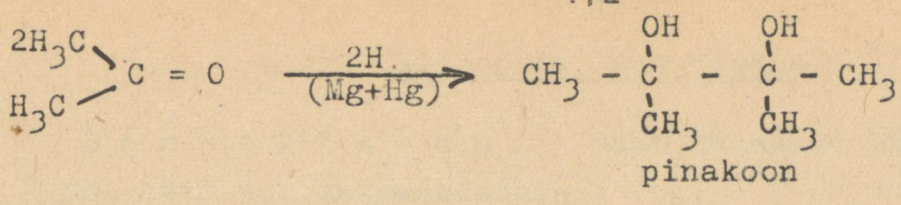


Reaktsioon on pöörduv ning ta toimub ekvivalentse hulga etüülalkoholi atseetaldehüüdiks oksüdeerimise arvel. Eemaldades tekkiva atseetaldehüüdi reaktsioonikeskkonnast kuiva vesiniku- või lämmastikuvoolu abil, saab taandamist läbi viia kvantitatiivselt.

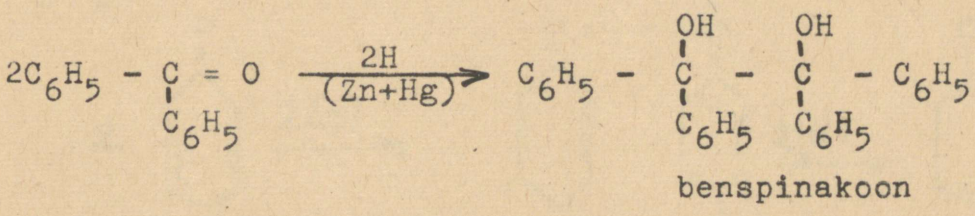
Al-isopropülaadiga saame taandada nii aldehüüde kui ketoone. Karbonüülühendit kuumutatakse koos alumiiniumisopropülaadiga keeva isopropüülalkoholi keskkonnas ning tekkiv atsetoon eemaldatakse. Taandamise maks. temp. on 80°C, millega välditakse ühtlasi mitmeid kõrvalreaktsioone, mis teistel taandamismeetodeil pole välditavad.



Ketoonide ja aldehüüdide taandamisel amalgameeritud metallidega esineb huvitava kõrvalreaktsioonina (mis võib olla ka vajaduse korral peareaktsioon) nn. "bimolekulaarne taandamine" - tekivad pinakoonid.

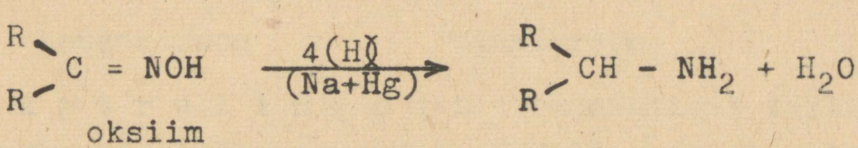


pinakoon

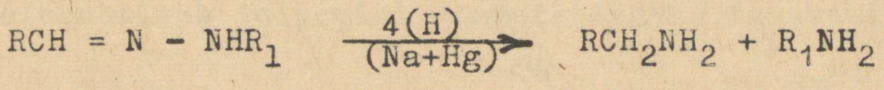


benspinakoon

Ketoonide ja aldehüüdide oksiimid ja hüdrasoonid taanduvad Na-amalgaami toimel amiinideks :

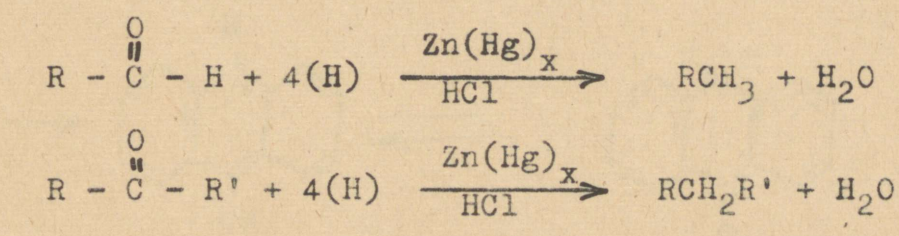


oksiim



hüdrasoon

Aldehüüdi või ketooni karbonüülrühma asendamine vesinikuga on teostatav Zn-amalgaami abil soolhappelises keskkonnas (Clemmenseni reaktsioon) :



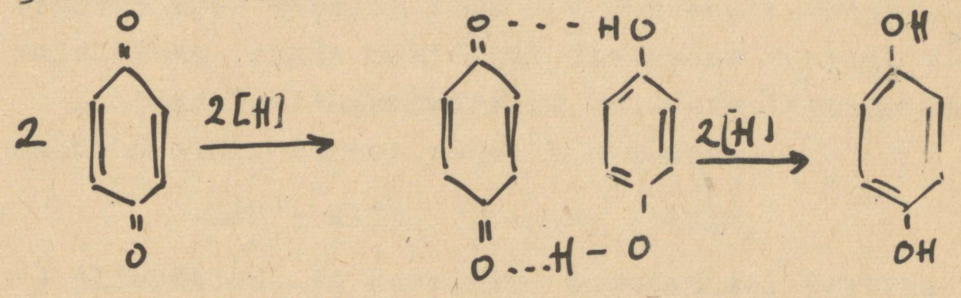
Aldehüüdide ja ketoonide hüdrasoonid lagunevad tahke söödbeleelise või alkoholaadi toimel, eraldades lämmastiku ning asendades lähteaine karbonüülrühma vesinikuga (Kižneri reaktsioon) :



See reaktsioon omab suurt tähtsust paljude aldehüüdide ja ketoonide struktuuride kindlaksmääramisel.

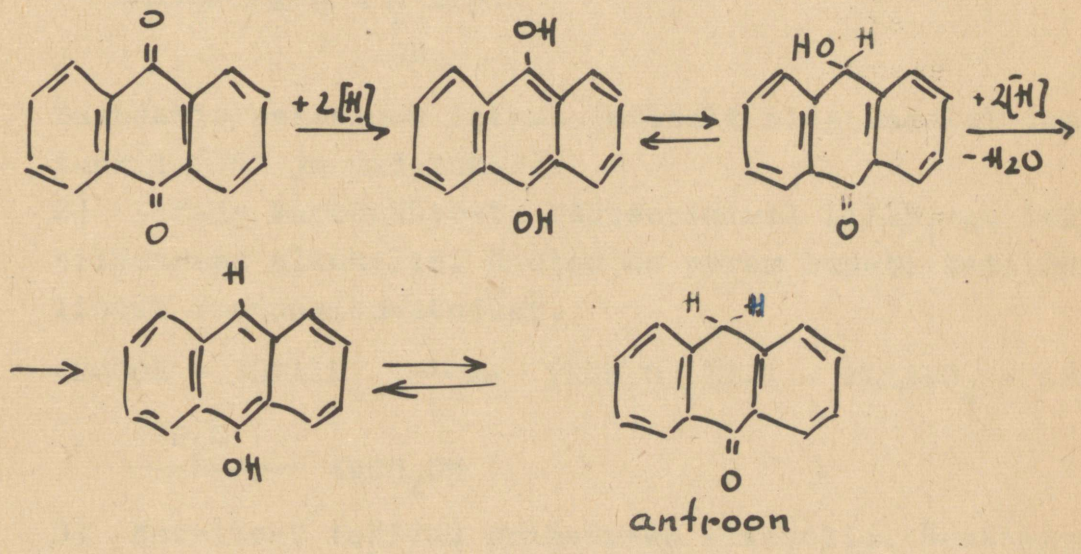
Kinoonide taandamine

B e n s o k i n o o n i saab taandada hüdrokinooniks H_2SO_3 abil vee suspensioonis :



bensokinoon kinhüdroon

A n t r a k i n o o n i taandamisel tekivad olenevalt tingimustest ühesugused produktid, mis on omavahel sageli ketoenoolses (õigemini desmotroopses) tasakaalus.



Antrahüdrokinooniks taandamist teostatakse - 50%-lises NaOH lahuses Zn tolmu abil. Saab taandada ka leelises keskkonnas hüdrosulfitiga.

$LiAlH_4$ kasutamine orgaanilistw ühendite taandajana.

Üheks universaalseks taandajaks on osutunud $LiAlH_4$ ning tema osatähtsus nii preparatiivses kui ka analüütilises orgaanilises keemias kogu aeg suureneb. Seepärast osutub vajalikuks omada osalistki ülevaadet meetodi võimalustest

Liitiumalumiiniumhüdriidi saadakse liitiumhüdriidist veevaba $AlCl_3$ toimel eetri keskkonnas.

$$LiH + AlCl_3 \longrightarrow LiAlH_4$$

1) Aldehüüdide ja ketoonide taandamisel tekivad vastavalt primaarsed või sekundaarsed alkoholid :

$$4\ R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R' + LiAlH_4 \longrightarrow \left[\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C-O\right]_4 LiAl \xrightarrow{H_2O} \longrightarrow 4\ R-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}-R'$$

Taandamisreaktsioon toimub ladusalt ning madalal temperatuuril (35° ja madalamal).

2) Vabade karboonhapete hüdreerimisel $LiAlH_4$-ga tekivad primaarsed alkoholid. Meetod on parem hapete katalüütilisest taandamismeetodist.

$$4RCOOH + 3LiAlH_4 \longrightarrow (RCH_4O)_4LiAl + 2LiAlO_2 + 4H_2 \longrightarrow \xrightarrow{H_2O} 4RCH_2OH$$

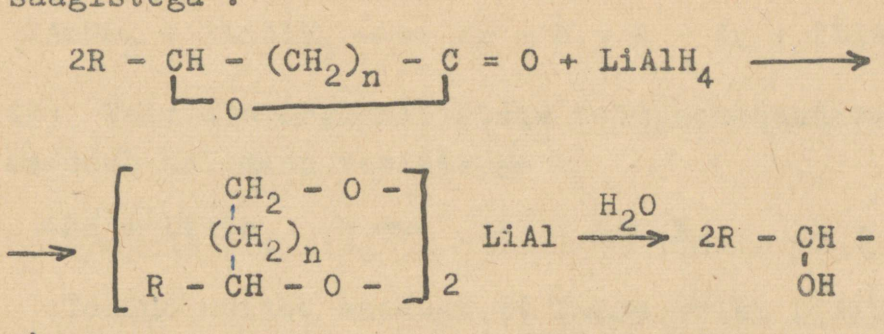
3) Estritest tekivad primaarsed alkoholid. Reaktsioon leiab väga laialdast kasutamist :

$$2RCOOR' + LiAlH_4 \longrightarrow (RCH_2O)_2(R'O)_2LiAl \xrightarrow{H_2O} \longrightarrow 2RCH_2OH + 2R'OH$$

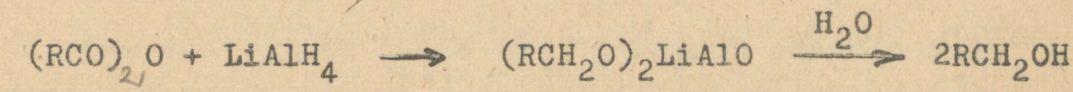
4) Happeklooranhüdriidid lähevad kergesti üle primaarseiks alkoholideks :

$$2RCOCl + LiAlH_4 \longrightarrow (RCH_2O)_2LiAlCl_2 \xrightarrow{H_2O} 2RCH_2OH$$

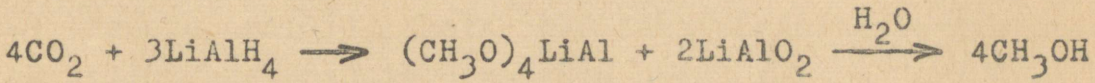
5) Laktoonide taandamisel saadakse dioole väga heade saagistega :



6) Hapete anhüdriidid taanduvad primaarseiks alkoholideks



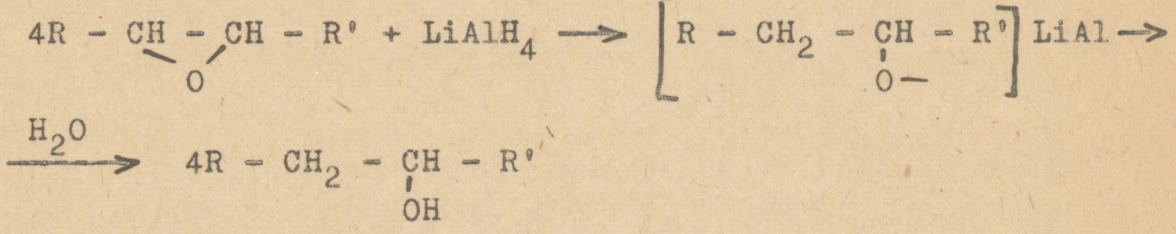
7) CO_2 reageerib $LiAlH_4$-ga kõrge temperatuuri juures keevates vedelikes (näit. "dietüülkarbinool"), andes kuni 90%-lise saagisega metüülalkoholi:



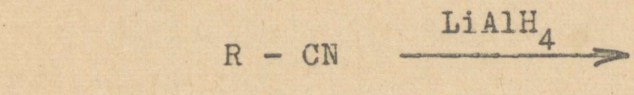
8) Hapete amiidid lähevad üle sama süsinikaatomite arvuga amiinideks (saagised on väga head) :



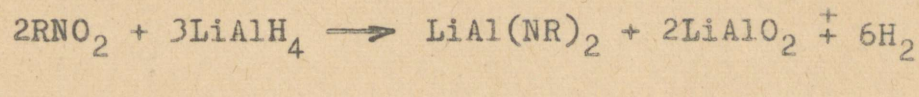
9) Oksüüdide taandamine toimub kergesti ning enamail juhtudel kvantitatiivselt:



10) Nitriilid taanduvad primaarseiks amiinideks (saagised harilikult 30 - 90%) :



11) Alifaatsed nitroühendid taanduvad primaarseiks amiinideks :



Aromaatsete nitroühendite taandamisel saadakse asoühendid :

$$2ArNO_2 + 2LiAlH_4 \longrightarrow Ar - N = N - Ar + 2LiAlO_2 + 4H_2$$

12) Toimides orgaanilistele halogeenühenditele $LiAlH_4$-ga asendub halogeen vesinikuga :

$$4RX + LiAlH_4 \longrightarrow 4RH + LiAlX_4 \qquad X = \text{halogeen}$$

Toodud näited muidugi ei haara kõiki $LiAlH_4$ kasutamise võimalusi, mis peituvad selles meetodis. $LiAlH_4$ kasutusala on väga suur, võib öelda et ta haarab peaaegu kõiki tähtsamaid ühenditegruppe. Selle meetodi võimalused pole veel kaugeltki ammendatud.

KATALÜÜS ORGAANILISES SÜNTEESIS

Keemilise reaktsiooni kiirust on võimalik muuta mitmesuguste ainete abil; need ained ise on protsessi lõpul keemiliselt muutumatud. Niisuguseid reaktsiooni kiirust mõjutavaid aineid nimetatakse katalüsaatoriteks ning reaktsiooni - katalüütiliseks reaktsiooniks. Katalüsaatoriks võivad olla näit. metallid, oksüüdid, soolad, happed, alused, mitmesugused orgaanilised ained jne. Katalüütilist toimet võivad avaldada ka tolm, reaktsiooni nõu seinad, reaktsioonil tekkivad vaheproduktid. Kui katalüsaatori lisamisel reaktsiooni kiirus suureneb, nimetatakse seda positiivseks katalüüsiks, kui reaktsioon aeglustub nimetatakse seda negatiivseks katalüüsiks. Enamik kasutatavaid katalüütilisi reaktsioone on positiivsed, alles viimasel ajal on tõusnud ka negatiivse katalüüsi tähtsus. On reaktsioone, mis kiirenevad reaktsioonil tekkivate vahe- või lõpp-produktide toimel. Niisuguseid reaktsioone nimetatakse autokatalüütilisteks reaktsioonideks.

Kui katalüüsitav süsteem ja katalüsaator on ühesuguses agregaatolekus (vedelas või gaasilises), nimetatakse katalüüsi homogeenseks katalüüsiks. Homogeense katalüüsi näitena võib tuua estrite tekkimist alkoholidest ja hapetest väävelhappe toimel.

Kui katalüüsitav süsteem ja katalüsaator on erinevais agregaatolekuis, nimetatakse seda heterogeenseks katalüüsiks. Näitena võib tuua metanooli sünteesi CO-st ja vesinikust $ZnO.Cr_2O_3$ - katalüsaatoriga.

Katalüsaatorite abil saab kiirendada ainult neid reaktsioone mis on termodünaamiliselt võimalikud. Katalüütiliste reaktsioonide osatähtsus on orgaanilises sünteesis väga suur, sest paljude vajalike reaktsioonide kulgemise kiirus

on niivõrd aeglane, et ilma katalüsaatorite kasutamiseta pole neid võimalik praktikasse rakendada.

Katalüütilistel reaktsioonidel, eriti heterogeensel katalüüsil, on kõige tähtsamaks momendiks katalüsaatori koostis ja valmistamisviis, s.t. katalüsaatori omadused. Heterogeensed katalüsaatorid peavad rahuldama paljusid nõudeid millest tähtsamad on katalüsaatori vajalik aktiivsus, stabiilsus, selektiivsus, võimalikult pikk tööaeg, väikene tundlikkus ülekuumendamise suhtes, regenereeritavuse kergus jne.

Katalüsaatorite koosseis ja valmistamise viisid on niivõrd mitmekesised, et süstemaatilist ülevaadet on raske saada. Rõhuv enamik katalüsaatoreid saadakse järgmiste meetodite abil: 1) kuiv meetod (paagutamine), 2) märg meetod (sadestamine), 3) sulatamine, 4) kolloidsete metallide saamine.

Sageli kasutatakse aga individuaalseid aineid ilma igasuguse eelneva töötlemiseta, näit. aktiivsütt, mitmesuguseid savisid, samoti tükke, glasuurimata portselani tükke, tsinkoksüüdi ning mõningaid teisi oksüüde, sooli, happeid jne. Katalüsaatorite täpset koosseisu ja valmistamismeetodeid samuti protsessi täpseid tingimusi hoitakse riikide ja firmade poolt enemasti salajas.

Peale katalüsaatori omaduste on olulised veel temperatuur, rõhk, reageeriva aine ja katalüsaatori vahelise kontakti kestus - ühesõnaga protsessi läbiviimise tingimused. Iga katalüütiline protsess toimub antud omadustega katalüsaatori puhul optimaalsete tulemustega ainult teatud tingimustel.

Katalüsaatori aktiivsust vähendavad või desaktiveerivad täiesti nn. katalüsaatorite mürgid e. kontaktmürgid e. antikatalüsaatorid, ehk nagu neid veel nimetatakse, inhibiitorid. Katalüsaatorite mürgid võivad mõju avaldada juba väga väikestes hulkades ning katalüütilise protsessi edukaks kulgemiseks tuleb neist eelnevalt võimalikult täielikult vabaneda. Katalüsaatori mürgitamine võib olla kas p ö ö r d u v, s.t. saame katalüsaatorit regenereerida

endise aktiivsuse juurde tagasi, või p ö ö r d u m a t u - katalüsaator kaotab oma aktiivsuse jäädavalt. Väga tugevaiks katalüsaatori mürkideks on näit. H_2S, HCN, CO, As_2O_3 jt. Muidugi toimivad mürgid selektiivselt, - ühtedele katalüsaatoritele toimivad, teistele mitte. Katalüsaatori aktiivsust võib vähendada või hoopis kaotada vale reziimi kasutamine (ülekuumutamine jm.).

Vaatleme alljärgnevalt mõningaid tähtsamaid orgaanilises sünteesis kasutatavaid katalüütilisi reaktsioone kasutades B.N.Dolgovi toodud klassifikatsiooni.

1. Katalüütiline oksüdatsioon.

Oksüdatsiooni reaktsioone võime klassifitseerida järgmiselt :

A. Oksüdeerimine - protsessid, mis toimuvad orgaaniliste ainete molekulide ja hapniku vahel. Siia kuuluvad :

T ä i e l i k o k s ü d a t s i o o n

Orgaanilise aine täielik oksüdeerimine CO_2-ks ja H_2O-ks kui esineb teisi elemente, siis veel vastavalt SO_2-ks, NO_2-ks jne. Täielikku oksüdatsiooni kiirendavad niisugused ained, nagu CuO, Pd, Pt, V_2O_5, PbO jne.

M i t t e t ä i e l i k o k s ü d a t s i o o n

Siia kuuluvad niisugused tähtsad reaktsioonid nagu mitmesuguste süsivesinike oksüdeerimine alkoholideks, alkoholide oksüdeerumine aldehüüdideks, ketoonideks ja hapeteks jne.

Metaan oksüdeerub 150 - 200 atm. 360°C Cu ja Ag - katalüsaatorite abil metanooliks :

$$CH_4 + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow CH_3OH + 31000 \text{ kal/g mool.}$$

Metaani oksüdeerimine formaldehüüdiks omab veel suuremat tähtsust kui eelnev reaktsioon, kuid see probleem pole nähtavasti veel senini täielikku lahendust leidnud ning uurimised kestavad edasi. Tänapäeva sünteetilise orgaanilise keemia seisukohalt on suure tähtsusega etüleeni kata-

lüütiline oksüdeerimine etüleenoksüüdiks :

$$2C_2H_4 + O_2 \longrightarrow 2CH_2 - \underset{O}{} - CH_2 + 56 \text{ kkal/g mool.}$$

See küsimus on juba lahendatud ning reaktsiooni teostatakse tööstuslikus mastaabis. Katalüsaatoriks on siin Ag_2O, BaO_2.

Alkoholide oksüdeerimine aldehüüdideks viiakse läbi vaskkatalüsaatori abil. Näit. formaldehüüdi saamine metanoolist :

$$CH_3OH \xrightarrow[550\text{-}600^\circ]{\text{Cu võrk}} HC(=O)H + H_2 - 27{,}9 \text{ k kal.}$$

Metanooli aurud juhitakse koos õhuga üle hõõguva vask võrgu.

Etanooli saab oksüdeerida õhu juuresolekul atseetaldehüüdiks. Katalüsaatoriks on kas CuAg sulam või asbestile kantud metalne hõbe. Kõrgemate alkoholide oksüdeerimisel (samal meetodil) aldehüüdide saagised vähenevad koos alkoholi moolkaalu suurenemisega, näit. CH_3OH korral aldehüüdi saagis on 70%, $C_5H_{11}OH$ puhul on aldehüüdi saagis 51%.

S e k u n d a a r s e d alkoholid oksüdeeruvad ladusalt Cu-kontaktil õhuhapniku juuresolekul 400-450°C juures

A l d e h ü ü d i d oksüdeeruvad sageli väga kergesti vastavaiks hapeteks, oksüdatsioon toimub autokatalüütiliselt :

$$R - C(=O)H + O_2 \longrightarrow R - C(=O)OH$$

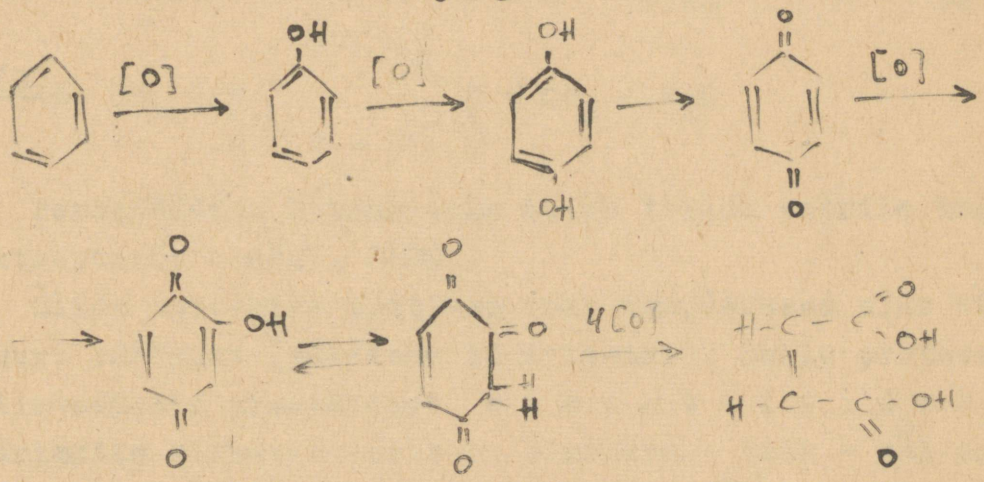
Tööstuslikult tähtsaks sünteesiks on siin atseetaldehüüdi oksüdeerimine äädikhappeks :

$$CH_3 - C(=O)H \xrightarrow{(O)} CH_3COOH$$

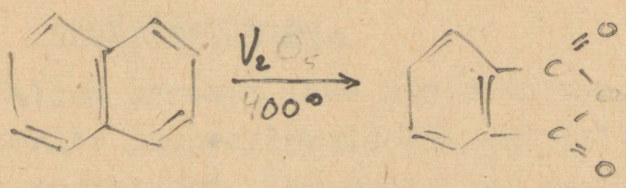
Oksüdatsioon viiakse läbi 100°C juures atseetaldehüüdi liial ning katalüsaatoreiks on Co, Ni või Mn atsetaadid. Sel meetodil toodetakse äädikhapet tööstuslikus mastaabis.

B. D e s t r u k t i i v n e o k s ü d a t s i o o n

oksüdatsioon, mis on seotud molekuli lagunemisega, näit. bensooli oksüdeerimine maleiinanhüdriidiks. Bensooli aurud juhitakse 300 - 400°C temperatuuril üle V_2O_5 - katalüsaatori. Reaktsioon toimub järgmise skeemi kohaselt :

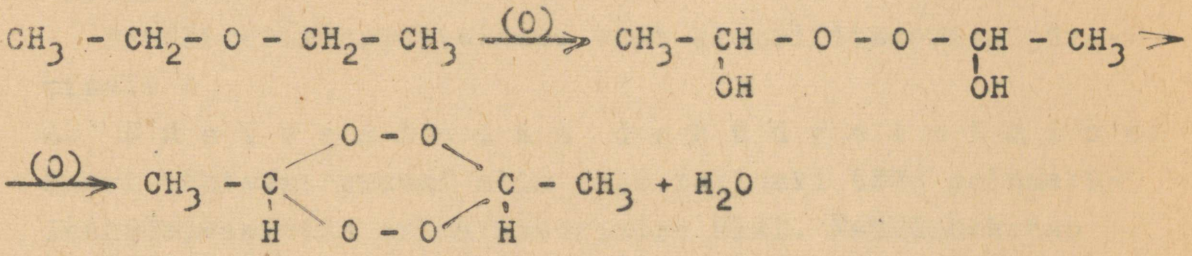


Samasuguse skeemi kohaselt toimub ka naftaliini oksüdeerimine ftaalhappe anhüdriidiks :



C. A u t o o k s ü d a t s i o o n - katalüsaatoreiks on reaktsiooni vaheproduktid. Siia kuuluvad niisugused reaktsioonid, nagu bensiinide ja eetrite autooksüdatsioon, rasvade mõrustumine, õlide kuivamine, värvide pleekumine jne. Eriti on autooksüdatsiooniks kalduvust paljudel alde hüdidel ja küllastamatutel süsivesinikkudel. Autooksüdatsiooni saab kiirendada, lisades süsteemile juurde p r o o k s ü d a n t e e. a k t s e l e r a a t o r e i d. Autooksüdatsiooni aeglustamiseks kasutatakse antioksüdante ehk oksüdatsiooni inhibiitoreid.

Etüüleeter kauasel seismisel autooksüdeerub ning tekivad mitmesugused peroksüüdid, mis kuumutamisel (destilleerimisel) lähevad üle väga plahvatavaiks ühendeiks :



Peroksüüdide lõhkumiseks tuleb lisada eetrile hapniku aktseptorit - näit. $FeSO_4$.

Õlide kuivamise probleem omab igapäevases elus väga suurt tähtsust (värnitsa tarvitamine). Selle protsessi kiirendajaid nimetatakse s i k k a t i i v i d e k s. Parimaiks sikkatiivideis on linoleen - vaik - või nafteenhapete Co, Mn ja Pb soolad. (Värnits võeti kasutusele XV s ning teda saadi linaseemne õli kuumutamisel koos PbO-ga).

2. Dehüdreerimine.

Paljud orgaanilised ained annavad kuumutamisel (katalüsaatorite juuresolekul) ära osa molekuli koosseisus olevast vesinikust ning muunduvad ise küllastamatuiks ühendeiks. Niisugust protsessi nimetatakse d e h ü d r e e r i m i s e k s. Olenevalt katse tingimustest on hüdreerimis- ja dehüdreerimisprotsesside vahel dünaamiline tasakaal, mille nihkumine ühele või teisele poole oleneb esmajärjekorras temperatuurist ja rõhust. Hüdreerimine kui eksotermiline protsess toimub võrdlemisi madalail temperatuuridel; rõhu suurenemine mõjub seejuures soodustavalt. Dehüdreerimine on endotermiline protsess ja toimub kõrgematel temperatuuridel; rõhu suurenemine pidurdab protsessi Dehüdreerimisel kasutatakse harilikke hüdreerimiskatalüsaatoreid (Ni, Co, Cu jt.), neid tuleb ainult kõrgemail

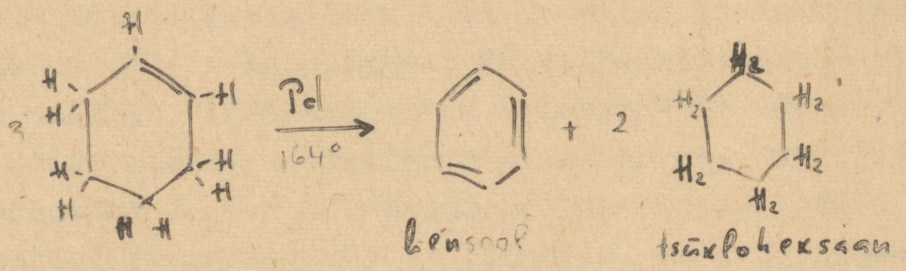
temperatuuridel taandada. Dehüdreerimisreaktsioon omab tööstuses väga suurt tähtsust. Tema abil saadakse kütuseid, aromaatseid ühendeid, sünteetilise kautsuki lähteaineid jne.

Dehüdreerimisreaktsioone võib klassifitseerida järgmiselt :

A. S ü s i v e s i n i k e d e h ü d r e e r i m i n e. Suurt tähtsust omavad siin N.D.Zelinski tööd polümetüleensüsivesinike aromatiseerimise alal. Tsükloheksaan 250°C juures Ni katalüsaatoril läheb üle bensooliks (katalüütiline aromatiseerimine) :

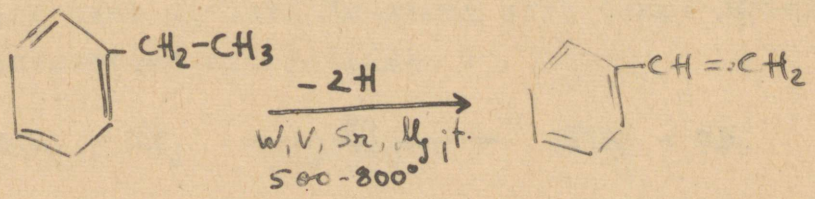
$$3C_6H_{12} \longrightarrow 2C_6H_6 + 6CH_4$$

Zelinski ja ta kaastööliste poolt avastati ja uuriti põhjalikult nn. "pöördumatut katalüüsi", mis seisneb järgmises :



Siin toimub ühe osa tsüklohekseeni molekulide nüdreerumine teise osa molekulide dehüdreerumise arvel See nähtus on niisugust tüüpi ühendite korral üldmaksev.

Lahtise ahelaga süsivesinikud (eriti madalamad) ei dehüdreeru nii kergesti kui aromaatsed, kus osutub võimalikuks külgahelasse sisse viia kaksiksidet vaid nad kalduvad krakkimisele (molekul laguneb) :



Molekulkaalu suurenemisega dehüdreerimisvõime kasvab.

Olefiinidest võib saada dieensüsivesinikke :

$$2CH_2 = CH_2 \xrightarrow[Al_2O_3]{Cr_2O_3} CH_2 = CHCH = CH_2 + H_2$$

Protsess toimub 500 - 600°C juures alandatud rõhul.

B. H a p n i k ü h e n d i t e d e h ü d r e e r i m i n e . Alkoholide dehüdreerimisel saadakse sama tulemus kui alkoholide oksüdeerimisel :

$$R - CH_2 - OH \longrightarrow R - C\begin{matrix}=O\\ \diagdown H\end{matrix} + H_2$$

$$\begin{matrix}R\\ R\end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup CH - OH \longrightarrow \begin{matrix}R\\ R\end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup C = O + H_2$$

Dehüdreerimisel on aga oksüdeerimisega võrreldes rida paremusi. Oksüdeerimisel on vajalik temperatuur 500-600°C - seega on energeetilised kaod suuremad ja katalüsaatori eluiga on lühem. Ka toimuvad kõrvalreaktsioonid, mis alandavad saagist. Dehüdreerimine viiakse läbi 200-300°C juures. Kõige paremaks katalüsaatoriks on nn. "violetne" vask mis saadakse $Cu_4O.H_2O$ vesinikuga taandamisel 180°C juures. Primaarsed ja sekundaarsed alkoholid, kuni C_5 kaasaarvatud annavad temp. 250-300°C "violetsel" vasel väga häid aldehüüdide ja ketoonide saagiseid. Sekundaarsed alkoholid dehüdreeruvad kergemini kui primaarsed. Kõrgemaid üheaatomilisi alkohole ei saa nende lendumatuse tõttu sel meetodil dehüdreerida ning tuleb tarvitada oksüdeerivat dehüdreerimismeetodit.

C. L ä m m a s t i k k u s i s a l d a v a t e ü h e n d i t e d e h ü d r e e r i m i n e.

Amiine saab Ni-katalüsaatori abil temp. 300-350°C üle viia vastavateks nitriilideks :

$$RCH_2 - NH_2 \xrightarrow[300-350°C]{Ni} RCN + 4H$$

Väga ahvatlev on amiinide otsene süntees lähtudes süsivesinikest ja ammoniaagist :

$$RH + NH_3 \longrightarrow RNH_2 + 2H$$

See probleem pole veel lahendatud. Reaktsiooni kulgemine on termodünaamilisest seisukohast võimalik.

3. Katalüütiline krakkimine

Kuumutades lahtise ahelaga süsivesinikke üle teatud temperatuuri toimuvad nendega keerulised muundused. Tekib vähema molekulkaaluga süsivesinike segu koos kõrgmolekulaarsete ühenditega ning sageli ka koks. Seega võib selle protsessi abil rasketest õlidest ja naftadest saada bensiini. Tänapäeval omab see meetlus tehnikas väga suurt tähtsust. Seda protsessi nimetatakse k r a k k i m i s e k s. Krakkimisprotsess on väga keeruline, sest üheaegselt toimuvad paljud reaktsioonid: molekulide lagunemine, dehüdreerimine, isomeriseerimine, polümeerimine, aromatiseerimine jt.

Oma termilise püsivuse suhtes krakkimisel asuvad süsivesinikud järgmises reas (ühesuguse C arvuga) :
parafiinid < olefiinid < diolefiinid < nafteenid < aromaatsed süsivesinikud < kondenseeritud süsteemid. Oksüdeeritavuse suhtes asuvad nad just samasuguses järjekorras.

Katalüsaatoritena kasutatakse $AlCl_3$, Fe_2O_3 ning mitmesuguseid alumosilikaate ja savisid.

T e r m i l i n e k r a k k i m i n e võib toimuda kas aurufaasis (500-550°C har. rõhk) või vedelas faasis (400-450°C 8-80 atm.) reaktsiooni produktid on erineva koosseisuga.

Tänapäeval kasutatakse üha enam k a t a l ü ü t i l i s t k r a k k i m i s t. Enam levinud on meetod, kus katalüsaator tsirkuleerib väga peenelt dispergeerituna reaktsiooni ruumis.

4. Hüdreerimine

Katalüütilisi reaktsioone vesinikuga klassifitseeritakse järgmiselt :

A. K a t a l ü ü t i l i n e h ü d r e e r i m i n e e. vesiniku liitumine küllastamatule sidemele (C = C, C ≡ C, C = C - C = C, aromaatne C - C, N = N, N = C, C - N jne.) Muutes vesiniku hulka saab teostada kas osalist või täielikku hüdreerimist. Vesinik saab ühineda küllastamatule sidemele ainult metallide, nagu Pd, Os, Pt, Ni, Co, Fe, Cu või nende oksüüdide juuresolekul (oksüüdid taanduvad reaktsiooniaparaadis metallideks). Kõige enam tarvitatakse Ni-katalüsaatorit, mis mõnel juhul võib olla aktiivsem isegi Pt- ja Pd-katalüsaatoreist. Eriti laialt tarvitatakse nn. Raney niklit. Hüdreerimist teostatakse kas harilikul rõhul või autoklaavides kõrgematel rõhkudel (kuni 250 - 300 atm. 450°C - tavaliselt aga 10 - 15 atm.). On välja töötatud spetsiaalseid meetodeid ka vaakuumis hüdreerimiseks.

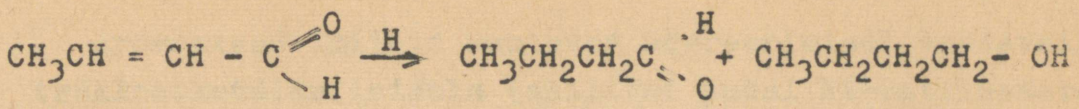
Etüleen hüdreerub väga kergesti Raney nikli abil juba toatemperatuuril. Etüleeni homoloogid hüdreeruvad olenevalt struktuurist erineva kiirusega :

$$RCH = CH_2 > RCH = CHR > R_2C = CHR > R_2C = CR_2$$

Seda seletatakse radikaalide ekraneeriva toimega. Olenevalt kaksiksideme asukohast hüdreeruvad kõige kergemini need, milledel kaksikside asub ahela otsale kõige lähemal.

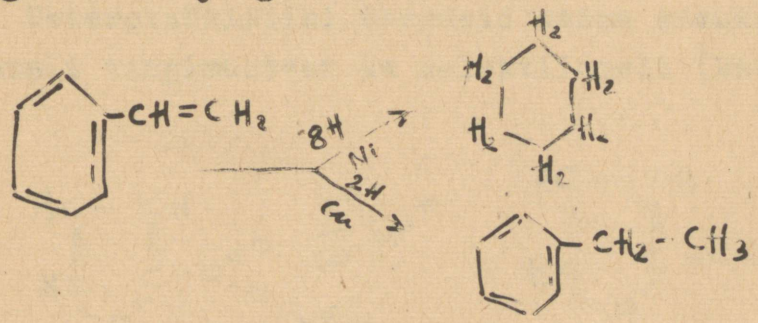
Atsetüleen hüdreerub Raney niklil külmalt kuni etaanini Ni ja Pd jt. toimel peamiselt etüleenini.

Küllastamatute hapnikku sisaldavate ühendite hüdreerimine küllastatuiks on läbiviidav, kuid kõrvalreaktsioonina esineb C = O rühma taandamine - OH-ks. Saadakse ühendite segu :

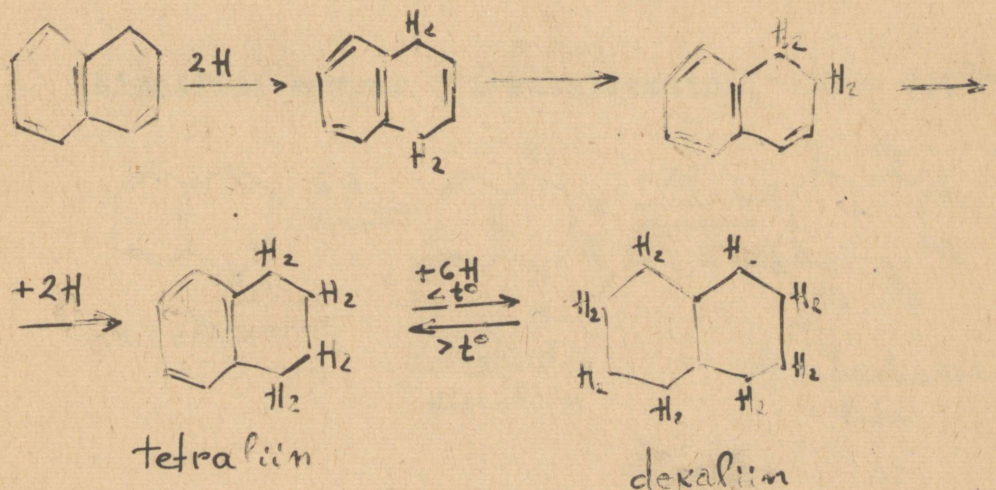


Katalüsaatoreiks on Ni, Pd, Pt, Cu, Co.

Bensooli tuum hüdreerub tunduvalt raskemini kui küllastatud alifaatsed ühendid ning erinevalt alifaatseist küllastamatuist ühendeist, mida võib hüdreerida astmeliselt liidab bensool endaga kohe kuus vesinikuaatomit. Vaheprodukte isoleerida pole õnnestunud ja bensool läheb üle tsükloheksaaniks (kvantitatiivselt 200-220°C juures Raney nikli rõhu all). Bensooli ja ta homoloogide hüdreerimist saab teostada Pt, Pd-, Ir-, Os-, Ru-katalüsaatoreil temperatuuril 150 - 175°C ning nad hüdreeruvad veidi kergemini kui bensool ise. Bensooli derivaadid, millel on küllastamatuid külgahelaid, saab hüdreerida olenevalt hüdreerimistingimustest järgnevalt:



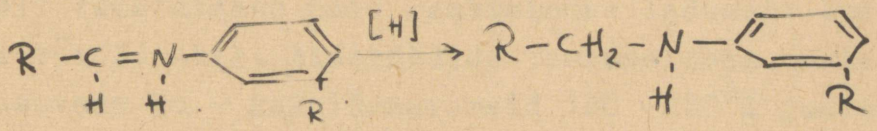
Kondenseeritud tuumadega süsivesinikke saab hüdreerida astmeliselt :



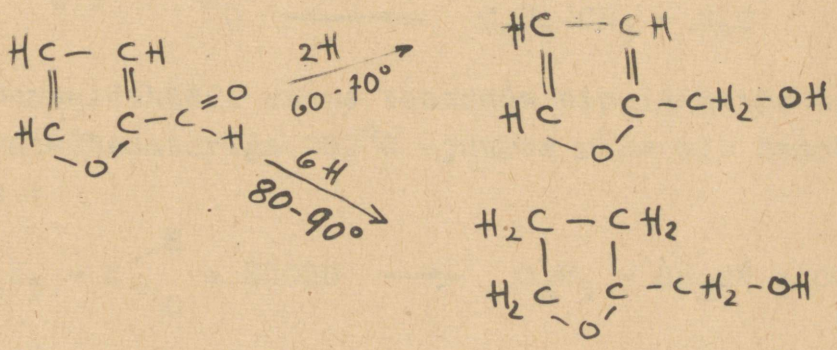
Aromaatsed amiinid muutuvad hüdreerimisel vastavaiks tsükloheksüülamiinideks (aniliini puhul Ni-katalüsaator, temp. 190°C).

$$C_6H_5NH_2 \xrightarrow{+6H} C_6H_{11}NH_2$$

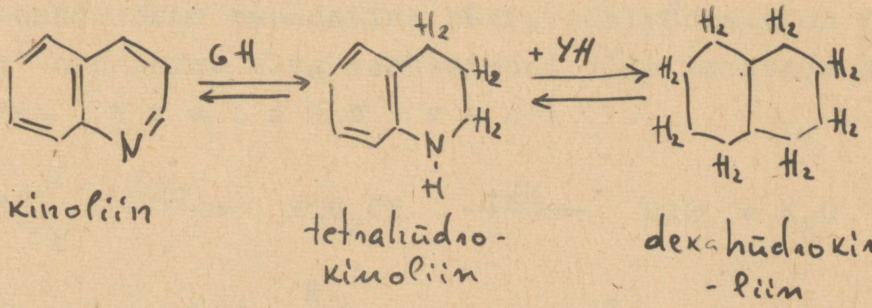
Asendatud aniliinid $C_6H_5N\begin{matrix}H\\R\end{matrix}$ või $C_6H_5N\begin{matrix}R\\R\end{matrix}$ hüdreeruvad kergemini ja annavad paremaid saagiseid kui aniliin. Toluidiinid ja ksülidiinid hüdreeruvad raskemini ja annavad suurel hulgal kõrvalprodukte. Schiffi aluste hüdreerimisel saame :



Heterotsüklilisi ühendeid saame samuti hüdreerida, olenevalt tingimustest ka selektiivselt (katal. Raney nikkel)



Kinoliini korral (Ni-katalüsaator, 130 - 140°C):



B. K a t a l ü ü t i l i n e t a a n d a m i n e

Taandamisprotsessis suunatakse vesinik hapnikku sisaldava rühma juurde. Toimub kas a) taandamine ilma vee eraldamiseta või b) taandamine vee eraldamisega.

T a a n d a m i n e i l m a v e e eraldamiseta esineb näit. karbonüülrühmaga ühendite taandamises sekundaarseks või primaarseks alkoholiks või oksüaldehüüdide ja oksüketoonide korral vastavateks mitmealuselisteks alkoholideks. Niisugust taandamist saab teostada ka mittekatalüütiliselt (amalgaamid, Zn + CH_3COOH jne.), katalüütiliselt teostatakse neid reaktsioone ladusalt kolloidaalse Pt või Pd abil. Aldehüüdide taandamiseks on kasulikum kasutada Cu - katalüsaatoreid 180 -220°C juures, kuna Ni-katalüsaatorid võivad aldehüüde taandada kuni süsivesinikuni. Aromaatsed aldehüüdid taanduvad Cu-katalüsaatoril, andes alkoholi ja süsivesiniku segu :

$$C_6H_5 - C\begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown\!\!\!\!= O \end{matrix} \xrightarrow{+H_2} C_6H_5.CH_2OH$$

$$C_6H_5 - C\begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown\!\!\!\!= O \end{matrix} \longrightarrow C_6H_5.CH_3 + H_2O$$

Bensaldehüüdi saame taandada sipelgahappe keskkonnas Cu-katalüsaatoriga 200°C juures rõhu all bensüülalkoholiks :

$$C_6H_5 - C\begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown\!\!\!\!= O \end{matrix} + HCOOH \longrightarrow C_6H_5 - CH_2OH + CO_2$$

See meetod on sobiv ka nitroühendite taandamisel amiinideks ja hapete taandamisel aldehüüdideks.

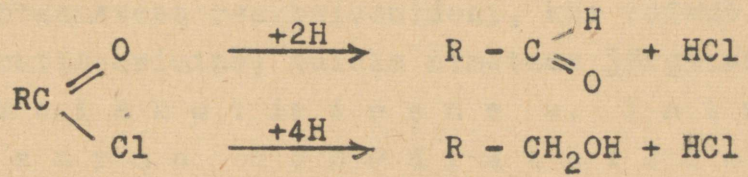
Karbonüülrühma taandamine hüdroksüülrühmaks on mittetäielik taandamine ning reaktsiooni võib teostada edasi, kusjuures e r a l d u b v e s i :

$$RC\begin{matrix} \diagup\!\!\!\!= O \\ \diagdown H \end{matrix} \xrightarrow{+2H} RCH_2OH \xrightarrow{+2H} RCH_3 + H_2O$$

$$\begin{matrix} R \diagdown \\ R \diagup \end{matrix} C = O \xrightarrow{+2H} \begin{matrix} R \diagdown \\ R \diagup \end{matrix} CH - OH \xrightarrow{+2H} RCH_2R + H_2O$$

Hapete taandamine aldehüüdideks.

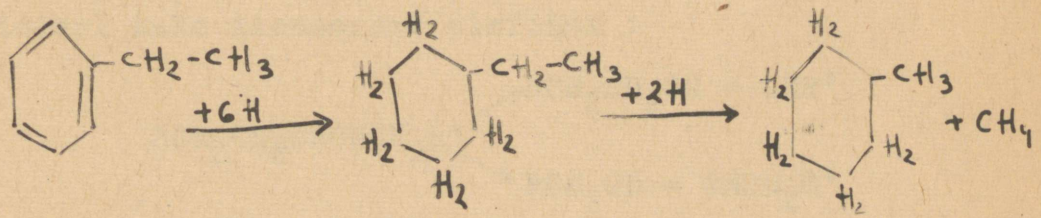
Otsest reaktsiooni $RCOOH \longrightarrow RCHO + H_2$ senini teostada pole saadud. Kõige sobivamaks meetodiks aldehüüdide saamisel on hapete klooranhüdriidide taandamine vesinikuga Pt-katalüsaatori juuresolekul. Reaktsioon võib minna kahes suunas :



Valides reaktsiooni tingimusi saab aldehüüde nii aromaatsete kui ka alifaatsete hapete klooranhüdriididest. Meetod omab preparatiivses orgaanilises keemias suurt täht sust, sest saagised on väga head.

C. D e s t r u k t i i v n e h ü d r e e r i m i n e.

Vesinik, reageerides orgaanilise ühendi molekuliga, võib põhjustada sageli molekuli lagunemist vähemateks küllastatud molekulideks. Niisugust tüüpi reaktsioone nimetatakse h ü d r o g e n o l ü ü s i k s e. destruktiivseks hüdreerimiseks. See on oma olemuselt keeruline protsess ning toimub enamasti kõrgeil temperatuuridrl ja rõhkudel. Katalüsaatorid Pt, Ni jt. Näit.



$$RCH_2OH + 2H_2 \xrightarrow[250^{\circ}C]{\text{Raney Ni}} RCH_3 + H_2O$$

$$RCH_3 + H_2 \longrightarrow RH + CH_4$$

Destruktiivsel hüdreerimisel on suur tähtsus vedelkütuste sünteesil.

D. V e s i n i k u k a t a l ü ü t i l i n e ü m b e r a s e t u m i n e (katalüütiline dehüdrohüdreerimine).

vt. Pöördumatu katalüüs.

5. Katalüütiline dehüdratiseerimine

Tähtsamatest reaktsioonidest, kus toimub katalüütiline dehüdratiseerimine, tuleks nimetada järgmisi

1) M o l e k u l i s i s e n e e. i n t r a m o l e k u l a a r n e d e h ü d r a t a t s i o o n.

Molekulisisesel dehüdratatsioonil eraldub vesi ühest orgaanilise aine molekulist ning tekivad vastavalt küllastamatud või tsüklilised ühendid.

Tähtsaks reaktsiooniks on alkoholide dehüdratatsioon. Reaktsioon on üldkujult järgmine :

$$C_nH_{2n+1}OH \xrightarrow[350-400^oC]{Al_2O_3} C_nH_{2n} + H_2O$$

Katalüsaatoriks kasutatakse Al_2O_3. Sel teel saadakse kvantitatiivsete saagistega etüleeni, propüleeni ja butüleeni. Kõrgemad primaarsed alkoholid alates amüülalkoholist lagunevad Al_2O_3-katalüsaatoril, andes mitmesuguste olefiinide segu, kuid sama süsinikuaatomite arvuga ahelatega nagu lähtealkoholil. Sekundaarsed alkoholid annavad dehüdratiseerimisel kaks isomeerset olefiini :

$$RCH_2CH_2CHOHCH_2R' \begin{cases} \nearrow RCH_2CH_2CH = CHR' \\ \searrow RCH_2CH = CHCH_2R' \end{cases}$$

Tertsiaarsed alkoholid dehüdratiseeruvad kvantitatiivselt ning kergesti $KHSO_3$, HCOOH, $(COOH)_2$ $CaCl_2$ jt. toimel. Olenevalt alkoholi struktuurist võib saada kas üks või kolm erinevat olefiini,

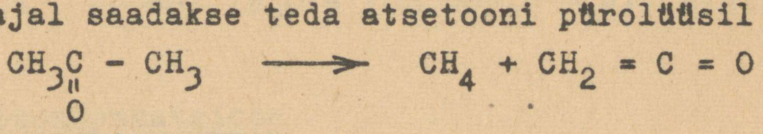
$$(RCH_2)_3C - OH \longrightarrow (RCH_2)_2C = CHR + H_2O$$

Kui radikaalid (R) on ühesugused saadakse üht tüüpi olefiin, kui erinevad siis kolm.

Äädikhappe dehüdratiseerimisel temp. 550 - 650°C mitmesuguste oksüüdsete katalüsaatorite abil saadakse 75-80% saagisega keteen :



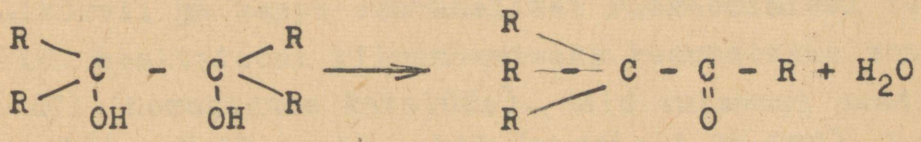
Praegusel ajal saadakse teda atsetooni pürolüüsil 600-690°



Keteen evib väga suurt tähtsust sünteetilises orgaanilises keemias.

P i n a k o l i i n n e ü m b e r g r u p e e r i n g

Pinakoonide dehüdratatsioonil (vett äravõtvate ainete juuresolekul) toimub pinakoliinne ümbergrupeering :



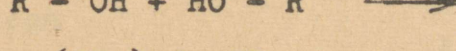
Reaktsiooni mehhanismi on palju uuritud.

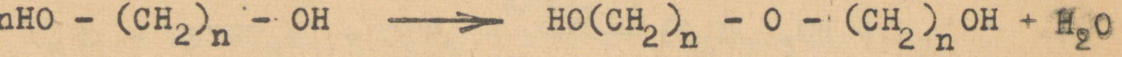
2) M o l e k u l i d e v a h e l i n e e. i n t e r m o l e k u l a a r n e d e h ü d r a t a t s i o o n .

Homokondensatsioon

E e t r i t e t e k k i m i n e.

Kahe või enam ühesuguse alkoholi molekuli reageerimisel nii, et eraldub vesi, tekivad kas mono-, di- või polüeetrid





Reaktsioonid toimuvad siin kas homogeensete (katalüsaator H_2SO_4) või heterogeensete katalüütiliste protsesside teel. Eetreid võib saada Al_2O_3, ThO_2, W_2O_5- katalüsaatorite abil saagisega kuni 60% (etüülalkoholi korral).

Hapete dehüdratatsioon

Ühealuselised happed lähevad dehüdratatsioonil üle anhüdriidideks. Peale harilike saamismeetodite kasutatakse edukalt ka katalüütilisi meetodeid. Happe aurud juhitakse üle ThO_2- või Al_2O_3-katalüsaatori (temp. 350-400°C) :

$$2CH_3COOH \longrightarrow H_2O + (CH_3CO)_2O - 4{,}7 \text{ kkal}$$

Heterokondensatsioon

Heterokondensatsioonil reageerivad kaks või enam erineva funktsionaalse rühmaga ühendit, kusjuures eraldub vesi.

Estrite süntees

Alkoholi ja happe omavahelisel reageerimisel tekivad estrid. Reaktsiooni kiirendamiseks kasutatakse konts. H_2SO_4 või HCl (homogeenne katalüüs). Häid tulemusi saadakse veevaba $AlCl_3$, MgCl ja BF_3 abil (saagised 76-88%). Esterifitseerimist saab läbi viia ka heterogeenset katalüüsi rakendades. Kõige aktiivsemateks katalüsaatoriteks on TiO_2 või ThO_2. Sel meetodil juhitakse happe ja alkoholi aurud 280 - 300°C juures üle katalüsaatori. Estrite saagised on väga head (näit. isovõihappe etüülestri saagis 91%). Sekundaarsed ja tertsiaarsed alkoholid ning fenoolid esterifitseeruvad tunduvalt raskemini kui primaarsed alkoholid.

Heterokondensatsiooni alla kuulub veel suur hulk reaktsioone: atsetaalide ja ketaalide saamine, alküülvaikude süntees, süsivesinike kondenseerimine alkoholide ning fenoolidega

$$C_6H_5 - CHOHC_6H_5 + C_6H_5 \xrightarrow{AlCl_3} (C_6H_5)_3CH + H_2O$$

Aromaatsete süsivesinike ning nende derivaatide reageerimine aldehüüdide ning ketoonidega :

$$2xC_6H_5 + CH_2O \xrightarrow{H_2SO_4} xC_6H_4CH_2C_6H_4x + H_2O$$

Kõiki neid reaktsioone lähemalt me ei vaatle.

K o n d e n s a t s i o o n i l i n e p o l ü m e r i s a t s i o o n.

Katalüütilise dehüdreerimise alla kuuluvad väga paljud reaktsioonid, millised omavad suurt tähtsust kõrgpolümeersete ühendite sünteesil ning just niisugustest monomeeridest lähtudes, millede molekulil on vähemalt kaks kondenseerimisvõimelist funktsionaalset rühma. Niisugust tüüpi kondensatsioone nimetatakse kondensatsioonilise polümerisatsiooni reaktsioonideks. Kondensatsiooni reaktsioonil eraldub kas H_2O, HCl või mõni muu lihtne molekul. Sel meetodil saadakse näit. fenoolide reageerimisel aldehüüdide ning ketoonidega fenoplast vaike, amiinide kondenseerimisel hapnikku sisaldavate ühenditega tekivad amiinoplastid. Amiinide reageerimisel orgaaniliste hapetega saadakse polüamiidplastmasse, sünteetilist kiudainet nailooni jt. Lähtudes kaseiinist ning kondenseerides teda formaldehüüdiga tekivad kaseiinplastmassid.

Katalüütiline hüdratatsioon, hüdrolüüs ja alkoholüüs

Paljud orgaanilised ained on võimelised reageerima veega või alkoholiga andes mitmesuguseid uusi ühendeid. Olenevalt tingimustest võib reageeriva aine struktuur säiluda või laguneda. Üldiselt saab niisugust tüüpi ühendeid klassifitseerida alljärgnevalt.

A. H ü d r a t a t s i o o n

O l e f i i n i d e h ü d r a t a t s i o o n.

Vee liitumine olefiinidele toimub enamasti Markovnikovi reegli kohaselt. E t ü l e e n muutub etüülalkoholiks, teised olefiinid olenevalt nende struktuurist kas sekundaarseiks või tertsiaarseiks alkoholideks:

$$CH_2 = CH_2 + H_2O \longrightarrow CH_3CH_2OH$$

$$RCH = CH_2 + H_2O \longrightarrow RCH(OH)CH_3$$

$$R_2C = CH_2 + H_2O \longrightarrow R_2C(OH)CH_3$$

Eristatakse h a p p e l i s t h ü d r o l ü ü s i ja o t s e s t h ü d r o l ü ü s i. Esimene toimub homogeenselt mineraalhapete juuresolekul, teine heterogeenselt tahkete katalüsaatorite toimel. Homogeensel katalüüsil kasutatakse kõige enam H_2SO_4 ning lisandina Ag_2SO_4 mis võimaldab protsessi temperatuuri alandada 100-120°-lt 20-40°-ni. Reaktsioon toimub üle vaheetapi :

$$C_2H_4 + HOCO_2OH \longrightarrow C_2H_5OSO_2OH$$

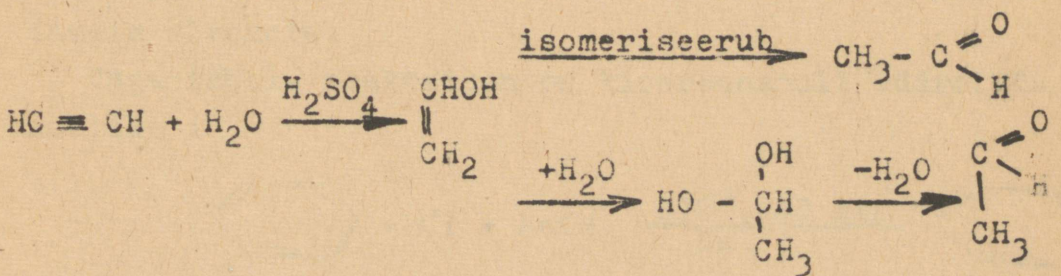
$$C_2H_5OSO_2OH + H_2O \longrightarrow C_2H_5OH + H_2SO_4$$

Väävelhappe asemel võib kasutada ka bensool- või tolueolsulfohappeid. Praegusel ajal uuritakse intensiivselt võimalust, kus otseselt saaks hüdreerida otseselt, et toimuks otsene vee katalüütiline liitumine :

$$C_2H_4 + H_2O \longrightarrow C_2H_5OH$$

Senini praktiliselt rakendatavaid tulemusi pole veel saadud, kuigi reaktsioon on termodünaamiliselt võimalik.

A t s e t ü l e e n i hüdratiseerimine on suure praktilise tähtsusega reaktsioon ning seda kasutatakse tööstuses väga suures ulatuses. Reaktsiooni avastas L.M.Kutserov 1881.a. Atsetüleen hüdratiseerub väävelhappe ja elavhõbeda soolade juuresolekul, andes lõpp-produktina atseetaldehüüdi



Atsetüleeni hüdratiseerimiseks kasutatakse ka heterogeenset katalüüsi. Katalüsaatoriks on aktiivsüsi, Hg-soo-

lad kromaadid jt. Valides katalüsaatoreid ja reaktsioonitingimusi saab atsetüleeni hüdratiseerida atsetooniks summaarne reaktsioon on järgmine :

$$2C_2H_2 + 3H_2O \xrightarrow[450\text{-}470^{\circ}C]{ZnO.V_2O_5} CH_3COCH_3 + CO_2 + 2H_2$$

Meetod on rakendatav ka atsetüleeni homoloogidele.

B. Hüdrolüüs

Hüdrolüüs ilma molekuli lagunemiseta.

Siia kuuluvad reaktsioonid, mis toimuvad järgmise üldvõrrandi kohaselt :

$$RX + H_2O \longrightarrow ROH + HX$$

x = Cl, Br, J, NO, NH_2, SH jne.

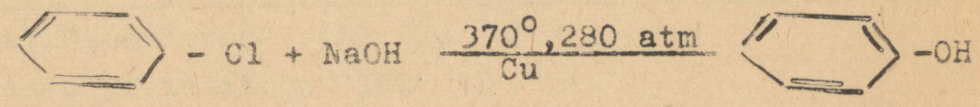
See reaktsioon omab suurt tähtsust alkoholide saamisel halogeenitud (just kloreeritud) naftagaasidest.

Metaan, mida leidub väga suurel hulgal looduslikus gaasis ja naftatöötlemisgaasides, juhitakse koos klooriga üle Cu_2Cl_2, $SbCl_3$ jt. katalüsaatorite. Saadakse 90 - 95% saagisega CH_3Cl.

Edasi
$$2CH_3Cl + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCl_2 + 2CH_3OH + 3 \text{ kkal}$$
$$2CH_3OH + CaO \longrightarrow Ca(OH)_2 + CH_3OCH_3$$
$$CH_3OH + CH_3Cl \longrightarrow HCl + CH_3OCH_3$$

Samasugusel meetodil saadakse teistest süsivesinikest vastavaid alkohole.

Väga tähtis reaktsioon on kloorbensooli hüdrolüüs fenooliks :



Saagised on kuni 90% (teor.). Katalüsaatoritena kasutatakse ka H_3PO_4 ja ta sooli, Al_2O_3, $CuCl_2$, permutiite jt.

Hüdrolüüs, millega kaasub molekuli lagunemine

E e t r i t e h ü d r o l ü ü s. *)

Eetrite hüdrolüüs võib toimuda nii homogeenselt kui ka heterogeenselt :

$$(C_2H_5)_2O + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} 2C_2H_5OH$$

$$(C_2H_5)_2O + H_2O \xrightarrow[400^0]{ThO_2} 2C_2H_5OH$$

E s t r i t e h ü d r o l ü ü s **)

Estrite hüdrolüüsi saab teostada nii homogeenselt kui ka heterogeenselt. Praktikas on sellel reaktsioonil suur tähtsus rasvade hüdrolüüsil. Laialt levinud meetodiks on leelisene hüdrolüüs, kas harilikul rõhul või autoklaavis. Väga palju kasutatakse Twichelli (1898) katalüütilist rasvade hüdrolüüsi meetodit. Katalüsaatoreiks on orgaanilised sulfohapped. Eriti aktiivsed on katalüsaatorid, mida saadakse bensooli või naftaliini ja oleiinhappe segu töötlemisel konts. H_2SO_4-ga. Need katalüsaatorid on väga head rasvade emulgaatorid, millest peamiselt ongi tingitud nende suur aktiivsus.

C. A l k o h o l ü ü s ***)

Hüdrolüüsile on väga lähedane alkoholüüsi protsess, mida skemaatiliselt võime väljendada järgmiselt :

---

* vt. - alküleerimine lhk 73
** - esterifikatsioon lhk 101
*** - alkoholüüs lhk 110

$$R - C(=O) - O - R + ROH \longrightarrow RC(=O) - O - R + R' - OH$$

Niisugust protsessi nimetatakse ka ümberesterifikatsiooniks ning teda saab kiirendada vähese hulga tugevate hapete lisamisega. Alkoholüüs on rakendatav ka nitriilide üleviimiseks vastavaiks estreiks.

$$RCN + C_2H_5OH + H_2O \longrightarrow RCOOC_2H_5 + NH_3$$

Polümerisatsioon

Suure peatüki katalüütilises orgaanilises sünteetilises keemias moodustavad polümerisatsiooni reaktsioonid - reaktsioonid, kus küllastamatuid sidemeid omavad orgaanilised ühendid omavahel reageerides annavad kõrgpolümeerseid ühendeid. Kõik polümerisatsioonireaktsioonid toimuvad katalüütiliselt või autokatalüütiliselt.

Polümerisatsiooni reaktsioone klassifitseeritakse järgmiselt :

1) T õ e l i n e e. h o m o p o l ü m e r i s a t s i o o n.

Homopolümerisatsioonil üht liiki molekulid (monomeerid) tihkestuvad polümeeriks, mille elementide protsentuaalne koosseis on sama, mis lähtemonomeeril. Näit. stürooli polümerisatsioon :

$$CH_2 = \underset{C_6H_5}{CH} \xrightarrow[300^0]{AlCl_3} - CH_2 - \underset{C_6H_5}{CH} - CH_2 - \underset{C_6H_5}{CH} - CH_2 - \underset{C_6H_5}{CH} - ..$$

2) K o o s p o l ü m e r i s a t s i o o n e. k o p o l ü m e r i s a t s i o o n e. h e t e r o p o l ü m e r i s a t s i o o n - erinevate küllastamatuid sidemeid omavate molekulide tihkestumine kõrgpolümeerseiks aineiks. Näit. isobutüleeni ja butadieeni kopolümerisatsioon :

$$m CH_2 = CH - CH = CH_2 + n \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> C = CH_2 \xrightarrow{BF_3(AlCl_3)}$$

$$\longrightarrow - CH_2 - CH = CH - CH_2 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}} - CH_2 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}} - CH_2 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}} -$$

3) K o n d e n s a t s i o o n i l i n e p o l ü m e r i s a t s i o o n - polümerisatsiooni protsessile eelneb molekulis vesinikuaatomi nihkumine. Näit. formaldehüüdi tihkestumine tetroosiks :

$$CH_2 = O + CH_2 = O + CH_2 = O + CH_2 = O \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \quad CH_2OHCHOHCHOHC \begin{matrix} H \\ = \\ O \end{matrix}$$

Tehnikas on eriti suur tähtsus kahel esimesel polümerisatsiooni liigil.

K I R J A N D U S

I. А.Е. Чичибабин, Основные начала органической химии I - II Госхимиздат 1953 - 1957.

2. Н.Н. Ворожцов, Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. Госхимздат, Москва 1955. Изд. 4-ое.

3. Б.Н. Долгов, Катализ в органической химии. Госхимиздат 1949.

4. И.А. Дьяконов, Алифатические диазосоединения. Изд. Ленингр. Университета 1958.

5. Новые методы препаративной органической химии. Сборник Изд. Иностр. Лит. 1950.

6. В. Милович, М. Михаилович, Алюмогидрид лития и его применение в органической химии. Изд. Иностр. Лит. 1957.

7. К. Вейганд, Методы эксперимента в органической химии II Изд. Иностр. Лит. 1950.

8. Ю.К. Юрьев, Практические работы по органической химии, вып. I Изд. Моск. Университета 1957.

9. Органические реакции. Сборник I - VIII. Изд. Иностр. Лит. 1948 - 1956.

10. Реакции и методы исследования органических соединений I - VI. Госхимздат 1951 - 1957.

11. Ч. Томас, Бесводный хлористый алюминий в органической химии, Изд. Иностр. Лит. 1949.

12. Ч. Сютер, Химия органических соединений серы I - III. Изд. Иностр. Лит. 1950 - 1951.

13. M.S. Kharash, O. Reinmuth, Grignard's Reactions of Nonmetallic Substances. Constable a. Comp., London 1954.

14. h. Gilman, Organic Chemistry I - II. John Wiley Sons N. Y.; L. 2-ed. 1945 - 1944.

B
1892
45 092

TÜ RAAMATUKOGU
1 0300 00445766 1