

topljiv u vodi, eteru i kloroformu. Posjeduje hemolitičko djelovanje slično saponinima i nadražuje sluzokožu. Uživanje proklijalog krumpira može uzrokovati otrovanje solaninom.

**Veratrin**, bijeli amorfni prah, t. t. oko 150°, smjesa alkaloida izdvojenih iz sjemena srednoameričke biljke *Schoenocaulon officinale* (*Sabadilla officinarum*, *Veratrum schandilla*, f. *Calchicaceae* = *Liliaceae*), i sastoji se uglavnom od *cevadina* C<sub>32</sub>H<sub>49</sub>NO<sub>9</sub> i *veratridina* C<sub>30</sub>H<sub>51</sub>NO<sub>11</sub>, s malom količinom *cevena*, C<sub>24</sub>H<sub>43</sub>O<sub>9</sub>N.

Prema Pliniju služio je veratrin (iz biljke *Veratrum album* = *Helleborus albus*) u starom vijeku kao otrov na strelicama. Iza ziva kljenut perifernih motornih i senzornih živaca, te se upotrebljavao u mastima protiv neuralgija lica, u obliku pilula, tinktura i intravenoznih injekcija za sniženje pritiska krvi i anesteziju.

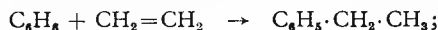
**Solanidin**, C<sub>27</sub>H<sub>43</sub>NO, kristalizira iz alkohola u iglicama, t. t. 219°, [α]<sub>D</sub><sup>21</sup> -28,5° (u alkoholu).

Pored gore navedenih najvažnijih alkaloida i grupa alkaloida, postoji i velik broj alkaloida kojima konstitucija još nije potpuno razjašnjena.

LIT.: R. Wolffenstein, Die Pflanzenalkaloide, Berlin 1922. — J. Schwyzer, Fabrikation der Alkaloide, Berlin 1927. — E. Winterstein i G. Trier, Die Alkaloide, Berlin 1931. — R. Seka, Alkaloide u G. Klein, Handbuch der Pflanzenanalyse, Vol. IV, Wien 1933. — A. Henry, The plant alkaloids, London 1949. — L. F. Small, Alkaloids u Gilman's Organic chemistry, Vol. II, New York 1950, str. 1166—1258. — F. E. Hamerslag, The technology and chemistry of alkaloids, Toronto-New York 1950. — R. H. F. Manske i H. L. Holmes, The alkaloids, chemistry and physiology, Vol. 1—6, New York 1950—1955. — G. Woker, Die Chemie der natürlichen Alkaloide, Stuttgart 1953. — A. П. Орехов, Химия алкалоидов, Москва 1955. — P. Lebeau i M. M. Janot, Traité de pharmacie chimique, Vol. IV, Paris 1956, str. 2686—3388, ruski prijevod: Химия растительных алкалоидов, Москва 1956. — K. W. Bentley, The alkaloids, New York 1957. — H.-G. Boit, Ergebnisse der Alkaloidchemie bis 1960, Berlin 1961. — D. Ginsburg, The opium alkaloids, New York 1962. K. H. T. i T. Du.

**ALKILACIJA (alkiliranje)**, proces u organsko-kemijskoj sintezi kojim se uvodi alkilna grupa u molekulu organskog spoja. U širem smislu pod alkilaciju spada i sinteza metalo-alkilnih odnosno elemento-alkilnih spojeva. Spojevi proizvedeni alkilacijom imaju veliko značenje u raznim granama industrije (npr. pri proizvodnji sintetskih goriva, plastičnih masa, sredstava za pranje, sintetskih bojila, medikamenata itd.). Neki od njih proizvode se u vrlo velikim količinama u gigantskim pogonima velike organske kemijske industrije.

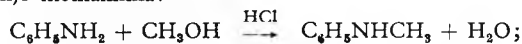
Glavne su vrste alkiliranja: a) uvođenje alkilne grupe u molekulu alifatskog ili aromatskog ugljikovodika, pri čemu namjesto veze C—H nastaje veza C—alkil; kao primjer može poslužiti sinteza etilbenzena iz benzena i etilena:



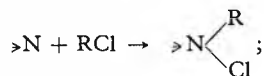
b) uvođenje alkilne grupe u hidroksilnu grupu alkohola ili fenola; u tom slučaju nastaje namjesto veze O—H veza O—alkil, npr. dobivanje etera:



c) uvođenje alkilne grupe u amonijak, amino-grupu ili amidogrupu, tako da namjesto veze N—H nastaje veza N—alkil, npr. dobivanje metilanilina:



d) adicija alkilhalida odnosno alkilestera na tercijarni dušikov atom:



e) adicija alkila na metale ili na druge elemente osim ugljika, pri čemu nastaju metalo-alkilni, odnosno elemento-alkilni spojevi, kao npr. tetraetil-olovo Pb(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, alkilsilicijevi spojevi i spojevi u kojima su aluminij, živa i drugi elementi vezani na organske grupe.

**Sredstva za alkiliranje. Olefini.** Za alkiliranje ugljikovodika najviše se upotrebljavaju etilen, propilen, butilen, dodecilen itd. Niži olefini dobivaju se krekovanjem nafte odnosno dehidrogeniranjem etana, propana i butana, dok se viši olefini dobivaju polimerizacijom nižih. Tako npr. dodecilen C<sub>12</sub>H<sub>24</sub> nastaje dirigranom polimerizacijom propilena, on je tetramer propilena. Što je veća molekularna težina olefina i što je razgranatiji lanac, to veća je njihova reaktivnost.

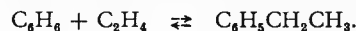
**Alkoholi.** Upotrebljavaju se metanol, etanol, izopropanol itd.

**Alkilhalidi.** U industriji se radi ekonomičnosti upotrebljavaju najviše kloridi, dok se laboratorijska praksa služi mnogo bromidima i jodidima. Tercijarni su alkilhalidi i ovdje najreaktivniji.

Osim nabrojenih najvažnijih sredstava za alkiliranje upotrebljavaju se još alkilsulfati, aralkilhalidi, alkilkvaternarni amonijevi spojevi i drugi.

**Termodinamika, katalizatori i mehanizmi alkiliranja.**

**Termodinamički odnosi.** Kao primjer prikazat ćemo termodinamičke odnose pri nastajanju etilbenzena iz benzena i etilena:



Ta je reakcija egzotermna,  $\Delta H^\circ_{298} = -25\,560$  cal/mol za plinsku fazu. Promjena slobodne energije za reakciju u plinskoj fazi na 25° danj je izrazom

$$\Delta G^\circ_{298} = -25\,560 + 32,3 T.$$

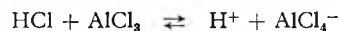
Odatle se razabire da je alkilacija favorizirana na niskim temperaturama, a na višim prevladava tendencija disocijacije alkilbenzena u olefin i benzen. Slični odnosi vladaju i za više alkilbenzene, samo što su oni na višim temperaturama manje stabilni od etilbenzena.

**Katalizatori.** Najveći se dio alkilacija provodi katalitički. Upotrebljavaju se katalizatori tipa Friedel-Craftsa (AlCl<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub> i sl.) ili protonske kiseline, kao npr. sumporna, fosforna, fluorovodična i sl. Specijalne se metode upotrebljavaju pri sintezi metaloorgan- skih spojeva.

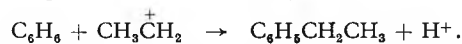
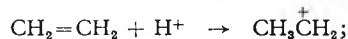
Ulogu bezvodnog aluminijeva klorida kao katalizatora za alkilaciju aromata otkrili su Friedel i Crafts 1877. Kasnije su proučeni još mnogi drugi slični katalizatori; aktivnost njihova djelovanja opada ovim redom: AlBr<sub>3</sub> > AlCl<sub>3</sub> > FeCl<sub>3</sub> > ZrCl<sub>4</sub> > TaCl<sub>5</sub> > BF<sub>3</sub> itd.

Od kiselina se za alkiliranja, zbog jeftinoće, najviše upotrebljava sumporna, iako joj je nedostatak da može izazvati nepoželjne sekundarne reakcije. Da bi se to izbjeglo, upotrebljavaju se također fosforna i fluorovodična kiselina.

**Mehanizam alkiliranja.** Ovdje ćemo se samo ukratko osvrnuti na to opširno i mnogo obrađivano područje i kao primjer će se prikazati alkilacija benzena olefinima. Kao katalizator upotrebljava se aluminijev klorid za etilen, sumporna ili fosforna kiselina za propilen. Katalizator je u oba slučaja proton (vodikov ion); njega kiseline daju direktno, a bezvodni aluminijev klorid samo u prisutnosti male količine klorovodika, koji se u ovom slučaju naziva ko-katalizator. Zbog tendencije stvaranja elektronskog okteta oko atoma aluminija (koji u AlCl<sub>3</sub> ima oko sebe samo šest elektrona) dolazi do reakcije



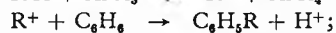
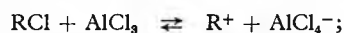
i pri tom se stvara proton (H<sup>+</sup>). Ovaj onda izaziva ionsku reakciju, koja se za sintezu etilbenzena može prikazati ukratko ovako:



Oslobodeni proton nastavlja reakcioni lanac, koji se odvija, dakle, preko ugljikovih (karbonijevih) iona. Male količine vode također iz bezvodnog aluminijeva klorida oslobađaju tragove klorovodika, tako da reakcija može započeti preko protona.

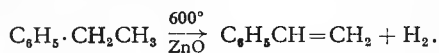
Moderna elektronska teorija svela je katalitičko djelovanje kako spomenutih klasičnih katalizatora za alkiliranje (AlCl<sub>3</sub> itd.) tako i kiselina, na isti zajednički činilac, tj. na katalitičko djelovanje protona. Tvari koje, kao AlCl<sub>3</sub>, djeluju kao kiseline, ali ne vlastitim protonima, već onima koje stvaraju u prisutnosti vodikovih spojeva, nazivaju se često i aprotionskim kiselinama (Lewisovim kiselinama).

Alkiliranju aromata s pomoću alkilhalogenida pretpostavlja se da je sličan reakcioni mehanizam kao i alkiliranju s pomoću olefina, npr. (ako je R = alkil):



**INDUSTRIJSKI VAŽNI PRODUKTI DOBIVENI ALKILIRANJEM**

**Etilbenzen.** Ovaj se produkt proizvodi u vrlo velikim količinama. On sam nema direktne tehničke primjene, već se uglavnom upotrebljava za proizvodnju stirena (v. *Dehidrogenacija*) prema jednadžbi

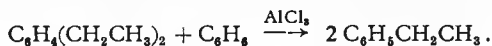


Stiren se upotrebljava uglavnom za proizvodnju polistirenskih plastmase (v. *Polimerizacija i Plastične mase*) i za proizvodnju sintetskog kaučuka, kao kopolimer s butadienom. Manje količine etilbenzena upotrebljavaju se za proizvodnju acetofenona  $C_6H_5COCH_3$ , koji nastaje kad se etilbenzen oksidira uzduhom u prisutnosti katalizatora. Proizvodnja stirena iznosila je u USA 1955 oko 500 kt, a u Velikoj Britaniji 1958 oko 50 kt. U USA se 1955 oko 55% ukupne proizvodnje etilbenzena trošilo za polistirenske plastmase, 40% za sintetski kaučuk, a 5% za razne druge svrhe (lakove i sl.)

U našoj se zemlji etilbenzen zasad ne proizvodi.

Etilbenzen nastaje, pored ksilena, i dehidrogenacijom i ciklizacijom *n*-oktana, pa neke rafinerije nafte u USA već prelaze na odvajanje etilbenzena od ksilena iz odgovarajuće reforming-frakcije putem superfrakcioniranja, u destilacionim kolonama sa 350 tavana.

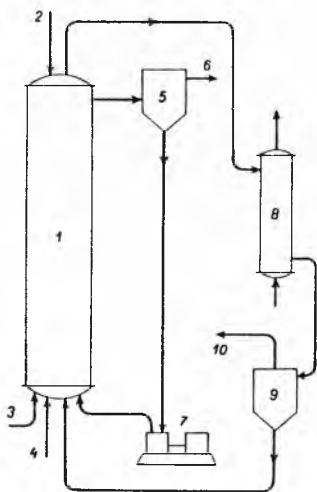
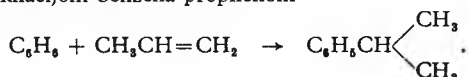
Najveći dio etilbenzena proizvodi se u industriji alkiliranja benzena u tekućoj fazi s pomoću etilena, uz aluminijev klorid kao katalizator. Za reakciju su potrebni tragovi vlage. Shema aparature prikazana je na sl. 1. Alkiliranje se vrši u toranj 1, koji je pun tekućine, uvodi se odozgo  $AlCl_3$  u prahu, a odozdo tekući benzen i plinoviti etilen. Reakcioni produkt sastoji se približno od 45% benzena, 37% etilbenzena, 18% dietilbenzena i viših homologa; on napušta postranom cijevi alkilacioni toranj i ide u odjeljivač 5. Tu se dalje slegne adicioni spoj  $AlCl_3$  s aromatskim ugljikovodicima i vodi natrag u reakciju, dok se lakša ugljikovodična smjesa (sirovi etilbenzen) vodi na pranje i frakcioniranu destilaciju. Nepromijenjeni benzen vraća se u toranj 1. Isto se tako vraćaju dietilbenzen i viši homolozi u toranj 1, gdje reagiraju s benzenom u prisutnosti  $AlCl_3$  prema jednadžbi:



Zbog egzotermnosti reakcije jedan se dio benzena isparuje i zajedno s otpadnim plinovima, u kojima praktički nema etilena, napušta gore reakcioni toranj pa ulazi u hladilo 8, gdje se benzen kondenzira i preko odjeljivača 9 vraća u reakcioni toranj, a otpadni se plinovi (HCl itd.) nakon čišćenja izbacuju u atmosferu. Reakcioni toranj 1 ima ugrađene uređaje za odvođenje topline reakcije (vodeni plašt i sl.). Iskorišćenje, s obzirom i na benzen i na etilen, iznosi ~ 96...97%.

Osim ovog, najraširenijeg, načina dobivanja etilbenzena, treba spomenuti i drugi, koji se temelji na provođenju para benzena u smjesi s etilenom preko fosforne kiseline nanijete na krutom nosiocu. Ovaj postupak izbjegava korozivni  $AlCl_3$ , ali zato upotrebljava povišeni pritisak od 60 at i temperaturu od približno 275°.

**Izopropilbenzen (kumen).** Ovaj ugljikovodik (nazivan po starome i kumul) dobiva u novije doba sve veći značaj. Proizvodi se alkilacijom benzena propilenom



Sl. 1. Dobivanje etilbenzena iz etilena i benzena. 1 alkilacioni toranj, 2 ulaz  $AlCl_3$ , 3 ulaz benzena, 4 ulaz etilena, 5 odjeljivač, 6 izlaz sirovog etilbenzena na pranje i destilaciju, 7 pumpe, 8 hladilo, 9 odjeljivač, 10 izlaz otpadnog plina

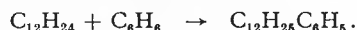
Pri kraju Drugoga svjetskog rata proizvodilo se u USA preko 500 kt kumena godišnje; upotrebljavao se kao dodatak benzenu za klipne avionske motore, poboljšavajući mu znatno svojstva. Proizvodi se obično reakcijom u plinskoj fazi, tj. tako da se pare benzena i propilena (u smjesi s propanom), u molnom omjeru od oko 5 : 1, vode na temperaturi od ~250° i pod pritiskom od ~25 at preko katalizatora koji se sastoji od fosforne kiseline na čvrstom nosiocu (infuzorijskoj zemlji). Reakcioni se produkti ohlade i podvrgnu frakcioniranoj destilaciji; pri tom se izdvoji najprije propan i potom nereagirani benzen, koji se vraća u proces. Od uvedenog propilena stupa u reakciju oko 94%. Kao i u slučaju etilbenzena, i ovdje se stvaraju u stanovitoj mjeri polialkilbenzeni, tj. di-izopropilbenzen itd., koji zaostaju kao ostatak nakon destilacije. Samo rijetka postrojenja upotrebljavaju sumpornu kiselinu kao katalizator za ovu proizvodnju.

Nakon Drugoga svjetskog rata našao je izopropilbenzen značajno mjesto u kemijskoj proizvodnji. Oksidiran elementarnim

kisikom na približno 110° daje kumenhidroperoksid  $C_6H_5COOH$ ,

koji djelovanjem tragova mineralnih kiselina daje u vrlo dobrom iskorišćenju fenol  $C_6H_5OH$  i aceton  $CH_3COCH_3$ . Računa se da se 1957 proizvelo na čitavom svijetu ~ 100 kt fenola iz izopropilbenzena, što iznosi ~ 25% ukupne svjetske proizvodnje.

**Dodecilbenzen.** Alkiliranjem benzena s pomoću dodecena  $C_{12}H_{24}$  (propilen-tetramera), koji se dobiva polimerizacijom propilena s pomoću istog katalizatora kao i pri sintezi kumena, dobiva se alkilirani benzen, dodecilbenzen:

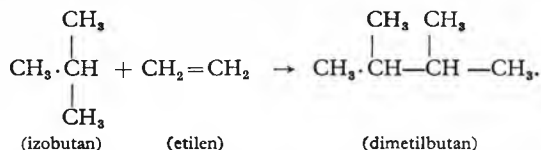


Kao katalizatori za ovu reakciju upotrebljavaju se većinom sumporna ili fluorovodična kiselina. Dodecilbenzen se potom sulfonira sumpornom kiselinom i neutralizacijom sa NaOH pretvori u natrijev dodecilbensulfonat

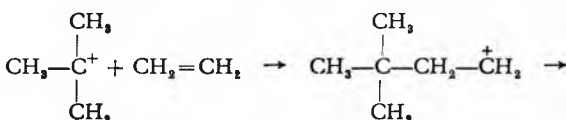
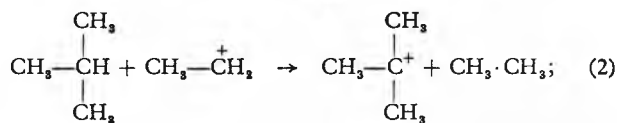
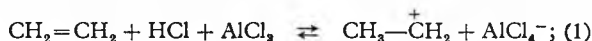


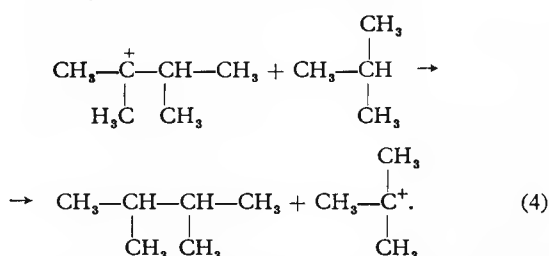
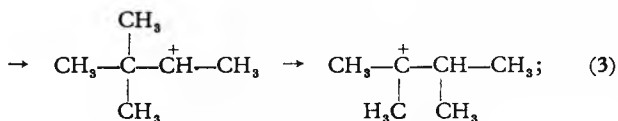
koji je u smjesi s raznim dodacima (polifosfatima) najviše upotrebljavano sintetsko sredstvo za pranje (*alkil-aril-detergenti*). Mjesto tetramera propilena može se upotrijebiti petrolejska frakcija podesne parafinske nafte koja po svom sastavu odgovara približno ugljikovodicima  $C_{12}$  do  $C_{15}$  i koja se prethodno klorira. Tako dobiveni monoklorid (kerilklorid) se onda, uz pomoć  $AlCl_3$  kao katalizatora, kondenzira s benzenom, a dobiveni se produkt sulfonira i neutralizira. Proizvodnja sintetskih sredstava za pranje iznosila je u USA 1958 ~ 1,5 Mt, od čega otpada ~ 50% na alkilarilsulfonate.

**Alkilatbenzin.** Pod alkilatbenzinom razumije se sintetski benzin koji je proizveden od otpadnih plinova rafinerija nafte reakcijom izobutana s olefinima (etilenom, propilenom i butilenom). Reakcija se, npr. s etilenom, odvija sumarno ovako:



Reakcioni mehanizam, koji ujedno tumači nastalu izomerizaciju, može se prikazati (u prisutnosti  $AlCl_3$  kao katalizatora) na bazi ionske lančane reakcije ovako:



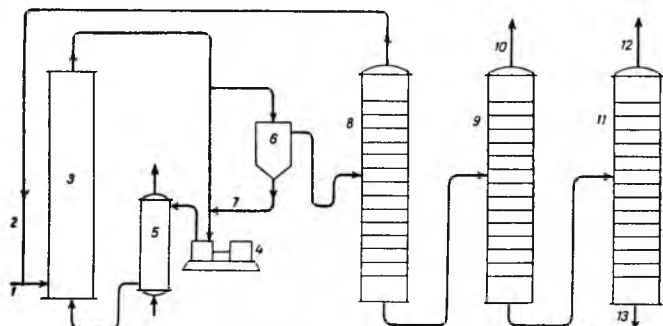


Pri kraju stvoreni terciarni butil-kation započinje onda novi reakcioni ciklus kao u (2). Kao katalizatori upotrebljavaju se  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{HF}$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Alkilacija se može provesti i termički pod visokim pritiskom i na temperaturi od  $\sim 400^\circ$ , ali to nema više industrijskog značenja. Katalitička se alkilacija zbiva uz blage uvjete temperature,  $\sim 40^\circ\text{C}$  i pritiske od 10 do 30 at.

Kapacitet postrojenja za alkilatbenzin iznosio je u USA 1956 oko 8 Mt godišnje. Značenje je ovog alkiliranja u tome da se krek-ing-plinovi, koji su se prije upotrebljavali samo kao gorivo, pretvaraju u visokovrijedni benzin za klipne eksplozione motore.

Budući da je samo izobutan reaktivan, podvrgava se normalni butan prije alkilacije izomerizaciji s pomoću aluminijeva klorida; pri tom jedan dio prelazi u izomer (v. *Alifatski ugljikovodici*).

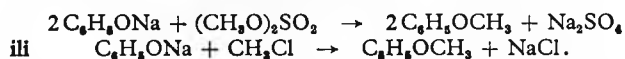
Pri alkilaciji *n*-butan ne reagira; zbog znatne razlike u tački ključanja lako se odjeljuje od alkilat-benzina i onda vraća u izomerizaciju. Postrojenje za alkilaciju izobutana s olefinima prikazano je na sl. 2. Kao katalizator upotrijebljena je u ovom postrojenju sumporna kiselina.



Sl. 2. Alkilacija izobutana olefinima. 1 ulaz smjese *i*-butana, olefina i *n*-butana, 2 vraćanje *i*-butana, 3 reaktor, 4 pumpa, 5 hladilo, 6 odjeljivač ugljikovodika, 7 vraćanje sumporne kiseline, 8 kolona za izdvajanje *i*-butana, 9 kolona za izdvajanje *n*-butana, 10 izlaz *n*-butana, 11 kolona za izdvajanje alkilat-benzina, 12 izlaz alkilat-benzina, 13 izlaz viših polimera

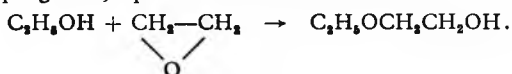
Reaktor se napaja smjesom izobutana, butana i olefina. Kroz reaktor i hladilo neprestano cirkulira emulzija sumporne kiseline i ugljikovodika. Hladilo služi za odvođenje reakcione topline. U odjeljivaču se odvoji sumporna kiselina od organskog sloja, koji se vodi na frakcioniranu destilaciju u tri kolone. U prvoj se izdvoji najlakše hlapljivi izobutan (t. k.  $-10,2^\circ$ ) i vraća u reaktor, u drugoj se izdvoji *n*-butan, koji se vodi u izomerizaciju, a u trećoj se koloni odvaja alkilat-benzin od viših polimera.

**Anisol**,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$ , metileter fenola. Njegova je priprava primjer alkiliranja kisika u fenolu. Alkiliranje se vrši djelovanjem dimetilsulfata ili metilklorida na natrijev fenolat:



Anisol se upotrebljava u parfimeriji i za razne kemijske sinteze.

**Glikoleteri**. Vodikov atom u alkoholima može se alkilirati s pomoću etilenoksida. Na taj način nastaju vrlo važni eteri glikola i poliglikola, npr. iz etanola i etilenoksida:



Dobiveni monoeter glikola može reagirati s drugom molekulom etilenoksida dajući eter dietilenglikola

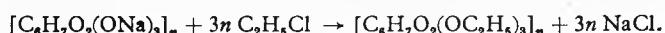


adicija etilenoksida može se nastaviti, dajući etere polietilenglikola. Reakcija između alkohola i etilenoksida vrši se na približno  $200^\circ$  i pod  $25\cdots 45$  at.

Alkileteri glikola i poliglikola imaju široku upotrebu u kemijskoj industriji (kao otapala) i u kozmetici.

**Etilceluloza** je eter celuloze na raznim stupnjevima eterifikacije. Visoko etilirane vrste topljive su u organskim otapalima i upotrebljavaju se za proizvodnju lakova: kad se ispari otapalo, ostaje bistra, elastična i prema vodi otporna opna.

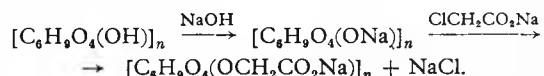
Etilceluloza se pripravlja djelovanjem etilklorida na alkilcelulozu:



Priprava etilceluloze vrši se tako da se najprije celuloza djelovanjem otopine natrijeva hidroksida pretvori u alkalicelulozu, koja se onda s pomoću etilklorida u autoklavu s miješalom na približno  $205^\circ$  pretvori prema gornjoj jednadžbi u etil-celulozu. Kao nusprodukti, osim kuhinjske soli, nastaju također etanol i eteri.

Osim etilceluloze industrijski se proizvode također *metilceluloza* i *benzilceluloza*.

**Karboksimetilceluloza (celulozni glikolat)**. Karboksimetilceluloza (KMC), odnosno njena natrijeva sol, našla je u posljednje doba znatnu primjenu kao sredstvo za zgušnjavanje vodenih otopina, tj. za povećanje njihova viskoziteta. 1%tna vodena otopina natrijeve soli karboksimetilceluloze ima viskozitet od  $\sim 2000$  cP na  $25^\circ$ , dok čista voda ima samo  $\sim 1$  cP. Dobiva se, analogno kao i etilceluloza, djelovanjem natrijeve soli klorotene kiseline na alkil-celulozu:



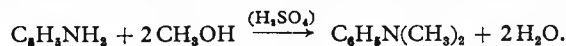
Upotrebljava se kao sredstvo za zgušnjavanje pasta za štampanje tekstila, disperzija lateksa i slično, a naročito kao dodatak sintetskim sredstvima za pranje, da se spriječi taloženje čestica nečistoće. Daljnje su upotrebe: kozmetika, razne emulzije, lakovi, industrija papira, životne namirnice (sladoled) itd. U našoj zemlji proizvodi je poduzeće »Milan Blagojević«, Lučane kraj Čačka. Proizvodnja u svijetu postepeno raste, a u USA iznosila je 1955 do 14 kt.

**Alkilamini**. Reakcijom između amonijaka i alkohola nastaju amini:  $\text{NH}_3 + \text{ROH} \rightarrow \text{RNH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Stvoreni primarni amini reagiraju s daljnjom količinom alkohola dajući sekundarne i terciarne amine  $\text{R}_2\text{NH}$  i  $\text{R}_3\text{N}$ . Ta se reakcija provodi u industriji obično tako da se pare alkohola prevode s amonijakom preko dehidrirajućih katalizatora, kao npr.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ova se reakcija, prema tome, može shvatiti i kao dehidratacija.

Reakcija se provodi na  $350\cdots 500^\circ$  i obično pod povišenim pritiskom od  $10\cdots 150$  at. Ova se metoda primjenjuje u industriji najviše za proizvodnju nižih alifatskih amina, naročito metilnih i etilnih. Alkilacija amonijaka višim alkoholima može se vršiti i reakcijom u tekućoj fazi.

Metilamini se upotrebljavaju za sintezu površinski aktivnih tvari, boja i medikamenata, ubrzivača za vulkanizaciju gume itd. Reakcijom dimetilamina s metilformijatom ili ugljičnim monoksidom nastaje dimetilformamid  $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ , važno otapalo za poliakrilna vlakna, za apsorpciju acetilena dobivenog termički iz prirodnog plina i drugo.

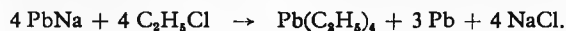
**Dimetilnilin**. Ova važna kemikalija proizvodi se metiliranjem anilina metanolom u prisutnosti sumporne kiseline



Reakcija se vrši u autoklavu na približno  $205^\circ\text{C}$ , pri čemu pritisak naraste do nekih 35 at. Nakon reakcije sirovi se produkt neutralizira natrijevom lužinom i iz njega najprije destilacijom izdvoji višak metanola, a onda dimetilnilin predestilira u vakuumu.

Dimetilnilin se upotrebljava za razne organske sinteze, kao npr. za dobivanje boja (metil-ljubičaste i sličnih bazičnih boja), za medikamente, ubrzivače vulkanizacije, eksplozive (tetril) i drugo.

**Tetraetilolovo** se upotrebljava kao dodatak benzinu za klipne motore, radi povećanja oktanskog broja. Proizvodi se reakcijom između legure natrij-olovo i etilklorida približno prema jednažbi:

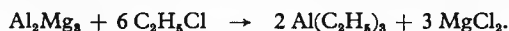


Reakcija se provodi u autoklavu koji je snabdjeven plaštom za hlađenje, miješalom i povratnim hladilom. Za vrijeme reakcije, koja se najbolje vrši na  $\sim 70^\circ$  i pod 4...5 at, razvija se toplina, i zbog toga je potrebno hladiti autoklav.

Nakon reakcije sirovi se produkt unese u kotao za destilaciju djelomično napunjen vodom, pa se destilacijom izdvoji najprije etilklorid koji nije reagirao i potom tetraetilolovo. Iskorišćenje upotrebljenog natrija je blizu 90%. Iz olova koje je ostalo u kotlu za destilaciju ispere se natrijev klorid i ono se pretali da bi se ponovo uvelo u reakciju. Sirovo tetraetilolovo dobro se ispere i onda pomiješa s etilendibromidom, etilendikloridom i bojom; ta se smjesa dodaje benzinima. Za avionski se benzin ne dodaje etilendiklorid. Proizvodnja tetraetilolova iznosila je 1955 u USA  $\sim 200$  kt, a cijena je bila 1,30 US- $\$/$ kg. Karakteristično je da tu veliku količinu proizvode svega dva poduzeća.

**Alkilaluminijski spojevi** dobili su naročito značenje u industriji otkako je 1952 K. Ziegler (Mühlheim/Ruhr) otkrio da se s pomoću njih mogu etilen i drugi alkeni-1 polimerizirati u visokomolekularne tvari bez upotrebe pritiska. Tri godine kasnije Ziegler je otkrio da se stvaraju polimeri još više molekularne težine kad se navedenim spojevima dodaju  $\text{TiCl}_4$  i slični spojevi titana. G. Natta (Milano) primijenio je te katalizatorske sisteme na propilen i druge supstituirane olefine i diolefine i otkrio pri tome pojavu tzv. stereospecifične polimerizacije (v. *Polimerizacija*).

Trietilaluminij pripravlja se npr. djelovanjem etilklorida na leguru Al-Mg:



Međutim, za polimerizaciju olefina nije potrebno imati trialkilaluminij, već se može raditi i sa spojevima formule  $\text{R}_2\text{AlCl}$  (dialkilaluminij), koje je lakše pripremiti. Djelovanjem etilklorida na specijalno aktivirani aluminij dobiva se ekvimolekularna smjesa dvaju etilaluminijklorida

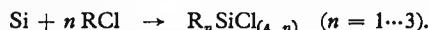


Aktiviranje aluminija za gornju reakciju može se izvršiti samim produktima reakcije, etilbromidom ili dodatkom bakra u aluminij. Etilaluminijdiklorid, koji nije aktivan za polimerizaciju olefina, izdvoji se dodavanjem natrijeva klorida, s kojim daje čvrsti kompleksni spoj. Alkilaluminijski spojevi su tekućine neobično samozapaljive na zraku.

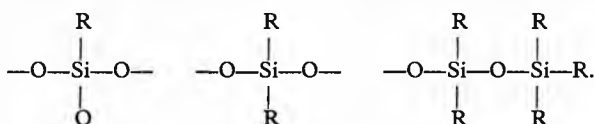
Otkrićem alkilaluminijjskih spojeva kao katalizatora za polimerizacije etilena, alkena-1 i vinilnih spojeva (bez kisika) otvorena je nova epoha u kemiji visokih polimera.

**Alkilsilicijski spojevi (silikoni)**. Vežanjem alkilnih skupina na silicij i preradom dobivenih međuprodukata dobiveni su vrlo zanimljivi sintetski produkti, koji se obično nazivaju silikoni i koji nalaze sve veću upotrebu kao sintetska maziva, elastomeri, lakovi i slično.

Stvaranje veze Si-alkil (ili aril) provodilo se ispočetka putem Grignardove reakcije. Kasnije se našlo da se djelovanjem  $\text{CH}_3\text{Cl}$  (ili  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ , ili njihovih smjesa) na silicij sa oko 10% bakra na  $200^\circ$  odvija reakcija



Uz upotrebu metilklorida produkti reakcije sastoje se od smjese  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  i  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ . To su klorosilani. Hidrolizom se dobivaju klorosilanoli, npr.  $\text{RSi}(\text{OH})_3$ ,  $\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2$  i  $\text{R}_3\text{SiOH}$ , koji kondenzacijom, uz izlazak  $\text{H}_2\text{O}$ , daju polimere:



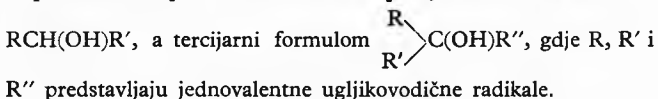
Dužina lanca može se regulirati dodatkom  $\text{R}_3\text{SiCl}$ , koji dajući krajnje grupe završava rast lanca. Niži polimeri su ulja, a viši čvrste tvari.

**Alkilživini spojevi**. Od brojnih organoživinih spojeva spomenut će se samo metoksietilživin acetat,  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{HgOCOCH}_3$ . Dobiva se uvođenjem etilena u metanolnu otopinu živina acetata. Upotrebljava se za suzbijanje gljivičnih oboljenja pšenice. U nas ga proizvodi tvornica »Radonja«, Sisak.

LIT.: G. Egloff i G. Hulla, Alkylation of alkanes, New York. — R. N. Shreve, Alkylation, u: P. H. Grogginus (ed.), Unit processes in organic synthesis, New York 1925.

**ALKOHOLI**, organski spojevi koji sadrže hidroksilnu grupu OH vezanu za ugljikov atom (ili više njih vezane za po jedan ugljikov atom) koji nije član aromatske jezgre (v. *Fenoli*).

**Nomenklatura**. Alkoholi s jednom hidroksilnom grupom (*jednovalentni alkoholi, monoli*) nazivaju se ili prema alkilnoj grupi: *metilalkohol, etilalkohol, propilalkohol* itd., ili im se ime tvori tako da se na ime odgovarajućeg ugljikovodika doda nastavak *-ol* i da se (ako je potrebno) označi na koji je ugljikov atom molekule vezana hidroksilna grupa: *metanol, etanol, propanol-2*. Treća se grupa imena izvodi od starog imena za metanol: karbinol. Po ovoj se nomenklaturi npr. etanol  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  zove *metilkarbinol*, propanol-1  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , *etilkarbinol*, propanol-2  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ , *dimetilkarbinol* itd. Alkoholi u kojima je hidroksilna grupa vezana na primarni ugljikov atom nazivaju se *primarni alkoholi*. Ako se hidroksilna grupa nalazi na sekundarnom ugljikov atomu, alkohol je *sekundarni*, ako se nalazi na tercijarnom ugljikov atomu, alkohol je *tercijarni*. Primarni alkoholi prikazuju se prema tome općom formulom  $\text{RCH}_2\text{OH}$ , sekundarni formulom



Alkoholi koji imaju dvije hidroksilne grupe nazivaju se *dioli (dvovalentni alkoholi)*, alkoholi koji imaju tri hidroksilne grupe *trioili (trovalentni alkoholi)*, a alkoholi s više hidroksilnih grupa *polioli (polivalentni alkoholi)*.

Mnogi alkoholi imaju trivijalna (nesistematska) imena. U nastojanju da se i u ta imena unese neki sistem, ona se modificiraju tako da završavaju na *-ol*, npr. mjesto glicerina se kaže *sad glicerol*, mjesto pentaeritrit, *pentaeritrol*. U trivijalnim imenima spojeva koji nisu alkoholi, a završavaju na *-ol*, taj se nastavak mijenja u drugi, karakterističan za grupu kojoj ti spojevi pripadaju; tako se mjesto benzol kaže *benzen*, mjesto furfural, *furfural* itd.

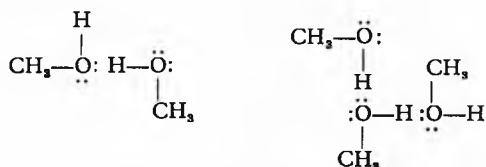
Ime alkohol potječe od arapske riječi *al-kuhl, al-kohl*, koja je označivala prašak za bojenje trepavica; od Paracelsusa dalje taj se naziv upotrebljava za svaki fini prašak i destiliranu tekućinu.

Najstariji predstavnik ove važne grupe organskih kemijskih spojeva, etilalkohol, etanol, špirit (spiritus vini), poznat je više od tisuću godina. Prvi pokušaji destilacije etanola zabilježeni su već u VI i VII st. (aleksandrijski alkemičari).

Grupa spojeva koja je svoje ime dobila po etilalkoholu daleko je premašila značaj što ga je taj alkohol imao, a time i pojam koji je vezan uz alkohol kao sastavni dio opojnih pića. Danas alkoholi predstavljaju važnu grupu sirovina i intermedijera za organske sinteze koje vode konačno do produkata kao što su otapala, omekšivači, umjetna vlakna, plastične mase, sintetski kaučuk, sredstva za pranje itd.

**Fizikalna i kemijska svojstva**. S obzirom na strukturu može se smatrati da se alkoholi odvođe od molekule vode zamjenom jednoga vodikova atoma alkilnom grupom. Alkoholi sadrže, kao i voda, hidroksilnu grupu, pa se može očekivati da će voda i alkoholi imati donekle slična fizikalna i kemijska svojstva.

Tačka ključanja alkohola znatno je viša nego tačka ključanja zasićenih ugljikovodika s istom molekularnom težinom. Visokoj tački ključanja alkohola razlog je isti kao i abnormno visokoj tački ključanja vode: djelomična asocijacija preko vodikovih veza. Ta veza nastaje između vodikova atoma vezanog na neki atom koji ima veliki afinitet prema elektronima, kao što su fluor, kisik i dušik, i jednog ovakvog atoma iz druge molekule. Tako se npr. metanol, kao i drugi alkoholi, može prikazati kao smjesa asociiranih molekula:



Kako su u poređenju s vodom alkoholi znatno slabije kiseline (što znači da je proton u njima čvršće vezan), oni pokazuju slabiju