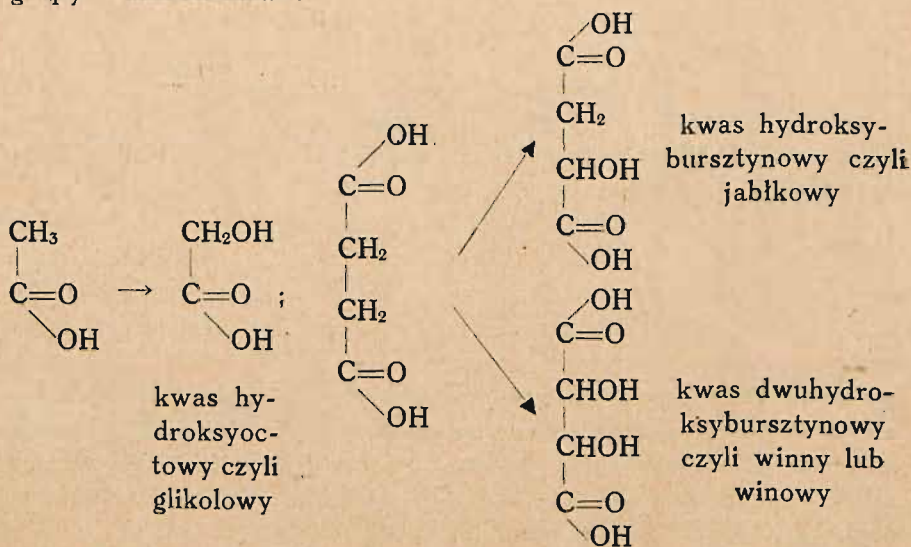


ALKOHOLOKWASY CZYLI HYDROKSYKWASY.

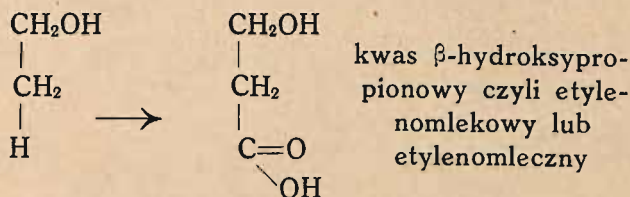
Rzuciwszy okiem wstecz na opisane już do tego miejsca klasy związków organicznych, widzimy, że mieliśmy do czynienia głównie z takimi połączeniami, w których cząsteczkach znajdowała się jedna grupa charakterystyczna lub większa liczba jednakowych takich grup, jak np. w alkoholach jedno i wielowodorotlenowych, w aldehydach i ketonach jedno i wielokarbonylowych, w kwasach jedno względnie wielokarboksylowych. Pierwszą kategorię połączeń możemy nazwać związkami o funkcji pojedynczej, drugą — związkami o funkcji złożonej. Spotkaliśmy się już jednakże kilkakrotnie i ze związkami, posiadającymi w cząsteczce różne grupy charakterystyczne, jak np. chlorowcohydryny, chlorowcokwasy; takie połączenia — to związki o funkcji mieszanej. Rozmaitość ich jest bardzo znaczna, zwłaszcza gdy wziąć pod uwagę produkty, zawierające w swym składzie nie tylko wodór i tlen, lecz jeszcze i grupy, w które wchodzi inne pierwiastki. Nietrudno, zgodnie z teorią, wyrozumować takie klasy, jak alkoholoaldehydy, alkoholaketony, aldehydy i ketonokwasy, alkoholakwasy i inne.

Naukę związków o funkcji mieszanej rozpoczniemy od alkoholakwasów. Tę gromadę związków wyprowadzić możemy:

1. z kwasów przez odpowiednią zamianę wodorów rodnika na grupy wodorotlenowe:



2. z alkoholów, zastępując w nich również wodory rodnika grupami karboksylowymi, np.:



Słownikstwo i podział. Kilka pospolitych alkoholokwasów posiada nazwy, wskazujące na produkty, z których mogą być otrzymane, np. kwas glikolowy, kwas jabłkowy, kwas winny lub winowy. Nazwy racjonalne tworzą się od kwasu, którego pochodną jest dany alkoholokwas z dodatkiem przystawki hydroksy, dwuhydroksy i t. d., np. kwas hydroksybursztynowy, kwas dwuhydroksybursztynowy.

Zaznaczyć tu należy, że w literaturze chemicznej dla oznaczenia grupy wodorotlenowej używana jest powszechnie przystawka *oksy*. Jako wytworzona z pierwszych liter wyrazu oxygenium, oznaczać właściwie powinna tylko obecność tlenu, przystawka *hyd* *roksy* wydaje się słuszniejszą, gdyż pochodzi od hydroksylu.

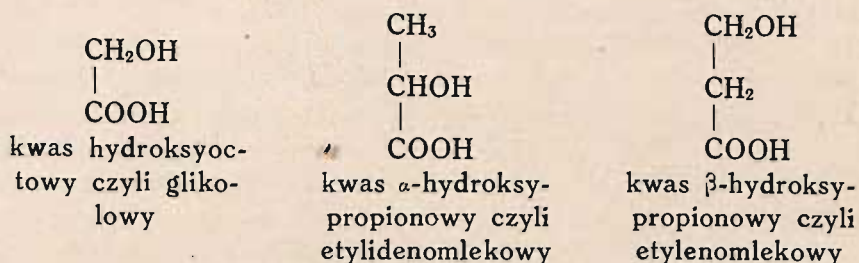
Zasadowość alkoholokwasów mierzymy, rzecz jasna, liczbą grup karboksylowych, znajdujących się w cząsteczce; co dotyczy natomiast wodorotlenowości, to obliczamy ją na zasadzie wszystkich grup wodorotlenowych obecnych w cząsteczce, a więc i tych, które znajdują się w karboksylach; a zatem kwas jabłkowy np. jest dwuzasadowy i trójwodorotlenowy, winowy — dwuzasadowy i czterowodorotlenowy.

Za główną podstawę podziału hydroksykwasów bierzemy ich zasadowość.

Alkoholokwasy jednozasadowe.

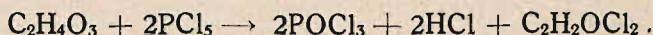
Na pierwszym planie stoją tu związki dwuwodorotlenowe. Z czysto formalnego punktu widzenia na czele tych alkoholokwasów ma prawo być umieszczony kwas węglowy: HO.COOH ; jednakże jest on zupełnie niepodobny do związków tej klasy; posiada, jak wiadomo, wszystkie cechy kwasu dwuzasadowego, przeto w tem

miejscu w rachubę nie wchodzi. Szereg rozpoczyna się od kwasu o dwóch atomach węgla w cząsteczce:



Izomerja zależy od budowy łańcucha i od pozycji grupy hydroksylowej względem COOH, stąd podział na α , β , γ i t. d. hydroksykwasów; dzielimy je również na pierwszo, drugo i trzeciorzędne, zależnie od uwodornienia atomu węgla, przy którym stoi OH, a więc tak jak w alkoholach.

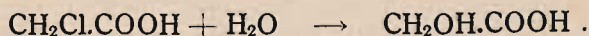
Pogląd na hydroksykwasów, jako na związki zawierające grupę kwasową i alkoholową, może być poparty doświadczalnie. Kwas glikolowy, poddany działaniu pięciochloru fosforu, traci 2H i 2O, na których miejsce stają 2Cl:



Jasne jest, że chlor zastąpił dwie grupy wodorotlenowe. Otrzymany związek własności kwaśnych nie posiada. Jeden ze znajdujących się w nim atomów chloru zostaje nadzwyczaj łatwo, pod wpływem wody, zastąpiony przez grupę wodorotlenową tak, jak to cechuje chlorobezwodniki kwasów; nowy produkt posiada własności kwaśne w stopniu silniejszym od kwasu glikolowego, a więc atom chloru zastępował miejsce grupy OH w karboksylu:



Drugi atom chloru ruguje się pod działaniem wody trudniej, tak właśnie, jak to bywa z chlorem, który zastępuje alkoholową grupę wodorotlenową:

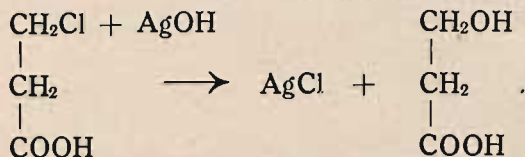


O t r z y m y w a n i e. Istnieją trzy główne drogi, któremi postępujemy, chcąc otrzymać alkoholokwasów: wychodząc ze związków,

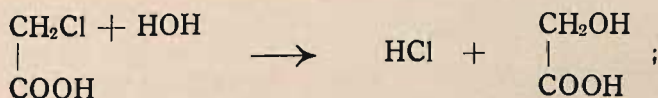
zawierających grupę karboksylową przez wprowadzenie hydroksylu, ze związków, posiadających grupę wodorotlenową przez wprowadzenie karboksylu, i ze związków niezawierających ani COOH, ani OH przez wprowadzenie obydwóch tych grup:

1. Ze związków, zawierających COOH — analogia do otrzymywania alkoholów:

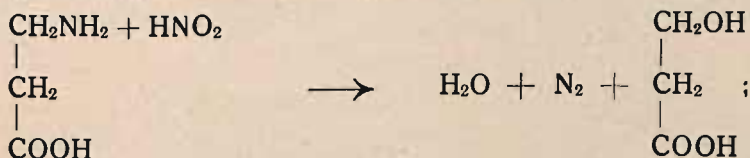
a) z chlorowców pod działaniem tlenku srebra i wody:



Wyjątek stanowią α chlorokwasy, z których hydroksykwasy powstają wprost przez działanie wody:

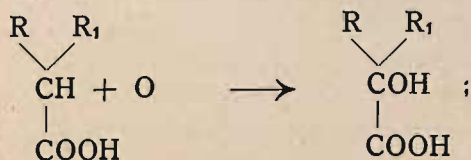


b) z aminokwasów pod wpływem kwasu azotowego:

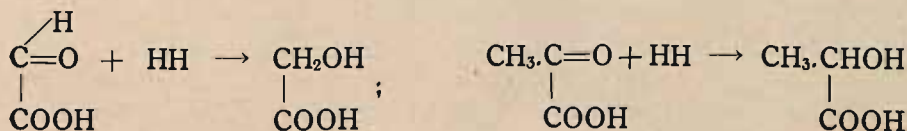


kwas β -aminopropionowy

c) przez utlenienie jednokarboksylowych kwasów drugorzędnych (patrz str. 120):



d) z aldehydokwasów i ketonokwasów przez ich redukcję:

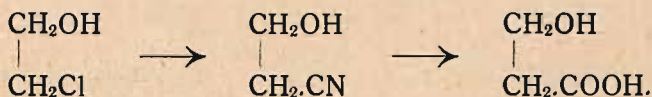


2. Ze związków, zawierających grupę wodorotlenową przez wprowadzenie COOH — analogia do otrzymywania kwasów:

a) przez odpowiednie utlenienie glikolów:

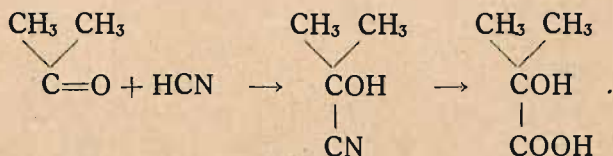
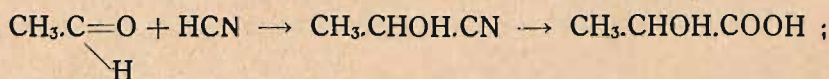


b) z chlorowcohydryn glikolów, przechodząc przez nityle:



3. Ze związków, nie zawierających żadnej z grup charakterystycznych:

z aldehydów i ketonów przez działanie cyjanowodorem oraz hydrolizę, otrzymanego hydroksynitrylu (cyjanohydryny):



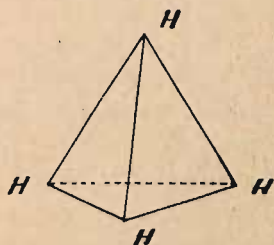
Własności fizyczne. Stereoizomerja optyczna. Alkoholokwasy tego szeregu są to ciała stałe krystaliczne, lepiej od odpowiadających im kwasów typowych w wodzie rozpuszczalne i mniej od nich lotne, silniej kwaśne. Pewne z nich, otrzymywane z przyrody, posiadają własność skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego.

Tak właśnie rzecz się ma z kwasem mlekowym; otrzymywany z pewnych produktów naturalnych skręca płaszczyznę światła spolaryzowanego na prawo, z innych — skręca o taki sam kąt na lewo, lub nie skręca zupełnie, jest optycznie nieczynny. Wszystkie inne cechy fizyczne i chemiczne, z wyjątkiem tego, że ciężar cząsteczko-

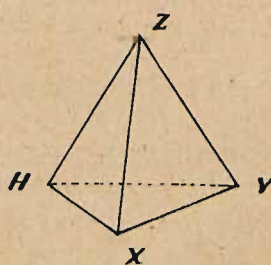
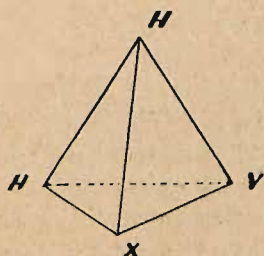
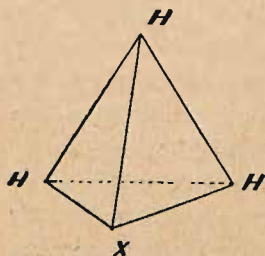
wy kwasu nieczynnego jest dwukrotnie większy w stosunku do kwasów optycznie czynnych, są prawie jednakowe. Faktów podobnych spotykamy dosyć sporo. Objaśnimy je, posiłkując się przykładem kwasu mlekowego.

Jeśli wyjść z pierwotnych założeń teorii budowy, kwas mlekowy izomerów mieć nie powinien; rzeczywistość zaprzeczyła jednak temu i istnienie takich izomerów optycznych, stwierdzone dla kilku związków, pociągnęło za sobą rozszerzenie teorii, wywołało wprowadzenie pojęcia o przestrzennym układzie atomów w cząsteczce i stało się początkiem bogatej obecnie gałęzi chemii — stereochemii.

Wzór przestrzenny metanu w postaci czworościanu foremnie-
go, jak wspomnieliśmy o tem już wyżej (patrz str. 19), podali niezależnie jeden od drugiego van t'Hoff i Le Bel (1874):

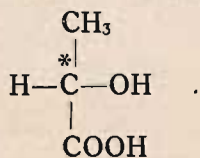


Czworościan regularny, czyli tetraedr, posiada 6 płaszczyzn symetrii; gdy w nim zastąpimy jeden atom wodoru przez inny atom lub grupę, to liczba tych płaszczyzn zmniejszy się do 3-ch; gdy uczynimy podobnie z dwoma atomami wodoru, to pozostanie w czworościanie jedna tylko płaszczyzna symetrii; gdy zaś zamienimy trzy wodory na trzy różne reszty, to taki czworościan nie będzie posiadał żadnej płaszczyzny symetrii, czyli będzie niesymetryczny:

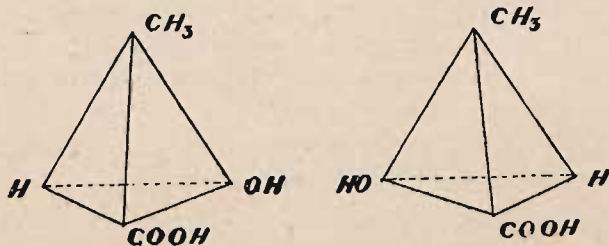


Pojęcie braku symetrii przeniesiono z czworościanu na znajdujący się w jego środku atom węgla. Zatem węgłem niesymetrycznym nazywamy taki jego atom, który jest związany z czterema różnymi resztami, lub, co jest równoznaczne, z trzema różnymi resztami i jednym atomem wodoru. Przekonano się, że obecność w cząsteczce związków jednego lub więcej niesymetrycznych atomów węgla warunkuje występowanie odmian optycznie czynnych. Węgiel niesymetryczny oznaczamy we wzorach zazwyczaj gwiazdką *.

W cząsteczce kwasu mlekowego znajduje się jeden niesymetryczny atom węgla, jak to widać ze wzoru płaszczyźnianego:



Chcąc wyprowadzić wzór przestrzenny tego związku, trzeba przede wszystkim wziąć pod uwagę, że główną częścią składową tego wzoru będzie czworościan, mający w swym środku niesymetryczny atom węgla, którego na rysunku się nie oznacza, w wierzchołkach zaś kątów staną grupy, związane z tym węglem. Gdy teraz jedną z tych grup przedstawimy dowolnie na miejsce innej i wyrysujemy nowy wzór z uwzględnieniem tego przedstawienia:



to pokaże się: po pierwsze, że te dwa wzory posiadające części składowe zupełnie jednakowe, są mimo to o tyle różne, że próby nałożenia jednego czworościanu na drugi tak, aby wszystkie jednakowe grupy wpadły na siebie, są niewykonalne, zawsze bowiem, gdy dwie grupy jednakowe zleją się ze sobą, pozycje dwóch pozostałych będą rozbieżne, a to wskutek różnicy w układzie przestrzennym; po dru-

gie, że każda inna zamiana doprowadzi zawsze tylko do wyniku poprzedniego, to jest, że istnieje możliwość tylko dwóch wzorów; po trzecie, że wzory te mają się do siebie tak, jak przedmiot do swego obrazu w zwierciadle płaskim (enantiomorfja), dlatego to ten rodzaj izomerji nazywają też lustrzaną. Aby nie tracić czasu na rysowanie wzorów przestrzennych, przedstawiamy je często w schematach rzutowych:



Powyższe, czysto teoretyczne, roztrząsania są w zgodzie z rzeczywistością, gdyż dla związków o jednym węglu niesymetrycznym przewidują istnienie dwóch odmian izomerycznych optycznie czynnych, co sprawdza się tak na kwasie mlekowym, jak i na innych podobnie niesymetrycznie zbudowanych związkach.

Badając układ grup we wzorze pierwszym i chcąc przejść od H przez OH do COOH, będziemy odbywali wędrówkę w kierunku, w jakim porusza się wskazówka na tarczy zegara; postępując podobnie ze wzorem drugim, kierunek wędrówki, a więc i układ grup, będzie wprost odwrotny. Stąd wypływa, że jeżeli jeden układ wywołuje skrętność prawą, to drugi — lewą. Odmianę prawoskrętną oznaczamy literą d (dexter — prawy), odmianę lewoskrętną — literą l (laevus — lewy) i nazywamy je antypodami optycznymi. Jasne jest, że, gdy antypody występują obok siebie w ilościach równocząsteczkowych, to ich skrętności stwierdzić nie możemy, gdyż one kompensują się wzajemnie. Takie właśnie mieszaniny, lub w pewnych warunkach związki nietrwałe, nazwane racemicznymi (od acídum racemicum — kwas gronowy, o którym później będzie mowa): $d + l = r$, otrzymujemy zawsze, gdy drogą laboratoryjną dochodzimy do związków o budowie niesymetrycznej.

Metody rozdzielania mieszanin racemicznych na odmiany optycznie czynne zawdzięczamy, bądź w całkowitem opracowaniu, bądź w myśli przewodniej Pasteur'owi (1848). Najważniejszą z nich jest metoda, polegająca na wytwarzaniu, gdy mamy do czy-

nienia ze związkami racemicznymi o charakterze kwaśnym, ich soli z optycznie czynnymi zasadami, np. z d-cynchoniną (alkaloidem, pokrewnym chininie). Powstaje wtedy mieszanina dwóch soli: jednej, składającej się z d-kwasu i d-cynchoniny, drugiej—z l-kwasu i d-cynchoniny. Sole te różnią się zazwyczaj między sobą rozpuszczalnością w takim stopniu, że mogą być rozdzielone zapomocą krystalizacji frakcjonowanej. Po dokonaniu tej operacji, w celu uzyskania obydwóch odmian wyjściowego związku racemicznego, należy tylko rozłożyć kwasem każdą z tych soli. Podobnie można rozdzielać zasadowe mieszaniny racemiczne, wytwarzając sole z optycznie czynnym kwasem. Metoda ta służy także i w wypadku alkoholów o budowie niesymetrycznej, jakich przykładem może być jeden z alkoholów amylowych: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$, możemy bowiem, działając



optycznie czynnym kwasem, wytworzyć dwa estry i rozdzielić je; z nich przejście do d i l alkoholu nie stanowi trudności.

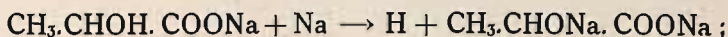
Dwie inne metody mają znaczenie historyczne, a mało obecnie bywają w użyciu. Jedna z nich polega na tem, że pewne grzybki i pleśnie, znajdujące się w środowisku, zawierającym mieszaninę racemiczną, wolą odżywiać się jedną odmianą; dzięki temu po pewnym czasie pozostaje w roztworze jeden tylko z antypodów optycznych. Druga z tych dwóch metod, mechaniczna, opiera się na tem, że gdy związek racemiczny jest stały, to prowadząc jego krystalizację w odpowiednio dobranych warunkach temperatury, można uzyskać mieszaninę oddzielnych kryształów odmiany d i l; jeżeli kryształy izomerów różnią się, co często bywa, w szczegółach swej budowy, to można je odpowiednio rozsegregować.

Na tem nie wyczerpują się sprawy stereoizomerji, powrócimy do nich niebawem, a obecnie przejdziemy do przerwanego chwilowo bezpośredniego toku wykładu, do własności chemicznych jednozasadowych i dwuwodorotlenowych alkoholokwasów.

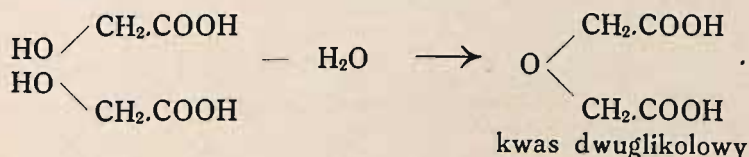
Własności chemiczne. Reakcje hydroksykwasów są uwarunkowane: 1) obecnością alkoholowej grupy hydroksylowej, 2) obecnością grupy karboksylowej, 3) wzajemnym wpływem tych grup na siebie.

1. Dzięki istnieniu grupy hydroksylowej alkoholokwasy zachowują się analogicznie do alkoholów:

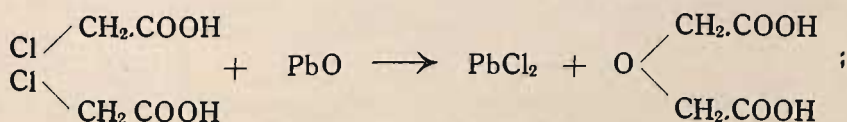
a) tworzą alkoholany: gdy sól sodową kwasu mlekowego sta-
piać z sodem, to wydziela się wodór, a jego miejsce zajmuje sód:



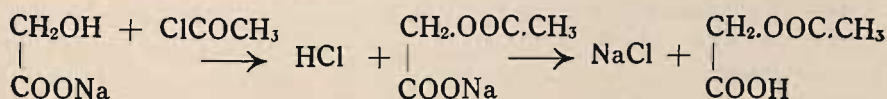
b) tworzą etery: gdy od dwóch cząsteczek kwasu glikolowego
odejmiemy cząsteczkę wody, to przejdziemy do związku o charakte-
rze eterokwasu — kwasu dwuglikolowego:



W praktyce wynik ten otrzymujemy, działając tlenkiem ołowiu
na kwas jednochlorooctowy:



c) tworzą estry: przez współdziałanie ich soli z chlorobez-
wodnikami kwasów:



2. Wskutek obecności grupy COOH zachowują się jak kwasy:

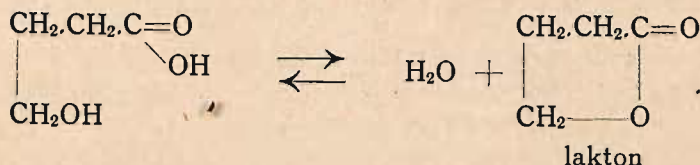
a) tworzą sole z zasadami,

b) estry z alkoholami.

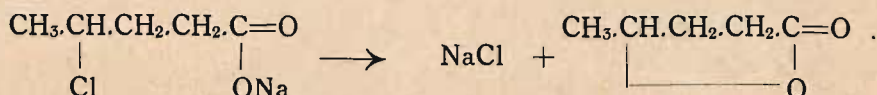
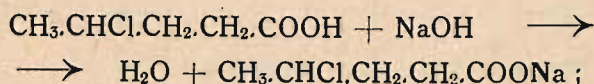
3. Wzajemny wpływ grupy alkoholowej i kwasowej wy-
raża się:

a) w estryfikacji wewnętrznej: hydroksykwasy szeregu γ i δ
mogą, tworząc cząsteczkę wody, przechodzić w estry wewnętrzne —
laktony. Reakcja ta nie ze wszystkimi alkoholokwasami wymie-
nionych szeregów przebiega jednakowo łatwo: jedne ulegają prze-
mianie w stopniu znacznym dopiero wskutek ogrzewania, inne znane
są tylko jako sole, a zamiast wolnych hydroksykwasów otrzymujemy

ich estry wewnętrzne. Laktony są to ciecze o zapachach eterycznych; w roztworach wodnych ustala się równowaga pomiędzy laktonem i kwasem:

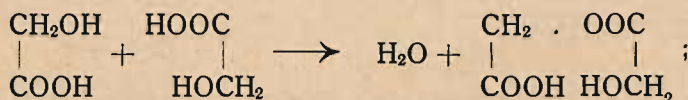


Laktony są niewątpliwie estrami wewnętrznymi, powstają one bowiem także z chlorowców kwasów pod wpływem alkaliów:

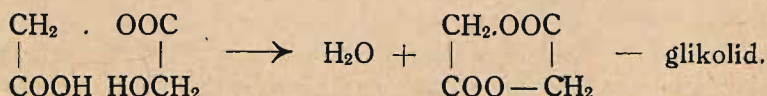


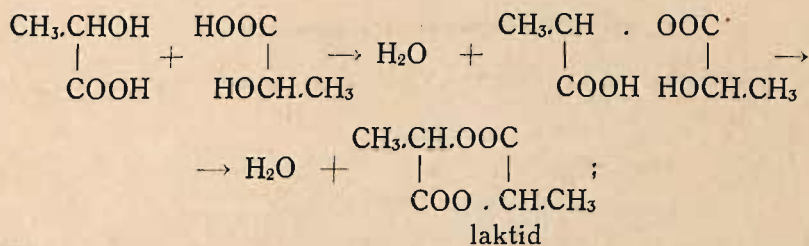
Ta reakcja odpowiada typowemu sposobowi otrzymywania estrów z pochodnych chlorowcowych i soli kwasów. Należy też zwrócić uwagę, że laktony, podobnie jak bezwodniki pewnych kwasów dwuzasadowych (patrz str. 131), są to związki o łańcuchu zamkniętym, posiadające pierścień, złożony z pięciu lub sześciu ogniw; z faktami, że takie właśnie pierścienie powstają łatwo, spotkamy się jeszcze kilkakrotnie i we właściwym miejscu podamy tłumaczenie tego zjawiska.

b) w estryfikacji zewnętrznej: α -oksykwasy podczas ogrzewania reagują tak, że jedna cząsteczka gra rolę alkoholu — druga kwasu:

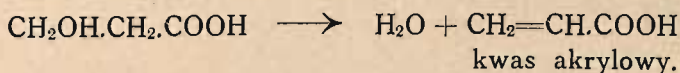


wytworzony produkt reaguje dalej, dając lakton:





β -oksokwasy pod wpływem ogrzewania przeważnie tracą wodę, przechodząc w kwasy nienasycone:



Ważniejsze hydroksykwas y.

Kwas glikolowy (etanolowy), $\text{CH}_2\text{OH}.\text{COOH}$, topnieje w temp. 80° , utlenia się na kwas szczawiowy, redukuje — na kwas octowy.

Kwas mlekowy (etylidnomlekowy)—Scheele, 1780 — wytwarza się z cukru, zawartego w mleku pod wpływem bakterji *bacillus acidilactici*, powstaje również z innych węglowodanów, jak cukier gronowy, buraczany; znajduje się w kwaśnym mleku, kwaszonych ogórkach, kapuście, kwasie buraczanym. Technicznie fabrykują go z cukru gronowego, dodając do niego nieświeżego sera, w którym znajdują się odpowiednie bakterje; nosi nazwę kwasu mlekowego fermentacyjnego. Jest to związek racemiczny, ciało stałe, topniejące w temp. 18° . Przez działanie na glikozę bakterji *bacillus acidilactici* tworzy się odmiana optycznie czynna, skręcająca płaszczyznę światła spolaryzowanego na lewo; z soku mięśniowego wydzielić można antypod o skrętność prawej.

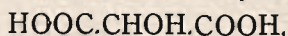
Alkoholokwasy jednozasadowe i wielowodorotlenowe nie posiadają jakichkolwiek ważniejszych chemicznych cech specjalnych. Podobne są w swym zachowaniu do kwasów dwuwodorotlenowych; reakcje o charakterze alkoholowym, wskutek obecności większej liczby grup hydroksylowych, mogą przebiegać wielokrotnie; jako przykłady podamy:

kwas glicerynowy, $\text{CH}_2\text{OH}.\text{CHOH}.\text{COOH}$
i kwas erytrytowy, $\text{CH}_2\text{OH}.\text{CHOH}.\text{CHOH}.\text{COOH}$.

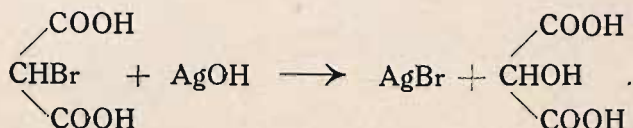
Alkoholokwasy dwuzasadowe.

Z kwasów dwuzasadowych i trójwodorotlenowych zasługują na uwagę:

Kwas hydroksymalonowy czyli tartronowy:

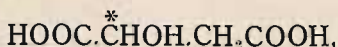


otrzymywany z kwasu bromomalonowego pod działaniem wilgotnego tlenku srebra:

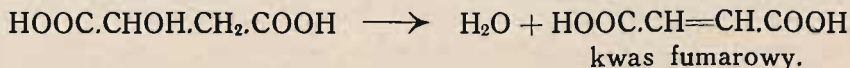


Jest to produkt stały, krystaliczny, topi się z rozkładem (wydziela CO_2) w temp. 186° .

Kwas hydroksybursztynowy czyli jabłkowy:

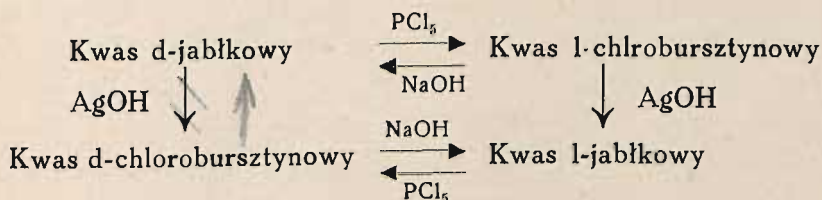


posiada jeden niesymetryczny atom węgla i zgodnie z tem może istnieć jako prawy, lewy i racemiczny. Lewoskrętny spotyka się w przyrodzie: znajduje się w wielu niedojrzałych owocach, zwłaszcza w jarzębinie. Racemiczny otrzymuje się z kwasu bromobursztynowego i wilgotnego tlenku srebra, z racemicznego zaś dojść można do odmiany prawej. Kwas jabłkowy — to ciało stałe, krystaliczne, dobrze rozpuszczalne w wodzie i w alkoholu; ogrzewany do temp. $140 - 150^\circ$ traci wodę, tworząc głównie nienasycony kwas — fumarowy:



Kwas jabłkowy jest ciekawy jeszcze z tego względu, że podlega pewnemu osobliwemu fenomenowi, dla którego nie znaleziono dotychczas wyjaśnienia, noszącemu nazwę optycznego procesu kołowego Waldena (1905). Zjawisko to polega na faktach nast.: działając pięciochlorkiem fosforu na kwas d-jabłkowy, otrzymujemy z niego kwas l-chlorobursztynowy, który z wodorotlenkiem srebra daje kwas l-jabłkowy, z wodorotlenkiem sodu — kwas d-jabłkowy; kwas l-jabłkowy przechodzi analogicznie w kwas d-chlorobursztynowy.

nowy, który także z AgOH daje kwas d-jabłkowy, z NaOH — l-jabłkowy. Przemiany te ilustruje schemat poniższy:

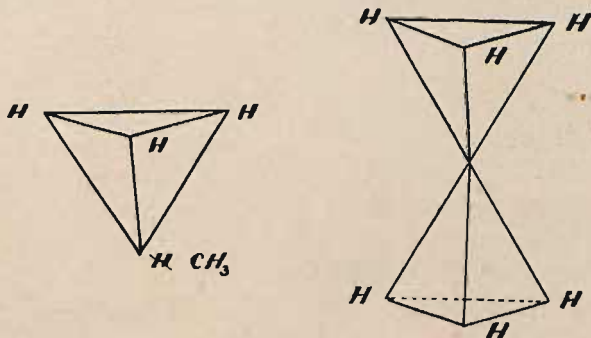


To samo zjawisko zostało stwierdzone na kilku jeszcze innych związkach.

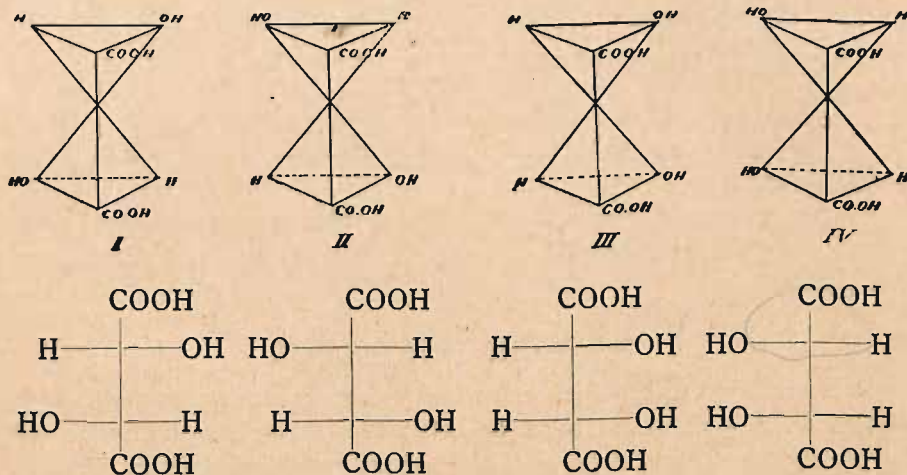
Najprościej zbudowanym alkoholokwasem dwuzasadowym i czterowodorotlenowym jest kwas dwuhydroksybursztynowy o wzorze.



Posiada on w cząsteczce dwa niesymetryczne atomy węgla. Aby dojść do pojęcia o budowie przestrzennej związków o dwóch niesymetrycznych węglach, a także wyprowadzić ich stereoizomery, oprzemy się w rozumowaniu na zdobytych poprzednio wiadomościach z tej dziedziny. Jeżeli związki z jednym niesymetrycznym atomem węgla są to pochodne metanu, to połączenia, mające dwa takie atomy, będą to pochodne etanu. Należy przeto przedewszystkiem zbudować wzór przestrzenny etanu. Uważając go za metan, w którym atom wodoru został zastąpiony przez metyl, łatwo dojdziemy do wniosku, że wzór etanu wyrazi się dwoma czworościanami, stykającymi się ze sobą wierzchołkami.



Skoro obecność jednego niesymetrycznego węgla powoduje istnienie dwóch izomerów przestrzennych, to obecność dwóch węgli powinna być przyczyną czterech izomerów. W myśl powyższego istotnie możliwe są ugrupowania czyli konfiguracje nast.:



Zanalizujemy więcej szczegółowo wzory powyższe, patrząc zawsze na czworościany górne z góry, dolne — z dołu. Tak w górnym, jak i w dolnym czworościanie wzoru I, idąc od H przez OH do COOH, odbędziemy wędrowkę w kierunku biegu wskazówki zegara, a więc układ grup w przestrzeni w obydwóch czworościanach jest jednakowy: każdy z nich powoduje skrętność jednego znaku; związek tedy tak zbudowany będzie odmianą optycznie czynną. Wzór II jest odbiciem zwierciadlanym wzoru I: i tu, oczywiście, układ grup, związanych z obydwoima niesymetrycznymi atomami węgla, jest jednakowy, a tylko przeciwny do rozmieszczenia ich we wzorze I: wędrowka od H przez OH do COOH odbywa się w kierunku odwrotnym do poruszania się wskazówki zegarowej. Jeżeli zatem założymy, że układ, wskazany we wzorze I, powoduje skrętność prawą, to układ we wzorze II spowoduje równą co do wielkości kąta skrętność lewą, lub też odwrotnie. Z jednakowych ilości tych dwóch odmian powstaje produkt racemiczny, rozkładalny na antypody optyczne. We wzorze III w czworościanie górnym układ jest taki sam, jak w obydwóch czworościanach wzoru I, w dolnym —

jak w czworościanach wzoru II: stąd wniosek, że gdy czworościan górny powoduje skrętność pewnego znaku, to dolny wywołuje także zjawisko, równe co do natężenia poprzedniemu, lecz o znaku przeciwnym. Odmiana ta będzie nieczynna, a jej bierność optyczna jest uwarunkowana tem, że $\frac{1}{2}$ cząsteczki skręca na prawo, $\frac{1}{2}$ zaś na lewo; izomer taki nie może być rozłożony na dwa czynne; oznaczamy go literą *i* (*inactivus*). Nakoniec wzór IV, po obroceniu go o 180° około osi, przechodzącej przez punkt zetknięcia się czworościanów prostopadle do płaszczyzny papieru, staje się identycznym ze wzorem III, a więc jest tą samą odmianą nieczynną.

Wywody powyższe zgadzają się najzupełniej z praktyką, i kwas dwuhydroksybursztynowy znamy w odmianach nast.:

1. I — d — prawy kwas winowy,
2. II — l — lewy kwas winowy,
3. III = IV — i — kwas winowy nieczynny, antiwinowy lub mezowinowy,
4. I + II — d + l = r — kwas winowy racemiczny, czyli gronowy.

Jak widzimy, kwas dwuhydroksybursztynowy występuje tylko w trzech istotnych stereoizomerach, czwarty zaś — to związek racemiczny, gdy tymczasem przewidywaliśmy zasadniczo liczbę izomerów o jeden większą, nie wliczając połączeń racemicznych. Jest to wypadek szczególnie spowodowany tem, że z obydwoma niesymetrycznymi atomami węgla związane są grupy jednakowe, czyli, jak mówimy, węgle te są równocenne. Jeżeli z każdym z takich węgli połączone są reszty różne, t. j. gdy węgle są nierównocenne, to, wracając do wzorów poprzednich i zastępując grupy COOH resztami *R* i *R*₁, z łatwością zauważymy, że różnorodność grup nie spowoduje żadnych zmian istotnych we wzorach I i II; we wzorze zaś III, właśnie wskutek różnorodności grup, nie będzie już kompensaty wewnętrznej i związek tak zbudowany będzie wykazywał pewną, znacznie słabszą niż poprzednie, czynność optyczną, wywołaną przewagą skrętności jednego czworościanu nad drugim; to samo okaże się ze wzorem IV, tylko ze znakiem odmiennym. A więc w sumie będą cztery optycznie czynne izomery. Z dwóch ostatnich, podobnie jak z dwóch pierwszych, wytworzy się również związek racemiczny.

Oznaczając jeden niesymetryczny atom węgla przez c_1 , drugi przez c_2 , ułożyć możemy odmiany izomeryczne w sposób nast.:

	I	II	III	IV	I + II	III + IV
c_1	d 	l 	d 	l 	d l + = r_1 ;	d l + = r_2 .
c_2	d	l	l	d	d l	l d

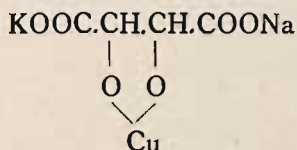
Tak z roztrząsań teoretycznych, jak i z praktyki, zostało ustalone, że związek o trzech niesymetrycznych atomach węgla występuje w 8 odmianach izomerycznych optycznie czynnych, związek o czterech węglach niesymetrycznych — w 16, o pięciu — w 32 i t. d., co odpowiada wzorowi 2^n (van t'Hoff), gdzie n = liczbie niesymetrycznych atomów węgla.

Kwas dwuhydroksybursztynowy spotyka się w przyrodzie, znajduje się w wielu owocach, głównie w winogronach, skąd też jego nazwa—kwas winny. Podczas fermentacji soku winogronowego na dnie beczek wytwarzają się kryształy t. zw. kamienia winnego. Jest to kwaśny winian potasowy; przez jego rozkład otrzymuje się prawy kwas winowy oraz pewne ilości kwasu racemicznego — gronowego.

Prawy kwas winowy topn. w temp. 120° , krystalizuje w układzie jednoskośnym, jest dobrze rozpuszczalny w wodzie i w alkoholu, nie rozpuszcza się w eterze. Gdy ogrzewać jego roztwory stężone, to następuje stopniowe zmniejszanie się czynności optycznej, aż do zupełnego jej zaniku. To samo zjawisko zaobserwowano u wielu związków optycznie czynnych. Jest ono, jak stwierdzono, uwarunkowane przechodzeniem jednej odmiany w drugą: $d \rightleftharpoons l$ aż do ustalenia się równowagi, gdy wytworzy się mieszanina racemiczna, t. j. gdy połowa całej ilości produktu początkowego przemieni się w antypod optyczny. Proces ten nazywa się racemizacją i w jednakowych warunkach przebiega z niejednakową szybkością dla różnych związków. Kwas d-winowy ulega łatwo racemizacji w temp. 175° , w temp. 165° daje kwas mezowinowy oraz niewielkie ilości kwasu gronowego.

Z soli kwasu d-winowego wymienimy kwaśny winian amonu i potasu — nierozpuszczalne w zimnej wodzie; dzięki temu kwas winowy służy jako odczynnik na jon potasowy. Winian sodowopo-

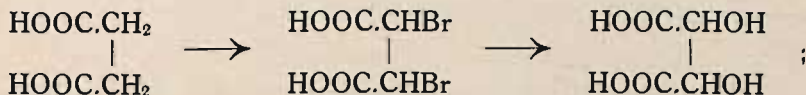
tasowy, sól Seignetta, krystalizuje z $1\text{H}_2\text{O}$. Winian antymonylopotasowy, czyli emetyk: $\text{KOO}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{COOSbO}\cdot\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, ma zastosowanie w medycynie, a także i w farbiarstwie. W skład płynu Fehlinga wchodzi: roztwory winianu sodowopotasowego, wodorotlenku sodu i siarczynu miedzi — powstaje sól zasadowa o wzorze:



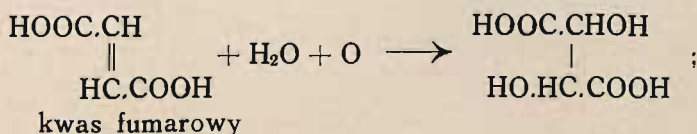
ulega ona łatwo redukcji, wydzielając ceglasty osad tlenku miedziowego; bywa używana głównie jako odczynnik na grupy aldehydowe (patrz str. 100).

Kwas gronowy spotyka się, jak już wspomniano, wraz z kwasem winowym w soku winogron, krystalizuje z jedną cząsteczką wody krystalizacyjnej, odwodniony topi się w temp. 205° , ulegając częściowo rozkładowi. Otrzymuje się go również sztucznie:

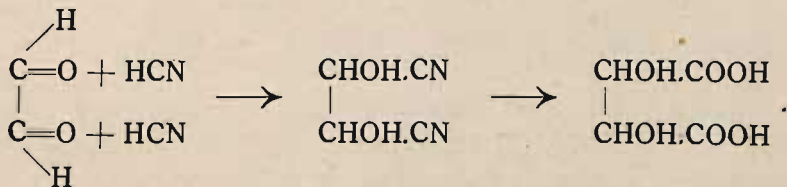
1. z kwasu bursztynowego, przechodząc przez kwas dwubromobursztynowy:



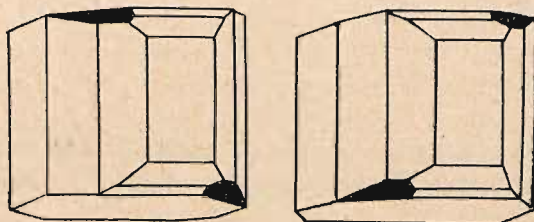
2. z kwasu fumarowego przez jego utlenienie roztworem nadmanganianu potasowego:



3. z glioksalu i cyjanowodoru:



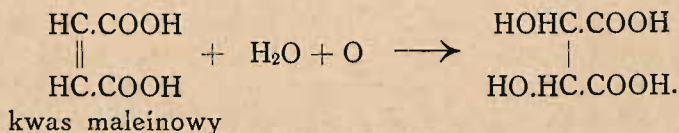
Kwas gronowy był pierwszym produktem racemicznym, który udało się P a s t e u r o w i rozłożyć na antypody optyczne oraz wypróbować na nim metody do tego celu służące. A mianowicie: krystalizując gronian sodowoamonowy w temp. nieprzekraczającej 27°, otrzymał oddzielne kryształy soli d i soli l; dzięki wyraźnej różnicy w szczegółach ich budowy, jak to wskazują rysunki poniższe:



zdołał rozdzielić go mechanicznie; przez połączenie kwasu gronowego z cynchoniną i następną krystalizację cząstkową otrzymał dwie sole, a z nich obie dwie odmiany optycznie czynne; hodując w roztworze gronianu amonowego *Penicillium glaucum*, przekonał się, że pleśń ta odżywia się najprzód odmianą prawą, dzięki czemu można po pewnym czasie wydzielić z roztworu lewy winian amonowy.

Lewy kwas winowy, otrzymywany przez rozkład kwasu gronowego, posiada analogię zupełną z prawym kwasem z wyjątkiem kierunku skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego.

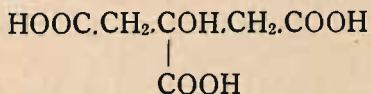
Kwas antiwinowy czyli mezowinowy powstaje z kwasu d-winowego podczas jego ogrzewania oraz przez utlenienie nadmanganianem potasowym kwasu maleinowego (izomer kwasu fumarowego):



Kwas mezowinowy krystalizuje z jedną cząsteczką wody krystalizacyjnej; pozbawiony jej topnieje w temp. 144°. Kwaśny mezowinian potasowy w wodzie rozpuszcza się dosyć łatwo.

Alkoholokwasy trójasadowe.

Przedstawicielem kwasów trójasadowych i czterowodorotlenowych jest kwas hydroksytrójkarballylowy czyli cytrynowy, wykryty przez Scheelego (1784), o wzorze:



Znajduje się w wielu owocach, w większych zaś ilościach w cytrynach i niedojrzałych pomidorach. Otrzymują go z cytryn, zadając wyciśnięty z nich sok wapnem, a następnie przesączając na gorąco; dzięki bardzo niewielkiej rozpuszczalności cytrynianu wapniowego w wodzie w temp. wyższej pozostaje on na sączku; sól tę rozkładają kwasem siarkowym. Kwas cytrynowy krystalizuje w dużych kryształach z jedną cząsteczką wody krystalizacyjnej, jest dobrze rozpuszczalny w wodzie i w alkoholu. Stosuje się go zamiast cytryn, w lecznictwie znany środek jest roztwór jego soli magnezowej (lemonjada magnezowa), bywa też używany w drukarstwie tkanin. Jego budowę udowadnia synteza z dwuchlorohydryny gliceryny:

