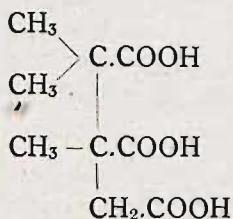
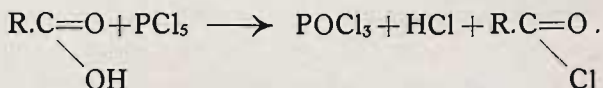


Drugi — k w a s k a m f o r o n o w y — występujący jako jeden z produktów głębokiego utlenienia kamfory, jest pochodną trójmetylową kwasu trójkarballylowego i posiada wzór:



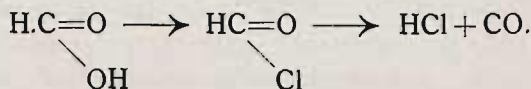
CHLOROBEZWODNIKI KWASÓW (Chlorki kwasowe).

Chlorobezwodniki kwasów, nazywane inaczej chlorkami kwasowymi, są to produkty zamiany grupy wodorotlenowej w karboksylu na chlor. Ogólny sposób ich otrzymywania polega na reakcji kwasów z pięciochlorkiem fosforu, w myśl równania:



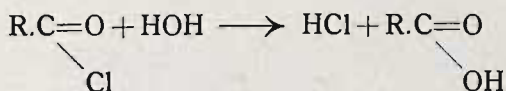
Pięciochlorek fosforu można zastępować trójlchlorkiem fosforu, chlorkiem tionylu, w rzadszych wypadkach tlenochlorkiem fosforu.

Chlorobezwodnik kwasu mrówkowego nie może być otrzymany, gdyż w chwili swego powstania rozpada się na chlorowodór i tlenek węgla:

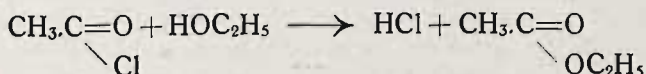


Chlorobezwodniki są to w niższych swych przedstawicielach ciecze bezbarwne z zapachem silnie drażniącym błony śluzowe nosa i ust, w wyższych — ciała stałe krystaliczne. Ich temperatury wrzenia są znacznie niższe od temperatur wrzenia odpowiadających im kwasów.

Nader łatwo ulegają hydrolizie, której wynikiem jest wytworzenie się kwasu organicznego i kwasu solnego:



Tym rozpadem hydrolitycznym tłumaczymy sobie zdolność chlorków kwasowych, analogiczną do stężonych roztworów kwasu solnego, „dymienia” na powietrzu. W chemii preparatywnej posiadają chlorobezwodniki dosyć duże znaczenie, gdyż, jak to będziemy mogli stwierdzić niejednokrotnie dalej, znajdujący się w nich chlor łatwo można wymieniać na rozmaite reszty. Przykładem powyższego jest wspomniany wynik hydrolizy, a także tworzenie się estrów przez współdziałanie chlorków kwasowych i alkoholów:

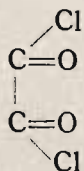


Ważniejsze chlorobezwodniki.

Chlorobezwodnik kwasu octowego, chlorek acetylu, $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C=O} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$. Ciecz bezbarwna, wrząca w temp. 51°.

Ma zastosowanie w praktyce laboratoryjnej do wytwarzania estrów octowych; operacja ta jest także wykonywana w celu stwierdzenia obecności i liczby grup alkoholowych w badanych produktach.

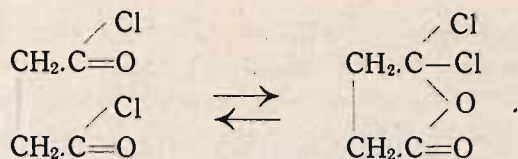
Chlorobezwodnik kwasu szczawiowego, chlorek oksalyłu (kwas szczawiowy — acidum oxalicum),



Ciecz o temp. wrzenia 64°, oziębiona krystalizuje w temp.

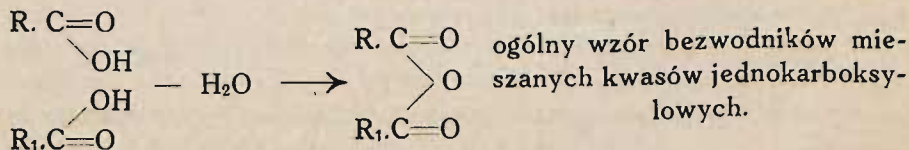
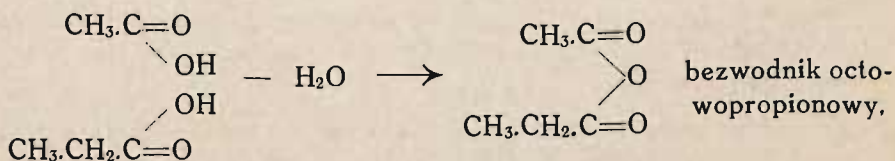
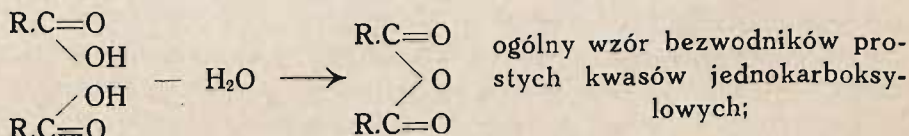
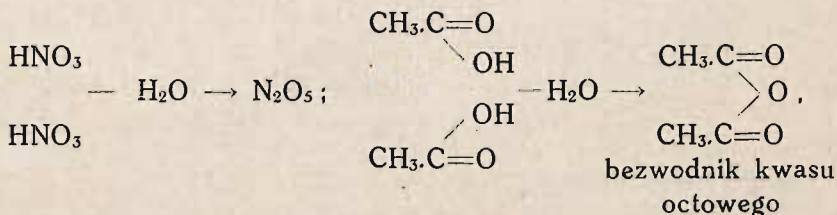
— 12°. Jego para reaguje z parą wodną normalnie, dając kwasy szczawiowy i solny; z wodą ciekłą powstaje obok kwasu solnego dwutlenek i tlenek węgla.

Chlorobezwodnik kwasu bursztynowego, chlorek sukcylny (kwas bursztynowy — acidum succinicum) — występuje jako ciecz; na zasadzie zachowania się chemicznego możemy przypuszczać istnienie tautomerji, odpowiadającej wzorom:

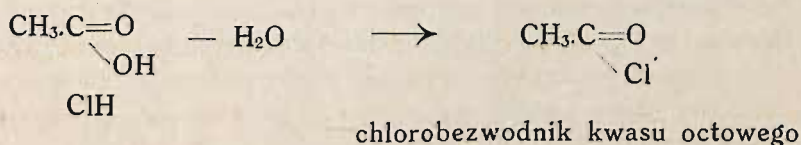
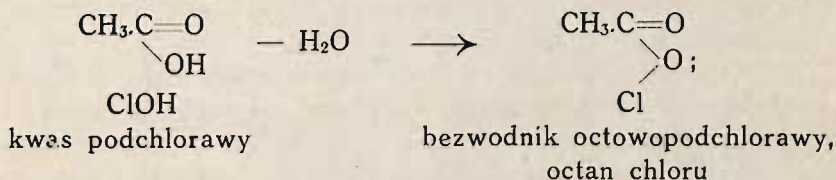


BEZWODNIKI KWASÓW.

Związki nazywane bezwodnikami wyprowadzamy z kwasów przez odjęcie od nich wody. Z kwasów jednozasadowych odjęcie to można sobie wyobrazić, gdy wejdą w grę dwie cząsteczki bądź jednego kwasu — wtedy dojdziemy do wzoru bezwodnika prostego, bądź różnych kwasów — w rezultacie będzie bezwodnik mieszany:



Te ostatnie mogą być nie tylko czysto organiczne, lecz i organiczno-nieorganiczne, gdzie jako część składowa nieorganiczna występuje tak reszta kwasu tlenowego, jak i beztlenowego:

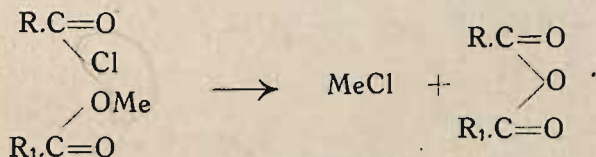


Przytoczony wyżej przykład bezwodnika octowopodchlorawego jest z tego względu oryginalny, że wzór jego odpowiada formalnie wzorom soli kwasu octowego — chlor stoi na miejscu metalu — skąd powstała nazwa „octanu chloru”; nie ma on, oczywiście, w sensie chemicznym nic wspólnego z solami.

Z przykładu ostatniego wyprowadzamy słuszny wniosek, że rozpatrzone chlorobezwodniki kwasów mogą być uważane za bezwodniki mieszane kwasów organicznych i kwasu solnego. Pogląd ten potwierdza również praktyka, gdyż chlorobezwodniki tworzą się istotnie z tych kwasów z udziałem pięciotlenku fosforu, jako środka odciągającego wodę.

Bezwodniki tak się mają do kwasów, jak etery do alkoholów.

Sposób ogólny otrzymywania bezwodników kwasów jednonakarboksylowych polega na współdziałaniu chlorobezwodników i soli metali alkalicznych:

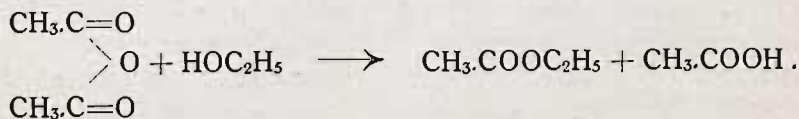


Bezwodniki o niewielkich cząsteczkach są to ciecze cięższe od wody, o cząsteczkach dużych — występują jako ciała stałe. Początk-

kowy człon szeregu bezwodnik mrówkowy nie jest znany; w warunkach, w których powinienby się utworzyć, powstaje woda i tlenek węgla. Temperatury wrzenia bezwodników są wyższe od tych stałych dla odpowiadających im kwasów; swym zapachem przypominają wyraźnie kwasy, od których pochodzą.

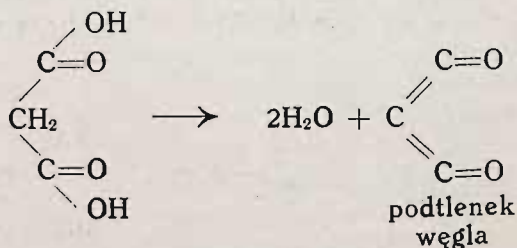
W swych własnościach chemicznych wykazują bezwodniki duże podobieństwo do chlorobezwodników. Z wodą, w której są nierozpuszczalne, ulegają hydratacji, przechodząc w kwasy; szybkość tej reakcji jest dla bezwodników organicznych znacznie mniejsza, niż dla chlorobezwodników i bezwodników nieorganicznych: bezwodniki kwasów wyższych należy w tym celu ogrzewać z wodą. Pod działaniem ługów następuje szybka przemiana na sole.

Z alkoholami dają estry, do którego to celu głównie bywają używane:



Bezwodnik kwasu octowego, ciecz, wrząca w temp. 136,5°, znajduje zastosowanie do fabrykacji estrów octowych i jako środek odwadniający.

Kwas szczawiowy, malonowy oraz kwasy alkylomalonowe bezwodników nie dają. Kwas malonowy jednakże, ogrzewany w obecności pięciotlenku fosforu, traci dwie cząsteczki wody, zamieniając się na związek, składający się tylko z węgla i tlenu — podtlenek węgla (Diels, 1906):

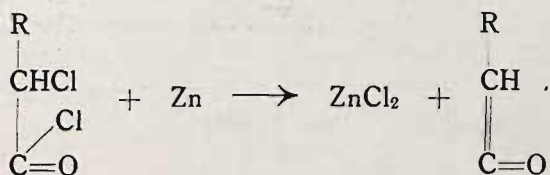


Jest to nieprzyjemnie pachnący gaz, który łatwo można skroplić na ciecz bezbarwną, wrzącą w temp. 7°; z wodą daje kwas malonowy.

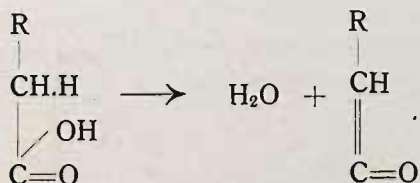
Bezwodnik kwasu bursztynowego. Jak już było zaznaczone (patrz str. 131) kwas bursztynowy, a także jego analogi oraz kwas glutarowy łatwo dają bezwodniki. W praktyce dla ich otrzymania ogrzewają te kwasy z tlenochlorkiem fosforu. Bezwodnik bursztynowy jest materiałem krystalicznym, który topi się w temp. 116,5°, a wrze w temp. 261°.

KETENY.

Działając cynkiem na chlorobezwodniki chlorokwasów, otrzymujemy związki nazywane ketenami (Staudinger, 1905):

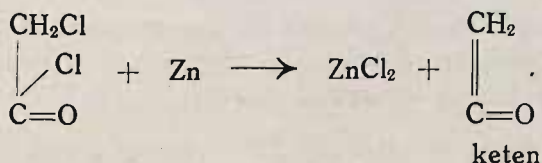


Możemy je uważać za wewnętrzne bezwodniki kwasów:



Ten punkt widzenia uprawnia do omówienia ketenów w tym miejscu wykładu.

Z chlorobezwodnika kwasu jednochlorooctowego i cynku powstaje pierwszy przedstawiciel tej klasy związków, noszący nazwę wprost ketenu:

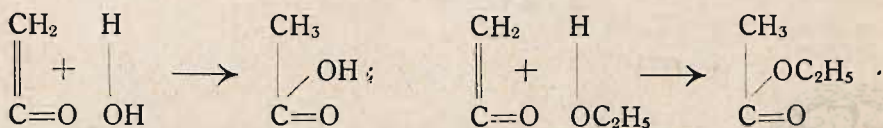


Jego analogi, wyprowadzane przez zamianę wodorów grupy CH_2 na alkyle, otrzymują swe miana, tworzone od jakości alkylu z dodatkiem wyrazu keten, np. metyloketen: $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{O}$.

Formalnie, ze względu na obecność w cząsteczce ketenów grupy $\text{C}=\text{O}$, należałoby je zaliczyć do kategorii ketonów, jednakże ich zachowanie się chemiczne zupełnie na to nie pozwala, nie wykazują one bowiem cech właściwych ketonom, a odznaczają się nietrwałością i, dzięki ugrupowaniu:



posiadają wybitną zdolność do reakcji przyłączania, charakterystyczną dla typowych związków nienasyconych. Jako przykłady przemian tego rodzaju podamy przyłączanie wody, którego rezultatem jest powstanie kwasu, przyłączanie alkoholów, dające w wyniku estry:



K e t e n: $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$, jest to bezbarwny trujący gaz o temp. wrzenia -56° .

Wspomniany poprzednio podtlenek węgla: $\text{O}:\text{C}=\text{C}:\text{O}$, jest, zgodnie ze swym wzorem budowy, pierwszym z szeregu dwuketenem.

ESTRY.

Estry, produkty współdziałania kwasów i alkoholów z jednoczesnym wydzieleniem wody, są w przyrodzie szeroko rozpowszechnione, jako tłuszcze, woski i tłuszcze.

O t r z y m y w a n i e.

W podanem określeniu estrów mieści się i ogólna metoda ich otrzymywania, z tem zastrzeżeniem, że w praktyce do mieszaniny kwasu i alkoholu dodają jeszcze środki wiążące wodę (np. stęż. H_2SO_4), aby dzięki temu przesunąć równowagę całkowicie na prawo i uzyskać największą wydajność estru:

