

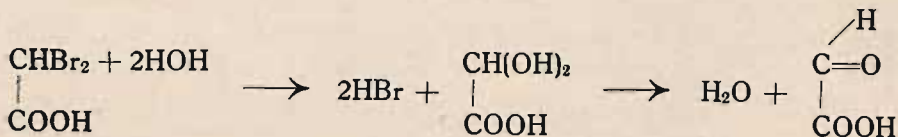
ALDEHYDOKWASY I KETONOKWASY.

Związki, należące do klas powyższych, wykazują cechy aldehydów lub ketonów i zarazem kwasów.

Aldehydokwasy.

Ich przedstawicielem jest kwas glioksalowy lub glikso-

ksylowy: $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \end{array} \cdot \text{COOH}$. Powstaje on jako jeden z produktów podczas utleniania alkoholu etylowego, aldehydu i kwasu octowego, glikolu etylenowego, aldehydu i kwasu glikolowego. Sposobem otrzymywania kwasu glioksalowego, praktycznie najlepszym i zarazem wyjaśniającym jego budowę, jest ogrzewanie kwasu dwubromooctowego z roztworem sody:

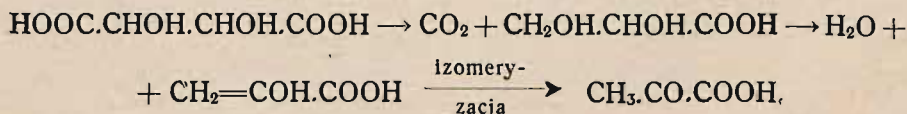


Jest to związek nietrwały, bez znaczenia praktycznego; otrzymany w postaci gęstego syropu z biegiem czasu krystalizuje; posiada zapach przenikliwy.

Ketonokwasy.

Związki tej kategorii są poznane w większej liczbie przedstawicieli. Pewne z nich są ciekawe z punktu widzenia teoretycznego, pochodne ich zaś — estry posiadają znaczenie laboratoryjne. Dzielimy je na szeregi α , β , γ i t. d.

Pierwszym ketonokwasem z szeregu α jest kwas metyloglioksalowy czyli pyrogronowy: $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{COOH}$. Drugą swą nazwę zawdzięcza temu, że otrzymuje się z kwasu gronowego i kwasu winowego przez destylację z kwaśnym siarczanem potasowym. Reakcja zachodzi prawdopodobnie w sposób nast.



Kwas pyrogronowy jest to ciecz, o ostrym zapachu, zestala się w temp. 13,6°, wrze w temp. 165°, rozkładając się częściowo: powtarza reakcje kwasu i ketonu.

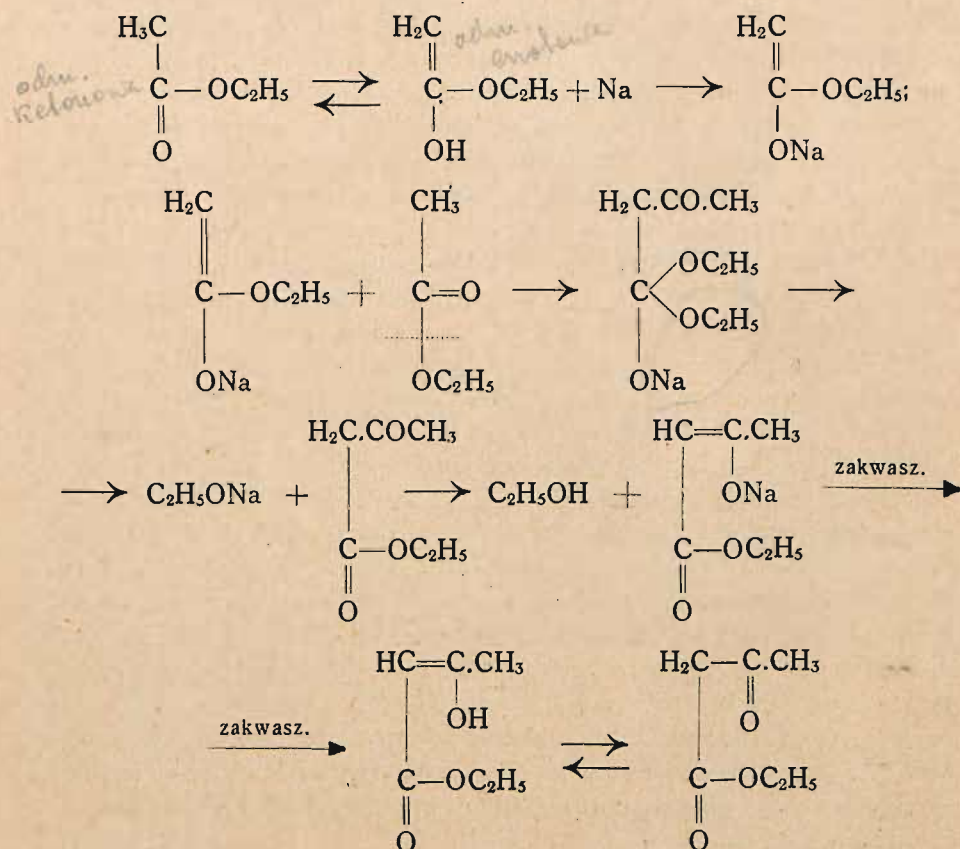
Ketonokwasy szeregu β odznaczają się nietrwałością, estry ich natomiast są trwałe i podatne do różnorodnych reakcyj, stąd też pochodzi ich znaczenie w pracy syntetycznej.

Kwas acetyloooctowy: $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$, otrzymywany przez hydrolizę jego estrów, w praktyce estru etylowego, o którym mówić będziemy poniżej, występuje w postaci gęstej cieczy. Jest bardzo nietrwały, rozpada się na dwutlenek węgla i aceton:



Ester etylowy kwasu acetyloooctowego jest jednym z pospolitszych preparatów, przerabianych w praktyce laboratoryjnej. Wytwarza się z estru etylowego kwasu octowego i sodu lub etylanu sodowego (Geuther, 1863). Jest to bezbarwna ciecz o zapachu przyjemnym, wrząca w temp. 181°, w wodzie mało rozpuszczalna. Oprócz reakcyj charakterystycznych dla ketonów, jak tworzenie się fenylohydrazonu, połączenia z kwaśnym siarczynem sodowym i innych, wykazuje też cechy właściwe związkom o budowie enolowej: rozpuszcza się w alkaliach, daje zabarwienie z roztworem chlorku żelazowego. Mamy tu, jak świadczą rezultaty badań, podobnie jak w β -dwuketonach i estrach kwasu malonowego, zjawisko tautomerji, a nawet desmotropji (patrz str. 109), obiedwie bowiem formy ketonowa i enolowa zostały wyodrębnione: bądź przez oziębienie do temp. — 78° — zestala się wówczas odmiana ketonowa, bądź przez ostrożną destylację pod ciś. zmniejsz. — oddestylować można odmianę enolową (L. Knorr, 1911). Na drodze chemicznej zdołano również stwierdzić jednoczesną obecność tych dwóch odmian, a to zapomocą działania bromem w niskich temperaturach, przyłącza się on bowiem tylko do formy enolowej, umożliwiając dzięki temu oznaczenie jej ilości w całości preparatu (K. H. Meyer, 1910 — 1920). Stwierdzono, że ciekły acetyloooctan etylu składa się z 92,5% odmiany ketonowej i 7,5% odmiany enolowej; świeżo zaś przedestylowany zawiera jej znacznie więcej, gdyż ta, wrząc w temp. niższej niż ketonowa, oddestylowuje się szybciej, co pociąga za sobą, dla zachowania równowagi, wytwarzanie się w cieczy nowych jej ilości.

Wiedząc o desmotropji estru acetylooctowego, łatwo zrozumimy mechanizm jego tworzenia się, zwłaszcza, gdy przypomnimy sobie syntezę acetyloacetonu (patrz str. 110) i syntezę dokonywane zapomocą malonianu etylowego (patrz str. 128), panuje tu bowiem zupełna analogja. Z odmiany enolowej estru octowego powstaje pod wpływem sodu enolan sodowy; do związku tego w następnym etapie reakcji przyłącza się cząsteczka tegoż estru tak, że reszta CH_3CO — łączy się z węglem krańcowym, reszta zaś — OC_2H_5 z jego sąsiadem; z powstałego związku wydziela się etylan sodowy, który, działając na enolową odmianę wytworzonego estru acetylooctowego, przeprowadza go w enolan sodowy — na tem kończy się właściwa reakcja, zakwaszenie kwasem octowym powoduje wydzielanie się estru w stanie wolnym:

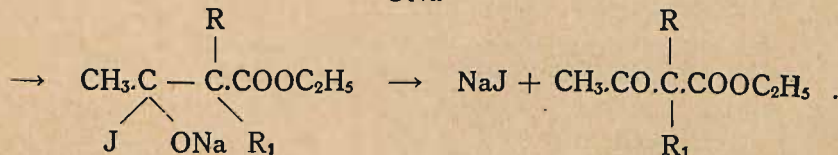
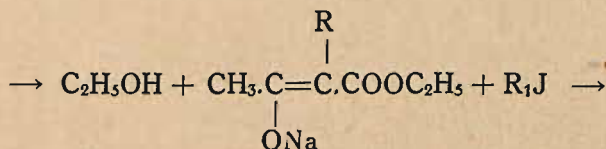
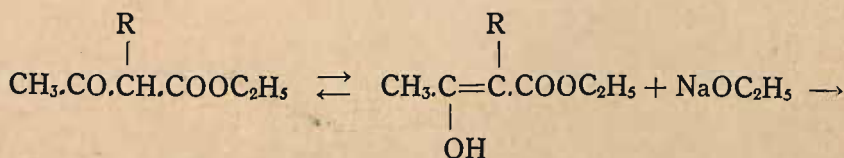
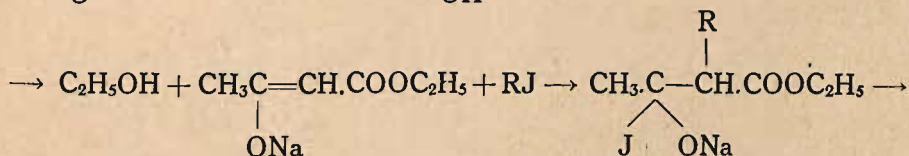
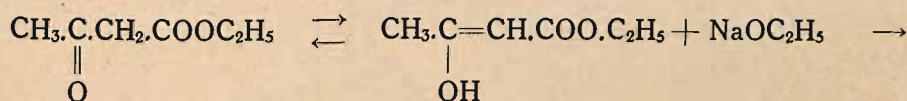


Reakcja powyższa jest więcej ogólna, to znaczy, że w ten sposób można otrzymywać także estry innych ketonokwasów, w myśl schematu:



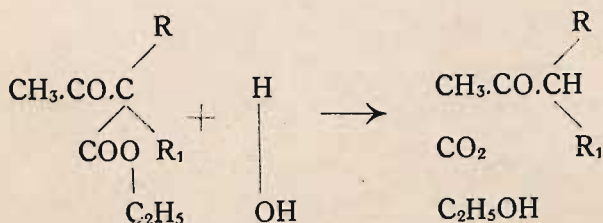
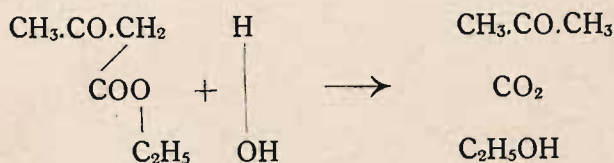
Stosując podobnie mrówczan etylowy i ester dowolnego kwasu, dochodzimy do estrów aldehydokwasów; estry z ketonami dają dwuketony, w wypadku estru kwasu mrówkowego — aldehydoketony.

Ester acetylooctowy posiada zdolność, pod działaniem sodu albo alkoholanu sodowego i chlorowcoalkylu, przyłączania jednego lub dwóch alkylów, zajmujących miejsce wodorów grupy — CH₂. — Zjawisko to objaśniamy sobie zupełnie tak samo, jak proces alkylo-

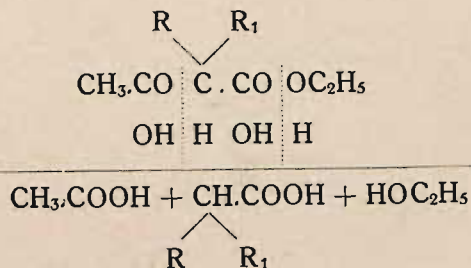
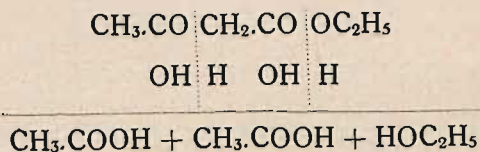


Zamiast chlorowcoalkylów użyć można estrów chlorowcokwasów — otrzymamy wtedy estry ketonokwasów dwu lub trójkwasowych.

W całym szeregu przemian chemicznych acetylooctan etylowy i jego analogi wykazują podobieństwo do β dwuketonów. Najcenniejszą cechą w sensie pracy laboratoryjnej jest nietrwałość ich łańcucha węglowego, dzięki której łatwo ulegać mogą rozpadowi hydrolitycznemu. Pod wpływem rozcieńczonych kwasów, albo rozcieńczonych alkaliów głównym produktem hydrolizy jest keton, stąd rozpad taki nazywają ketonowym:



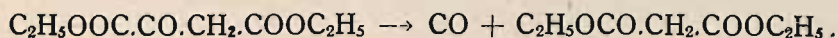
Pod wpływem stężonych alkaliów ma miejsce rozpad kwasowy:



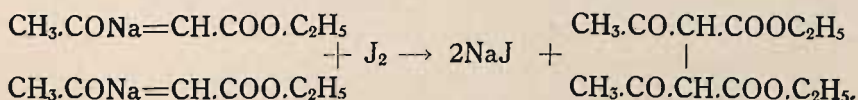
Jeżeli poddać działaniu stężonych alkaliów wspomniane wyżej estry ketonokwasów dwu lub trójzasadowych, to ulegną one takiemu samemu rozpadowi, a jeden z otrzymanych w ten sposób kwasów będzie kwasem dwu albo trójzasadowym (porównaj str. 130).

Estry innych β -ketonokwasów zachowują się analogicznie do wyżej opisanego acetylooctanu etylowego.

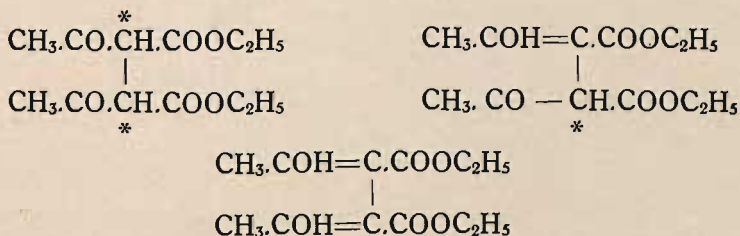
Ester oksalylooctowy, $C_2H_5OOC.CO.CH_2.COOC_2H_5$, ciecz o temp. wrzenia 132° (24 mm.), podczas destylacji wydziela tlenek węgla, przechodząc w ester malonowy:



Ester kwasu dwuacetylobursztynowego powstaje z enolanu sodowego estru acetylooctowego pod wpływem jodu:



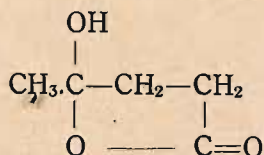
Związek ten znany jest w trzech odmianach desmotropowych: ketonowej, ketonowo-enolowej i enolowej:



Oprócz tej izomerji panują tu zawile stosunki przestrzenne: odmiana ketonowa posiada dwa niesymetryczne atomy węgla, odmiana ketonowo-enolowa — jeden taki węgiel, nadto wskutek obecności wiązania podwójnego przewidywany jest inny jeszcze rodzaj stereoisomerji, z którym zapoznamy się, opracowując związki nienasycone. Teoria przewiduje w sumie 13 izomerów. Przez rozkład ketonowy otrzymujemy z estru dwuacetylobursztynowego — acetyloacetone: $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$.

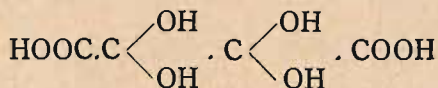
Z ketonokwasów szeregu 7 zasługuje na uwagę kwas lewulinowy: $CH_3.CO.CH_2.CH_2.COOH$, otrzymywany przez odwodnienie pewnych węglowodanów. Stały, krystaliczny ten produkt

topnieje w temp. 37,2°. wrze w temp. 154° (14 mm.). Wskutek dwój-
sności w zachowaniu się chemicznem przyjmują dla kwasu lewulino-
wego dwa wzory: jeden — podany wyżej, drugi nast.:



Ze zjawiskiem podobnem spotykamy się w rozdziale o węglowoda-
nach.

Pierwszym w szeregu ketonokwasów dwukarbonylowych po-
winien być związek, odpowiadający kwasowi bursztynowemu o wzo-
rze: $\text{HOOC} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$. W rzeczywistości połączenie to wystę-
puje w postaci uwodnionej, której przypisujemy wzór:



i nadajemy nazwę kwasu dwuhydroksywinnowego.

WĘGLOWODANY.

W soku winogronowym, obok innych ciał organicznych, spo-
tykamy dwa związki o wzorze sumarycznym $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ oraz związek
 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$. Jeden z tych związków $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, łatwiej od drugiego
w wodzie rozpuszczalny i łatwiej z niej krystalizujący, posiada od-
czyn obojętny, a więc nie zawiera grup kwasowych; pod działaniem
bezwodnika octowego przyłącza pięć reszt kwasu octowego, two-
rząc ester pięciooctowy — skąd wniosek, że w jego cząsteczce znaj-
duje się pięć grup hydroksylowych, czyli, że jest on pięciowodoro-
tlenowym alkoholem. Oprócz tego produkt ten daje wprowadzić nie
wszystkie, jak dopiero niedawno sprawdzono, lecz najwybitniejsze
reakcje charakterystyczne dla grupy aldehydowej. Poddany re-
dukcji, przechodzi w sześciorowodotlenowy alkohol—sorbit, z którego
znowu zapomocą redukcji jodowodorem wytwarza się jodek n-he-
ksylu — a więc posiada łańcuch prosty. Dane te były w swoim cza-
sie uważane za dostateczne, aby na ich podstawie wyprowadzić dla
tego związku wzór budowy nast.: