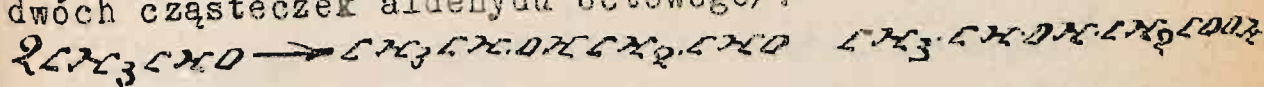
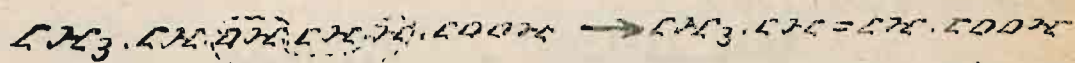


otrzymuje się przez utlenienie aldolu /otrzymanego z dwóch cząsteczek aldehydu octowego/:



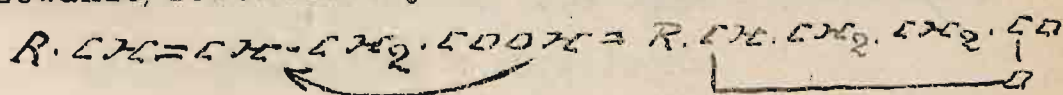
łatwo traci wodę i tworzy kwas krotonowy:



LAKTONY

Powstają przez ogrzewanie γ -oksykwasów.

Otrzymują je również z kwasów nienasyconych przez ogrzewanie /rozcieńczonym kwasem siarkowym:

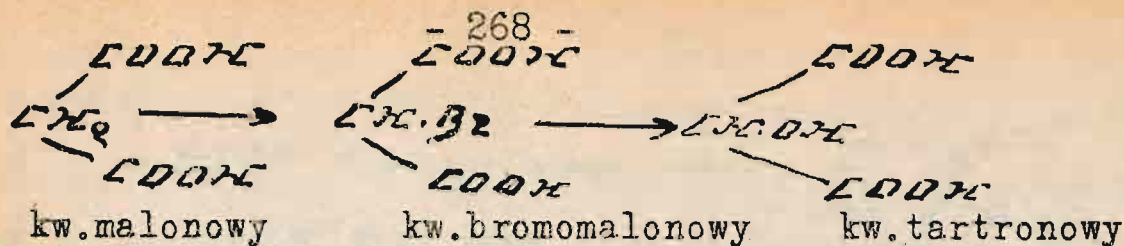


Można je też otrzymać przez redukcję γ -kroto kwasów.

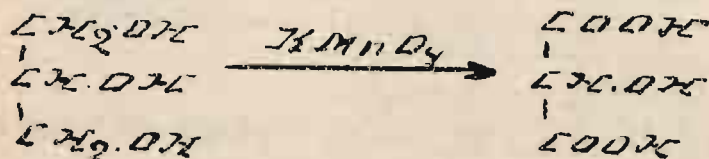
XXX. OKSYKWASY DWUZASADOWE.



otrzymuje się z kwasu bromomalowego działaniem wilgotnego tlenku srebra.

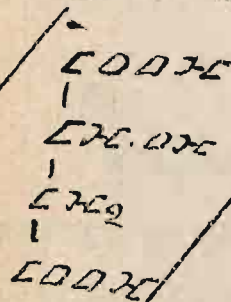


Można go też otrzymać z gliceryny utleniając ją za pomocą nadmanganianu potasu:



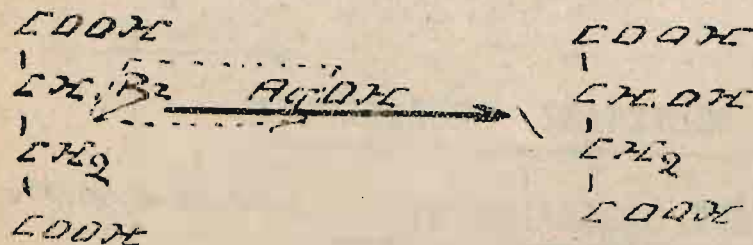
Jest ciałem stałym, krystalicznym, topnieje w 187°.

KWAS JABŁKOWY /JEDNOOKSYBURSZTYNOWY/



Występuje w niedojrzałych jabłkach, winogronach, berberysie, jarzębinie itp. w stanie wolnym lub pod postacią kwaśnych soli potasowych /w rubarbarum/ i wapniowych / w liściach tytoniu/.

Syntetycznie otrzymują go z kwasu bromobursztynowego

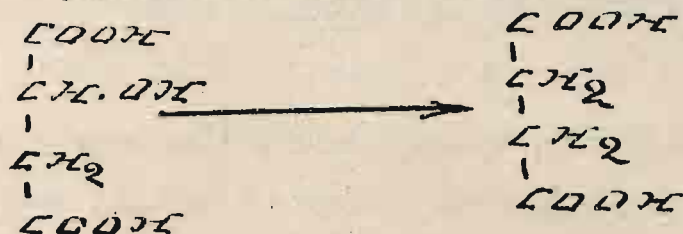


kw. bromobursztynowy

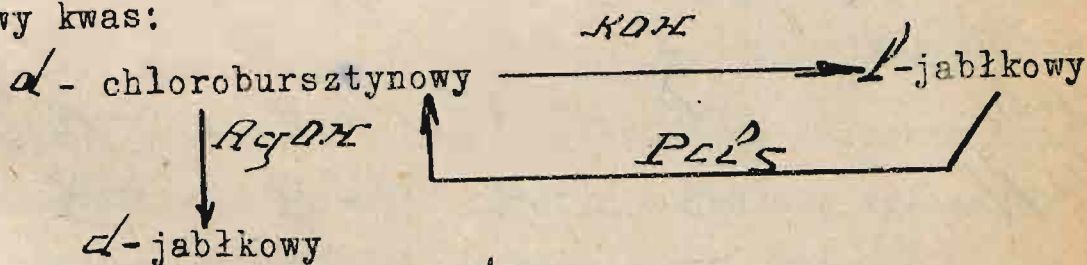
kw. jabłkowy

Jak widzimy ze wzoru, kwas jabłkowy zawiera jeden atom węgla asymetrycznego. Kwas jabłkowy otrzymany syntetycznie jest optycznie nieczynny. Występujący w przyrodzie jest lewoskrętny.

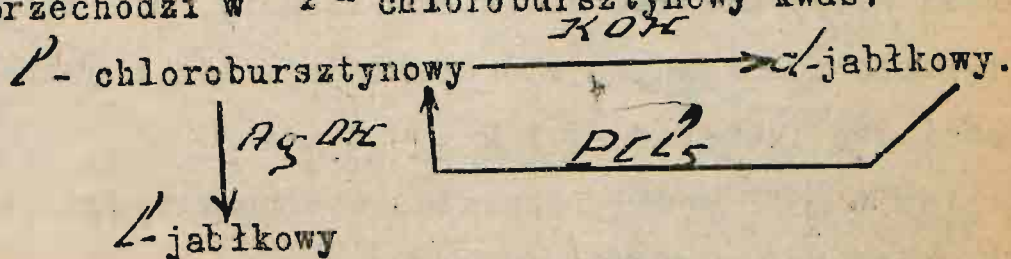
Redukując kwas jabłkowy jodowodorem w wyższej temperaturze otrzymamy kwas bursztynowy:



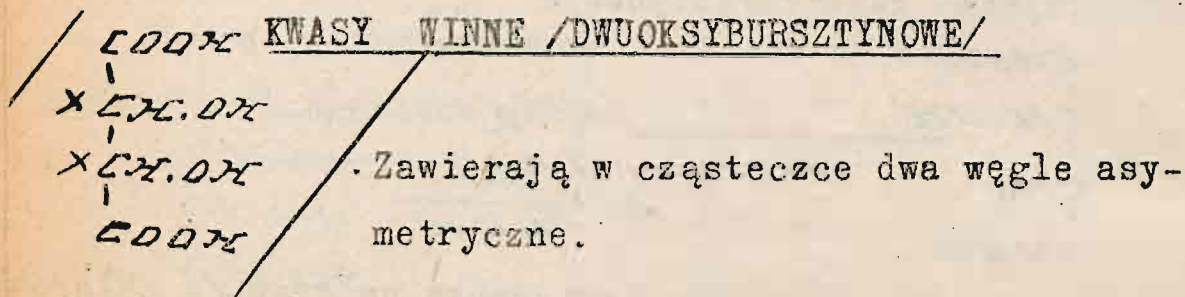
Działając wilgotnym tlenkiem srebra na kwas α -chlorobursztynowy, wytworzymy kwas α' -jabłkowy, działający na tenże kwas α -chlorobursztynowy wodzianem potasowym wytworzymy kwas β' -jabłkowy, tenże zaś pod wpływem pięciochlorku fosforu przechodzi z powrotem w α -chlorobursztynowy kwas:



Działając zaś na β' -chlorobursztynowy kwas wilgotnym tlenkiem srebra, otrzymujemy kwas β' -jabłkowy, działając wodzianem potasu na tenże β' -chlorobursztynowy kwas, wytworzymy kwas α -jabłkowy, który pod wpływem PCl_5 przechodzi w β' -chlorobursztynowy kwas:



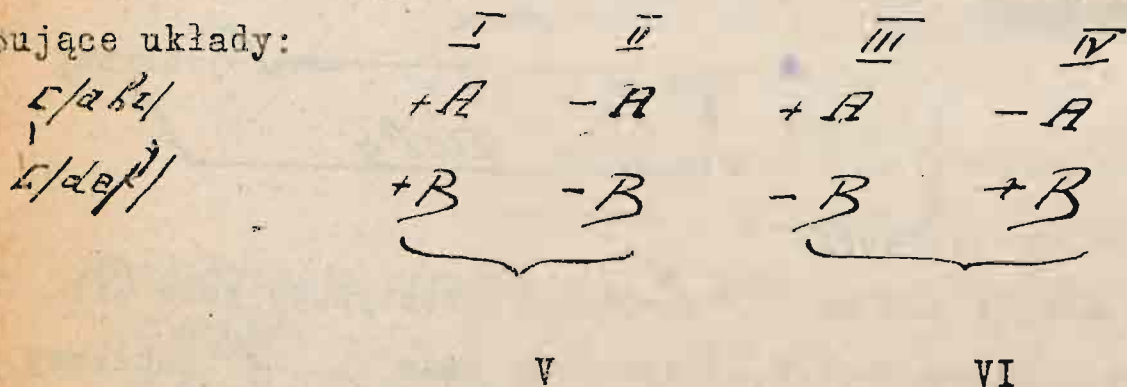
Zjawisko to nazywamy "procesem kołowym Waldena"



Wzór takiego połączenia przedstawiamy za pomocą ogólnego wzoru $C/aBc/-C/deP/$, według którego rodniki połączone z każdym asymetrycznym atomem węgla są różne.

Takie węgle nazywamy nierównocennymi.

W związku o dwu węglach nierównocennych możliwe są następujące układy:



+ prawoskrętny

- lewoskrętny

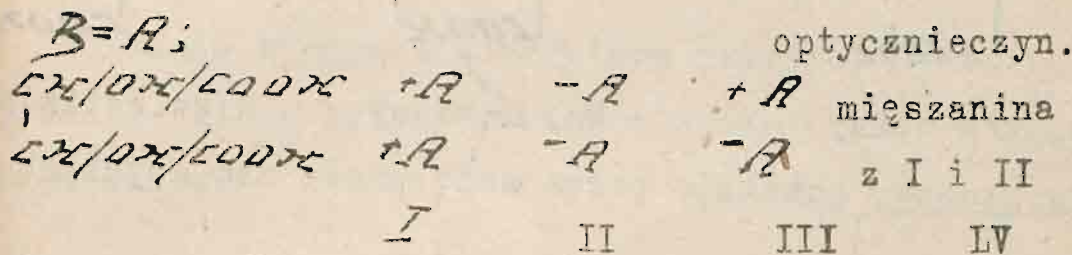
innymi słowy możliwe są cztery izomery, nie licząc dwu optycznie nieczynnych, które układają się z jednakowych ilości dwu izomerów /1 i 2 , 3 i 4 /.

Van t'Hoff podał równanie, według którego oblicza się ilość izomerów optycznie czynnych:

$$N = 2^n$$

/gdzie n - ilość atomów węgla asym.,

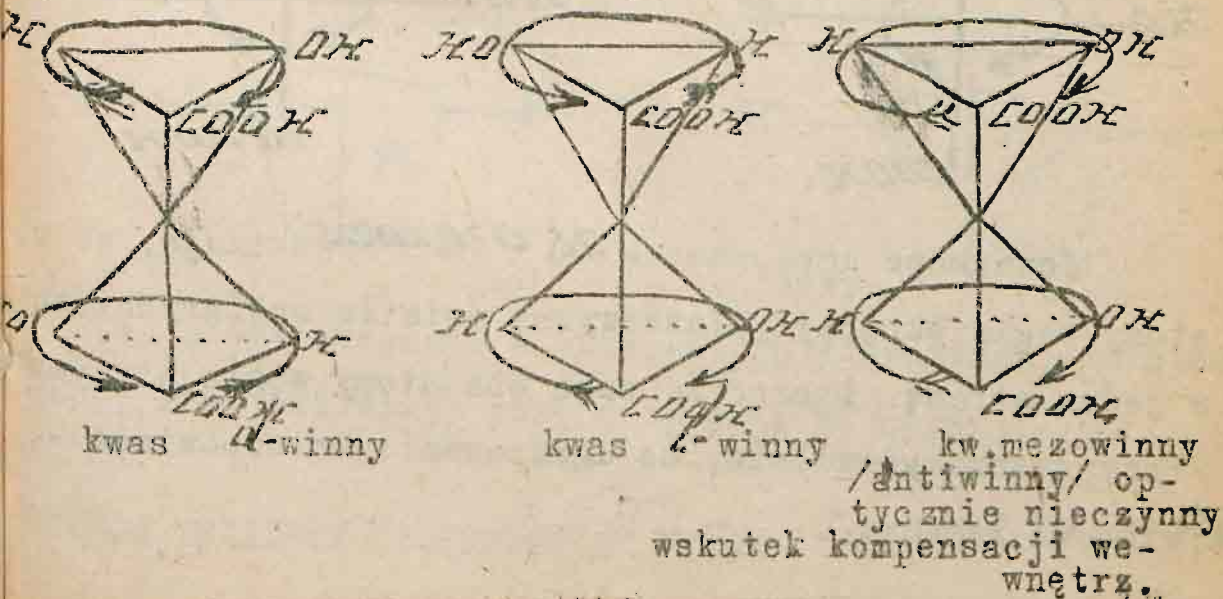
Według tego wzoru kwas winny istniałby w $N = 2^2 = 4$ odmianach optycznie czynnych. Należy on jednak do związków, w których oba asymetryczne atomy węgla łączą się z jednakowymi grupami, /takie węgle nazywamy równocennymi/, wówczas ogólna liczba izomerów będzie 4, a mianowicie:



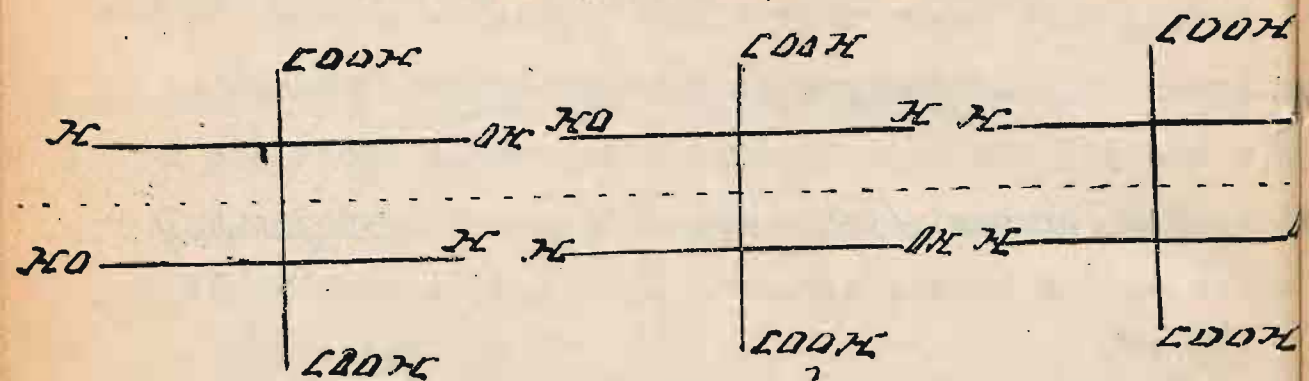
Wszystkie te odmiany były odkryte przez Pasteura w 1860 roku.

Noszą one nazwę prawego kwasu winnego, lewego kwasu winnego, kwasu gronowego i kwasu antiwinnego /mezowinnego/.

Dwa ostatnie są optycznie nieczynne. Budowę ich może przedstawić w następujący sposób:



E. Fischer zastąpił te wzory f , zw. "wzorami rzutowymi"



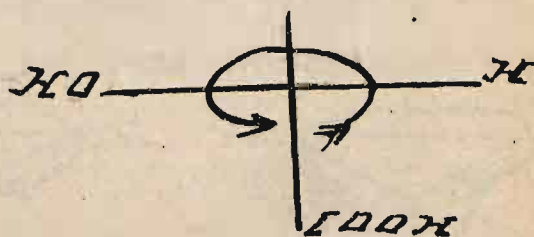
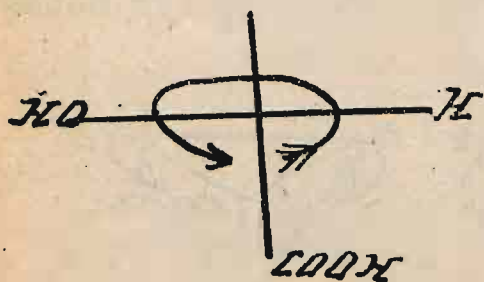
kw. d -winny

kw. l -winny

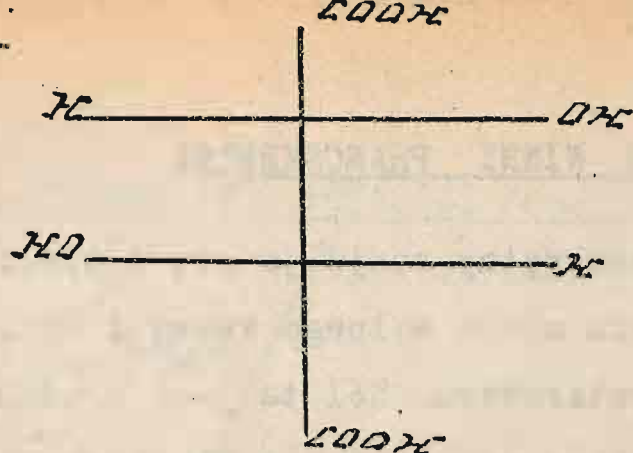
kw. antiwinny

Kwas gronowy powstaje przez zmieszanie obu czynnych odmian.

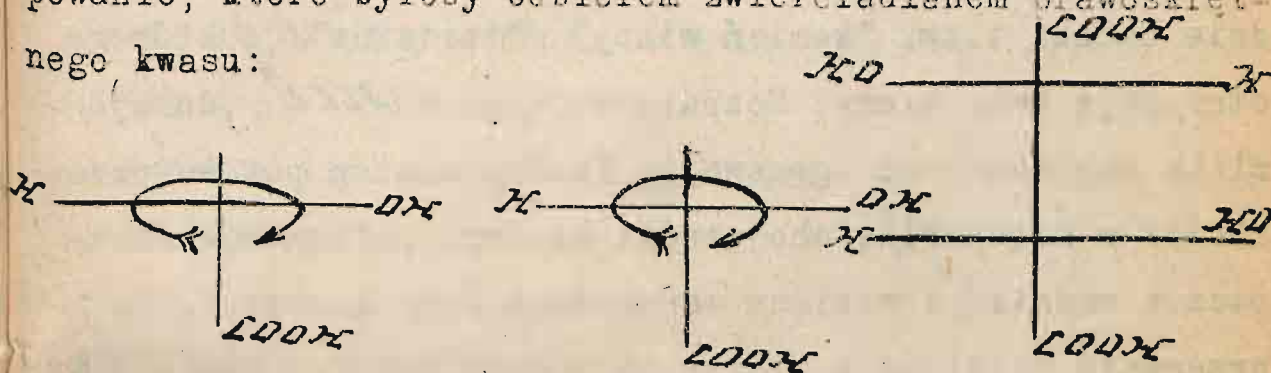
Aby się przekonać z jaką odmianą mamy do czynienia, przepołowiamy wzór za pomocą poziomej ^wśrodku linii pionowej i okracamy górną połowę w płaszczyźnie papieru o 180° np.



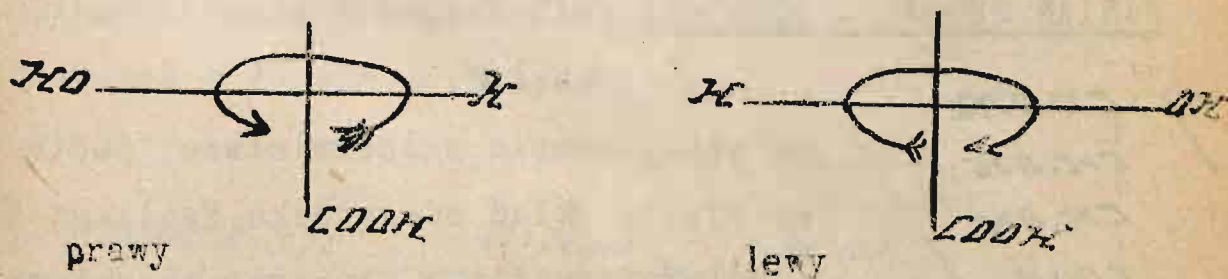
Jednakowe ugrupowanie $H, OH, COOH$ wskazuje, że oba atomy węgla skręcają płaszczyznę światła spolaryzowanego w jedną stronę. Łącząc ze sobą oba atomy węgla otrzymamy /Przypuszczamy dowolnie, że ugrupowanie to odpowiada d -winnemu kwasowi/.



W kwasie winnym lewoskrętnym przyjmujemy takie ugrupowanie, które byłoby odbiciem zwierciadlanym prawoskrętnego kwasu:



Postępując tak samo ze wzorem kwasu antiwinnego otrzymamy:



prawy

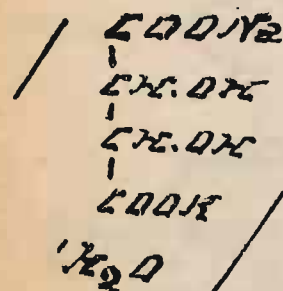
lewy

Oba atomy skręcają w przeciwnych kierunkach, wskutek czego, kwas antiwinny jest optycznie nieczynny.

KWAS WINNY PRAWOSKRĘTNY

Kwas winny prawoskrętny znajduje się w wielu owocach. Sok winogron zawiera nieco wolnego kwasu i dużą ilość kwaśnego winjanu potasowego. Sól ta jest trudno rozpuszczalna w wodzie, a prawie wcale nierozpuszczalna w rozcieńczonym alkoholu, przeto osadza się wraz z pianą z rozczyну soku w miarę jego fermentacji i tworzy na dnie beczki t.zw. "kamień winny" /"tartarus"/, z którego otrzymują kwas winny. Rozpuszczają go w HCl , dodają mleka wapiennego i ogrzewają. Kwaśny winian potasu przechodzi w mieszaninę obojętnego winianu potasowego /rozpuszcz. w wodzie/ i winianu wapniowego /nierozpuszcz./ . Po przemyciu rozkładają winian obliczoną ilością kwasu siarkowego, osadza się gips, a kwas winny pozostaje w roztworze.

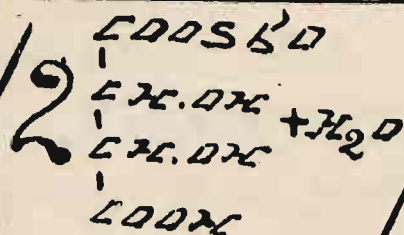
WINIAN SODOWO - POTASOWY /sól Seignett'a de la Rochelle/.



ma zastosowanie w lecznictwie, nadto wchodzi w skład odczynnika Fehlinga / sól Seignett'a + siarczan miedziowy + ług sodowy + woda/, używanego do

wykazywania pewnych rodzajów cukru.

WINIAN ANTYMONYLO - POTASOWY /emetyk/



bywa używany jako środek wymiotny.

Kwas winny daje także różne estry, nie mające większego znaczenia.

Przez redukcję przechodzi w kwas jabłkowy, silnie redukowany daje kwas bursztynowy.

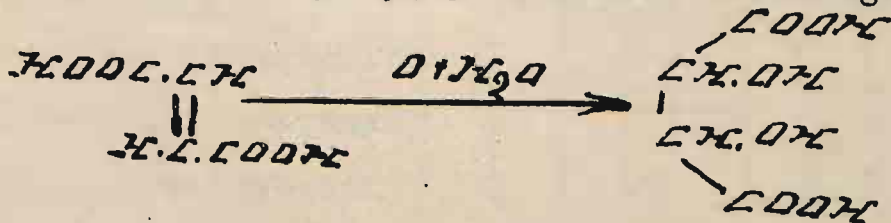
Ogrzewany daje rozmaite bezwodniki, między innemi tworzy się kwas pyrowinny - masa przytem brunatnieje i wydziela się zapach karmelu.

KWAS WINNY LEWOSKRĘTNY otrzymuje się przez rozkład kwasu gronowego.

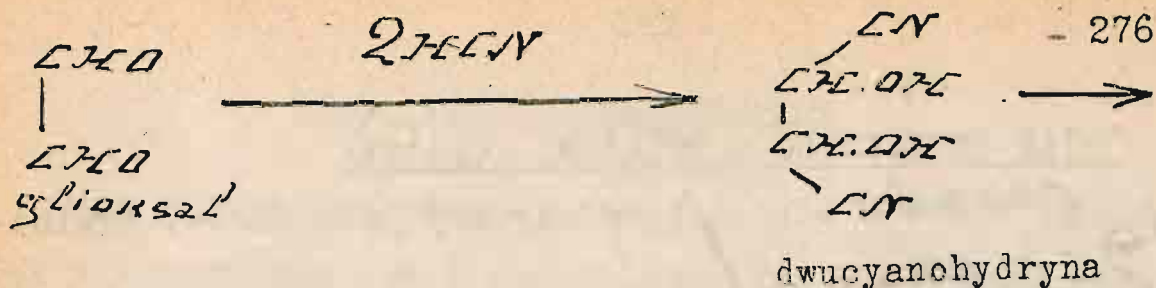
KWAS WINNY RACEMICZNY /gronowy/

Otrzymuje się z kwasu winnego prawoskrętnego przez ogrzewanie z ługiem w rurach zatopionych do 175°.

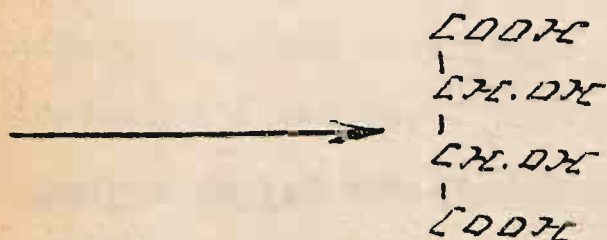
Syntetycznie otrzymują go z kwasu fumarowego:



lub z gliksalu przez działanie cyanowodoru i zmydlenie otrzymanej dwucyanohydratu.



276

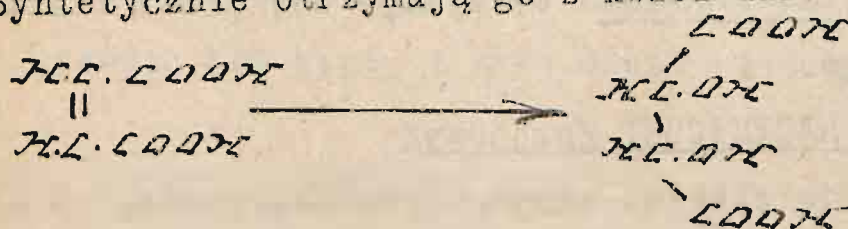


Jego sól potasowa i wapniowa są łatwo rozpuszczalne w wodzie.

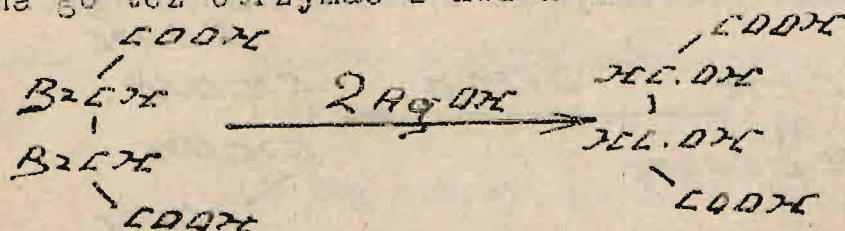
KWAS ANTIWINNY /mezowinny/

Otrzymują go ogrzewając kwas winny prawoskrętny z ługiem do 185°.

Syntetycznie otrzymują go z kwasu maleinowego:



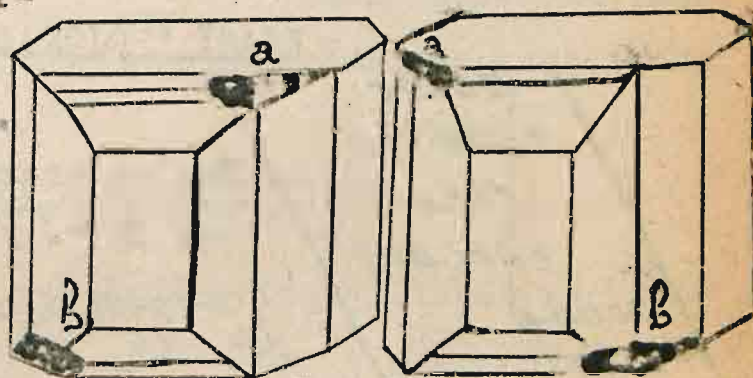
Możne go też otrzymać z kwasu dwubromobursztynowego:



ROZDZIELANIE ZWIĄZKÓW RACEMICZNYCH NA OPTYCZNIE CZYNNE IZOMERY.

Pasteur wskazał trzy metody.

Pierwsza metoda polega na tem, że z rozczyńów soli racemicznych podczas powolnej krystalizacji wypadają dwa rodzaje kryształów; jedne odpowiadają odmianie lewej, drugie prawej. Można je oddzielić odbierając jedne od drugich. Van t'Hoff zauważył, że kryształy prawego i lewego izomeru winianu sodowo-amonowego wypadają oddzielnie tylko poniżej 28° , w wyższej temperaturze krystalizuje się odmiana racemiczna. Jak wi-



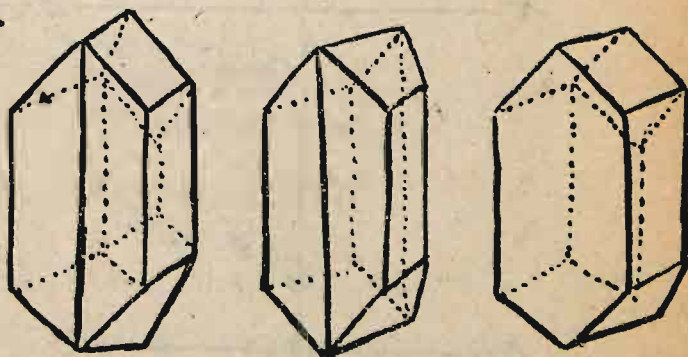
Rys. 7

dzimy z rysunku 7-go, kryształy winianów prawo i lewoskrętnego różnią się rozmieszczeniem płaszczyzn a i b. Kryształy te mają

się do siebie, jak przedmiot ich do swego odbicia w zwierciadle.

Kryształy soli sodowo-amonowych kwasu winnego lewo-i prawoskręt.

Druga metoda polega na krystalizacji soli kwasów optycznie czynnych z optycznie czynnymi zasadami. Zazwyczaj krystalizuje się jedna odmiana, druga pozostaje



Rys. 8.

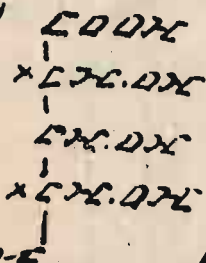
Kryształy kwasu winnego lewoskrętnego, nieczynnego i prawoskrętnego

w roztworze.

Trzecią metodę /t.zw. "biochemiczną"/ omówiliśmy już na stronie 261 62. /kwas mleczny/.

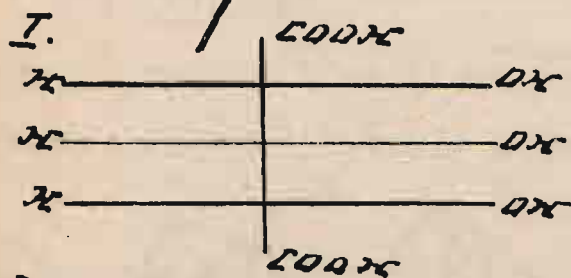
Do metod tych dodano w ostatnich czasach jeszcze dwie metody; jedna z nich polega na estryfikacji kwasów racemicznych za pomocą alkoholów optycznie czynnych; druga na krystalizacji odmiany racemicznej w rozpuszczalniku optycznie czynnym

KWASY TRÓJKSYGLUTAROWE.

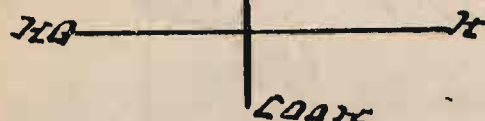


Według wzoru Van t'Hoffa ilość izomerów $2^2 = 4 + 1/2 + 1/2$.

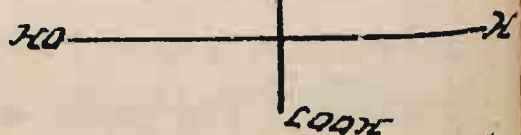
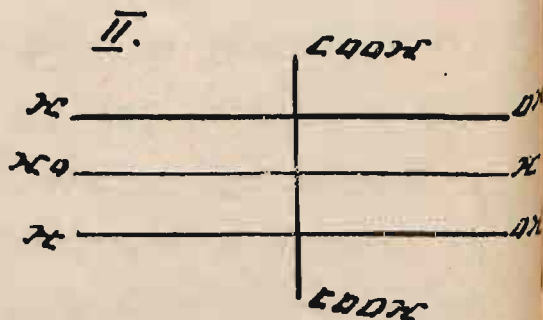
Wszystkie te odmiany są znane.



po obrocie
górnego węgla
o 180°

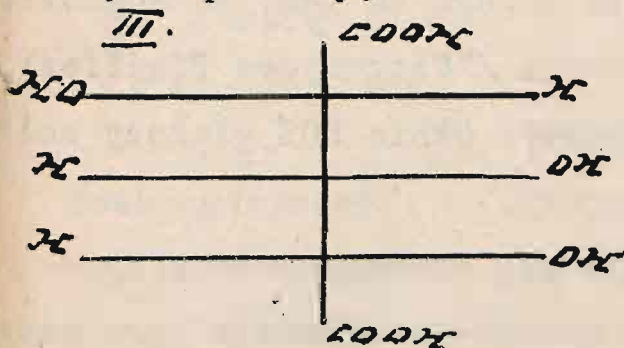


odmiana optycznie nie-

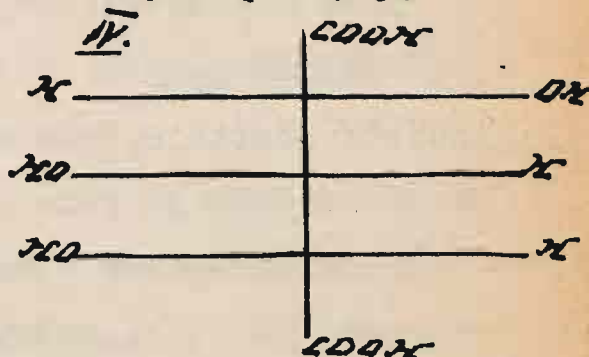


odmiana optycznie nie-

czynna przez wewnętrz-
ną kompensację



czynna przez wewnętrz-
ną kompensację

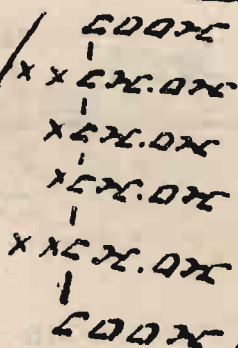


odmiana prawoskrętna

odmiana lewoskrętna

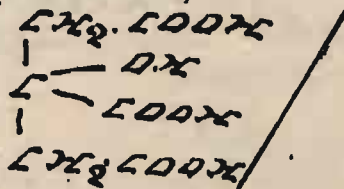
Mieszanka III i IV odmiany daje odmianę racemiczną.

KWASY CZTEROOKSYADYPINOWE.



Według teorii ilość izomerów
 $2^4 = 16$; w rzeczywisto-
 ści istnieje tylko 10 izome-
 rów, gdyż węgle H i H
 starowią dwie pary atomów
 równocennych.

KWAS CYTRYNOWY

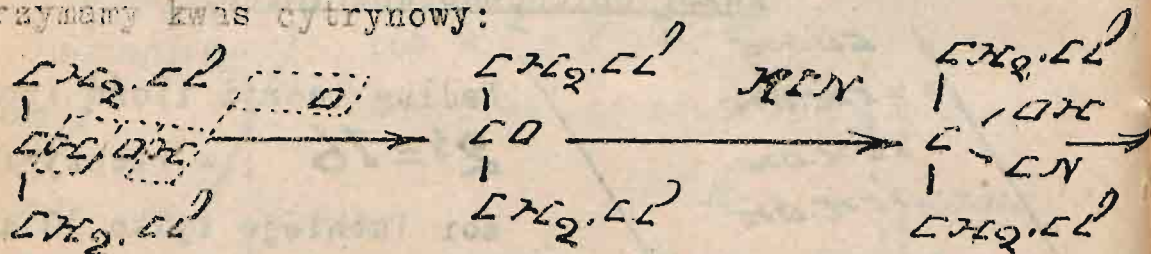


W stanie wolnym znajduje się w mleku, agrestie, poma-
 rańczach, cytrynach /6% - 7%/ w porzeczkach i t.d.

Otrzymuje się z soku niedojrzałych cytryn.

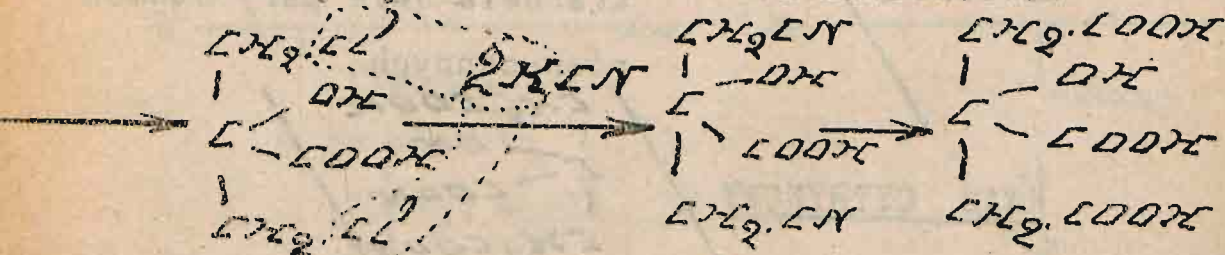
Inna metoda otrzymywania polega na tem, że z glukozy pod wpływem grzybka pleśniowego /"Citromyces Pfeifferianus"/ powstaje kwas cytrynowy. Około 50% glukozy zostaje zamienione na kwas cytrynowy.

Kwas cytrynowy otrzymuje się syntetycznie z symetrycznej dwuchlorohydryny. Metoda ta wyjaśnia jego budowę. Utleniając dwuchlorohydrynę na dwuchloroaceton i działając nań cjanowodorem otrzymujemy odpowiedni nitry, z którego przez zmydlenie otrzymamy oksykwas, ten pod wpływem KCN przechodzi w dwucjanek, zmydlając który otrzymamy kwas cytrynowy:



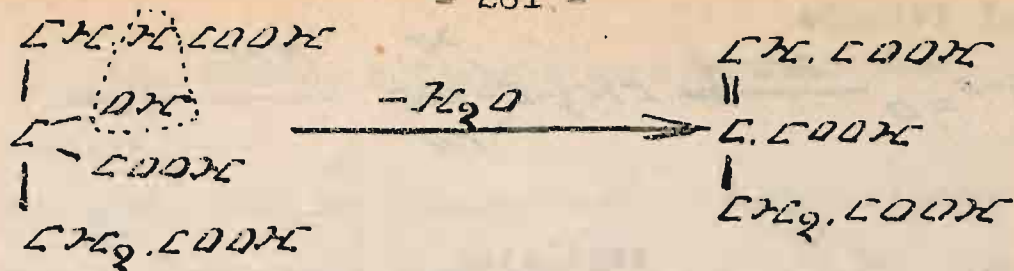
dwuchlorohydryna

dwuchloroaceton



kw. cytrynowy

Kwas cytrynowy ogrzewany daje kwas akonitowy:



kwasy cytrynowy

kwasy akonitowe:

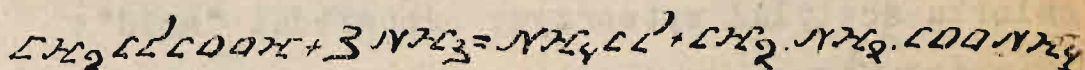
Kwasy cytrynowe znajdują zastosowanie przy fabrykacji napojów orzeźwiających i lekarstw.

XXXI. AMINOKWASY.

Zawierają w cząsteczce grupę aminową obok grupy karboksylowej. Mają duże znaczenie fizjologiczne, ponieważ powstają przy rozkładzie ciał białkowych.

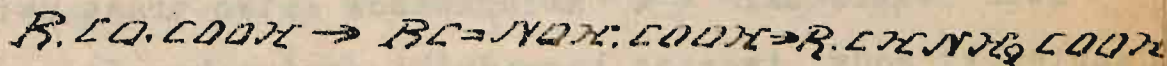
Metody otrzymywania.

1. Działaniem amoniaku na chlorowcekwasy:



sól amonowa kwasu aminooct

2. Z ketokwasów, przeprowadzając je w odpowiednie oksymy i redukując te ostatnie za pomocą ortęci sodowej:



ketokwas

aminokwas

oksym ketokwasu

3. Przez działanie amoniaku na cyanohydryny alde-