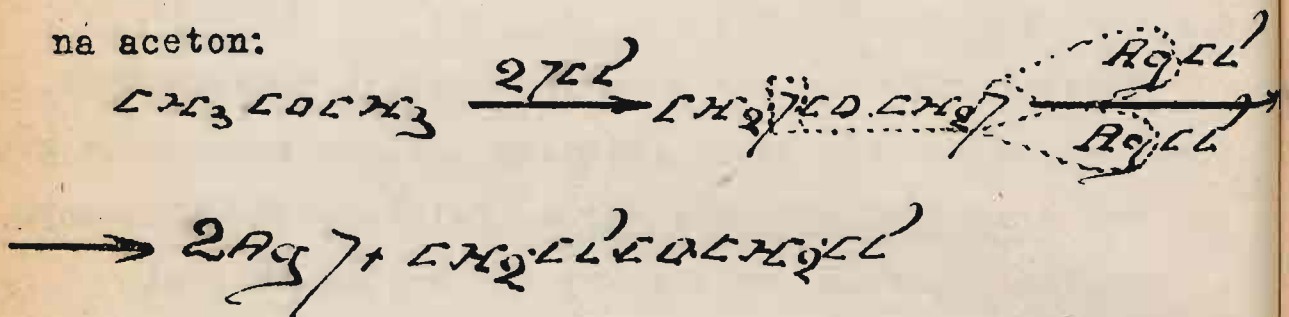


puszczano bowiem, że w chloralu pod wpływem krwi, która ma odczyn alkaliczny powstaje w organizmie chloroform. Okazało się jednak, że pod wpływem krwi, wytwarza się nie chloroform a kwas urochloralowy o budowie dosyć złożonej.

XXXV. POCHODNE CHLOROWCOWE KETON

DWUCHLOROACETON otrzymujemy działaniem chlorku jodu na aceton:

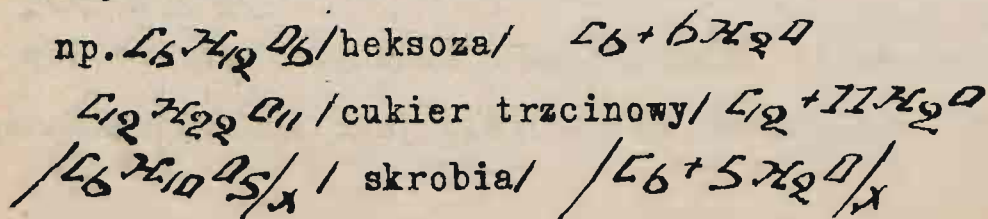


XXXVI. ALDEHYDOALKOHOLE i KETONOALKOHOLE.

/ cukry - wodany węgl /

Grupa ta obok ciał białkowych jest jedną z najważniejszych w chemii organicznej.

W związkach tych stosunek wodoru do tlenu jest taki sam, jak w wodzie - stąd nazwa: wodany węgl, inaczej węglowodany:



Poznano jednak związki, w których stosunek ten nie jest zachowany np. $C_6H_{12}O_5$. Węzłem, łączącym te wszystkie związki jest obecność pewnych grup, mianowicie grupę $C \begin{smallmatrix} H \\ | \\ H \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} OH \\ | \\ H \end{smallmatrix}$ zawierają wszystkie aldehydoalkohole /aldozy/;

grupę $C \begin{smallmatrix} H \\ | \\ C=O \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} OH \\ | \\ H \end{smallmatrix}$ zawierają wszystkie ketonoalkohole /ketozyl/

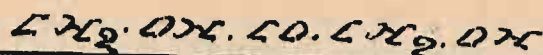
Cukry dzielą się na dwie główne grupy.

Pierwsza obejmuje te rodzaje cukrów, które pod wpływem środków uwodniających rozpadają się na związki prostsze, posiadające jednak wszystkie cechy cukrów: druga obejmuje te wszystkie cukry, które w tych warunkach nie rozkładają się na prostsze cukry. Pierwsza grupa nosi nazwę "polioz" druga - "monoz"

M O N O Z Y

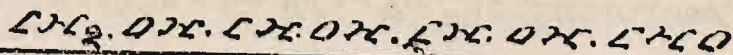
Nazwy wszystkich monoz są zaopatrzone końcówką " oza " i według ilości atomów węgla w cząsteczce dzielą się na następujące grupy:

biozy	$C \begin{smallmatrix} H \\ \\ H \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} OH \\ \\ H \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} OH \\ \\ H \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} OH \\ \\ H \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} OH \\ \\ H \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} OH \\ \\ H \end{smallmatrix}$	aldehyd glikol
triozy	$C \begin{smallmatrix} H \\ \\ H \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} OH \\ \\ H \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} OH \\ \\ H \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} OH \\ \\ H \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} OH \\ \\ H \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} OH \\ \\ H \end{smallmatrix}$	aldehyd glicerowy /aldoza/



dwuksyaceton /ketoza/

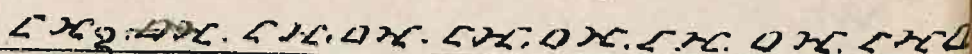
tetrozy



erytroza

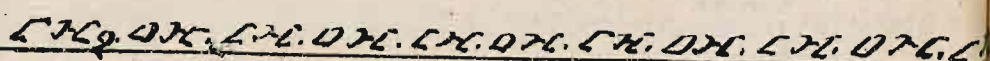
/otrzymuje się przez utlenienie erytrytu - alk.czterow

Pentozy



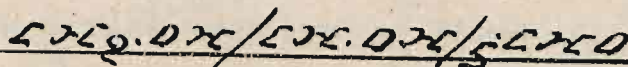
arabinoza, ksyloza, riboza

Heksozy

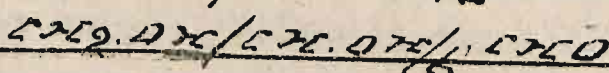


glukoza; guloza, mannoza, galaktoza, taloza.

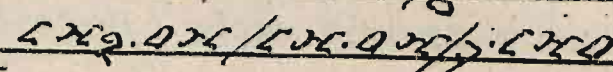
Heptozy



Oktozy



Monozy



Najważniejszymi z tych cukrów są pentozy i heksozy

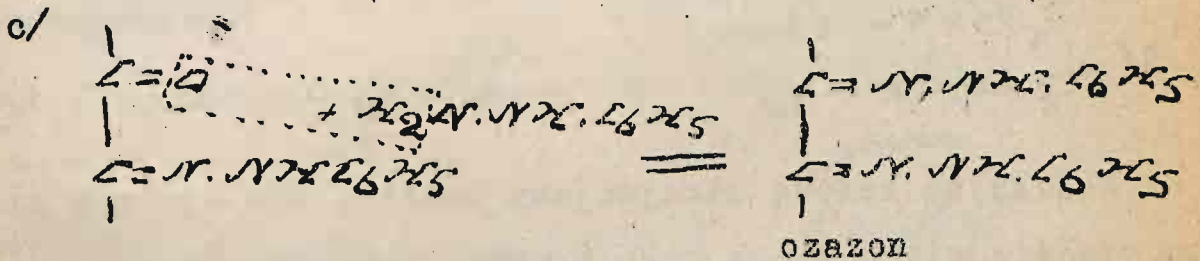
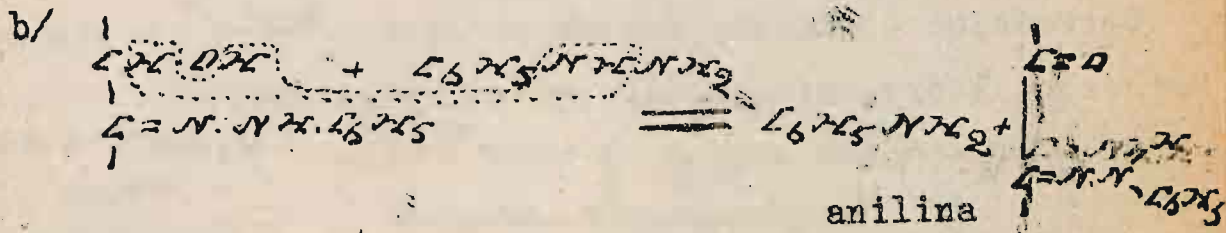
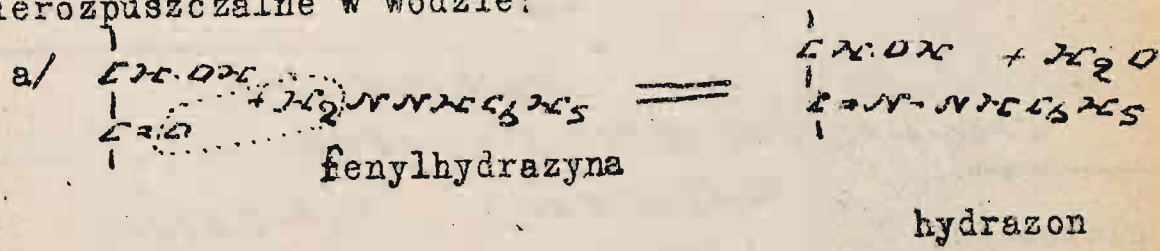
Wszystkie monozy dają następujące charakterystyczne reakcje:

1. Ogrzewane z amoniakalnym roztworem srebra tworzą lustro srebrne.

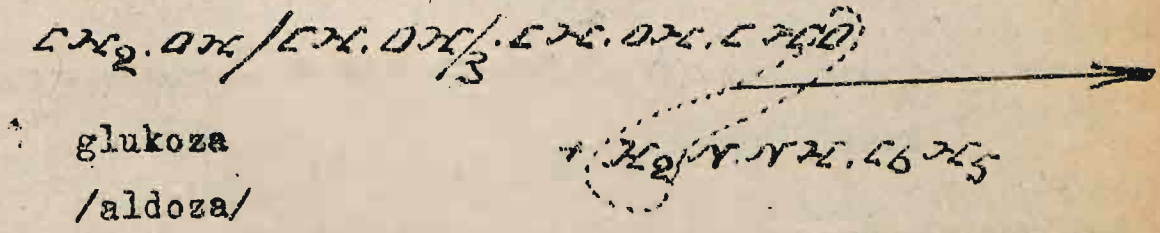
2. Ogrzewane z alkaliami barwią się na kolor żółty, następnie na brązowy, po ostygnięciu wydzielają się kłaczkowate osady.

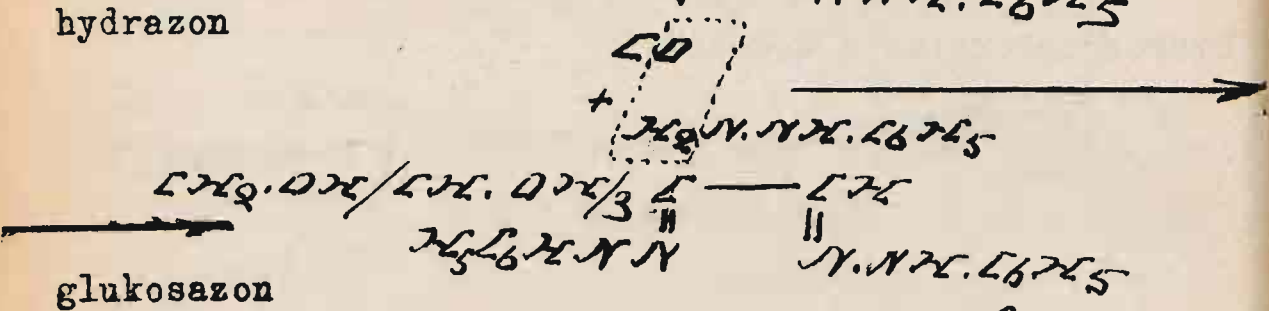
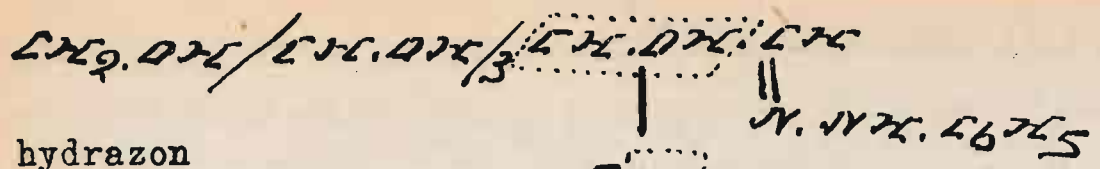
3. Monozy redukują płyn Fehlinga. Jest to bardzo często używany odczynnik do wykrywania własności redukujących danego związku, ponieważ związki redukujące z ciemnoniebieskiego roztworu strącają żółto-czerwony osad tlenku miedziawego /badają wodorotlenku/.

4. z nadmiarem fenylhydrazyny w roztworze rozc. kwasu octowego tworzą t.zw. osazon, ciała żółte krystaliczne, nierozpuszczalne w wodzie:

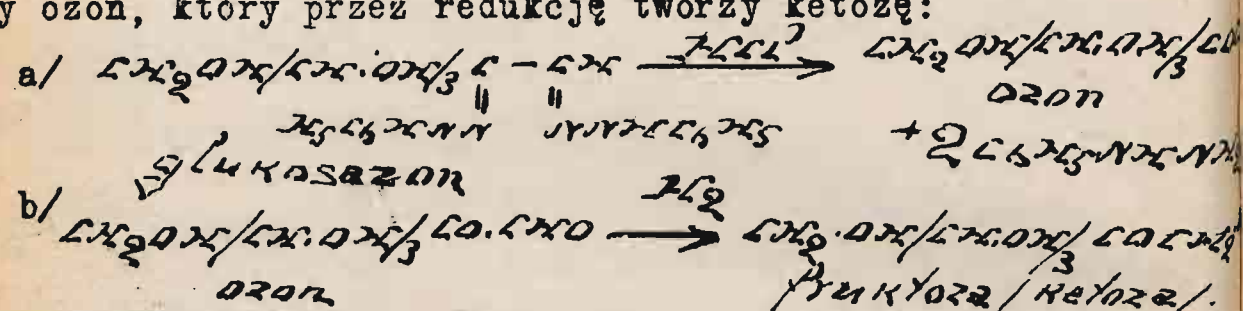


Osazoni pozwalają przejść od aldoz do ketoz i odwrotnie. Każda aldoza z jedną cząsteczką fenylhydrazyny daje hydrazon, działając nań drugą cząsteczką fenylhydrazyny otrzymamy związek, posiadający grupę $-\text{C}=\text{O}-$, który z trzecią cząsteczką fenylhydrazyny wytwarza osazon:



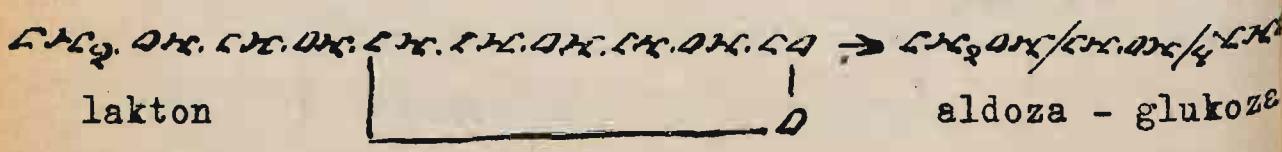
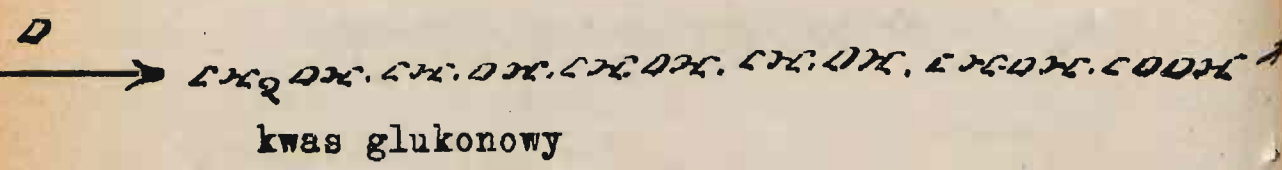
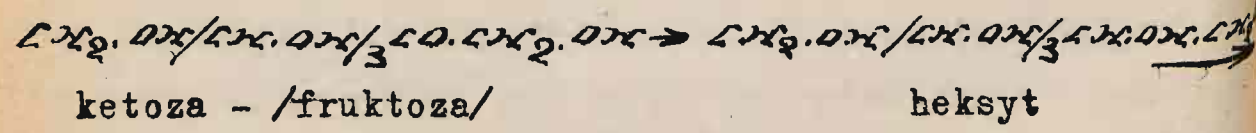


Ogrzewając otrzymamy osazon ze stęż. HCl^2 otrzymujemy ozon, który przez redukcję tworzy ketozę:



Redukując ketozę otrzymujemy hekсыт, ten utlenia się do odpowiedniego kwasu heksonowego. Kwas ten tworzy łatwo laktony /gdyż jego grupa alkoholowa znajduje się w pozycji 5 /

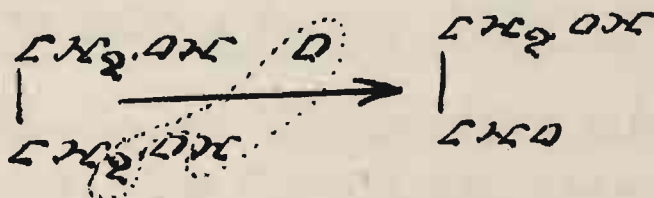
Laktony dają się redukować do odpowiednich aldoz:



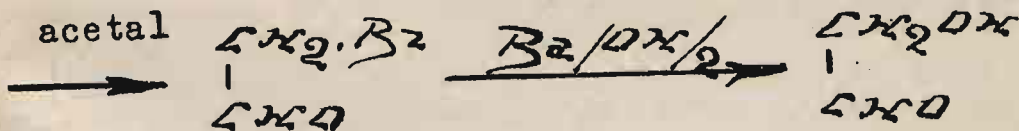
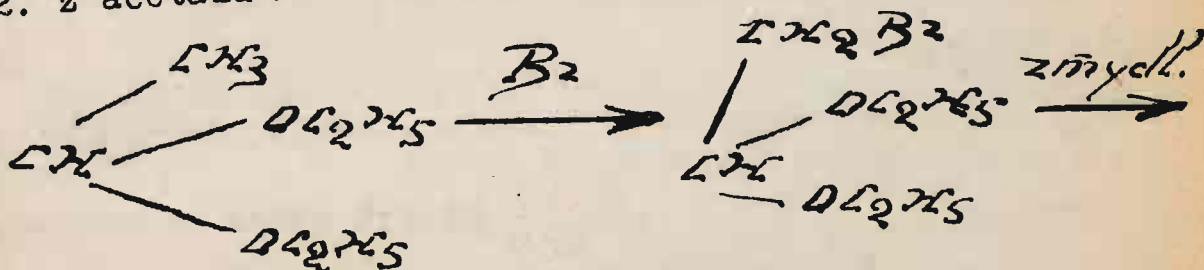
BIOZY

ALDEHYD GLYKOLOWY / $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHO}$ / otrzymujemy:

1. z glikolu:



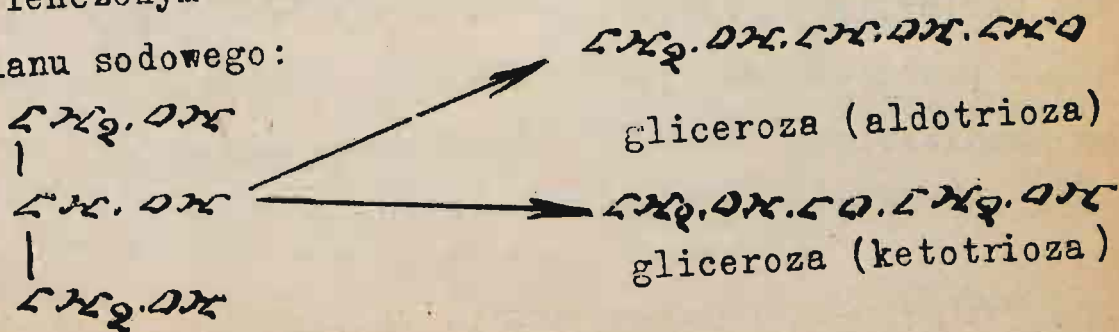
2. z acetalu:



aldehyd glikolowy

TRIOZY.

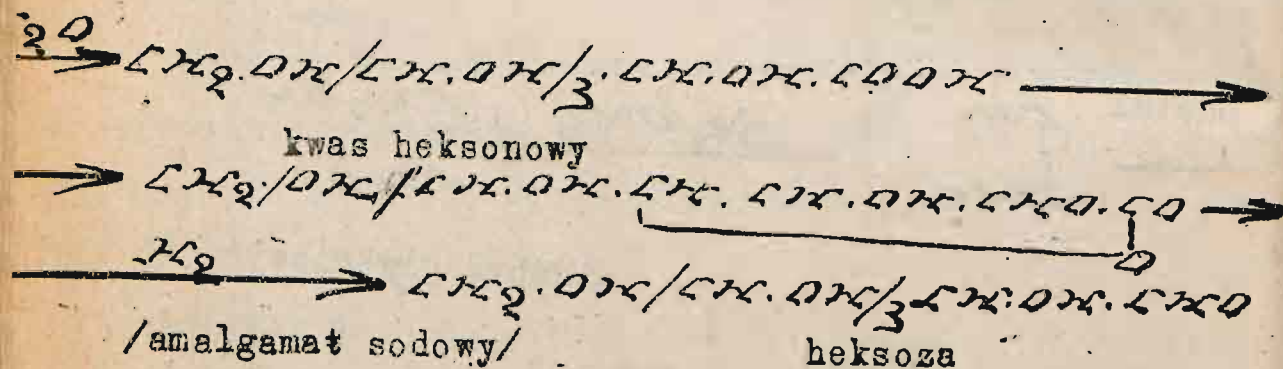
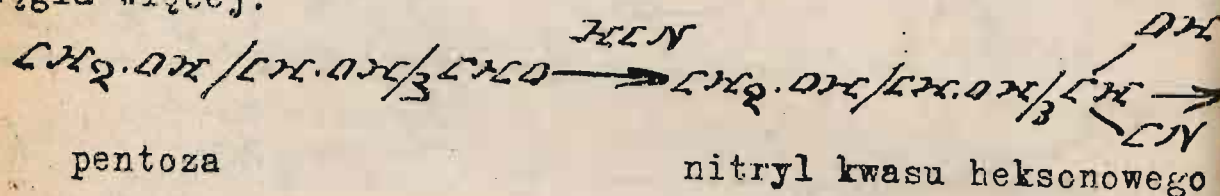
Otrzymujemy z gliceryny przez łagodne utlenienie rozcieńczonym kwasem azotowym lub bromem w roztworze węglanu sodowego:



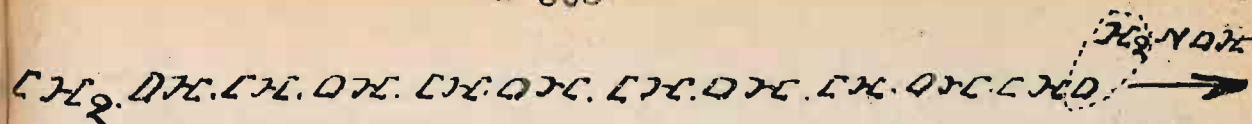
Gliceroza jest ważna jako produkt wyjściowy w syntezach wielu cukrów.

METODY OGÓLNE SYNTEZY i ODBUDOWY CUKRÓW.

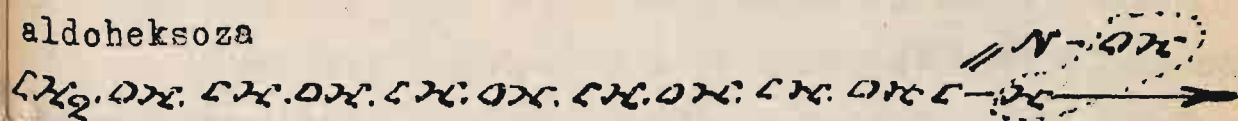
1. Reakcja cjanhydrinowa daje możliwość otrzymania z aldozy związku, posiadającego w cząsteczce o jeden atom węgla więcej:



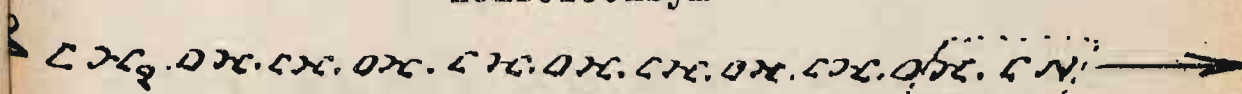
2. Metoda Wohla pozwala otrzymywać aldozy uboższe w węgiel od produktu wyjściowego. Z hydroksylaminą aldozy dają oksimy, te ogrzewane z bezwodnikiem octowym tracą wodę i przechodzą w cjanohydryny, z których / pod wpływem amoniakalnego tlenku srebra / można odszczepić HCN ; w ten sposób otrzymać aldozę uboższą w węgiel: n.p.



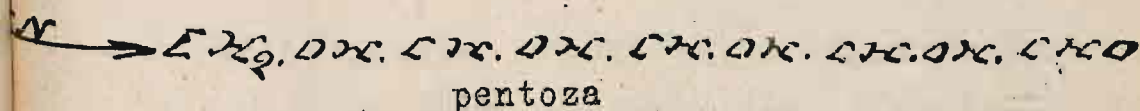
aldohekszoza



heksozooksym

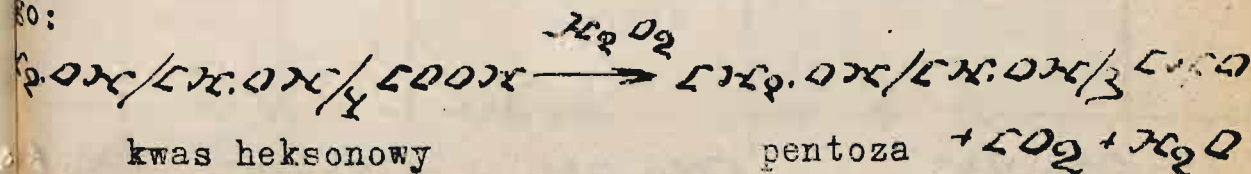


cyanohydryna pentozy



pentoza

3. Metoda Ruffa polega na utlenianiu odpowiednich kwasów za pomocą sody utlenionej w obecności octanu żelazowego:



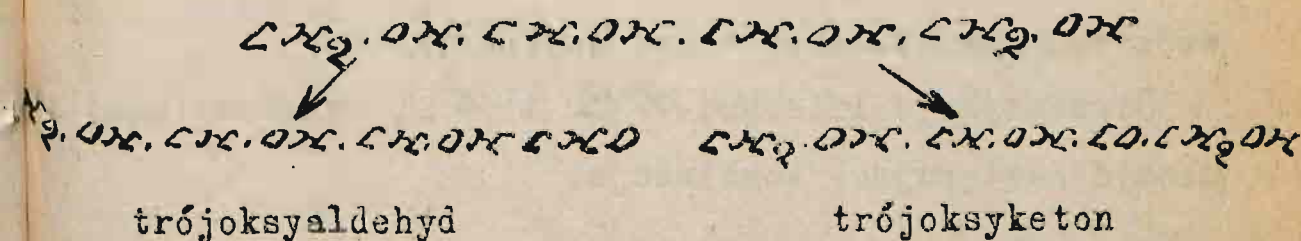
kwas heksonowy

pentoza

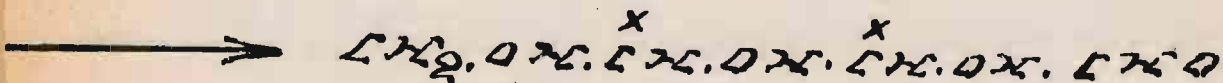
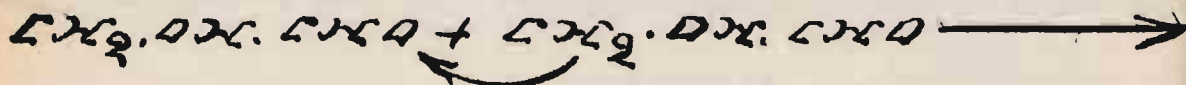
4. Metoda elektrolityczna Neuberga polega na wytwarzaniu soli miedziowych odpowiednich kwasów i poddawaniu ich elektrolizie między elektrodami platynowymi.

T E T R O Z Y

ERYTROZA otrzymuje się z erytrytu:

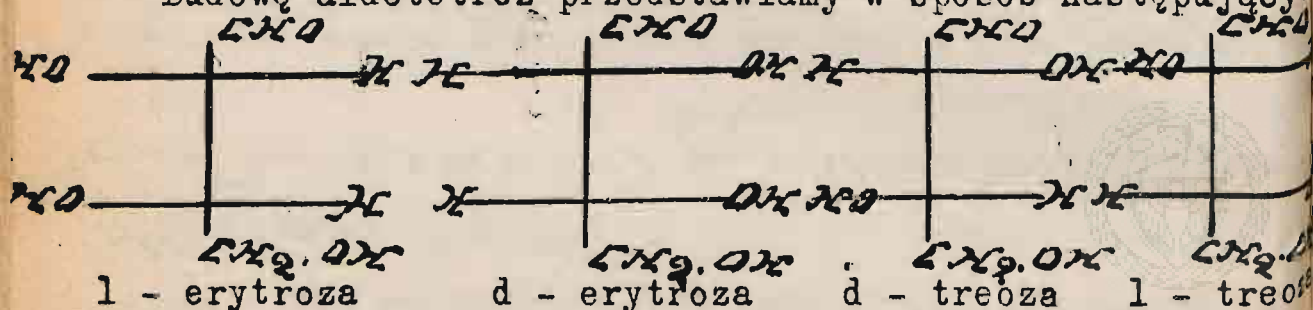


Mozna ją też otrzymać z aldehydu glikolowego, ten w obecności NaOH kondensuje się tworząc erytrozę:



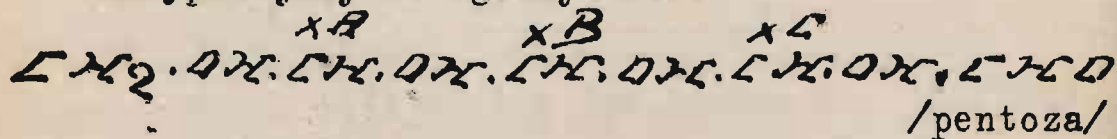
ponieważ zawiera węgle asymetryczne istnieje jako d - erytroza, l - erytroza i jako odmiana racemiczna.

Budowę aldotetroz przedstawiamy w sposób następujący:



P E N T O Z Y.

Przypisujemy im ogólny wzór:



wzór ten zawiera trzy węgle asymetryczne.

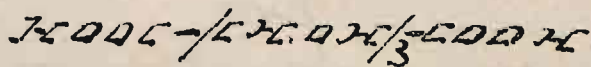
Oznaczając je literami *A*, *B* i *C*, będziemy mogli ułożyć następujące kombinacje:

<u>I.</u>	<u>II.</u>	<u>III.</u>	<u>IV.</u>
+A	+A	+A	+A
+B	+B	-B	-B
+C	-C	+C	-C
<u>I.</u>	<u>VI.</u>	<u>VII.</u>	<u>VIII.</u>
-A	-A	-A	-A
+B	+B	-B	-B
+C	-C	+C	-C
/ - lewo - + prawoskrętność /.			

Mozna więc wprowadzić osiem izomerów. Oczywiście: i VIII; III i VI ; II i VII ; IV i V są antyodami, możemy więc wyprowadzić 4 izomery racemiczne. wzoru Van't Hoffa ilość izomerów $2^3 = 8$. Obecnie znają już siedem izomerów.

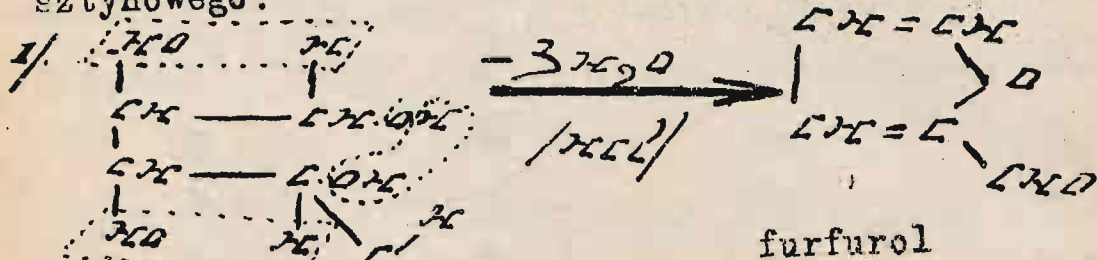
Ogólne własności. Pentozy zredukowane dają odpowiednie alkohole pięciowartościowe t.zw. "pentity":

Łagodnie utleniane dają bądź kwas arabionowy, bądź kwas ksylonowy, oba o wzorze: $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5 / \text{C}_5\text{H}_8\text{O}_5 / \text{COOH}$. Szybko utleniane przechodzą w kwas trójkwasoglutarynowy:

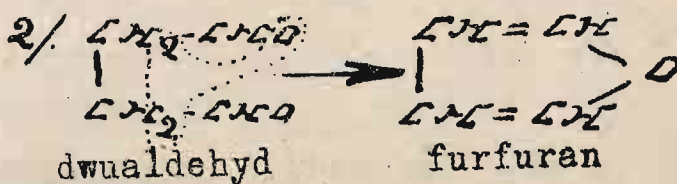


Cechą charakterystyczną, odróżniającą pentozy od innych cukrów jest to, że przy hydrolizie pentoz, tworzy się lotny związek furfurol: który z aniliną w obecności kwasu solnego tworzy czerwone zabarwienie. - Furfurol jest pochodnym

związkiem furfuranu otrzymywanego z dwualdehydu bursztynowego:

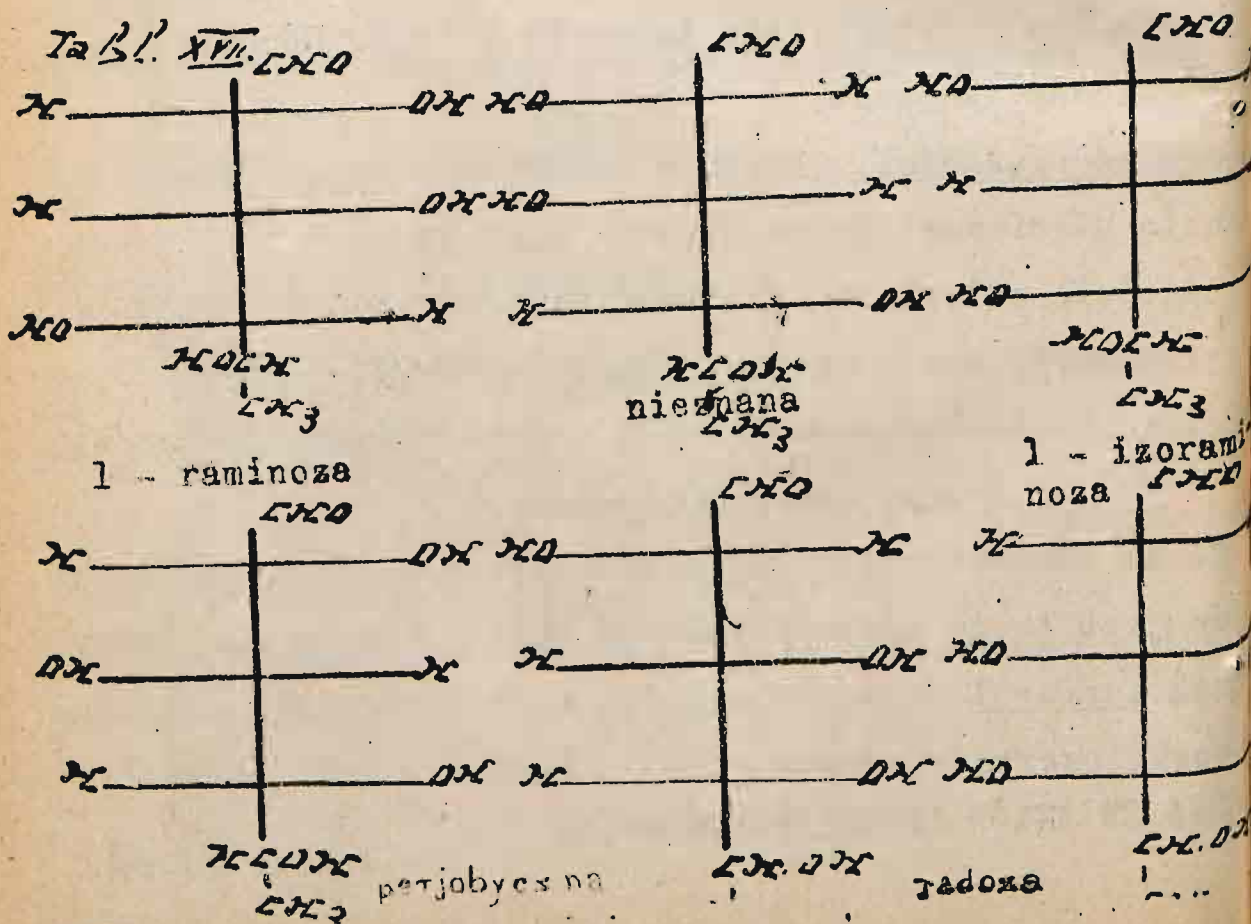


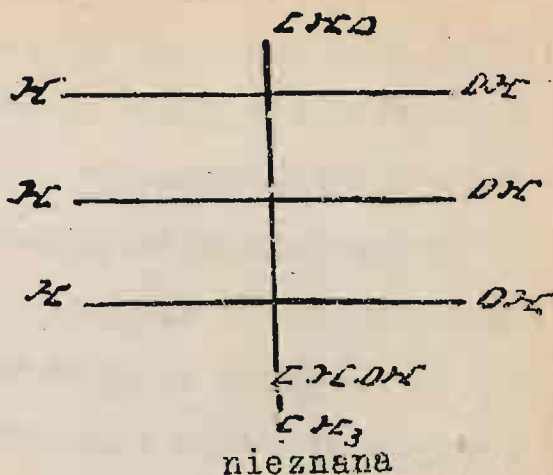
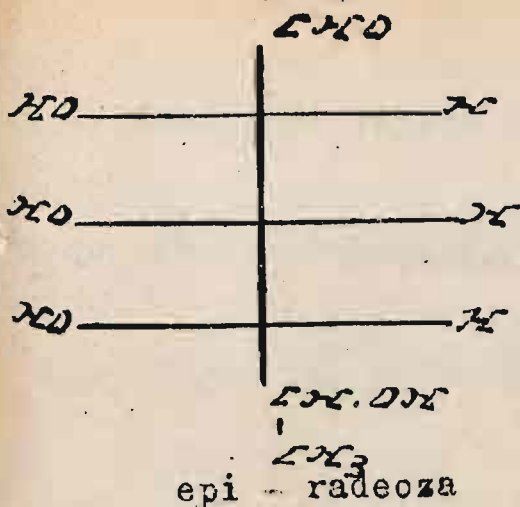
pentozą



bursztynowy

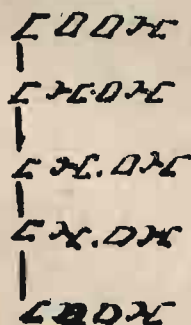
METYLOPENTOZY zawierają jedną grupę metylową:





1. - ARABINOZA / $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$ / otrzymuje się przez hydrolizę gumy arabskiej lub żywicy drzew czereśniowych za pomocą 2%-wego kwasu siarkowego.

1 - Arabinoza redukuje się do 1 - arabitu, utleniana daje kwas trójoksyglutarowy:



1 - Arabinoza jest prawo skrętna.

d - ARABINOZE otrzymano z d - glukozy:

d - glukoza $\begin{cases} \rightarrow \text{jej oksym} \rightarrow \text{cyanhydrina arabinowy} \\ \rightarrow \text{kw. d-glukonowy} \rightarrow \text{d-arabinoza} \end{cases}$

d - arabinoza jest lewoskrętna.

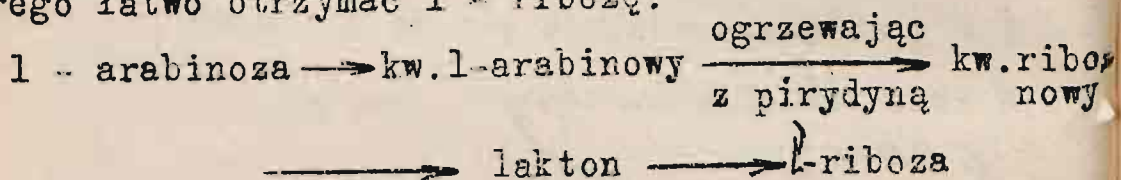
Obie czynne odmiany zmieszane ze sobą dają /d.l/-arabinozę

otrzymuje się przez hydrolizę drzewa lub słomy.
Jest prawoskrętna.

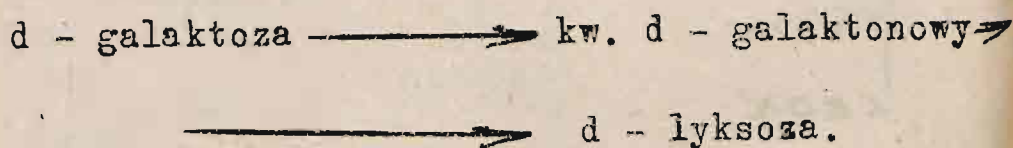
Redukowana daje ksylit - pięciowartościowy, optycznie czynny alkohol.

l - Ksyloza utlenia się do kwasu trójoksyglutarowego optycznie nieczynnego.

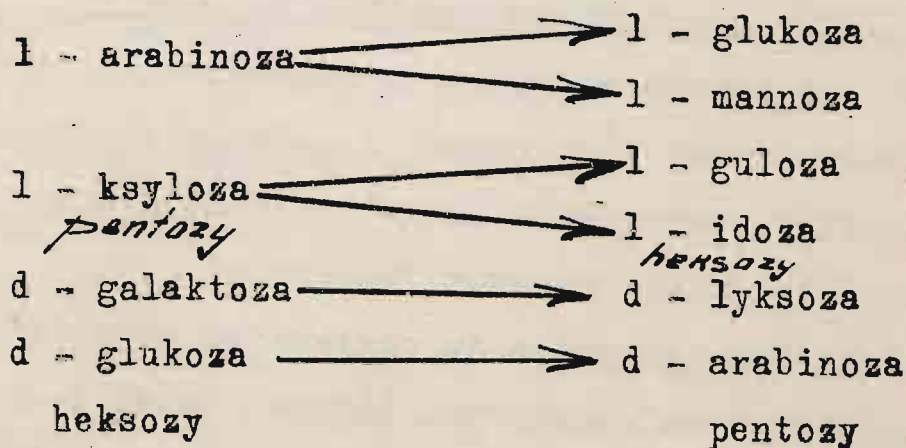
l - RIBOZA / $C_5H_{10}O_5$ / otrzymuje się z l - arabinozy przez utlenienie do kwasu l - arabinowego, ten ogrzewany z pirydyną, /przez co następuje izomeryzacja/ przechodzi w kwas ribonowy, dający lakton, z którego łatwo otrzymać l - ribozę:



d - LYKSOZA / $C_5H_{10}O_5$ / otrzymuje się d - galaktozy:



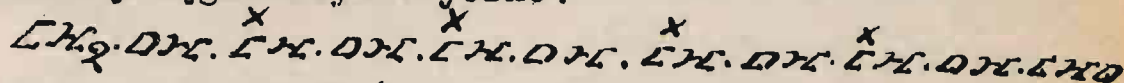
Między pentozaami i heksozami zachodzą następujące stosunki genetyczne:



HEKSOZY.

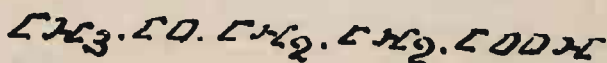
Były zbadane przez Kilianiego w 1885 - 87 r. i E. Fischera /1887 - 81 r./

Aldeheksozom przypisujemy nast. wzór ogólny, zawierający cztery węgle asymetryczne:

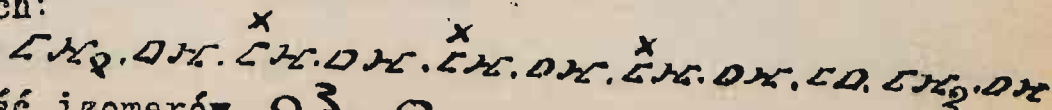


Ilość izomerów $2^4 = 16$, dotychczas znamy 14; z tych 4 występuje w przyrodzie, reszta była otrzymana syntetycznie.

Wszystkie heksozy ogrzewane ze stężonym kwasem solnym dają t.zw. "substancje huminowe" inaczej "humusowe". Jako główny produkt odbudowy dają kwas lewulinowy:



Ketoheksozom przypisujemy wzór o 3-ch węglach asymetrycznych:



ilość izomerów $2^3 = 8$

ALDOHEKSOZY

d - GLUKOZA /cukier gronowy/ $C_6H_{12}O_6$ /.

Należy do cukrów najbardziej rozpowszechnionych w przyrodzie. Można ją otrzymać z cukru trzcinowego drogą hydrolizy - otrzymuje się mieszaninę glukozy i fruktozy. Proces ten nazywamy "inwersją".

Technicznie otrzymują ją ogrzewając skrobię z rozcieńczonym kwasem siarkowym. Glukoza łatwo fermentuje, przytem jako główne produkty powstają: alkohol i bezwodnik węglowy.

Redukowana daje alkohol sześciowartościowy - sorbit.
Utleniona daje kwas jednozasadowy - glukonowy, utleniając dalej otrzymujemy kwas cukrowy, jeden z czterech oksyadypinowych kwasów.

Daje osazon identyczny z otrzymywanym z ⁿmannozy.

Możemy otrzymać glukozę z mannozy w nast.sposób:

d - mannoza $\xrightarrow{\text{utl}}$ d - mannony kwas $\xrightarrow{\quad}$

$\xrightarrow[\text{z pirydyną}]{\text{gotowany}}$ d - glukonowy kw. $\xrightarrow{\quad}$ lakton $\xrightarrow{\quad}$

$\xrightarrow{\quad}$ d - glukoza

l odwrotnie:

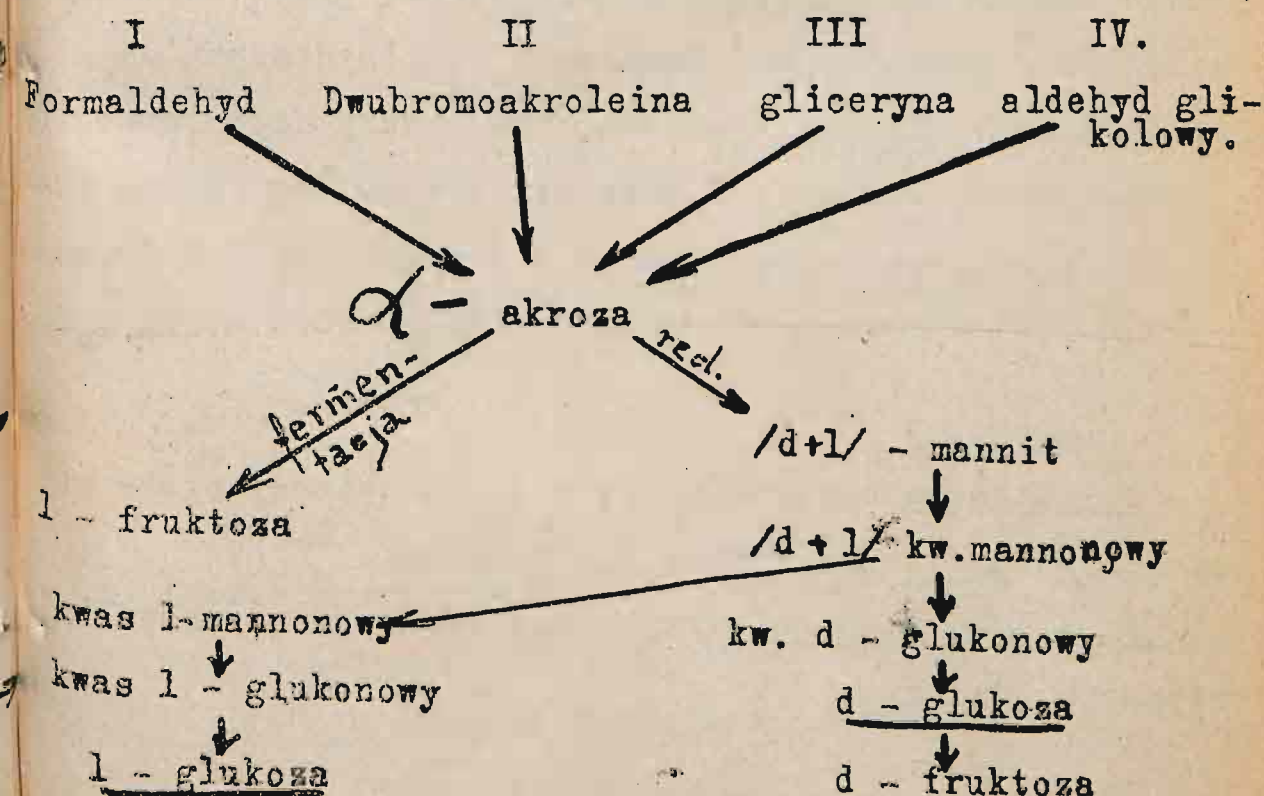
d - glukoza $\xrightarrow{\quad}$ d - glukonowy kwas $\xrightarrow{\quad}$

$\xrightarrow{\quad}$ d - mannony kw. $\xrightarrow{\quad}$ d - mannoza

Glukoza występująca w przyrodzie jest prawoskrętna. Syntetycznie otrzymano glukozę lewoskrętną i optycznie nieczynną. Prawą oznaczamy przez d /dexter/, lewą przez l /laevus/, optycznie nieczynną przez /d + l/.

Przyjęto, żeby wszystkie monozy otrzymane z l lub d lub /d + l/ heksozy oznaczać literami d, l lub /d + l/ bez względu na to czy skręcalność ich odpowiada tym literom. Np. lewoskrętną fruktozę, otrzymaną z d-glukozy, oznaczamy jako d-fruktozę ze względu na jej stosunek do d-glukozy.

d-glukoza znajduje liczne zastosowania techniczne. Z wodą tworzy t.zw. "biały syrop" używany do fabr. likierów. Bywa też używana jako surogat cukru trzcinowego. Syntetycznie otrzymują d-glukozę w następujący sposób:



d - glukoza wytwarza z α i β charakterystyczne połączenie zwane "glukozenami".

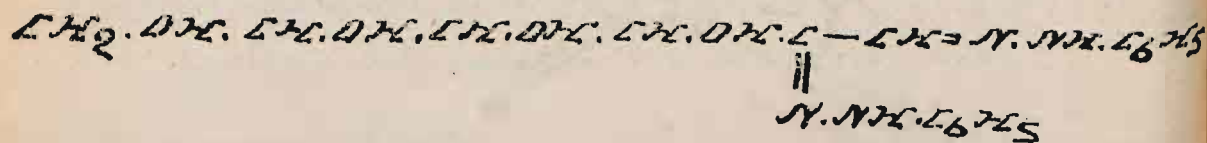
l - GLUKOZA syntetycznie otrzymuje się z l - arabinozy:

l - arabinoza $\xrightarrow{\text{HCN}}$ jej cjanohydryna \longrightarrow

\longrightarrow $\begin{cases} \text{kw. l - glukonowy} \longrightarrow \text{l - glukoza} \\ \text{kw l mannonowy} \longrightarrow \text{l - mannoza} \end{cases}$

MANNOZY redukują się do odpowiedniego alkoholu - mannitu. Utleniają się do kwasów mannonowych, przy dalszym utlenianiu dają kwasy dwuzasadowe - mannocukrowe.

d - Mannoza występuje w przyrodzie w łupinach orzechów "phytelephas maricarpa". Otrzymuje się przez ostrożne utlenienie mannitu. d - Mannoza z fenylhydrazyną daje trudno-rozpuszczalny hydrazon /inne cukry dają łatwo rozpuszczalne hydrazony/. Z mannozy otrzymujemy ozazon identyczny z ozazonem otrzymywanym z d - glukozy i d-fruktozy

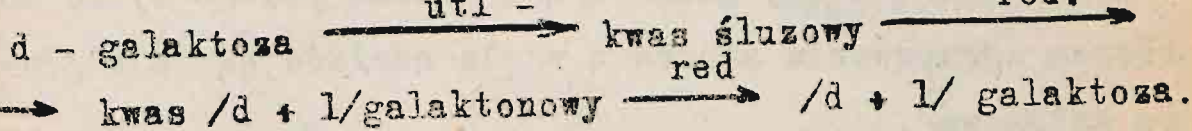


l - Mannoza otrzymuje się z l - arabinozy przez reakcję cjanhydryzową /patrz l - glukoza/.

/d + l/ - Mannoze otrzymujemy przez zmieszanie obu czynnych odmian.

d - GALAKTOZA wchodzi w skład cukru mlecznego, skąd ją też otrzymują przez hydrolizę. Redukowana daje dulcyt, utleniana daje kwas d - galaktonowy i śluzowy.

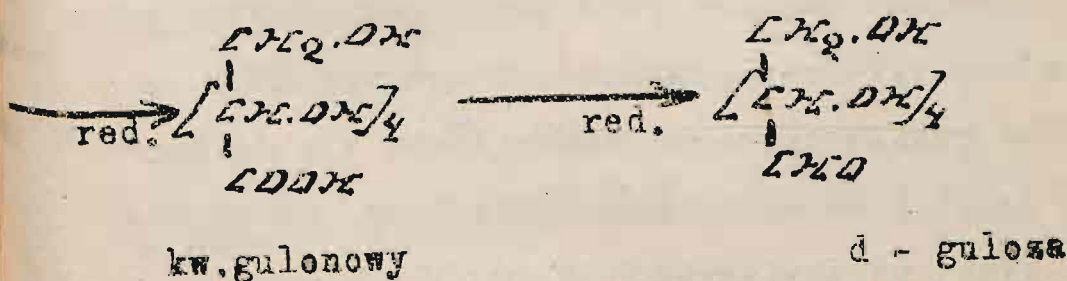
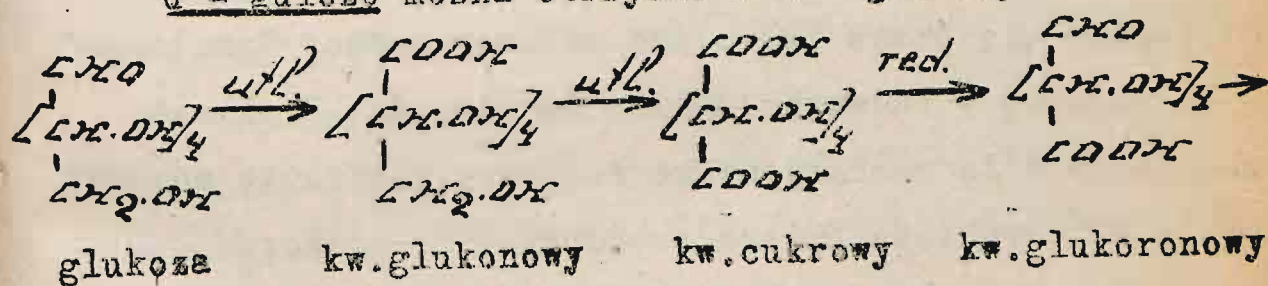
/d + l/ - Galaktozę otrzymujemy z d - galaktozy:



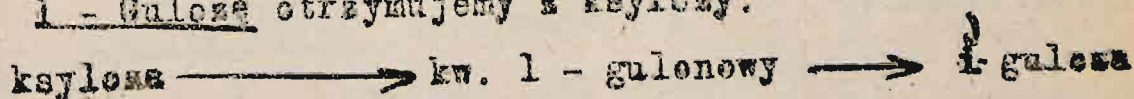
GULOZY utleniają się do kwasów cukrowych, redukują się do sorbitów.

W przyrodzie nie występują, otrzymują się sztucznie.

d - gulozę można otrzymać z d - glukozy:

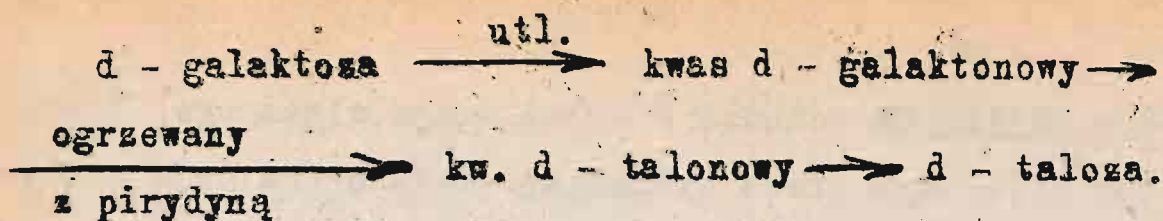


l - Gulozę otrzymujemy z ksylony:



Połączenie obu czynnych odmian daje /d + l/ gulozę.

d - TALOZA otrzymuje się z d - galaktozy:



d - taloza daje ten sam obraz co i d - galaktoza, /t.j. różnica między galaktozą i talozą polega tylko na różnem ugrupowaniu atomów u węgla sąsiadującego z grupą ketonową/.

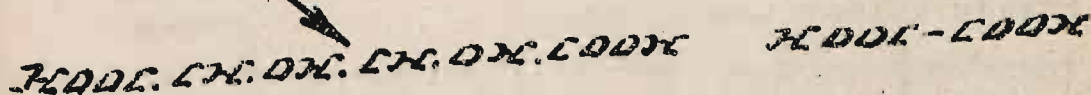
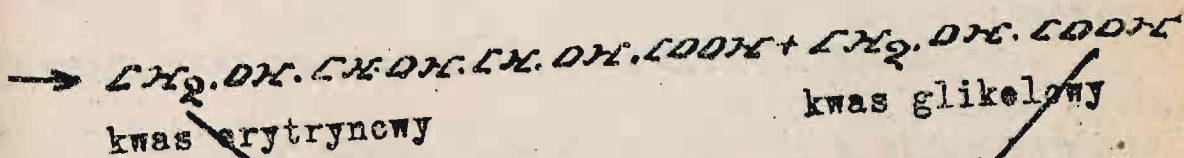
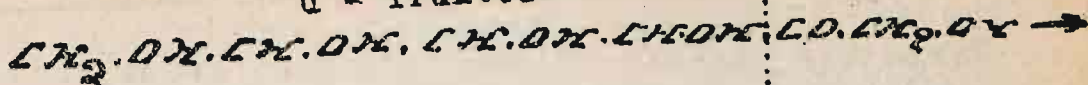
KETOHEKTOZY

d - FRUKTOZA znajduje się w miodzie./Miód zawiera około 80% mieszaniny d - fruktozy i d - glukozy, około 18 % wody i trochę wosku, ciał białkowych i t.p./.

Otrzymuje się przez hydrolizę poliozy zwanej "inulinem", występującej w bulwach rośliny Dahlia. d - Fruktoza skręca światło spolaryzowane na lewo, pomimo to nazywamy ją d - fruktozą /patrz str. 322 d - glukozą/.

d - Fruktoza zawiera pięć grup alkoholowych gdyż tworzy pięcioacetylenowe pochodne. Utleniana daje z jednej strony kwaserytrynowy, ten utlenia się do kwasu winnego, z drugiej strony - kwas glikolowy, który utlenia się do kwasu szczawowego:

d - fruktoza

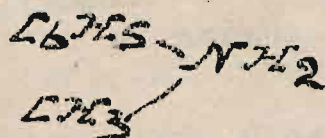


kwasy winny i szczawiowy

d - fruktoza zredukowana daje d - mannit i d - sorbit.

Reakcja charakterystyczna dla fruktozy polega na ogrzewaniu jej z kwasem solnym i rezorcyną. Tworzy się różowo-czerwone zabarwienie

Najbardziej charakterystycznym odczynnikiem na ketohexozy jest niesymetryczna fenylhydrazyna, reagująca tylko z ketozami:



fenyl - metyl - hydrazyna.

1 - FRUKTOZE otrzymują syntetycznie z akroleiną i aldehydem glicerynowym

1 - FRUKTOZE otrzymują z d + l - fruktozy przez fermentację. 1 - fruktoza jest prawoskrętna.

d - SORBOZA / sorbinosa / znajduje się w jagodach jarzębinowych. Redukuje się do dalcytu. Utleniana daje kwas śluzowy.