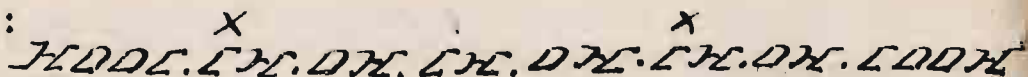


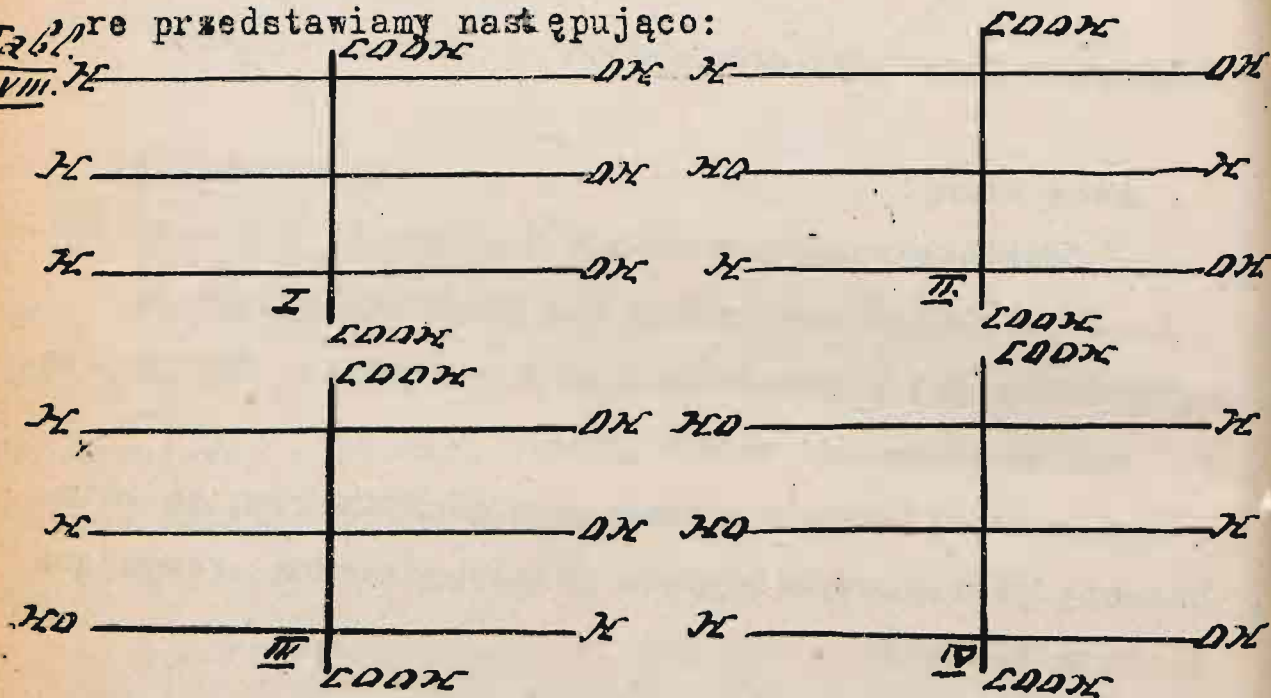
# XXXVII. KONFIGURACJA CUKRÓW.

Wszystkie pentozy utleniają się do kwasu trójoksyglutarowego:



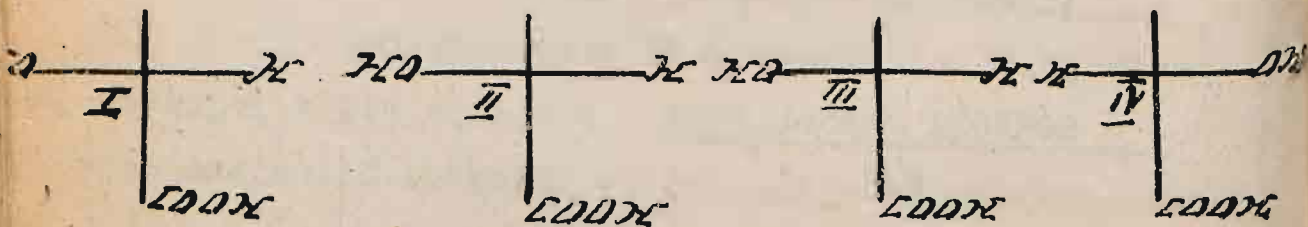
ten występuje w  $2^2 = 4$ -ch izomerycznych odmianach, które

przedstawiamy następująco:



Rozpoznajemy teraz które z tych odmian są optycznie czynne.

Dzieląc cząsteczkę przez pół i obracając górną część o  $180^\circ$  zauważymy, że:

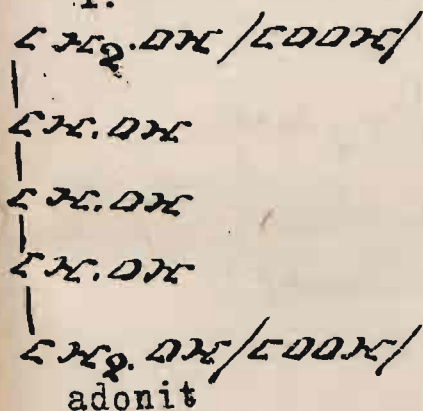


I i II są optycznie nieczynne przez wewnętrzną kompensację, a III i IV są optycznie czynne. Wobec tego jedno pentozy muszą się utleniać do kwasów trójoksyglutarowych optycznie czynnych, a drugie - do kwasów optycznie nieczynnych.

## STOSUNKI ZACHODZĄCE MIĘDZY PENTOZAMI A PENTYTAMI

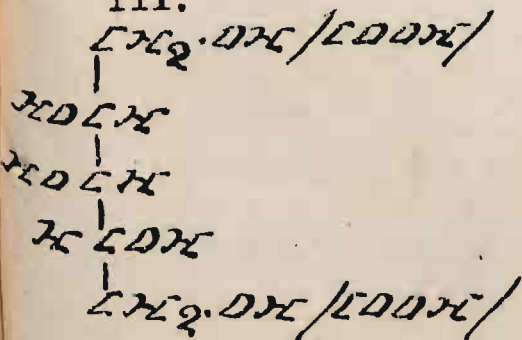
### I KWASAMI TRÓJOKSYGLUTAROWEMI.

I.



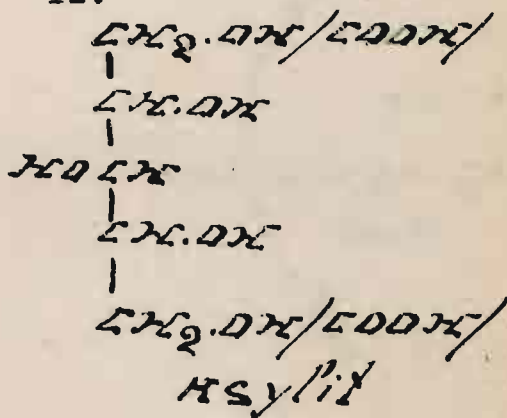
/kwas trójoksyglutarowy, optycznie nieczynny/

III.

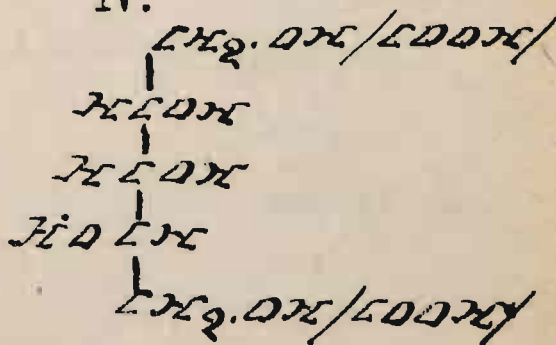


d - arabit

II.



IV.

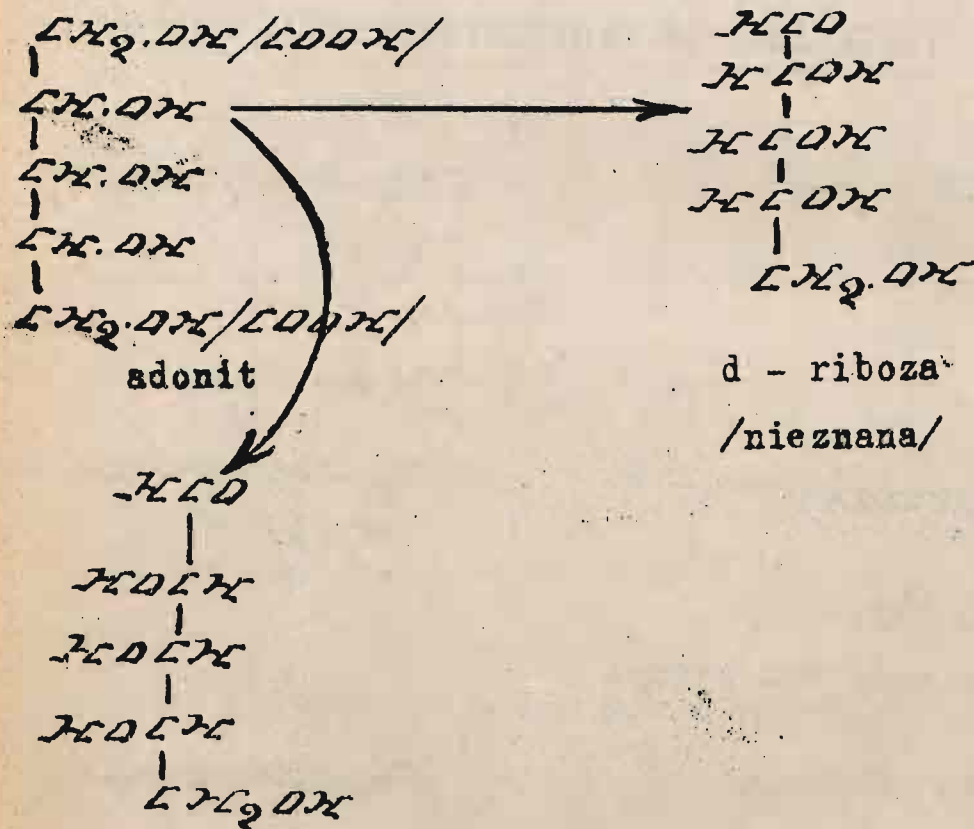


l - arabit

Z tych wielopalkoholi czy oksykwasów można przejść przez utlenienie względnie redukcję do odpowiednich pentoz.

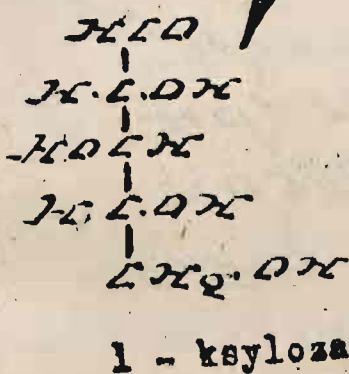
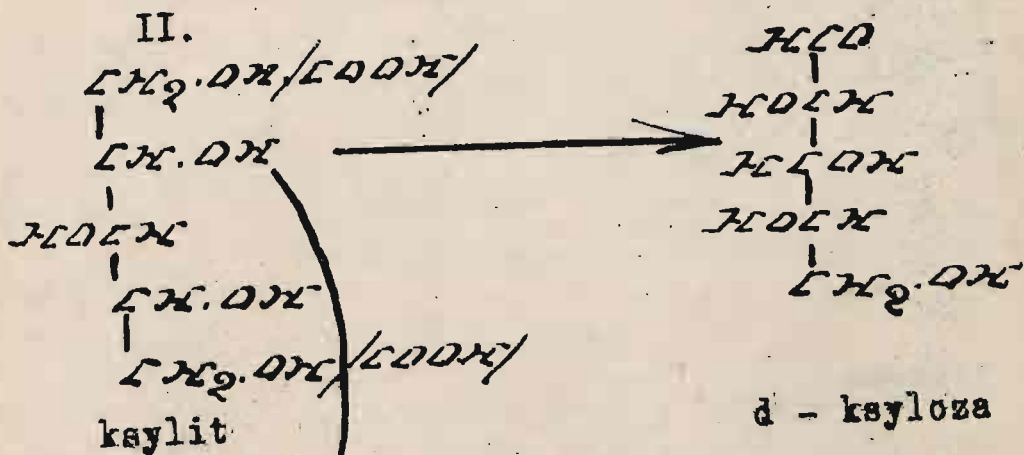
Każdy z tych czterech związków da po dwie pentozy zależnie od tego która grupa alkoholowa skrajne /względnie karboksylowa/ ulegnie reakcji.

I.

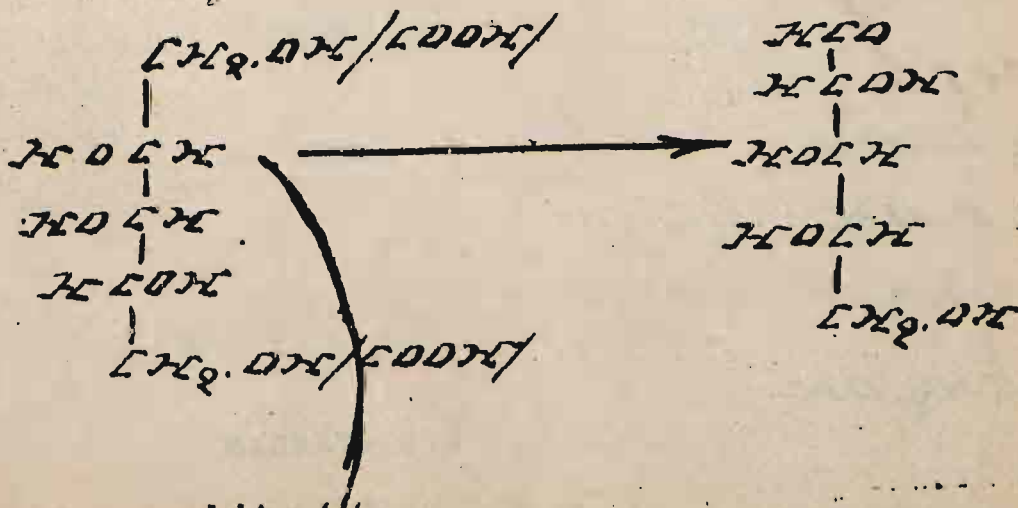


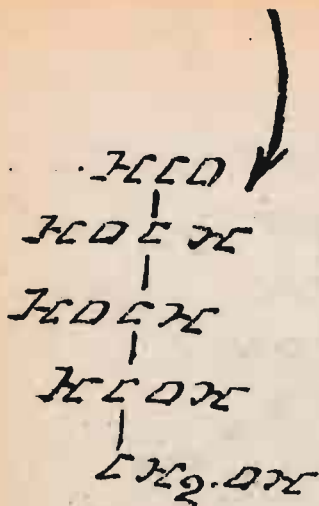
1. riboza

II.

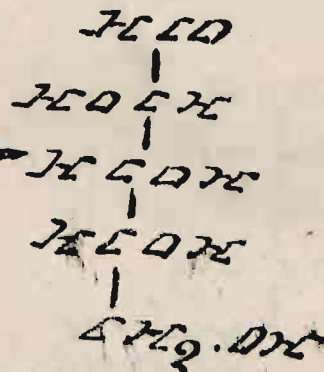
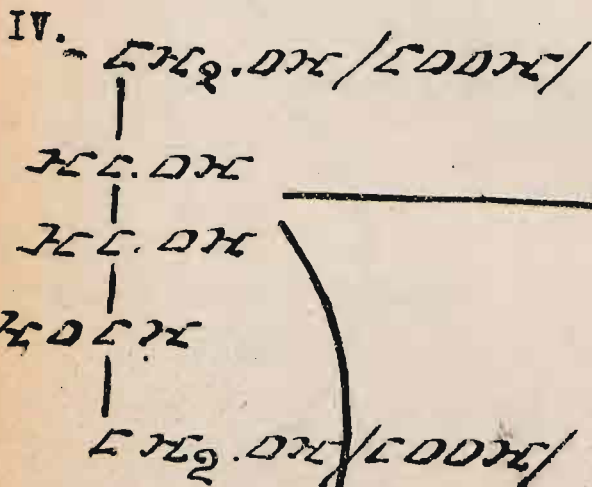


III.



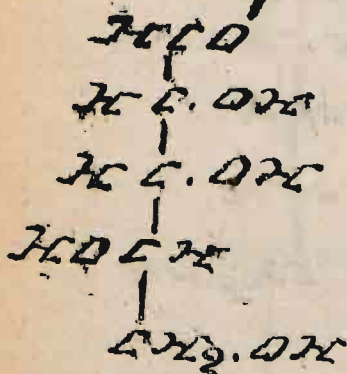


d - laksoza



l - arabinosa

l - arabit

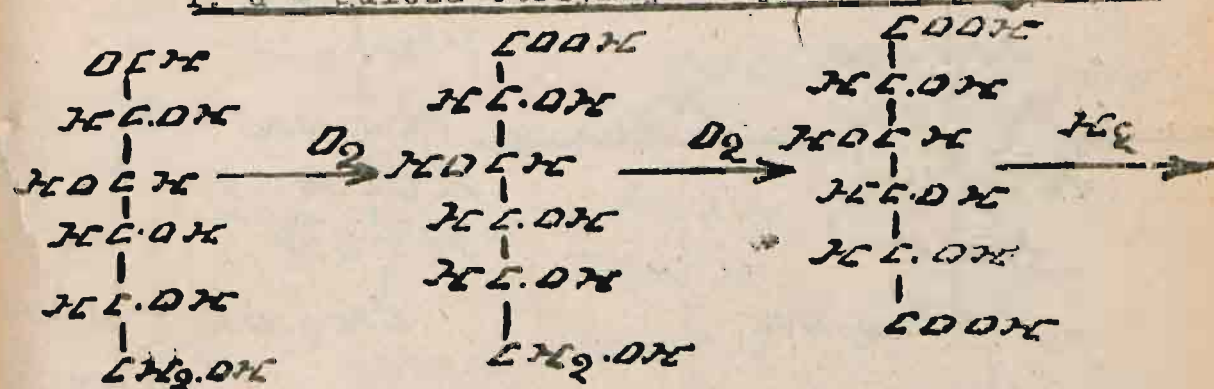


l - lyksoza



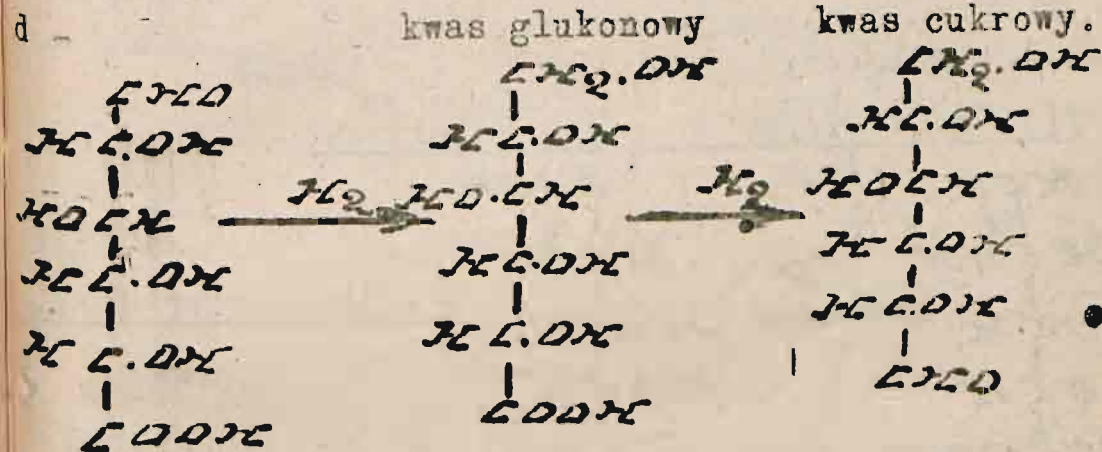
# ZWIĄZKI ZACHODZĄCE MIĘDZY RÓŻNEMI CUKRAMI.

## I. d - guloza otrzymuje się z d - glukozy.



kwas glukonowy

kwas cukrowy.



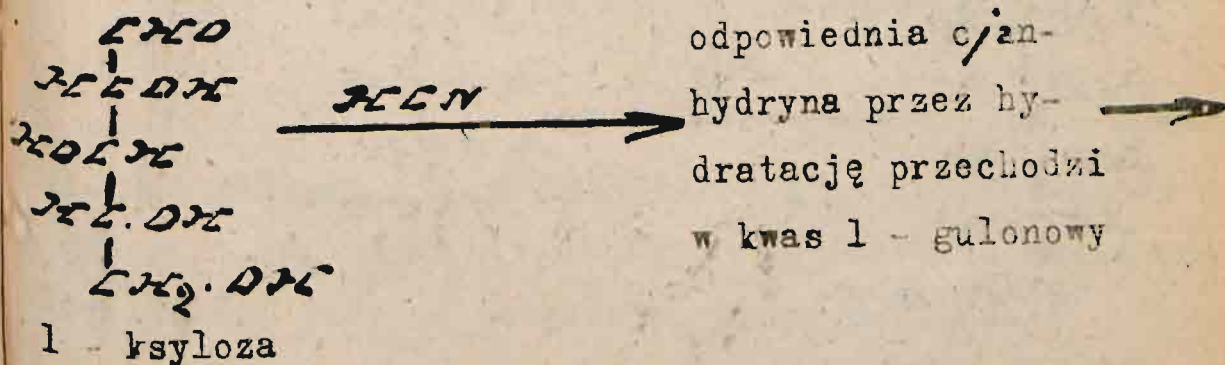
kwas glukozonowy

kwas gulonowy

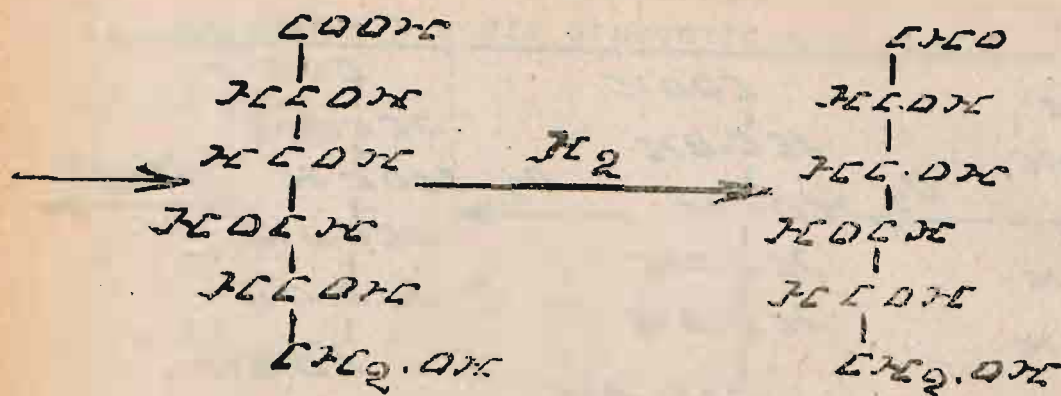
d - guloza

Nastąpiła więc wymiana miejsc między grupą alkoholową pierwszorzędową a aldehydową.

## II. l - guloza - z l - ksylozy:



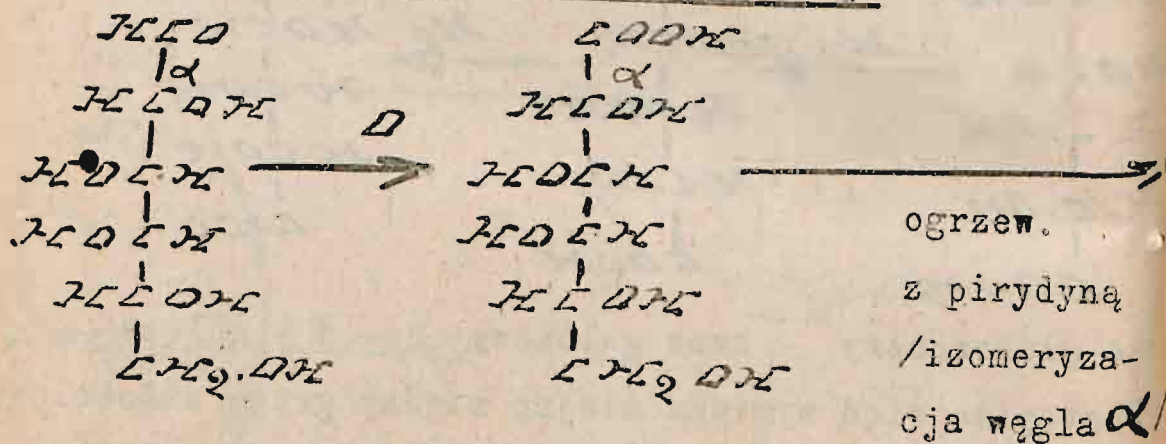
l - ksyloza



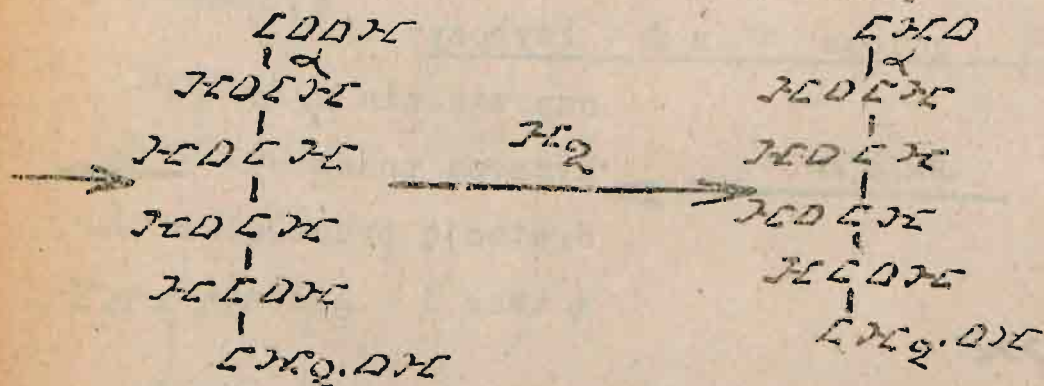
kwasy 1 - gulonowy

1 - guloza

III. d - taloza - z d - galaktozy:



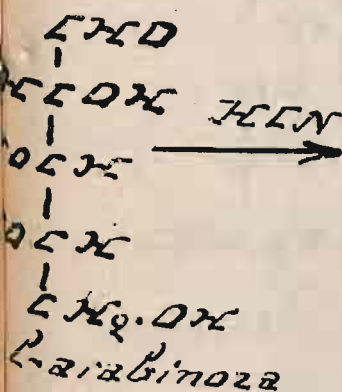
d - galaktoza      kwas d - galaktonowy



kwasy d - talonowy

d taloza.

## IV



cyjanhy

dryna,

która

przecho-

dzi przez

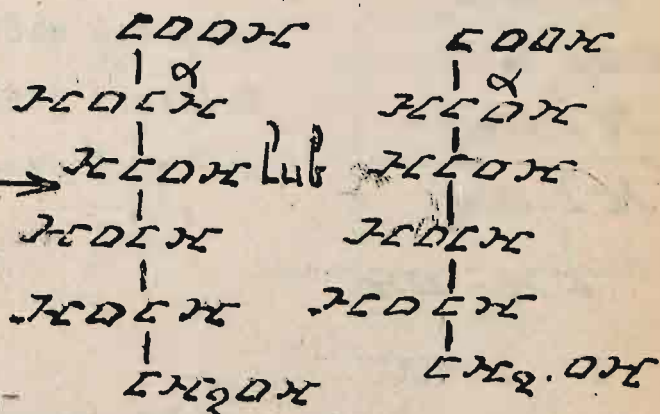
hydrata-

cję w kwa-

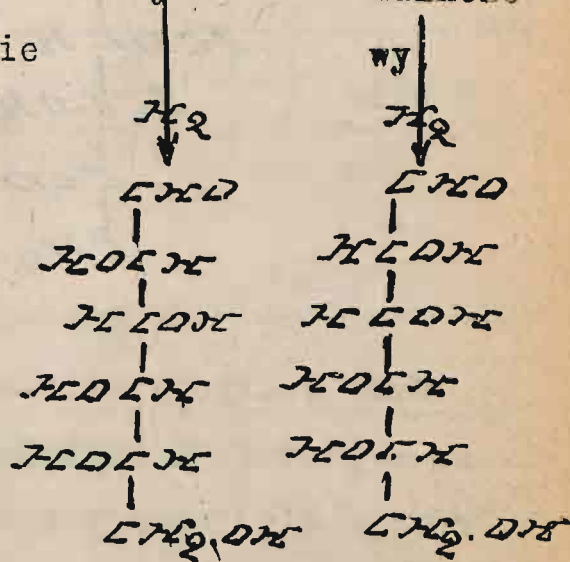
sy l-glukono-

wy oraz l-man-

nonowy, które się różnią jedynie  
ugrupowaniem węgla  $\alpha$ .



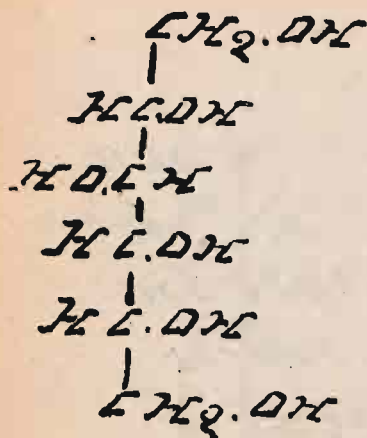
kwasy l-glukono-      kwas l-gluko-      kwas l-  
wy oraz l-man-      nowy      mannono-



l - glukoza      l - mannoza

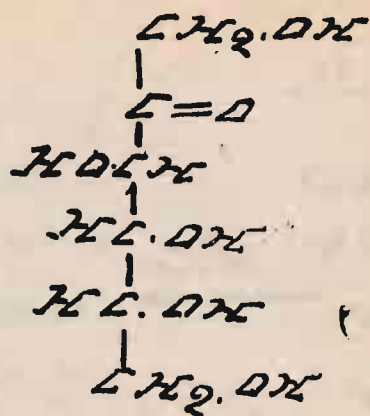
V. d - sorboza i d - fruktoza mogą być wprowadzone z  
jednego i tego samego hektytu - d - sorbitu, muszą się  
więc różnić jedynie położeniem grupy ketonowej:





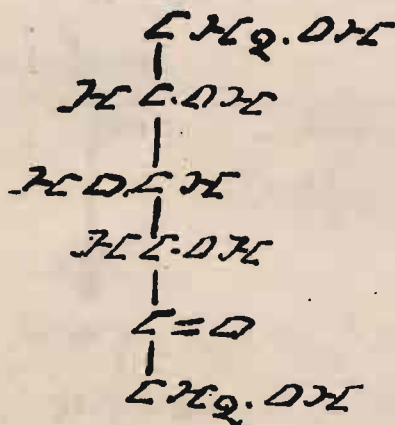
d - sorbit

ponieważ wzór  
fruktozy jest  
następujący:



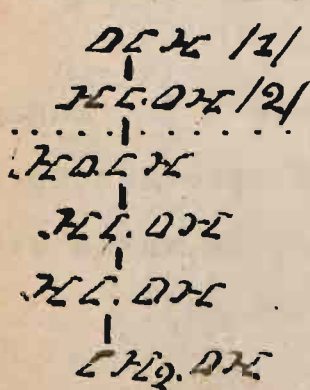
d - fruktoza

a więc

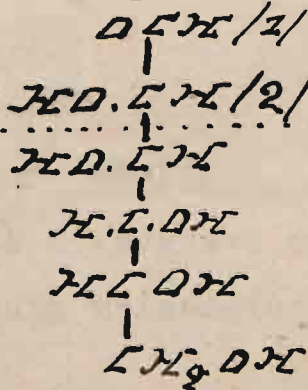


d - sorboza

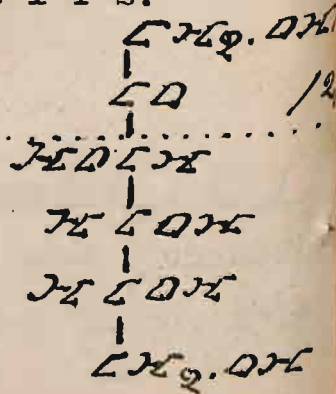
Wzór fruktozy ustala się na zasadzie wspólnego oznaczenia z glukozą i mannozą. Stąd wniosek, że trzy te cukry różnią się jedynie ugrupowaniem węgla 1 i 2:



d - glukoza



d - mannoza

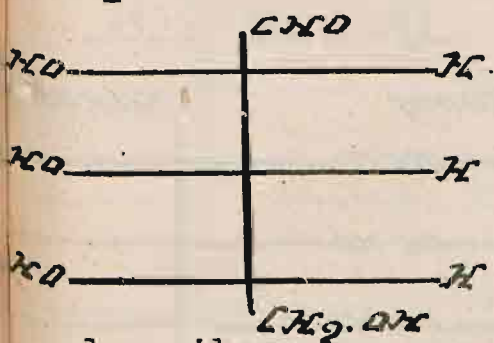


d - fruktoza

Tabl. XIX.

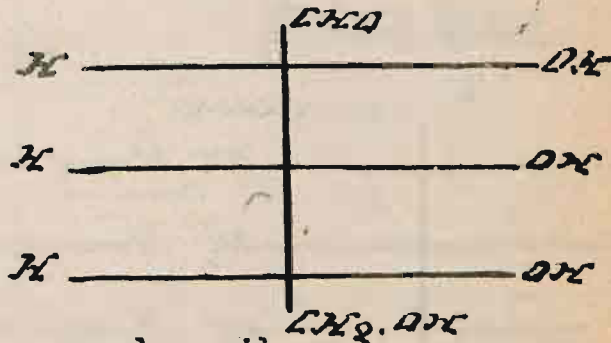
A L D O P E N T O Z Y.

1



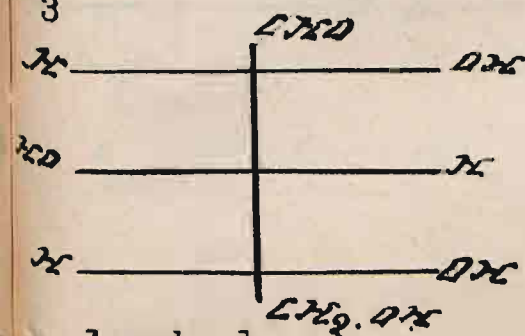
l - riboza

2



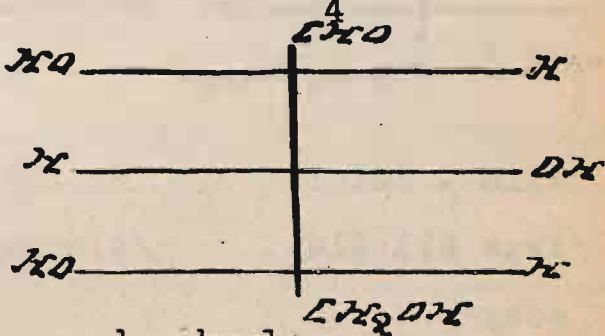
d - riboza

3



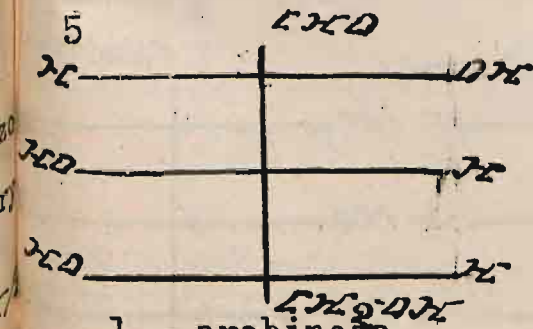
l - ksyloza

4



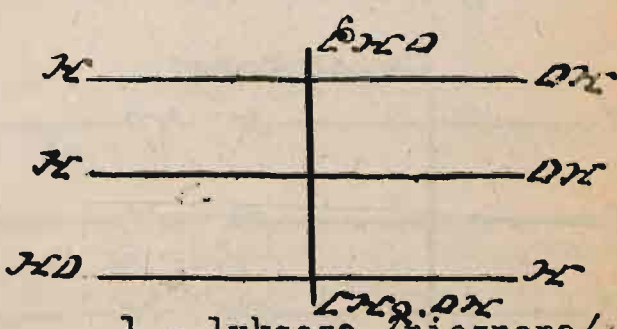
d - ksyloza

5



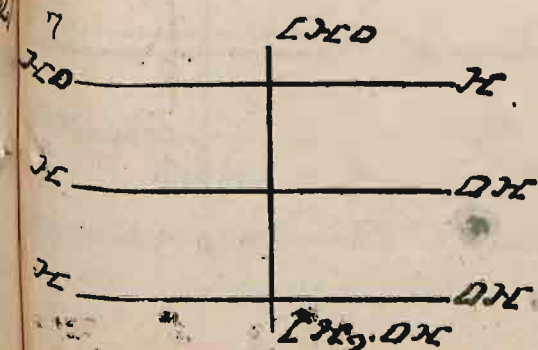
l - arabinoza

6



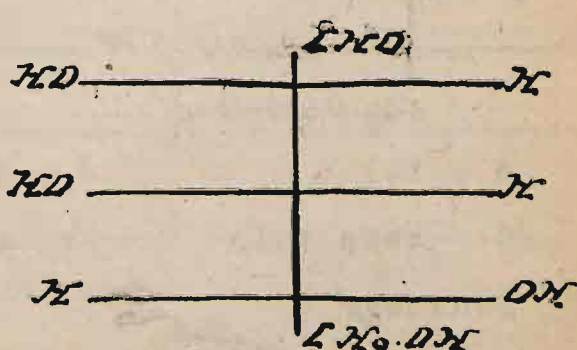
l - lyksoza /nieznana/

7



d - arabinoza

8



d - lyksoza

Tabl. XX.

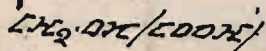
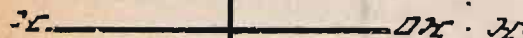
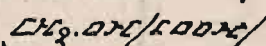
HEKSITY

KWASY CUKROWE.

ALDOHEKSOZY

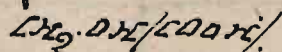
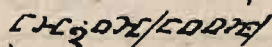
KWASY HEKSONOWE

1



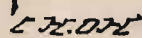
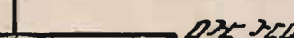
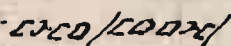
allo - dulcit  
/kwas alloślu-  
zowy/

2



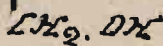
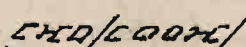
d - talit  
/d kwas talo-  
śluzowy/

1



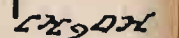
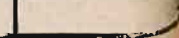
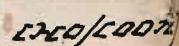
d - alloza  
/nieznana/

3



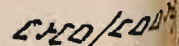
d - altroza  
/nieznana/

2



l - alloza

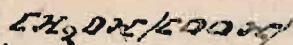
4



d - taloza  
/d kwas talono-



3.

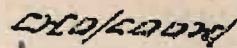


1 - talit

/1 - kwas talo-

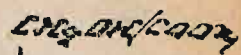
śluzowy/

5.



1 - altroza

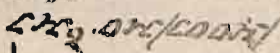
6.



1 - taloza

/1 - kwas talo-

4.



d - sorbit

d - kwas cukrowy

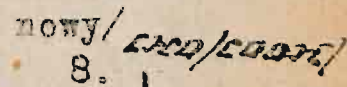
7.



d - glukosa

d - glukozowy

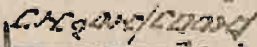
8.



d - guloza

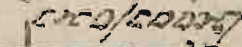
d - kw. gulozowy

5.



1 - sorbit

9.



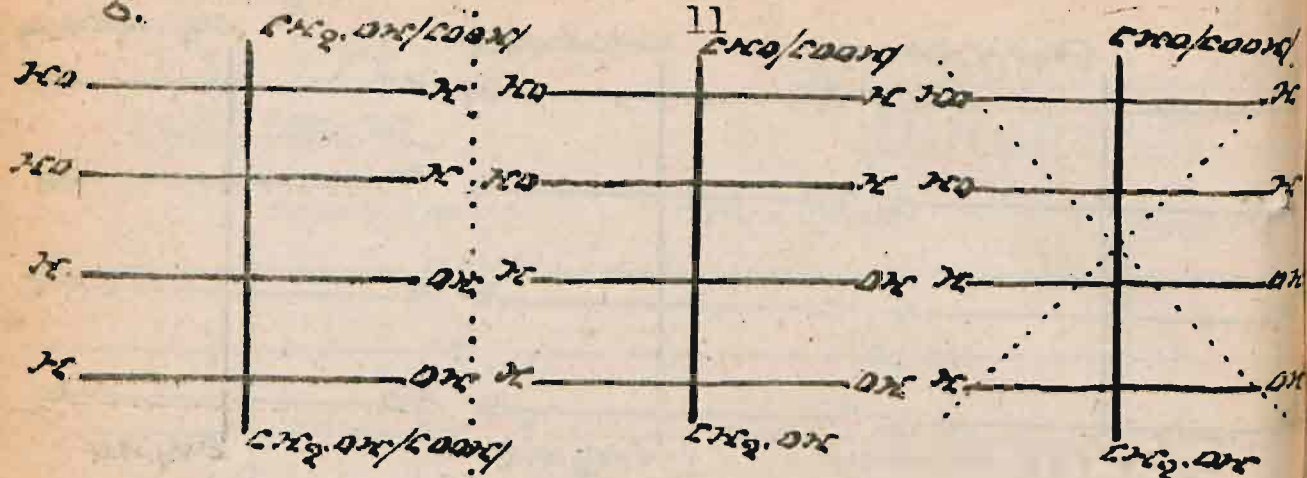
1 - glukozo-

10



1 - guloza

6.

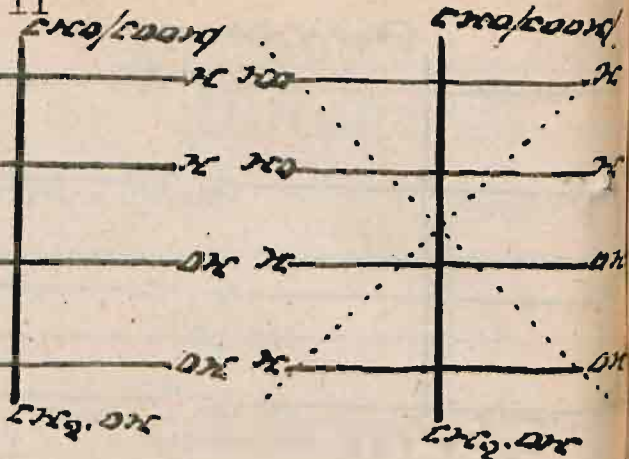


d - mannit

/d - kwas manno

cukrowy

11

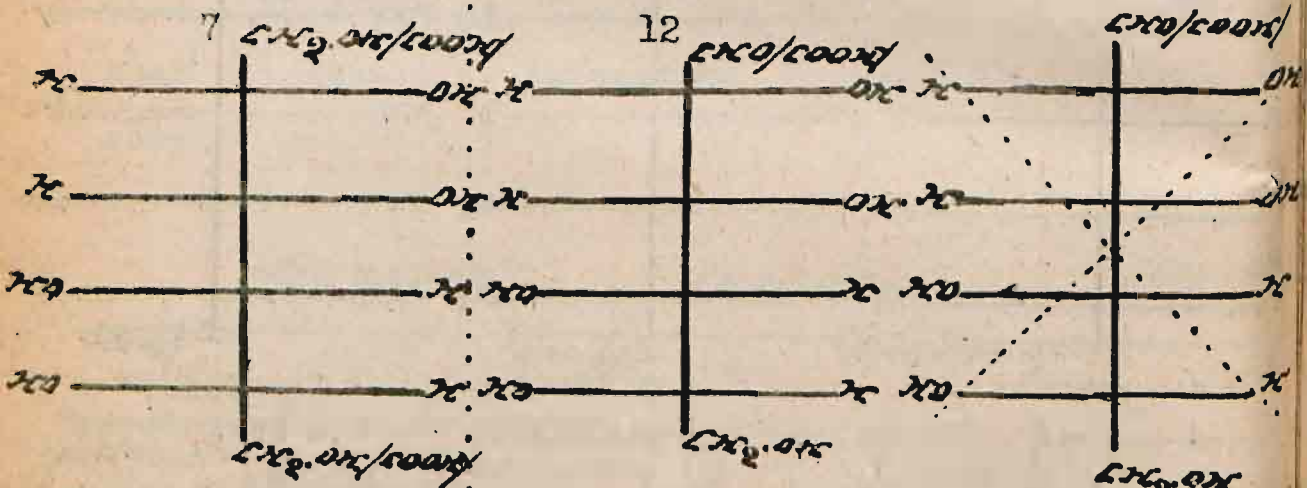


d - mannoza

/d - kwas man-

nonowy/

7

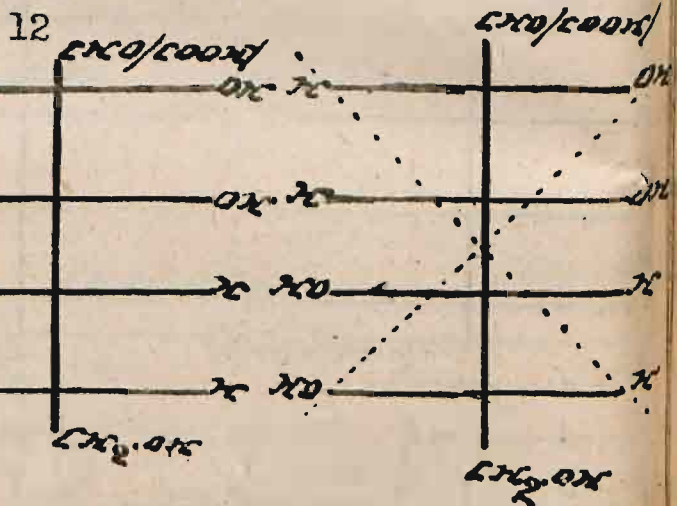


l - mannit

/l - kwas man-

no-cukrowy/

12



l - mannoza

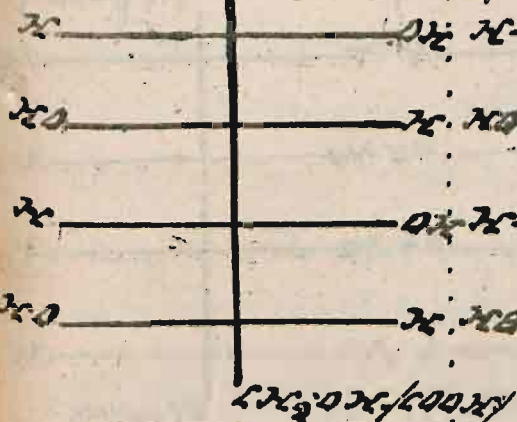
/l - kwas man-

nonowy/



8

idit / kwas idocukrowy/



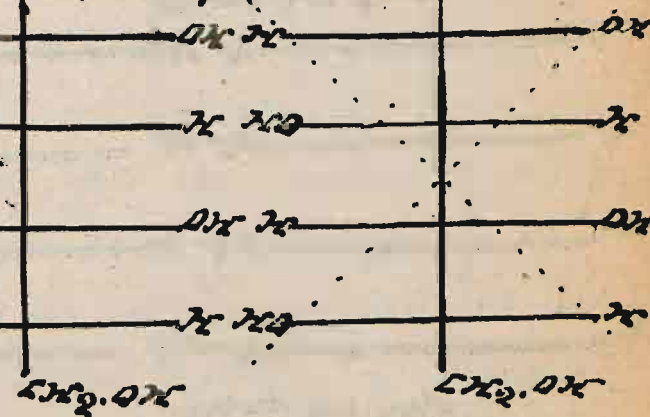
d - idit

/d - kwas ido-

cukrowy/

13

idoza / kwas idonowy/



d - idoza

/d - kwas ido-

nowy/

9

idit / kwas idocukrowy/



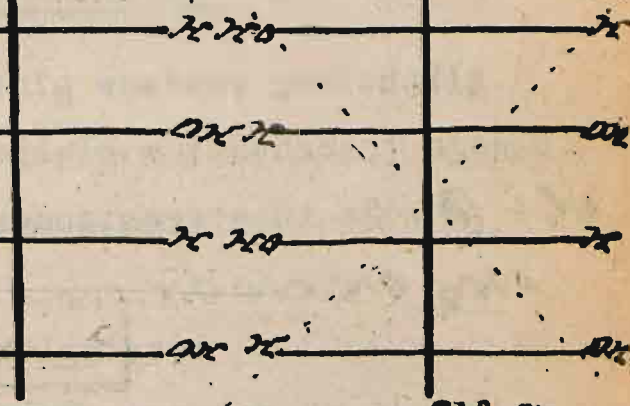
l - idit

/l - kwas ido-

cukrowy/

14

idoza / kwas idonowy/



l - idoza

/l - kwas ido-

nowy/

METYLOGLUKOZYDY.

$$\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOH} \quad \text{metyloglukozyd}$$

Jeżeli na roztwór glukozy w alkoholu metylowym dzia-  
ła się duża ilość kwasu solnego, powstaje obok małej  
ilości  $\beta$  - glukozydu  $\alpha$  - metyloglukozyd /E.Fischer

1893/

$\alpha$  - metyloglukozyd pod wpływem rozcieńczonych kwasów rozkłada się na glukozę i alkohol. Z enzymów podobnie działa inwertyna i maltaza, emulsyna nie rozkłada go.

W celu otrzymania  $\beta$  - metyloglukozydu używają 28% kwasu solnego /Van Ehestein/.  $\beta$  - metyloglukozyd oddziela od  $\alpha$  - metyloglukozydu przez krystalizację.  $\beta$  - metyloglukozyd hydrolizuje się pod wpływem rozcieńczonych kwasów i emulsyny, inwertyna nie rozkłada go. Wówczas gdy wszystkie inne cukry są wieloskrętne, metyloglukozydy wykazują stałą skrętność:

$\alpha$  - metyloglukozyd skręca - na lewo - 33°  
 $\beta$  - " " - na prawo + 157°

### INNE POCHODNE GLUKOZY.

Z cjanowodorem łączy się glukoza na cjanohydrynę, która po zmydleniu daje kwas glukoheptonowy, ten daje lakt a następnie glukoheptozę:

glukoza  $\xrightarrow[\text{zmydł.}]{\text{HCN}}$  kwas heptonowy  $\rightarrow$  lakton  $\rightarrow$  glukoheptoza

Powtarzając tę samą reakcję można wytworzyć glukooktozę, glukononozę i t.d.

glukoheptoza  $\rightarrow$  glukooktoza  $\rightarrow$  glukononoza  $\rightarrow$  glukodek  
za.

Analogicznie:

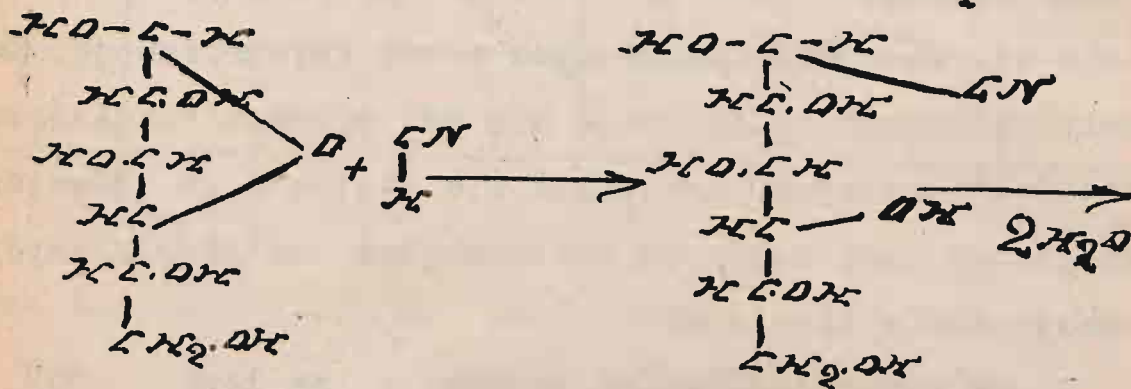
mannoza  $\rightarrow$  mannoheptoza  $\rightarrow$  mannooktoza

I galaktoza  $\rightarrow$  galaktoheptoza



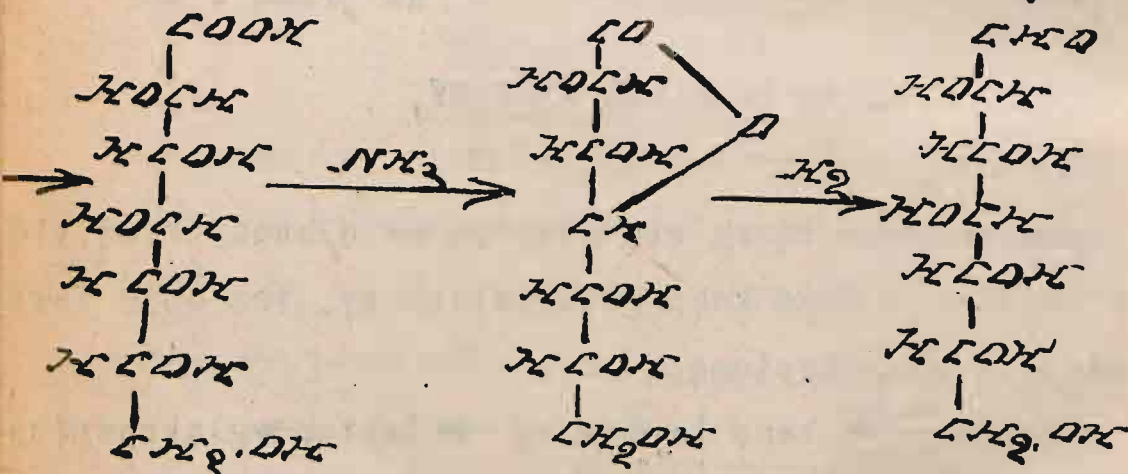
Związki te mają znaczenie tylko teoretyczne.

Jeżeli dla glukozy przypisujemy wzory  $\alpha$  i  $\beta$ , co zostało stwierdzone przez istnienie  $\alpha$  i  $\beta$ -metyloglukozydów, to reakcja cyanhydrynowa, późniejsze zmydlenie, oraz redukcja laktonu da nam  $\alpha$  i  $\beta$ -glukoheptozę:



$\alpha$ -glukoza

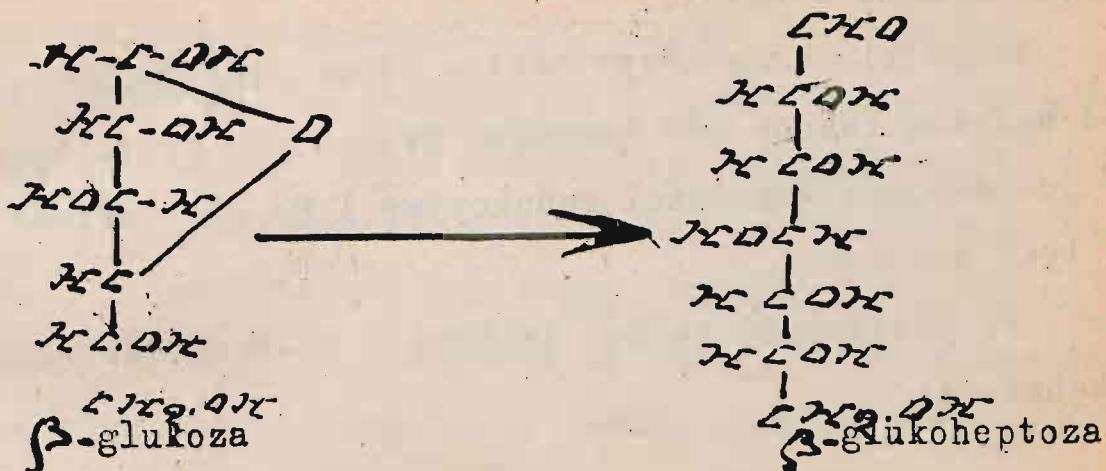
$\alpha$ -glukozonitryl



$\alpha$ -glukozo-  
heptonowy kwas

lakton

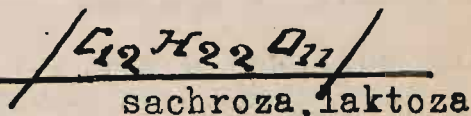
$\alpha$ -glukoheptozą



# POLIOZY / POLISACHARYDY /

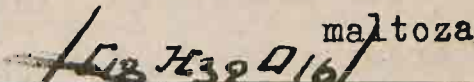
Dzielimy je na:

Heksobiozy



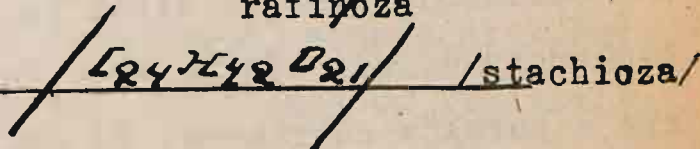
/bisacharydy /

Heksotriozy



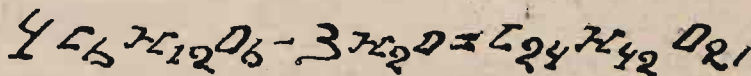
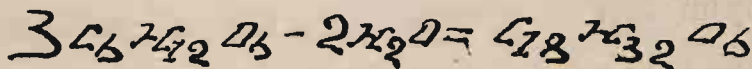
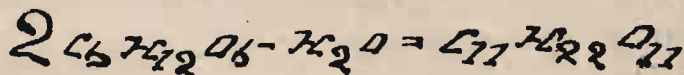
/trisacharydy /

Heksotetrozy



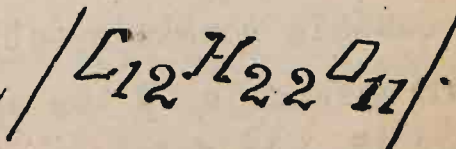
/tetrosacharydy/

Teoretycznie wprowadzamy je z heksoz:



HEKSOBIOZY

/bisacharydy/



Są to związki krystaliczne, o smaku słodkim, łatwo



rozpuszczalne w wodzie.

Wszystkie heksobiozy bardzo łatwo ulegają hydrolizie pod wpływem kwasów lub enzymów. Heksobiozy dzielimy na: 1/ posiadające własności redukcyjne i 2/ nie posiadające tych własności.

Do pierwszych należy laktoza i maltoza; do drugich sacharoza.

### SACHAROZA / CUKIER TRZCINOWY /.

Jest jednym z cukrów najbardziej rozpowszechnionych w przyrodzie. W krajach podzwrotnikowych otrzymuje się z trzciny cukrowej u nas z buraków cukrowych, zawierających od 14% do 16% sacharozy. Pierwsze spostrzeżenia o obecności sacharozy w burakach sięgają 1747 r. /Margraff/, pierwsza cukrownia była założona na Śląsku w 1779 r. Fabrykacja sacharozy dzieli się na trzy fazy: I wyekstrachowanie cukru z buraków cukrowych, II oczyszczanie cukru i III kryształizacja.

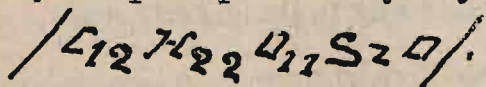
I faza odbywa się w szeregu połączonych ze sobą cylindrów żelaznych /dy erach/, do których wrzucają pokrajane buraki /krajankę/ i wprowadzają ciepłą wodę /  $80^{\circ}$  -  $90^{\circ}\text{C}.$  /, wówczas protoplazma buraków zamiera, twardnieje i jednocześnie powstają subtelne szczelinki, przez które cukier dyfunduje. W ten sposób otrzymują roztwór zawierający 12 - 14 %.

cukru. Jako zanieczyszczenie przechodzą do roztworu: kwas szczawiowy, jabłkowy, winny i cytrynowy, związki fosforowe, asparagina, ciała białkowe, niektóre barwniki i t.p.

II. Otrzymany roztwór oczyszczają za pomocą wody wapiennej, która strąca wolne kwasy, białka, barwniki i fosforany. Proces ten nazywamy defekacją. Dla całkowitego jednak strącenia należy dodać pewien nadmiar wody wapiennej, która częściowo tworzy rozpuszczalne sacharozany /cukrzany/. Aby je usunąć zagotowują roztwór i wprowadzają doń dwutlenek węgla, /saturacja/ w takiej jednak ilości by ciecz pozostała słabo alkaliczną.

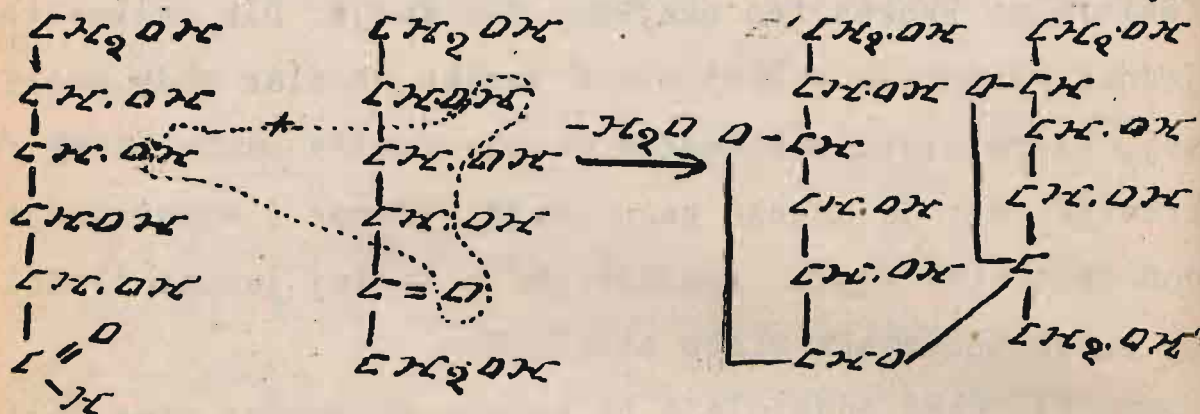
III. Osad oddzielają od syropu za pomocą pras filtracyjnych. Otrzymany syrop wygotowują aż do wydzielenia znacznej ilości kryształów cukru i oziębiają go, wskutek czego wypadają nowe ilości cukru; w zastygłej wodzie obok kryształów znajduje się syrop, który oddzielają od kryształów cukru na wirówkach. Aby syrop ten doprowadzić do krystalizacji wprowadzają go w ruch za pomocą mieszadła.

Syrop, z którego nie można już wykrystalizować cukru, nosi nazwę melasy. Pewną część cukru z melasy można jeszcze stracić pod postacią krystalicznego sacharozanu strontu



Własności chemiczne. Sacharoza ogrzewana z ługami

nie daje brunatnego zabarwienia. Nie reaguje też z roztworem Fehlinga i fenylhydrazyną, co dowodzi, że nie zawiera grupy karbonylowej. Ogrzana silniej brunatnieje i tworzy karmel-mięszaninę różnych produktów rozkładu; ulegając hydrolizie rozkłada się na d - glukozę i d-fruktozę:



d-glukoza

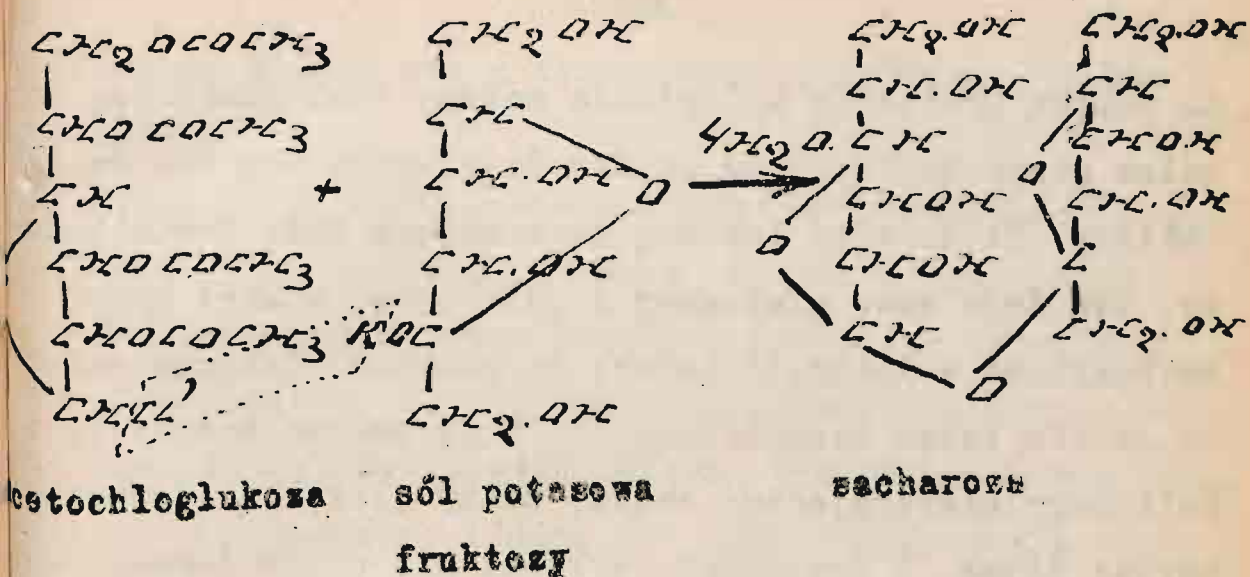
d-fruktoza

sacharoza

Wobec czego uważamy sacharozę za pewnego rodzaju heksozę. Z wodą wapienną tworzy sacharoza: jednowapniowy sacharozan  $/C_{12}H_{22}O_{11}, CaO/$ ; dwuwapniowy sacharozan  $/C_{12}H_{22}O_{11}, 2CaO/$  i trójjapniowy sacharozan  $/C_{12}H_{22}O_{11}, 3CaO/$ . Pierwsze dwa są łatwo rozpuszczalne w wodzie, trzeci nierozpuszczalny zwłaszcza w wodzie gorącej.

Syntezy sacharozy dokonał Marchlewski. Działał on na aceto-chloroglukozę solą potasową fruktozy w alkoholowym roztworze:





### LAKTOZA /CUKIER MLECZNY/.

Znajduje się w mleku zwierząt ssących /3 - 6%/. Odkryta przez Bertholett'a w 1615 r. Otrzymują ją zwykle z serwatki. Serwatka zawiera prawie całą ilość cukru mlecznego i większą część nieorganicznych składników mleka. Serwatkę zagęszcza się w próżni, a wykrystalizowany cukier mleczny oczyszcza się za pomocą węgla zwierzęcego i ponownej krystalizacji.

Laktoza hydrolizuje się na d - glukozę i d - galaktozę; wykazuje własności monoiz. W przeciwieństwie do sacharozy, która nie posiada własności redukujących, laktoza posiada jedną grupę karbonylową.

Za pomocą produktów utlenienia możemy stwierdzić czy ta wolna grupa karbonylowa należy do glukozy czy też do galaktozy. Utleniając laktozę otrzymujemy kwas laktobionowy, ten daje kwas glukonowy i galaktozę, a więc grupa karbonylowa w laktozie należy do glukozy. Laktoza należy do cukrów łatwo fermentujących. Z fermentem kumysowym i kefirowym, zawierającymi enzym, zwany „laktazą” fermentuje bardzo łatwo. Z drożdżami zwykłymi nie ulega fermentacji

### MALTOZA /CUKIER SŁODOWY/-

Otrzymuje się ze skrobi pod wpływem diastazy:



Maltoza wykazuje wszystkie reakcje monozy; redukuje roztwór Fehlinga, daje ozazon i t.d.

Utleniana przechodzi w kwas maltobionowy, z którego powstaje glukoza i kwas glukonowy, co dowodzi, że maltoza zawiera jedną wolną grupę karbonylową.

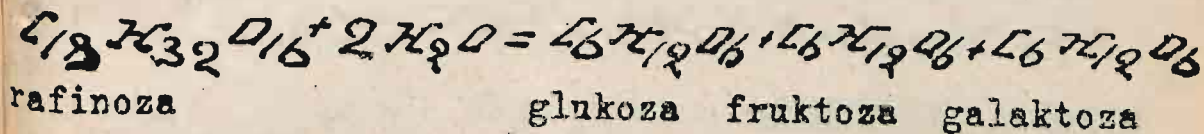
Maltoza była otrzymana syntetycznie przez F. Fischera. Działał on na glukozę stężonym kwasem solnym i otrzymał izomaltozę. Glukoza pod wpływem diastazy przechodzi w cukier zwany „rewestozą” zapewne identyczny z izomaltozą.

### HEKSOTRIOZY / TRISACHARYDY /.

RAFINOZA znajduje się obok sacharozy w burakach



cukrowych. Składa się z trzech manoz: fruktozy, glukozy i galaktozy.



Rafinoza pod wpływem łagodnej hydrolizy daje fruktozę i melibiozę, ta przy dalszej hydrolizie daje glukozę i galaktozę. Jakkolwiek laktoza też rozkłada się na glukozę i galaktozę, jednak nie jest identyczną z melibiozą, są to cukry izomeryczne.

Rafinoza nie posiada żadnej wolnej grupy karbonylowej. Należy do łatwo fermentujących cukrów.

#### HEKSOTETROZY / TETROSACHARYDY/.

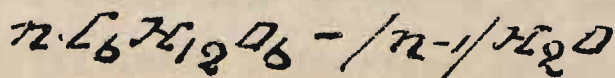
STACHIOZA /manneotetroza/ znajduje się w mannie. Przy hydrolizie rozkłada się na 2 cz. galaktozy. 1 cz. fruktozy i 1 cz. glukozy.

#### WYŻSZE POLIOZY.

$C_6H_{10}O_5$  — — skrobia, dekstryny, inulin, gumy, celuloza.

Są to przeważnie ciała bezpostaciowe i niesłodkie, większość ich jest nierozpuszczalna w wodzie.

Wzór polioz można wyrazić w sposób następujący:



gdy  $n$  jest bardzo duże wzór polioz zbliża się do

$$nC_6H_{12}O_6 - nH_2O = /C_6H_{10}O_5/n$$

### SKROBIA /KROCHMAL/

Niektórzy chemicy przypisują jej wzór:  $C_{480}H_{960}O_{800}$

Znajduje się w nasionach i bulwach wielu roślin. W kartoflach znajduje się 20% skrobi, w pszenicy - 50%, ryżu 30%, w kukurydzy do 30 %.

Techniczny sposób otrzymywania krochmalu polega na oddzieleniu ścianek komórek od ich wewnętrznej zawartości. Żeby z kartofli otrzymać krochmal, rozcieramy je dokładnie i ugniatamy następnie w sitach przez które przepływa woda. Woda wymywa krochmal, który przechodzi przez otwory sita, błony komórkowe pozostają na sicie. Gdy krochmal się odstoi, suszymy go powoli.

Skrobia nie rozpuszcza się w wodzie zimnej, w gorącej tworzy kłajster, ten opalizuje, jest mętny i nie daje żadnej z reakcji monoz. Rozcieńczony roztwór jodu barwi skrobię na niebiesko. Przez gotowanie z rozcieńczonymi kwasami skrobia rozpada się całkowicie na d - glukozę.

DEKSTRYNY są pierwszymi produktami hydrolizy skrobi. Z jodem dają przeważnie czerwone zabarwienie. Niektóre dają fioletowe zabarwienie, ale żadna z dekstryn nie barwi się z jodem na niebiesko. Dekstryny znajdują praktyczne zastosowanie przy apreturze tkanin. Skrobia



oywa używana przy prasowaniu bielizny, gdyż pod wpływem żelazka przechodzi w dekstrozę, a ta nadaje połysk i sztywność bieliźnie.

INULIN znajduje się w bulwach georginji i cykorji "inulina helenium". Przy hydrolizie przechodzi w d - fruktozę. Z jodem nie daje zabarwienia.

GLIKOGEN /skrobia państwa zwierzęcego/. Występuje w ilości 0,5-0,7 % we krwi, w mięśniach i w wątrobie, tworzy materiał zapasowy zużywany podczas pracy lub głodu. Przy hydrolizie przechodzi w d - glukozę. Z jodem daje czerwono-brunatne zabarwienie.

#### CELULOZA /DRZEWNIK - BŁONNIK/

Ścianki komórek roślinnych są zbudowane głównie z celulozy. Otrzymuje się ją przez traktowanie waty rozcieńczonymi ługami, kwasami, alkoholem i eterem, pozostałość suszy się. Celuloza jest bardzo odporna na działanie kwasów i ługów.

Poddając ją jednak dłuższemu działaniu stęż.  $H_2SO_4$  rozcieńczając wodę i następnie gotując powodujemy hydrolizę celulozy i otrzymujemy d - glukozę.

Przez krótkie gotowanie z kwasem siarkowym wytwarza się amyloid /oksy celuloza/, dający z jodem niebieskie zabarwienie.

Celuloza nie daje żadnej z reakcji menoz. Pod wpływem bezwodnika octowego /w obecności kwasu siarkowego/ daje osmiooctan biozy, ten pod działaniem alkoholowego KOH przechodzi w t.zw. "celozę", która przy dalszej hydrolizie daje d - glukozę.

Celuloza ma ogromne znaczenie techniczne. Dawniej papier wyrabiano z gałganów, obecnie wyrabiają go z drzewa lub słomy. W ściankach komórek obok celulozy znajdują się t.zw. "substancje inkrustujące" / przeważnie "lignin", które usuwają przez gotowanie pod ciśnieniem z rozcieńczonym roztworem ługu sodowego. Jednakże niezawsze udaje się całkowicie usunąć ciała inkrustujące. Papier, zawierający te substancje daje z solami anilinowymi żółte zabarwienie a z roztworem fluoreglucyny w obecności stężonego kwasu solnego - czerwone zabarwienie.

Papier pergaminowy przygotowują, pogrążając bibułę na kilka sekund w rozcieńczonym kwasie siarkowym /2 : 1/. Wtedy na powierzchni bibuły tworzy się warstwa oksycelulozy / amyloidu /.

Bardzo ważne są:

ESTRY CELULOZY, które otrzymują się z celulozy działaniem mieszaniny stężonego kwasu siarkowego i stężonego kwasu azotowego.

Zależnie od temperatury stężenia kwasów i czasu trwa



nia reakcji, tworzy się jedno. dwu. lub trójazotan celulozy.



Jedno i dwuazotan celulozy łatwo rozpuszczają się w mieszaninie alkoholu i eteru, tworząc "KOLODJUM" mające duże zastosowanie w medycynie.

Kolodjum pali się gwałtownie.

Trójazotan celulozy, zwany BAWELNĄ STRZELNICZĄ.

[ $C_6H_7(NO_2)_3O_5$ ] ma obszerne zastosowanie jako materiał wybuchowy.

Na powietrzu spala się błyskawicznie bez wybuchu, wybuch jednak bardzo energicznie, jeżeli zostanie zapalona pomocą piorunianu rtęciowego, albo też od uderzenia. Mieszana z nitrogliceryną nosi nazwę "PROCHU BEZDYMNEGO".

Jedno i dwuazotan celulozy zmieszane z kamforą tworzą t.zw. "CELULOID", służący do wyrobu różnych przedmiotów. Celuloid jest łatwo zapalny, nie wybucha przy uderzeniu.

SZTUCZNY JEDWAB jest utworzony z czystej celulozy. Alkoholoeeterowy roztwór azotanów przeciskają pod ciśnieniem 45 atm. przez bardzo małe otwory; wychodzący strumień roztworu zasycha odrazu, a odpowiedni aparat chwyta



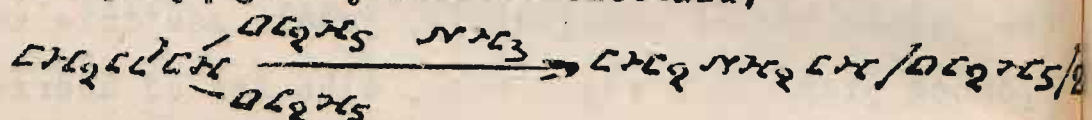
kilka takich nitek i zwiąja je. Otrzymują jakby nitki jedwabnika, które po zmieszaniu z naturalnym jedwabiem przerabiają na tkaninę. / de Chardonet /.

Celuloza łatwo rozpuszcza się w t.zw. "odczynniku Schweitzera" /amonjakalnym roztworze tlenku miedzi/. Z otrzymanego roztworu można łatwo strącić celulozę po postacią amorficznego proszku zapomocą rozcieńczonego kwasu solnego.

### XXXVIII. AMINOALDEHYDY i AMINOKETONY.

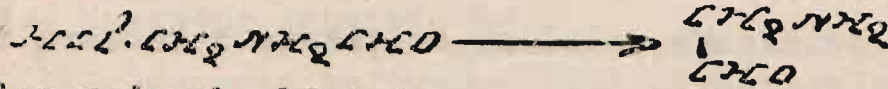


Otrzymują go z jednochloroacetalu;



jednochloroacetal

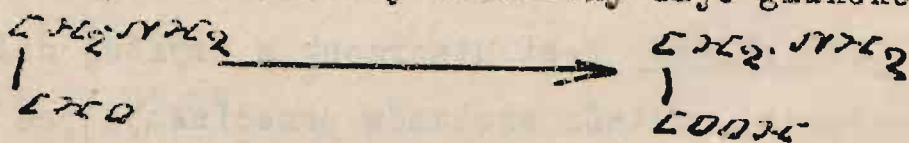
acetal aminooctowy



chlorowodorek aldehydu  
aminooctowego

aldehyd aminooctowy

Aldehyd aminooctowy utleniany daje glikokol:



aldehyd aminooctowy

glikokol

Z pochodnych aldehydu octowego należy wspomnieć o "muskarynie"  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{NH}_2 \text{CH}(\text{CHO}) \text{CH}_2\text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2\text{NH}_2 \end{array}$ , posiadającej trujące