

Kwas

P.T.

P.W.

C. Wt.

$C_5H_{10}O_2$	/metyloetylokiło- octowy/	177°	0,94
$C_5H_{10}O_2$	trójmetylo octowy/ + 34°	164°	0,905
$C_6H_{12}O_2$	/kapronowy normalny/ - 1,5	205°	0,94
$C_7H_{14}O_2$	/enantylowy normalny/ - 10	223	0,931
$C_8H_{16}O_2$	/kaprylowy normalny/ \ 9 + 16	237	0,91
$C_9H_{18}O_2$	/pelargonowy/ + 12	186	0,911
$C_{10}H_{20}O_2$	/kaprinowy/ + 31	200	0,930
$C_{11}H_{22}O_2$	/undecylowy/ + 44	225	0,875
$C_{12}H_{24}O_2$	/laurynowy/ + 40,5	236	----
$C_{13}H_{26}O_2$	/tridecylowy/ + 54	248	----
$C_{14}H_{28}O_2$	/myristylowy/ + 51	237	----
$C_{15}H_{30}O_2$	/pentadecylowy/ + 60	268	----
$C_{16}H_{32}O_2$	/palmitynowy/ + 62	268	/przy 100 mm	
$C_{17}H_{34}O_2$	/margarynowy/ + 60	277/	" "	"
$C_{18}H_{36}O_2$	/stearynowy/ + 69	287/	" "	"
$C_{19}H_{38}O_2$	/undecynowy/ + 75	298/	" "	"
$C_{20}H_{40}O_2$	/arachinowy/ + 75	298/	" "	"

XI. POCHODNE KWASÓW TŁUSZCZOWYCH

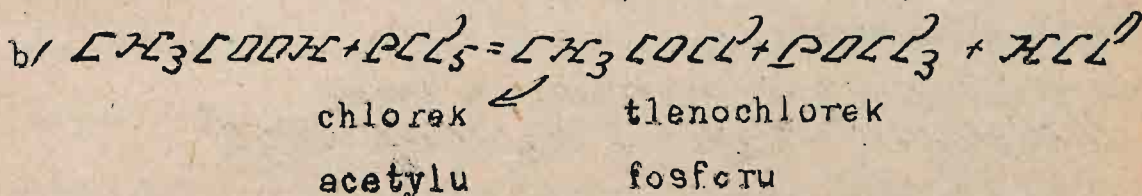
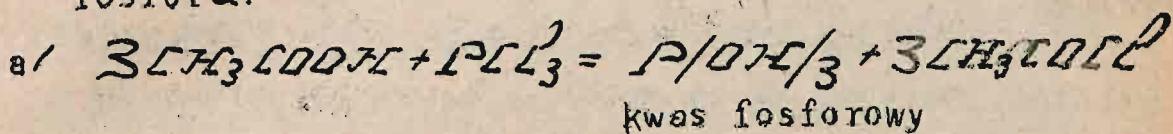
Rozróżniamy: sole np. CN_3COONa
 haloidki acylowe .. CN_3COCl
 estry $CN_3COOC_2H_5$

bezwodniki np.	$\text{CH}_3\text{COO.COCH}_3$
tiokwasy	CH_3COSH
amidy	CH_3CONH_2

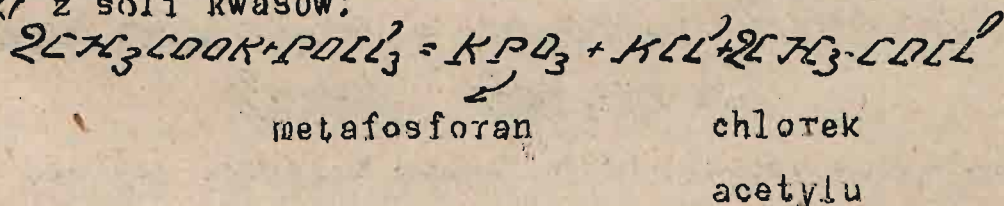
1. HALOTYDKI ACYLOWE.

Otrzymujemy:

1/ z kwasow przez dzialanie chlorowcowych pochodnych fosforu:



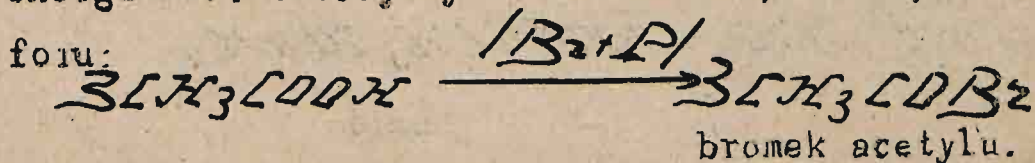
2/ z soli kwasow:



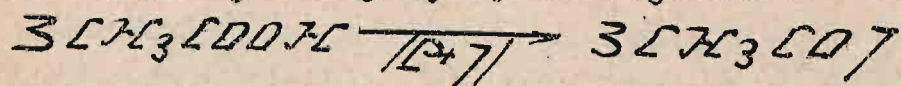
Metodę tą zastosował po raz pierwszy Czerhaót w 1851 roku.

Jeżeli chodzi o otrzymanie bromowych pochodnych u-
żywamy zamiast związków chlorowych odpowiednich połączeń
bromowych. Nie używamy PBr_3 gdyż reakcja byłaby zbyt
energiczna. stosujemy natomiast mieszaninę bromu i fos-
foru:

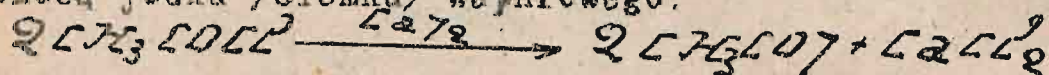
$\text{Br}_2 + \text{P}$



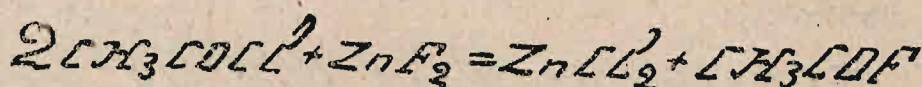
Jodek acylowy otrzymujemy analogicznie:



Mozemy przeprowadzić chlorek acylowy w jodek /bromek/ za pomocą jodku /bromku/ wapniowego:

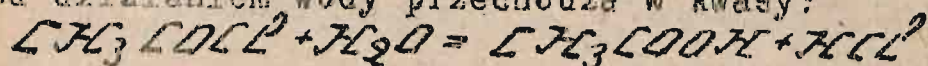


Fluorki otrzymujemy z chlorków działając fluorkiem cynkowym



Haloidki acylowe są chemicznie bardziej czynne od haloidek alkylowych.

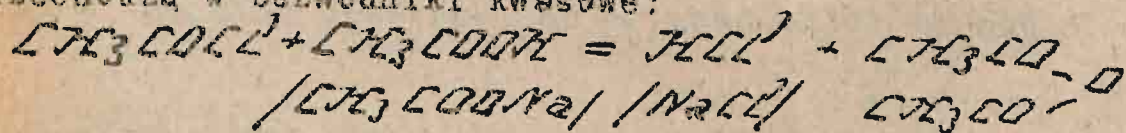
Pod działaniem wody przechodzą w kwasy:



Pod działaniem alkoholanów lub alkoholi przechodzą w estry

$$\text{CH}_3\text{COCl} + \text{NaOCC}_2\text{H}_5 = \text{NaCl} + \text{CH}_3\text{COOCC}_2\text{H}_5$$

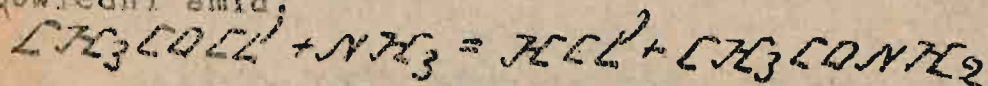
Pod działaniem odpowiednich kwasów haloidki acylowe przechodzą w bezwodniki kwasowe:



bezwodnik

kwasu octowego

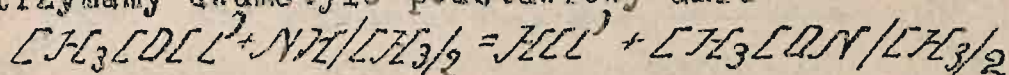
Działając na haloidek acylowy amoniakiem otrzymamy odpowiedni amid:



amid

kwasu octowego

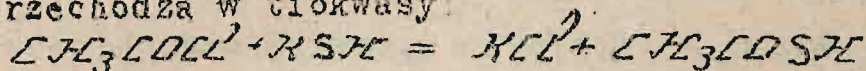
Działając na tenże chlorek aminą np. dwumetyloamina otrzymamy dwumetylo-podstawiony amid



dwumetylopodstawiony

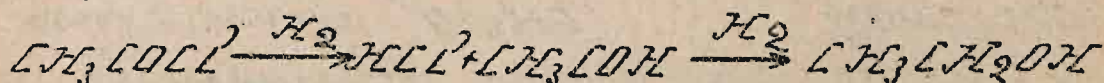
amid kwasu octowego.

Pod działaniem wodorosiarczku potasu haloidki acylo-
we przechodzą w tiokwasy:

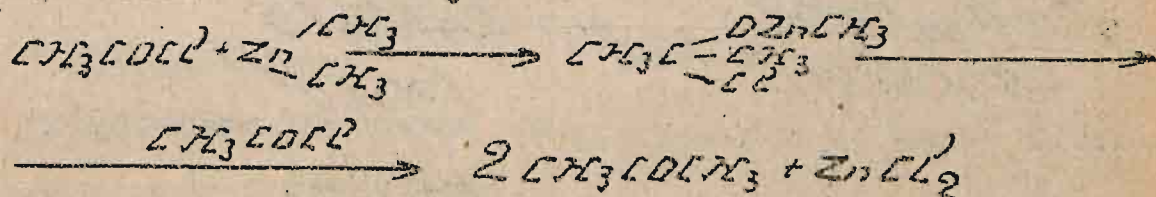


kwas tiooctowy.

Redukując amalgamatem sodowym w obecności wody, otrzymamy aldehyd, a ten przez dalszą redukcję przechodzi w odpowiedni alkohol:

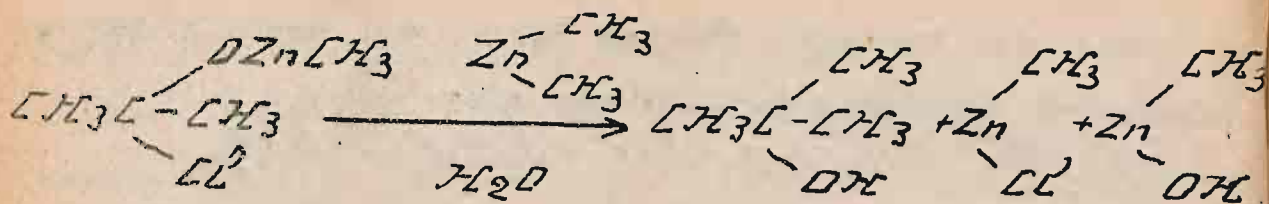


Działając na chlorek kwasu octowego organometalem /np. cynkometylem/ wytwarzamy związek, który z drugą cząsteczką chlorku daje aceton:



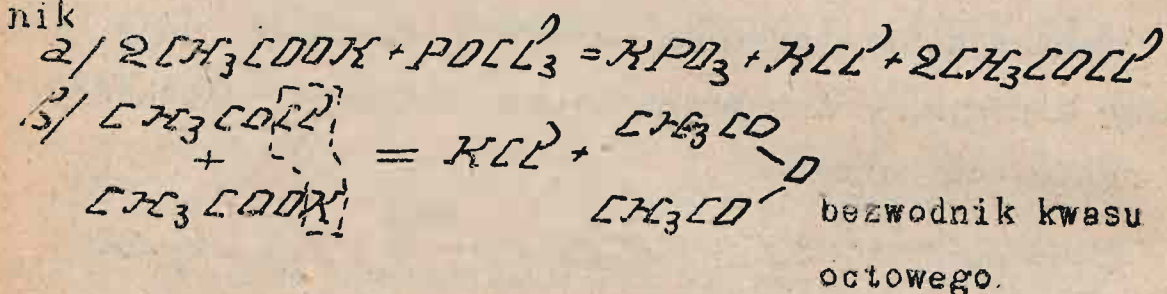
aceton

Działając na wytworzony związek nie chlorkiem, a cynkometylem otrzymamy alkohol trzeciorzędowy:

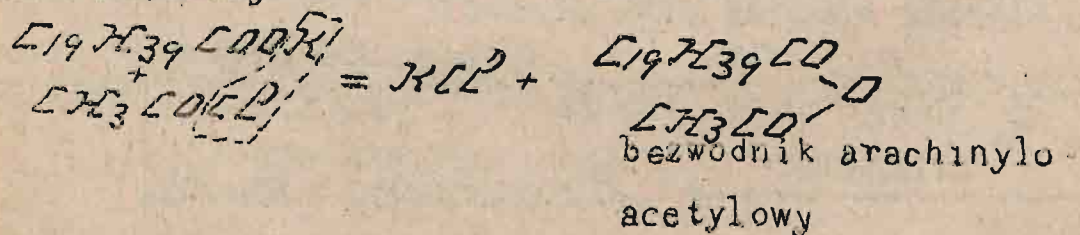


BEZWODNIKI KWASÓW.

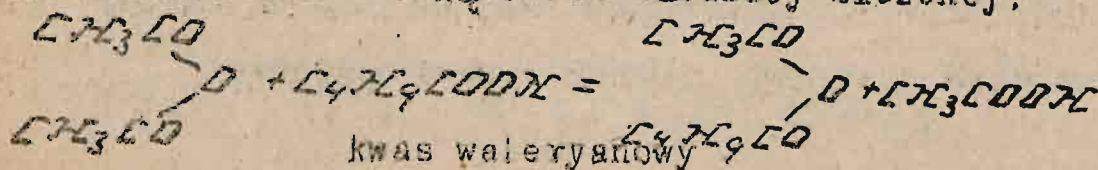
Posłużyły one Gerhardtowi do stworzenia teorii typów. Otrzymuje się je zwykle z soli kwasów przez działanie tlenochlorku fosforu. wytwarza się chlorek, działając nań drugą cząsteczką soli otrzymujemy bezwodnik



Działając chlorkiem kwasu octowego na sól potasowa kwasu tłuszczowego /np arachinowego/ otrzymamy bezwodnik mieszany

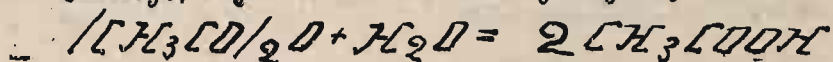


bezwodniki mieszane wytwarzamy działając na zwykły bezwodnik kwasem o cząsteczce bardziej złożonej:

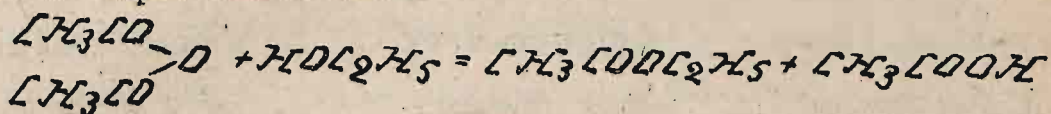


Niższe wyrazy tego szeregu są cieczeniami; wyższe -
ciałami stałymi

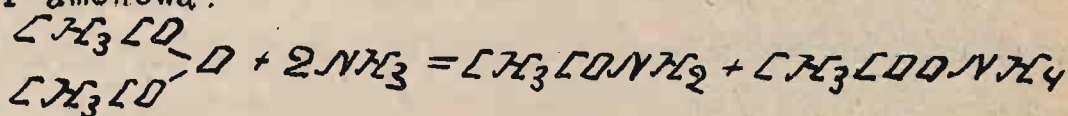
Gotując je z wodą otrzymujemy kwas



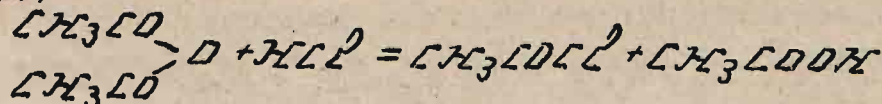
Pod działaniem alkoholu bezwodniki przechodzą w es-
ter i odpowiedni kwas:



Działając amoniakiem otrzymamy odpowiedni amid i
sól amonowa:



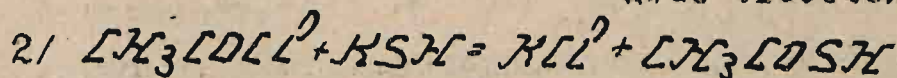
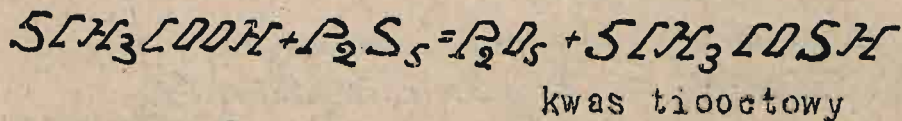
Działając kwasem solnym otrzymamy chlorek i wolny
kwas:



3 TIOKWASY.

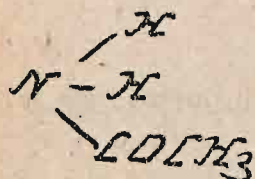
Otrzymujemy

1/ działaniem pięciosiarczku fosforu na kwasy tłuszczo-
we:

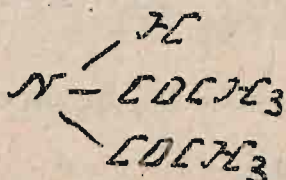


AMIDY.

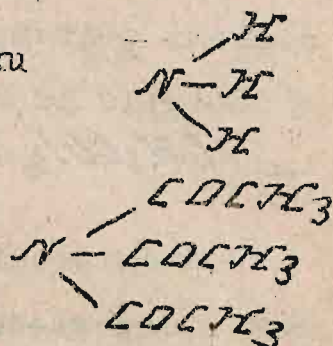
Przez zastąpienie wodorów w amonjaku rodnikami kwasowymi otrzymujemy:



pierwszorzędowy
amid /octamid/

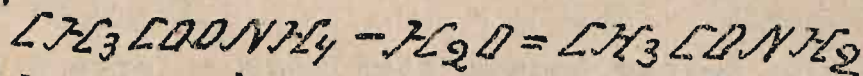


drugorzędowy
amid /dwuoc-
tamid/



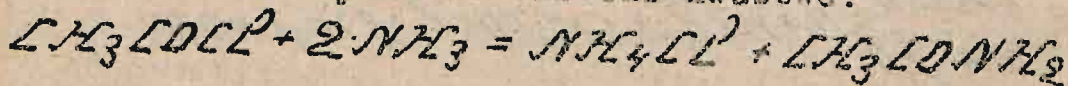
trzeciorzędowy
amid /trójoc-
tamid/

Czwartorzędowych nie znamy, gdyż sole amonowe kwasów tłuszczowych tracąc cząsteczkę wody przechodzą w amidy:

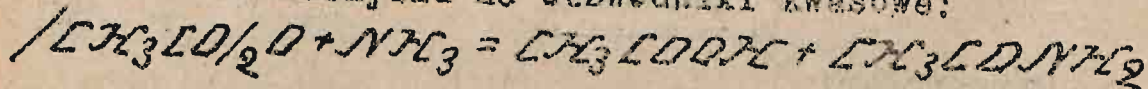


Amidy otrzymujemy

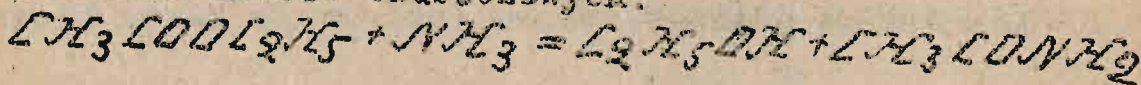
1/ działaniem amonjaku na chlorki kwasowe:



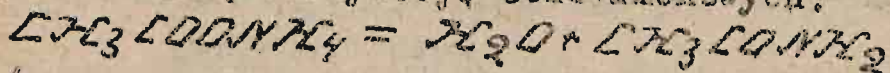
2/ działaniem amonjaku na bezwiedniki kwasowe:



3/ z estrów kwasów tłuszczowych:



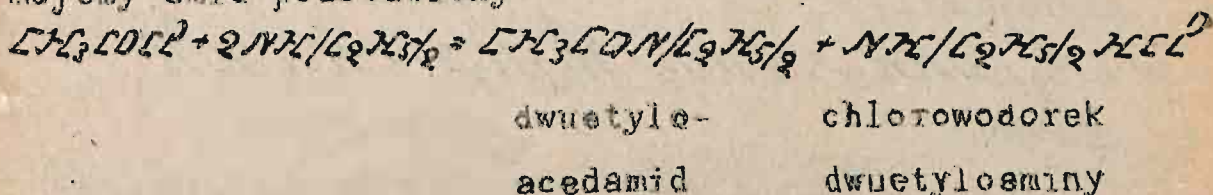
4/ przez suchą destylację soli amonowych:



5/ Nitryle poddane łagodnemu zwyżdieniu dają amidy:

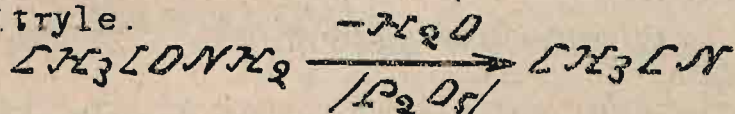


o działając na chlorek kwasowy dwuetyloamina otrzymujemy amid podstawiony:

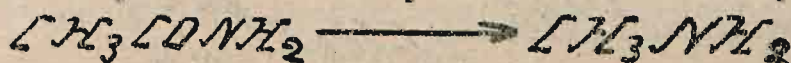


Amid mrówkowy /formamid/ HCONH_2 jest cieczą, wszystkie inne są ciałami krystalicznymi.

Pod wpływem środków odwadniających amidy przechodzą w nitryle.

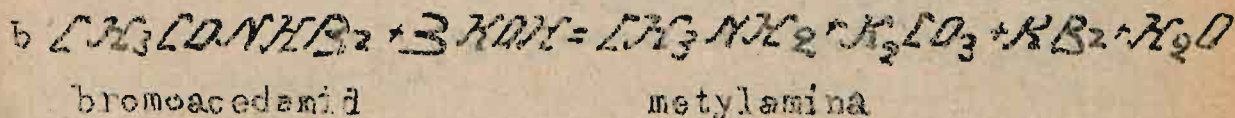
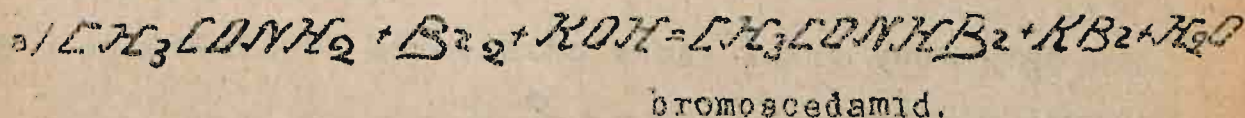


Hofmann zauważył że amidy pod działaniem bromu w kałicznym roztworze przechodzą w aminy:

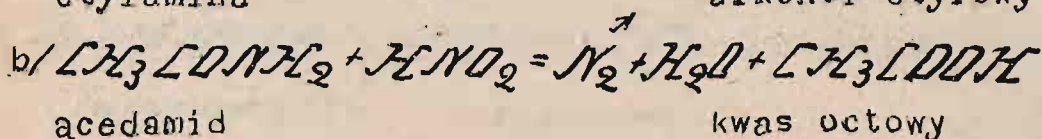
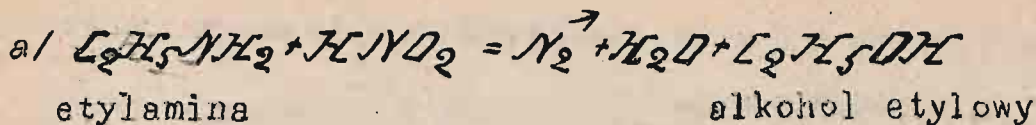


Mechanizm tej reakcji wyjaśnili Hoogewerf i Van Dorp.

Działając bromem w alkalicznym roztworze wytwarzamy bromoacedamid, a ten pod działaniem nadmiaru ługu potasowego przechodzi w aminę.



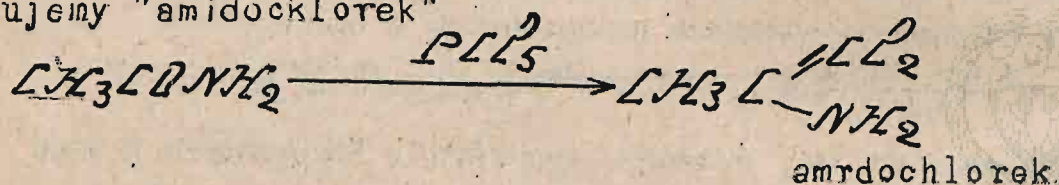
Aminy z kwasem azotawym dają alkohol + wodę, amidy dają z nim wolny kwas i wodę.



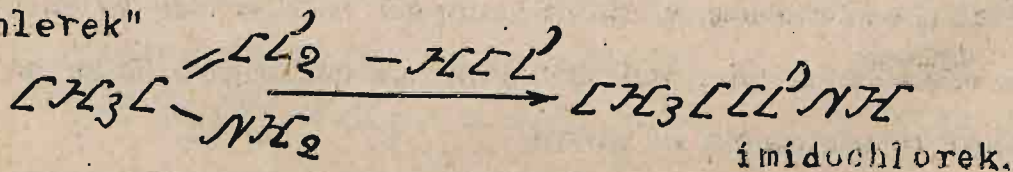
Praktyczne zastosowanie znajduje amid kwasu stearynowego $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONH}_2$ zmieszany z mydłem bywa używany jako klej. Otrzymują go z odpowiedniej soli amonowej ogrzewając ją w zamkniętych naczyniach do 250°

5 INNE POCHODNE KWAŚÓW.

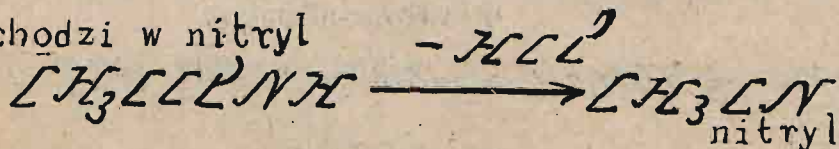
Działając pięćchlorkiem fosforu na acedamid otrzymujemy "amidochlorek"



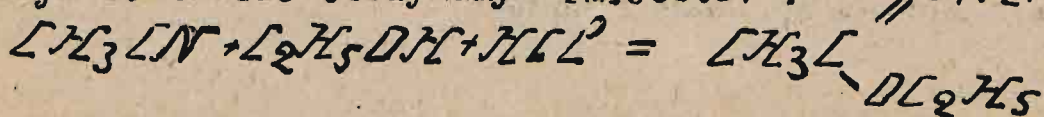
ten traci łatwo cząsteczkę chlorowodoru i daje "imidochlorek"



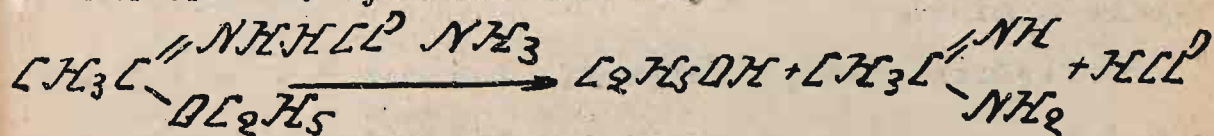
ten ogrzewany traci jedną cząsteczkę chlorowodoru i przechodzi w nitryl



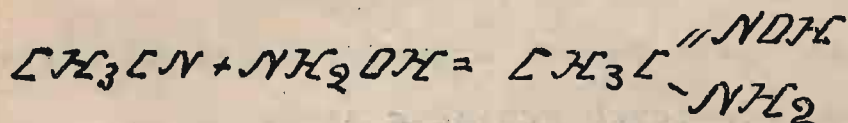
Działając gazowym chlorowodorem na nitryl w alkoholowym roztworze otrzymamy "imidoeter":



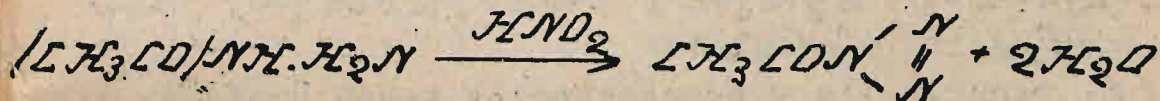
ten pod działaniem amoniaku przechodzi w „Amidynę” cia-
ło o charakterze wybitnie zasadowym.



Działając na nitryle hydroksylaminą, otrzymamy nowy
typ pochodnych kwasowych tak zwane „amidobksiny”



Działając na ester dwuamidem /hydrazyna/ otrzymamy
hydrazid $[CH_3COOC_2H_5 + H_2N.NH_2] = [CH_3CO/NH.NH_2N + C_2H_5OH]$
ten pod działaniem kwasu azotawego przechodzi w „azid”



azidy możemy rozpatrywać jako pochodne kwasu azotowodo-
rowego:



S Z Y B K O Ś Ć R E A K C J I

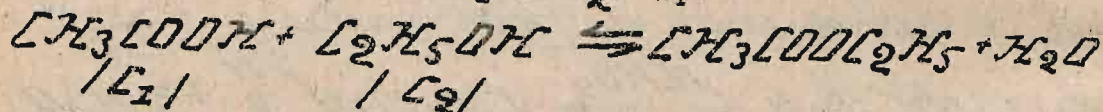
Reakcje odbywające się z ciałami organicznymi różnią
się od reakcji ciał nieorganicznych tem że przebieg ich
jest dosyć powolny Chcąc porównać szybkość reakcji
należy wyrazić ją liczbowo. Szybkością reakcji nazywamy

ilość danego ciała, która wskutek reakcji tworzy się lub znika w jednostce czasu. Czas wyrażamy zwykle w minutach.

Prędkość reakcji nazywamy liczbę wskazującą ile gramocząsteczek danego ciała przetwarza się na inne ciało jednej minuty.

Prędkość reakcji jest zawsze proporcjonalna do stężenia każdego z ciał biorących udział w reakcji.

Oznaczmy stężenie początkowe cząsteczek biorących udział w reakcji przez C_1 i C_2 . Np.



C_1 oznacza ile gramocząsteczek kwasu znajduje się w jednym litrze roztworu; C_2 - ile gramocząsteczek alkoholu znajduje się w jednym litrze. /.

Prędkość początkowa V_0 wyrazi się wzorem:

$$V_0 = K_1 \cdot C_1 \cdot C_2$$

K_1 - współczynnik proporcjonalności /.

Jeżeli po t minutach ustali się równowaga, a ilość cząsteczek przetworzonych będzie wynosiła np. x na jeden litr, to stężenia cząsteczek alkoholu i kwasu wyraża się: kwasu - $C_1 - x$ i alkoholu - $C_2 - x$ /.

Prędkość reakcji V wyrazi się wzorem:

$$V = K_1 / C_1 - x / \cdot C_2 - x /$$

szybkość reakcji odwrotnej V' :

$$V' = K_2 \cdot x \cdot x$$

K_2 - współczynnik proporcjonalności/

A ponieważ w chwili równowagi szybkości wartości liczbowe V i V' muszą być równe możemy napisać:

$$K_1 / [C_1 - x] / [C_2 - x] = K_2 \cdot x \cdot x$$

inaczej:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{x \cdot x}{[C_1 - x] [C_2 - x]}$$

Oznaczając K_1/K_2 przez K otrzymamy:

$$K = \frac{x \cdot x}{[C_1 - x] [C_2 - x]}$$

K nazywamy stałą równowagi chemicznej i jak widzimy wyraża się ona stosunkiem współczynników prędkości obustronnej reakcji. Ze zmianą temperatury wartość K zmienia się, w stałej temperaturze jest zawsze wartością stałą. A więc:

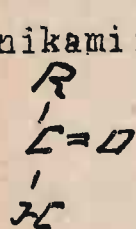
W stanie równowagi każdej reakcji chemicznej iloczyn zestężeń ciał tworzących jedną stronę równania chemicznego, podzielony przez iloczyn zestężeń ciał znajdujących się po przeciwnej stronie tegoż równania jest liczbą stałą.

Prawo to nosi nazwę "prawa działania mas".

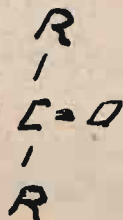
/Guldberg i Waage - 1867 r /

XVII. ALDEHYDY I KETONY.

Aldehydy i ketony zawierają charakterystyczną grupę "karbonylową" $\text{C}=\text{O}$, która w aldehydach jest połączona z rodnikiem i wodorem, w ketonach - z dwoma rodnikami:



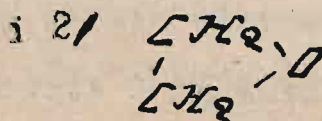
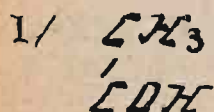
aldehyd



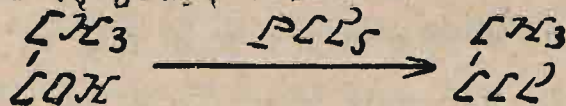
keton

Aldehydy cechuje grupa $\text{C}=\text{O}-\text{H}$ ketony zaś grupa $\text{C}=\text{O}$.
Budowa aldehydów.

Weźmy jeden z najprostszych aldehydów np. aldehyd octowy: budowę jego możemy przedstawić dwójako:



Jezeli/według pierwszego wzoru/ zawiera on grupę OH, to działając nań pięciocennikiem fosforu powiniemy zastąpić tę grupę chlorem:



W rzeczywistości otrzymujemy związek o składzie $\text{C}_2\text{H}_5\text{CCl}_2$ gdzie atom tlenu jest zastąpiony dwoma atomami chloru. Wobec tego musimy przyjąć że aldehydy nie zawierają grupy hydroksylowej. Przypuszczenie to po