

Tabl. XV. Własności fizyczne.

	P.W.	C.Wł.
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	12,5°	0,9214
$\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$	57,5°	1,2124
$\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$	83,5°	1,2808
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$	74,5°	1,3657
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$	114,5°	1,4784
$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{Cl}$	130,0°	1,5825
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Cl}$	147,0°	1,6258
$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{Cl}$	161,7°	1,7089
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{Cl}$	185,0°	2,011

Jak widzimy z tej tablicy izomery, w których atomy chlorowca są symetrycznie ustawione do łańcucha mają punkt wrzenia wyższy niż te, w których atomy chlorowca są niesymetryczne. Tak samo rzecz się ma z ciężarem właściwym.

XXI. ALKOHOLE WIELOWARTOSCIOWE.

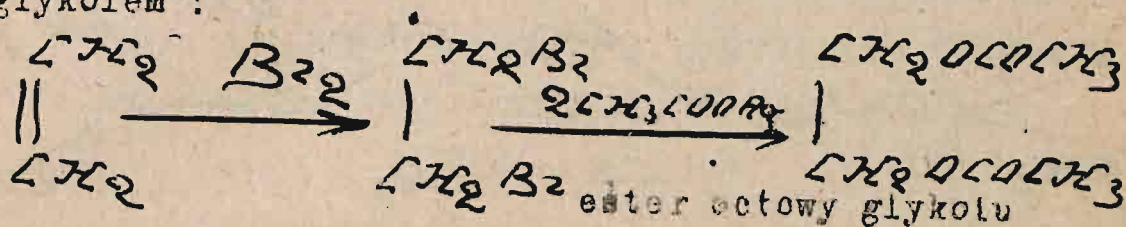
1. ALKOHOLE DWUWARTOSCIOWE.

Są to alkohole zawierające dwie grupy alkoholowe w cząsteczce. Znamy tylko kilka wyjątków związków, w których obie grupy alkoholowe są połączone z jednym węglem.

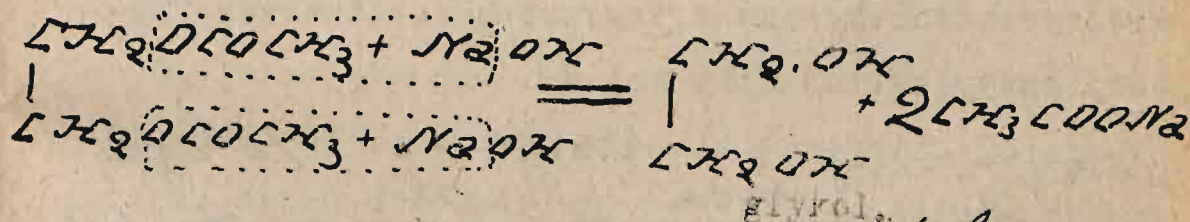
Rozpatrujemy więc tylko te alkohole dwuwartościowe-

we, w których grupy znajdują się u różnych węgli.

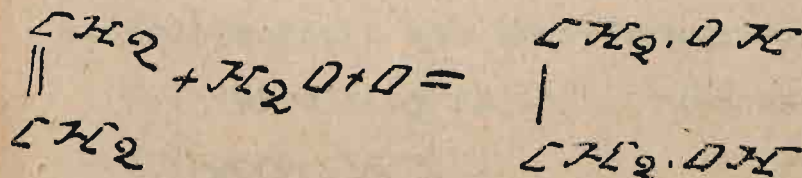
GLYKOL $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{matrix}$ Jak widzimy ze wzoru jest alkoholem dwupierwszorzędowym. Został otrzymany przez Würtza w 1859 r. w sposób następujący. Działając na etylen bromem i działając na otrzymany bromek etylenu octanem srebrnym, wytworzymy ester octowy alkoholu dwuwartościowego, nazwanego przez Würtza: "glykolem":



ten poddany zmydleniu wytwarza napowrót octan : pozostaje glikol:

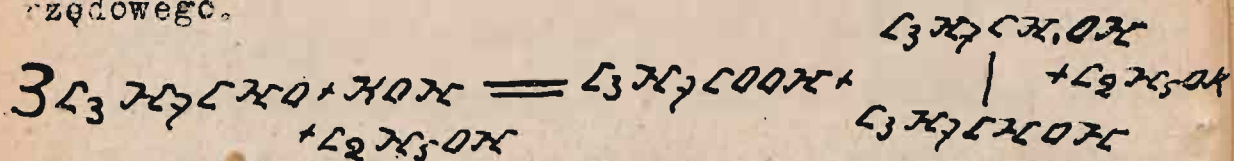


Można też otrzymać glikol utleniając etylen nadmanganianu potasu w alkalicznym roztworze:

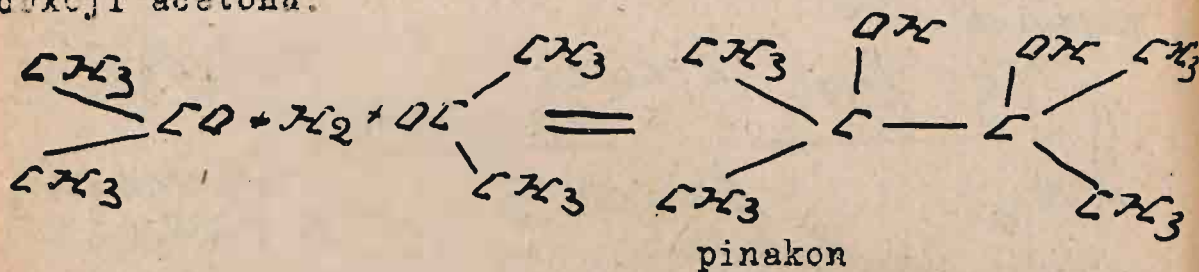


Glykole dwudrugorzędowe otrzymujemy z aldehydów działaniem alkoholowego KOH. Reakcja ta polega na tem że jedna cząsteczka aldehydu utlenia się do

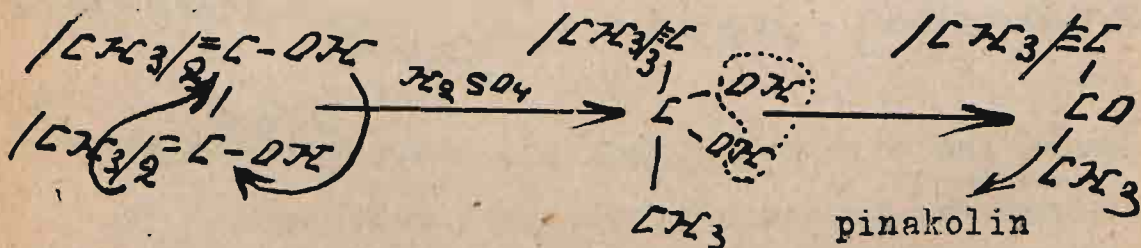
kwasy, a dwie inne redukują się do glikolu dwudru-
gorderowego.



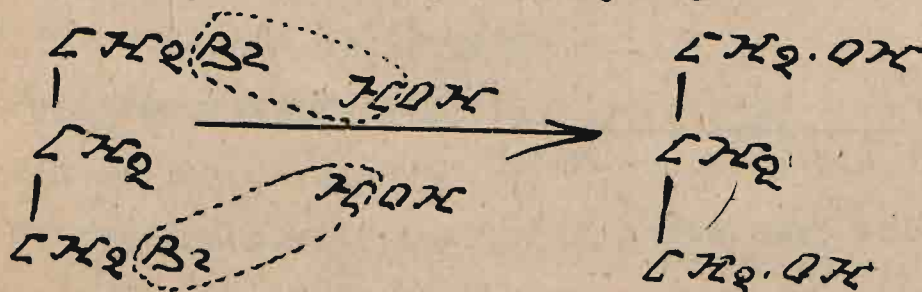
Glikole dwutrzeciorzędowe t. zw. "pinakony" o-
trzymujemy obok alkoholów drugorderowych przy re-
dukcji acetonu:



ten destylowany z kwasem siarczanym rozć. ulega
międzycząsteczkowemu przegrupowaniu, tworząc izo-
butylometyloketon /pinakolin/:



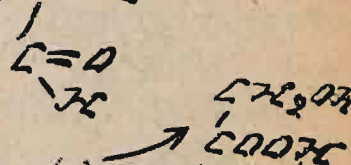
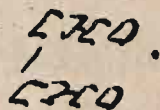
Glikol trójmetylowy otrzymujemy z odpowiedniego
bromku trójmetylenowego, gotując go z wodą:



OGÓLNE WŁASNOŚCI GLYKOLI.

Glykole są po większej części cieczami rozpuszczalnymi w wodzie, słabo rozpuszczalnymi w eterze, przy czem w miarę nagromadzenie grup alkoholowych w cząsteczce rozpuszczalność w wodzie wzrasta, a w eterze zmniejsza się. Glykole mają smak słodki.

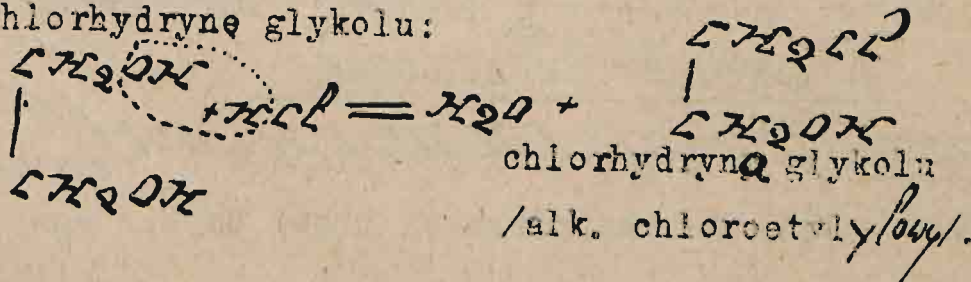
Utleniając glykol etylenowy otrzymujemy dwa aldehydy, a mianowicie aldehyd glykolowy $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$ t zw. "glyoksa" $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$.



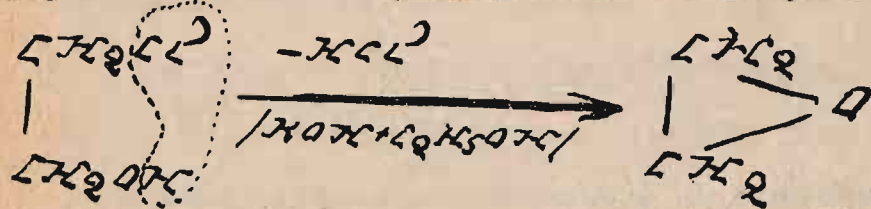
przy dalszem utlenianiu kwas glykolowy /oksyoctowy/ i kwas glyoksalowy $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$ a w końcu dwuzasadowy kwas szczawiowy $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$.

Glykole jako związki zawierające dwie grupy alkoholowe, dają estry, alkoholany, etery. Podstawiając przytem jeden lub dwa atomy wodoru alkylen, metalem lub rodnikiem kwasowym, wytworzymy jedno lub dwuocian glykolu, ester jedno lub dwuetylowy, alkoholan jedno lub dwusodowy i t.d.

Ogrzewając glykol z chlorowodem otrzymamy chlorhydryne glykolu:

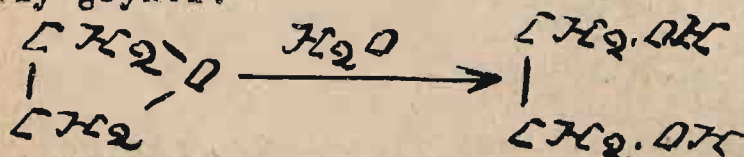


ta pod wpływem alkoholowego HOK tworzy bezwodnik glikolu /tlenek etylenu/ - związek cykliczny:

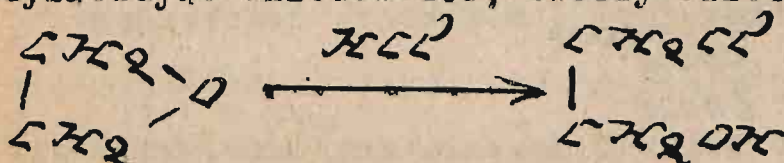


tlenek etylenu.

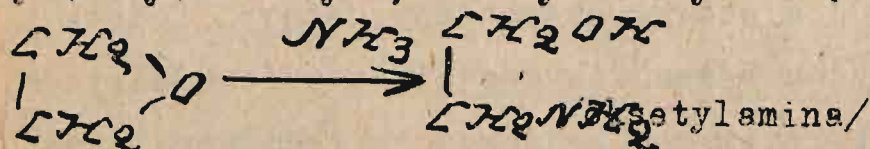
ten w przeciwieństwie do innych związków cyklicznych daje wiele reakcji addycji, przyłączając wodę tworzy glikol:



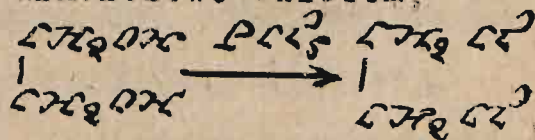
przyłączając chlorowódor, tworzy chlorhydrinę:



przyłączając amonjak, tworzy oksetylaminę:



Działając na glikol pięciochlorkiem fosforu, zastępujemy w nim obie grupy alkoholowe chlorem, wytwarzając chlorek etylenu:



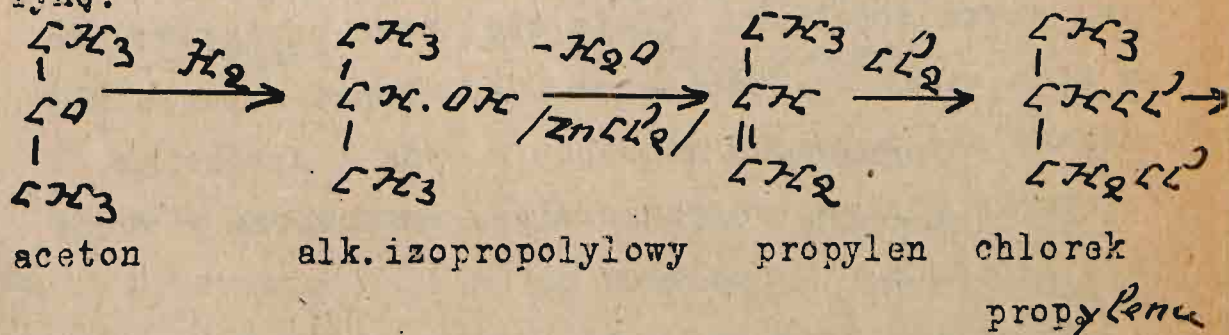
2. ALKOHOLE TRÓJWARTOSCIOWE.

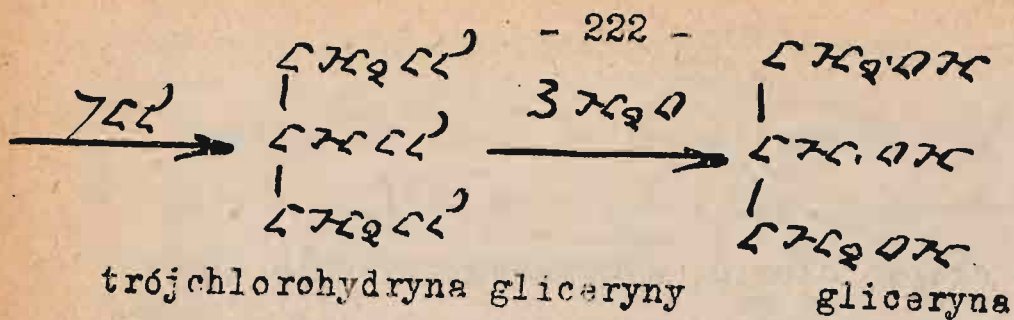
GLYCERYNA. $[\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}]$

Otrzymana była po raz pierwszy przez Scheel'ego

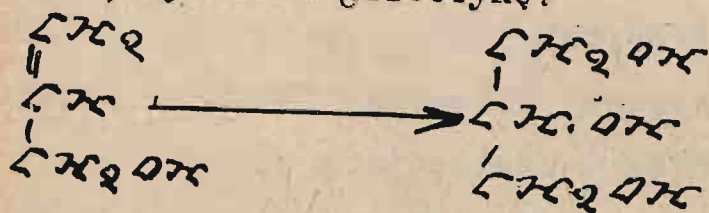
/1779 r./ gdy przygotowywał on t.zw. "plaster Saturna". Gotując oliwki z tlenkiem ołowiu, chciał on wytworzyć olej z ołowiu, tymczasem powstała słodka ciecz, nazwana przez niego "gliceryna". W 1813 r. Chevreul dowiódł, że ciecz ta znajduje się nie tylko w oliwkach, ale w wielu tłuszczach.

Pelouze w 1836 r. ustalił skład gliceryny, a Berthelot /1853/ i Würtz /1855/ wyświetlili jej budowę. Całkowitej syntezy gliceryny dokonali Friedel i Sylwa /1872 - 1874/ w następujący sposób, destylując octan wapnia otrzymali aceton, a redukując ten ostatni, wytworzyli alkohol izopropylowy. Odwadniając otrzymany alkohol, otrzymali propylen, ten przeprowadzili w chlorek propylenu, na który działając chlorkiem jodu, wytworzyli tróchlorohydrynę gliceryny, ta gotowana z wodą wymienia wszystkie atomy chloru na grupy wodorotlenowe, dając glicerynę:

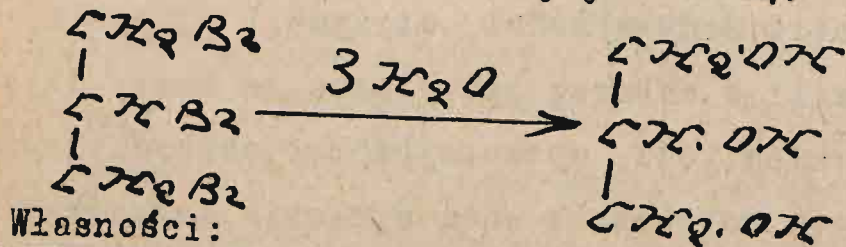




Glicerynę można także otrzymać:
z alkoholu allylowego, który poddany utlenianiu
zapomocą nadmanganianu potasu w alkalicznym roz-
tworze, wytwarza glicerynę:



z trójbromohydryny /otrzymanej działaniem bromu
na propan/ przez gotowanie jej z wodą:



Gliceryna jest cieczą gęstą, bezwoną i bezbarw-
ną, smaku słodkiego. Daje się łatwo przeprowadzić
w stan stały /p. topnienia 17^o/.. Punkt wrzenia 290^o.
Miesza się w każdym stosunku z wodą i alkoholem,
w eterze jest nierozpuszczalna. Rozpuszcza w sobie
sól kuchenna, tlenek ołowiu i t.d.

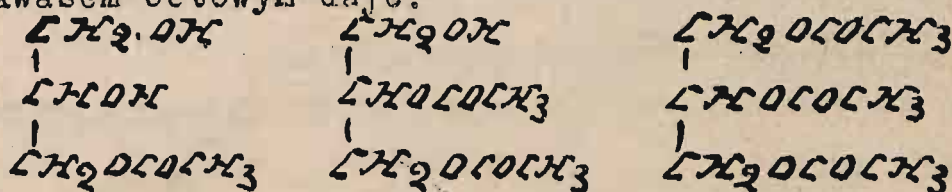
Utleniana daje kwas glicerynowy

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CHOH} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$$

lub kwas tartronowy $/\text{COOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOH}/$.

Jako alkohol trójwartościowy daje gliceryna trzy rodzaje estrów /glicerydów/.

Z kwasem octowym daje:



monoacetyna

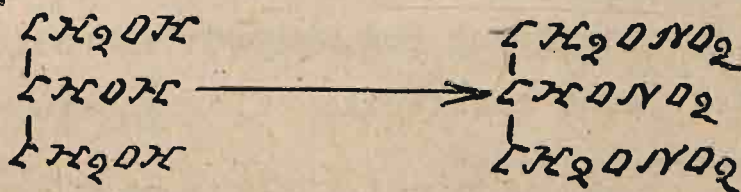
diacetyna

trioacetyna.

Estry te mają duże znaczenie w technice jako znakomite rozpuszczalniki niektórych barwników.

Z kwasem azotowym tworzy gliceryna ester zwany "nitrogliceryną", ta została odkryta w 1847 r. przez Sobrera, a w 1867 r. Nobel zastosował ją do celów wojennych i technicznych.

NITROGLICERYNA otrzymuje się działaniem mieszaniny stężonego kwasu azotowego i siarkowego na glicerynę:

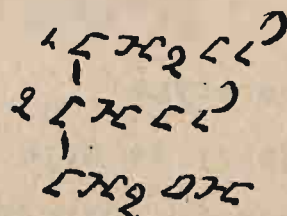
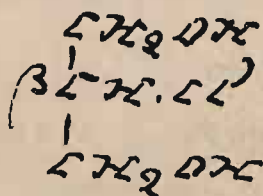
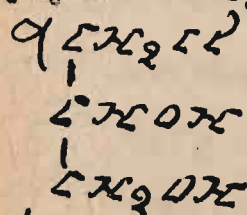


nitrogliceryna.

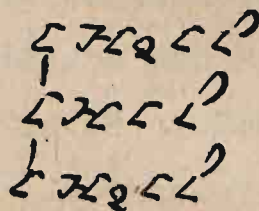
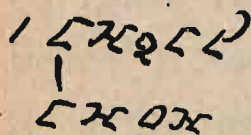
Czysta nitrogliceryna jest cieczą bezbarwną, oleistą. W mieszaninie z ciałami porowatymi /np. ziemią okrzemkową/ tworzy masę służącą jako środek wybucho-

wy. Mieszanina 75 % nitrogliceryny z 25 % ziemi o-
krzemkowej stanowi dynamit. Mieszaninę 7 % nitro-
cellulozy /collodium/ z 93 % nitrogliceryny nazywa-
my prochem bezdymnym.

Z kwasem chlorowodorowym tworzy gliceryna nastę-
pujące estry:



α -chlorohydryna β -chlorohydryna γ -chlorohydryna.

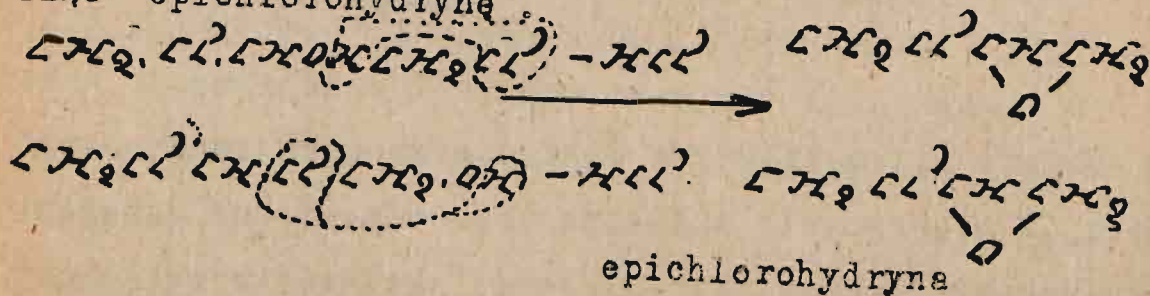


1.3 - chlorohydryna

trójchlorohydryna.

te ostatnia najlepiej otrzymywać z chlorku allylo-
wego działaniem dwóch atomów chloru.

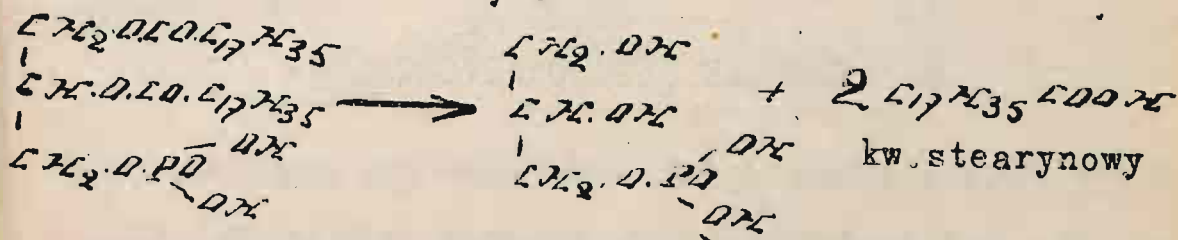
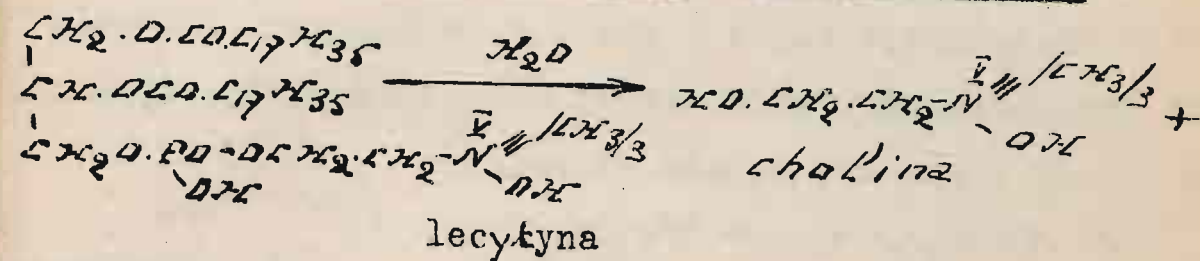
1.3 i 1.2 chlorohydryny pod wpływem alkoholowego
 KOH tracą jedną cząsteczkę chlorowodoru, two-
rząc "epichlorohydryne".



związki te są znakomitymi rozpuszczalnikami żywio-
i znajdują szerokie zastosowanie przy fabrykacji
pokostów.

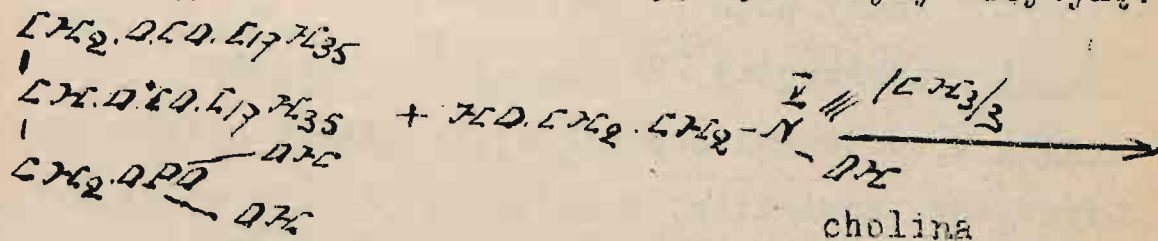
Estry fosforowe gliceryny mają wielkie znaczenie fizjologiczne. Otrzymano je t.zw. "lecytyny", znajdujące się w żółtku jaj i substancji nerwowej.

Lecytyna z żółtka jaj rozkłada się przy hydrolizie na choline i kwas dwusterynoglicerynofosforowy, ten rozkłada się dalej na kwas gliceryno-fosforowy i stearynowy.



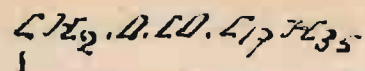
kwas dwusterynogliceryno- kw. glicerynofosforowy
fosforowy /gliceryd dwusterynofosf./

i naodwrot; podstawiając w glicerydzie dwusterynofosforowym wodór jednej z grup wodorotlenowych z rodnika $[-\text{PO}(\text{OH})_2]$ rodnikiem choliny, wytworzymy lecytynę:

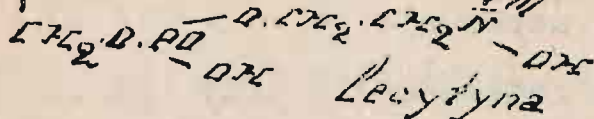
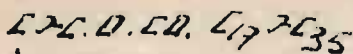


gliceryd dwusterynofosforowy

Arkusz 15-ty



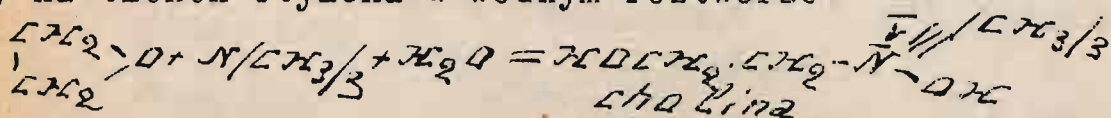
→



Lecytyna

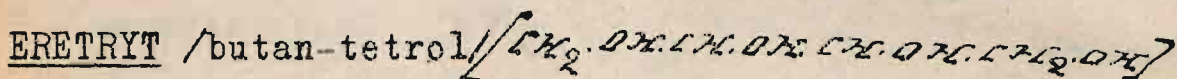
co dowodzi, że lecytyna jest estrem cholinowym kwasu glicerydo-dwustearynowo-fosforowego.-

Cholina znajduje się w chmielu i muchomorach w stanie wolnym. Sztucznie otrzymuje się ją działaniem trójmetylami-
ny na tlenek etylenu w wodnym roztworze.



Cholina

3. ALKOHOLE CZTEROWARTOŚCIOWE.



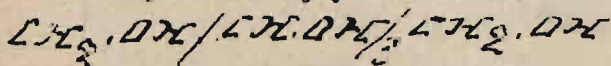
znajduje się pod postacią estru zwanego "eretryną" w mchach i niektórych wodorostach. Istnieje w 4-ch odmianach stereochemicznych: prawoskrętnej, lewoskrętnej, obojętnej i racymicznej.

4. ALKOHOLE PIĘCIOWARTOŚCIOWE /PENTYTY/

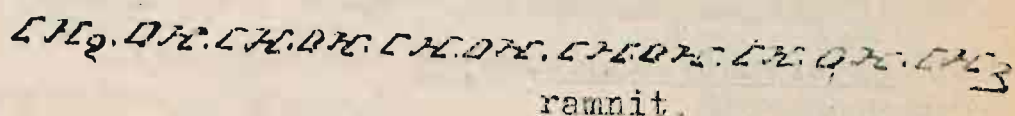
Znamy pięć stereoisomerów:

- 1/ arabit prawoskrętny, 2/ arabit lewoskrętny
- 3/ arabit w odmianie racemicznej, 4/ adonit optycznie nieczynny, znaleziony w roślinie „adonis vernalis”
- 5/ ksylit optycznie nieczynny.

Pentyty te odpowiadają wzorowi:



Oprócz nich znamy jeszcze jeden alkohol pięciowartościowy "ramnit":

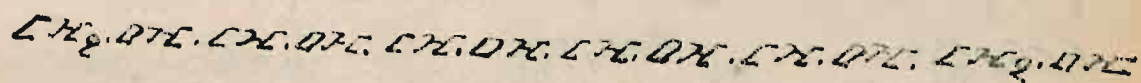


5. ALKOHOLE SZEŚCIOWARTOŚCIOWE /HEKSYTY/

Rozróżniamy:

- 1/ dulcit,
- 2/ mannit /prawo, lewoskrętny i racymiczny/.
- 3/ sorbity

odpowiadają one wzorowi:



Otrzymujemy je przez redukcję odpowiednich aldehydów

Z więcej wartościowych alkoholów znamy: "heptity"

/mannoheptity/, oktity /mannooktity/: glukooktit /8 wart
alkohol/ otrzymywany przez redukcję oktozy i "glukononit
/9 wart.alkohol/ otrzymywany przez redukcję glukononozy.

XXIII. D W U A M I N Y.

Zastępując w glikolu obie grupy wodorotlenowe grupami aminowymi wytworzymy dwuaminy. Są to bardzo silne truciźny, powstające przy gniciu trupów, dlatego nazywamy je

"ptomainami" czyli alkaloidami trupiemi, znamy:

1/ etylenodwuaminę / $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ / p.wrzen. 116°

2/ trójmetylenodwuaminę / $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ / p.w. 136°

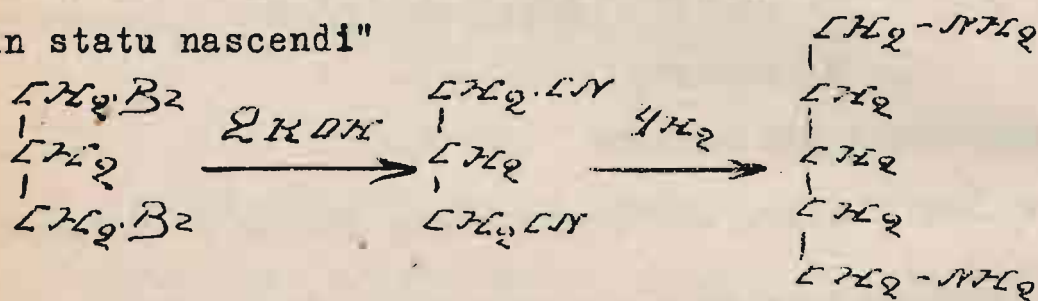
3/ czterymetylenodwuaminę /putrescynę/

/ $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ / p.w. 185°.

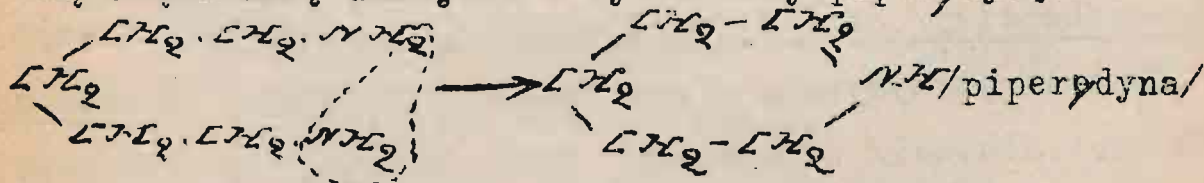
4/ pięciometylenodwuaminę /kadawerynę/

/ $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ / p.w. 178°

tę ostatnią otrzymujemy z bromku trójmetylenu, działając nań cyankiem potasu i redukując grupę cyanową wodorem "in statu nascendi"



Ogrzewając kadawerynę powyżej 178° odszczepiamy jedną cząsteczkę amoniaku i wytwarzamy piperędynę:



XXIV. K W A S Y D W U Z A S A D O W E

Zawierają po dwie grupy karboksylowe w cząsteczce.

Przedstawicielem ich jest HOOC - kwas szczawiowy:

1

jego homologami są:

2. $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ kwas malonowy
3. $\text{HOOC}-\text{CH}_2/\text{CH}_2-\text{COOH}$ " bursztynowy
4. $\text{HOOC}-\text{CH}_2/\text{CH}_2/\text{CH}_2-\text{COOH}$ " glutarowy
5. $\text{HOOC}-\text{CH}_2/\text{CH}_2/\text{CH}_2/\text{CH}_2-\text{COOH}$ " adypinowy
6. $\text{HOOC}-\text{CH}_2/\text{CH}_2/\text{CH}_2/\text{CH}_2/\text{CH}_2-\text{COOH}$ " pimelinowy
7. $\text{HOOC}-\text{CH}_2/\text{CH}_2/\text{CH}_2/\text{CH}_2/\text{CH}_2/\text{CH}_2-\text{COOH}$ " korkowy
8. $\text{HOOC}-\text{CH}_2/\text{CH}_2/\text{CH}_2/\text{CH}_2/\text{CH}_2/\text{CH}_2/\text{CH}_2-\text{COOH}$ " azelainowy
9. $\text{HOOC}-\text{CH}_2/\text{CH}_2/\text{CH}_2/\text{CH}_2/\text{CH}_2/\text{CH}_2/\text{CH}_2/\text{CH}_2-\text{COOH}$ " sebacynowy

Kwasy te mają bardzo ciekawe własności fizyczne:

Tabl. XVI.		<u>Kwas</u>	<u>P.t.</u>	<u>Stała t.</u>	<u>Rozpuszczalność</u> <u>/w 100 cz.H₂O/</u>
1.	$\text{HOOC}-\text{COOH}$	/I/	189°	10	10,2/20°/
2.	$\text{HOOC}-\text{CH}_2\text{COOH}$	/II/	134°	0,163	139,7 /15°/
3.	$\text{HOOC}-\text{CH}_2/\text{CH}_2-\text{COOH}$	/I/	189°	0,0665	5,14 /14°,5/
4.	$\text{HOOC}-\text{CH}_2/\text{CH}_2/\text{CH}_2-\text{COOH}$	/II/	97°,5	0,00475	80,3 /14°/
5.	$\text{HOOC}-\text{CH}_2/\text{CH}_2/\text{CH}_2/\text{CH}_2-\text{COOH}$	/I/	149°	0,00371	1,44 /15°/
6.	$\text{HOOC}-\text{CH}_2/\text{CH}_2/\text{CH}_2/\text{CH}_2/\text{CH}_2-\text{COOH}$	/II/	105°	0,00348	4,1 /20°/
7.	$\text{HOOC}-\text{CH}_2/\text{CH}_2/\text{CH}_2/\text{CH}_2/\text{CH}_2/\text{CH}_2-\text{COOH}$	/I/	140°	0,00293	0,142 /15,5/
8.	$\text{HOOC}-\text{CH}_2/\text{CH}_2/\text{CH}_2/\text{CH}_2/\text{CH}_2/\text{CH}_2/\text{CH}_2-\text{COOH}$	/II/	107°-108°		
9.	$\text{HOOC}-\text{CH}_2/\text{CH}_2/\text{CH}_2/\text{CH}_2/\text{CH}_2/\text{CH}_2/\text{CH}_2/\text{CH}_2-\text{COOH}$	/I/	133°		

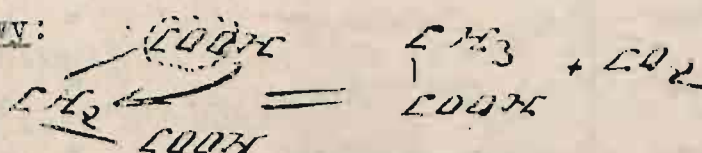
Rozróżniamy tu dwa szeregi: do pierwszego zaliczamy kwasy o parzystej ilości atomów węgla w cząsteczce drugiego - kwasy o nieparzystej ilości atomów

Z tablicy widzimy, że punkt topnienia kwasów szeregu parzystego jest wyższy od punktu topnienia kwasu następnego, należącego do szeregu nieparzystego.

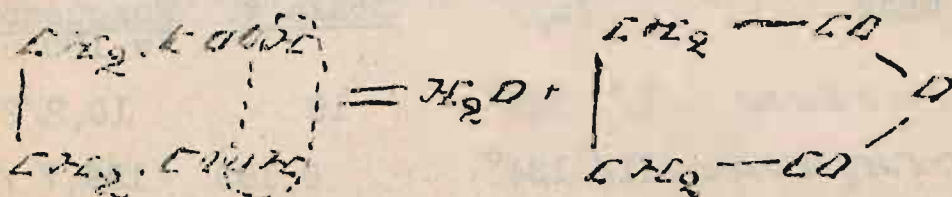
Zachowanie się kwasów dwuzasadowych w wysokich temperaturach.

Kwas szczawiowy ogrzewany rozpada się na $\text{CO}_2 + \text{COOH} \cdot$ lub na $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$

Kwas malonowy:

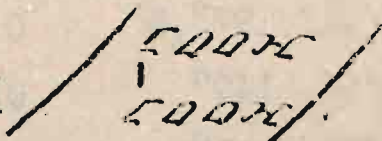


Kwas bursztynowy nie rozpada się na $\text{CO}_2 + \text{kw. jednozasadowy}$, odszczepia natomiast wodę, tworząc bezwodnik:



Kwas adypinowy i jego wyższe homologi destylują się bez rozkładu.

KWAS SZCZAWIOWY



W XVII stuleciu zauważono go pod postacią kwaśnego szczawianu potasu w roślinach należących do gatunków "Oxalis" i "Rumex". Wieloglab w 1778 r. i Scheele w 1776 r.

Wymalowali wolny kwas szczawiowy. Gay Lussac w r. 1829 podał

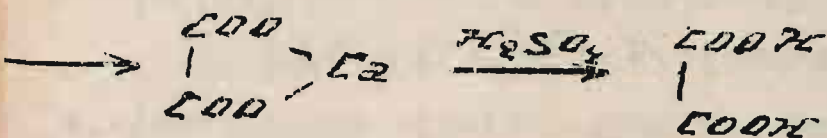
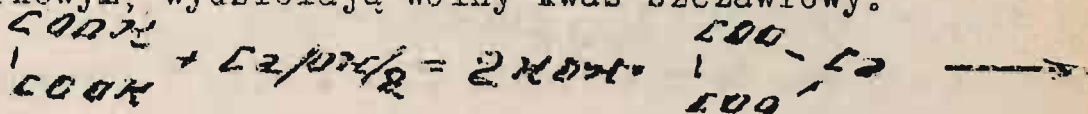
metodę otrzymywania kwasu szczawiowego z trocin lub bawełny

bez topienia z H_2SO_4 bez dostępu powietrza. Dale w 1856

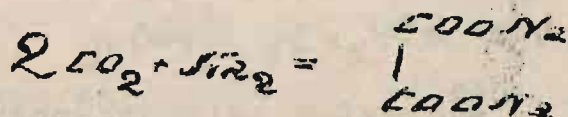
przełożył tę metodę do techniki.

Wędrując z H_2SO_4 ogrzewa się w żelaznych

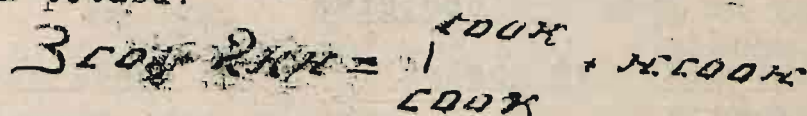
panwiach, wylugowuje się następnie wodą, odcedza i daje wykryształizować siarczanowi potasowemu. Ten rozpuszcza się ponownie w wodzie i zadaje wapnem gaszonym - wytwarza się wtedy NH_4 szczawian wapnia, na który działając kwasem siarkowym, wydzielają wolny kwas szczawiowy.



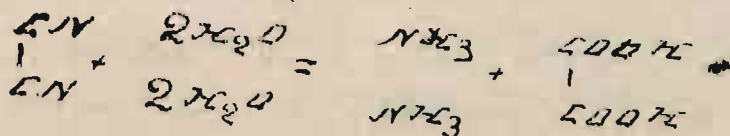
Syntetycznie otrzymują kwas szczawiowy działaniem bezwodnika węglowego na sól metaliczny w temp. $300^\circ - 350^\circ$:



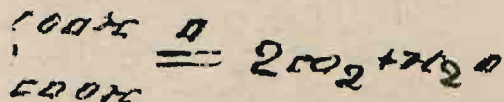
Można go też otrzymać działaniem bezwodnika węglowego na wodorek potasu:



Z dwucyanu:



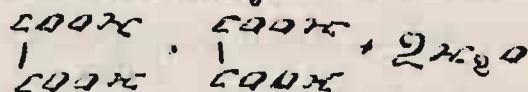
Kwas szczawiowy utleniony za pomocą nadmanganianu potasu rozkłada się łatwo na bezwodnik i wodę:



ponieważ utlenienie to przebiega ilościowo, zastosowano je do oznaczania miana nadmanganianu potasu.

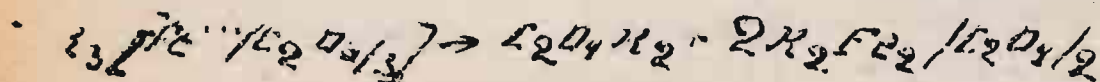
Sole kwasu szczawowego dzielimy na kwaśne i obojętne

Szczawian potasowy kwaśny znajduje się w różnych gatunkach szczawiu, nadając mu kwaskowaty smak, wchodzi w skład "soli szczawikowej" o wzorze:



która bywa używana do wywabiania plam z rdzy i atramentu. Usuwanie tego rodzaju plam polega na tworzeniu się podwójnej soli żelazowo-potasowej: $\text{K}_2\text{Fe}/\text{C}_2\text{O}_4/2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Szczawian żelazowo-potasowy znajduje zastosowanie w platynotypji, gdyż pod wpływem światła słonecznego ulega redukcji, przechodząc w szczawian żelazowo-potasowy:

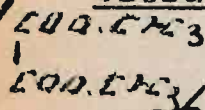


szczawian żelazowo-potasowy szczawian żelazowo-potasowy

Estry kwasu szczawowego.

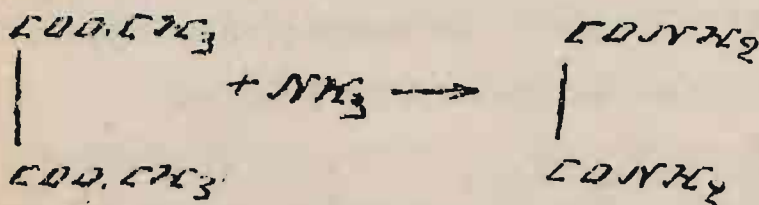
Dzielimy na kwaśne i obojętne.

Szczawian metylowy /ester metylowy kwasu szczawowego



służy do oczyszczania kwasu szczawowego.

Pod wpływem amoniaku tworzy t.zw. "oksamid" biały nierozpuszczalny w wodzie proszek:



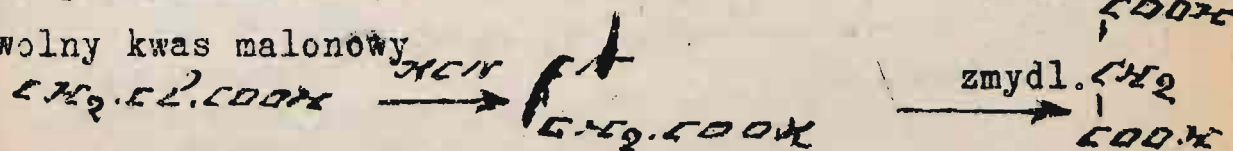
Ten pod wpływem ciał odwadniających traci dwie cząsteczki wody i przechodzi w nitryl zwany dwucyanem:

Bezwodnika kwasu szczawowego nie znamy.

COOH
 CH_2
 COOH / KWAS MALONOWY / METANODWUKARBONOWY/

Został otrzymany przez utlenienie kwasu jabłkowego. Znajduje się pod postacią soli wapniowej w soku buraczanym.

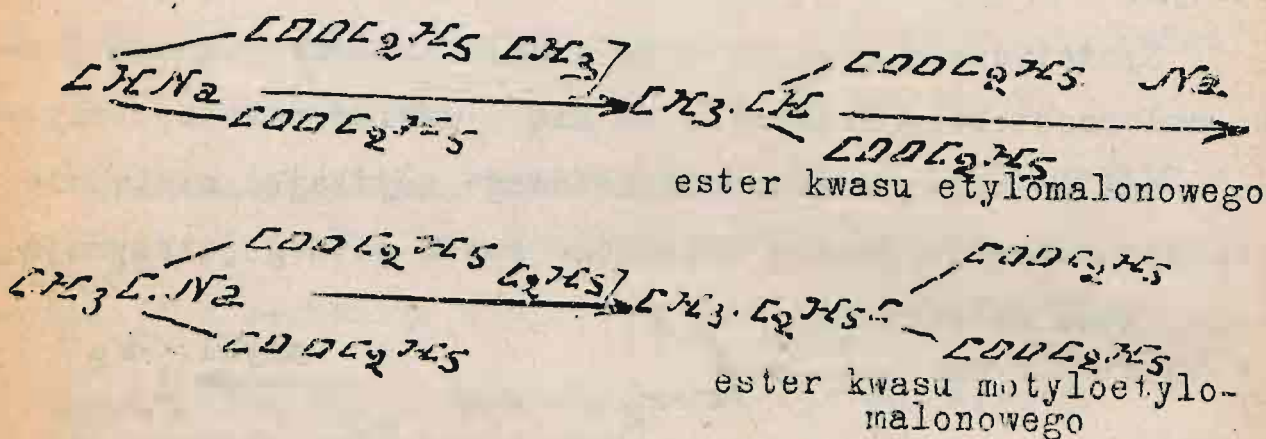
Syntetycznie otrzymują go z soli potasowej kwasu jednachlorooctowego, działając na nią cjankiem potasu; otrzymują sól potasową kwasu cyanooctowego, zmydlając następnie grupę cyanową za pomocą stężonego kwasu solnego, otrzymują wolny kwas malonowy



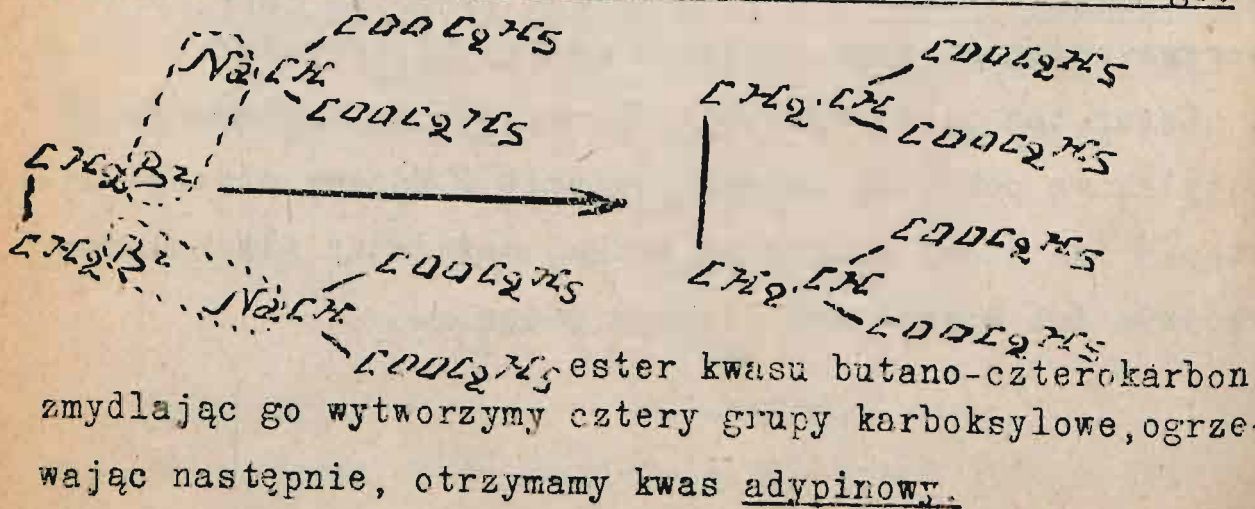
Kwas malonowy, jako dwuzasadowy tworzy dwa rodzaje esterów /obojętne i kwaśne/. Bardzo ważnym jest jego ester dwuetylowy $\text{CH}_3\text{CH}(\text{COOCH}_2\text{CH}_3)_2$ otrzymują go wprost z soli potasowej kwasu cyanooctowego, rozpuszczonej w alkoholu etylowym, wprowadzając do tego roztworu gazowy chlorowódór.

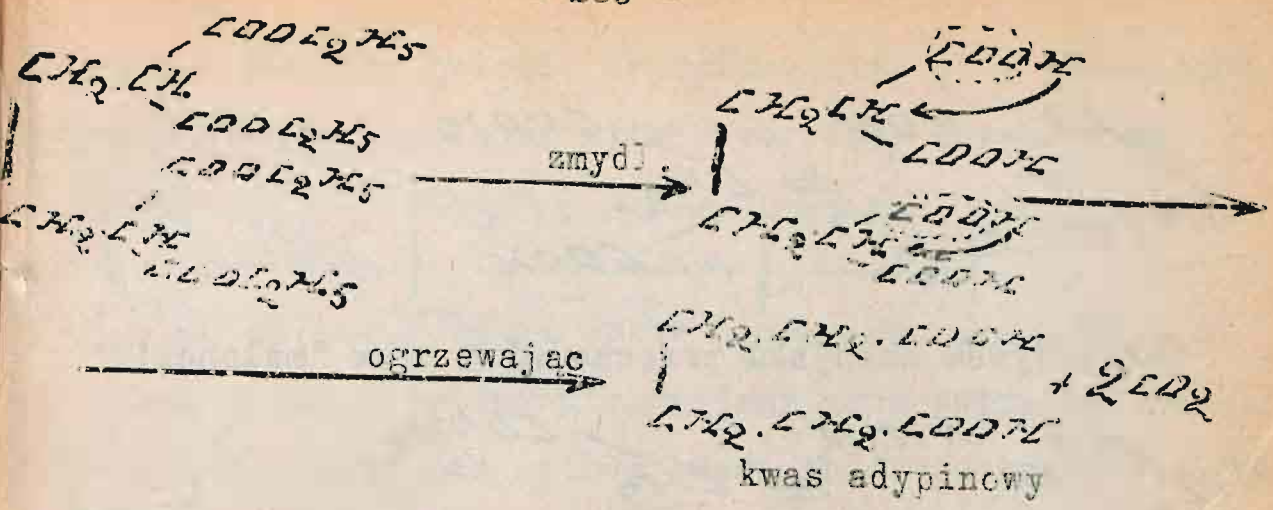
Ester ten jest ważny z tego względu, że zawiera grupę metylenową pomiędzy dwiema grupami CO . Możemy dlatego zastąpić dwa atomy wodoru np. sodem, działając alkoholanem sodowym lub wprost metalicznym sodem.

Jeżeli na otrzymany w ten sposób ester sodomalonowy działamy jodkiem metylowym, to otrzymamy ester kwasu metylomalonowego, działając na który alkoholanem sodowym lub metalicznym sodem, otrzymamy związek, w którym działając jakimkolwiek haloidkiem, zastąpimy sód rodnikiem. Otrzymamy wtedy ester kwasu metyloetylomalonowego:

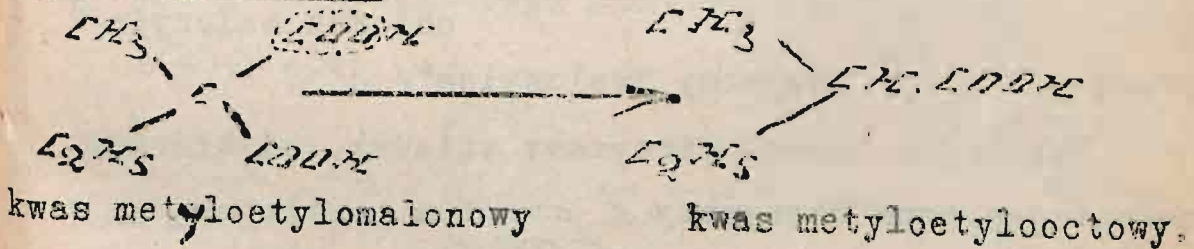


Ester sodomalonowy staje się środkiem do syntezy homologów kwasu malonowego. Działając np. estrem tym na bromek etylenu otrzymamy ester kwasu butano-czterokarbonowego:

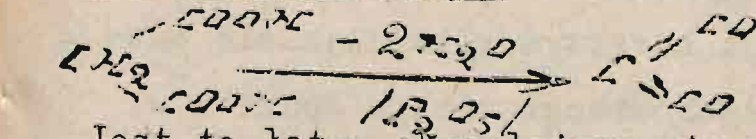




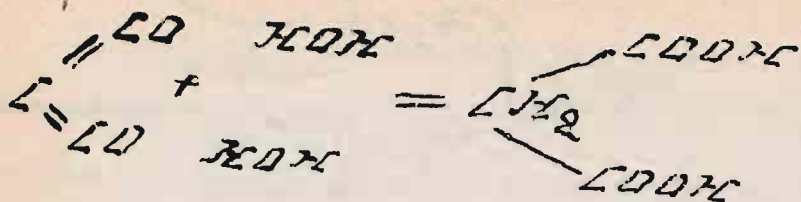
Ester malonowy dzięki własności tracenia jednej cząsteczki CO_2 przy ogrzewaniu, daje jednozasadowe kwasy nasycone. Ogrzewając np. kwas metyloetylomalonowy, odszczepimy jedną cząsteczkę bezwodnika węglowego i otrzymamy kwas metyloetylooctowy:



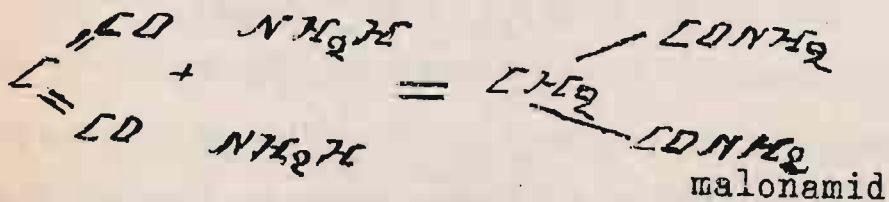
Wśród pochodnych kwasu malonowego znajduje się jeden bardzo ciekawy i niespodziewany produkt. Odwadniając kwas malonowy za pomocą pięciotlenku fosforu, otrzymamy nowe połączenie węgla z tlenem - podtlenek węgla /bezwodnik podwójny kwasu malonowego/



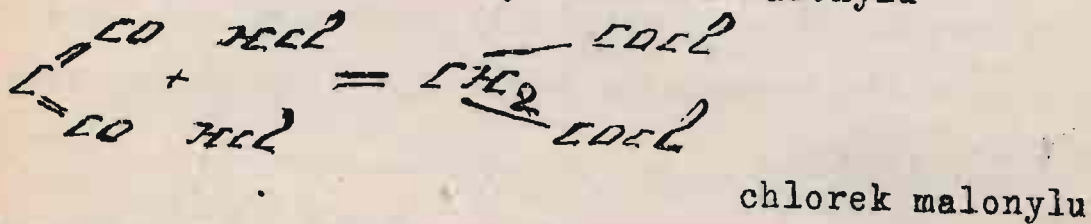
Jest to łatwo skraplający się gaz o punkcie wrzenia $+7^\circ\text{C}$. Jako związek nienasycony przyłącza z łatwością wodę, dając kwas malonowy:



Pod wpływem amoniaku przechodzi w t.zw "malonamid"

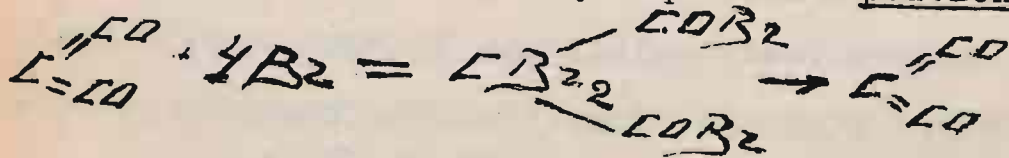


Z chlorowodorem tworzy "chlorek malonylu"



/grupe nazywamy "malonylem"/

Działając bromem otrzymamy związek, od którego
odszczepiając brom otrzymamy z powrotem podtlenek węgla

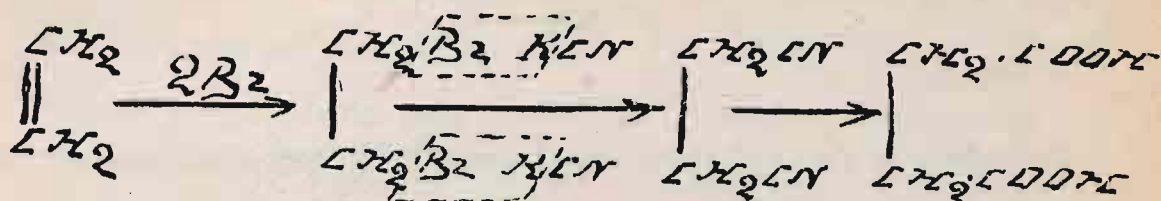


KWAS BURSZTYNOWY /ETYLENODWUKARBONOWY/

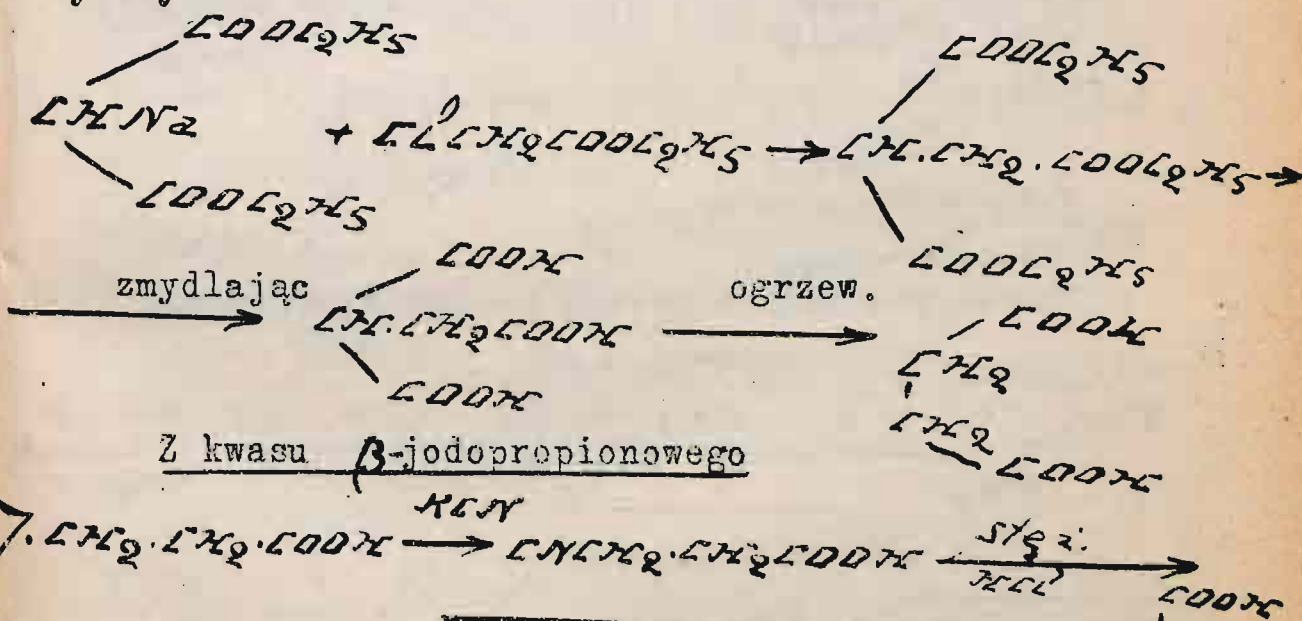
~~MADE-CH₂.27212045/~~. Jak nazwa wskazuje został
otrzymany przy destylacji bursztynu. Znajduje się w wę-
glu brunatnym, niedojrzałych winogronach, w moczu i we
krwi. - Otrzymują go przez destylację bursztynu lub
fermentację jabłczanu wapnia w obecności zgniłego sera

Syntetycznie otrzymują go z etylenu. Działając bromem na etylen otrzymamy bromek etylenu; działając na

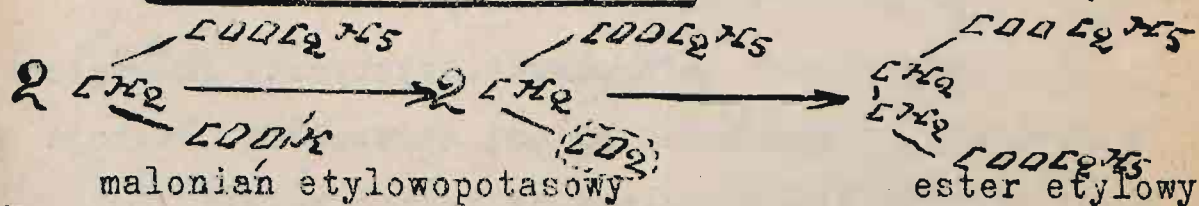
ostatni cyankiem potasu, przeprowadzimy go w odpowiedni cyanek, który zmydlając wytworzymy kwas bursztynowy:



Według innej metody otrzymujemy go z estru sodomalo- nowego, działając nań estrem kwasu chlorooctowego; otrzy- my jako produkt kondensacji ester kwasu trójkarbonowego, który zmydlony i ogrzewany następnie wytworzy kwas bursz- tynowy



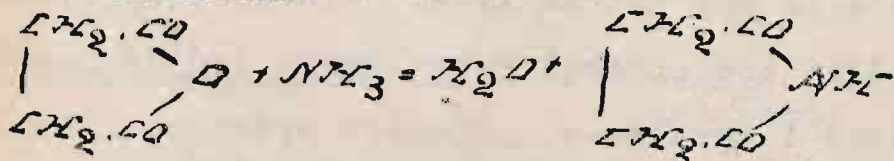
Metoda elektrosyntetyczna:



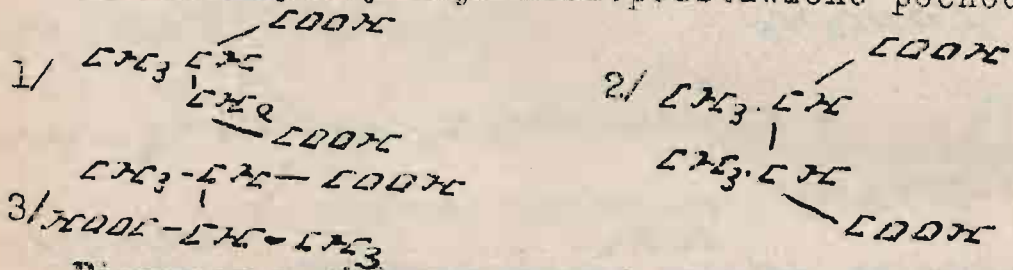
Kwas bursztynowy ogrzewany traci jedną cząsteczkę wo- dy tworząc bezwodnik o łańcuchu zamkniętym:

Działając na wytworzony bezwodnik amoniakiem wytwor-

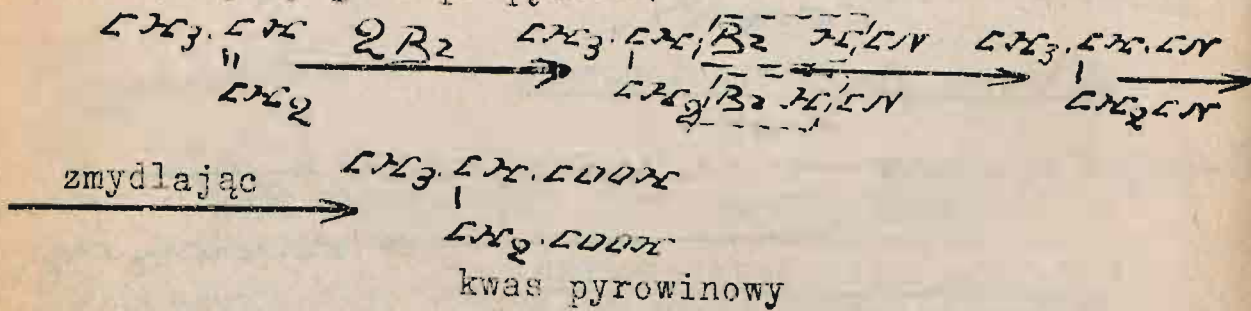
/sukcin - imid/



Kwas bursztynowy daje wielopodstawione pochodne:

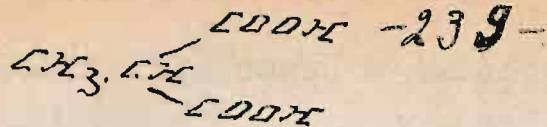


Pierwszy z nich nazywamy kwadem pyrowinowym i otrzymujemy go z propylenu:

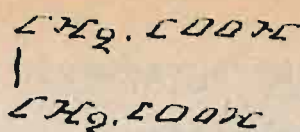


Kwas bursztynowy daje charakterystyczny galaretowaty osad soli zasadowej z solami żelazowymi. Reakcja ta służy do oddzielania żelaza od innych metali.

Izomerem kwasu bursztynowego jest



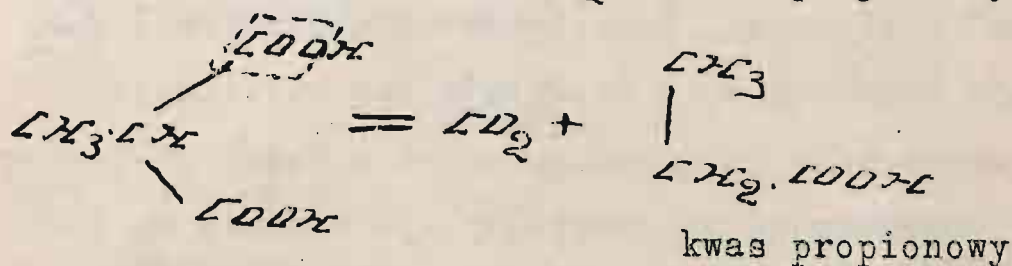
kwas izobursztynowy



kwas bursztynowy

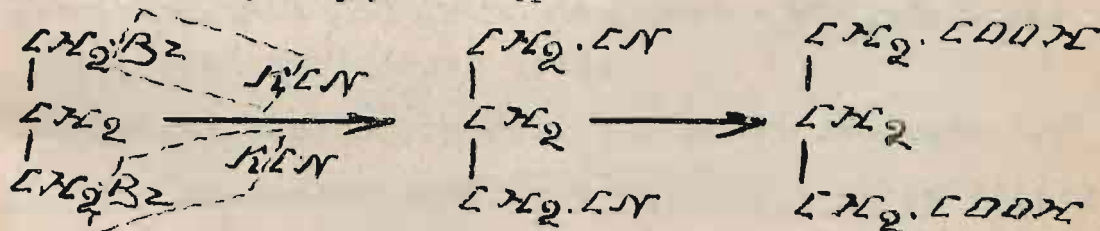
W przyrodzie znajduje się.

Ogrzany rozkłada się na CO_2 i kwas propionowy:

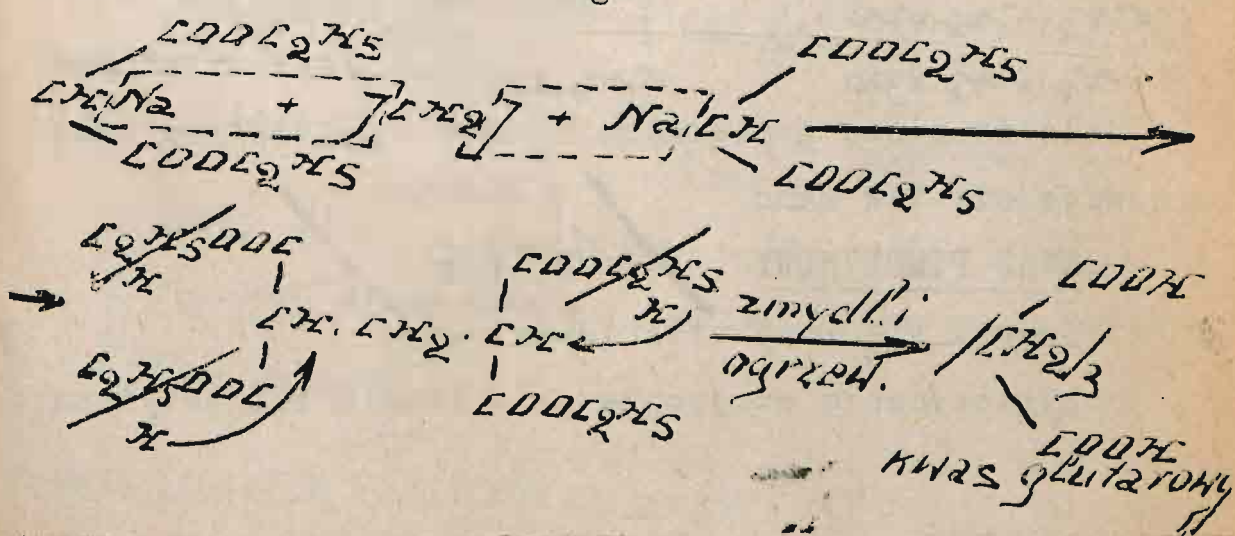


KWAS GLUTAROWY $[\text{HOOC} - \text{CH}_2 / 3 - \text{COOH}]$

Zauważony w soku buraczanym. Syntetycznie otrzymują go z bromku trójmetylenu, przeprowadzając ten ostatni w cyanek i zmydlając następnie:

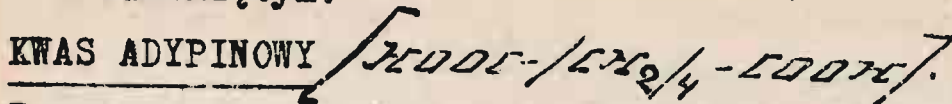


Z estru sodomalonowego:



Ten przy ogrzewaniu przechodzi w bezwodnik o pier-
ścieniu zamkniętym.

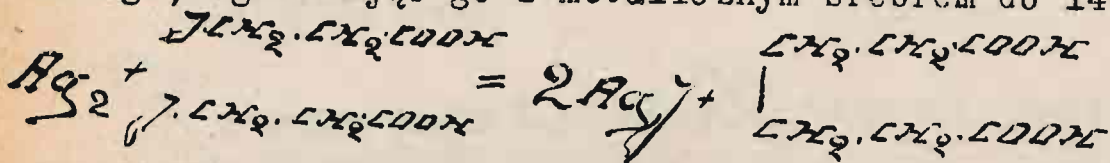
KWAS ADYPINOWY



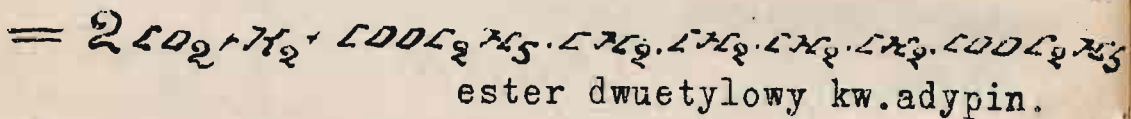
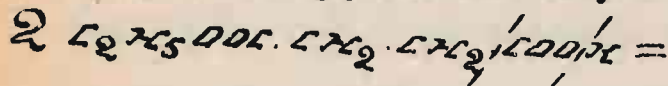
Powstaje przy utlenianiu tłuszczów kwasem azotowym.

/"adepts" - tłuszcz/. Przy ogrzewaniu nie traci CO_2 , ani
nie daje bezwodnika, a destyluje bez rozkładu.

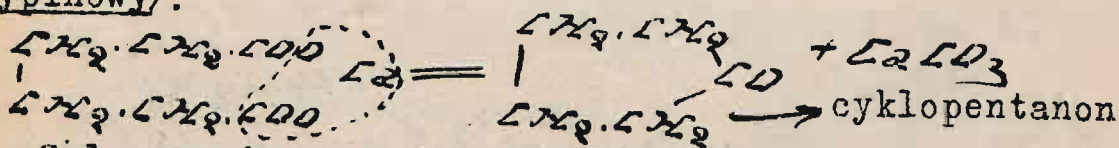
Syntetycznie otrzymać go można z kwasu β -jodopropio-
nowego, ogrzewając go z metalicznym srebrem do 140° .



Drogą elektrolizy bursztynianu etylopotasowego:

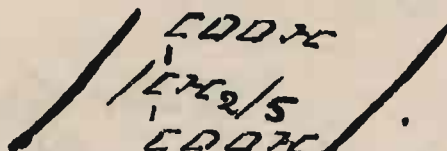


Sól wapniowa kwasu adypinowego, poddana suchej desty-
lacji daje keton cykliczny t.zw. "cyklopentanon" /keton
adypinowy/:



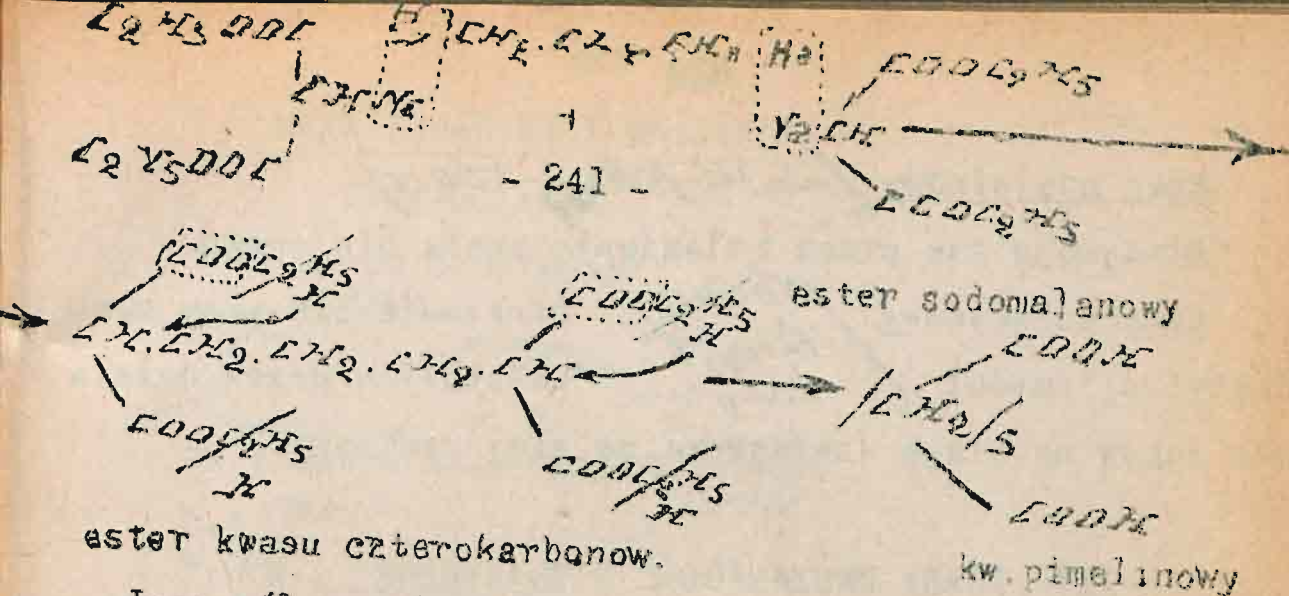
Sole wapniowe następnych kwasów tego szeregu zach-
wują się tak samo.

KWAS PIMELINOWY

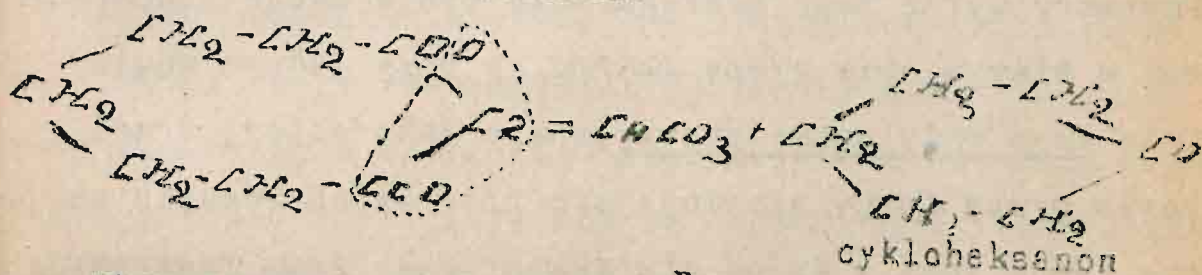


Tworzy się przy utlenianiu oleju.

Syntetycznie otrzymują go z bromku trójmetylenu:

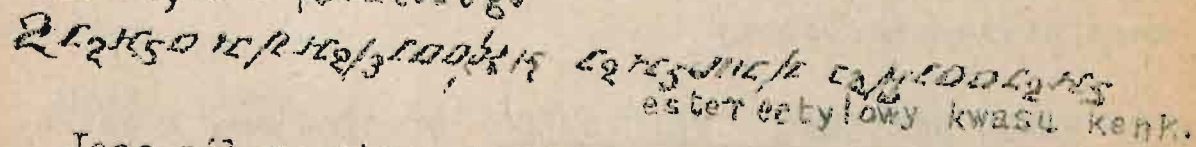


Jego sól wapniowa przechodzi przy destylacji w keton
cykliczny - "cykloheksanom"



$\text{KWAS KORKOWY / SUBPRYNOWY, } \text{HOOC-CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
 / "suber" kerek / Został otrzymany przez utlenienie
 korka kwezem azotowym

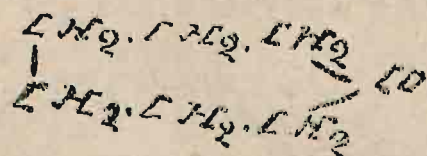
Syntetycznie otrzymują go drogą elektrolizy z glutaru
ranu etylo - potasowego



Jego sól wapniowa daje keton cykliczny o składzie

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{CO}$$

tzw. "cykloheptanon" albo
amberton"



Kwas azelainowy $\text{[CH}_2\text{=CH-CH}_2\text{=CH-COOH]}$.

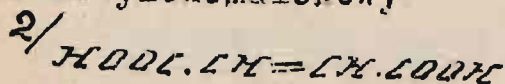
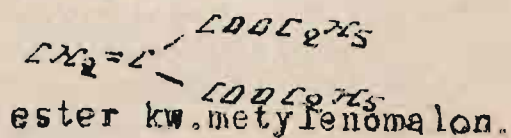
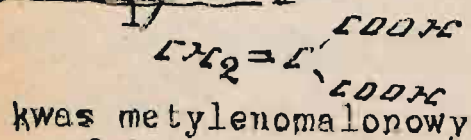
Otrzymuje się przez ztlenienie kwasu olejowego.

Kwas sebacynowy $\text{[COOH-CH}_2\text{=CH-CH}_2\text{=CH-COOH]}$. Otrzymuje się przy su-
destylacji mydeł powstałych przez działa-
nie ługów na oleje /zwłaszcza na olej rycinowy/.

XXV KWASY DWUZASADOWE NIEASYCONE.

/olefino - dwukarbonowe/

Pierwszy wyraz tego szeregu może być w dwóch izomerach: jeden, w którym obie grupy COOH są przy jednym węglu - jest to kwas metylenomalonowy, znany jako ester; drugi, w którym grupy COOH znajdują się przy dwóch różnych węglach, znany jest w dwóch odmianach: jako kwas fumarowy i kwas maleinowy



kwas etylenokarbonowy

ESTER KWASU METYLENO - MALONOWEGO otrzymujemy z estru sodomalonowego, działając nań jodkiem metylenu:

