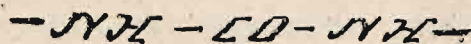


XLIII. GRUPA KWASU MOCZOWEGO.

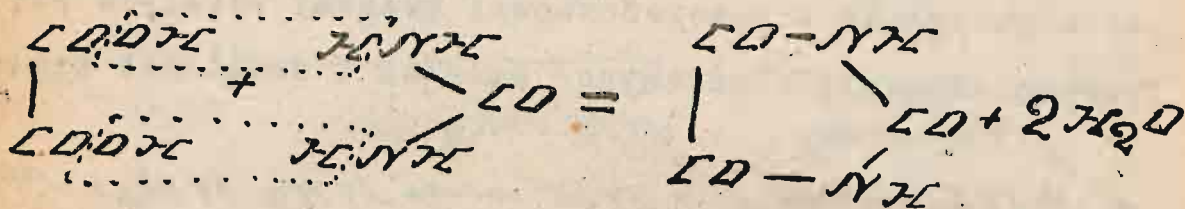
KWAS MOCZOWY $[C_5H_4O_3N_2]$ - znajduje się w małej

ilości w moczu. Stoi on w blizkim stosunku do t.zw.

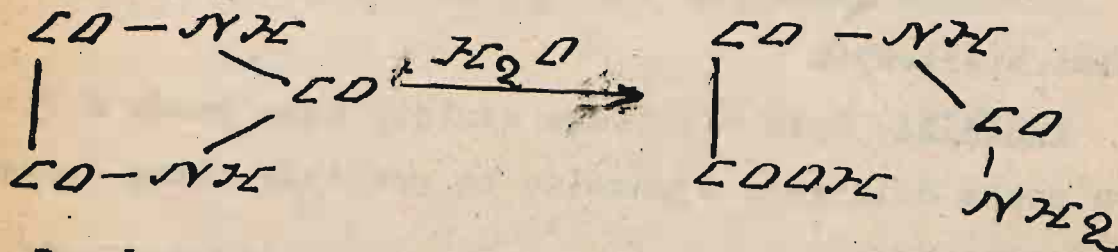
"UREIDÓW" - związków, zawierających grupę mocznikową:



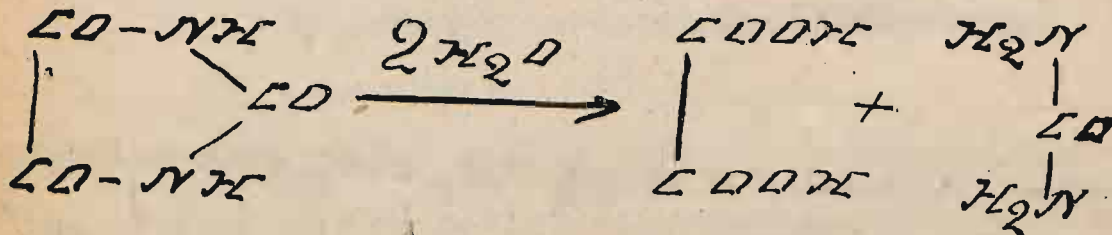
UREIDY PIĘCIO CZŁONOWE otrzymujemy z kwasu szczawio-
wego przez ogrzewanie z mocznikiem:



ureid cykliczny /oksalilomocz-
nik/
poddając oksalilomocznik hydrolizie rozrywamy jego pier-
ścień i otrzymujemy kwas oksalurowy /ureidokwas/:

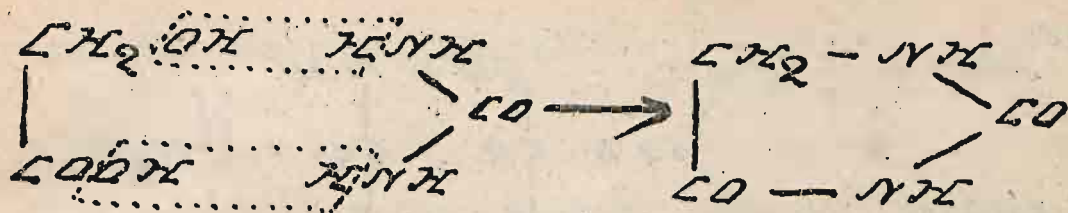


Przyłączając dwie cząsteczki wody, otrzymamy produk-
ty wyjściowe /kwas szczawiový i mocznik/:



Z kwasu glikolowego w ten sam sposób otrzymujemy

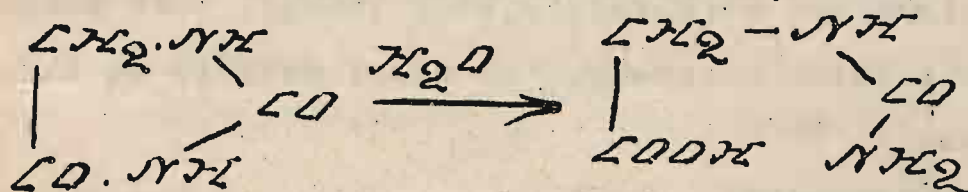
glikolimocznik /hydantoinę/:



kwask glikolowy

hydantoina

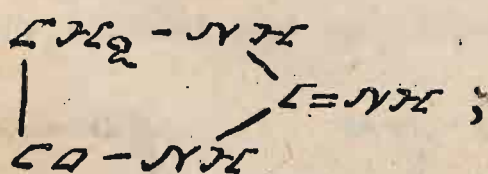
ta łatwo przechodzi w kwas hydantoinowy:



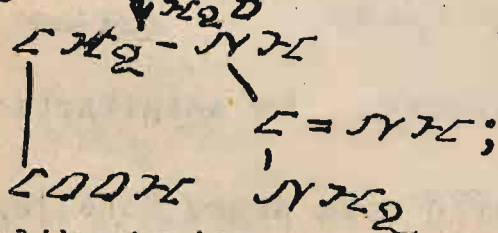
kwas hydantoinowy

Hydantoinę można syntetycznie otrzymać, wytwarzając bromoacetylomocznik i ogrzewając go z amonjakiem.

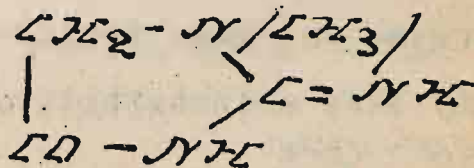
Oprócz hydanteiny są ważne pod względem fizjologicznym następujące związki:



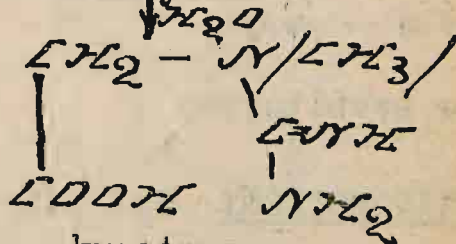
glikocjanidyna



glikocjanina



kreatynina

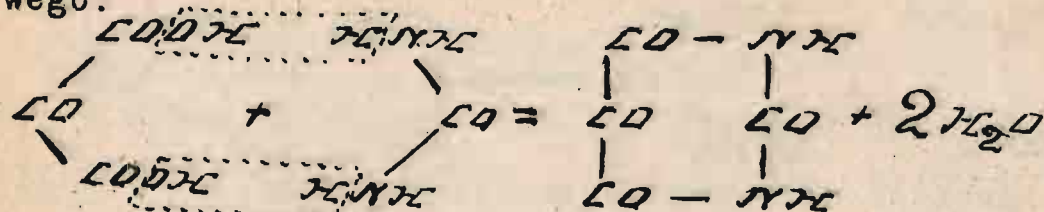


kreatyna

UREIDY SZESCIOCZŁONOWE

MEZOKSALILMOCZNIK otrzymujemy z kwasu mezoksalo-

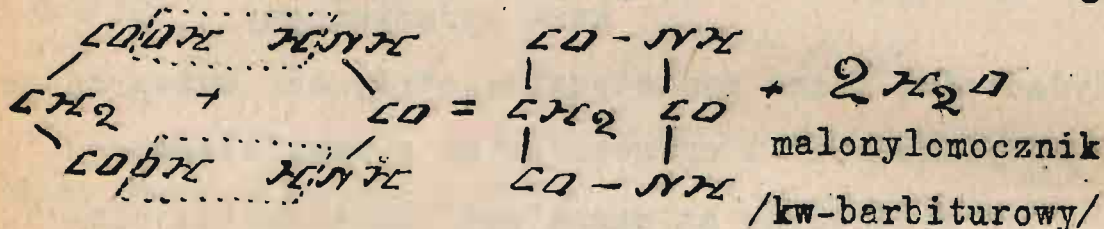
wego:



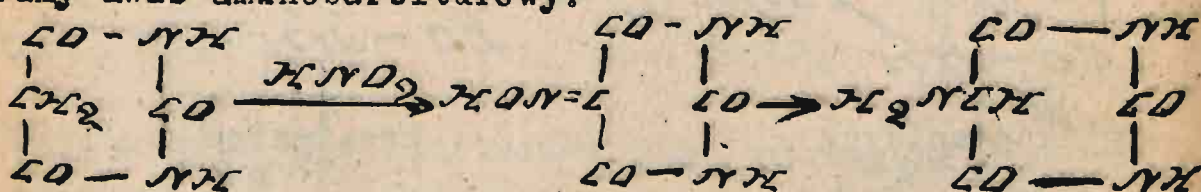
kw. mezoksalcowy mezoksałylomocznik /alloksan/

Alloksan był otrzymany, między innymi, jako produkt utlenienia kwasu moczowego, co rzuca światło na budowę tego kwasu.

MALONYLOMOCZNIK otrzymujemy z kwasu malonowego:



Działając na kwas barbiturowy kwasem azotowym, otrzymujemy kwas wiolurowy, redukując ten ostatni, otrzymujemy kwas aminobarbiturowy:



kw. barbiturowy

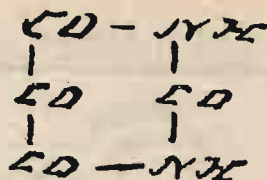
kw. wiolurowy

kw. aminibarbitur.

KWAS MOCZOWY był odkryty w 1770 roku przez Schellego w kamieniach pęcherzowych i w moczu ludzkim.

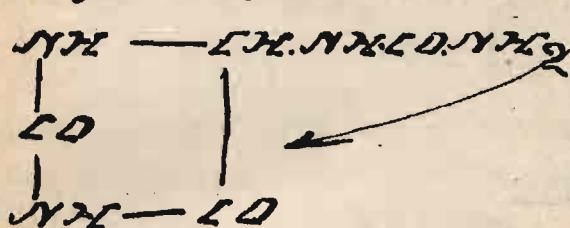
Utleniając kwas moczowy za pomocą kwasu azotowego

otrzymujemy mezoksalylomocznik:



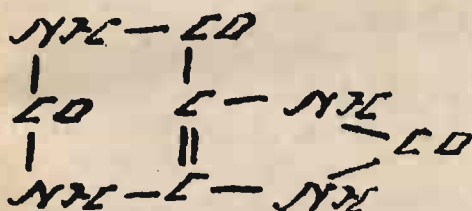
Stąd wniosek, że kwas moczowy musi posiadać pierścień sześcioczłonowy.

Utleniając kwas moczowy zapomocą nadmanganianu potasowego, otrzymamy t.zw. "allatoinę" / ureid kwasu



gliksylowego/. Co dowodzi że w kwasie moczowym znajduje się pierścień gliksalowy. Opierając się na tych

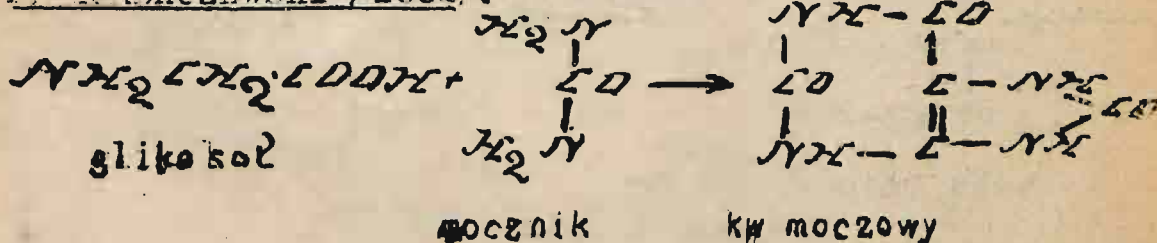
faktach Medicus podał następujący wzór kwasu moczowego



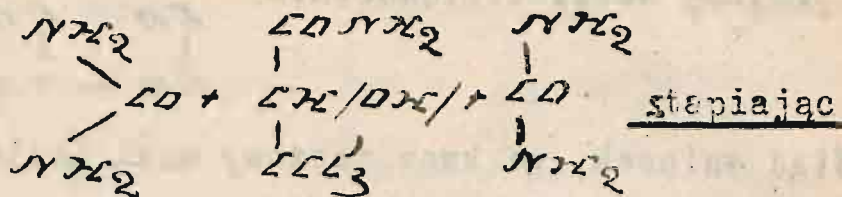
Potwierdzenie tej budowy znajdujemy w licznych syntezach.

SYNTEZY KWASU MOCZOWEGO

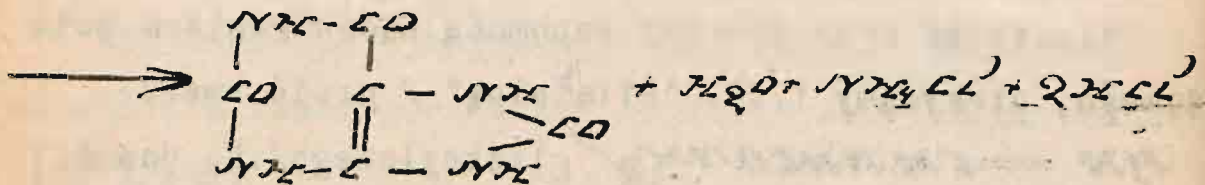
HORBACZEWSKI /1882/:



2. HARBACZEWSKI /1887/:

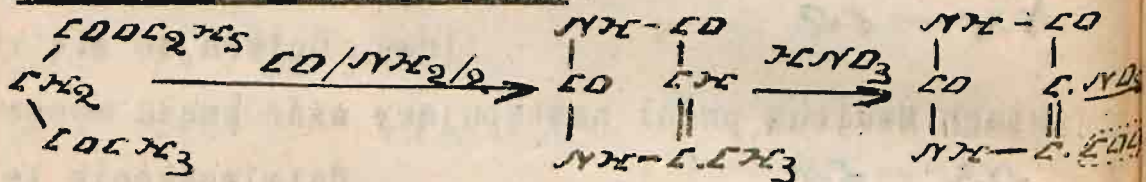


amid kwasu trójchloromlecznego



kwas moczowy

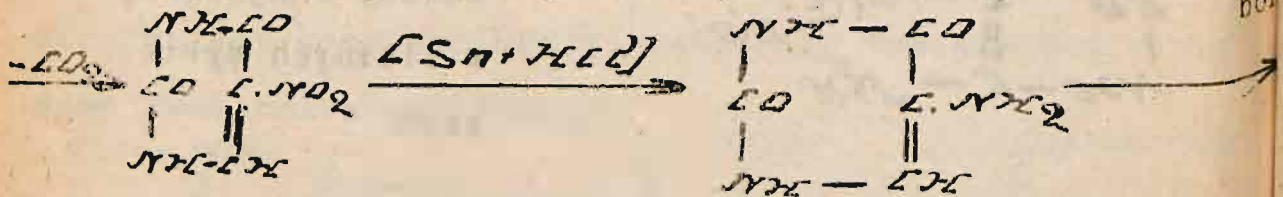
3. BEHREND i ROOSEN /1888/:



ester acetylooctowy

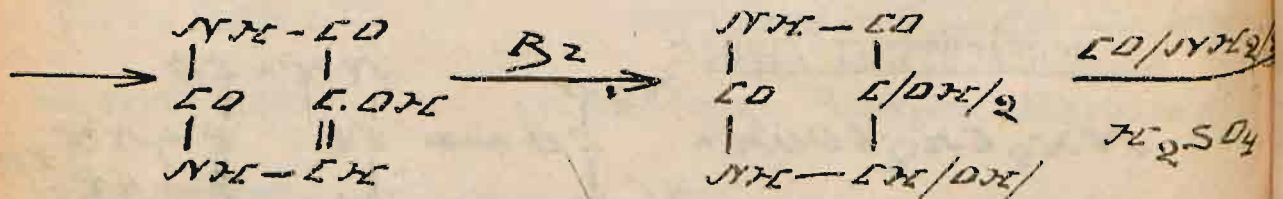
metylouracil

kw. nitrouracil



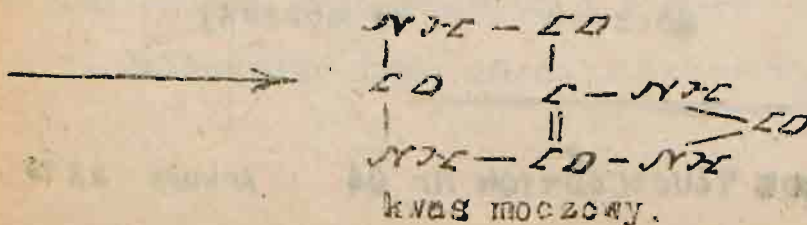
nitrouracil

aminouracil



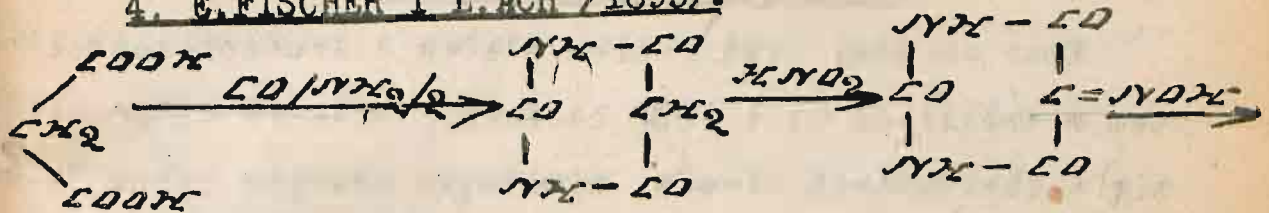
kwas izobarbiturowy

kwas izodialurowy



kwas moczowy.

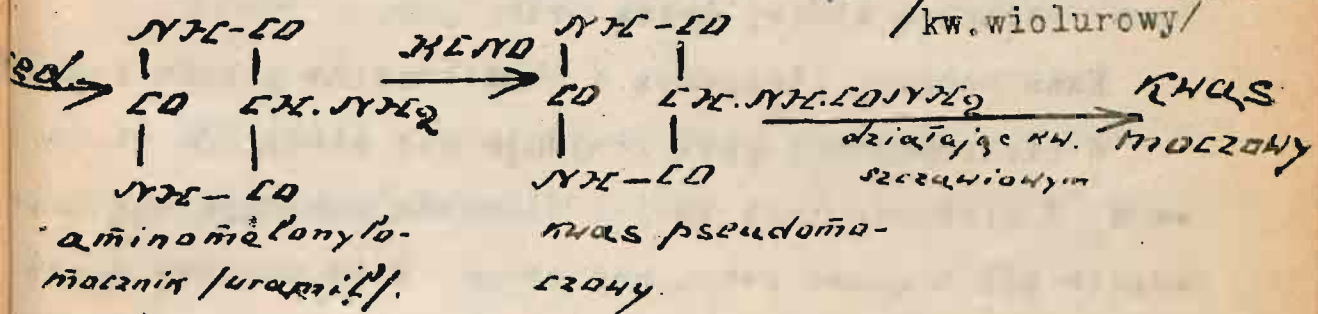
4. E. FISCHER i L. ACH /1895/:



kwas malonowy

kw. barbiturowy oksimidomalonylomocznik.

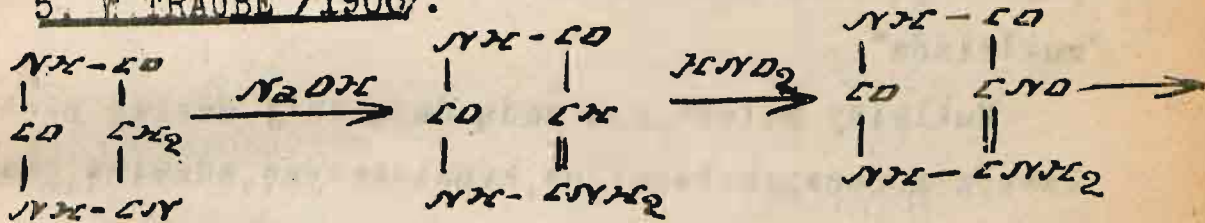
/kw. wiolurowy/



aminoimaleonylo-
mocznik /uracil/

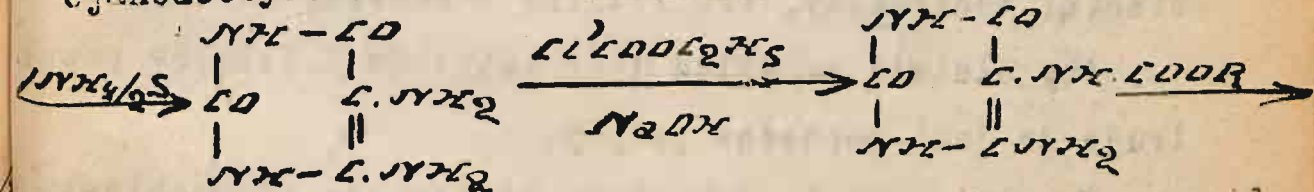
kwas pseudoma-
lony

5. W. TRAUBE /1900/:

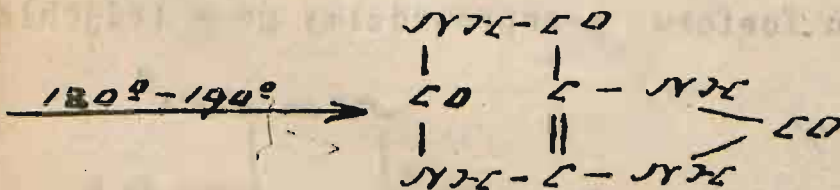


cjanoacetylomocznik

4. aminouralcil nitrozoaminouralcil



4.5. dwuaminouralcil uretan 4.5. dwuaminouracil.



kwas moczowy

WŁASNOŚCI KWASU MOCZOWEGO.

Kwas moczowy jest ciałem stałym i trudnorozpuszczalnym w wodzie /1 cz. w 1000 cz. wody/, wskutek czego osadza się w chrząstkach stawów, wywołując chorobę zwaną "artretyzmem". Najwięcej rozpuszczalną z jego soli jest sól litowa, zapomocą której leczą artretyzm.

Kwas moczowy otrzymują z ekskrementów ptaków i gadów

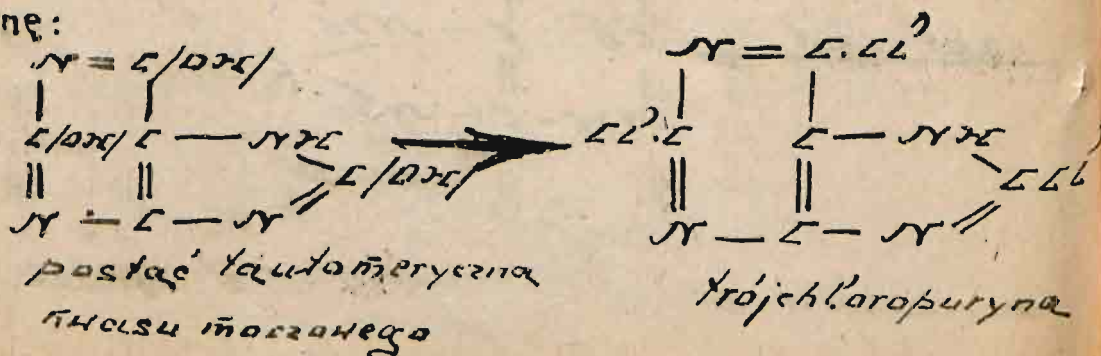
W ekskrementach gęsi znajduje się około 60% kw. moczowego. W ekskrementach żmij i ślimaków znajduje się przeważnie sól amonowa kwasu moczowego. Kwas moczowy występuje w jądrach komórek zwierzęcych pod postacią t.zw. "mukleinów".

Mukleiny gotowane z wodą dają cały szereg pochodnych kwasów moczowych: ksantynę, hypoksantynę, ademinę, guaninę itd.

W państwie roślinnem kwas moczowy występuje pod postacią: teobrominy, teofililiny i kofeiny /teiny/.

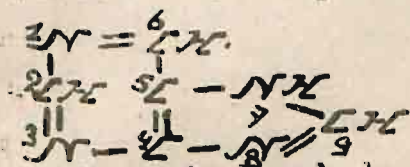
Aby ułatwić przegląd tych związków E. Fischer rozpostruje je jako pochodne puryny.

Działając na kwas moczowy mieszaniną tlenochlorku i pięciochlorku fosforu, przeprowadzimy go w trójchlropurynę:



/ Przypuszczamy, że kwas moczowy może reagować pod postacią tautomeryczną./

Ciałem macierzystym tróichloropuryny będzie puryna,

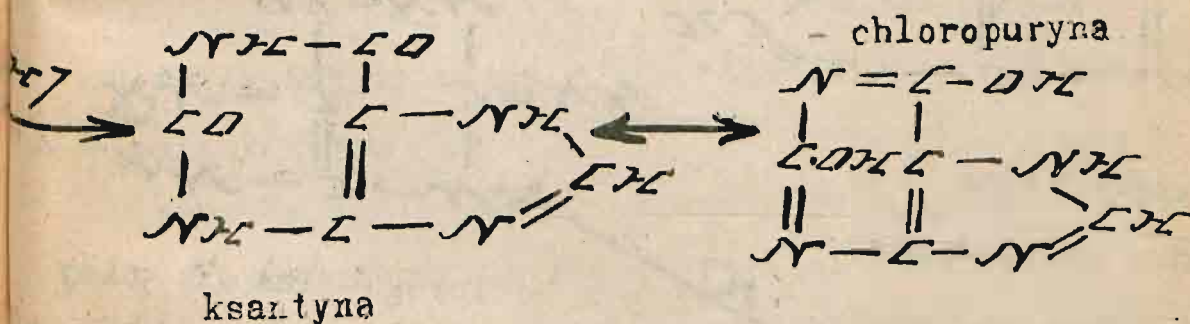
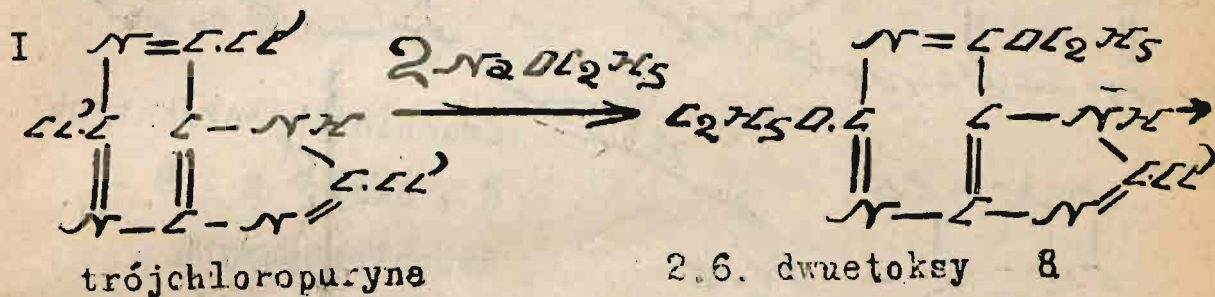


na, która jest produktem wyjściowym przy

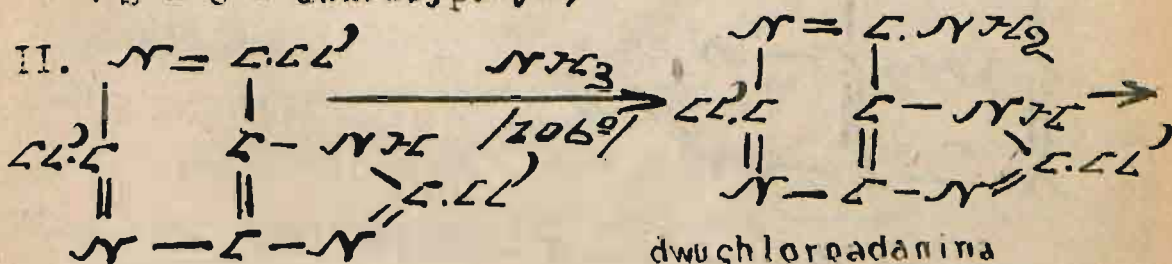
syntezach pochodnych kwasu moczowego.

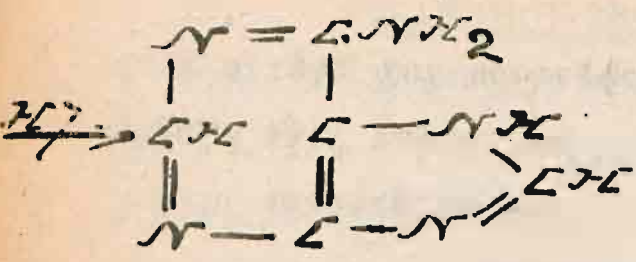
Atomy węgla i azotu puryny Fischer numeruje, jak wyżej podano.

Pochodne kwasu moczowego, występujące w państwie zwierzęcym otrzymujemy z tróichloropuryny w nast. sposób:



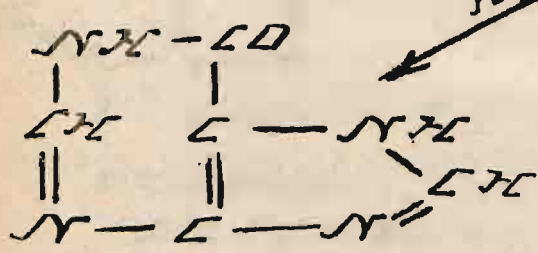
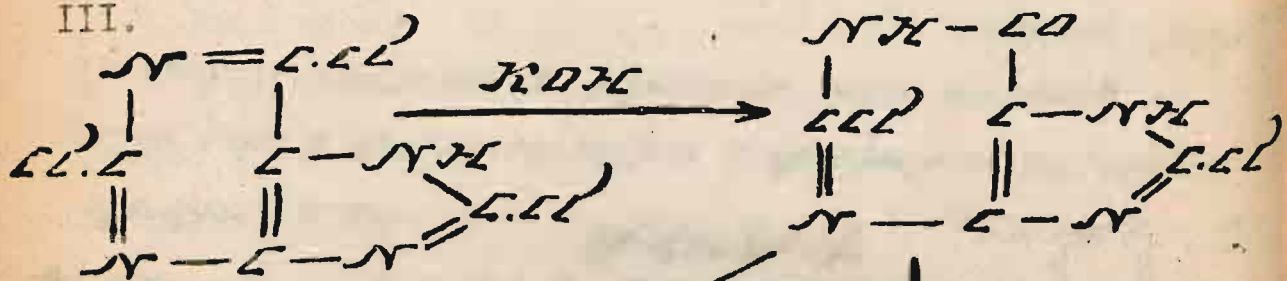
/2 - 6 - dwuoksy puryna/





adenina

III.



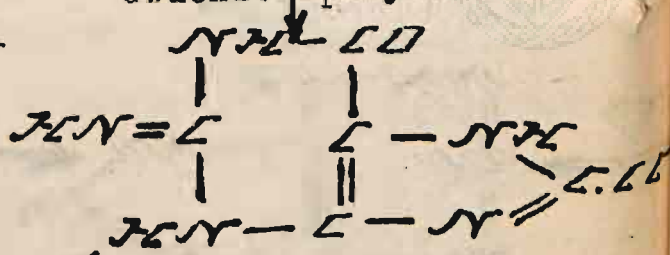
hypoksantyna

/6 - oksypuryna/

dwuchlorohypoksantyna

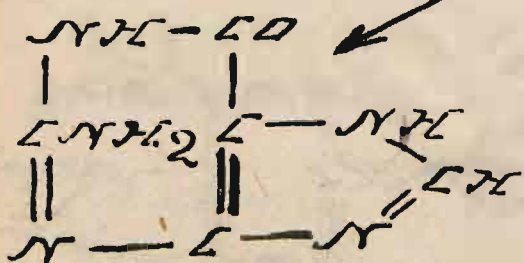
6 - oksy 2 - 8 -

dwuchloropuryna



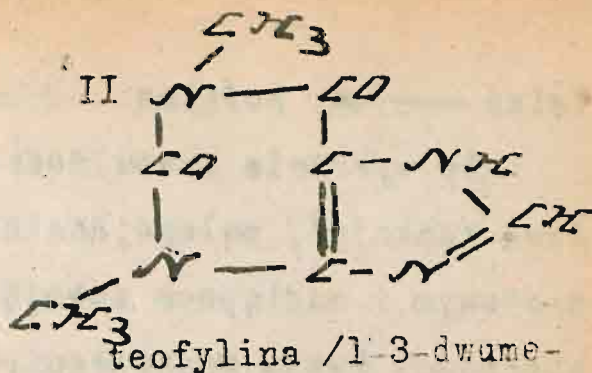
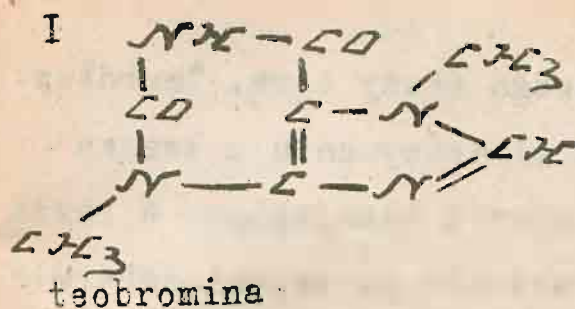
chloroguanina /6 -oksy

2 - amino - 8 - chloropuryna



guanina /2 - amino - 6 - oksypuryna/

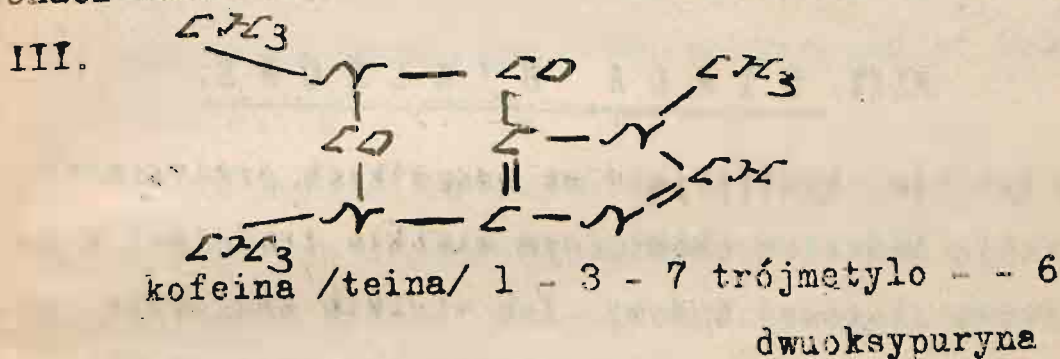
Pochodne kwasu moczowego, występujące w państwie roślinnem:



/3-7-dwumetylo-2-6- dwu-
oksypuryna, otrzymuje się
z kawy, występuje w na-
sionach kakao /2%]

tylo-2-6-dwuoksypuryna/.

jest izomerem teobrominy.
Znajduje się w małej ilości
w herbacie.



Kofeina znajduje się w liściach herbaty /3%-4%] i

w drzewie kawowym /2%].

Otrzymuje się przez metylowanie soli sodowej teobrominy. E. Fischer otrzymał kofeinę z kwasu moczowego metylując ten ostatni przez klócenie z alkoholowym CH_3I .

Powstaje związek, odszczepiając od którego grupę

CH_3 , otrzymamy chlorokofeinę, ta zredukowana wo-

dorem "in statu nascendi" daje kofeinę; kwas moczowy \rightarrow

$\xrightarrow{\text{CH}_3\text{I}}$ kwas czterometylomoczowy $\xrightarrow{\text{POCl}_3}$ chloroko-

feina \longrightarrow kofeina.

Do wykrycia kwasu moczowego służy t.zw. "mureksydowa reakcja", polegająca na odparowywaniu z kwasem azotowym i następnem zobojętnieniu amoniakiem. W razie obecności kwasu moczowego powstanie purpurowe zabarwienie od t.zw. "mureksydu" / soli aminowej kwasu purpurowego/. Po zadaniu NH_3 zabarwienie staje się purpurowo-fioletowe.

XLIV. CIAŁA BIAŁKOWE.

Związki te, występujące we wszystkich organizmach, nawiązują badaniom chemicznym wielkie trudności z powodu bardzo złożonej budowy. Ich wielkie znaczenie polega na tem, że białko jest niezbędnym pokarmem dla ludzi i zwierząt. Usunięcie z pokarmów ciał białkowych wywołuje śmierć. Wskutek trudności otrzymania ciał białkowych w stanie krystalicznym, nie określono dotąd ich ciężaru cząstkowego.

Białka składają się z pięciu pierwiastków. Ich procentowa zawartość waha się nieznacznie, wahanie to możemy wyrazić następującymi liczbami:

Węgla	50	-	55%
Wodoru	6,5	-	7,3%
Azotu	15	-	17,6%
Tlenu	19	-	24%
Siarki	0,3	-	2,4%

Nukleiny /specjalna grupa białek/ zawierają również fosfor.

Wszystkie białka należą do koloidów t.j. nie posiadają zdolności dyfundowania przez pergamin. Dzięki tej własności możemy je łatwo oczyszczać od przenikających domieszek.

Z wodnych roztworów alkohol strąca białka nie zmieniając ich właściwości, bezwodny alkohol jednak je ściina. Każde białko właściwie ściina się w pewnej określonej temperaturze. W ściętych białkach zanikają wszelkie różnice ich rozpuszczalności.

Wszystkie roztwory ciał białkowych są optycznie czynne /lewoskrętne/. Białka są przeważnie białe, bezkształtne, nieposiadające stałego punktu topnienia; nieliczne tylko białka /hemoglobina, białko surowicze/ zostały otrzymane w stanie krystalicznym.

STAN CHEMICZNY CIAŁ BIAŁKOWYCH

Pogląd na stan chemiczny ciał białkowych zdoby-

wamy na podstawie produktów odbudowy.

Z białek zapomocą hydrolizy były otrzymane i zbadane następujące związki:

1/ Aminokwasy jednozasadowe: glicyna /glikokol/, alanina, fenylalanina, walina, /kw.amino-izo-walerjanowy/, leucyna, /amino-kapronowy kwas/, izoleucyna.

2/ Aminooksykwas jednozasadowe: seryna, tyrozyna.

3/ Aminokwasy dwuzasadowe: kwas asparaginowy, glutaminowy.

4/ Dwuaminokwasy jednozasadowe: lizyna, arginina.

5/ Dwuaminooksykwas jednozasadowe: kwas dwuamino-trójoksy - dodekanowy.

6/ Aminokwasy, zawierające S: cysteina i cystyna.

7/ Histydyna.

8/ Związki heterocykliczne: prolina /kw.pyrrolidyno 2 - karbonowy/, oksyprolina, tryptofan.

Podczas gnicia białek oprócz amonjaku i siarkowodoru wytwarzają się: kwas masłowy, kwas walerjanowy, leucyna, tyrozyna, krezol i t.p.

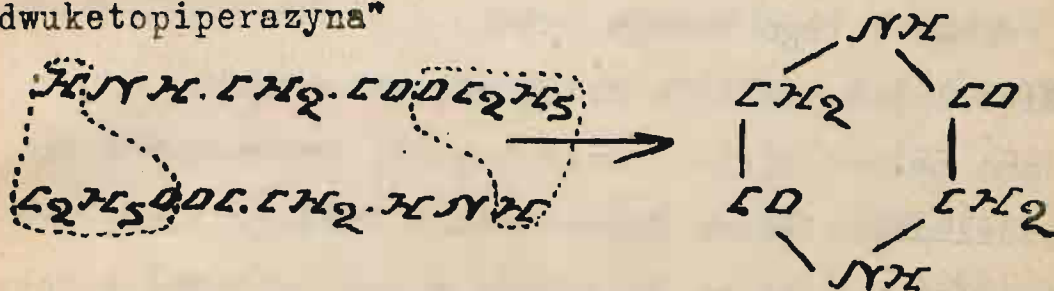
Stapianie białek z ługiem potasowym prowadzi do otrzymania tych samych produktów.

Utleniania, dokonywane w rozmaity sposób dały cały szereg kwasów tłuszczowych, kwas cjanowodorowy, nitryle, kwas benzoesowy i t.d.

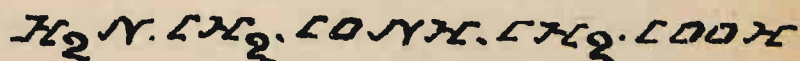
Na podstawie produktów otrzymanych przez hydrolizę białka, uważamy aminokwasy za cząsteczki, z których zbudowane są cząsteczki białek tak samo jak monocy są cząsteczkami, z których są zbudowane polioxy. Aby wnikać w istotę budowy cząsteczki białka należy stwierdzić które i ile różnych aminokwasów powstaje z danego rodzaju białka.

Dokonał tego E. Fischer, przeprowadzając aminokwasy w estry i wiążąc następnie te estry ze sobą.

Rozpuszczając glicynę w alkoholu i nasycając roztwór gazowym chlorowodorem, wytworzymy ester, z którego po jakimś czasie wydzielają się dwie cząsteczki alkoholu i powstaje związek o pierścieniu zamkniętym z.z.w. "dwuketopiperazyna"



ta ogrzewana ze stężonym kwasem solnym przyłącza jedną cząsteczkę wody, tworząc związek, przedstawiający połączenie dwóch cząsteczek glikokolu, t.zw. glicyloglicynę:

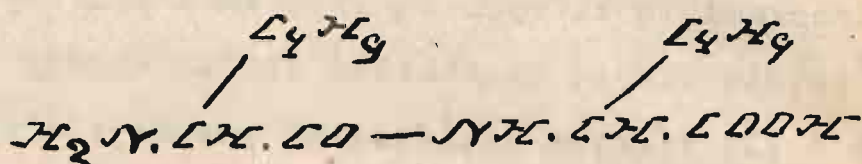


glicyloglicyna

/dwupeptid/

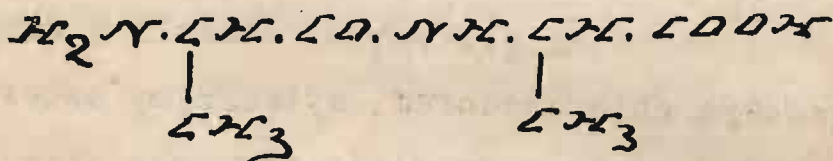
Glicyloglicyna jest przedstawicielem grupy związków, nazwanych przez Fischera "peptidami".

Z leucyny w analogiczny sposób otrzymano "leucyloleucynę":



leucyloleucyna

Z aleminy otrzymano "alanyloalaminę":



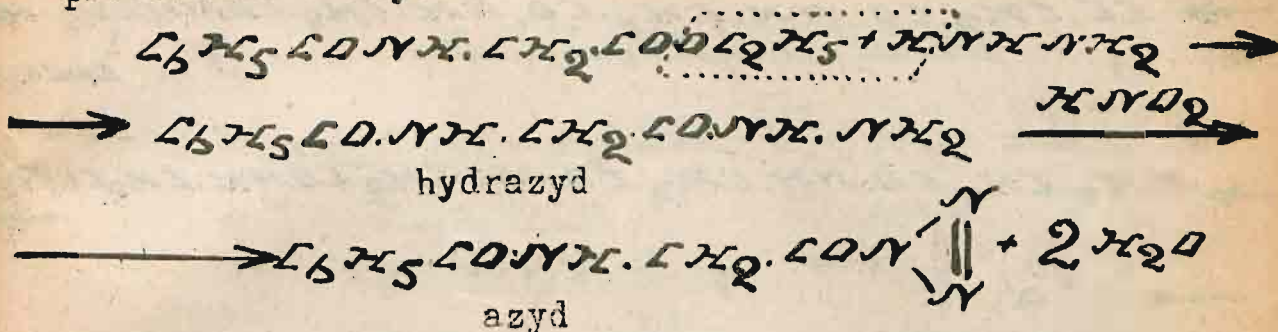
Wszystkie te peptydy składają się z dwóch części jednego i tego samego kwasu.

Mieszanych peptidów dotąd nie otrzymano.

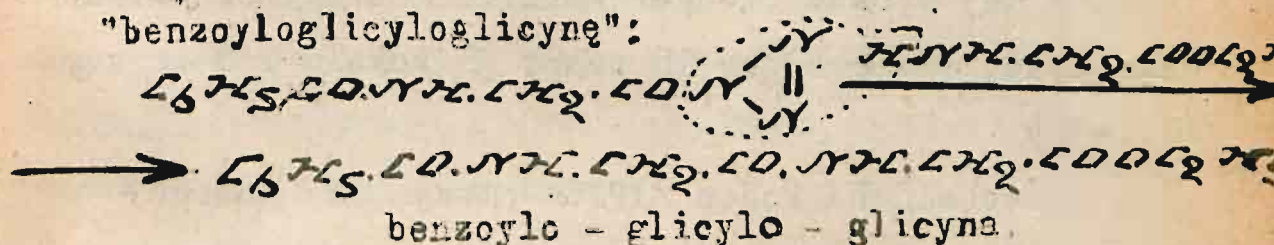
Inna metoda syntezy aminokwasów, zastosowana do ich rozdzielania przez T. Curtiusa w 1883 r. t.zw. "metoda azydów" polega na związaniu grupy aminowej z rodnikiem kwasu benzoowego. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}/$

Poddając ester aminokwasu działaniu hydrazyny, wytworzymy hydrazyd, ten pod wpływem kwasu azotawego

przechodzi w azyd:



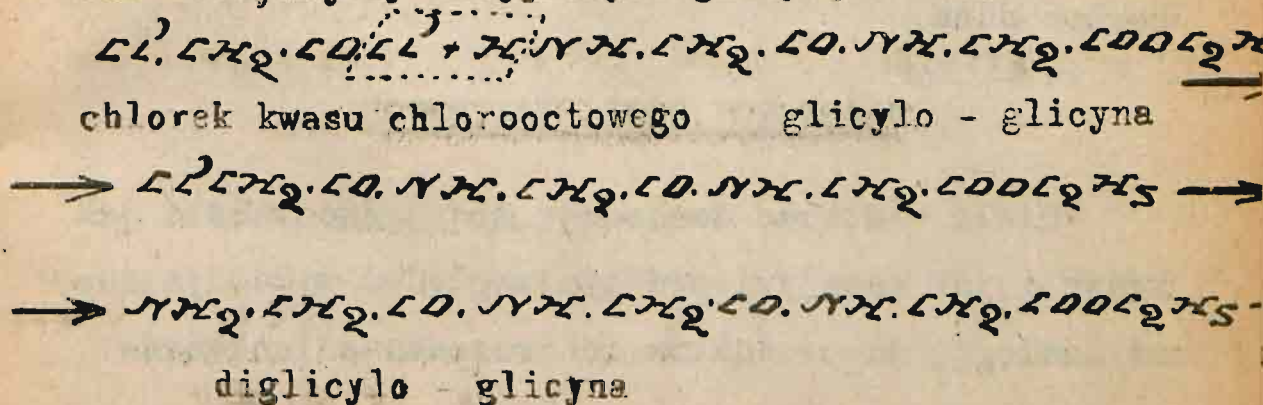
Azyd ten pod wpływem estru aminokwasu tworzy tak zw.
"benzoyloglicyloglicynę":

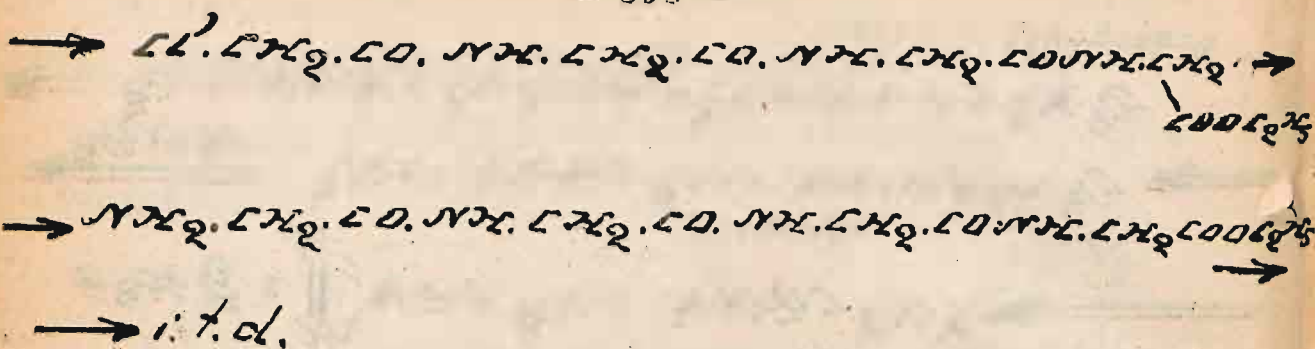


E. Fischer użył zamiast rodnika kwasu benzoowego
rodnika kwasu chlorowęgłowego.

Trzecia metoda, zwana "metodą haloidekwo haloidokwa-
sów", polega na działaniu haloidekwo haloidokwasów na
poptidy.

Z glicylo - glicyny -/dipeptidu/ otrzymujemy w ten
sposób diglicylo - glicynę /tripeptid/, z tej analogie
nie otrzymujemy trójglicylo glicynę i t.d.





Na tej drodze Fischer /1907 r./ otrzymał oktapeptid, zawierający 15 reszt glikokolu i 3 reszty leucyny.

Abdechaldeni Foden /1916/ otrzymali monode-
kapeptid o 19 resztach kwasowych.

Okładka peptid swoim ciężarem cząsteczkowym /1213/
przewyższa większość tłuszczów.

O tem, że aminokwasy w białkach są związane ze pomocą grup aminowych, świadczy stopniowe rozłożenie fibroiny.

Co do wielkości cząsteczki białka nie mamy dotych-
czas żadnych pewnych danych, wiemy tylko, że jest ona
bardzo duża.

WŁASNOŚCI CIAŁ BIAŁKOWYCH

Ciała białkowe zachowują się jednocześnie jak kwasy i jak zasady i pod tym względem wykazują zupełną analogję do produktów ich rozpadu-aminokwasów.

REAKCJE CHARAKTERYSTYCZNE.

Z kwadem pikrynowym białko daje żółty osad

" garbnikowym " " szary "

" fosforomolibdenowym " biały "

" żelazocjanowodowym " jasno-zielony.

Z odczynnikiem Millona /roztworem octanu rtęciowego, zawierającego trochę kwasu azotowego/ białka dają charakterystyczne rdzawe zabarwienie, które przez ogrzewanie staje się purpurowym.

REAKCJA KSANTOPROTEINOWA

Polega na ogrzewaniu białka z kwasem azotowym - tworzy się żółty osad

REAKCJA ADAMKIEWICZA. Roztwór zawierający białko zadajemy techniczną kwasem octowym, a następnie stężonym kwasem siarkowym; w miejscu zetknięcia się tych dwóch roztworów tworzy się różowe zabarwienie zmieniające się stopniowo na pomarańczowe. Reakcję tę przypisują obecności kwasu glikssylowego w handlowym kwasie octowym

REAKCJA MOLISCHA polega na zadaniu białka alkoholowym roztworem tymolu i kwasu siarkowego - tworzy się czerwone zabarwienie zmieniające się po rozcieńczeniu

na zielone.

REAKCJA BIURETOWA polega na zadaniu roztworu ciała białkowego ługiem potasowym i siarczanem miedziowym. tworzy się czerwono-fioletowe zabarwienie. Reakcja ta jest ważna z tego względu, że wykazują ją nie tylko właściwe ciała białkowe, ale i produkty ich odbudowy /albumozy i peptony/. Zanik reakcji biuretowej wskazuje na zupełny rozkład ciał białkowych.

Gotując ciało białkowe z ługiem, wydzielimy amoniak, a wskutek obecności siarki utworzy się siarczek alkaliczny, który wykrywamy za pomocą octanu ołowiu. powstaje czarny osad siarczku ołowiu.

Ciała białkowe wysalają się za pomocą niektórych soli, zwłaszcza siarczanu amonowego. Dodając do roztworu białka stałego siarczanu amonowego powodujemy wydzielenie się z roztworu stałego ciała białkowego. Wobec tego, że nie wszystkie białka zachowują się jednakowo względem różnych soli, metoda ta pozwala oddzielać jedne ciała białkowe od drugich.

KLASYFIKACJA CIAŁ BIAŁKOWYCH.

Klasyfikacja białek oparta na ich budowie wobec nieznamości dokładnej budowy tych ciał jest niemożliwa, klasyfikujemy je więc w następujący sposób:

I. PROSTE CIAŁA BIAŁKOWE czyli PROTEINY.

/ Właściwe ciała białkowe /.

- a/ Albuminy.
- b/ Globuliny.
- c/ Białka ścinające się /fibrynogen, myozyna/.
- d/ *Nuklealbuminy* /zawierające fosfor/, kazeina, witelina,
- e/ Histony. f/ Protaniny.

II. PRODUKTY PRZEMIANY WŁ. CIAŁ BIAŁKOWYCH.

- a/ Denaturowane ciała białkowe: acidalbuminy /syntoniny/ i albuminiany
- b/ Albumozy i peptyony.

III. ZŁOŻONE CIAŁA BIAŁKOWE, czyli PROTEIDY

- a/ Nukleoproteidy
- b/ Hemoglobiny
- c/ Glukoproteidy

IV. ALBUMINOZY

- | | |
|-------------|----------------|
| a/ Kollogor | d/ Fibroina |
| b/ Keratyna | e/ Spongina |
| c/ Elastyna | f/ Konchiolina |

I. WŁAŚCIWE CIAŁA BIAŁKOWE

Najbardziej zbadaną jest grupa albumin, gdyż te tylko zostały otrzymane w stanie krystalicznym.

ALBUMINY spotykamy pod postacią jąder aleurynowych w roślinach i w świecie zwierzęcym.

Wszystkie albuminy są rozpuszczalne w wodzie, kwasach i alkaljach. Można je wysalać tylko z kwaśnych roztworów.

GLOBULINY dają się wysalać w 30° zapomocą siarczanu amonowego lub magnezowego.

ŚCINAJACEMI SIĘ BIAŁKAMI nazywamy takie, które ścinają się pod wpływem bezwodnego alkoholu, fermentów lub ogrzewania. Do nich należy fibrinogen, będący częścią składową krwi zwierząt kręgowych. Fibrinogen pod wpływem trombiny przechodzi w fibrynę /ścinięcie się krwi/. Myozyna ścinając się w mięśniach po śmierci zwierzęcia powoduje sztywnienie zwłok.

NUKLEALBUMINY zawierają fosfor, posiadają one odczyn wyraźnie kwaśny, nuklealbuminy jako takie są trudno rozpuszczalne w wodzie, lecz ich sole amonowe i sole metali alkalicznych bardzo łatwo rozpuszczają się w wodzie.

Ścinanie się mleka polega na tem, że sól wapniowa kazeiny pod wpływem fermentu „podpuszczki” przechodzi w sól wapniową parakazeiny.

HISTONY znajdują się w ciałkach nasiennych. Mają charakter zasadowy.

PROTANINY Mają charakter wybitnie zasadowy. Pomiedzy produktami ich hydrolizy przeważają dwuaminokwasy

w szczególności arginina /80%/. Wprowadzone do krwi działają silnie trująco. Proteiny nie dają reakcji z odczynnikiem Millona.

II. PRODUKTY PRZEMIANY CIAŁ BIAŁKOWYCH

ALBUMOZY i PEPTONY uważamy za produkty przejściowe przy rozkładzie ciał białkowych:

ciała białkowe \longrightarrow albumozy /propeptony/ \longrightarrow
 \longrightarrow peptony \longrightarrow aminokwasy

Albumozy i peptony powstają w organizmie pod wpływem soku żołądkowego zawierającego pepsynę.

III. P R O T E I D Y

NUKLEOPROTEIDY /"nukles" - jądro/ stanowią główną część składową jądra komórki roślinnej i zwierzęcej. Są to związki białka bądź z kwasem nukleinowym, bądź z kwasem fosforowym. Kwas nukleinowy jest pochodnym kwasu fosforowego. Skład chemiczny nukleoproteid różni się znacznie od składu chemicznego białek właściwych.

Nukleoproteidy zawierają: C - 41%, O - 31%. P 5,7%. Nukleoproteidy mają charakter wybitnie kwasowy, nie rozpuszczają się w wodzie, rozpuszczają się natomiast w ługach.

HEMOGLOBINY są to połączenia ciał białkowych z barwnikami, zawierającymi żelazo /O 4%/.
.

Hemoglobina jest to barwnik czerwonych ciałek krwi, można ją rozdzielić na białko i hematynę. Hemoglobina

łącząc się z tlenem tworzy oksyhemoglobinę, która łatwo oddaje swój tlen i w ten sposób powoduje utlenienie, wskutek tego wywiązuje się ciepło w organizmach zwierzęcych. Hemoglobina łączy się z tlenkiem węgla na karboksyhemoglobinę, która zupełnie nie może przyłączyć tlenu. Na tem polegają trujące własności tlenku węgla.

Oksyhemoglobina z kwasem octowym i chlorkiem sodu tworzy chlorowodorek hematyny zw. "hemina". Hemoglobina wysala się z obojętnych roztworów tylko za pomocą mieszaniny siarczanu magnezowego i amonowego. Ciężar cząsteczkowy hemoglobiny wynosi prawdopodobnie 130000.

GLUKOPROTEIDY są to połączenia ciał białkowych z wodoranami węgla. Zawierają one od 11 - 12 % azotu. Do glukoproteid należą mucyny czyli ciała śluzowe. Ciała te mają odczyn kwaśny i nie rozpuszczają się w wodzie.

IV. A L B U M I N O I D Y

Albuminoidy stanowią główną część składową kości i naskórka.

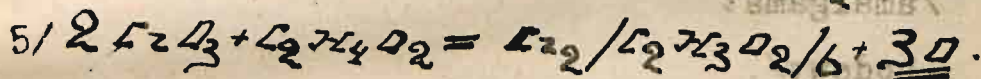
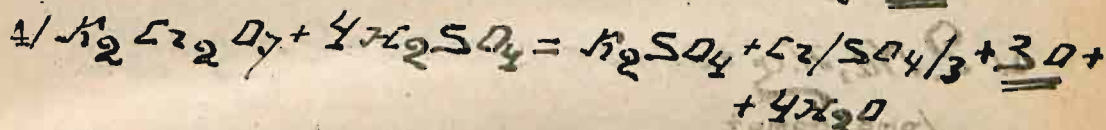
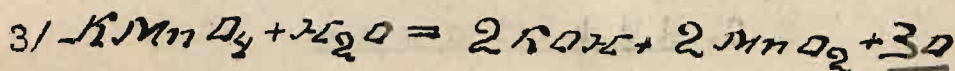
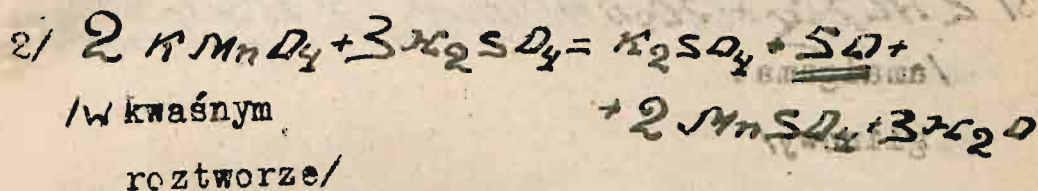
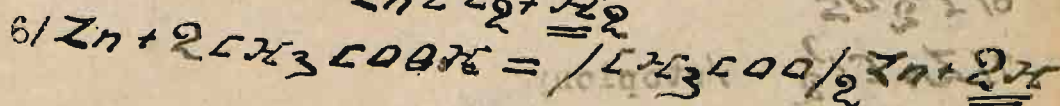
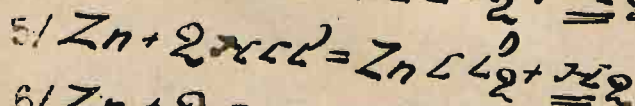
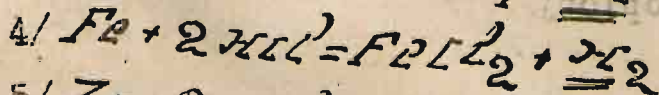
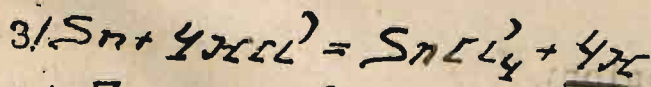
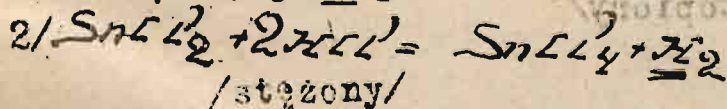
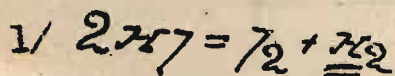
KOLLOGEN otrzymuje się z kości przez hydrolizę. Kollogen zawiera 17,9% azotu. Czy kollogen zawarty w kościach różnych zwierząt jest identyczny, dotąd nie ustalono.

KERATYNA jest częścią składową naskórka, włosów, paznokci, kopyt, rogów i t.d. Zawiera duży procent

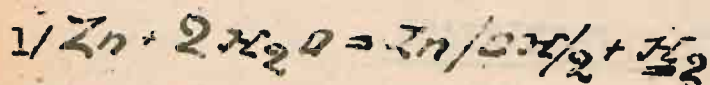
siarki /4 - 5%/ . Keratyna z kwasem azotowym daje reakcję ksantoproteinową; od tego zależy żółte zabarwienie, występujące po zwilżeniu naszej skóry kwasem azotowym.

ELASTYNA jest częścią składową włókien elastycznych u zwierząt wyższych. Elastyna nie rozpuszcza się w alkaljach i w kwasach rozcieńczonych.

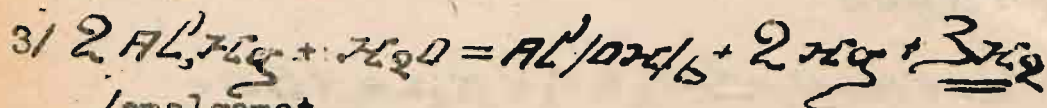
K o n i e c .

D O D A T E K.I. ŚRODKI UTLENIAJĄCE.II. ŚRODKI REDUKUJĄCEA. Kwaśne.

B. Obojętne



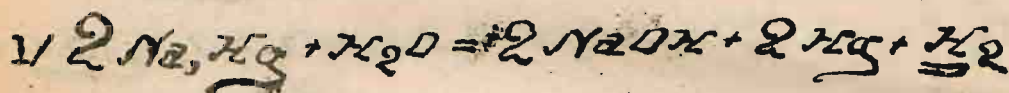
/stop/



/amalgamat

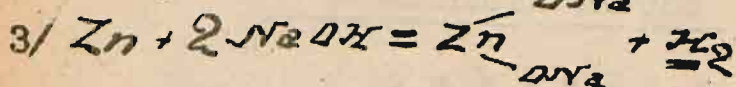
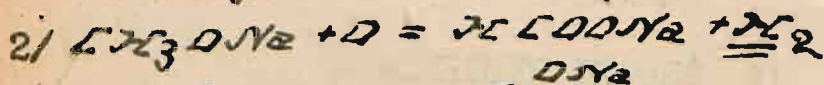
glinowy/

C. Alkaliczne.



/amalgamat

sodowy/.



III. ŚRODKI ODWADNIAJĄCE.

