

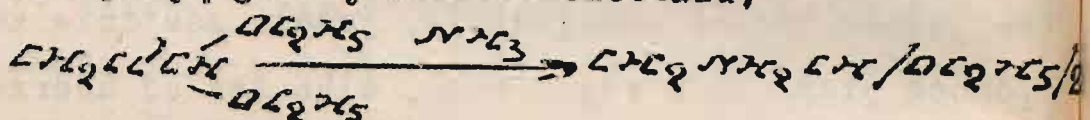
kilka takich nitek i zwiąja je. Otrzymują jakby nitki jedwabnika, które po zmieszaniu z naturalnym jedwabiem przerabiają na tkaninę. / de Chardonet /.

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.

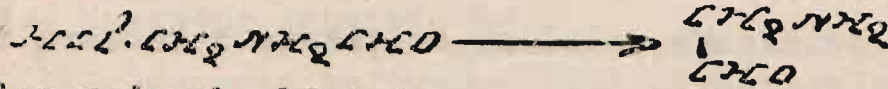


Otrzymują go z jednochloroacetalu;



jednochloroacetal

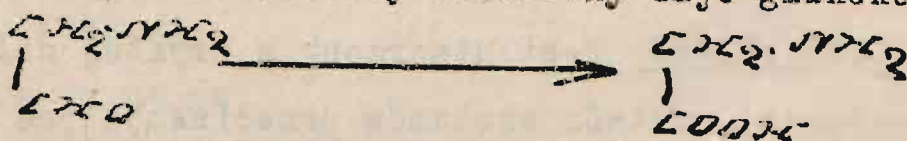
acetal aminooctowy



chlorowodorek aldehydu
aminooctowego

aldehyd aminooctowy

Aldehyd aminooctowy utleniany daje glikokol:



aldehyd aminooctowy

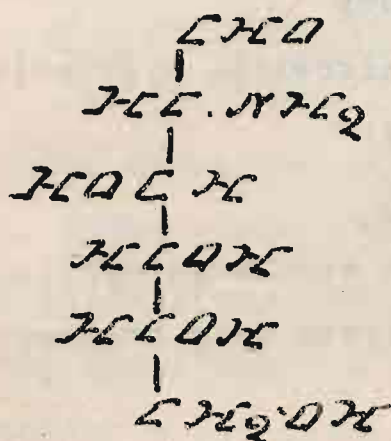
glikokol

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

własności. Znajduje się w muchomorach "agaricus muscari". Jest prawdopodobnie trójmetyloamonową zasadą.

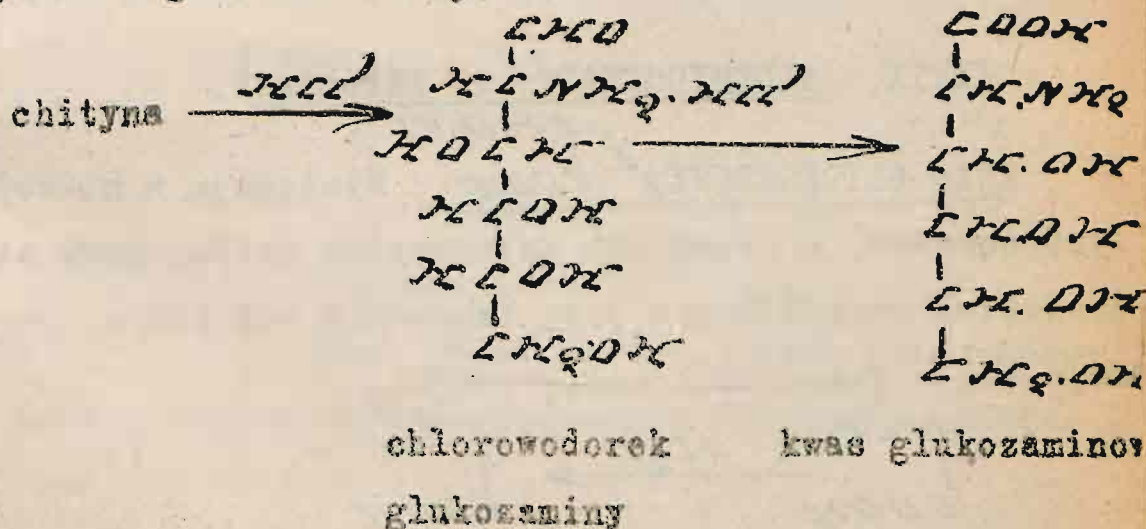
GLUKOZOAMINA $/C_6H_{13}O_5NCl/$

Przypisujemy jej nast. budowę:

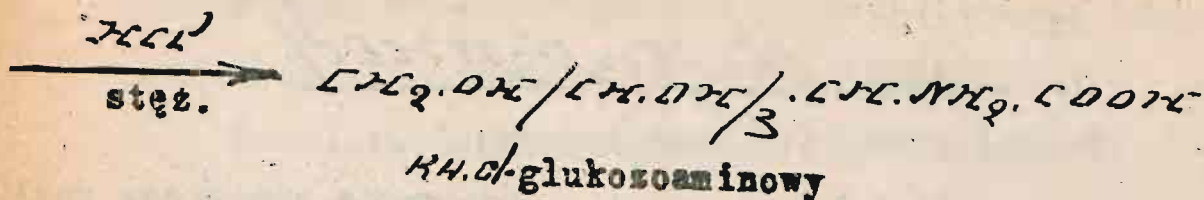
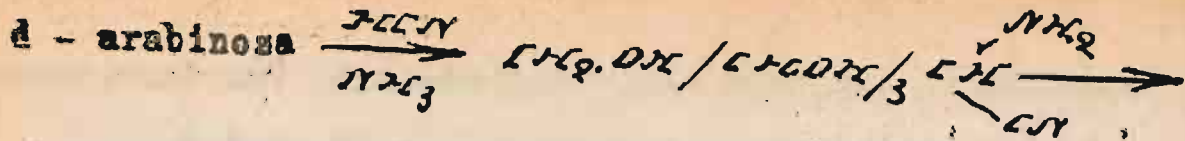


Otrzymuje się przez rozkład chityny, którą otrzymują ze skorupy homarów. Chityna gotowana z kwasem solnym daje glukozaminę pod postacią chlorowodoru. Chlorowodorek ten utleniany

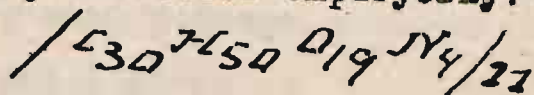
daje kwas glukozaminowy:



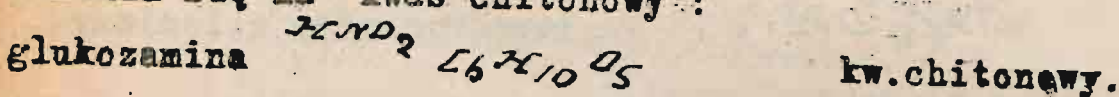
E. Fischer otrzymał kwas glukozaminowy w sposób następujący: Działając amoniakiem i cyjanowodorem na d - arabinozę otrzymał on związek, poddając który działaniu silniejszego kwasu solnego wytworzył kwas d - glukozaminowy:



Budowa chityny nie jest dotąd całkowicie wyjaśniona, przypisują jej nast. wzór empiryczny:

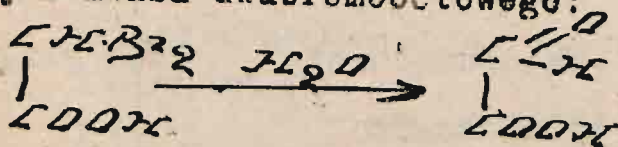


Glukozamina pod wpływem kwasu azotawego wydziela azot i tworzy "chitozę", ta pod wpływem wody bromowej utlenia się na "kwas chitonowy":



XXXIX. ALDEHYDOKWASY i KETOKWASY.

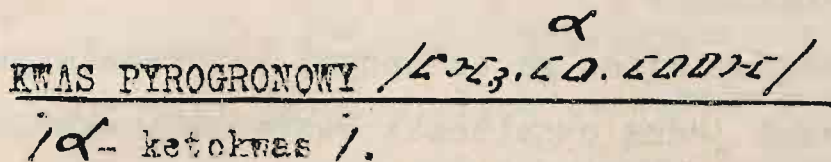
KWAS GLIKSALOWY $\xrightarrow[\text{COOH}]{\text{CHO}}$ Występuje w niedojrzałych owocach, w miarę ich dojrzewania znika, jest więc produktem przejściowym przy tworzeniu się cukru. Otrzymuje się z kwasu dwubromooctowego:



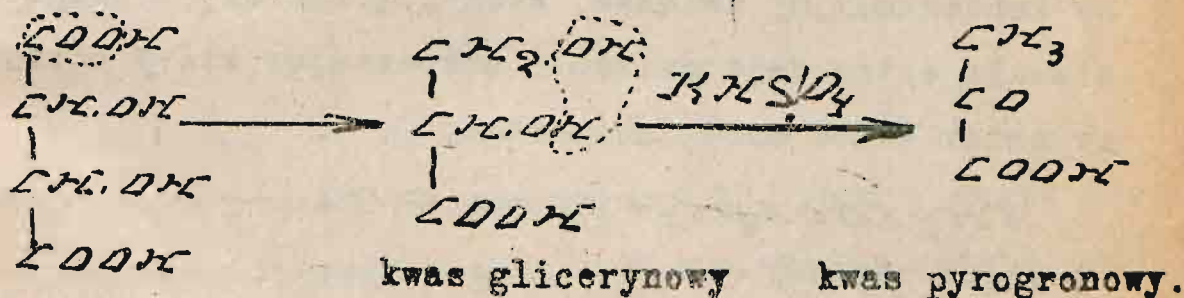
Można go też otrzymać przez redukcję kwasu szczawowego za pomocą prądu elektrycznego:



Kwas gliksalowy wykazuje wszystkie reakcje aldehydo-
we.

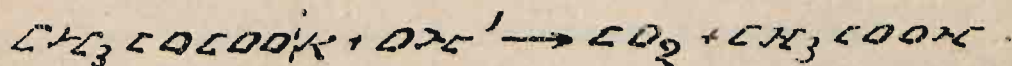


Jak nazwa wskazuje otrzymuje się drogą suchej destylacji kwasu winnego racemicznego. Tworzy się zapewne kwas glicerynowy, ten przechodzi przez wydzielenie wody w kwas pyro^{to}gronowy; wiadomo bowiem, że kwas glicerynowy ogrzewany w obecności środków odwadniających /kwaśnego siarczanu potasowego/ traci jedną cząsteczkę wody, tworząc kwas pyrogronowy:



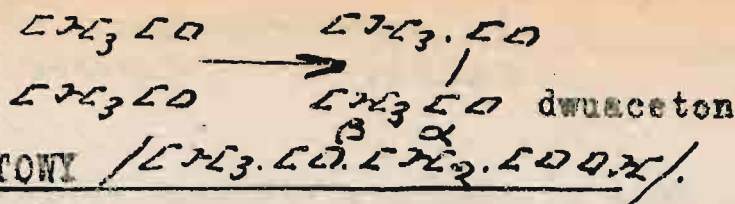
Kwas pyrogronowy daje wszystkie reakcje charakterystyczne dla ketonów.

Poddając pyrogronian potasu elektrolizie, powodujemy rozkład cząsteczki jonowej:



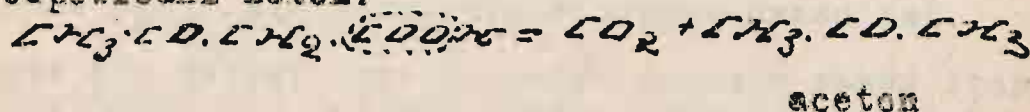
a jednocześnie dwa rodniki CH₃CO łączą się ze sobą

tworzą dwuaceton

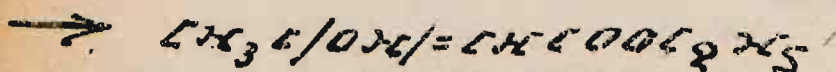
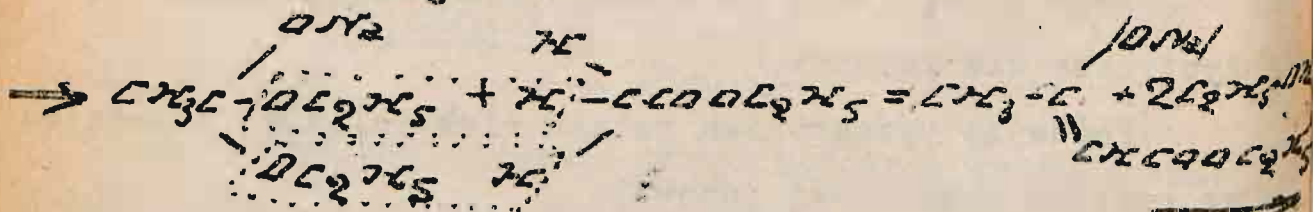
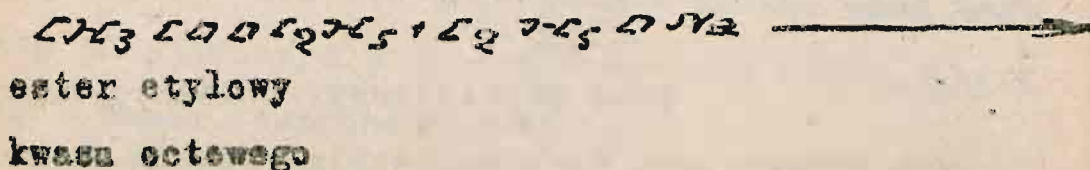


/ (β-ketokwas) /

Cechą odróżniającą go od innych ketokwasów jest to, że łatwo traci jedną cząsteczkę bezwodnika węglowego tworząc odpowiedni keton:

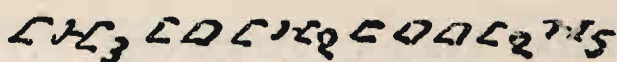


Ogólna metoda otrzymywania β-ketokwasów polega na działaniu metalicznego sodu na ester kwasu w obecności alkoholu. Działając np. na ester kwasu octowego alkoholem sodowym, otrzymujemy, jako produkt przejściowy kondensacyjny związek, który, łącząc się z drugą cząsteczką estru daje związek, zakwaszając który otrzymujemy ester kwasu acetylooctowego:



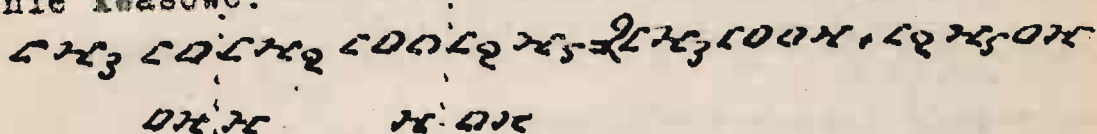
ester kwasu acetylooctowego

lub

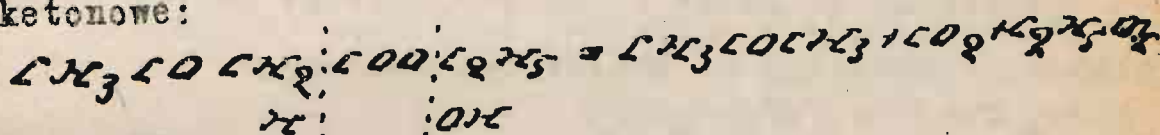


ester kwasu acetylooctowego

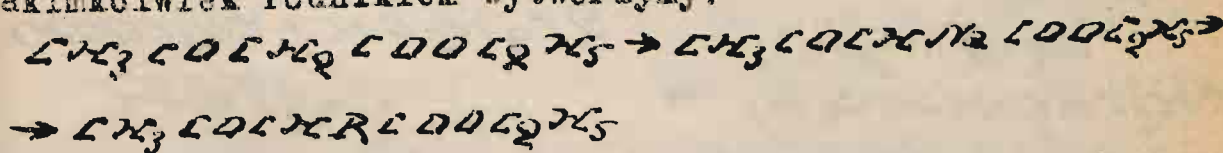
Ester ten może podlegać rozszczepieniu w dwóch kierunkach i zależnie od powstałych produktów rozszczepienia to nazywamy ketonowem lub kwasowem; pod wpływem stężonych alkali w wyższej temperaturze następuje rozszczepienie kwasowe:



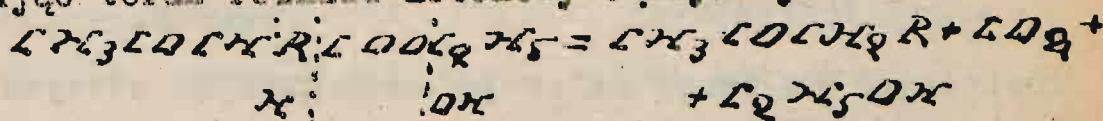
pod wpływem rozcieńczonego kwasu następuje rozszczepienie ketonowe:



Wobec tego, że ester acetylooctowy zawiera grupę CH_2 położoną między dwiema grupami CO , wodory grupy CH_2 mają charakter kwasowy i mogą być zamienione różnymi rodnikami. Zastępując w pochodnej sodowej tego estru sól jakimkolwiek rodnikiem wytworzymy:

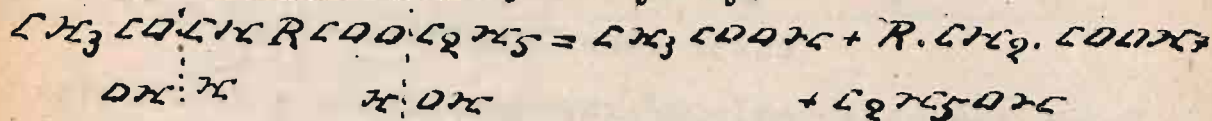


powodując teraz rozkład ketonowy otrzymamy:



Reakcja ta służy do otrzymania ketonów o jednym rodniku metylowym.

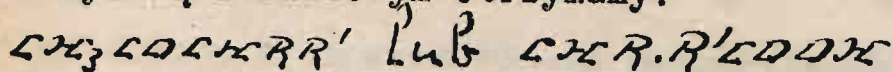
Powodując rozkład kwasowy otrzymamy:



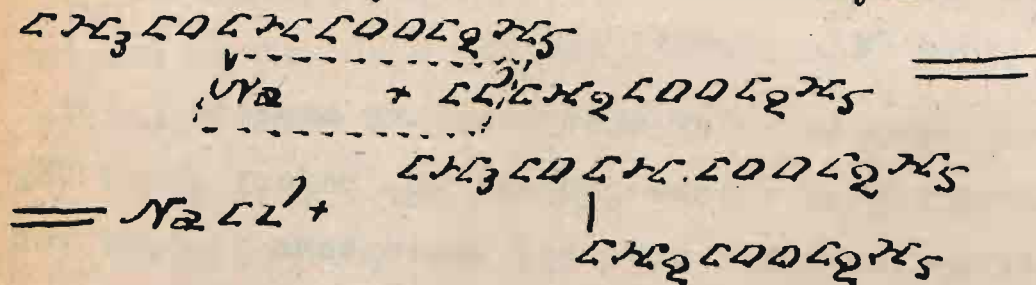
otrzymujemy oprócz kwasu octowego kwas $\text{R.CH}_2\text{COOH}$. Jest to więc nowa metoda otrzymywania kwasów jednozasadowych.

Zastępując w estrze acetylooctowym oba wodory grupy CH_2 rodnikami wytworzymy związek o składzie:

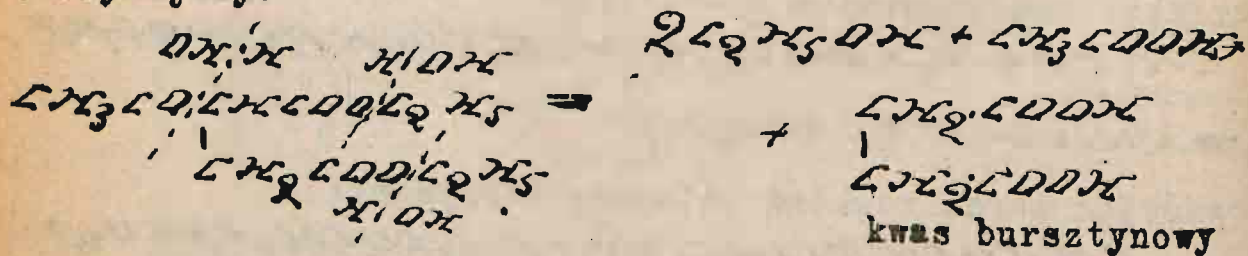
$\text{CH}_3\text{COCH(R)R'COOC}_2\text{H}_5$, z którego przy rozkładzie ketonowym bądź kwasowym otrzymamy:



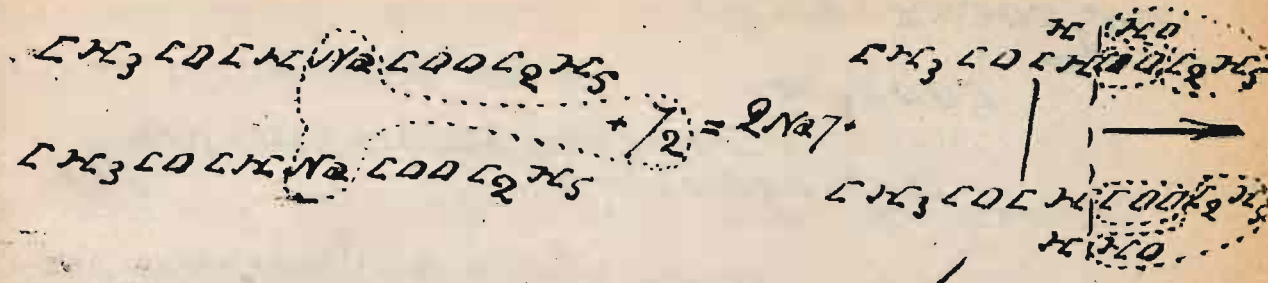
Działając na ester sodoacetylooctowy estrem chlorowocokwasu, dochodzimy do kwasów dwuzasadowych:



przez rozszczepienie kwasowe i równoczesne zmydlenie, otrzymujemy:

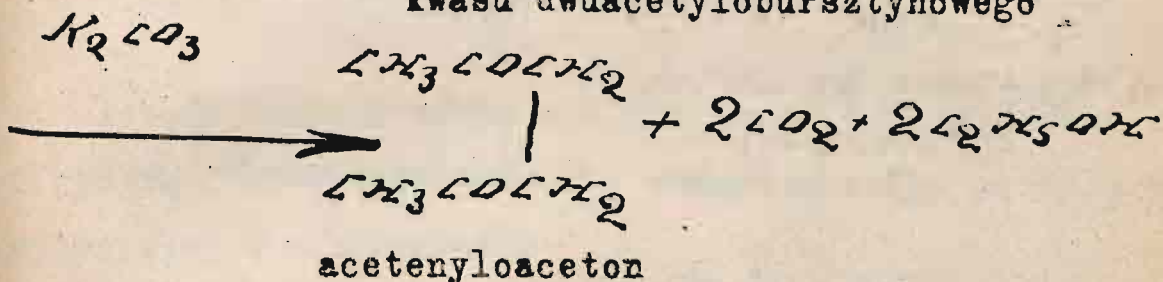


Działając na tenże ester jodem i gotując otrzymany związek z 10%-ym roztworem węglanu potasowego, otrzymamy dwuketon /acetyloaceton/:



ester etylowy

kwasu dwuacetylobursztynowego

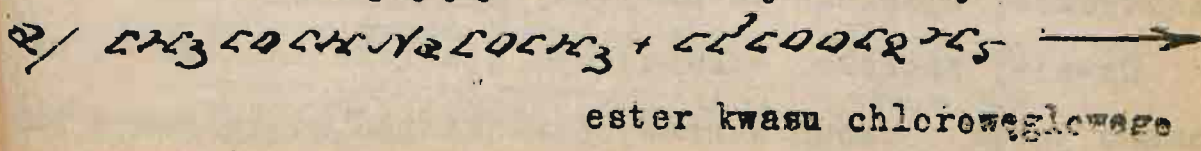


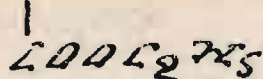
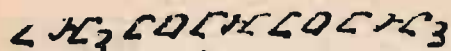
Synteza ta dowodzi, że jest on 1 - 4 dwuketonem.

T A U T O M E R J A

Ester kwasu acetylooctowego i wogóle wszystkie związki, zawierające w cząsteczce grupę $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-$ zachowują się bądź tak, jak gdyby zawierał rzeczywiście grupę $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-$, bądź znowu tak, jak gdyby zawierał ugrupowanie $-\text{C}(\text{OH})=\text{CH}-\text{CO}-$. Mamy tu do czynienia z nową odmianą izomerji t.zw. "tautomerją" t.j. izomerją, gdzie jedna i ta sama cząsteczka przyjmuje w różnych momentach różną budowę. Związki zawierające grupę.

$-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-$ reagują jak enole i jak ketony:

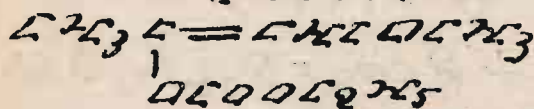
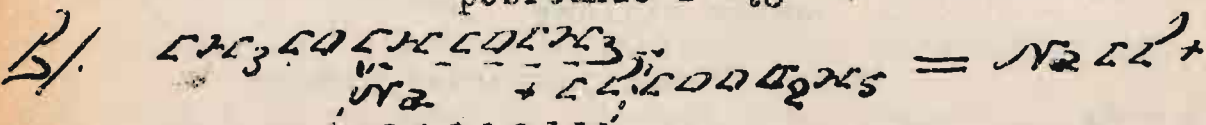




odmiana ketonowa - rozpuszczalna w alkaljach

C-pochodna... /1/

/grupa kwasowa jest połączona bezpośrednio z węglem/

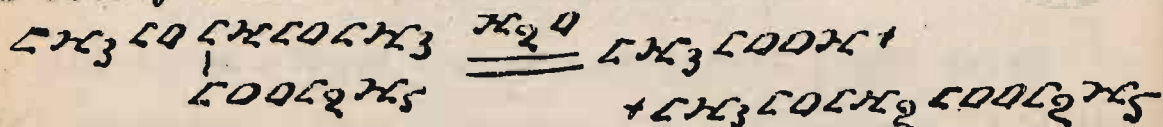


/odmiana enolowa

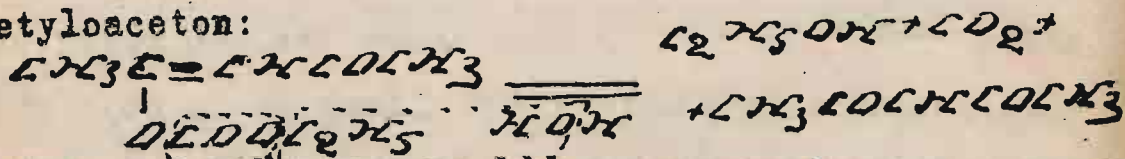
nierozpuszczalna w alkaljach/

/grupa kwas. jest połączona z tlenem/

C - pochodna /1/ rozkłada się przy hydrolizie na kwas octowy i ester kwasu acetylooctowego:



O - pochodna /2/ daje alkohol, bezwodnik węglowy i acetyloaceton:



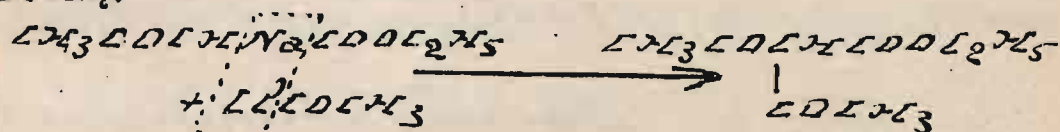
Reakcja idzie głównie w drugim kierunku.

Przypuszczają, że tautomerja jest powodowana zdolnością zamiany wiązań między pewnymi grupami atomów w cząsteczce, zjawisko to nazywamy desmotropją.

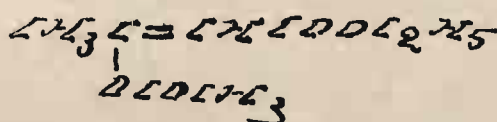
Dawniej związkom wykazującym zjawisko tautomerji nadawano jeden z dwóch wzorów, zjawiska zaś niezgodne z bu-

dową tego wzoru tłumaczono izomeryzacją /przegrupowa-
niem cząsteczki/.Dziś panuje pogląd, że oba związki wy-
stępują współcześnie.

Mozemy dowolnie otrzymać bądź C - pochodną, bądź
O - pochodną. Działając na ester sodoacetylooctowy
chlorkiem acetylu w zwykłych warunkach, otrzymamy c -
pochodną:

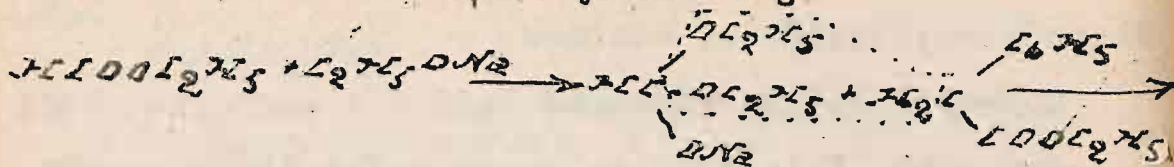


Jezeli jednak ester sodoacetylooctowy zmieszamy z
pirydyną i będziemy dodawali powoli chlorku acetylu, to
wytworzymy O - pochodną:

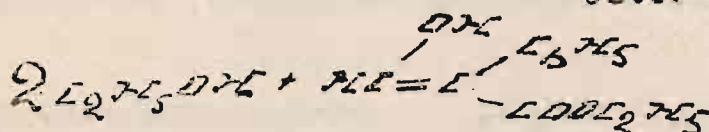


Zauważono przytem, że jedna odmiana szybko przecho-
dzi w drugą, co utrudnia zbadanie zjawiska tautomerji.
Na zasadzie licznych doświadczeń stwierdzono jednak, że
odmiana enolowa daje z chlorkiem żelazowym wyraźne za-
barwienie, odmiana zaś ketonowa nie daje tej reakcji.
Ta własność może służyć jako środek do rozpoznawania
tautomerów i do stwierdzenia przemiany jednego związku
w drugi. Wislicenus zastosował tę metodę przy badaniu
estru mrówkowofenylooctowego. Działając alkoholem so-
dowym na mrówczan etylowy, wytworzymy związek, działając
na który estrem kwasu fenyllooctowego, otrzymamy ester

kwasy mrówkowofenylooctowe



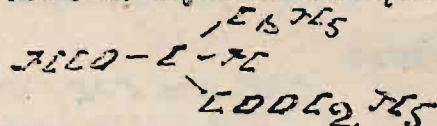
ester kwasu fenyloocto-
wego



ester kwasu mrówkowofenylooctowego

odmiana enolowa.

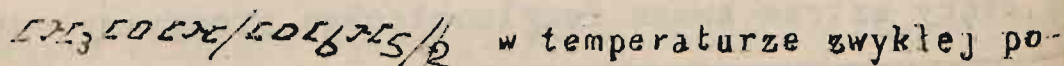
Odmianą ketonową będzie związek:



Brühl dowiódł, że dyfuzja i załamanie światła /refrakcja/ są znacznie większe w odmianie enolowej niż w ketonowej

Perkin zauważył, że jeżeli promień światła spolaryzowanego przechodzi prostoliniźnie przez roztwór optycznie nieczynny, to płaszczyzna polaryzacji ulega odchyleniu, jeżeli rurkę z cieczą owinać drutem izolowanym i przepuszczać przez niego prąd elektryczny. Okazało się że w tych warunkach przy odmianie enolowej, posiadającej podwójne wiązanie, płaszczyzna polaryzacji ulega większemu odchyleniu niż przy odmianie ketonowej.

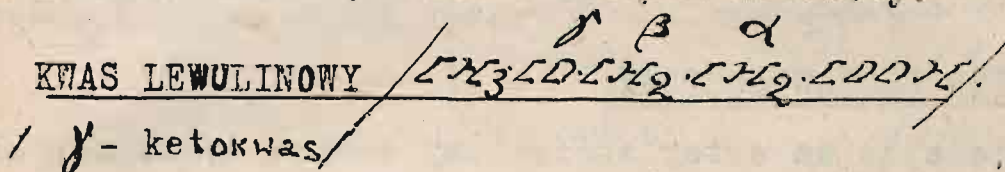
Cleisen dowiódł że acetylodwubenzolometan



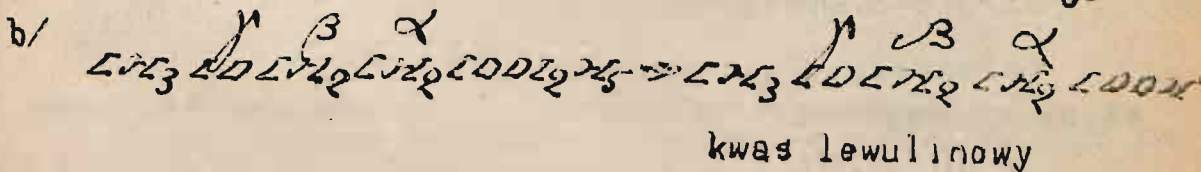
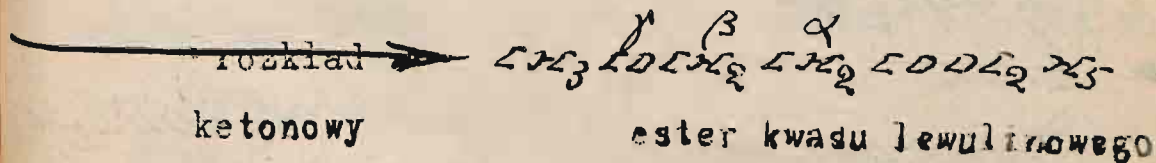
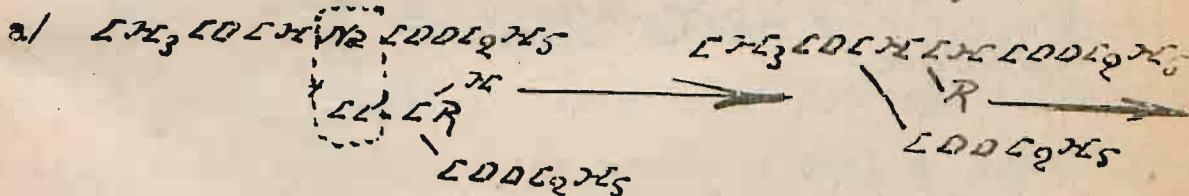
w temperaturze zwykłej posiada postać ketonową /nie daje zabarwienia z chlorkiem

żelazowym/; jeżeli jednak ogrzać go do 130° i następnie oziębić, to przybierze on postać enolową/daje reakcję ~~z FeCl₃~~.

Rozpuszczalnik też gra tu dużą rolę. Związek enolowy w roztworze chloroformowym w ciągu kilku miesięcy nie ulega przemianie; w roztworze alkoholowym już w ciągu kilku dni przeistacza się częściowo w związek ketonowy.

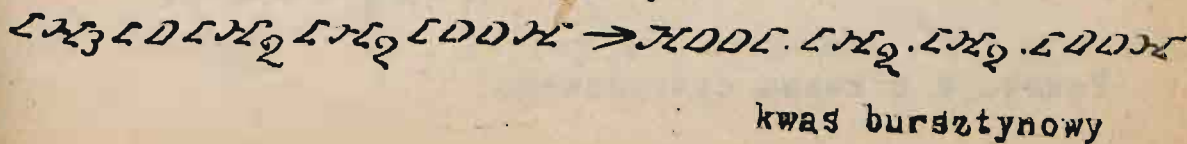


Powstaje podczas gotowania heksoz ze stężonym kwasem solnym. Syntetycznie otrzymano go z estru sodoacetylooctowego działaniem α -chloro - kwasów tłuszczowych;



Kwas lewulinowy daje wszystkie reakcje ketonów

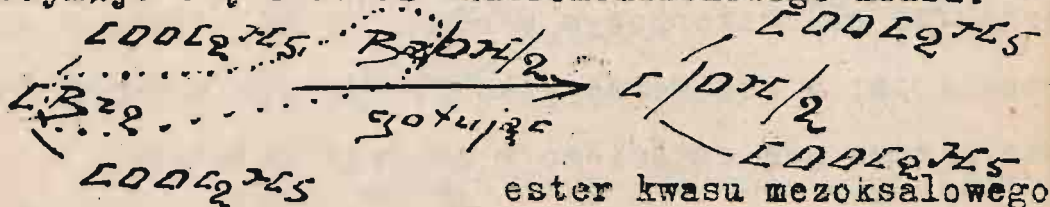
Utleniony daje kwas bursztynowy:



XI. KETOKWASY DWUZASADOWE

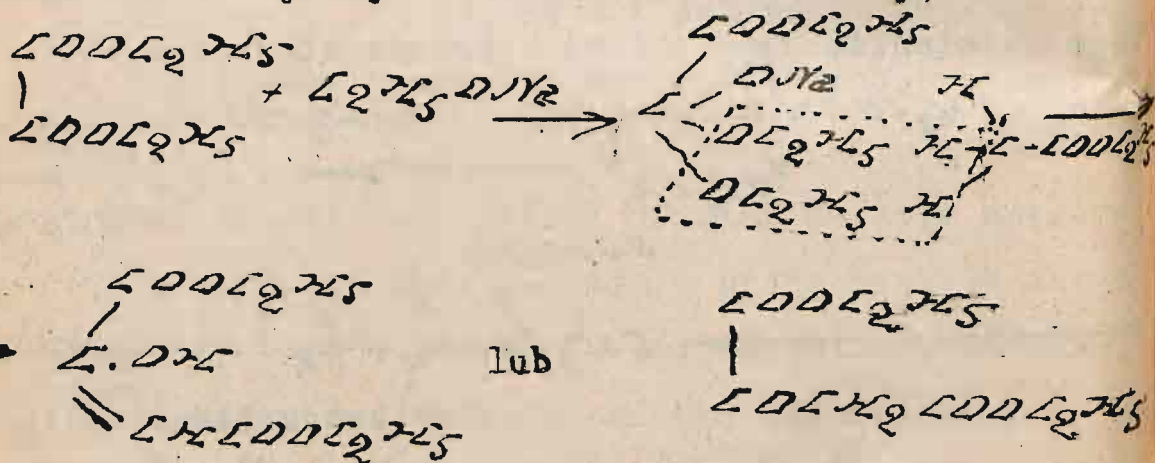
KWAS MEZOKSALOWY

Otrzymuje się z estru dwubromomalonowego kwasu:



ESTER SZCZAWIOOCTOWY.

Działając na ester szczawiowy estrem octowym w obecności etylanu sodowego, otrzymamy związek, z którego po zakwaszeniu otrzymamy ester szczawiowo-octowy;



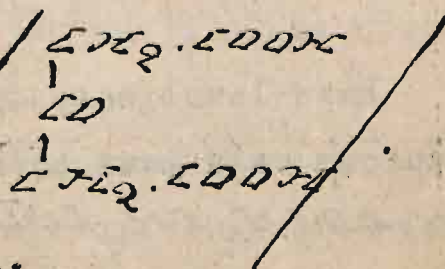
ester szczawiowo - octowy

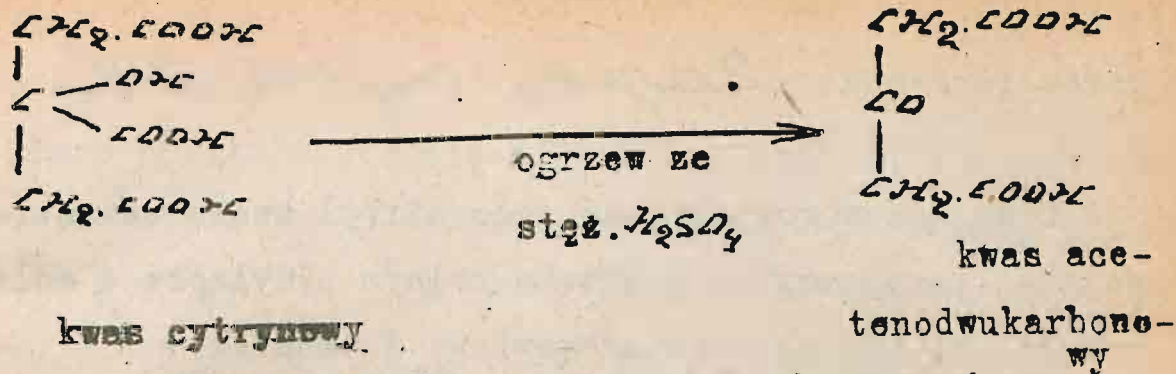
odmiana ketonowa

/odmiana enolowa/

KWAS ACETONODWUKARBONOWY

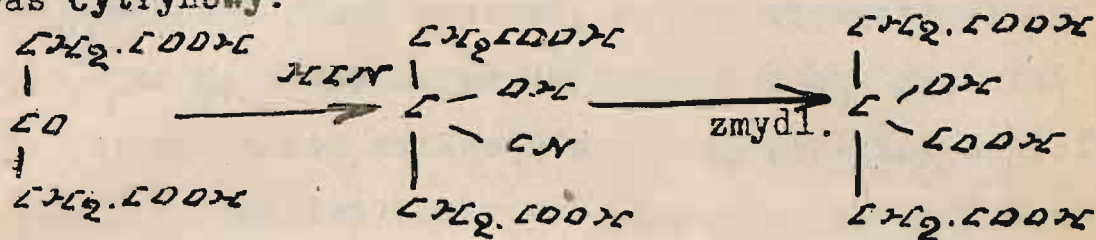
Powstaje z kwasu cytrynowego:





Można go z łatwością przeprowadzić napowrót w

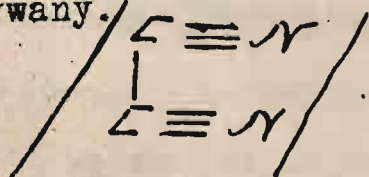
kwas cytrynowy:



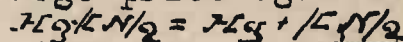
XLI. ZWIĄZKI CYANOWE

Były odkryte na początku XVIII stulecia zupełnie przypadkowo przez Liesbacha. Dodawał on sole żelazowe do tak.zwanego "livonium sanguinis" /wyciągu wodnego z produktu otrzymanego przez prażenie krwi z ługami/, wytworzył się wtedy t.zw. "błękit pruski" barwnik dotychczas używany.

CJAN

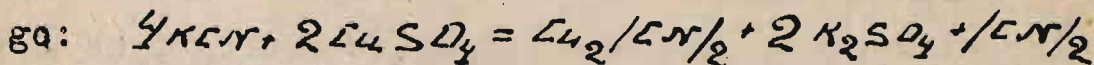


otrzymuje się z cjanku rtęciowego przez ogrzewanie:



Inna, lepsza metoda otrzymywania cyanu polega na

dolewaniu cjanku potasu do roztworu siarczanu miedziowe-



W pierwszej chwili tworzy się cjanek miedziowy, który się