

kwasy cytrynowy

kwasy akonitowe:

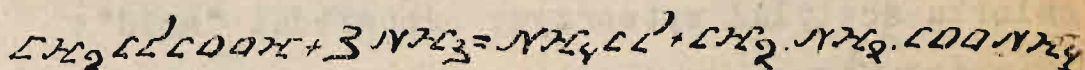
Kwasy cytrynowy znajduje zastosowanie przy fabrykacji napojów orzeźwiających i lekarstw.

XXXI. AMINOKWASY.

Zawierają w cząsteczce grupę aminową obok grupy karboksylowej. Mają duże znaczenie fizjologiczne, ponieważ powstają przy rozkładzie ciał białkowych.

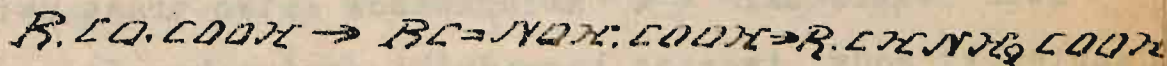
Metody otrzymywania.

1. Działaniem amoniaku na chlorowcekwasy:



sól amonowa kwasu aminooct

2. Z ketokwasów, przeprowadzając je w odpowiednie oksymy i redukując te ostatnie za pomocą ortęci sodowej:



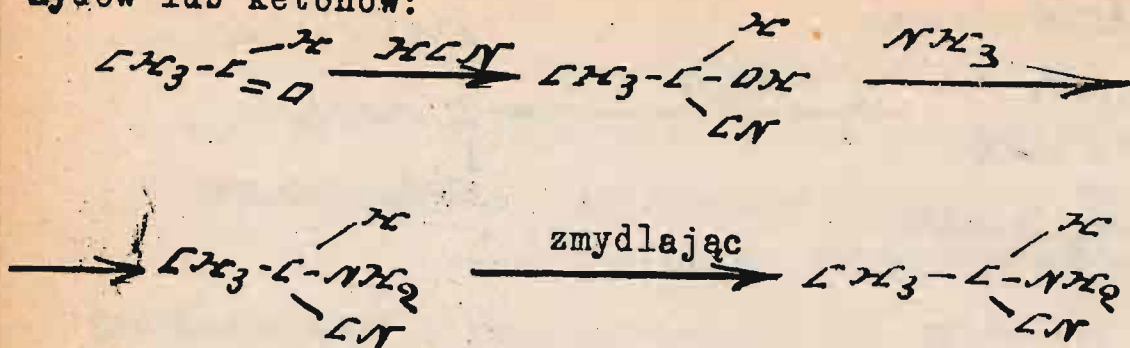
ketokwas

aminokwas

oksym ketokwasu

3. Przez działanie amoniaku na cyanohydryny alde-

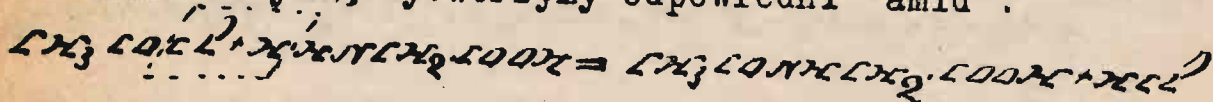
hydów lub ketonów:



Aminokwasy ze względu na to, że zawierają grupę karboksylową obok grupy aminowej, tworzą sole zarówno z kwasami jak i zasadami, są więc jednocześnie i kwasami i zasadami, np. kwas aminooctowy /glikokol/ tworzy dwa rodzaje soli: z kwasem solnym $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2\text{COOH}$ z ługami $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2\text{COOH}$

Zastępując wodory grupy NH_2 różnemi rodnikami, wytworzymy cały szereg pochodnych aminokwasów.

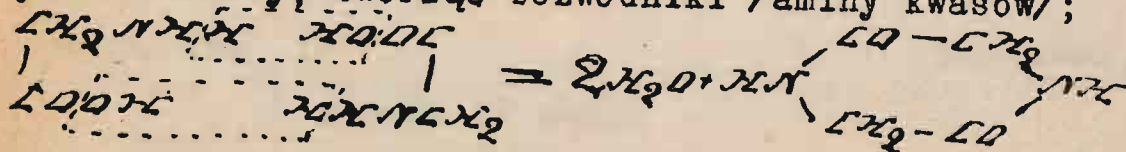
Zastępując wodór gr. NH_2 grupą CONH_2 /działaniem chlorku acetylu/, wytworzymy odpowiedni "amid":



amid kwasu aminooctowego

Zależnie od pozycji grupy karboksylowej względem grupy aminowej odróżniamy α , β i γ -aminokwasy.

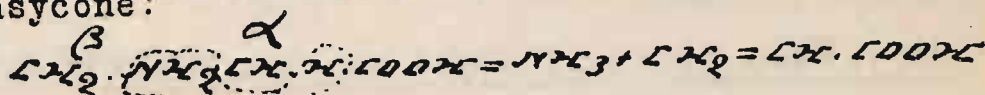
Dwie cząsteczki α -aminokwasów łatwo tracą dwie cząsteczki wody, tworząc bezwodniki /aminy kwasów/;



kwas aminooctowy

dwuketopiperazyna.

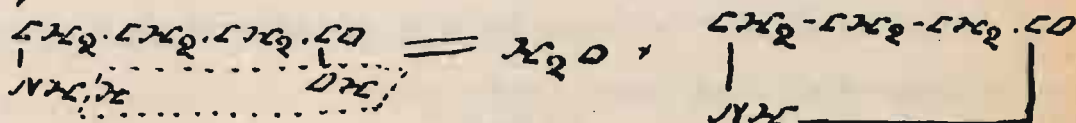
β-aminokwasy odłączają amonjak, tworząc kwasy nie-
nasycone:



kw. β-aminopropionowy

kw. akrylowy

γ-aminokwasy tworzą bezwodniki zwane "laktamami":



kw. γ-aminomasłowy

laktam kw. γ-aminomasłow.

Estry aminokwasów otrzymują się działaniem gazowego chlorowodoru na roztwór kwasu w bezwodnym alkoholu. Powstają chlorowodorki estrów /np. $\text{HCl} \cdot \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ — chlorowodorek estru etylowego kwasu β — aminopropionowego/. Działając na te sole stęż. ługiem sodowym w niskiej temperaturze i wyługowując następnie eterem, wytwarzamy estry.

KWAS AMINOOCETOWY /glikokol - inaczej glicyna $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH}$

Powstaje przez gotowanie kleju z rozcieńczonym kwasem siarkowym.

Syntetycznie otrzymują go przez działanie amoniaku na kwas jednochlorooctowy:



Glikokol, jak i wszystkie α-aminokwasy tworzy bardzo charakterystyczną sól miedziową trudno rozpuszczalną w wodzie, krystalizującą się w ciemnoniebieskie igły.

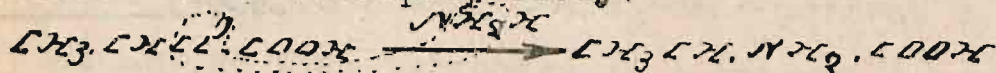
KWAS METYLOAMINOOCETOWY /sarkozyna/ $\text{CH}_3\text{.NHCH}_2\text{COOH}$

występuje w mięsie.

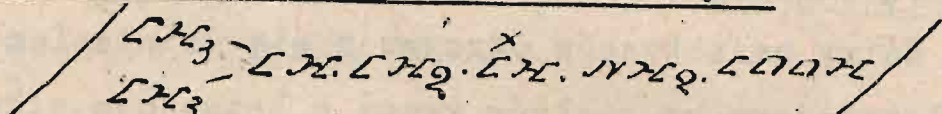
KWAS α -AMINOPROPIONOWY /alanina/ $\text{CH}_3\text{.CH(NH}_2\text{)COOH}$

zawiera w cząsteczce jeden węgiel asymetryczny, może więc istnieć w odmianie prawa-, lewoskrętnej i racemicznej.

Syntetycznie otrzymuje się przez działanie amoniaku na kwas α -chloropropionowy:

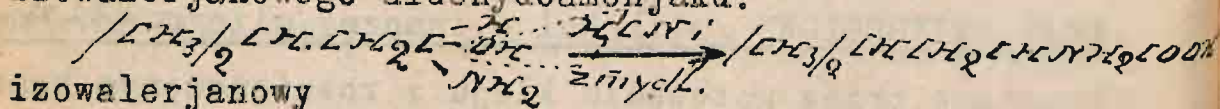


KWAS α -AMINOIZOBUTYLOOCETOWY /leucyna/



powstaje obok glikolu podczas gnicia ciał białkowych. Zawiera węgiel asymetryczny, istnieje więc w odmianie prawo, lewoskrętnej i racemicznej.

Otrzymują go przez zmydlenie nitrylu, otrzymanego z izowalerjanowego aldehydoamonjaku:



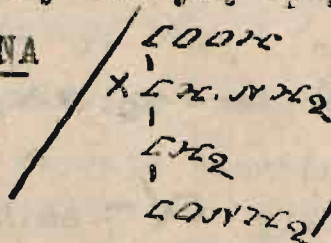
aldehydoamonjak

leucyna

Otrzymujemy leucynę optycznie nieczynną.

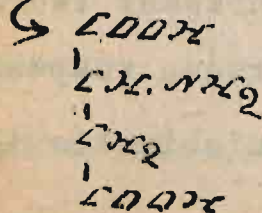
ASPARAGINA

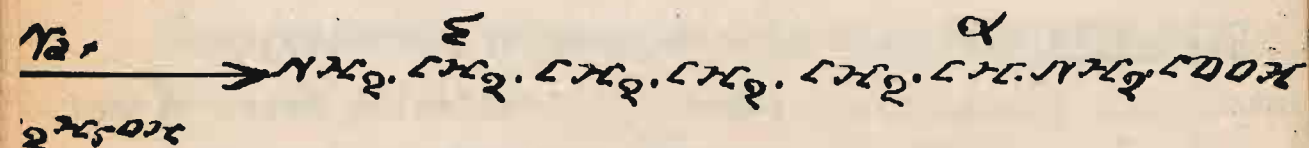
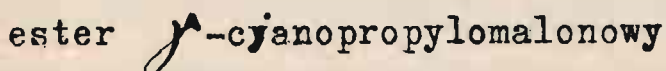
raginowego



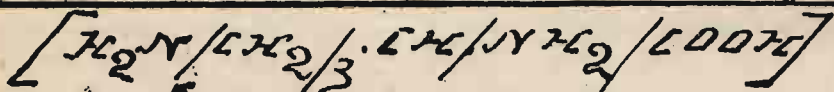
jest amidem kwasu aspa-

Występuje w szparagach, łubinie, jęczmieniu, pszenicy i t.d.

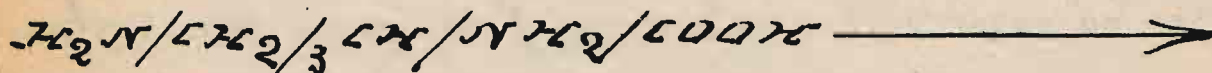




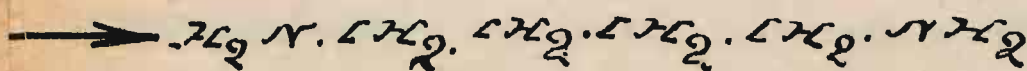
α - β -DWUAMINOWALERJANOWY KWAS /ornityna/



pod wpływem baterji tworzy "putrescyne" /czterometylo-
dwuamine/:



ornityna



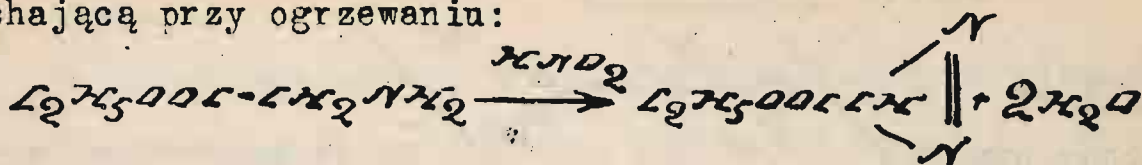
putrescyna

Budowę putrescyny udowodnił syntetycznie E.Fischer.

W związku z aminokwasami należy wspomnieć o związkach dwuazowych alifatycznych.

Działając kwasem azotawym na ester etylowy glikolu,
Curtis otrzymał ciecz o charakterystycznym zapachu, wytu

chającą przy ogrzewaniu:

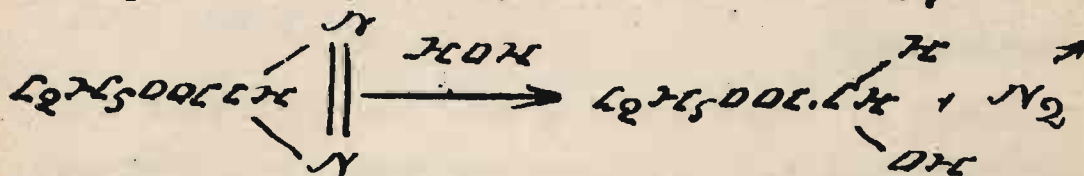


ester etylowy glikokolu

ester dwuazooctowy

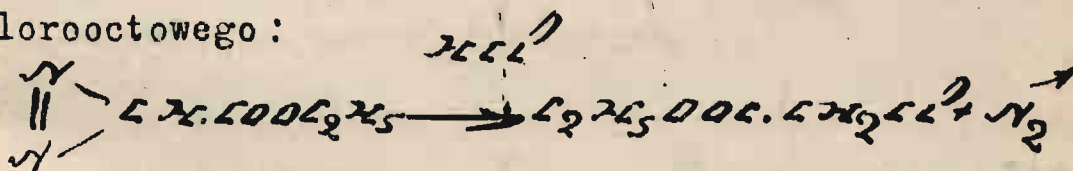
Związek ten posiada zdolności wielu przemian chemicznych.

Pod wpływem wody tworzy się ester kwasu glikolowego:

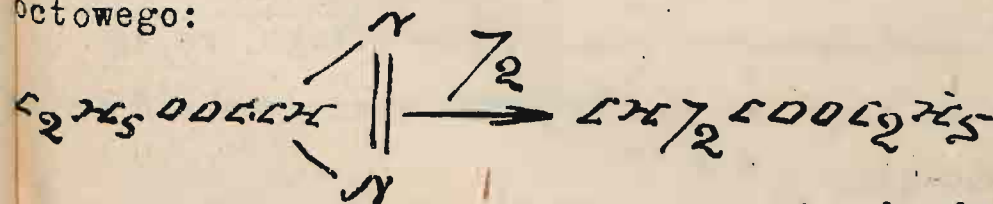


ester kw.glikolowego

Pod wpływem kwasu solnego tworzy się ester kwasu jednoklorooctowego:



Pod wpływem jodu, przechodzi w ester kwasu dwujodo-



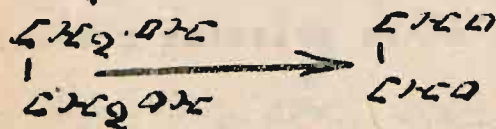
ester kw.dwujodo-

octowego.
Związki te są nietrwałe i łatwo eksplodują przy ogrzewaniu.

XXXII. DWUALDEHYDY.

GLIOKSAL

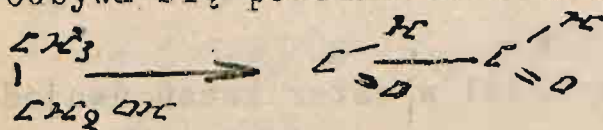
Możemy uważać $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \quad \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$ go ta produkt utle-
nienią glykolu /alk.dwuwart./:



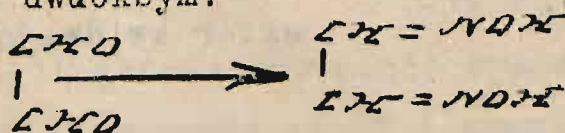
Otrzymują go zwykle bądź z alkoholu etylowego, bądź z aldehydu octowego.

Do wysokiego cylindra wlewają kolejno stęż.kwas azo-
towy, wodę i alkohol tak, aby warstwy tych trzech płynów
nie zmieszały się ze sobą. Wskutek różnych ciężarów właś-
ciwych zachodzi dyfuzja z górnej i dolnej do środkowej
warstwy.

gdzie odbywa się powolne utlenianie alkoholu na glicksał:



Ze glicksał jest dwualdehydem, widzimy z tego, że łą-
cząc się z dwoma cząsteczkami kwaśnego siarczynu sodowe-
go, tworzy dwuoksym:

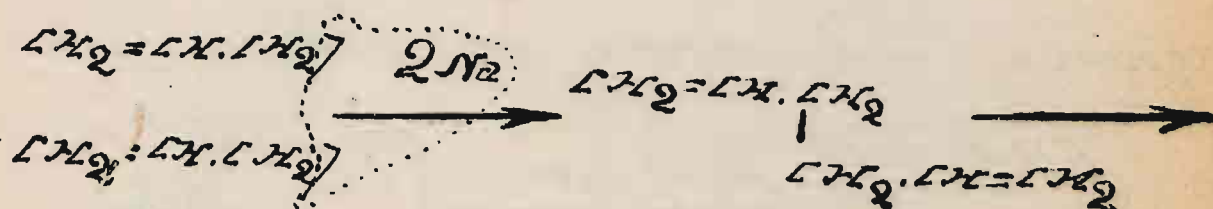


DWUALDEHYD BURSZTYNOWY

Można go otrzymać z dwuallilu. Jeżeli na jodek allilo-

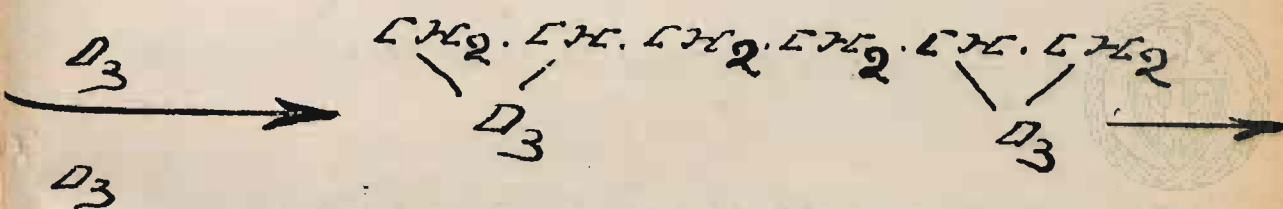
wy podziałamy met. N_2 , to z wydzieleniem N_2 , otrzymamy dwuallil.

Działając nań ozonem, przyłączymy O_3 w miejscu podwójnych wiązań i wytworzymy dwuozonek dwuallilu, gotując go z wodą rozkładamy go w miejscu przyłączenia ozonu, otrzymując dwualdehyd bursztynowy:

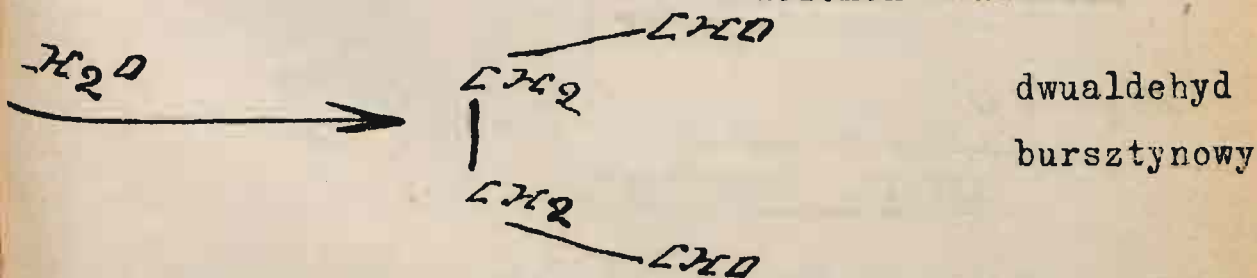


jodek dwuallilu

dwuallil

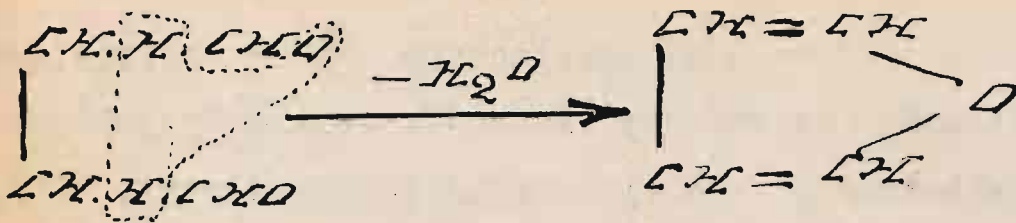


dwuozonek dwuallilu



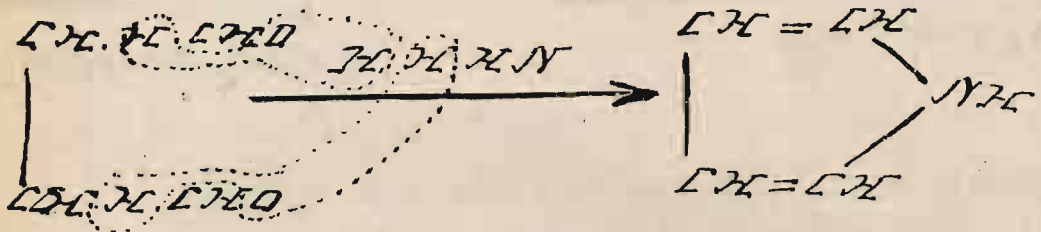
Dwualdehyd bursztynowy pozwala przejść od związków tłuszczowych do związków aromatycznych.

Odszczepiając mianowicie przez ogrzewanie jedną cząsteczkę wody, wytworzymy związek o pierścieniu zamkniętym t.zw. "furan":

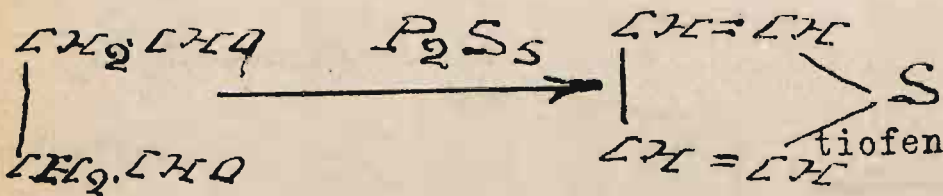


furan

Ogrzewając z amoniakiem wytworzymy "pyrrol":



Z pięciosiarczkiem fosforu dwualdehyd bursztynowy daje „tiofen”:



XXXIII. DWUKETONY.

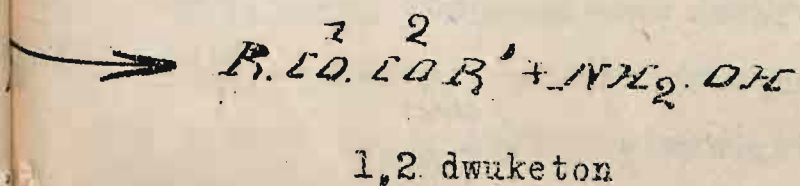
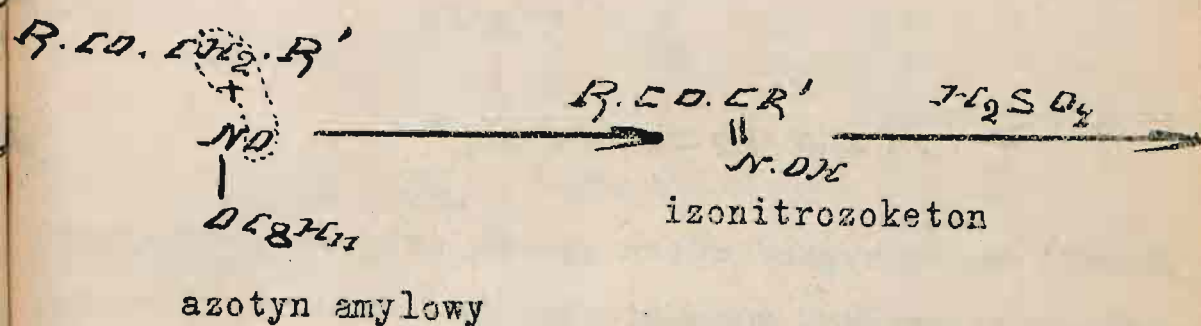
Zależnie od odległości grup ketonowych, dzielimy je na:

1. 2 - dwuketony $-\overset{1}{\text{CO}}-\overset{2}{\text{CO}}-$
1. 3 - dwuketony $-\overset{1}{\text{CO}}-\overset{2}{\text{CH}_2}-\overset{3}{\text{CO}}-$
1. 4 - dwuketony $-\overset{1}{\text{CO}}-\overset{2}{\text{CH}_2}-\overset{3}{\text{CH}_2}-\overset{4}{\text{CO}}-$

i t.d.

1 2 - DWUKETONY otrzymujemy z ketonów działaniem

azotynu amyłowego, powstają t.zw. izonitrozoketony, te gotowane z rozcieńczonym kwasem siarkowym ulegają hydrolizie, reagując z jednej strony hydroksylaminą, a z drugiej - 1,2-dwuketon:

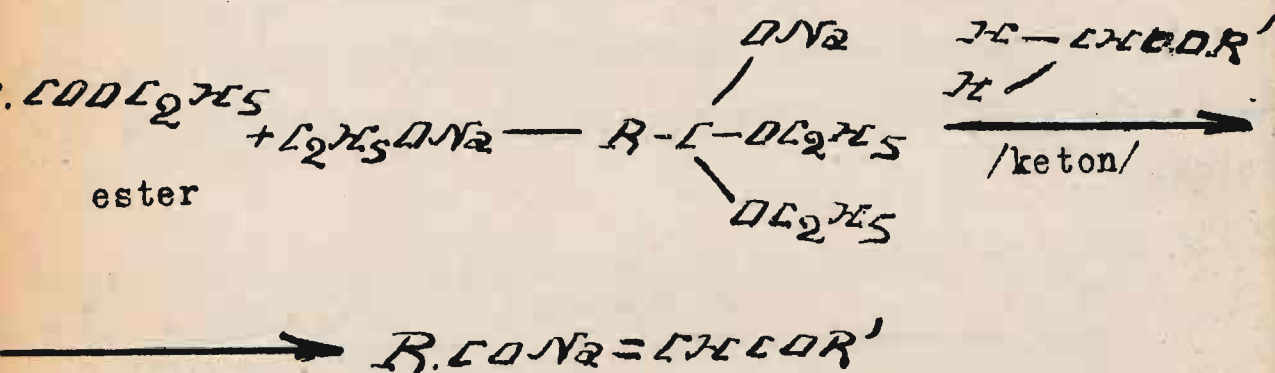


DWUACETYL otrzymujemy z metoetyloketonu za pomocą wyżej podanej metody:

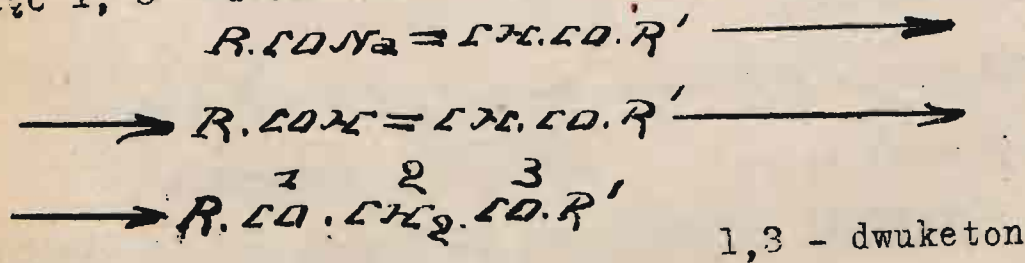


1. 3 - DWUKETONY otrzymujemy za pomocą metody Claisena i Wislicenusa.

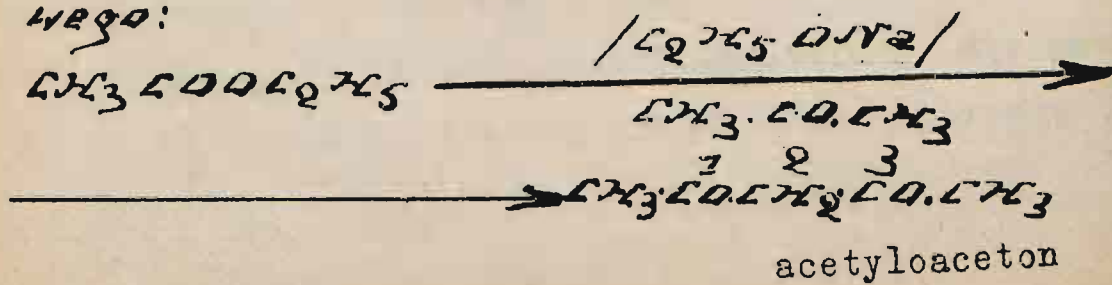
Jeżeli na ester jakiegokolwiek kwasu podziśnany etylamem sodowym, otrzymamy związek, działając na który ketonem, wytworzymy następujący produkt kondensacji:



Jeżeli na otrzymany w ten sposób związek podziałamy rozcieńczonym kwasem, to zamienimy sód wodorem, wówczas powinienby powstać związek, posiadający grupę OH przy atomie węgla, połączonym podwójnym wiązaniem. Takie związki są nietrwałe i ugrupowanie $-\overset{\text{OH}}{\text{C}}=\text{CH}-$ prawie zawsze przechodzi w $-\text{CO}-\text{CH}_2-$; otrzymujemy więc 1, 3 - dwuketon:

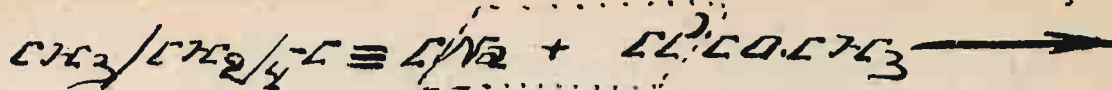


ACETYLOACETON powstaje z acetonu i estru kwasu octowego:



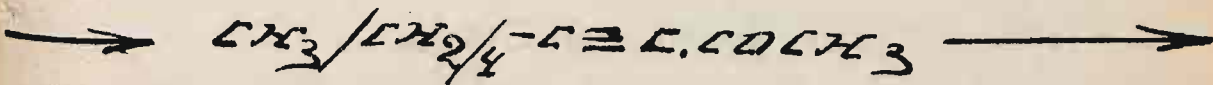
Inna metoda otrzymywania 1, 3 - dwuketonów polega na

działaniu chlorobezwodników kwasów na acetylenki sodowe:

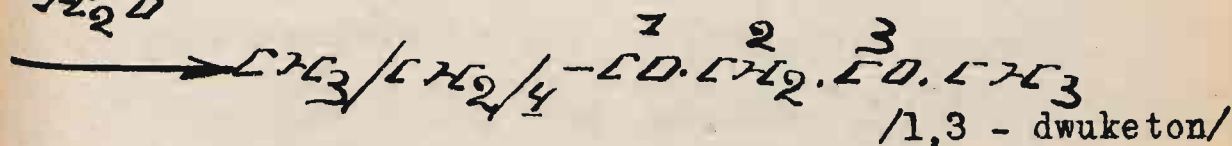


amylacetylenek sodowy

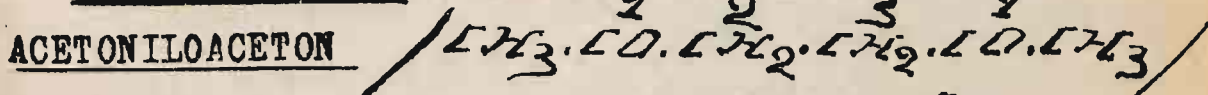
chlorek acetylu



H₂O

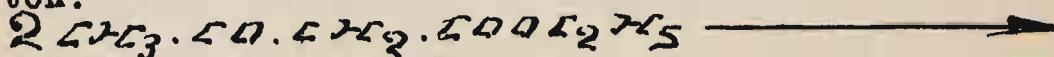


1.4 - DWUKETONY. Przedstawicielem ich jest

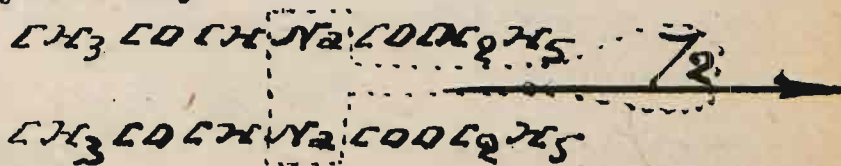


Otrzymują go w następujący sposób:

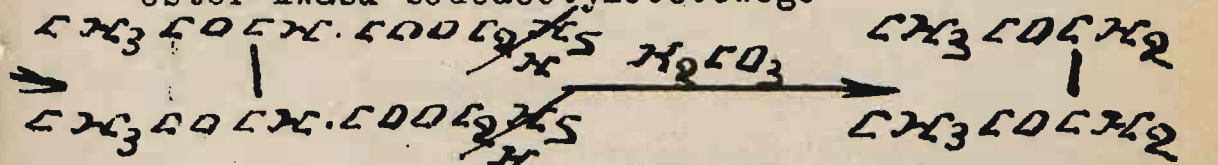
Działając jodem na dwie cząsteczki estera kwasu sodoacetylooctowego, wytworzymy znany nam już kwas bursztynowy, w którym dwa wodory są zastąpione grupami acetylowymi; jest to dwuacetyl kwasu bursztynowego, ten gotowany z 20% roztworem potażu, łatwo traci alkohol i tworzy acetoniloaceton:



kwas acetylooctowy



ester kwasu sodoacetylooctowego



dwuacetyl kw. bursztynowego

acetoniloaceton

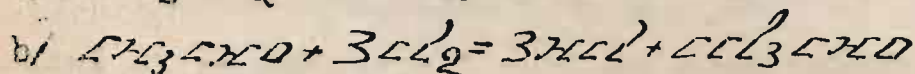
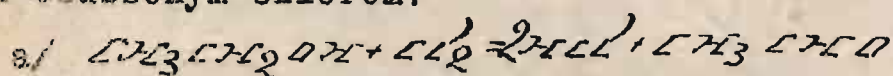
XXXIV. POCHODNE CHLOROWCOWE ALDEHYDÓW.

CHLORAL /TRÓJCHLOROALDEHYD OCTOWY/ CCl_3CHO .

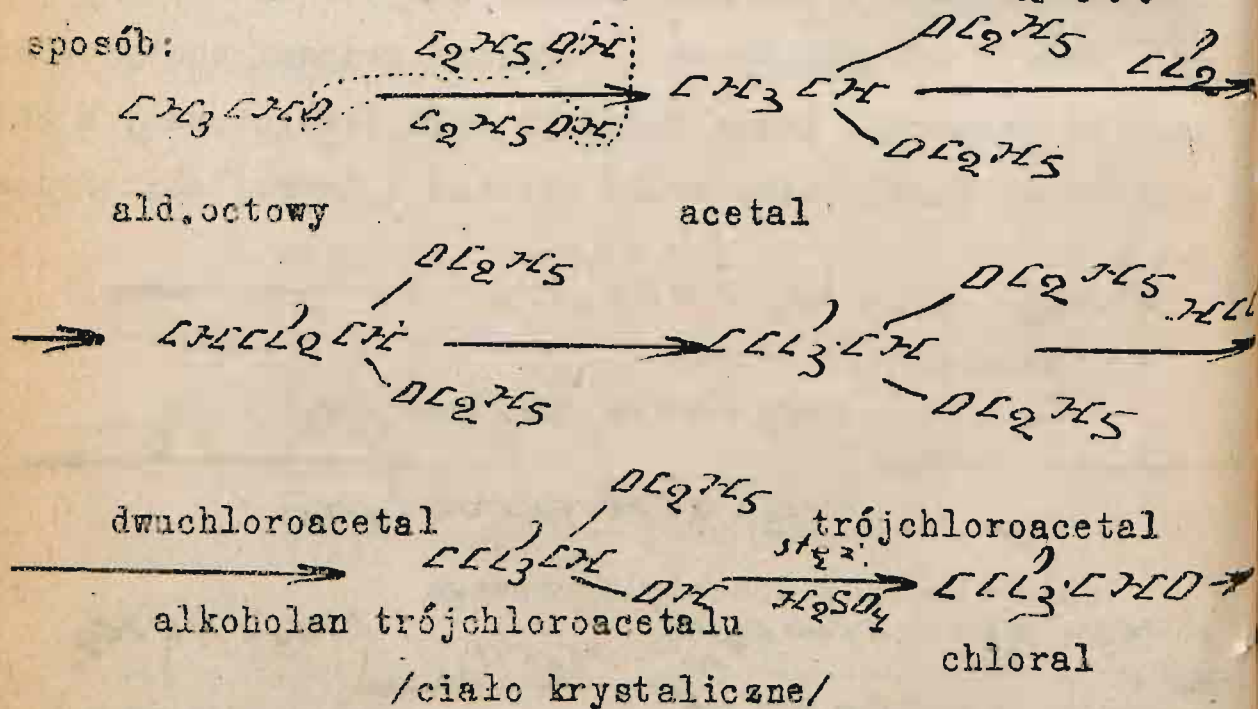
Był odkryty przez Liebiga w 1832 r.

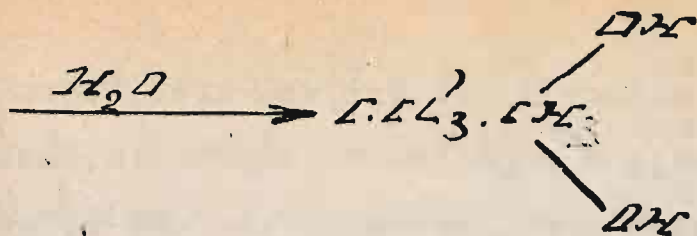
Z jedną cząsteczką wody tworzy związek krystaliczny, znany pod nazwą "wodanu chloralu" $\text{CCl}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$, który znajduje zastosowanie, jako środek nasenny.

Chloral otrzymujemy przez nasycenie bezwodnego alkoholu osuszonym chlorem:



Przebieg reakcji można przedstawić w następujący sposób:

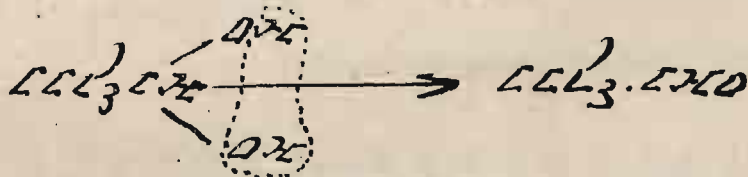




wodzian chloralu

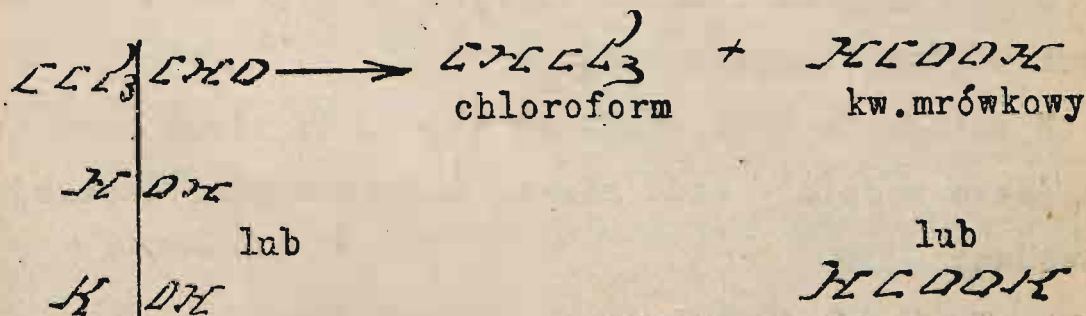
Alkohol tróchloroacetalu /ciało krystaliczne/ wydziela się jako końcowy produkt reakcji, poddając go działaniu stężonego kwasu siarkowego otrzymujemy chloral, a z tego wodzian chloralu.

Wodzian chloralu nie daje już reakcji aldehydowych, jest jednym z nielicznych związków, posiadających dwie grupy OH przy jednym atomie węgla. Działając H_2SO_4 stężonym na wodzian chloralu, wytworzymy z powrotem chloral:



ten daje reakcje charakterystyczne dla aldehydów.

Chloral służy do fabrykacji chloroformu dla celów leczniczych:

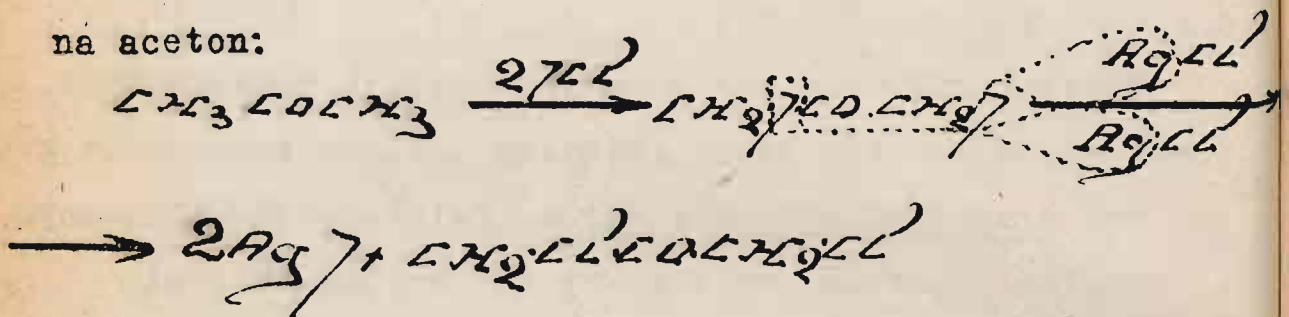


Powstawanie chloroformu z aldehydu dało pochoć do badań nad zastosowaniem chloralu jako środka nasennego, przy-

puszczano bowiem, że w chloralu pod wpływem krwi, która ma odczyn alkaliczny powstaje w organizmie chloroform. Okazało się jednak, że pod wpływem krwi, wytwarza się nie chloroform a kwas urochloralowy o budowie dosyć złożonej.

XXXV. POCHODNE CHLOROWCOWE KETON

DWUCHLOROACETON otrzymujemy działaniem chlorku jodu na aceton:



dwuchloroaceton

XXXVI. ALDEHYDOALKOHOLE i KETONOALKOHOLE.

/ cukry - wodany węgla /

Grupa ta obok ciał białkowych jest jedną z najważniejszych w chemii organicznej.

W związkach tych stosunek wodoru do tlenu jest taki sam, jak w wodzie - stąd nazwa: wodany węgla, inaczej węglowodany:

