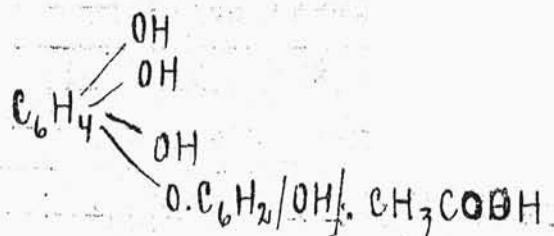


Przy gotowaniu z wodą erytryna ulega rozkładowi, dając ester orselinowy i pikro-erytrynę, ta zaś przez gotowanie z

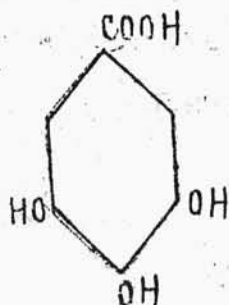


wodą barytową rozkłada się, dając erytryt i kwas orselinowy

Kwasy trójoksybenzoesowe.

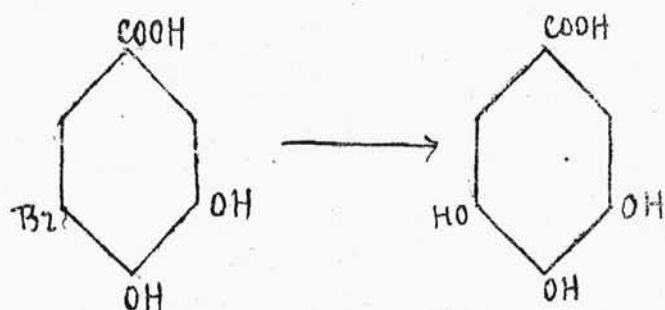
Teoria przewiduje 6 izomerów; znane są 4.

K w a s g a l a s o w y (trójoksy-3-4-5-benzoesowy kwas) występuje w herbacie i innych



roślinach. Otrzymuje go się z taniny (p.niżej) przez gotowanie z rozcieńczonym H_2SO_4 (Scheele); syntetycznie z kwasu sym-bromo-

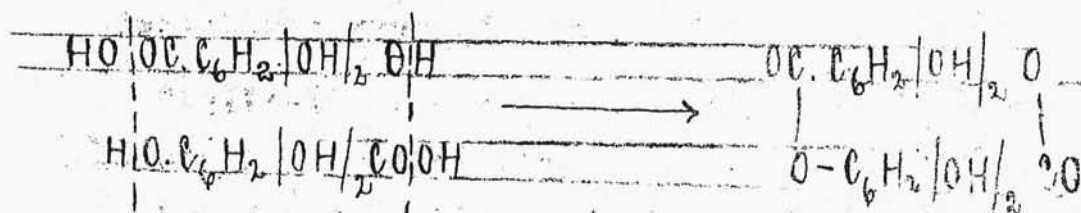
2-oksybenzoesowego lub bromoprekatechowego przez topienie z KOH:



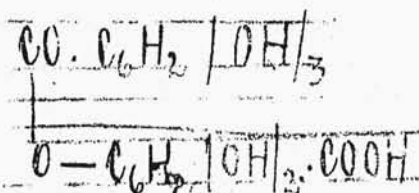
Łatwo rozpuszcza się w wodzie; przy suchej destylacji rozkłada się na pyrogallol i CO_2 .

Analogicznie do pyrogallolu utlenia się łatwo w alkalicznym roztworze tlenem powietrza. Z FeCl_3 daje, zależnie od koncentracji roztworu, niebiesko-czarne lub zielone zabarwienie; z octanem ołowiu daje biały osad, który pod wpływem KOH i tlenu powietrza przechodzi w roztwór o zabarwieniu karminowym. Stosuje się jako wywoływacz oraz do fabrykacji pyrogallolu i barwników.

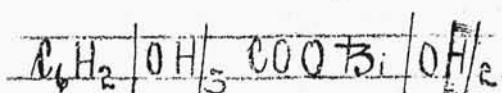
Przy utlenianiu kwasu galusowego (jodem, kwasem arsenowym, lub persiarczanem soda) powstaje kwas ellagowy, który jest dwulaktonem szeście - oksy - dwufenyle - dwukarboнового kwasu:



oraz kwas l u t e o w y - jednolaktam :



innych pochodnych kw. galasowego stosuje się
zasadowy galasan bizmutu jako d e r m a t o i



jest to środek antyseptyczny, następujący jodoform.

G a r b n i k i (kwasy garbnikowe) są to
ciała, rozpowszechnione w państwie roślinnem, łat-
wo w wodzie rozpasczalne, o gorzkim ściągają-
cym smaku, strącają białko i posiadają zdolność
garbowania skóry. Z FeCl_3 dają ciemno - niebie-
skie lub zielone zabarwienie; strącają się octanem
ołowiu. Niektóre garbniki są glukozydami, albowiem
przez gotowanie z kwasami rozkładają się na kwas
galasowy i cukier gronowy; inne zawierają floro-
glu-
cynę. Przy topieniu garbników z KOH powstaje kwas
protokatechowy i floroglucyna. Typowym przedstawi-
cielem garbników jest t a n i n a ; występuje
w wielkiej ilości (50%) w galasówkach, - chorobli-
wych narostach, (powstałych na liściach dębu od

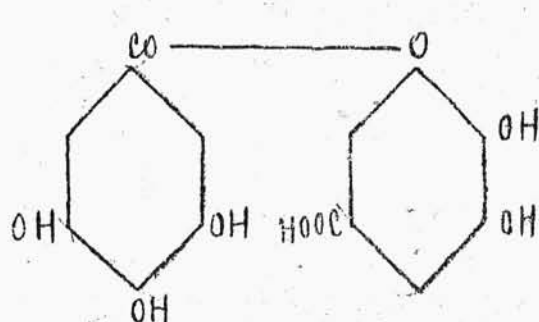
ukłucia pewnych owadów), skąd wyciąga się taninę wodą lub mieszaniną eteru lub alkoholu.

Roztwór rozdziela się na dwie warstwy, z których dolna zawiera najwięcej taniny, skąd po odparowaniu otrzymuje się bezkształtną masę. W celu otrzymania czystej taniny, poddaje się roztwór alkoholu amyłowego cząstkowemu strącaniu benzyną. Tanina jest, jak wykazuje szereg reakcji, pochodną kwasu galusowego. W stanie czystym jest bezbarwną, błyszczącą masą, łatwo rozpuszczalną w wodzie, nierozpuszczalną w eterze; z wodnych roztworów wytrąca się HCl , NaCl i H_2SO_4 , i przez wstrząsanie z kwasem octowym daje się oddzielić. Tanina jest optycznie czynna, atoli wielkość skręcenia nie jest wartością stałą. Z żelatyną, alkaloidami (chinina) i białkiem daje biały osad. Z jodem w obecności soli daje czerwone zabarwienie, stopniowo zanikające. Przy ogrzewaniu z pyłem, cynk daje dwufenylometan $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

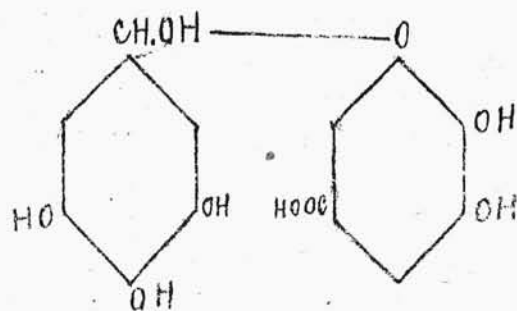
Z solami żelazawymi początkowo osadu nie daje; stopniowo, w miarę utleniania się na powietrzu, powstaje niebiesko - czarny osad; w obecności soli żelazowych osad powstaje odrazu.

Dzięki tym własnościom tanina (wogóle ekstrakty galasówek) stosuje się do wyrobu atramentu, którego najważniejszą częścią jest roztwór kwasów garbnikowych i Fe SO_4 ; na papierze, wskutek utleniania się, powstaje trwały osad soli żelazowej kwasów garbnikowych. W celu przeszkodzenia silnemu utlenianiu się już w naczyniu, dodaje się nieco wolnego kwasu siarkowego, który zostaje zobojętniony przy pisaniu przez sól glinową, znajdującą się w papierze. Pozatem, dla lepszej konserwacji dodaje się fenolu, a w celu zapobieżenia strącaniu się osadu - nieco gumy. Garbniki posiadają zdolność garbowania skóry. Skóra posiada trzy warstwy: naskórek, skórę właściwą i tkankę tłuszczową; przez moczenie niszczy się naskórek i tkankę tłuszczową a pozostałą skórę właściwą umieszcza się w kadziach, przesypując ją korą dębową lub innymi produktami, zawierającymi taninę. W takim stanie skóra pozostaje do 8 tygodni, poczem jeśli po wyschnięciu nie jest łamliwą, nie gnije, pod wpływem kwasu octowego nie pęcznieje, to znaczy, że proces jest skończony; w razie przeciwnym skórę poddaje się na nowo działaniu garbników.

Budowa taniny nie jest dowiedziona; przypuszczalnie jest to mieszanina kwasu dwu-gallasowego i optycznie czynnej leukotaniny :



kw.dwugallusowy



leuko-tanina

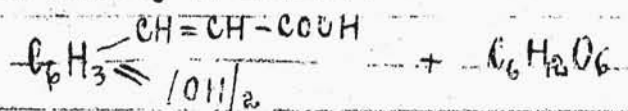
(Przy hydrolizie daje 95% kwasu gallasowego).

Jednakowoż przeciw tej hipotezie przemawia słabe przewodnictwo elektryczne i duży ciężar cząsteczkowy taniny.

Niestać optyczna czynność taniny może pochodzić od nieznanых przymieszek, lub też może wskazywać na to, że tanina nie jest substancją jednorodną.- Prócz kwasu dwugallusowego, otrzymwanego z taniny, znany jest kwas dwugallusowy, otrzymywany z kwasu gallasowego działaniem POCl_3 lub As_2O_5 , różny od poprzedniego: nie jest optycznie czynny i posiada większe przewodnictwo elektrolityczne.

Znane są i inne kwasy garbnikowe, otrzymywane z soków rośliny *Pterocarpus Marcupium* (kwas k i n o-

t a n i n o w y), rośliny Mimosa Catechu (kwas K a t e c h o - taninowy) rośliny ^{Morus} / Pinctoria, (kwas moringo - taninowy); budowa tych kwasów nie jest jednakowoż wyjaśniona. Przez rozpuszczanie ziarenka kawy w gorącej wodzie powstaje kwas k a - w o t a n i n o w y; przy gotowaniu z KOH powstaje kwas kawowy i cukier.

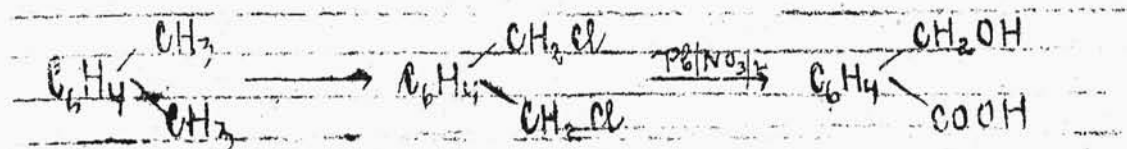


W medycynie znajdują zastosowanie niektóre pochodne taniny, które działają ściągająco dopiero pod wpływem alkalicznej reakcji kiszek, a nie w żołądka. Do takich pochodnych należy t a n - n i n g e n, który jest trójacetylową pochodną taniny i otrzymuje się zeń działaniem bezwodnika lub chlorku octowego.-

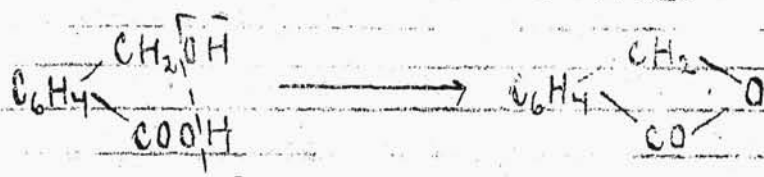
T a n n o f o r m - środek przeciwpotny - otrzymuje się przez kondensację taniny z aldehydem mrówkowym.

Oksy - pochodne kwasów, zawierających grupę COOH w łańcuchu bocznym.

K w a s o r t o - o k s y - m e t y l o b e n - z o w s o w y otrzymuje się z ksylolu przez chlorowanie i działanie azotanem ołowiu:

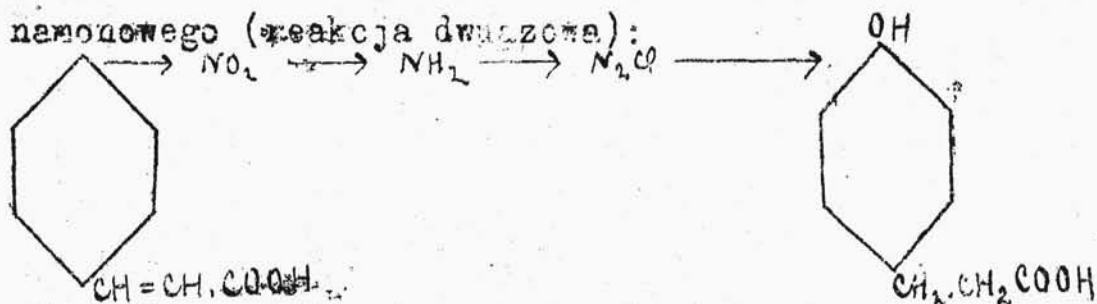


Przy topieniu (120°) traci cząsteczkę wody i tworzy bezwodnik wewnętrzny - (lakton) - ftalid

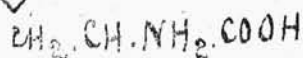
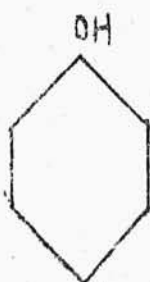


który przez dłuższe zetknięcie z gorącą wodą lub rozpuszczenie w alkaljach przechodzi z powrotem w kwas.

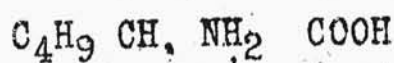
Kw. para-oksycenylpropionowy (hydrokumaronowy) występuje wraz z poprzednim w moczach ludzkim i powstaje przy gnicie mięsa; otrzymuje go się z kwasu cynamonowego (reakcja dwuazotowa):



Pochodną aminową tego kwasu jest tyrozyna, która jest para-oksycenyl- β -amino-propionowym kwasem (też para oksycenyl- β -alemina):



Jest to produkt odbudowy
ciał białkowych; wraz z leucyną



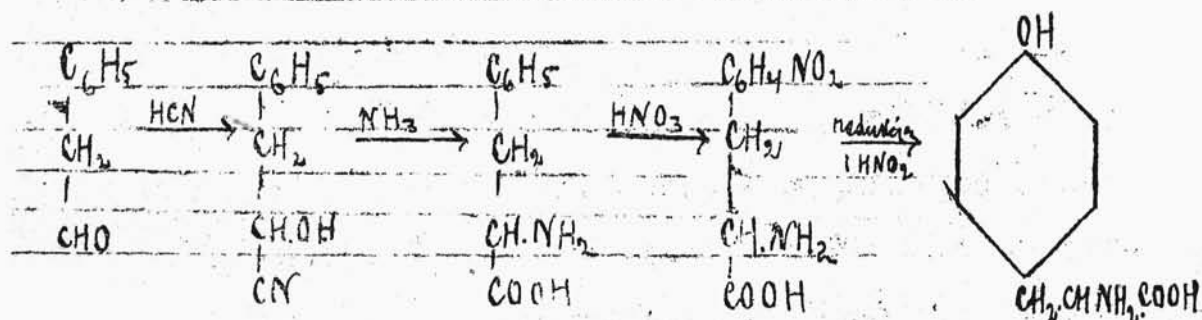
powstaje przy gniziu sera

(tyros - ser); znajduje

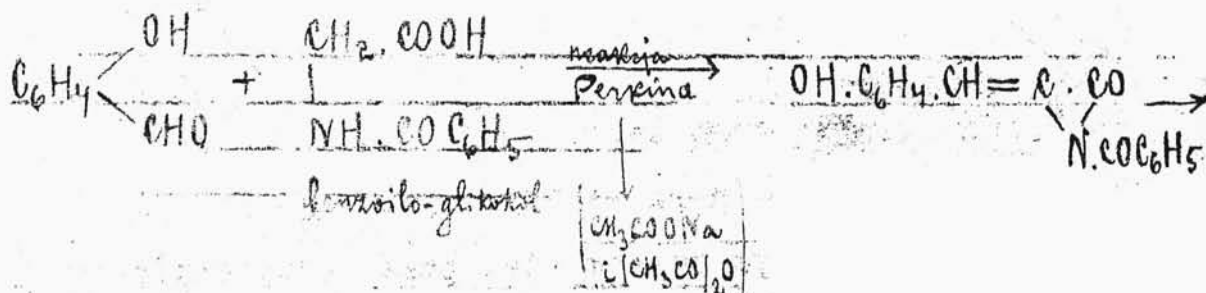
się w melasie cukrowej,

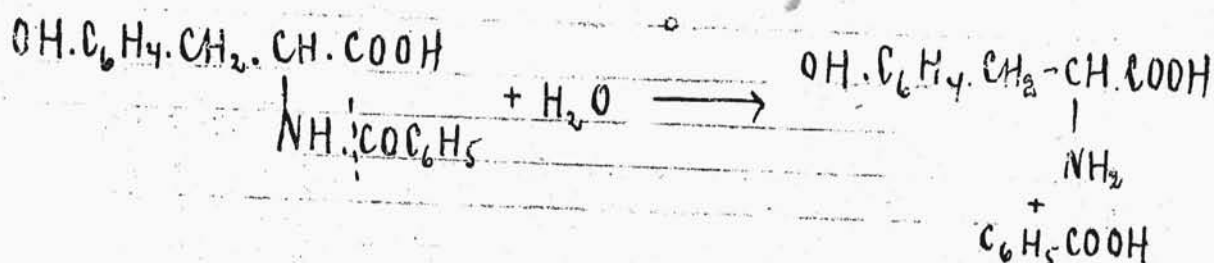
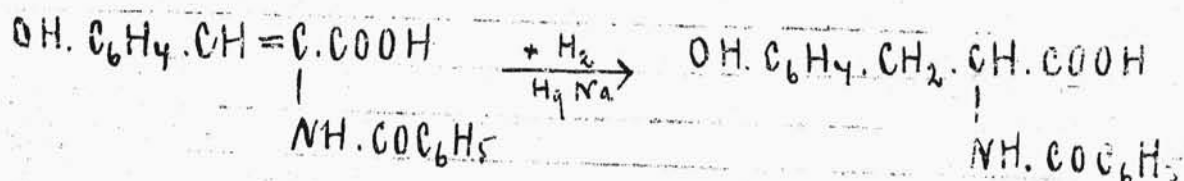
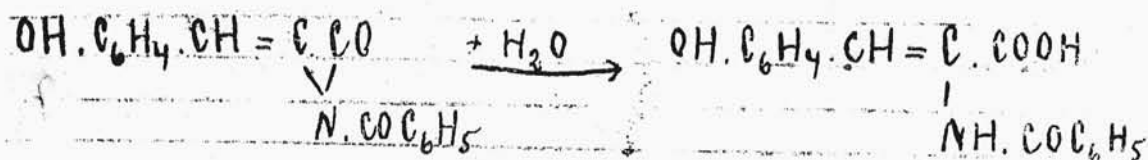
w roślinach, w chorej wątrobie, w trzustce. Otrzy-
muje się przez topienie sera z KOH, laboratoryjnie
z opizek rogowych lub z kazeiny z H_2SO_4 .

Syntetycznie otrzymali tyrozynę Erlennmayer i Lippo
(1883) z aldehydu fenylooctowego:



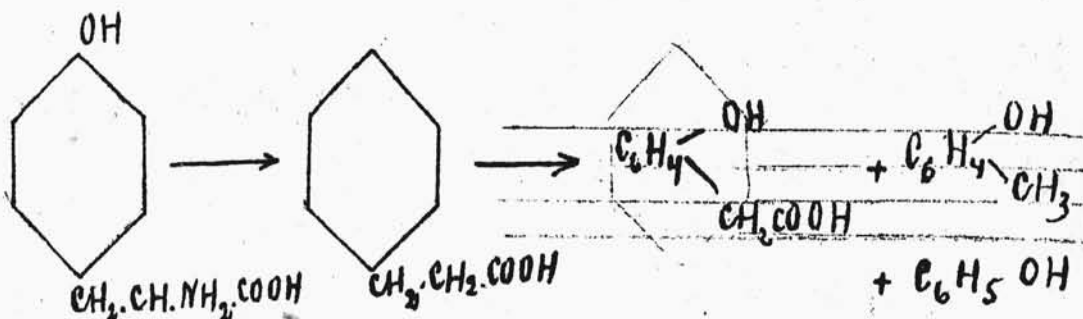
Synteza Erlennmayera i Halsaya:





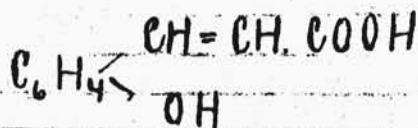
Tyrozyna syntetyczna jest optycznie nieczynna; odmianą optycznie czynną (l - tyrozyna) jest produkt hydrolizy ciał proteinowych z HCl. Odmianę tę otrzymał Fischer z tyrozyny syntetycznej przez dodanie optycznie czynnych alkaloidów. D-tyrozynę otrzymuje się z benzoilotyrozyny przy użyciu cynchoniny, L-tyrozynę otrzymuje się - z - benzoilotyrozyny nieczynnej działaniem brucyny i przez działanie na otrzymaną l-benzoilotyrozynę HCl.

Przy gniciu powstaje jako pierwszy produkt, hydro-para kumarowy kwas, który w dalszym procesie gnicia rozkłada się na kwas para-fenilo-oksy-octowy, para-krezol i fenol:

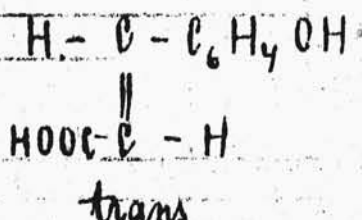
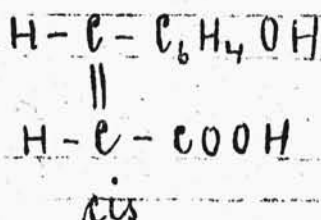


Obecność tych czterech związków w organizmie zwierzęcym wskazuje na rozkład tyrozyny powstałej wskutek rozkładu białka.

Orto - oksy - kwasy. K w a s - o r t o - o k s y c y n a m o n o w y (orto-kumarowy).

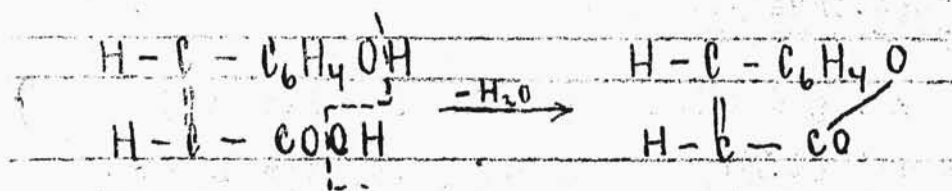


występuje w dwóch izomerycznych odmianach:

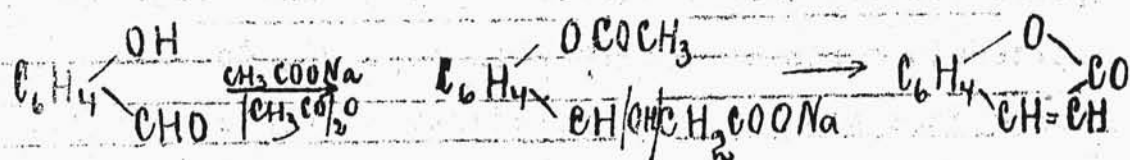


Odmiana cis daje lakton, odmiana trans laktonu

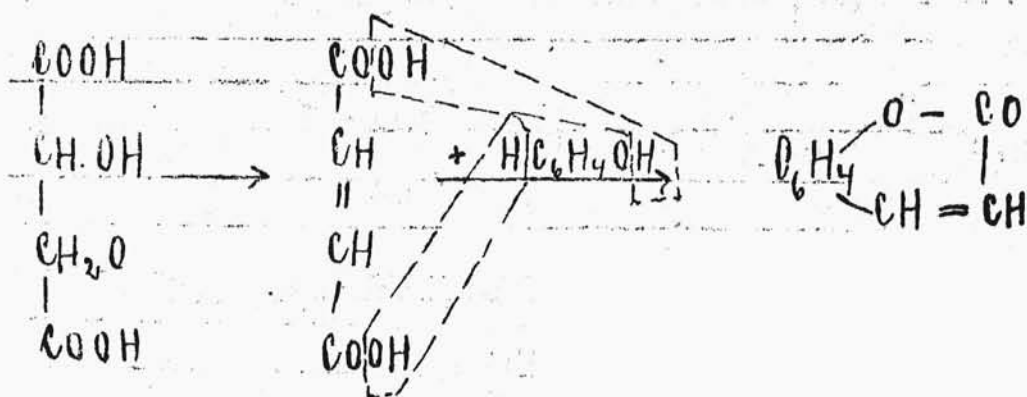
nie daje, jak to wynika ze wzoru budowy:



Syntetycznie otrzymuje się z aldehydu salicylowego (Perkin) w postaci laktonu - kumaryny:



Kumaryna - daje się też otrzymać przez ogrzewanie fenoli z H_2SO_4 i kwasem jabłkowym:



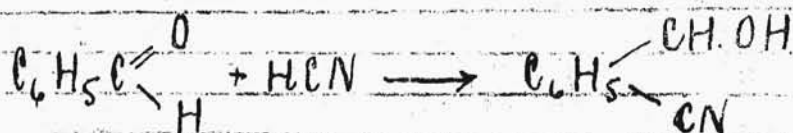
Występuje, jako ciało zapachowe w roślinach *Asperula odorata*, *Melilotus officinalis*, głównie w ziarnach fasoli *Dipterix odorata*. Otrzymuje się na większą skalę z wysuszonych liści wymienionych roślin i stosuje się jako dodatek do tabaki.

Alkoholokwasy.-

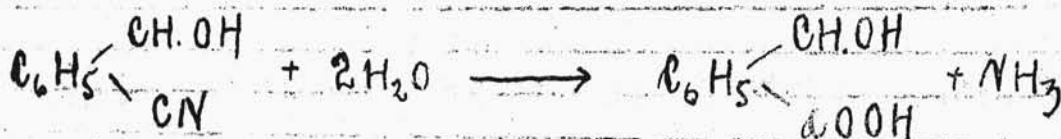
Kwas migdałowy (fenyloglikolowy)

$C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot COOH$ otrzymany został przez działanie HCl na wyciąg wodny z gorzkich migdałów, który otrzymuje się w ten sposób, iż woda, z którą przez dłuższy czas zmięszane były gorzkie migdały, uprzednio roztarte, przedestylowuje się do alkoholu. Znajdujące się tam lotne produkty rozkładu pod wpływem emulsyny, występującej w migdałach (amygdaliny)

częściowo łączą się, tworząc cjanhydrynę:



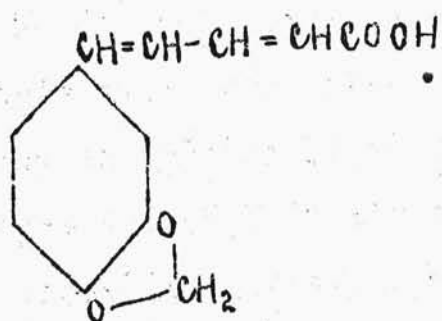
Jest to właściwie nitryl kw. migdałowego; pod wpływem kwasu ulega zmydleniu:



W kwasie migdałowym węgiel w grupie C H. OH jest asymetryczny; istnieją zatem dwie odmiany optycznie czynne:

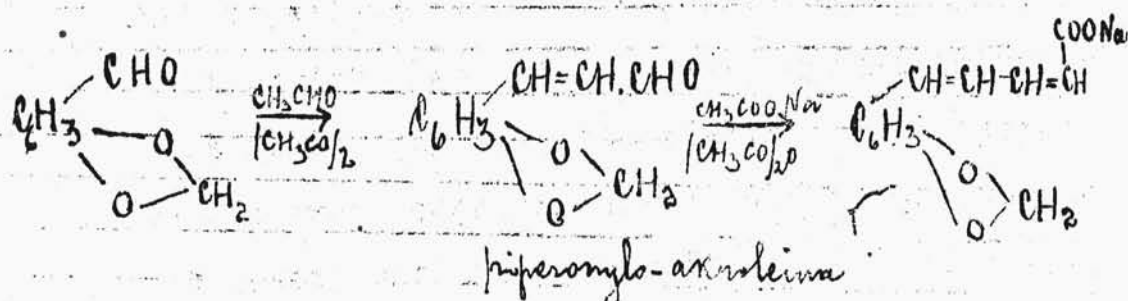
Produkt naturalny, otrzymany powyżej opisaną drogą z migdałów, jest optycznie nieczynny; jest to odmiana racemiczna, nosząca też nazwę kwasu para-migdałowego; daje się jednak rozszczepić na odmianę prawo i lewo-skrętną metodą Pasteur'a (1,2,3) lub metodą Marcwalda i Mackenzie: - 1) drogą krystalizacji; z roztworu krystalizują obydwie odmiany w różnych postaciach krystalicznych, 2) z wodnego roztworu soli cynchoninowej kwas optycznie nieczynnego krystalizuje w pierw odmiana prawoskrętna; z ługu pokrystalicznego daje się otrzymać odmianę lewo-skrętną; 3) z amygdalanu amonowego, poddanego działaniu grzybków fermentacyjnych, powstają pod wpływem *Penicilium Glaucum* - odmiana prawoskrętna, pod wpływem *sacharomyces* - odmiana lewoskrętna; 4) metoda Marcwald'a i Mac-Kenzie polega na tem, że prawoskrętny kwas migdałowy łatwiej łączy się z lewoskrętnym mentolem, aniżeli kwas lewoskrętny; estryfikuje się więc częściowo racemiczny kwas migdałowy 1 - mentolem; pozostały niezaestryfikowany kwas migdałowy jest odmianą lewoskrętną.

Kwas piperynowy (3,4, metyleno-dwukso-cynamonyloakrylowy) otrzymany został po-

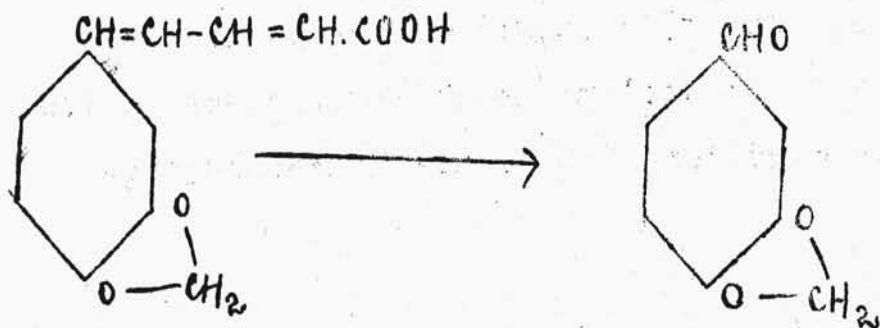


raz pierwszy przez rozkład (hydrolizę) piperyny, - alkaloidu, znajdującego się w pieprzu.

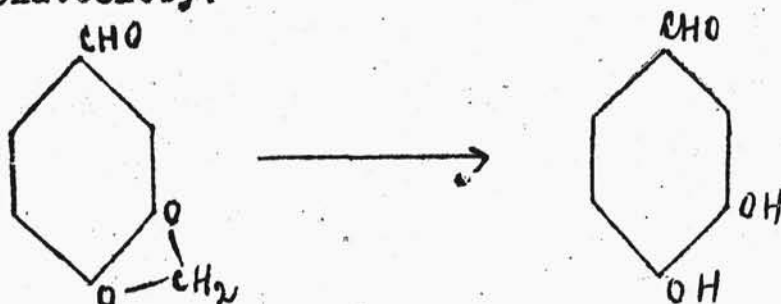
Syntetycznie otrzymuje się z piperonalu, - eteru metylenowego, aldehydu protokatechowego - za pomocą reakcji Perkina:



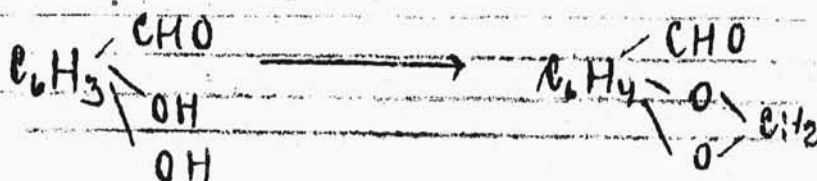
Przez utlenienie KMnO_4 w niskiej temperaturze powstaje z powrotem aldehyd - p i p e r o n a l - o zapachu heliotropu:



który pod wpływem hydrolizy przechodzi w aldehyd protokatechowy:

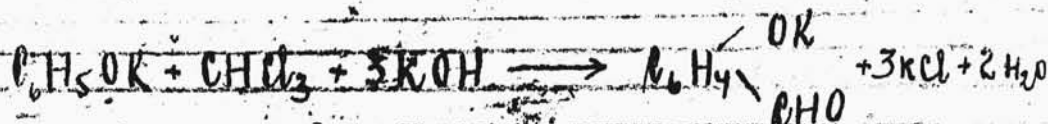


Odwrotnie z aldehydu protokatechowego otrzymuje się piperonal:



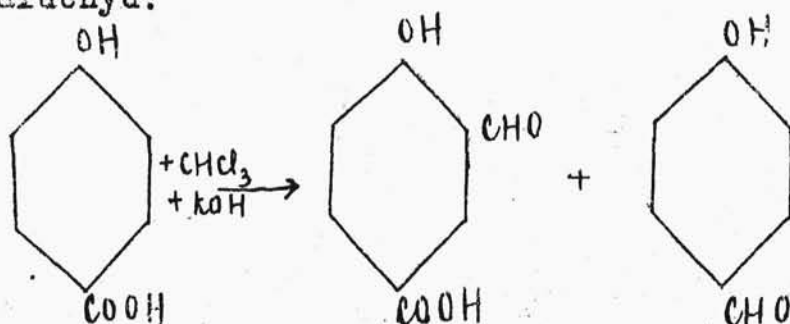
Oksyaldehydy.

Syntetycznie otrzymuje się metodą Reimer'a - Tie-manna działaniem chloroformu na fenole wobec nadmiaru ługu:

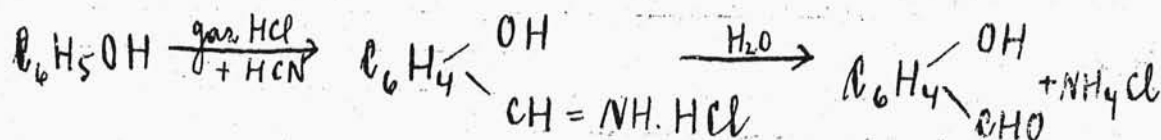


Grupa aldehydowa wchodzi w pozycję orto lub para względem grupy OH; w danym przypadku otrzymuje się mieszaninę orto i para. Jeśli zaś pozycja para jest zajęta, otrzymuje się tylko orto,-

Przy użyciu para - oksykarbonowych kwasów zamiast fenoli, - grupa karboksylowa zostaje wyparta przez grupę CHO, wobec czego oprócz aldehydo-oksykarbonowego kwasu powstaje też para-oksyaldehyd:



Metoda Gattermana otrzymywania oksyaldehydów polega na działaniu HCN i gazowego HCl na fenole; jako produkt przejściowy powstają aldiminy, które łatwo przechodzą w aldehydy:

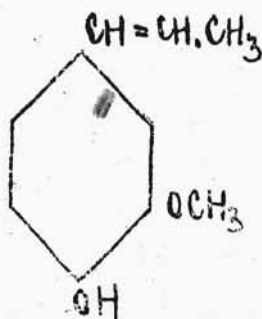
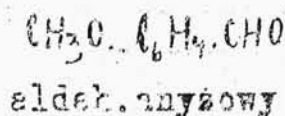
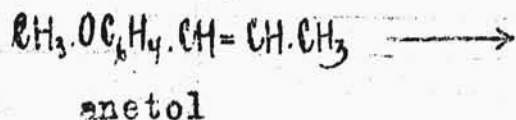


Oksyaldehydy posiadają poza reakcjami aldehydów, własności fenoli, tworzą przeto łatwo etery, estry i sole.

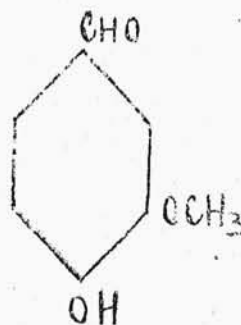
E t e r y oksyaldehydów występują w wielu roślinach; odznaczają się przyjemnym zapachem

i są stosowane przy fabrykacji perfum.

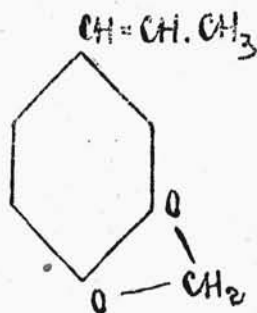
Syntetycznie dają się otrzymać przez alkirowanie oksyaldehydów lub przez utlenienie występujących w przyrodzie eterów fenolowych z nienasyconym łańcuchem bocznym:



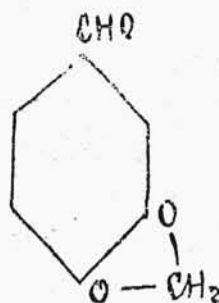
izo-engenol



wanilina



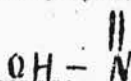
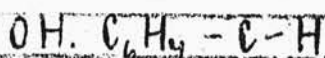
izo-safrol



piperonal

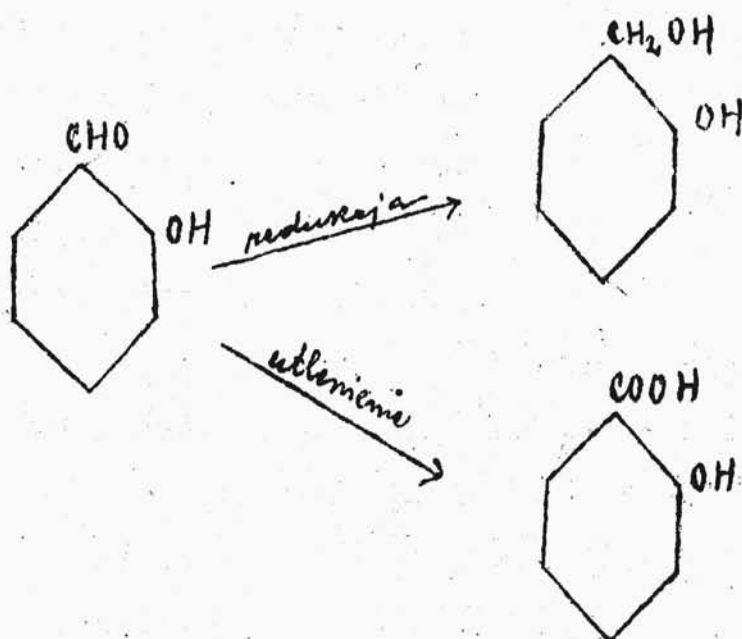
Orto-oksyaldehydy są lotne z parą wodną, rozpuszczają się w amoniaku, dają zabarwienie żółte, a z Cu SO_4 dają osad, nierozpuszczalny

w nadmiarze NH_4OH ; paraoksyaldehydy natomiast nie są lotne z parą wodną, w roztworze NH_4OH są bezbarwne, a osad w Cu SO_4 rozpuszcza się w amonjaku (analogiczne różnice zachodzą między orto i para nitrofenolami). Grupa formylowa wzmacnia kwasowe własności grupy hydroksylowej do tego stopnia, iż wiele oksyaldehydów w przeciwieństwie do zwykłych fenoli rozpuszcza się w węglanach alkali, a niektóre reagują wprost kwaśno. Z drugiej strony grupa hydroksylowa zapobiega występowaniu stereizomerycznych oksymów; z oksyaldehydów daje się otrzymać tylko jeden oksym, w którym przegrupowanie przeprowadzić się nie daje, a który z bezwodnikiem kwasu octowego tworzy octan, a nie traci wody i nie daje nitrylu, jest więc odmianą anti:

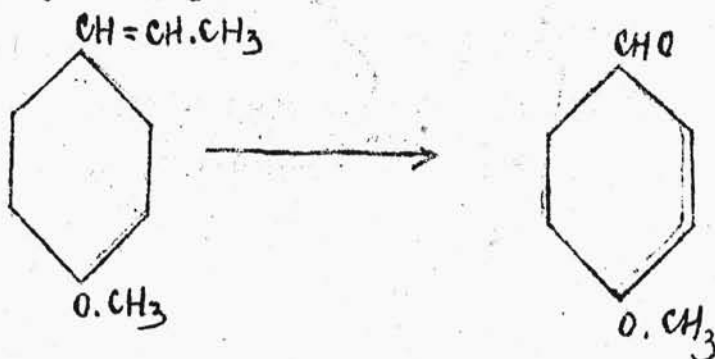


A l d e h y d s a l i c y l o w y (orto-
oksy - benzaldehyd) występuje w przyrodzie w
olejku z kwiatów *Spiraea ulmaria* i innych, -
Syntetycznie otrzymuje się według Reimera lub

przez utlenienie alkoholu salicylowego (saligeniny). Jest to olejek o przyjemnym zapachu gorzkich migdałów; wodny jego roztwór daje z FeCl_3 zabarwienie fioletowe. Przy redukcji przechodzi w saligeninę, przez utlenienie - w kwas salicylowy:



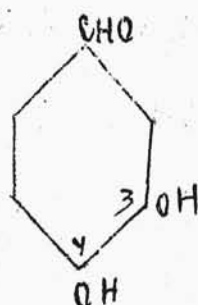
A l d e h y d a n y z o w y (para - metoksybenzaldehyd) występuje w olejku anyżowym; otrzymuje się przez utlenienie anetolu:



przypomina zapach głogu kwitnącego. Daje dwa stereoisomeryczne oksimy.

Aldehydy 2-benzoesowe.

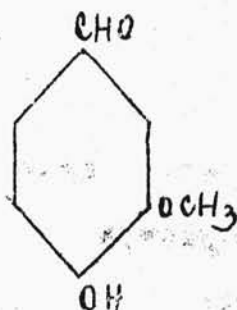
Aldehyd protokatechowy (3,4-dwuoxybenzaldehyd) otrzymuje się syntetycznie z



pyrokatechiny metodą Reimera-Tiemana. Z pochodnych ważne są już wymienione wyżej estry: 1) metylowy: wanilina, 2) metylenowy:

piperonal (heliotropina).

Wanilina (meta - metoksy - para - oksybenzaldehyd) występuje w strączkach owoców *Vanille planifolia* (1 do 2½%), w pączkach storczyków



Nigritella suaveolans, oraz w niektórych żywicach i balsamach (sjamski, peruwiański). Budowę waniliny wyjaśnili w 1874 r.

Tiemann i Haarman, dokonawszy syntezy waniliny z koniferyny, (glukozydu, znajdującego się w drzewach iglastych), która przez rozkład daje