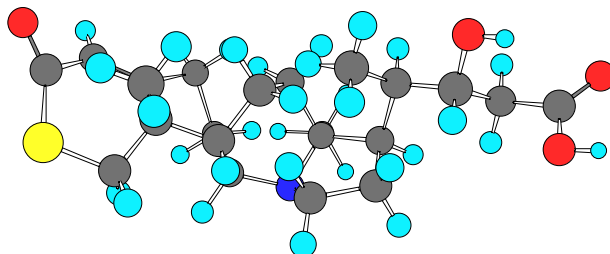


Избранные главы из курса «Органическая химия»

Я

ОКСИКИСЛОТЫ

Я



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ФАКУЛЬТЕТ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

я

я

я

я

я

я

я

я

Я

Избранные главы из курса “Органическая химия”я

Я

Оксикислотыя

Пособие для студентов специализаций “ХИМИЯ” и “ЭКОЛОГИЯ”

III и IV семестры

Новосибирск
1999

Составители:

Проф. В. А. Резников
Проф. В. Д. Штейнгарц

Рецензент - канд. хим. наук. ст. преподаватель К. Ю. Колтунов

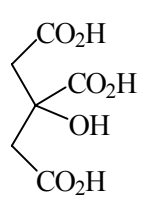
Пособие представляет собой часть курса лекций “Органическая химия”, читаемого студентам второго курса специализаций “химия” и “экология”, рекомендуется также студентам отделения “биология и медбиология” и другим студентам, изучающим органическую химию.

© Новосибирский государственный университет, 1999

Алифатические оксикислоты

Оксикислоты являются представителями бифункциональных соединений, в составе молекулы которых находятся гидроксильная и карбоксильная группы. При этом указанные группы могут быть присоединены как к насыщенному углеводородному фрагменту, так и к ароматическому ядру. Классификация алифатических оксикислот, как и других бифункциональных соединений, основана в первую очередь на взаимном расположении функциональных групп. В качестве простейшей оксикарбоновой кислоты можно рассматривать угольную кислоту, в молекуле которой гидроксильная группа присоединена непосредственно к карбоксильной группе. Однако угольную кислоту можно также отнести и к дикарбоновым кислотам, с некоторыми свойствами и производными которых читатель уже знаком. Следующая группа оксикислот – α -оксикислоты: гликолевая кислота $\text{HOCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ и ее гомологи. Органические соединения, в состав молекулы которых входит фрагмент $-\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$, – монооксикарбоновые кислоты, полиоксикарбоновые кислоты, оксиполикарбоновые кислоты и полиоксиполикарбоновые кислоты – известны уже достаточно давно, поскольку многие из них имеют природное происхождение, что нашло отражение в названиях этих соединений. В таблице 1 приведены данные о некоторых распространенных α -оксикислотах.

Таблица 1. Некоторые свойства оксикислот

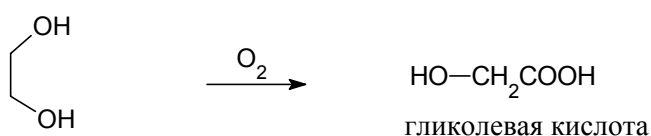
Структурная формула	Название кислоты	Температура плавления, °С	Константа диссоциации в воде при 25°
$\text{HO}-\text{CH}_2\text{COOH}$	Гликолевая	63 (α) 79 (β)	$1.48 \cdot 10^{-4}$
(1) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	<i>DL</i> -Молочная	18	$1.39 \cdot 10^{-4}$
	<i>D</i> -Молочная	26	$8.40 \cdot 10^{-4}$
	<i>L</i> -Молочная	–	–
$\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	β -Оксипро-пионовая	–	–
$\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{COOH}$	Тартроновая (оксимало-новая)	158	$5 \cdot 10^{-3}$
$\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	<i>DL</i> -Яблочная	130-131	$3.9 \cdot 10^{-4}$
	<i>D</i> -Яблочная	98-99	–
	<i>L</i> -Яблочная	–	–
$\text{HOOCCH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	Виноградная (рацемическая винная)	204-206	$1.04 \cdot 10^{-3}$
	<i>D</i> -Винная	170	$1.1 \cdot 10^{-3}$
	<i>L</i> -Винная	–	–
	Мезовинная	140	$6.0 \cdot 10^{-4}$
	Лимонная	153	$8.4 \cdot 10^{-4}$
			
$\begin{array}{c} \text{OH} \text{ OH} \\ \quad \\ \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_2\text{OH} \\ \quad \\ \text{CH} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	<i>D</i> -Глюконовая	125-126	

В таблице для некоторых соединений не приведены температуры плавления и константы диссоциации. Как вы думаете, связано ли это с отсутствием данных?

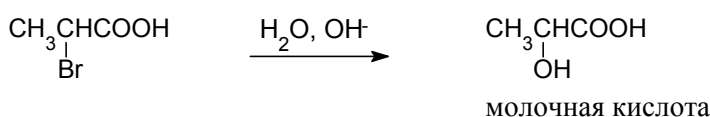
Объясните на качественном уровне, с чем связано различие в силе перечисленных выше кислот на примере гликолевой, молочной и винной.

Методы синтеза алифатических оксикислот.

В случае, если гидроксильная и карбоксильная группы находятся в составе молекулы достаточно далеко друг от друга (разделены более чем тремя атомами углерода), для их введения используются обычные приемы, которые обсуждались при изучении спиртов и карбоновых кислот. В то же время для α -, β - и γ -оксикислот применяют и специфические методы синтеза. Простейшую оксикислоту – гликолевую – получают окислением этиленгликоля. Следует отметить, что этот метод синтеза применим **только** для гликолевой кислоты!

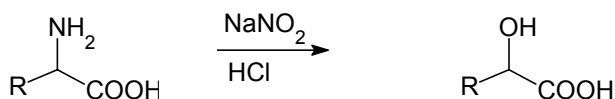


Общий метод синтеза α -оксикислот основан на гидролизе (нуклеофильном замещении атома галогена на гидроксигруппу) доступных α -галоидзамещенных карбоновых кислот.

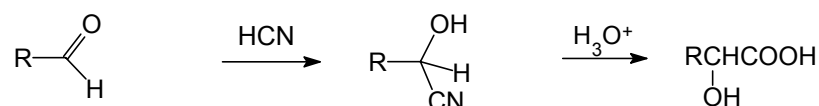


Аминокислоты могут быть превращены в оксикислоты при взаимодействии с азотистой кислотой (реакция диазотирования). Особенно большое значение имеет эта реакция для превращения в оксикислоты доступных природных α -аминокислот.

Если в реакцию диазотирования вводить оптически активную α -аминокислоту, то будет ли оптически активной образующаяся оксикислота? Объясните ответ.

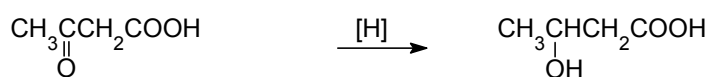
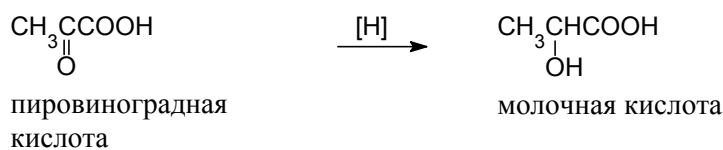


Историческое значение имеет циангидринный метод синтеза α -оксикислот, первая стадия которого заключается во взаимодействии карбонильных соединений с синильной кислотой, приводящем к образованию циангидринов. Последующий гидролиз в кислой среде приводит к целевым соединениям. Этот метод применим как к альдегидам, так и к кетонам и особенно большое значение имеет в химии углеводов.

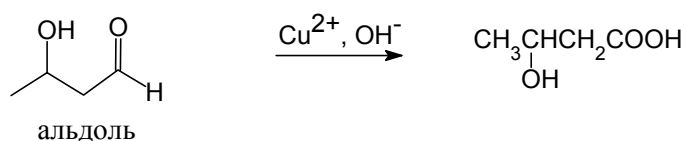


Оксикислоты с любым взаимным расположением гидроксильной и карбоксильной групп могут быть получены восстановлением соответствующих кетокрбоновых кислот. Этот метод не является специфическим в отношении способа восстановления, поскольку основан на том, что карбонильная

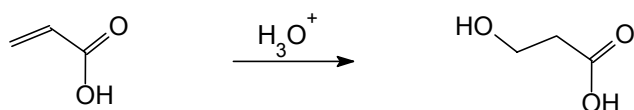
группа восстанавливается легче карбоксильной. Например, это превращение может быть осуществлено каталитическим гидрированием. В лабораторной практике в качестве восстановителя можно использовать боргидрид натрия или изопропанол в присутствии изопрпилата алюминия.



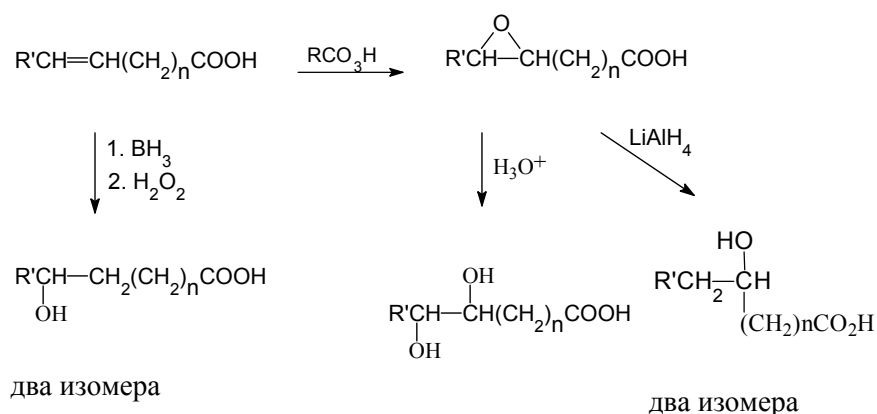
Весьма доступными по реакции альдольной конденсации являются β -оксиальдегиды – альдоли. Учитывая, что альдегидная группа окисляется легче спиртовой, можно легко окислить альдоль в β -оксикислоту, используя в качестве окислителей соли серебра или двухвалентной меди.



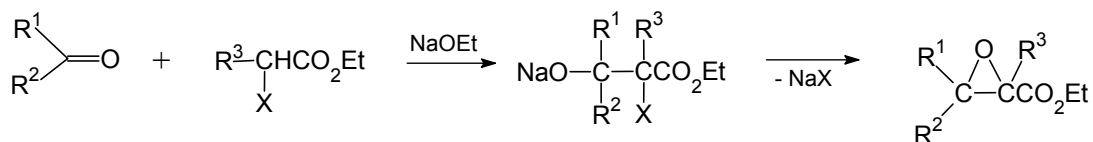
Вспомним, что электроноакцепторная карбоксильная группа обуславливает присоединение реагентов типа HX по кратной связи $\text{C}=\text{C}$, сопряженной с ней, “против правила *Марковникова*”. Например, присоединение воды к акриловой кислоте и ее аналогам катализируемое кислотами, приводит к β -оксикислотам.



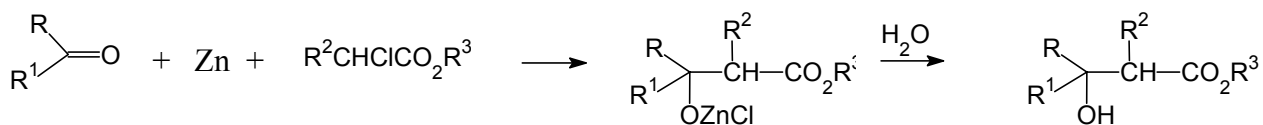
Более мягким способом трансформации двойной связи ненасыщенной кислоты в гидроксигруппу с образованием оксикислоты является гидроборирование с последующим окислением борорганического производного перекисью водорода. Другим методом синтеза оксикарбоновых кислот является окисление ненасыщенной кислоты в эпоксид и последующее восстановление алюмогидридом лития, которое происходит неселективно и приводит к смеси двух оксикислот. Гидратация эпоксида в кислой среде приводит к образованию диоксикарбоновых кислот. Последние два метода пригодны для непредельных кислот с любым взаимным расположением олефиновой и карбоксильной групп.



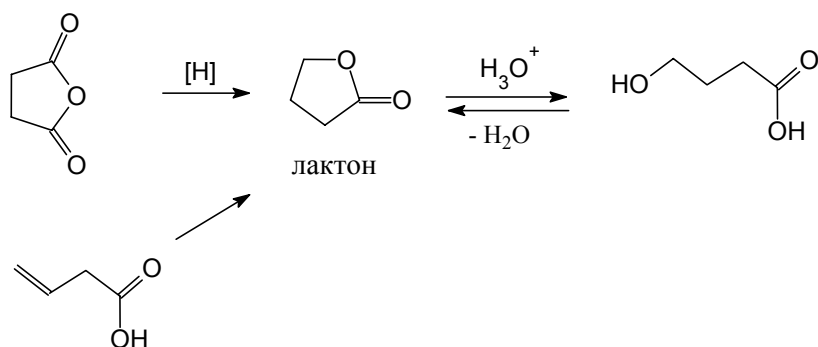
Эпоксиды α,β -ненасыщенных карбоновых кислот также могут быть получены по реакции *Дарзана* – реакции конденсации альдегидов или кетонов с эфирами α -галогенкарбоновых кислот в присутствии сильных оснований.



Важное значение в синтезе β-оксикислот имеет реакция **Реформатского** – взаимодействие эфиров α-галогидзамещенных карбоновых кислот с карбонильными соединениями – альдегидами или кетонами – и цинком.

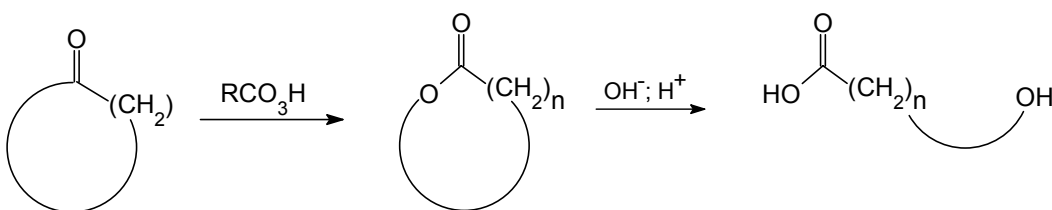


γ-оксикислоты получают гидролизом циклических сложных эфиров – γ-бутиролактонов, которые, в свою очередь, получают либо восстановлением циклических ангидридов карбоновых кислот, либо циклизацией β,γ-ненасыщенных кислот при нагревании в присутствии разбавленных минеральных кислот. Следует отметить, что γ-оксикислоты в свободном состоянии способны самопроизвольно превращаться в γ-лактоны.

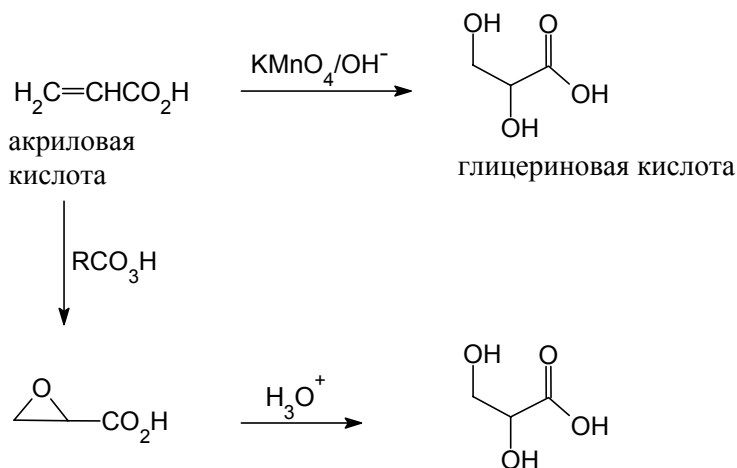


Предложите механизм реакции образования γ-бутиро-лактона из β,γ-ненасыщенной кислоты.

Общий метод получения оксикислот с удаленными гидроксильной и карбоксильной группами основан на окислении циклических кетонов надкислотами по **Байеру-Виллигеру** и последующем гидролизе образующихся лактонов в щелочной среде. Осторожное подкисление завершается образованием соответствующей оксикислоты.

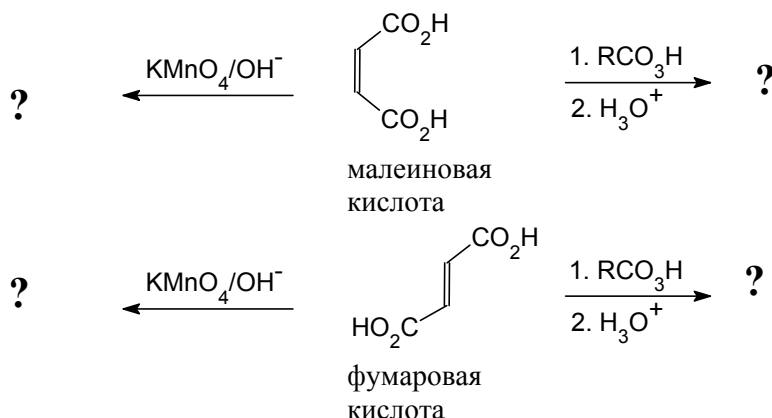


Существуют специфические методы синтеза полиоксикарбоновых кислот, с которыми читатель ознакомится при изучении химии углеводов. Что же касается синтеза дигидрокси кислот, то они легко могут быть получены окислением ненасыщенных кислот по связи C=C одним из методов, используемых для окисления алкенов. Например, при окислении акриловой кислоты перманганатом калия в щелочной среде (окисление по **Вагнеру**) образуется глицириновая кислота.

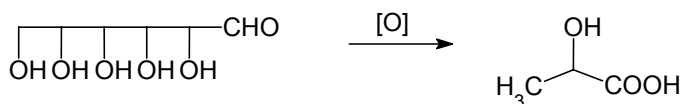


Гликоли также могут быть получены окислением соединений, содержащих связь C=C, при действии тетраоксида осмия, либо перекиси водорода в присутствии OsO₄, органическими надкислотами или кислородом воздуха в присутствии оксида серебра с последующим гидролизом первоначально образующегося эпоксида.

Напишите схемы этих реакций на примере акриловой кислоты. В чем заключаются стереохимические особенности получения гликолей окислением алкенов перманганатом калия и последовательным превращением алкена в эпоксид, а затем в гликоль? Охарактеризуйте пространственное строение продуктов окисления малеиновой и фумаровой кислот каждым из методов.



Последний из методов получения оксикислот (молочной кислоты), который заслуживает упоминания, – это ферментативное окисление сахаров – глюкозы, лактозы или сахарозы – которое приводит в зависимости от используемого штамма бактерий либо к левовращающей, либо к рацемической молочной кислоте.



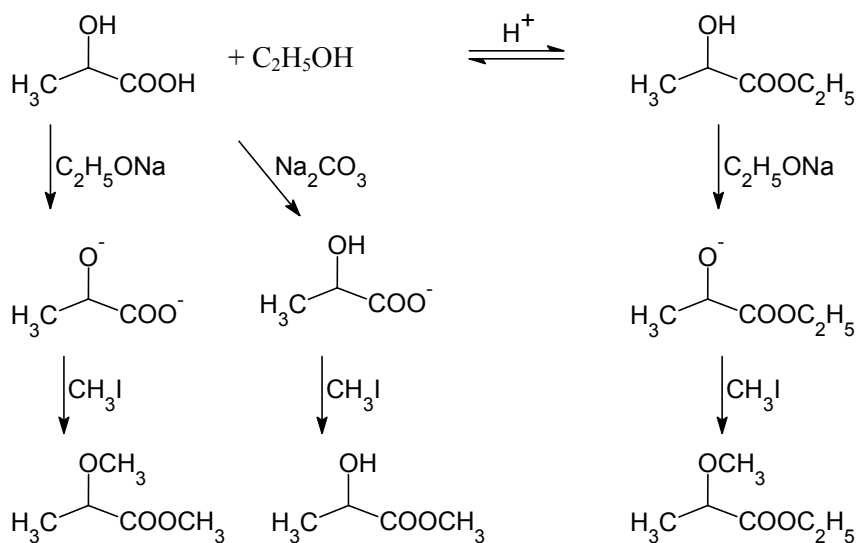
Свойства и реакции алифатических оксикислот

Как и все другие полифункциональные соединения, оксикарбоновые кислоты проявляют свойства, обычные для каждой функциональной группы, входящей в состав молекулы, хотя обладают и специфическими свойствами, обусловленными наличием обеих функциональных групп. Так,

оксикислоты, естественно, образуют соли. Сила оксикислот несколько больше, чем сила незамещенных карбоновых кислот вследствие индуктивного эффекта гидроксильной группы. Это касается в первую очередь α -оксикарбоновых кислот и в какой-то мере β -оксикислот, поскольку влияние индуктивного эффекта быстро уменьшается при увеличении числа связей C-C, разделяющих гидроксильную и карбоксильную группы. Силу α -оксикарбоновых кислот увеличивает также стабилизация карбоксилат-аниона внутримолекулярной водородной связью.



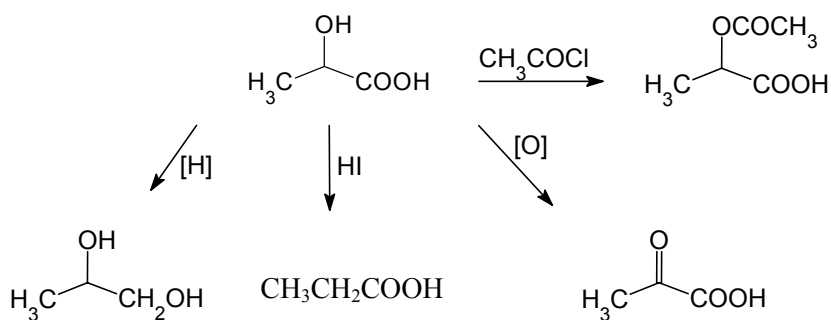
Взаимодействие оксикислот со спиртами в присутствии кислотного катализатора (например, серной кислоты) приводит к образованию сложных эфиров. Взаимодействие с сильными основаниями, например с алкоголятами металлов, приводит к образованию дианиона. Последующее взаимодействие этого аниона с галоидным алкилом происходит по обоим нуклеофильным центрам, приводя к соединению, являющемуся одновременно простым и сложным эфиром. Если в реакцию с алкоголятом металла вводить не кислоту, а ее эфир, то образующийся алкоголят также можно превратить в эфир действием галоидного алкила.



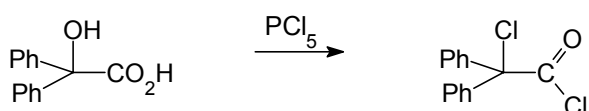
При взаимодействии оксикислот с диазометаном образуется сложный эфир, а спиртовая гидроксигруппа при этом не затрагивается. Объясните это явление.

Гидролиз диэфира оксикислоты, катализируемый как кислотами, так и щелочами, приводит к расщеплению только сложноэфирной группы (*с чем это связано?*). При взаимодействии оксикислот с ангидридами или хлорангидридами кислот происходит реакция ацилирования спиртовой гидроксигруппы с образованием соответствующего сложного эфира, а карбоксильная группа при этом сохраняется.

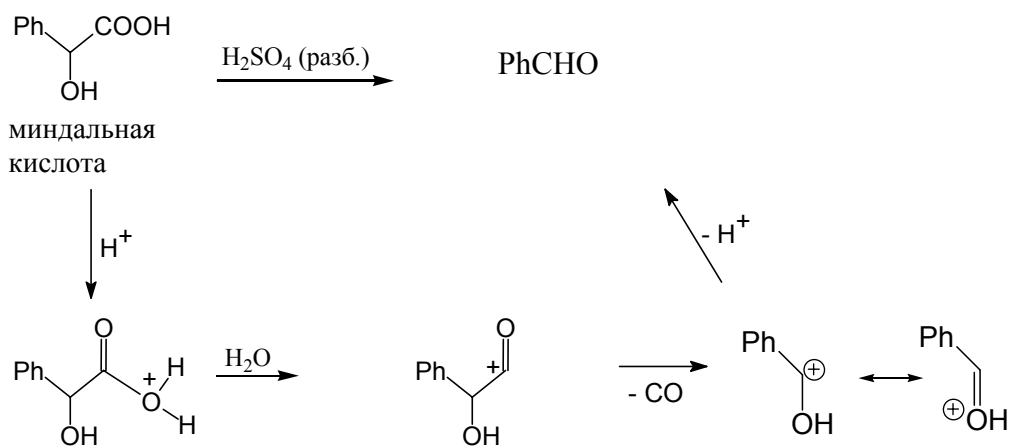
Спиртовую гидроксигруппу оксикислоты можно окислить в карбонильную группу одним из окислителей, используемых обычно для окисления спиртов, например хромовой кислотой, и, напротив, карбоксильную группу можно восстановить в спиртовую группу действием алюмогидрида лития. Молочная кислота при взаимодействии с йодистоводородной кислотой восстанавливается в пропионовую кислоту.



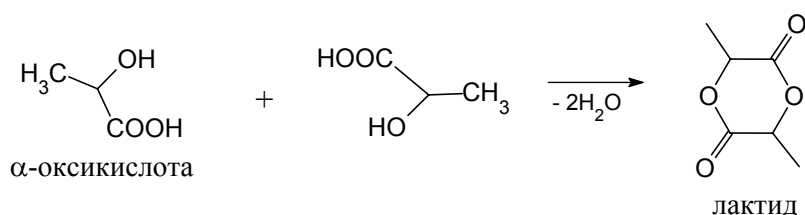
Реакции оксикислот с галогенангидридами неорганических кислот обычно происходят по обеим функциональным группам с образованием галогенангидридов галогенкарбоновых кислот.

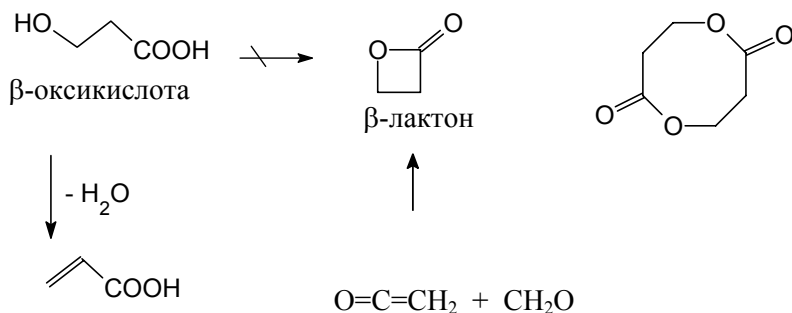


В зависимости от взаимного расположения гидроксильной и карбоксильной групп оксикислоты способны претерпевать различные химические трансформации при нагревании. Так, α -ок-сикислоты при нагревании легко расщепляются с образованием альдегидов (реакция декарбонирования). Механизм этой реакции включает протонирование гидроксигруппы карбоксильной группировки, отщепление молекулы воды с образованием сравнительно устойчивого ацилий-катиона, отщепление молекулы CO и последующее депротонирование катиона **A**, приводящее к образованию альдегида. Легкость протекания этой реакции связана в основном с тем, что катион **A** стабилизирован мезомерным эффектом гетероатома.



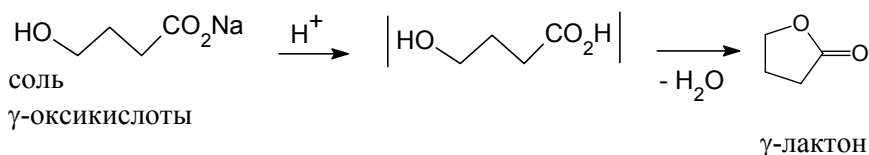
Характерной особенностью оксикислот является образование сложных эфиров в результате взаимодействия двух функциональных групп, входящих в состав молекулы. Так, α -окси-кислоты при нагревании образуют циклический сложный диэфир – лактид в результате взаимодействия спиртовой группы одной молекулы с карбоксильной группой другой.





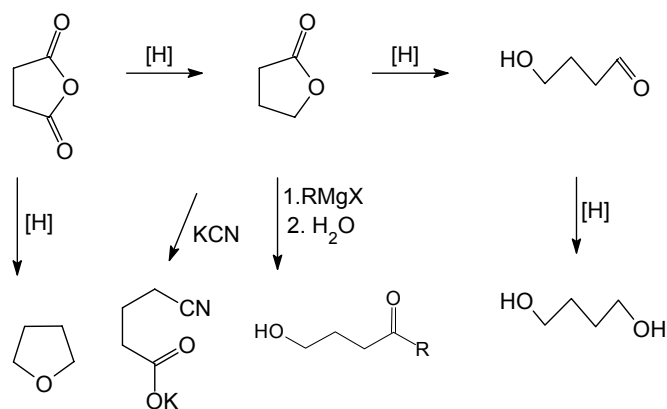
В тех же условиях β -оксикислоты подобно спиртам претерпевают дегидратацию с образованием α,β -ненасыщенных – акриловых кислот. Образования β -лактонов не происходит вследствие малой устойчивости четырехчленного цикла, а межмолекулярная диэтерификация с образованием восьмичленного цикла также не реализуется, возможно, вследствие малой вероятности необходимого взаимного пространственного расположения функциональных групп на стадии замыкания цикла (энтропийный фактор). Следует отметить, что, хотя β -лактоны и не образуются при дегидратации β -оксикислот, они тем не менее известны и могут быть получены, например, взаимодействием кетена с формальдегидом.

Для γ -оксикислот характерна склонность к образованию внутримолекулярного сложного эфира настолько велика, что γ -лактоны могут образовываться уже при подкислении водных растворов солей этих кислот, несмотря на присутствие большого избытка воды (вспомните об обратимости реакции этерификации!).



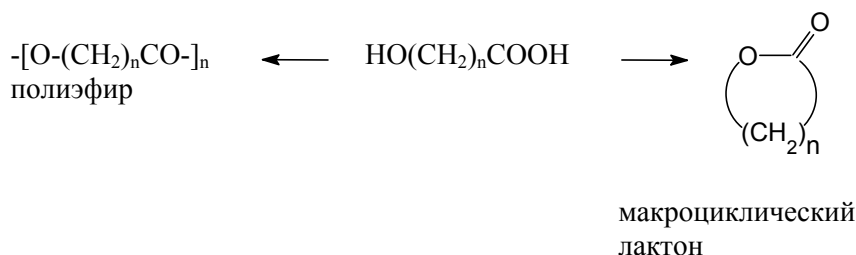
γ -Лактоны могут быть также получены восстановлением ангидридов янтарных кислот, однако это не очень удобный метод, так как лактоны также могут легко восстанавливаться, например комплексными гидридами металлов – боргидридом натрия и алюмогидридом лития. При этом могут быть получены либо гликоли, либо альдегидспирты. Последние образуются при медленном прибавлении восстановителя к раствору лактона. Исчерпывающее восстановление янтарного ангидрида при действии водорода в присутствии обычных катализаторов гидрирования при повышенном давлении приводит к тетрагидрофурану.

Подобно тому как происходит реакция γ -лактонов с гидрид-ионом, происходит взаимодействие этого соединения и с некоторыми другими нуклеофильными реагентами. Реакция с цианистым калием приводит к солям γ -цианокарбоновых кислот, взаимодействие с реактивами Гриньяра приводит после гидролиза к оксикетонам.



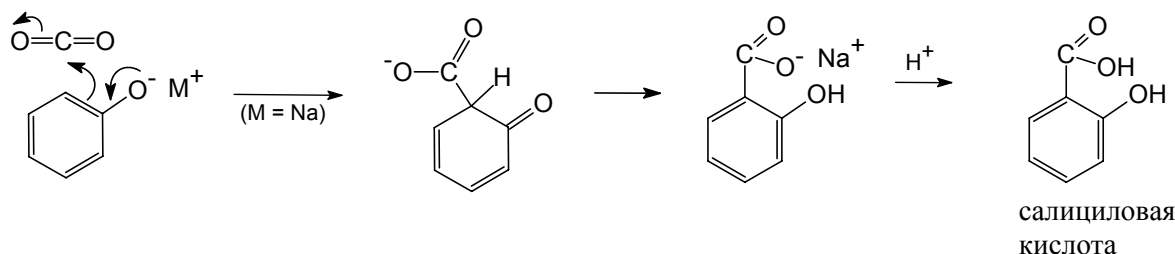
Предложите механизм превращения γ -оксимасляной кислоты в γ -бутиролактон.

Известны также лактоны и с б?льшим размером цикла, однако они образуются только при нагревании соответствующих оксикислот. Лактоны с девятью и десятью углеродными атомами в цикле присутствуют в молоке и в молочных продуктах, обуславливая наряду с диацетиллом и 2-гидроксипропанолном-2 сливочный запах. Следует, однако, отметить, что при нагревании оксикислот, в молекуле которых гидроксигруппы и карбоксильная группа достаточно удалены друг от друга, вероятность сближения этих групп в пространстве весьма мала, и поэтому становится значимой конкурирующая реакция межмолекулярного образования сложного эфира, приводящая к высокомолекулярному полиэфиру. Для того чтобы исключить или во всяком случае снизить вероятность протекания этой реакции, применяют метод высокого разбавления, при котором снижается вероятность межмолекулярной реакции.



Методы получения ароматических оксикислот

Наибольшее значение в синтезе ароматических оксикислот имеет реакция карбоксилирования фенолов и нафтолов. Реакция протекает при взаимодействии фенолята или нафтолята натрия с диоксидом углерода при повышенном давлении (5 атм.) и температуре (130-220 °C) (реакция **Кольбе-Шмидта**). Это превращение является примером электрофильного замещения, в котором достаточно слабый электрофил – молекула CO_2 атакует очень активный арен – фенолят-анион.

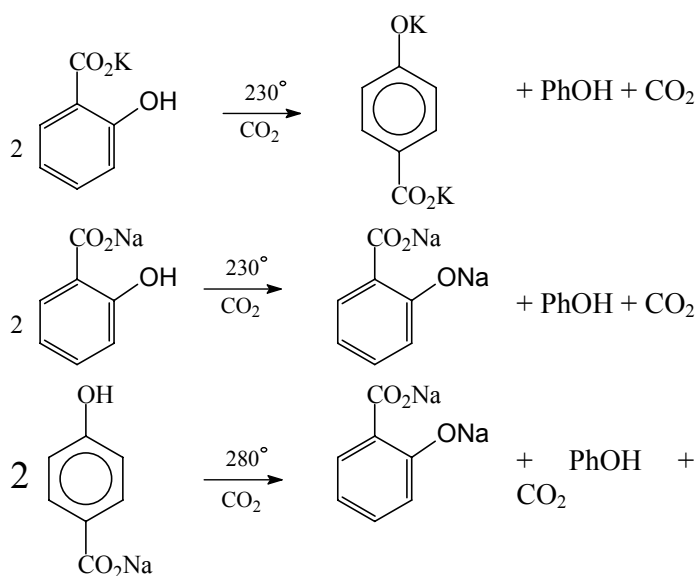


Эта реакция обладает двумя важными особенностями.

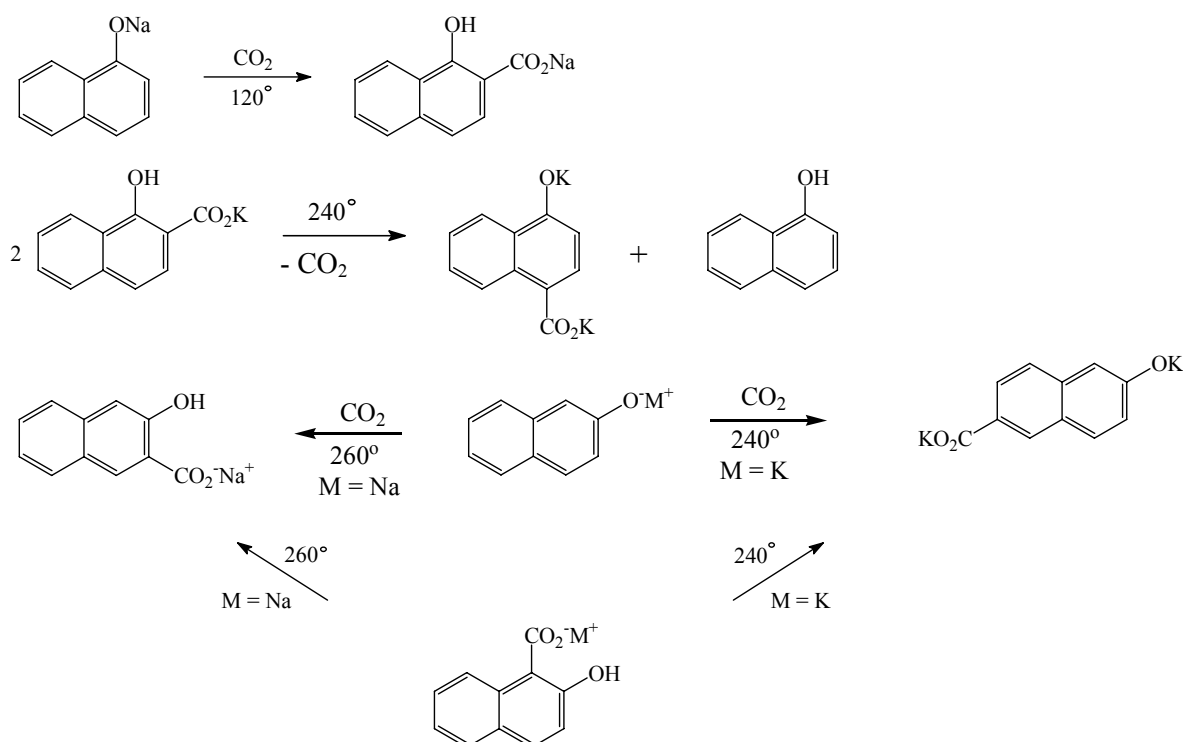
Во-первых, она обратима, то есть образующаяся соль салициловой кислоты способна претерпевать декарбоксилирование в условиях реакции, и равновесие сдвигается в сторону продукта реакции присутствием большого избытка CO_2 . Это означает, что в принципе реакция может быть проведена в условиях кинетического или термодинамического контроля.

Во-вторых, строение термодинамического или кинетического продуктов зависит от природы катиона щелочного металла, используемого в этой реакции в виде щелочи. В случае иона Na^+ термодинамически более выгодным продуктом является *орто*-изомер, а в случае K^+ – *пара*-изомер. Причиной этого явления является большая устойчивость хелатного комплекса, образуемого Na -солью, по сравнению с K -солью, что определяется размером катиона. Следствием этих особенностей реакции является возможность варьирования структуры продукта путем изменения температуры реакции и природы используемого катиона. Так, при проведении реакции карбоксилирования фенолята калия при 125 °C образуется смесь *орто*- и *пара*-изомеров, а при более высокой температуре образуется только термодинамически более выгодный *пара*-изомер. При нагревании калиевой соли салициловой кислоты при 230 °C в атмосфере CO_2 образуется дикалиевая соль *пара*-окси-бензойной кислоты и продукт

декарбоксилирования – фенол. В этих же условиях натриевая соль салициловой кислоты претерпевает лишь декарбоксилирование с образованием фенола и динатриевой соли салициловой кислоты. Натриевая соль *para*-оксibenзойной кислоты при нагревании в атмосфере CO₂ при 280 °С образует динатриевую соль салициловой кислоты. Натриевую соль салициловой кислоты получают при взаимодействии фенолята натрия с CO₂ при 125 °С и 6 атм.

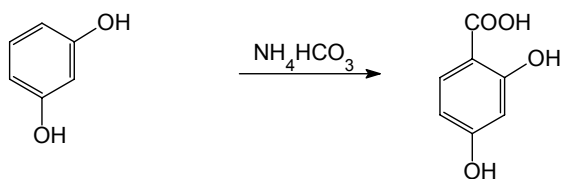


Подобные превращения претерпевают и нафтоляты калия и натрия. Общие закономерности здесь те же, что и в случае фенолятов – термодинамически выгодным является орто-изомер для натриевых солей и пара-изомер – для калиевых солей.



Таким образом, строением продукта реакции можно управлять, варьируя температуру реакции и катион в составе исходного фенолята или нафтолята. При этом указанные превращения могут быть проведены и в одну стадию при обеспечении условий, указанных на схеме.

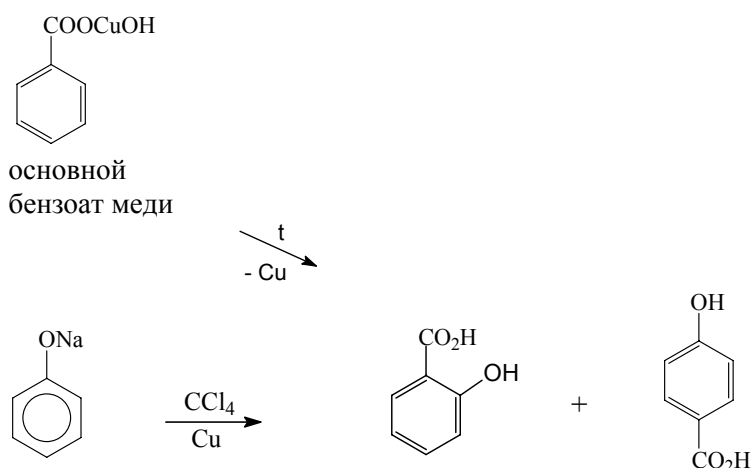
Аналогично фенолу реагируют и его гомологи. Полифенолы вступают в реакцию карбоксилирования в более мягких условиях (*почему?*). Например, резорцин образует резорциловую кислоту при нагревании с водным раствором бикарбоната аммония.



резорцин

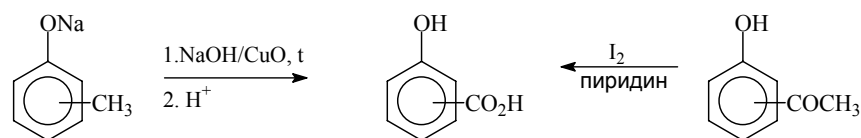
резорциловая кислота

Другой способ введения карбоксильной группы в молекулу фенола – взаимодействие фенолята натрия с четыреххлористым углеродом в присутствии соединений меди как катализатора. В этом случае образуется 25% салициловой и 35% 4-оксибензойной кислоты.

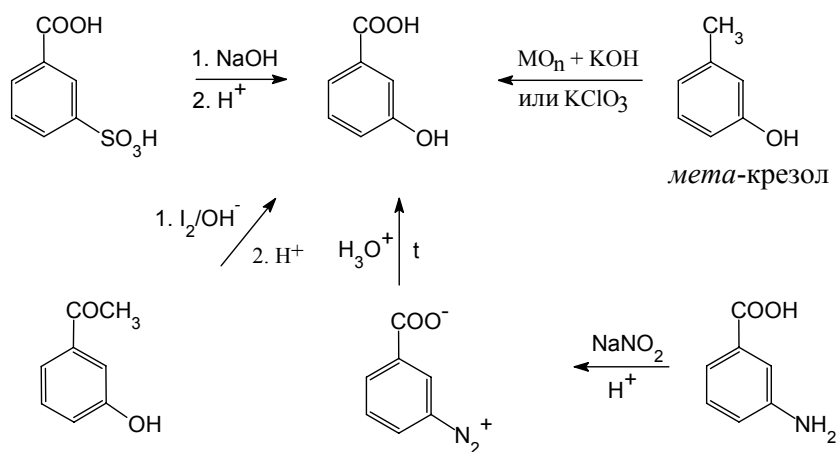


основной
бензоат меди

С образованием соответствующих оксибензойных кислот окисляются крезолы при их сплавлении со щелочью в присутствии оксидов металлов. Гидроксиацетофеноны окисляются в соответствующие оксибензойные кислоты йодом в присутствии пиридина



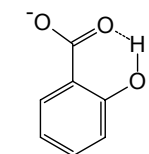
При нагревании основного бензоата меди в инертном растворителе также образуется салициловая кислота, ион меди при этом восстанавливается до металла. Для введения гидроксигруппы в молекулу бензойной кислоты можно также использовать и традиционные методы получения гидроксиаренов, например, щелочное плавление *мета*-карбоксибензолсульфокислоты или диазотирование аминобензойной кислоты и последующий гидролиз образующейся соли диазония, и такие методы получения ароматических карбоновых кислот, как окисление метильной группы или галоформное расщепление метиларилкетона.



Показанные на схеме методы получения *мета*-оксибензойной кислоты применимы также и для синтеза других изомерных оксибензойных кислот.

Свойства ароматических оксикислот

В свойствах ароматических оксикислот много общего со свойствами алифатических оксикислот. Константа диссоциации ароматических оксикислот обычно несколько меньше, чем у бензойной кислоты, поскольку гидроксигруппа является одним из самых сильных электронодонорных (по мезомерному эффекту) заместителей, а индуктивное ее влияние через ароматическое кольцо невелико. Исключением являются *орто*-оксибензойные кислоты, которые значительно сильнее своих изомеров и сильнее соответствующих бензойных кислот. Причина этого та же, что и у алифатических α -оксикислот, – стабилизация карбоксилат-аниона внутримолекулярной водородной связью с участием гидроксигруппы.

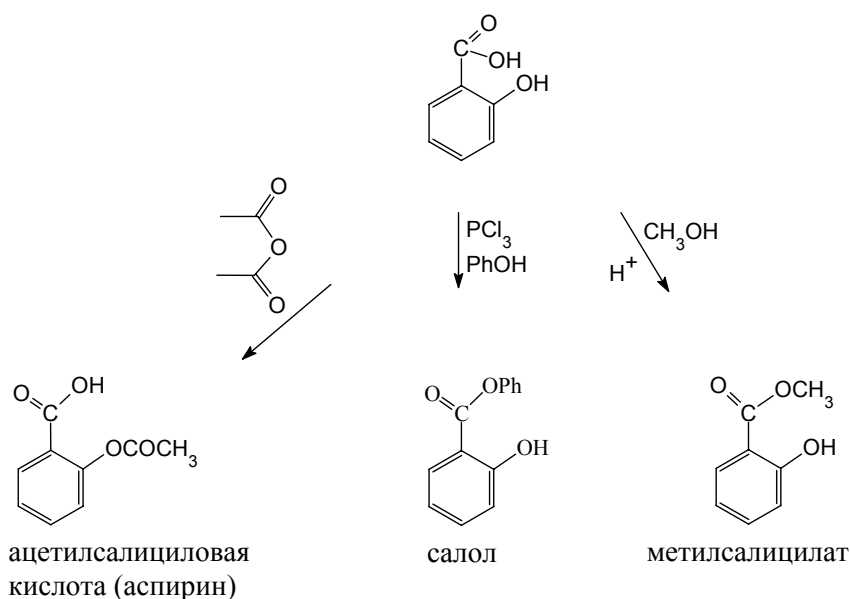


анионясалициловой кислоты

Оцените сравнительную силу салициловой и *орто*-метоксибензойной кислот.

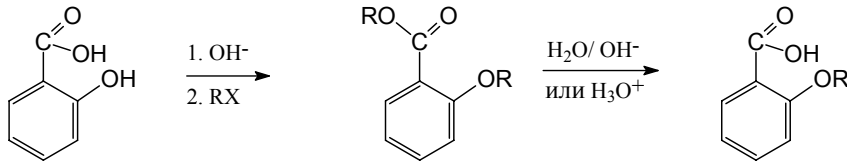
Отметим, что салициловая кислота благодаря благоприятному взаимному расположению гидроксигрупп и карбоксигрупп легко образует хелатные комплексы с ионами переходных металлов.

Как и алифатические оксикислоты, ароматические оксикислоты способны образовывать два ряда эфиров - по оксигруппе и по карбоксильной группе.



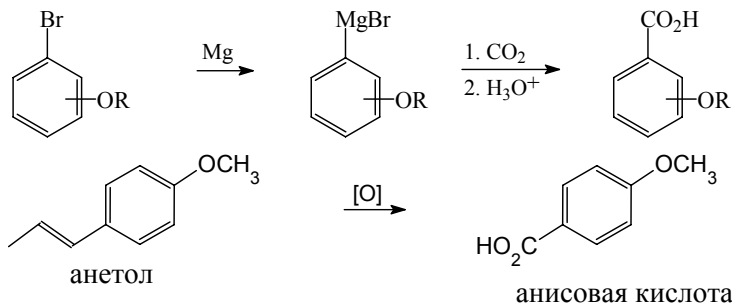
Объясните направления реакций получения эфиров салициловой кислоты. Какое соотношение реагентов следует использовать для получения салола, почему?

Получить простой эфир оксибензойной кислоты в одну стадию, исходя из самой кислоты, достаточно затруднительно, так как в обычных условиях получения простых эфиров в реакцию этерификации будет вступать и карбоксильная группа. Правда, полученный диэфир можно легко и селективно гидролизовать в алкоксибензойную кислоту.

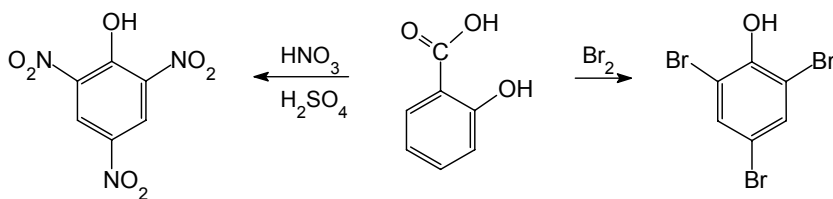


Объясните селективность гидролиза диэфира оксибензойной кислоты.

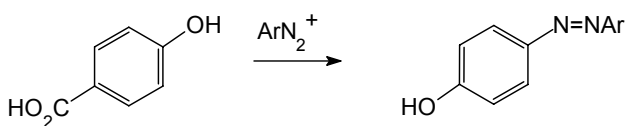
Алкоксипроизводные бензойных кислот получают также из соответствующих бромалкоксибензолов, превращая их в реактив Гриньяра или литийорганическое соединение, которое вводят во взаимодействие с диоксидом углерода. Анисовую кислоту (*para*-метоксибензойную) в промышленности получают окислением анетола.



Интересной особенностью *ortho*- и *para*-оксибензойных кислот является то обстоятельство, что при их взаимодействии с электрофильными реагентами в качестве уходящей группы часто выступает карбоксильная группа. Так, при нитровании или бромировании салициловой кислоты в жестких условиях образуются соответственно пикриновая кислота и трибромфенол.



4-Гидроксибензойная кислота реагирует с солями диазония с замещением карбоксильной группы, а не атомов водорода в свободных *ortho*-положениях.

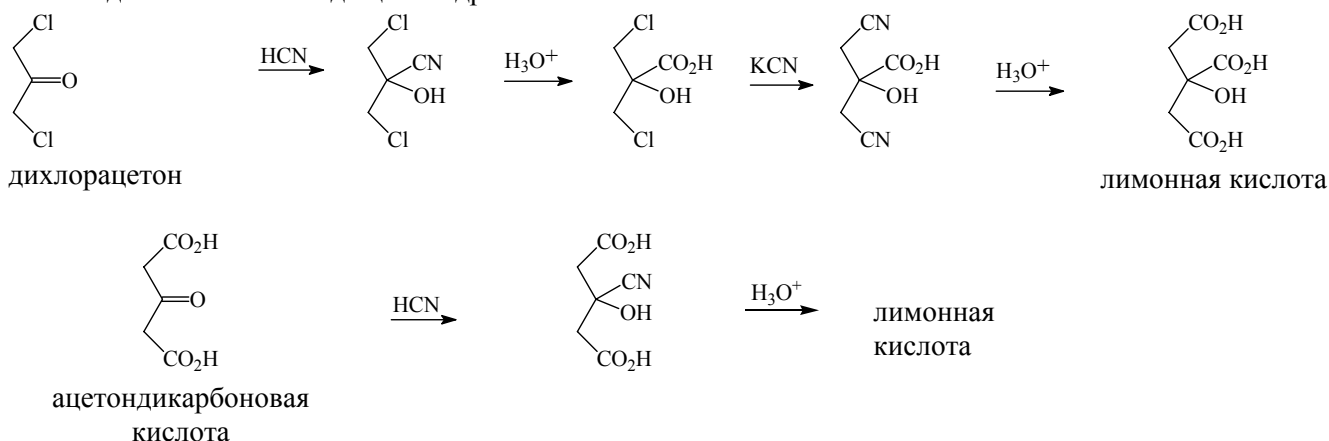


Причиной такого направления приведенных реакций является легкость декарбоксилирования оксибензойных кислот, которая обсуждалась выше (21-23).

Оксикислоты в природе

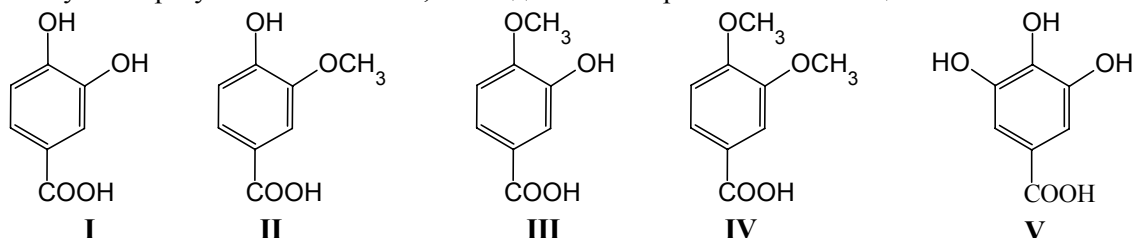
Многие алифатические оксикислоты имеют природное происхождение и встречаются в различных растениях, а также участвуют в обменных процессах живого организма. Так, гликолевая кислота встречается в свекле и винограде, молочная кислота, как уже отмечалось выше, является продуктом жизнедеятельности некоторых бактерий, обеспечивающих молочнокислое брожение молока и многих овощей при консервировании, квашении капусты и засолке огурцов. Молочная кислота является естественным консервантом, и ее накопление предохраняет продукты от дальнейшего разложения. В организме человека D-молочная кислота образуется в мышцах при физической нагрузке в результате расщепления глюкозы через стадию образования простейшей кетокислоты – пировиноградной кислоты, и ее повышенная концентрация воспринимается как мышечная усталость.

Яблочная кислота содержится в недозрелых яблоках, рябине, клюкве и многих других плодах. Там же находится и D-винная кислота, которая в виде калиевой соли выпадает в осадок при брожении вина, откуда ее и получают. Много лимонной кислоты, естественно, содержится в лимонах, однако поскольку в нашей стране лимоны не растут, то ее выделяют из махорки после предварительного извлечения никотина, а также из зеленой массы хлопчатника. Лимонная кислота может быть получена и синтетически. Ниже приведены две из возможных схем синтеза этого соединения, в основе которых лежит один и тот же метод – циангидринный.



Салициловая кислота известна главным образом как предшественник ацетилсалициловой кислоты – аспирина. Метилсалицилат и салол также являются лекарственными препаратами.

Широко распространены в природе полиоксибензойные кислоты, которые содержатся в виде гликозидов во многих растениях: протокатеховая кислота (I) и ее производные – ванилиновая (II), изованилиновая (III) и вератровая (IV) кислоты. Из триоксибензойных кислот наибольшее значение имеет галловая кислота (V), которая в виде производных широко распространена в природе, в частности она находится в коре дуба, гранатового дерева, листьях чая и чернильных орешках – наростах на тканях растений, образующихся в результате некоторых заболеваний, вызываемых паразитами. Ранее из чернильных орешков, содержащих производные галловой кислоты, изготавливали чернила. Соли оксикислот, входящих в состав чернильных орешков, с двухвалентным железом, неокрашены и растворимы в воде. На воздухе они легко окисляются в производные трехвалентного железа, имеющие черный цвет и нерастворимые в воде. Реакция окисления идет во времени, и для того чтобы чернила были видны на бумаге сразу после нанесения, в них добавляли краситель синего цвета.



Другое название чернильных орешков – дубильные орешки – обусловлено тем, что из них извлекают таннин – вещество, обладающее дубильными свойствами, то есть способностью превращать кожу животного в кожу. Процесс дубления основан на сшивке белковых цепей в трехмерную структуру, обеспечивающую высокую прочность кожи.