



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Die Schule der Chemie, oder erster Unterricht in der Chemie

Stöckhardt, Julius Adolph

Braunschweig, 1881

Organische Säuren

[urn:nbn:de:hbz:466:1-88906](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-88906)

9) Alle natürlichen Pflanzenbasen enthalten Stickstoff; sie und die künstlichen Stickstoffbasen verhalten sich wie Abkömmlinge oder Derivate des Ammoniaks.

XXII. Organische Säuren.

790. Die organischen Säuren finden sich viel häufiger und reichlicher in dem Pflanzenreiche, als die organischen Basen. Mehre derselben kommen frei oder als saure Salze vor; daher der saure Geschmack, den wir an so vielen Pflanzenstoffen, namentlich an den unreifen Früchten, wahrnehmen. Häufig sind sie auch vollständig durch Basen neutralisirt, oder auch unlöslich, z. B. in den Harzen und Fetten, und in diesen beiden Fällen verrathen sie sich nicht durch den Geschmack. Ausser diesen natürlich vorkommenden Säuren sind noch sehr viele bekannt geworden, die man auf künstliche Weise aus anderen nicht sauren Pflanzenstoffen erzeugen kann; so stellt man aus Holz Essigsäure und Humussäure, aus Zucker Oxalsäure und Ameisensäure, aus Gummi Schleimsäure, Weinsäure etc., aus Weingeist Essigsäure, aus Fuselgeist Baldriansäure dar und andere mehr. Die allgemeinen Eigenschaften dieser Säuren sind schon früher (252 und flg.) angeführt worden.

791. Von den organischen Säuren sind die folgenden schon im Vorhergehenden, theils bei den Naturproducten, in welchen sie vorkommen, theils bei den Verbindungen, aus denen sie erzeugt werden, zur Betrachtung gelangt:

Weinsäure, als Gattungsbeispiel 253, in Verbindung mit Basen 292. 441. 522. Beim Schmelzen verwandelt sie sich in zwei isomere Säuren, Meta- und Isoweinsäure; bei der trocknen Destillation zerfällt sie in Brenzweinsäure und andere.

Die gewöhnliche Weinsäure lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes rechts ab, Rechtsweinsäure; eine isomere Modifica-

tion derselben dreht dagegen das polarisirte Licht links, Linksweinsäure. Beide vereinigt geben Traubensäure, welche auf den polarisirten Lichtstrahl gar nicht einwirkt. Die Traubensäure kommt im Saft mancher Weintrauben mit der Weinsäure gemeinschaftlich vor; sie krystallisirt, wie diese, in farblosen, sehr sauer schmeckenden, rhombischen Prismen.

Oxalsäure, als Gattungsbeispiel 258, bei Cellulose 569, bei Stärke und Zucker 612, 624, bei dem Aethylenalkohol 666; in Verbindung mit Basen 294. Durch verschiedene Zersetzungsoperationen kann sie in Ameisensäure, Essigsäure, Glycolsäure und andere übergeführt werden.

Essigsäure, als Gattungsbeispiel 263, durch Platinschwarz 491, durch Chromsäure 511, aus Pflanzenfaser 572, aus Weingeist 667. Aus ihr lassen sich durch Zerlegung, Substitution etc. mannichfache neue Säuren herstellen.

Carbolsäure und Pikrinsäure, bei dem Steinkohlentheer, 580.

Humussäuren, bei der Pflanzenfaser 585.

Milchsäure, bei dem Stärkemehl 600, beim Milchzucker 627, bei der Milchsäuregährung 677.

Schleimsäure, bei dem Gummi und Pflanzenschleim 612, 614.

Pectinsäuren, bei dem Pectin 615.

Ameisensäure, beim Zucker 621, bei den Methylverbindungen 685.

Glycolsäure, bei dem Aethylenalkohol 666.

Aethylschwefelsäure, bei der Aetherbildung 658.

Buttersäure, bei der Milchsäuregährung 679, bei den Fettsäuren (718),

Baldriansäure, bei den Amylverbindungen 687.

Stearinsäure und andere Fettsäuren, bei den Fetten 715.

Acrylsäure, bei dem Glycerin 720.

Säuren in und aus ätherischen Oelen, 725.

Säuren in und aus Harzen, 746.

Myronsäure, Gerbsäuren, Gallussäure etc., bei den Glycosiden 767, 770.

Cetrarsäure, Gentianasäure, Santonsäure, bei den Bitterstoffen 772.

Ruberythrinsäure, Carminsäure, Orsellensäure und andere, bei den Farbstoffen 773.

Chinasäure, Meconsäure, Asparaginsäure und andere bei den Alkaloiden 781.

792. Von den anderweiten organischen Säuren mögen die folgenden hier noch eine Stelle finden. Die ersten zwei, Aepfelsäure und Citronensäure, gehören zu den sehr verbreiteten Säuren, sie sind es insbesondere, welche, nebst der Weinsäure, den sauren Geschmack des unreifen Obstes und vieler anderer Früchte veranlassen.

Aepfelsäure, $C_8H_6O_{10}$ oder $2HO, C_8H_4O_8 (C_4H_6O_5)$, findet sich, ausser in sauren Aepfeln, unreifen Stachelbeeren, in den Vogelbeeren (Früchte der Eberesche) in reichlicher Menge und lässt sich aus dem Saft der letzteren am leichtesten darstellen. Sie ist zerfliesslich und daher schwer krystallisirbar. Beim Erhitzen verwandelt sie sich in Fumarsäure, die im Erdrath natürlich vorkommt, und Wasser; durch Gährung und auf andern Wegen lässt sie sich in Bernsteinsäure, durch oxydirende Mittel in Malonsäure überführen.

Citronensäure, $C_{12}H_8O_{14}$ oder $3HO, C_{12}H_5O_{11} (C_6H_8O_7)$, findet sich frei in dem Saft der Citronen; ausserdem auch in den Johannis- und Stachelbeeren und vielen anderen Früchten. Durch Abdampfen des Citronensaftes erhält man nur ein saures, braunes Extract, weil alle übrigen, nichtflüchtigen Bestandtheile des ersteren mit zurückbleiben; neutralisirt man aber den Saft mit Kreide, so fällt schwer löslicher, citronensaurer Kalk nieder, während die fremdartigen Stoffe gösstentheils aufgelöst bleiben. Aus dem citronensauren Kalk erhält man durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure Gyps und eine Lösung von Citronensäure, die beim Abdampfen farblose, säulenförmige Krystalle liefert. Eine Mischung der angenehm sauer schmeckenden Citronensäure (oder auch Weinsäure) mit Zucker ist unter dem Namen Limonadenpulver bekannt. Durch gelindes Schmelzen geht die Citronensäure in Aconitsäure über, eine Säure, die man natürlich im Sturmhut, Rittersporn und Schachtelhalm findet und in höherer Temperatur sich weiter in Itaconsäure und Citraconsäure zersetzt.

Bernsteinsäure, $C_8H_6O_8$ oder $2HO, C_8H_4O_6 (C_4H_6O_4)$, kommt im Bernstein und einigen Braunkohlen vor, wie auch in einzelnen Pflanzen und gewissen thierischen Flüssigkeiten; ausserdem bildet sie sich bei der Gährung von Aepfelsäure, bei der Gährung von Zucker (636), bei der Oxydation der Fette durch Salpetersäure etc. Sonst bereitete man sie allgemein durch trockne Destillation von Bernstein, wobei sie sich verflüchtigt; jetzt gewinnt man sie auch aus dem Saft der Vogelbeeren durch Gährung. Sie bildet farblose Prismen, die erhitzt schmelzen, kochen und unter Bildung von Husten erregenden Dämpfen verfliegen. Die Dämpfe bestehen aus wasserfreier Bernsteinsäure (Anhydrid) und Wasser. Bernsteinsäure und bernsteinsaures Ammoniak werden als Arzneimittel benutzt.

Gruppe der aromatischen Säuren.

793. Benzoësäure, $C_{14}H_6O_4$ oder $HO, C_{14}H_5O_3 (C_7H_6O_2)$, findet sich fertig gebildet im Benzoëharz, Storax, Perubalsam, in der Vanille, im Waldmeister und Ruchgras und anderen, bildet sich aber auch auf mannichfache Weise bei chemischen Vorgängen, so aus dem Bittermandelöl durch freiwillige Sauerstoffaufnahme bei längerer Aufbewahrung (725) so durch Oxydation von Zimmtöl, Toluol und gewissen Benzolverbindungen, durch Spaltung von Populin (767) durch Zersetzung der Hippursäure u. a. m. Am gewöhnlichsten stellt man sie durch vorsichtige Sublimation des Benzoëharzes dar; neuerdings auch aus gefaultem Pferdeurin (Hippursäure). Die sublimirte hat die Form glänzender Blättchen, die aus Lösungen krystallisirte bildet weisse, farblose Nadeln. Erhitzt schmilzt, kocht und verdampft sie und liefert dabei Dämpfe, welche zum Husten reizen. Eingenommen wird sie in Hippursäure verwandelt und mit dem Urin aus dem Körper wieder abgeschieden. Destillirt man die Benzoësäure mit gebranntem Kalk, so erhält man Benzol, $C_{12}H_6$ (577). Der Kohlenwasserstoff, $C_{14}H_7$ (Benzyl), verhält sich, dem Aethyl ähnlich, wie ein Alkoholradical und giebt mit O Benzyläther, mit O, HO Benzylalkohol. Durch Entziehung von 2 H geht der letztere in Benzoylaldehyd (Bittermandelöl) und dieser durch Zufuhr von 2 O in Benzoylsäure oder Benzoësäure über, ganz in derselben

Weise wie der Aethylalkohol unter gleichen Verhältnissen in Acetaldehyd und Acetylsäure oder Essigsäure übergeführt wird.

794. Andere Säuren dieser Gruppe sind:

Zimmtsäure, $C_9H_8O_2$, kommt als Zimmtsäure-Benzyläther im Peru- und Tolubalsam und als Zimmtaldehyd im Zimmtöl vor; letzteres oxydirt sich nach und nach zu Zimmtsäure, die sich in farb- und geruchlosen Nadeln abscheidet. Sie verhält sich der Benzoësäure sehr ähnlich und verwandelt sich, mit Kalihydrat erhitzt, in diese und Essigsäure, durch concentrirte Salpetersäure in Bittermandelöl und Benzoësäure.

Salicylsäure, $C_7H_6O_3$, krystallinisch, und Salicylaldehyd- oder salicylige Säure, $C_7H_6O_2$, ölarartig, stehen der Benzoësäure sehr nahe und kommen in dem Gaultheriaöl und verschiedenen Spiräaarten vor, auch lassen sie sich aus dem Salicin durch Oxydation darstellen. Die Salicylsäure hat neuerdings als Antiseptikum, d. h. als ein Mittel, Gährung und Fäulniss aufzuhalten, vielfache Anwendung in der Heilkunde, zu äusserlichem und innerlichem Gebrauche, gefunden, und die grössere Nachfrage hat dahin geführt, das Phenol, C_6H_6O , in Salicylsäure umzuändern, indem man Natrium und Kohlensäure auf dasselbe einwirken lässt.

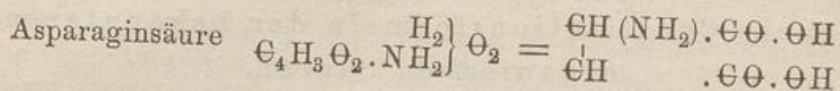
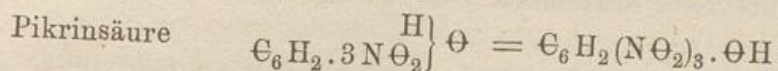
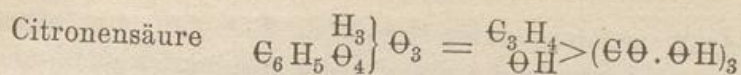
Cumarsäure, $C_9H_8O_3$ und Melilotsäure, $C_9H_{10}O_3$, kommen natürlich in den Steinkleearten vor und werden künstlich aus dem Cumarin erzeugt. Das Cumarin, $C_9H_6O_2$, bildet den wohlriechenden Stoff der Melilotusarten, des Waldmeisters (Maitrank), des Ruchgrases und der Tonkabohnen; aus den letzteren kann es durch Ausziehen mit Weingeist und Abdampfen in farblosen, aromatisch riechenden Prismen erhalten, auch aus Salicin oder Salicylaldehyd dargestellt werden.

Die Benzoë-, Zimmt-, Salicyl- und Cumarsäure pflegt man unter dem Collectivnamen „aromatische Säuren“ zusammenzufassen. Zu ihnen gehören noch: die Anissäure, Cuminsäure, Thymotinsäure, Kaffeesäure, Eugetinsäure, Sinapinsäure und andere.

Neuere Constitutionsformeln der bekannteren
organischen Säuren.

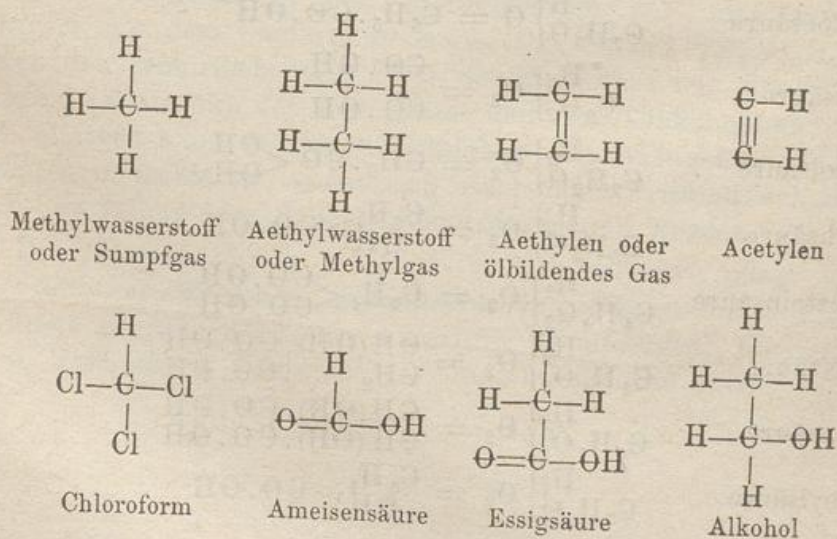
(ΘH = Hydroxyl, $\Theta\Theta$ = Carbonyl, $\Theta\Theta.\text{OH}$ = Carboxyl.)

Ameisensäure	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C} \text{H} \Theta \end{array} \} \Theta = \text{H}.\Theta\Theta.\Theta\text{H}$
Essigsäure	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C}_2\text{H}_3\Theta \end{array} \} \Theta = \text{C}_2\text{H}_3.\Theta\Theta.\Theta\text{H}$
Acrylsäure	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C}_3\text{H}_3\Theta \end{array} \} \Theta = \text{C}_2\text{H}_3.\Theta\Theta.\Theta\text{H}$
Propionsäure	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C}_3\text{H}_5\Theta \end{array} \} \Theta = \text{C}_2\text{H}_5.\Theta\Theta.\Theta\text{H}$
Buttersäure	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C}_4\text{H}_7\Theta \end{array} \} \Theta = \text{C}_3\text{H}_7.\Theta\Theta.\Theta\text{H}$
Valeriansäure	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C}_5\text{H}_9\Theta \end{array} \} \Theta = \text{C}_4\text{H}_9.\Theta\Theta.\Theta\text{H}$
Capronsäure	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C}_6\text{H}_{11}\Theta \end{array} \} \Theta = \text{C}_5\text{H}_{11}.\Theta\Theta.\Theta\text{H}$
Stearinsäure	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C}_{18}\text{H}_{35}\Theta \end{array} \} \Theta = \text{C}_{17}\text{H}_{35}.\Theta\Theta.\Theta\text{H}$
Benzoësäure	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C}_7\text{H}_5\Theta \end{array} \} \Theta = \text{C}_6\text{H}_5.\Theta\Theta.\Theta\text{H}$
Oxalsäure	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \text{C}_2\Theta_2 \end{array} \} \Theta_2 = \begin{array}{c} \Theta\Theta.\Theta\text{H} \\ \Theta\Theta.\Theta\text{H} \end{array}$
Glycolsäure	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \text{C}_2\text{H}_2\Theta \end{array} \} \Theta_2 = \text{C}_2\text{H}_2.\Theta\Theta < \begin{array}{c} \Theta\text{H} \\ \Theta\text{H} \end{array}$
Milchsäure	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \text{C}_3\text{H}_4\Theta \end{array} \} \Theta_2 = \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_4 \\ \Theta\text{H} \end{array} > \Theta\Theta.\Theta\text{H}$
Bernsteinsäure	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \text{C}_4\text{H}_4\Theta_2 \end{array} \} \Theta_2 = \text{C}_2\text{H}_4 < \begin{array}{c} \Theta\Theta.\Theta\text{H} \\ \Theta\Theta.\Theta\text{H} \end{array}$
Apfelsäure	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \text{C}_4\text{H}_4\Theta_3 \end{array} \} \Theta_2 = \begin{array}{c} \text{CH}(\Theta\text{H}).\Theta\Theta.\Theta\text{H} \\ \text{CH}_2.\Theta\Theta.\Theta\text{H} \end{array}$
Weinsäure	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \text{C}_4\text{H}_4\Theta_4 \end{array} \} \Theta_2 = \begin{array}{c} \text{CH}(\Theta\text{H}).\Theta\Theta.\Theta\text{H} \\ \text{CH}(\Theta\text{H}).\Theta\Theta.\Theta\text{H} \end{array}$
Salicylsäure	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \text{C}_7\text{H}_4\Theta \end{array} \} \Theta_2 = \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \Theta\text{H} \end{array} > \Theta\Theta.\Theta\text{H}$



Schlussbemerkungen über die Constitutionsformeln.

In der organischen Chemie ist es mehr und mehr zur dringenden Nothwendigkeit geworden, dass die Schreibweise der chemischen Formeln eine tiefere Einsicht in den muthmasslichen Aufbau der Elementaratome zu Molecülen gewährt. Die Lehre von der Werthigkeit dient hierbei hauptsächlich als Leitfaden. Die grosse Mannigfaltigkeit der Verbindungsverhältnisse ist hienach hauptsächlich durch die Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs bedingt und durch die den Kohlenstoffatomen in hervorragender Weise zukommende Fähigkeit, unter sich selbst Verbindungen einzugehen (vergl. 551). Folgende Beispiele von sogenannten „aufgelösten Formeln“ sollen diese Verhältnisse noch mehr verdeutlichen:



Um für den gewöhnlichen Gebrauch Formeln zu haben, welche kurz und übersichtlich ausser der Elementarzusammensetzung auch die innere Struktur andeuten, pflegt man jetzt gewöhnlich die auf Grund der Erfahrung in einer Verbindung angenommenen Atomgruppen einfach nebeneinander zu stellen. So schreibt man z. B. die Essigsäure CH_3COOH und giebt dadurch zu erkennen, dass darin 1 Atom Carbonyl (CO) einerseits mit 1 Atom Methyl (CH_3) und anderseits mit 1 Atom Hydroxyl (OH) verbunden anzunehmen ist. Das Hydroxyl ist nach der neueren Anschauung in allen Basen und Säuren enthalten und bewirkt durch die leichte Substituierbarkeit seines Wasserstoffs durch andere Radicale die Salzbildung. Dass ferner auch Methyl und Carbonyl, das Radical der Kohlensäure, in der Essigsäure vorhanden sein muss, ist durch viele Thatsachen erwiesen (vergl. 673).

In entsprechender Weise ergibt sich die Formel für

Alkohol	$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{H}_2 \end{array} \text{COH}$
Aldehyd	$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{array} \text{CO}$
Aceton	$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CO}$
Essigäther	$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{H}_2 \end{array} \text{CO.CO.CH}_3$

Alle Verbindungen, deren Formel bei dieser Schreibweise mit Hydroxyl abschliesst, sind fähig Salze oder salzähnliche Producte zu bilden und die Zahl der am Ende stehenden Hydroxylatome deutet stets die Sättigungscapacität an. Es können aber in einer Verbindung auch Hydroxylatome an solcher Stelle für Wasserstoff eingetreten sein, dass dadurch die Sättigungscapacität nicht alterirt wird und die Formel führt dieselben dann nicht am Ende, sondern an der Stelle auf, wo sonst der substituirte Wasserstoff stehen müsste. So enthält z. B. die Aepfelsäure 3 und die Weinsäure 4 Hydroxylatome und doch sind beide nur zweibasig und es kann ihnen durch die reducirende Wirkung der Jodwasserstoffsäure jenes andere Hydroxyl entzogen werden, ohne dass das Product (Bernsteinsäure) dabei an Sättigungscapacität verliert.