

# XXXVI.

## Ueber die Dragonreihe.

Von

AUG. LAURENT.

(*Revue scientif. et industrielle. No. 31. Juillet 1842. p. 5.*)

Das Esdragonöl besteht fast ganz aus einem Oele, welches den Gegenstand dieser Abhandlung ausmacht.

Ich bereitete mir dieses Oel selbst durch Destillation von Esdragonblättern mit Wasser. Das käufliche schien mir nicht so rein zu sein als das meinige. Indessen stellte ich einen Theil meiner Versuche mit ihm an.

Nachdem ich dieses Oel einige Tage mit Chlorealcium zusammengelassen hatte, unterwarf ich es der Destillation. Es fing gegen  $200^{\circ}$  zu sieden an. Das Thermometer stieg schnell bis gegen  $206^{\circ}$ , wo es während des grössten Theiles der Operation stehen blieb. Gegen das Ende stieg der Siedepunct noch weit höher. Nachdem ich die um  $206^{\circ}$  überdestillirte Portion besonders gesammelt hatte, rectificirte ich sie mehrmals, bis ihr Siedepunct constant blieb. Diese Portion des Esdragonöles besitzt folgende Eigenschaften:

Sie ist farblos, sehr flüssig, ihr Geruch und Geschmack sind dem des rohen Oeles ähnlich. Ihre Dichtigkeit ist bei  $15^{\circ}$  0,945, und die Dichtigkeit ihres Dampfes im Vergleich mit der des Sauerstoffes = 7,60. In Aether löst sie sich in allen Verhältnissen auf, und mit Hülfe von Wärme löst sie sich in ihrem gleichen Volumen Alkohol auf.

Die Luft ist ohne Wirkung darauf.

Sie brennt leicht mit einer rothen russigen Flamme.

Von Chlor wird sie unter Entwicklung von Chlorwasserstoffdämpfen lebhaft angegriffen.

Das Brom verhält sich eben so.

Aetzkali äussert keine Reaction auf sie, selbst beim Sieden.

Durch Salpetersäure wird sie zersetzt, wobei sich verschiedene Verbindungen bilden.

Nordhäuser Schwefelsäure verbindet sich mit ihr unter Wärmeentwicklung und indem sie sich braun färbt. Bei hinreichender Säuremenge bildet das Oel mit der Säure eine harzige Substanz. Giesst man Wasser hinein, so wird das Harz

auf der Oberfläche weiss, während es inwendig eine violette Farbe hat. Um es zu reinigen, wird es mit Wasser gewaschen, nachher in Aether aufgelöst und diese Auflösung in verdünnten Alkohol gebracht, worin das Harz in weisslichen Flocken niederfällt, welche an einander kleben und eine harzige Masse bilden, die durch Trocknen zerreiblich wird. Bei der Behandlung mit Salpetersäure erzeugt es nicht dieselben Producte wie das reine Oel. Beim Sättigen des sauren Wassers, woraus dieses Harz abgeschieden wurde, mit Baryt, kann man durch Abdampfen ein Salz erhalten, welches beim Glühen ein Gemenge von Sulfür und schwefelsaurem Salze zurücklässt.

Das der Analyse unterworfen Oel gab auf

I. 0,4665:

1,3820 Kohlensäure,  
0,3730 Wasser.

II. 0,5588:

1,6640 Kohlensäure,  
0,4450 Wasser.

Diess macht in hundert Theilen:

		Berechnet.	Gefunden.	
			1.	2.
$C_{32}$	= 2400,0	81,03	80,80	81,20
$H_{42}$	= 262,5	8,86	8,87	8,83
$O_3$	= 300,0	10,11	10,33	9,97
		2962,5	100,00	100,00.

#### Dragonsäure.

Giesst man gewöhnliche Salpetersäure auf Esdragonöl, so findet in der Kälte keine Reaction statt. Erwärmt man aber, so entsteht eine so lebhaft Gasentwicklung, dass, wenn man die Operation mit einigen Unzen und in einem grossen offenen Ballon vornimmt, dieser zersprengt werden kann. Um diese beiden Körper auf einander reagiren zu lassen, muss man in eine grosse Retorte einen Theil Oel und eine geringe Menge von Wasser giessen, nachher Wärme anwenden und nach und nach zu verschiedenen Malen ungefähr drei Theile gewöhnlicher Salpetersäure zusetzen. Das Oel wird immer dicker, bläht sich beträchtlich auf und erstarrt gegen das Ende der Operation fast ganz zu einer braunen harzigen, etwas krystal-

linischen Masse. Darauf entfernt man durch Wasser die überschüssige Salpetersäure und behandelt die harzige Substanz mit überschüssigem, mit Wasser verdünntem Ammoniak. Beim Sieden löst sich fast Alles auf, und es bleibt eine geringe Menge von einer braunen Substanz zurück, welche man noch mit Salpetersäure behandeln kann.

Die ammoniakalische Auflösung, welche rothbraun gefärbt ist, enthält drei in Wasser fast unlösliche Säuren und eine harzige Substanz.

Um die Säuren von einander abzuscheiden, muss man zuvor die braune Substanz entfernen.

Zu diesem Zwecke dampft man die Auflösung bis zur Sirupsconsistenz ab. Durch diese Operation entfernt man den Ueberschuss von Ammoniak und einen Theil desjenigen, von dem die braune Substanz aufgelöst gehalten wurde. Treibt man die Operation noch weiter, so können die Säuren gleichfalls Ammoniak abgeben und zum Theil mit der braunen Substanz in unlöslichem Zustande zurückbleiben. In diesem Falle muss der Rückstand in ein wenig Ammoniak aufgelöst und die Auflösung von Neuem abgedampft werden.

Man giesst Wasser auf das Gemenge, bringt es zum Sieden und filtrirt. Durch eine neue Abdampfung sucht man noch ein wenig von dieser braunen Substanz zu entfernen. Welche Sorgfalt man indessen auch bei dieser Operation anwenden mag, so bleibt immer eine geringe Menge davon aufgelöst, welche man zum Theil durch Thierkohle entfernt. Man kann alsdann zur Abscheidung der Säuren oder der Ammoniaksalze durch aufeinanderfolgende Krystallisationen in Wasser, Alkohol und Aether schreiten.

Beim Abdampfen der wässrigen Auflösung setzt sich eine grosse Menge eines in rhombischen Tafeln krystallisirten Salzes ab. Zuweilen erhält man statt dieser Tafeln Nadeln, welche die Säure des vorhergehenden Salzes sind. In diesem Falle muss man zu dem Gemenge ein wenig Ammoniak setzen und die Krystallisation wieder anfangen. Um dieses Salz zu erhalten, kann man auch das Gemenge in Alkohol auflösen, die Auflösung concentriren und krystallisiren lassen.

Diese rhombischen Tafeln sind dragonsaures Ammoniak, welches man vermittelt einer oder zweier Krystallisationen in

Alkohol reinigt. Um die Säure daraus zu erhalten, löst man es in einem siedenden Gemenge von Alkohol und Wasser, und während es warm ist, giesst man Salpetersäure hinein. Beim Erkalten setzen sich Nadeln von Dragonsäure ab. Sie werden in siedendem Alkohol aufgelöst und nochmals umkrystallisirt.

Will man sie glänzend weiss erhalten, so muss man sie destilliren und sie nachher in Alkohol krystallisiren lassen.

Die Dragonsäure ist farblos, geruchlos und verändert sich nicht an der Luft. Sie schmilzt gegen  $175^{\circ}$  und erstarrt beim Erkalten zu einer aus Nadeln bestehenden Masse. Bei einer höhern Temperatur wird sie sublimirt, indem sie schöne weisse Nadeln giebt, und kann völlig überdestilliren, ohne sich zu verändern. Beim Erhitzen auf einem Platinbleche verbrennt sie leicht mit einer etwas russigen Flamme.

Sie besitzt einen kaum merklichen Geschmack. Siedendes Wasser löst davon ein wenig auf. In kaltem Wasser ist sie fast unlöslich. Alkohol und Aether lösen sie ziemlich gut auf. Alle diese Auflösungen rüthen die Lakmustinctur.

In Alkohol krystallisirt sie in Prismen, welche 1 bis 2 Zoll lang und völlig scharf und glänzend sind. Es sind schiefe rhombische Prismen mit Winkeln von  $114^{\circ}$  und  $66^{\circ}$ . Die scharfen Kanten sind gewöhnlich abgestumpft. Die Basis wird durch zwei Hauptflächen und drei andere kleinere Flächen vertreten.

Die sublimirten Krystalle haben dieselben Winkel.

Chlor, Brom und Salpetersäure wandeln sie in neue Verbindungen um, auf die ich weiter unten zurückkommen werde.

Die Analysen wurden mit Kupferoxyd angestellt. Zuletzt wurde ein Strom von Sauerstoffgas, nachher ein Strom von trockner Luft darüber geleitet.

I. 0,350 gaben:

0,807 Kohlensäure,  
0,161 Wasser.

II. 0,350 gaben:

0,807 Kohlensäure,  
0,164 Wasser.

III. 0,400 gaben:

0,187 Wasser.

IV. 0,371 Kohlensäure,  
0,857 Wasser.

V. 0,3874 gaben:  
0,8950 Kohlensäure,  
0,1845 Wasser.

VI. 0,300 dragonsaurer Baryt, bei 100° im luftleeren Raume getrocknet, gaben beim Glühen mit Schwefelsäure 0,158 schwefelsaures Salz, das 0,1037 Basis enthielt.

VII. 0,400 dragonsaures Silberoxyd liessen beim Glühen 0,166 Silberoxyd.

VIII. 0,400 dragonsaures Silberoxyd liessen beim Glühen 0,167 Silberoxyd.

Diese Zahlen leiten auf folgende Formel:

	Berechnet.		Gefunden.				
			I.	II.	III.	IV.	V.
$C_{32} =$	2400,0	63,15	62,80	62,80	—	63,00	63,07
$H_{32} =$	200,0	5,26	5,11	5,20	5,2	5,28	5,29
$O_{12} =$	1200,0	31,59	32,09	32,00	—	31,72	31,64
	3800,0	100,00	100,00	100,00		100,00	100,00.

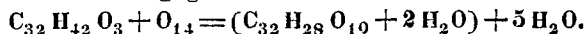
Die gefundenen Atomgewichte sind: VI. 1810, VII. 1805, VIII. 1785.

Wenn man das Atomgewicht der wasserhaltigen Säure durch 2 dividirt und 1 Atom Wasser abzieht, so bleibt 1788 übrig.

Die vorige Formel lässt sich daher durch  $C_{32}H_{28}O_{10} + 2H_2O$ , und die Silbersalze und Barytsalze durch  $Dr + 2MO$  darstellen.

Man wird weiter unten sehen, warum ich das Atomgewicht dieser Säure verdoppelt habe.

Bei Vergleichung ihrer Zusammensetzung mit der des Dragonöles sieht man, dass letzteres 7 Aequivalente Wasserstoff gegen 7 Aequivalente Sauerstoff ausgetauscht hat und dass von den sieben Aequivalenten des gebildeten Wassers 2 mit der neuen Säure in Verbindung geblieben sind.



Das Esdragonöl ist neutral. Es verbindet sich weder mit Wasser noch mit Säuren oder Basen. Wenn man jedoch Wasserstoff gegen sein Aequivalent Sauerstoff austauscht, so bildet es eine Säure. Schon seit langer Zeit gehe ich damit um, zu beweisen, dass, wenn ein Körper Wasserstoff gegen sein Ae-

quivalent Sauerstoff, Chlor u. s. w. austauscht, die Eigenschaften des neuen Körpers mit den Eigenschaften desjenigen Analogie haben, von dem er regelmässig her stammt, kurz, dass die Eigenschaften der Körper vielmehr von der Anordnung der Atome als von ihrer Natur abhängen. Die Umwandlung des Esdragonöles in Dragonsäure würde das Gegentheil beweisen. Es fragt sich aber, ob man annehmen kann, dass die Dragonsäure dieselbe Constitution wie das Oel hat. Eben so fragt es sich, ob, wenn sich das Bittermandelöl in Benzoësäure umwandelt, hierbei Substitution stattfindet.

Um diese Fragen zu beantworten, müsste man zuerst die Constitution der wasserhaltigen Säuren kennen und wissen, ob es Wasserstoffsäuren sind.

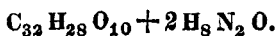
Nimmt man die Theorie der Wasserstoffsäuren an, so kann man leicht erklären, warum das Benzoylhydrür unter dem Einflusse der Salpetersäure zuerst Benzoësäure giebt, indem es seine Eigenschaften ändert, nachher Nitrobenzinsäure, deren Eigenschaften denen der Benzoësäure analog sind. Wenn die Constitution des Benzoylhydrürs durch  $C_{14}H_{10}O_2 + H_2$  dargestellt wird, so wäre die der Benzoësäure  $C_{14}H_{10}O_4 + H_2$  und die der Nitrobenzinsäure  $C_{14}H_8(N_2O_4)O_4 + H_2$ .

Aus demselben Grunde würde das Esdragonöl bei seiner Umwandlung in Dragonsäure 5 Aequivalente Wasserstoff gegen 9 Aequivalente Sauerstoff austauschen. Da die Constitution der Säure in keiner Beziehung zu der des Oeles steht, so kann zwischen ihren Eigenschaften keine Analogie stattfinden.

#### *Dragonsaures Ammoniak.*

Dieses Salz krystallisirt in Tafeln, welche dem geraden Prisma mit rhombischer Basis angehören. Die Winkel der Basis betragen  $84^\circ$  und  $96^\circ$ . Die Kanten der Basen werden durch kleine Seitenflächen ersetzt, welche  $164^\circ 30'$  gegen einander geneigt sind. Die verticalen scharfen Kanten sind gewöhnlich abgestumpft.

100 Theile dieses Salzes, bei einer Temperatur von  $80^\circ$  bis  $99^\circ$  in den luftleeren Raum gebracht, verlieren 11 Theile, und es bleibt Dragonsäure zurück. Man könnte es daher durch folgende Formel darstellen:



$C_{32}H_{28}O_{10}$	$=$	3575	—
$2H_8N_2$	$=$	425	10,8
$2H_2O$	$=$	225	—
		<hr/>	
		4225	100,0.

Es würde sich nur Ammoniak im luftleeren Raume entwickeln. Das dragonsaure Ammoniak, in Metallaufösungen gegossen, bildet gewöhnlich krystallisirte Niederschläge.

*Chlorbaryum.* Im ersten Augenblicke entsteht kein Niederschlag. Nach einigen Minuten setzen sich rhombische Blättchen ab. Wenn man den dragonsauren Baryt direct aus der Säure und Basis durch Sieden bereitet, so setzen sich beim Erkalten zuerst Nadeln, nachher rhombische Blättchen ab.

*Chlorstrontium.* Anfangs kein Niederschlag. Allmählig bilden sich rechtwinklige oder sechseckige, sehr glänzende Blättchen.

*Chlorcalcium.* Es giebt sogleich einen Niederschlag. Im verdünnten Zustande aber setzt es zuerst feine zusammengehäufte Nadeln, nachher rechtwinklige Blättchen ab.

Siedendes *salpetersaures Silberoxyd.* Es giebt einen in Nadeln krystallisirten weissen Niederschlag.

*Schwefelsaure Magnesia.* Es erfolgt kein Niederschlag.

*Alaun.* In verdünnter Auflösung bildet er langsam feine glänzende Nadeln.

*Schwefelsaures Manganoxydul.* Es setzt allmählig kleine Krystalle ab.

*Eisenchlorid.* Es giebt einen gelben, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Niederschlag.

*Chlorkobalt* und *Chlornickel.* Sie geben keinen Niederschlag. (?)

*Essigsaures Kupferoxyd* giebt einen bläulich - weissen Niederschlag.

*Schwefelsaures Zinkoxyd*  
*Salpetersaures Quecksilberoxydul* } ein weisser Niederschlag.

*Quecksilberchlorid*  
*Essigsaures Bleioxyd* } wenn die Auflösungen warm sind,  
so setzen sich mikroskopische Nadeln ab.

Das dragonsaure Kali krystallisirt in rhombischen oder sechseckigen Tafeln.

Das dragonsaure Natron krystallisirt in Nadeln.

*Nitrodragonasinsäure.*

Die ammoniakalische Mutterlauge, welche das dragonsaure Ammoniak absetzte, enthält Nitrodragonasinsäure und Nitrodragonasinsäure und ein wenig Dragonsäure. Um die erstere zu erhalten, dampft man das Gemenge fast bis zur Sirupsconsistenz ab, nachher bringt man es in eine Phiole mit siedendem Alkohol. Alles löst sich auf und es bildet sich beim Erkalten ein krystallinischer Absatz. Man concentrirt und erhält einen zweiten Absatz, welchen man bei Seite setzt. Man concentrirt ferner u. s. w. Alle diese Absätze werden nach einander in siedendem Alkohol aufgelöst, und man lässt die Auflösungen in Phiolen mit flachem Boden langsam krystallisiren.

Die Nitrodragonasinsäure oder vielmehr ein saures nitrodragonasinsaures Ammoniak krystallisirt in strahligen Halbkugeln, welche sich zuerst auf der Oberfläche der Flüssigkeit bilden. Ihr Volumen nimmt allmählig zu, nachher fallen sie auf den Boden der Phiole. Wenn sich Nadeln bilden, so muss man die Flüssigkeit sogleich abgiessen.

Um dieses Salz zu reinigen, lässt man es zwei- oder dreimal in Alkohol krystallisiren, setzt, um die Säure daraus zu erhalten, zuerst ein wenig Ammoniak zu und lässt es in siedendem Wasser auflösen, nachher giesst man Salpetersäure zu. Es bildet sich sogleich ein voluminöser weisser Niederschlag, den man filtriren, waschen und trocknen muss.

Um sie krystallisirt zu erhalten, löst man sie in siedendem Alkohol auf. Beim Erkalten setzt sie sich in Gestalt von platten Nadeln ab.

Die Nitrodragonasinsäure ist farblos (?), vielleicht etwas gelblich. Sie besitzt einen fast unmerklichen Geschmack. Sie ist kaum löslich in Wasser. In Alkohol und Aether löst sie sich ziemlich gut auf. Sie kommt gegen  $185^{\circ}$  in Fluss und krystallisirt beim Erkalten zu einer strahligen Masse. Bei einer höhern Temperatur sublimirt sie in kleinen Nadeln. Es war mir unmöglich, die Winkel der Krystalle zu messen, die sich aus der weingeistigen Auflösung absetzten, weil sie halb gewunden sind. Der Querschnitt der sublimirten Nadeln ist ein Rhombus, dessen Winkel ungefähr  $100-102^{\circ}$  betragen.

Sie kann überdestilliren, ohne sich zu verändern, wenn man die Operation nur mit einigen Decigr. vornimmt.



Chlor, Brom und Salpetersäure wandeln sie in neue Säuren um.

Bei der Analyse gab sie mir auf:

I. 0,350

0,705 Kohlensäure,

0,132 Wasser.

H. 0,350

0,704 Kohlensäure,

0,135 Wasser.

III. 0,2327

0,4700 Kohlensäure,

0,0910 Wasser.

IV. 0,400 gaben 15 Ch.C. Stickstoff bei 0,770 Mm. und bei 10°. Diess macht bei 0,760 Mm. und bei 0° 14,44 Ch.C.

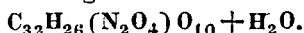
V. 0,420 nitrodragonasinsaures Silberoxyd, bei 100° getrocknet, liessen beim Glühen 0,161 Silber. Diess giebt für das Atomgewicht der wasserfreien Säure 2074.

VI. 0,500 desgl. liessen 0,192 Silber, woraus sich für das Atomgewicht die Zahl 2068 ableiten lässt.

Diese Zahlen leiten auf folgende Formel:

Gef.				
	Ber.	I.	II.	III.
C <sub>32</sub> = 2400,0	55,00	51,90	54,85	55,10
H <sub>30</sub> = 187,5	4,30	4,20	4,30	4,34
O <sub>16</sub> = 1600,0	36,70	36,40	—	—
N <sub>2</sub> = 175,0	4,00	4,50	—	—
	4362,5	100,00	100,00.	

Die Zusammensetzung lässt sich so ausdrücken:



Es ist daher Dragonsäure, wovon 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. salpetrige Salpetersäure ersetzt wird.

Das Atomgewicht der trocknen Säure = 4137,5.

Die beiden Silbersalze gaben 2074 und 2068. Verdoppelt man diese Zahlen, so erhält man als Mittel 4142.

#### *Nitrodragonasinsäure Salze.*

Das Ammoniaksalz krystallisirt in strahligen, nicht sehr löslichen Kugeln. Seine neutrale Auflösung giebt mit:

<i>Chlorbaryum</i>	} weisse Niederschläge. Werden diese Chlo- rüre ein wenig verdünnt, so setzt das erste mit Blättern bedeckte Aeste langsam ab, das zweite in Büschel gruppirte Nadeln, das dritte unregelmässige Blättchen.
<i>Chlorstrontium</i>	
<i>Chlorcalcium</i>	

*Schwefelsaure Magnesia* giebt keinen Niederschlag.

*Magnesiaalaun*, weisser, nicht krystallinischer Niederschlag.

*Eisenchlorid*, gelber Niederschlag.

*Schwefelsaures Manganoxydul* giebt langsam Nadeln.

*Chlorkobalt* und *Chlornickel*, kein Niederschlag (?).

*Essigsäures Kupferoxyd* giebt einen bläulichen Niederschlag.

<i>Schwefelsaures Zinkoxyd</i>	} weisse Niederschläge.
<i>Essigsäures Bleioxyd</i>	

*Salpetersaures Silberoxyd* giebt in der Wärme einen weissen perlmutterglänzenden Niederschlag.

*Quecksilberchlorid* giebt einen weissen Niederschlag. In verdünntem Zustande setzt sich nichts ab.

#### *Nitrodragonesinsäure.*

Bei Untersuchung der Mutterlaugen, welche das dragon-säure und das nitrodragonasinsäure Ammoniak gaben, findet man noch darin diese beiden Salze gemengt mit einem dritten Salze, welches in seidenglänzenden Nadeln krystallisirt. Nach vergeblichen Bemühungen musste ich darauf verzichten, dieses letztere Salz zu reinigen. Da ich aber gesehen hatte, dass die Säure, welche darin enthalten ist, dem Producte der längern Reaction der Salpetersäure auf die Dragonsäure und die Nitrodragonasinsäure ähnlich war, so goss ich alle ammoniakalischen Mutterlaugen der vorigen Behandlungen zusammen und zersetzte sie durch Salpetersäure. Nachdem der erhaltene Niederschlag gewaschen und getrocknet worden war, wurde er mit Salpetersäure eine halbe Stunde lang gekocht. Beim Erkalten setzten sich kleine abgestumpfte vierseitige Prismen ab. Sie werden durch Waschen mit Wasser gereinigt. Nachher löst man sie in siedendem Alkohol auf. Beim Erkalten bildet sich ein Brei von sehr feinen weissen Nadeln. Ist der Alkohol verdünnt, so sind diese Nadeln ein wenig dicker.

Die Nitrodragonesinsäure ist farblos (?), geruchlos, ohne Geschmack, fast unlöslich in kaltem Wasser. In Alkohol und

Aether löst sie sich, besonders in der Wärme, gut auf. Sie schmilzt gegen 175—180°. Bei einer höhern Temperatur sublimirt sie, ohne sich zu zersetzen. Indessen scheint es, dass sie nicht überdestilliren kann, ohne sich zu verändern, wenn man die Operation mit 20 oder 30 Gr. vornimmt. Ich versuchte, ein Gemenge dieser Säure mit den vorhergehenden Körpern von der braunen Substanz abzuscheiden, wovon sie begleitet sind, indem ich dieselben der Destillation unterwarf. Es waren schon einige Gr. Säure in den Recipienten übergegangen, als sich das Uebrige plötzlich unter Lichtentwicklung zersetzte.

Chlor, Brom und Salpeter äussern keine Reaction auf sie. 0,400 gaben:

0,720 Kohlensäure,

0,130 Wasser.

0,400 gaben 25 Cb. C. Stickstoff bei 0,765 Mm. und bei 15°, oder 23,4 Cb. C. Stickstoff bei 0,760 Mm. und bei 0°, oder 7,37 p. C.

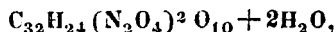
0,499 nitrodragonesinsaures Silberoxyd liessen beim Glühen 0,178 Silber zurück. Diess giebt 2336 als Atomgewicht der wasserfreien Säure.

Diese Resultate leiten auf folgende Formel:

	Ber.	Gef.
$C_{32} = 2400$	48,73	49,07
$H_{28} = 175$	3,53	3,60
$O_{20} = 2000$	40,64	39,96
$N_4 = 350$	7,10	7,37
	4925	100,00 100,00.

Das Atomgewicht der wasserfreien Säure würde 4700 sein. Wenn man die durch den Versuch gefundene Zahl verdoppelt, so erhält man 4672.

Die Formel dieser Säure kann daher so dargestellt werden:



d. h. durch Dragonsäure, worin 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. salpetrige Salpetersäure ersetzt sind.

Das Ammoniaksalz ist löslich in Wasser und Alkohol. Es krystallisirt in schönen, in Kugeln gruppirten Nadeln. Wird es in Metallaufösungen gegossen, so bildet es mit

*Chlorbaryum* einen Niederschlag, welcher langsam in verzweigten Nadeln krystallisirt.

*Chlorstrontium* verhält sich wie das vorige.

*Chlorcalcium* giebt einen körnigen sphäroidischen Niederschlag.

*Schwefelsaure Magnesia* setzt sehr langsam strahlige Nadeln ab.

*Magnesiaaalaun* giebt einen voluminösen weissen Niederschlag.

*Schwefelsaures Manganoxydul* giebt Büschel von mikroskopischen Nadeln.

*Chlorkobalt* und *Chlornickel* gehen nur mit Schwierigkeit einen Niederschlag.

*Eisenchlorid* giebt einen voluminösen gelben Niederschlag.

*Kupfersalze*, bläulich-weisser Niederschlag.

*Zinksalze*, aus Nadeln bestehender weisser Niederschlag.

*Bleisalze*, weisser Niederschlag.

*Silbersalze*, desgleichen.

*Quecksilbersalze*, sehr geringer weisser Niederschlag.

#### *Chlorodragonesinsäure.*

Um diese Säure zu bereiten, leitet man einen Chlorstrom in geschmolzene Dragonsäure. Es entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure und man erhält die neue Verbindung, welche man in Alkohol krystallisiren lässt, um sie zu reinigen.

Sie ist farblos, geruchlos, fast unlöslich in Wasser. Alkohol und Aether lösen sie gut auf.

Sie schmilzt gegen  $180^{\circ}$  und sublimirt in Gestalt von Nadeln mit rhombischer Basis, deren Winkel ungefähr  $138^{\circ}$  und  $42^{\circ}$  betragen.

Durch das Ammoniaksalz werden das Silbersalz und das Bleisalz gefällt und es bilden sich in dem Baryumsalze, Strontiumsalze und Calciumsalze, wenn sie mässig verdünnt sind, krystallinische Niederschläge.

0,350 gaben:

0,670 Kohlensäure,

0,116 Wasser.

0,300, bis zum Rothglühen mit Kalk erbitzt, gaben 0,227 Chlorsilber, die 0,0559 oder 18,6 p.C. Chlor enthielten.

Diese Säure enthält daher:

	Ber.	Gef.
$C_{32} = 2400$	51,50	52,20
$H_{28} = 175$	3,75	3,64
$O_{12} = 1200$	25,75	25,56
$Cl_4 = 885$	19,00	18,60
	<hr/>	<hr/>
	4660	100,00 100,00.

Die Formel  $C_{32}H_{24}Cl_4O_{10} + 2H_2O$  stellt Dragonsäure dar, weniger 4 At. Wasserstoff, plus 4 At. Chlor. Die Reaction des Chlors hat wahrscheinlich nicht lange genug gedauert.

#### *Bromodragonesinsäure.*

Wenn man bei gewöhnlicher Temperatur Brom auf Dragonsäure giesst, so entwickeln sich Wärme und saure Dämpfe. Der Rückstand wird mit ein wenig kaltem Alkohol gewaschen, um den Ueberschuss von Brom zu entfernen, nachher löst man ihn in siedendem Alkohol auf. Beim Erkalten setzt sich fast die ganze Bromodragonesinsäure in Gestalt von weissen und glänzenden Nadeln ab.

Diese Säure ist geruchlos, in Wasser unlöslich, ziemlich löslich in siedendem Aether und in siedendem Alkohol.

Sie schmilzt gegen  $205^\circ$  und sublimirt in sehr schönen rechtwinkligen oder rhombischen, etwas irisirenden Platten.

Das bromodragonesinsaure Ammoniak bildet mit den Baryum-, Strontium-, Calcium-, Blei- und Silbersalzen weisse Niederschläge. Werden die drei ersten ein wenig verdünnt, so setzen sich allmählig Nadeln ab. Die schwefelsaure Magnesia giebt keinen Niederschlag.

Bei der Analyse gab die Säure auf 0,300:

0,457 Kohlensäure,

0,080 Wasser.

0,200, mit Kalk bis zum Rothglühen erhitzt, gaben 0,162 Bromsilber, die 0,068 oder 34 p.C. Brom enthielten.

0,3778 bromodragonesinsaures Silberoxyd, bei  $100^\circ$  getrocknet, wurden mit Chlorwasserstoffsäure behandelt und nachher mit Alkohol gewaschen, um die Bromodragonesinsäure aufzulösen. Der geglühte Rückstand wog 0,1612. Das Gewicht des Silbers betrug daher 0,12143 oder 32,14 p.C., woraus

sich als Atomgewicht der wasserfreien Säure die Zahl 2752 ergibt.

Diese Zahlen leiten auf folgende Formel:

		Ber.	Gef.
$C_{32}$	$= 2400$	41,87	41,55
$H_{28}$	$= 175$	3,04	2,95
$O_{12}$	$= 1200$	20,96	21,50
$Br_4$	$= 1956$	34,13	34,00
		<hr/>	
		5731	100,00 100,00.

Das Atomgewicht der wasserfreien Säure  $= 5506$ . Gefunden wurde 5504. Am Ende der Analyse wurde kein Strom von Sauerstoff hineingeleitet, weil dieser das mit dem Kupfer verbundene Brom austreibt.

#### *Nitrobromodragonesinsäure.*

Diese Säure erhält man, wenn man Brom auf Nitrodragnasinsäure giesst. Die Zersetzung findet sogleich statt. Man bewirkt sie vollends dadurch, dass man das Gemenge ein wenig erwärmt. Der Rückstand wird mit Alkohol gewaschen, nachher in dieser Flüssigkeit durch Wärme aufgelöst. Beim Erkalten setzt sich die Nitrobromodragonesinsäure in Gestalt von kleinen blätterigen Nadeln ab. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Aether.

Sie schmilzt gegen  $175-180^\circ$ , nachher sublimirt sie, wobei sie kleine rhombische oder sechseckige Blättchen giebt.

Bei der Analyse gab sie mir auf 0,280:

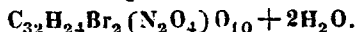
0,456 Kohlensäure,  
0,085 Wasser.

0,200 gaben 6 Cb.C. Stickstoff bei  $15^\circ$  und 0,756 Mm., oder 5 Cb.C. bei  $0^\circ$  und 0,760 Mm.

Aus diesen Zahlen leitet man folgende Formel ab:

		Ber.	Gef.
$C_{32}$	$= 2400$	45,03	44,41
$H_{28}$	$= 175$	3,28	3,37
$O_{16}$	$= 1600$	30,06	—
$N_2$	$= 175$	3,28	3,51
$Br_2$	$= 978$	18,35	—
		<hr/>	
		5328	100,00.

Man kann sie auf folgende Weise darstellen:



Das nitrobromodragonesinsäure Ammoniak bildet mit:

*Chlorbaryum* einen in Zweigen krystallisirten Niederschlag,

*Chlorstrontium* desgl.,

*Chlorcalcium* desgl. in Kugeln,

*Chlormagnesium* nichts,

*Chlormangan* einen geringen Niederschlag in sphärischen Körnern,

*Chlorkobalt* nichts,

*Chlorkupfer* einen bläulich-weissen Niederschlag,

*Quecksilberchlorid* einen weissen Niederschlag,

*salpetersaurem Bleioxyd* desgl.,

*salpetersaurem Silberoxyd* desgl.

#### *Nitrochlorodragonesinsäure.*

Man bereitet sie, indem man einen Strom von Chlor in geschmolzene Nitrodragonasinsäure leitet. Man reinigt das erhaltene Product, indem man es in siedendem Alkohol auflöst und krystallisiren lässt.

Sie ist farblos, unlöslich in Wasser. Sie krystallisirt in Alkohol und Aether in kleinen Nadeln.

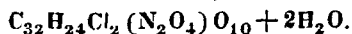
Sie schmilzt gegen  $170^\circ$ , nachher sublimirt sie in kleinen Nadeln, welche schiefe Prismen sind.

0,200 gaben:

0,368 Kohlensäure,  
0,067 Wasser.

Aus diesen Zahlen kann man folgende Formel ableiten:

		Ber.	Gef.
$\text{C}_{32}$	$= 2400$	50,10	50,18
$\text{H}_{28}$	$= 175$	3,64	3,76
$\text{O}_{16}$	$= 1600$	33,40	—
$\text{N}_2$	$= 175$	3,64	—
$\text{Cl}_2$	$= 442$	9,22	—
		<hr/> 4792	100,00.



Das Ammoniaksalz giebt mit:

*Chlorbaryum* } wenn sie ein wenig verdünnt sind, kry-  
*Chlorstrontium* } stallisirte Niederschläge,  
*Chlorcalcium* }

*Chlormagnesium* nichts,  
*Chlormangan* einen weissen Niederschlag,  
*Chlorkobalt* einen blassen rosenrothen Niederschlag,  
*Chlorkupfer* einen bläulich-weissen Niederschlag,  
*salpetersaurem Bleioxyd* einen weissen Niederschlag,  
*salpetersaurem Silberoxyd* desgl.,  
*salpetersaurem Quecksilberoxyd* desgl.

### *Dragonylechlorür.*

Leitet man einen Chlorstrom in Esdragonöl, so entwickeln sich Wärme und saure Dämpfe. Man erhält ein Oel, welches immer dicker wird. Ich untersuchte eins dieser Producte, welches die Consistenz von Terpentin hatte. Es war farblos, sehr löslich in Aether und sehr wenig in Alkohol.

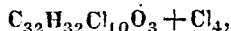
Bei der Destillation entwickelte es Chlorwasserstoffsäure und eine sehr dicke ölige Substanz. Es blieb wenig Kohle in der Retorte. Es gab mir auf 0,378:

0,553 Kohlensäure,  
 0,120 Wasser,

woraus man ableitet:

	Ber.	Gef.
$C_{32} = 2400$	40,00	39,90
$H_{32} = 200$	3,33	3,50
$O_3 = 300$	—	—
$Cl_{14} = 3100$	—	—
<hr/>		
	6000.	

Diese Formel lässt sich darstellen durch:



d. h. durch Esdragonöl, welches 5 Aeq. Wasserstoff gegen 7 Aeq. Chlor ausgetauscht hat.

### *Chlorodragonyl.*

Ich habe gezeigt, dass allemal, wenn eine Verbindung mehr Chlor erhält, als sie Wasserstoff verloren hat, sie an das Kali eine Menge von Chlor oder von Chlor und Wasserstoff abtreten muss, welche gleich ist der Anzahl von Chloratomen, die sie im Ueberschusse enthält.

Indem ich Dragonylechlorür mit Kali und Alkohol kochte, erhielt ich eine neue Verbindung, welche diese Regel auch bestätigt.

Sie ist ein sehr dickes Oel, ähnlich dem, woraus es entstanden ist. Es gab mir auf 0,340:



0,530 Kohlensäure,

0,104 Wasser,

woraus sich ableiten lässt:

	Ber.	Gef.
$C_{32} = 2400$	43,3	42,5
$H_{30} = 188$	3,3	3,4
$O_3 = 300$	—	—
$Cl_{12} = 2652$	—	—
	<hr/> 5540.	

Wir wollen jetzt die verschiedenen Verbindungen dieser Reihe vergleichen. Man bemerkt sogleich, dass alle Säuren, ungeachtet der Verschiedenheit ihrer Zusammensetzung, hinsichtlich ihrer Eigenschaften einander so ähnlich sind, dass es schwierig ist, andere Verbindungen zu einer so natürlichen Gruppe zusammenzureihen.

Alle sind krystallisirt, fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Alle lassen sich sublimiren, ohne sich zu zersetzen. Ihr Siedepunct variirt von  $175-200^\circ$ . Mit den verschiedenen Basen bilden sie alle dieselben löslichen oder unlöslichen Salze. Diese 7 Säuren mit einander zu mengen, nachher sie von einander abscheiden zu wollen, würde, nach meiner Meinung, eine der schwierigsten Operationen sein.

Wir wollen diese Körper hinsichtlich ihrer Zusammensetzung mit einander vergleichen. Wenn wir rohe Formeln annehmen, so ist es unmöglich zu begreifen, warum die Säuren ähnliche Eigenschaften besitzen, warum die Dragonsäure mehr der Nitrochlorodragonesinsäure als dem Esdragonöle gleicht.

Nimmt man dagegen, wie ich vorgeschlagen habe, an, dass, wenn ein Körper dem Wasserstoffe substituirt wird, er wirklich seine Stelle einnimmt und seine Rolle spielt, dass ferner in verschiedenen Verbindungen ein Radical existiren kann, das in Bezug auf die Anzahl der Atome constant, aber hinsichtlich ihrer Natur veränderlich sein kann, so begreift man leicht, warum einige von diesen Körpern einander ähnlich, während andere verschieden sind.

Wenn man  $N_2O_4$  durch X darstellt, so hat man folgende Reihe, in der die ähnlichen Körper eine und dieselbe Zusammensetzung haben.

Esdragonöl	$C_{32}H_{42}O_3 = 4 \text{ Vol.}$
Chlorodragonyl	$C_{32}H_{30}Cl_{12}, O_3$
Dragonylechlorür	$C_{32}H_{32}Cl_{10}, O_3 + Cl_4$
Dragonsäure	$C_{32}H_{28}O_7, O_3 + 2H_2O$
Nitrodragonasinsäure	$C_{32}H_{26}XO_7, O_3 + 2H_2O$
Nitrodragonesinsäure	$C_{32}H_{24}X_2O_7, O_3 + 2H_2O$
Chlorodragonesinsäure	$C_{32}H_{24}Cl_4O_7, O_3 + 2H_2O$
Bromodragonesinsäure	$C_{32}H_{24}Br_4O_7, O_3 + 2H_2O$
Nitrochlorodragonesinsäure	$C_{32}H_{24}Cl_2XO_7, O_3 + 2H_2O$
Nitrobromodragonesinsäure	$C_{32}H_{24}Br_2XO_7, O_3 + H_2O.$

Ich habe in einer Abhandlung über die Krystallform der Verbindungen der Phenylreihe gezeigt, dass die von einander regelmässig abgeleiteten Körper im Allgemeinen isomorph sind. Ich suchte diese Regel durch die vorhergehenden Verbindungen zu bestätigen. Die von mir angeführten Thatsachen sind, ich gestehe es, nicht sehr schlagend, ich kann aber nicht annehmen, dass die folgenden Zahlen sich blos durch Zufall so ergeben haben.

Die Winkel der Dragonsäure betragen  $114^\circ$  und  $66^\circ$ . Die Winkel der sublimirten Nitrodragonesinsäure betragen ungefähr  $114^\circ$  und  $66^\circ$ . Die Winkel derselben, aber in Salpetersäure krystallisirten Säure sind ungefähr  $102^\circ$ . Die Winkel der sublimirten Nitrodragonasinsäure sind ungefähr  $100^\circ$  und  $102^\circ$ , und die der sublimirten Chlordragonesinsäure  $132^\circ$  und  $48^\circ$ .

Bei der ersten verhalten sich die Axen folgendermaassen zu einander:

$$a : b = 1,00 : 1,54 \quad 1,54.$$

Bei der zweiten:

$$a : b = 1,00 : 1,54 \quad 1,54$$

und  $a : \frac{1}{2}b = 1,00 : 0,80 \times 2 = 1,60.$

Bei der dritten:

$$a : \frac{1}{2}b = 1,00 : 0,80 \times 2 = 1,60.$$

Bei der vierten:

$$a : \frac{1}{4}b = 1,00 : 0,38 \times 4 = 1,52.$$

Ich habe gezeigt, dass die Phtalinsäure und die Nitrophtalinsäure dieselbe Constitution und dieselbe Krystallform haben. Ich habe daraus geschlossen, dass, wenn die erstere eine einbasische Säure  $C_8H_4O_3 + H_2O$  wäre, die zweite, ungeachtet der

## 250 Ueb. die Entstehung der Baldriansäure aus Indigo.

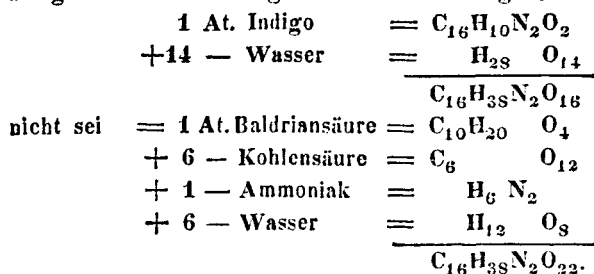
halben Aequivalente, die sie enthält, gleichfalls als eine einbasische Säure  $C_8H_3X\frac{1}{2}O_2 + H_2O$  betrachtet werden müsste, und umgekehrt. Ich sage dasselbe von der Dragonsäure. Nichts berechtigt, die Dragonsäure, Nitrodragonesinsäure und Chloro-dragonesinsäure als zweibasische Säuren zu betrachten. Sind sie einbasische, so müssen alle anderen Säuren es gleichfalls sein, ungeachtet der halben Aequivalente Chlor, Brom und salpetriger Salpetersäure, die sie enthalten. Ich neige mich zu dieser letztern Meinung, die ich in einer künftigen Abhandlung durch überzeugende Beweise begründen will.

### XXXVII.

#### *Ueber die Entstehung der Baldriansäure aus Indigo.*

Winckler hat die aus *Valeriana off.* und aus *Athamanta Oreoselin.* erhaltene Baldriansäure mit den aus Indigo und *Lycopodium* durch Kalihydrat erzeugten flüchtigen Säuren verglichen.

Der Verf. einer Notiz über diesen Gegenstand in *Buchner's Repert. XXVIII. 1* findet, dass Gerhardt's stöchiometrische Entwicklung der Bildung von Baldriansäure aus dem Indigo unter Einwirkung des Kali's unrichtig sein müsse, weil



„Es kommt hier,“ heisst es am angeführten Orte, „ein Ueberschuss von 6 At. Sauerstoff heraus, was entweder von einem Druckfehler im *Journ. f. prakt. Chem.* oder davon herrührt, dass statt obiger 14 At. Wasser 20 At. in Rechnung gebracht werden müssen, weil bei dem Zersetzungsprocesse zugleich Wasserstoff entweichen soll, oder es wird ausser den genannten Producten noch ein anderes erzeugt, oder die erzeugte flüchtige Säure ist keine Baldriansäure.“