

carbonat ergibt sich, dass überschüssiges Calciumcarbonat nur dann das Freiwerden der salpetrigen Säure durch Kohlendioxyd zu verhindern vermag, wenn es in Lösung vorhanden ist. Wie auf Calciumnitrit, so wird Kohlendioxyd auch auf die Nitrite aller der Metalle einwirken, die im Verhalten ihrer kohlen-sauren Verbindungen zum Wasser mit dem Calciumcarbonat übereinstimmen. Hieraus erklärt es sich, warum weder das Calciumcarbonat noch der Erdboden in den Fäulnisversuchen IV. und III. eine Entbindung von Stickstoff zu verhindern vermochten, und vollkommen im Einklang steht hiermit ein Versuchsergebnis, das J. König in seinem Kreislauf des Stickstoffs S. 15 anführt. Derselbe brachte Knochenmehl und Boden einmal sehr feucht mit 600 ccm Wasser, dann mehr trocken mit 300 ccm Wasser zusammen; der Versuch wies in der That im letzteren Falle einen Verlust an Stickstoff auf, im ersteren dagegen nicht.

In Gegenwart von Calciumcarbonatlösung kann weder eine Ammoniumnitritbildung stattfinden, noch vermögen freie, Nitrite zersetzende Fettsäuren aufzutreten.

Zur Vermeidung des beträchtlichen Stickstoffverlustes bei der Fäulnis dürfte es sich daher empfehlen, organische, stickstoffhaltige Düngemittel, wie getrocknetes Blut, Knochenmehl, Fischguano u. dergl. vor ihrer Verwendung in den Behältern, in welchen die flüssigen Exkremente der Haustiere aufgesammelt werden, unter Zusatz einer gehörigen Menge von Kalk bis zum Verschwinden der salpetrigen Säure faulen zu lassen.

---

**107. G. Damm und L. Schreiner: Ueber Resorcinfarbstoffe.**  
(Eingegangen am 25. Februar; verlesen in der Sitzung am 28. Februar von  
Hrn. A. Pinner.)

Die grossen Aehnlichkeiten im Verhalten der Bernsteinsäure und Phtalsäure veranlassten uns auf den Vorschlag des Herrn Prof. v. Marse das Verhalten der Bernsteinsäure resp. ihres Anhydrites gegen die Phenole bei Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln zu studiren.

Trotz vielfach abgeänderter Versuche konnte ein dem Phenol-Phtalein homologer Körper nicht erhalten werden; es entstand stets eine schwarze Masse, aus der sich die Bernsteinsäure leicht wiedergewinnen liess. — Dagegen bildete sich nach mehrstündigem Schmelzen von Bernsteinsäure-Anhydrit mit Resorcin im Luftbad bei 140° ein dem Fluorescein sehr ähnlicher Körper. Weit leichter erhält man denselben, wenn man Schwefelsäure oder Chlorzink zur Schmelze setzt, und kann alsdann

mit dem gleichen Erfolg statt des Anhydrits auch die Bernsteinsäure anwenden. — Während wir noch mit der Untersuchung dieses Körpers beschäftigt waren, fanden wir, dass derselbe bereits unter dem Namen: Malins Substanz von Baeyer<sup>1)</sup> erwähnt wird, jedoch noch nicht näher untersucht zu sein scheint.

Unsere Untersuchung lieferte nicht das gewünschte Resultat. Die Elementaranalyse des vielfach gereinigten und gut getrockneten Körpers ergab nur 64.28, 64.25, 64.20, 64.45 pCt. Kohlenstoff statt der berechneten 67.60 pCt., während der Wasserstoff im Durchschnitt 4.35 pCt. statt 4.23 pCt. lieferte. — Der braune amorphe Farbstoff ist in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich. In concentrirten heissen Salzlösungen besonders Chlorzinklösung löst er sich in geringer Menge und scheidet sich beim Erkalten in blutroth durchscheinenden, metallisch glänzenden Krystallen aus. In Alkalien löst er sich mit einer das Fluorescein an Intensität übertreffenden grünen Fluorescenz. Das neutrale Natriumsalz gibt mit Metallsalzen schön gefärbte Niederschläge, von welchen wir den des Bleies untersucht haben. Die Resultate kommen der Formel  $Pb_2C_{48}H_{38}O_{18}$  sehr nahe, doch glauben wir von näheren Mittheilungen einstweilen Abstand nehmen zu müssen. Mit Brom verbindet sich der Körper sehr leicht zu einem dem Eosin sehr ähnlichen Körper, dessen Natriumsalz Wolle und Seide fast ebenso wie Eosin, nur mit einem Strich in's Blaue färbt.

Die Vereinigung von Pyrogallol und Bernsteinsäure geht ebenfalls bei Gegenwart wasserentziehender Mittel sehr regelmässig vor sich und es resultirt eine braunschwarze, ebenfalls krystallisirbare Verbindung, die sich in Ammoniak mit violetter, in Natronlauge mit blauer Farbe löst, also dem Gallein ähnliche Eigenschaften besitzt.

Auch Weinsäure bildet leicht, mit Resorcin und Chlorzink geschmolzen, einen in alkalischer Lösung fluorescirenden Farbstoff, und ebenso geben Citronensäure, Glycerin, Oxamid, ja sogar Dextrin, Traubenzucker und Rohrzucker braunrothe Körper, die sich in Alkalien mit grüner bis blauer Fluorescenz lösen. Endlich fanden wir, dass völlig reines Resorcin, mit Chlorzink im Luftbade längere Zeit auf 140° erhalten, sich wie es scheint quantitativ in einen in Alkalien mit intensiver grüner Fluorescenz und orangerother Farbe lösenden Körper verwandelt.

Es liegt nun die Vermuthung sehr nahe, dass alle genannten Reaktionen auf dieser letzteren basiren, und dass allen jenen Farbstoffen dieser beigemischt ist, ja dass einige derselben vielleicht nur aus diesem bestehen. Wir haben uns daher die Aufgabe gestellt, das Produkt des Resorcins beim Erhitzen mit Chlorzink einer Untersuchung

<sup>1)</sup> Diese Berichte IV, 664.

zu unterwerfen und sind einstweilen noch mit der Reindarstellung desselben beschäftigt, indess sehen wir uns durch die Mittheilung des Herrn H. Brunner (Heft II, 174), welcher aus Nitrobenzol und Resorcin bei Gegenwart von Schwefelsäure und Chlorzink eine unseren Farbstoffen vollkommen ähnliche Verbindung erhielt, zu dieser einstweiligen Veröffentlichung veranlasst. —

Stuttgart, den 23. Februar 1882.

Chem. technol. Laboratorium des Polytechnikums.

### 108. W. La Coste: Zur Kenntniss der Halogenderivate des Chinolins.

(Mittheilung aus dem organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Aachen.)

(Eingegangen am 5. Merz; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Da die direkte Darstellung des Mono- und Dibromchinolins durch Bromiren von salzsaurem Chinolin sehr umständlich und zeitraubend ist, und überdies wegen der gleichzeitig, selbst bei Anwendung eines Ueberschusses an Chinolinsalz in grosser Menge entstehenden, höher bromirten Produkte nur eine schlechte Ausbeute liefert, so war ich schon seit einiger Zeit damit beschäftigt, eine vortheilhaftere Methode zur Gewinnung der beiden Bromchinoline und entsprechender Chlorverbindungen ausfindig zu machen und habe dieselbe auch in einer geeigneten Abänderung des von Skraup zur Darstellung des Chinolins angegebenen Verfahrens gefunden.

Die Untersuchung der auf diese Weise erhaltenen Verbindungen ist noch nicht abgeschlossen, eine in Heft 3 dieser Berichte erschienene Abhandlung von Friedländer und Ostermaier: Ueber Carbostyryl und ein aus diesem dargestelltes Monochlorchinolin veranlasst mich jedoch, schon jetzt meine in dieser Richtung angestellten Versuche mitzutheilen.

Wird *p*-Bromanilin, wie man es durch Bromiren einer kalten, verdünnten wässrigen Lösung von Acetanilid erhält, mit *p*-Bromnitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure am aufwärts gerichteten Kühler erhitzt, so tritt zwar nach einiger Zeit eine lebhaftere Reaktion ein, in dem erhaltenen Einwirkungsprodukt findet sich jedoch nur eine sehr geringe Menge Bromchinolin. Da das Bromnitrobenzol im Verlauf der Reaktion zum grössten Theil in den Hals des Kolbens und in den Kühler sublimirt, und dadurch der Zersetzung entgeht, so suchte ich dem durch Anwendung von Nitrobenzol an Stelle von Bromnitrobenzol vorzubeugen, obwohl auf diese Weise ein chinolinhaltiges Produkt zu