den syrupösen Mutterlaugen, die Hauptmenge der Oxydationsproducte ausmachen.

Laboratorium der Versuchsstation Poppelsdorf bei Bonn, d. 28. Juni 1872.

Ueber Chlorkohlenstoffe;

von

K. Hoch.

Bei der Darstellung von einfach Chlorkohlenstoff, durch Dechlorisirung von Kohlenstoffsuperechlorür, erhält man ein Nebenproduct, das zwar Gegenstand wiederholter Versuche war, niemals aber wesentliche Resultate lieferte. Es scheint dies jener einfache Chlorkohlenstoff zu sein, wo an Stelle eines Chloratoms, Wasserstoff getreten ist. Behandelt man diesen hydrogenirten Chlorkohlenstoff mit rother rauchender Salpetersäure, so bildet sich ein Körper, der durch seinen höchst unangenehmen Geruch sich bemerkbar macht.

Ausgehend von dieser Wahrnehmung, glaubte ich zu demselben Resultate zu gelangen, bei Einwirkung von reinem, rectificirtem einfach Chlorkohlenstoff auf Nitrirungsmittel.

In einem Kolben befand sich ein Gemenge von concentrirter Schwefelsäure und rother rauchender Salpetersäure. Um eine Erwärmung abzuhalten, befand sich derselbe in einer Kältemischung. Tropfenweise lässt man den über Chlorcalcium getrockneten Chlorkohlenstoff zufließen. Mischt man nach einiger Zeit, die zwei gebildeten Schichten, so tritt eine Entwicklung von Untersalpetersäurechlorid ein.

Der auf diese Weise erhaltene nitrirte Chlorkohlenstoff besitzt einen äusserst heftigen unangenehmen Geruch, der Kopfschmerz und Thränen verursacht; er ist

ein gelb gefärbtes Liquidum, welches sich auf Zusatz von Wasser zersetzt. Mit Kalilauge in Berührung gebracht, findet eine succesive Umsetzung statt. Bei einer Temperatur von -25° scheiden sich feine Nadeln aus. Jenes nitirte Product von den Beimengungen durch fraktionierte Destillation zu trennen, gelang nicht. In Aether ist es leicht löslich; lässt man jene ätherische Lösung freiwillig verdampfen, so bleibt jener Nitrochlorkohlenstoff als farblose Flüssigkeit zurück, die sogleich auf Zusatz von Alkalien sich zersetzt, analog den chlorpikrinhaltigen Körpern.

Erhitzt man jenen Nitrochlorkohlenstoff mit Brom in hermetisch verschlossenen Röhren einige Stunden lang bei einer Temperatur von $140-145^{\circ}$, so zeigt sich die Röhre nach dem Erkalten mit einer Krystallmasse erfüllt, die nach dem Abpressen und wiederholten Umkrystallisiren einen Körper gab, dessen Analyse der Formel entsprach: $C_2Cl_3NO_2Br_2$.

Derselbe krystallisirt ähnlich wie der feste Chlorkohlenstoff, löst sich leicht in Aether, schwieriger in Alkohol. Erwärmen befördert die Lösung. Der Geruch greift die Schleimhäute an und reizt zu Thränen. Bei ohngefähr 120° zerlegt er sich unter Abscheidung von Brom. Mit Kalilauge behandelt zersetzt er sich unregelmässig.

Analog der Bromaddition versuchte ich auch die Unsersalpetersäure zu binden.

In einer zugeschmolzenen Röhre wurde jener oben erwähnte nitirte Chlorkohlenstoff mit einem Molekül Unsersalpetersäure in Gegenwirkung gebracht bei einer Temperatur von 115° . Die Temperatur höher zu steigern, ist nicht rathsam, da ein Explodiren der Röhre erfolgt.

Nach dem Verdunsten des Röhreninhalts bleibt ein Krystallbrei zurück, dessen Geruch Schwindel erzeugt. So viel bis jetzt die Analyse zeigte, dürfte der Körper der Formel entsprechen: $C_2Cl_3(NO_2)_3$ d. i. Trichlortrinitroäthan. Die Verbindung krystallisirt in federförmigen

Pfankuch: Ueber neue organische Verbindungen etc. 97

Krystallen, ist leicht löslich in Aether, ebenso in heissem Alkohol und Chloroform. Beim Erhitzen explodirt dieselbe nicht, scheidet aber bedeutende Mengen von Untersalpetersäure ab.

Ich hoffe über diese drei interessanten Körper, die dermalen Gegenstand eines genauen Studiums sind, in Kürze Weiteres zu berichten.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium März 1872.

Ueber neue organische Verbindungen und neue Wege zur Darstellung derselben;

von

Dr. Friedrich Pfankuch.

I. Cyanoform und Methintricarbonsäure.

Das Anfangslied in der Reihe der dreibasischen Carbonsäuren, nach dessen Kenntniss man um so lebhafteres Verlangen tragen musste, als Theilkuhl uns schon vor etlichen Jahren die ihm entsprechende Sulfonsäure beschreiben konnte, war bislang nicht dargestellt worden. Den dahin zielenden Wünschen stand die Schwierigkeit entgegen, mit welcher die Brücke, welche vermuthlich zu der Säure führte, zu schlagen, das Cyanoform zu fassen war. Nach Fairley's Angaben¹⁾ konnte freilich nichts leichter scheinen als dieses. Wenn man indessen wie er Chloroform und Cyankalium mit etwas Alkohol erhitzt, so bilden sich vorzugsweise braune schmierige Substanzen, aus welchen man nur mit grosser Mühe und dann oft kaum Spuren von einem Körper löst, welcher die Zusammensetzung des gesuchten besitzt, welcher wirklich Cyanoform

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl. 3, 373.

Journ. f. prakt. Chemie [2] Bd. 6.