

**349. Jakob Dodonow und Ekaterina Soschestwenskaja:  
Über das Vorkommen von Thiophen und Benzol, sowie von ihren  
nächsten Homologen im Teeröl aus russischen bituminösen Schiefeln.**

(Eingegangen am 21. Juli 1926.)

H. Scheibler<sup>1)</sup> ist wohl der erste gewesen, der gezeigt hat, daß gewisse Schiefer-Teeröle, die zur Herstellung von „Ichthyol“ und „Ichthyol“-ähnlichen Produkten geeignet sind, hauptsächlich aus Thiophen-Körpern bestehen: In Ichthyol-Ölen verschiedener Herkunft hat er *n*-Propyl-3-thiophen, *i*-Propyl-2-thiophen und *n*-Butyl-2-thiophen nachgewiesen und „das Vorkommen eines Äthyl- bzw. Dimethyl-thiophens wahrscheinlich gemacht“.

Seit 1923 ist das Teeröl aus russischen bituminösen Schiefeln Gegenstand unserer Untersuchungen. Das Öl wurde durch trockne Destillation in einer Versuchsanlage der Chemischen Fabrik zu Saratow gewonnen und uns von dem früheren Direktor derselben, Hrn. Ing. A. J. Oskin, in dankenswerter Weise zwecks Untersuchung in großen Mengen zur Verfügung gestellt.

Die angewandten Schiefer stammten aus den Kaschpirsky-Gruben (in der Nähe von Syzran an der Wolga) und stellten brüchige, graue Massen dar, die ziemlich reich an Versteinerungen waren. Das aus diesen Schiefeln hergestellte Teeröl war von dunkelbrauner Farbe, enthielt gelösten Schwefelwasserstoff, besaß einen spezifischen, unangenehmen Geruch und zeigte, nach noch nicht veröffentlichten, aber uns freundlichst mitgeteilten Angaben von Prof. W. N. Poletajew, den hohen Schwefel-Gehalt von 4.47–7.75%. Die frisch destillierten Fraktionen des Öls sind meistens farblos, doch färben sich einige beim Stehen gelb bis dunkelbraun, verharzen ganz oder teilweise, entfärben alkalische Permanganat-Lösung momentan und addieren leicht Brom, was auf das Vorhandensein von ungesättigten Kohlenwasserstoffen hindeutet. Das Öl enthält auch beträchtliche Mengen von Phenolen und Basen, die sich durch Behandeln mit Säuren und Natronlauge entfernen lassen.

Das Teeröl erwies sich als geeignet zur Herstellung von „Ichthyol“-ähnlichen Produkten<sup>2)</sup>. Zur Untersuchung haben wir den bis 170 bzw. 180° übergehenden Anteil des Öls, welcher der niedrigsiedenden Fraktion des Steinkohlen-Teers entspricht, ausgewählt. Es wurden daraus in sehr beträchtlichen Mengen sowohl Thiophen als auch 2-Thiolen und mit Sicherheit vorläufig auch 2.3-Thioxen isoliert und in Form von verschiedenen Verbindungen identifiziert. Außerdem haben wir — jedoch in sehr kleiner, nur mit Hilfe der Anilin-Reaktion nachweisbarer Menge — Benzol und Toluol festgestellt. Das Thiophen ließ sich in Form von Tetrabrom-thiophen<sup>3)</sup> und als Quecksilberacetat-Verbindung<sup>4)</sup> in reichlicher Ausbeute gewinnen. Zur Isolierung des 2-Thiols und des 2.3-Thioxens wurden mit Erfolg die Methoden angewandt, welche Volhard bzw.

<sup>1)</sup> B. 59, 1198 [1926], 48, 1815 [1915], 49, 2595 [1916], 52, 1913 [1919]; Ar. 258, 70 [1920]; F. Ullmann, Enzyklop. d. techn. Chemie, X, 78 [1922].

<sup>2)</sup> Nach den Versuchen, die von E. W. Zmaczyński und von uns gemeinsam mit H. Medox ausgeführt worden sind.

<sup>3)</sup> B. 16, 1465, 2172 [1883].      <sup>4)</sup> B. 32, 759 [1899].

W. Steinkopf und Mitarbeiter vorgeschlagen haben, und zwar sind 2-Thiotolen und 2.3-Thioxen als Quecksilberchlorid-Derivate, 2-Thiotolen auch als 5-Methyl-2-acetothienon und dessen Semicarbazon erhalten worden<sup>5)</sup>.

Es sei hier besonders hervorgehoben, daß, wie zahlreiche Vorversuche gezeigt hatten, die Isolierung von Thiophen-Körpern nur dann erfolgreich ausgeführt werden konnte, wenn dieser eine äußerst sorgfältige und dementsprechend mühsame Fraktionierung der nötigen Ölteile vorhergegangen war. Und wenn es bisher, trotz zahlreicher Bemühungen, nur gelungen ist, von den vier möglichen Thioxenen und dem Äthyl-thiophen, die von 132–146° sieden und von denen mehrere sehr wahrscheinlich in dem Teeröl vorhanden sind, nur das 2.3-Thioxen zu isolieren, so ist die Ursache in Nicht-Erfüllung obiger Bedingung zu suchen, weil die Quecksilberchlorid-Derivate der Thioxene Gemische bilden, die sich nur schwer durch fraktionierte Krystallisation trennen lassen. Wir haben nunmehr die Aufgabe in Angriff genommen, die einzelnen, innerhalb der Grenze von 2° siedenden Fraktionen des Öls vom Sdp. 130–150° mit Sublimat-Lösung, wie üblich, zu behandeln, um die Verbindungen der verschiedenen Thioxene möglichst jede für sich abscheiden zu können.

Wie aus dem experimentellen Teil zu ersehen ist, ging der Isolierung des Thiophens — abgesehen vom Trocknen mit Chlorcalcium — keine chemische Reinigung des Öls vorher; dagegen haben wir die Fraktionen, welche zur Gewinnung von Thiotolen und Thioxen dienten, nachdem das Öl mit verd. Schwefelsäure und Natronlauge (bzw. mit Natronkalk) von Basen und Phenolen gereinigt worden war, nach H. Scheibler<sup>1)</sup> mit metallischem Natrium und Ammoniak behandelt, um sie von einigen ungesättigten Verbindungen zu befreien. Die auf diese Weise vorgereinigten Ölteile besaßen keinen unangenehmen Geruch mehr und schieden beim Stehen auch kein Harz ab.

### Beschreibung der Versuche.

Nachweis von Benzol, Isolierung von Thiophen und Toluol.

437 g des etwas bräunlich gefärbten Öls vom Sdp. 60–130° (aus 16 kg Rohöl vom spez. Gew. 0.985 bei 20° durch Abdestillieren gewonnen) wurden nach dem Trocknen mit Chlorcalcium aus einem Würtzchen Kolben destilliert, wobei 252 g unter 115° übergingen. Diese Fraktion wurde dann, zwecks Isolierung des Benzols, einer fraktionierten Destillation unterworfen. Die Operation wurde mit einem Dephlegmator ausgeführt; als solcher diente ein in den einen Hals des zweihalsigen Claisenschen Kolbens eingestelltes Reagenrohr (in den anderen Hals wurde ein Thermometer eingesteckt), welches zu  $\frac{2}{3}$  mit einer Flüssigkeit, die etwas niedriger als Benzol siedete, gefüllt wurde und mit einem Rückflußkühler versehen war. Die Dämpfe der zu destillierenden Flüssigkeit passierten den engen — etwa 2 mm breiten — Raum zwischen den Wänden des Kolbenhalses und des Reagenrohres, welches wie ein Dephlegmator wirkte, indem es nur Bestandteile des Öls von der Siede-Temperatur des Benzols überdestillieren ließ.

Es wurden auf diese Weise etwa 6.3 g einer Flüssigkeit vom Sdp. 78–81° gewonnen, welche in einer Kälte-Mischung (Eis und Kochsalz) nicht zum

<sup>5)</sup> A. 267, 172 [1892], 403, 50 [1914], 424, 1 [1921].

Gefrieren gebracht werden konnte. Diese Fraktion wurde mit Salpeter-Schwefelsäure behandelt. Die Nitrierung verlief sehr heftig, so daß es nötig war, das Reaktions-Gemisch ziemlich stark abzukühlen. Die beim Verdünnen mit Wasser abgeschiedene, sehr kleine Menge von Nitro-benzol wurde mit Äther aufgenommen und, wie üblich, auf Anilin verarbeitet. Das mit Wasserdampf übertriebene Anilin ließ sich im Destillat nur qualitativ mit Hilfe seiner bekannten Reaktionen nachweisen.

Das nach Absonderung der Benzol-Fraktion zurückgebliebene Öl vom Siedepunkt bis  $115^{\circ}$  (etwa 240 g) wurde von neuem einer fraktionierten Destillation unterworfen:

1. Fraktion, Sdp. $60-70^{\circ}$ , 32.5 g,	6. Fraktion, Sdp. $88-100^{\circ}$ , 48.6 g,
2. „ „ „ $70-75^{\circ}$ , 15.8 g,	7. „ „ „ $100-110^{\circ}$ , 47.5 g,
3. „ „ „ $75-78^{\circ}$ , 2.6 g,	8. „ „ „ $110-115^{\circ}$ , 22.4 g,
4. „ „ „ $78-82^{\circ}$ , 5.4 g,	9. „ „ „ über $115^{\circ}$ , 39.3 g,
5. „ „ „ $82-88^{\circ}$ , 17.4 g,	10. Verluste ..... 8.5 g.

Um möglichst vollständig das Thiophen und vorläufig auch das Toluol abtrennen zu können, wurden die einzelnen Fraktionen von neuem, darunter einige in der oben beschriebenen Weise mehrmals überdestilliert; zur Füllung des Dephlegmators dienten hierbei Flüssigkeiten, die etwas niedriger als Thiophen bzw. Toluol siedeten.

Es wurden erhalten:

1. Fraktion, Sdp. $82-84^{\circ}$ , 9.8 g, spez. Gew. 0.8372,
2. „ „ „ $90-92^{\circ}$ , 10.2 g, „ 0.7710,
3. „ „ „ $109-111^{\circ}$ , 11.5 g, „ 0.8646.

Das hohe spez. Gewicht der Fraktionen 1 und 3 entspricht durchaus dem hohen Schwefel-Gehalt, der durch die qualitative Prüfung erkannt wurde. Es gaben nämlich schon wenige Tropfen dieser Fraktionen (nach Zerstörung der organischen Verbindungen mit rauchender Salpetersäure) mit Chlorbarium-Lösung eine reichliche Fällung, während ebensoviele Tropfen von Fraktion 2 nur eine kaum merkliche Trübung lieferten. Spuren der Flüssigkeit vom Sdp.  $82-84^{\circ}$ , in thiophen-freiem Benzol gelöst, zeigten mit Isatin und Schwefelsäure eine charakteristische „Indophenin-Reaktion“. Zur Isolierung des Thiophens wurde diese Fraktion auf Tetrabromthiophen und Thiophen-Quecksilberacetat verarbeitet.

In 6 g von obiger Fraktion 1 wurden in einem mit Rückflußkühler versehenem Kolben aus einem Tropftrichter langsam 24 g Brom eingetropft. Die Reaktion verlief sehr heftig unter Selbsterwärmung und lebhafter Bromwasserstoff-Entwicklung. Nach etwa 2 Tagen hatten sich am Boden des Kolbens Krystalle in Form von bräunlich gefärbten, langen Nadeln abgeschieden. Ausbeute 10.6 g. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolzen die so erhaltenen, fast farblosen, langen Nadeln bei  $113-114^{\circ}$ . Aussehen und Schmelzpunkt entsprachen dem Tetrabrom-thiophen.

0.6288 g Sbst.: 0.3645 g  $\text{BaSO}_4$ . —  $\text{C}_4\text{Br}_4\text{S}$ . Ber. S 7.99. Gef. S 7.96.

Die übriggebliebenen 3 g vom Sdp.  $82-84^{\circ}$  wurden in einem Kolben am Rückflußkühler unter Schütteln mit einer Lösung von 12 g frisch gefälltem Quecksilberoxyd in 15.6 g 80-proz. Essigsäure und 90 ccm Wasser erwärmt. Hierbei trat eine reichliche Fällung der Thiophen-Quecksilberacetat-Ver-

bindung ein. Die Ausbeute von 15.7 g entspricht 2.36 g Thiophen. Bereits außerordentlich kleine Mengen dieses Produktes gaben mit wenig thiophenfreiem Benzol, Isatin und Schwefelsäure eine intensiv blaue Färbung.

5.7 g Öl vom Sdp. 109—111° wurden zum Nitrieren in einen Überschuß von Salpeter-Schwefelsäure eingetropt. Die Flüssigkeit verharzte dabei teilweise. Das Reaktionsprodukt wurde in Eiswasser gegossen und das ausgeschiedene schwere Öl nach dem Abgießen des Säure-Gemisches mit Soda-Lösung gewaschen, in Äther aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Abdestillieren des Äthers im Vakuum fraktioniert:

1. Fraktion, Sdp. (8—10 mm) 92—102°, 1.1 g.
2. „ „ „ (8—10 mm) 102—110°, 0.9 g.

Die 2. Fraktion krystallisierte beim Impfen mit *p*-Nitro-toluol. Die aus Alkohol umkrystallisierten, farblosen Krystalle schmolzen bei 51—52°. Die Mischprobe mit *p*-Nitro-toluol schmolz bei derselben Temperatur.

#### Isolierung von 2-Thiotolen.

1865 g Öl vom Sdp. 60—160° (aus 21 kg Rohöl vom spez. Gew. 0.990 bei 19° gewonnen) gaben bei der mehrmaligen fraktionierten Destillation 260 g einer Flüssigkeit vom Sdp. 100—120°.

1. 0.3255 g Sbst.: 0.2517 g BaSO<sub>4</sub>, S 10.62. — 2. 0.2613 g Sbst.: 0.2065 g BaSO<sub>4</sub>, S 10.85.

Das Öl besaß einen anhaftenden, unangenehmen Geruch und verharzte teilweise beim Stehen.

100 g dieses Öls wurden zuerst mit verd. Schwefelsäure und dann, nach H. Scheibler, mit Natronkalk, metallischem Natrium und Ammoniak behandelt. Auf diesem Wege wurden 67 g einer farblosen, öligen Flüssigkeit erhalten, die keinen unangenehmen Geruch mehr besaß. Das Öl wurde dann noch mehrmals in der beim Thiophen beschriebenen Weise einer fraktionierten Destillation unterworfen:

1. Fraktion, Sdp. 109—110°, 3.2 g.
2. „ „ „ 110—113°, 10.8 g.
3. „ „ „ 113—115°, 1.7 g.

(Der größte Teil dieser Fraktion ist verloren gegangen.)

9.9 g der 2. Fraktion wurden in einem Kolben mit Rückflußkühler unter Ausschluß der Luft-Feuchtigkeit mit 3 g Acetylchlorid und 0.2 g Phosphorperoxyd 9 Stdn. im Sieden erhalten. Es entwich dabei Chlorwasserstoff. Während die Reaktion im Gange war, wurden noch 2-mal je 0.2 g Phosphorperoxyd in das Gemisch eingetragen. Die dunkelgefärbte Flüssigkeit wurde von dem abgeschiedenen Niederschlag sorgfältig abgegossen; sie wog etwa 12 g und wurde fraktioniert:

1. Fraktion, Sdp. 56—105° (760 mm), 1.5 g.
2. „ „ „ 105—115° (760 mm), 5.4 g.
3. „ „ „ 115—125° (760 mm), 2.4 g.
4. „ „ „ 115° (3—4 mm), 0.32 g.
5. „ „ „ 115—118° (3—4 mm), 1.0 g.

Die 5. Fraktion krystallisierte beim Abkühlen mit Schnee sofort. Die Krystalle wurden abgesaugt und mit wenig Alkohol gewaschen. Ausbeute

0.236 g (1), Schmp. 26°. Dieser Schmelzpunkt fällt fast mit dem des 5-Methyl-2-acetothienons (27–28°) zusammen. Als die Mutterlauge und der Wasch-Alkohol im Vakuum eingeengt wurden, schied sich beim Abkühlen eine krystallinische Substanz vom Schmp. 20° aus. Ausbeute 0.522 g (2).

3.2 g der 1. Fraktion (Sdp. 109–110°) wurden nunmehr ebenso mit Acetylchlorid und Phosphorpentoxyd behandelt, wobei 0.1 g (3) einer Substanz gewonnen wurden, die bei 13° schmolz.

Obige 0.236 g (1) wurden in wenig Alkohol gelöst und mit 0.47 g Semicarbazid-Chlorhydrat und einer Lösung von 0.6 g Natriumacetat in 2–3 ccm Wasser zusammengebracht. Die dabei abgeschiedenen, fast farblosen Semicarbazon-Krystalle wurden abgesaugt, mit wenig Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 0.3 g. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol wog die Substanz noch 0.18 g und schmolz bei 225°, also bei der dem Semicarbazon des 5-Methyl-2-acetothienons entsprechenden Temperatur.

0.0806 g Sbst.: 15.5 ccm N (24°, 758 mm). —  $C_8H_{11}ON_3S$ . Ber. N 21.32. Gef. N 21.40.

Die Substanzen 2 und 3 wurden vereinigt und in derselben Weise in das Semicarbazon verwandelt. Ausbeute 1.39 g. Schmp. 224–225° (nach dem Umkrystallisieren).

1.7 g der 3. Fraktion vom Sdp. 113–115° wurden in 30 ccm Alkohol gelöst und mit 30 g einer kaltgesättigten Quecksilberchlorid-Lösung und 8 g einer 33-proz. Natriumacetat-Lösung zusammengebracht. Das Reaktions-Gemisch wurde unter von Zeit zu Zeit wiederholtem Schütteln 6 Tage stehen gelassen. Es schieden sich dabei fast farblose Krystalle ab, welche nach dem Absaugen und Waschen mit wenig Wasser von 150 ccm Alkohol beim Kochen zum Teil gelöst wurden. Nach dem Abfiltrieren der ungelösten Anteile schieden sich beim Erkalten aus der Lösung die farblosen Krystalle der Quecksilberchlorid-Verbindung ab. Ausbeute 0.99 g. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol wurden daraus 0.84 g Substanz vom Schmp. 203–204° gewonnen. Auch diesem Schmelzpunkt nach lag offenbar ein Quecksilberchlorid-Derivat des 2-Thiitolens vor, da die analoge Verbindung des 3-Thiitolens bei 128–129° schmilzt<sup>6)</sup>.

0.1752 g Sbst.: 0.1221 g HgS. —  $C_8H_9SHgCl$ . Ber. Hg 60.22. Gef. Hg 60.10.

#### Isolierung des 2,3-Thioxens.

Zur Gewinnung dieses Dimethyl-thiophens diente das Öl vom Sdp. 110–150°, welches bei der Destillation des Rohöls in der Fabrik besonders aufgefangen worden war. 230 g des Öls wurden in der oben beschriebenen Weise gereinigt und fraktioniert. Es wurden dabei unter anderem erhalten:

- |                             |         |
|-----------------------------|---------|
| 1. Fraktion, Sdp. 130–132°, | 5.2 g,  |
| 2. „ „ „ 132–135°,          | 8.9 g,  |
| 3. „ „ „ 135–138°,          | 23.9 g. |
| 4. „ „ „ 138–140°,          | 6.7 g.  |

<sup>6)</sup> A. 267, 172 [1892].

Mit der 2. Fraktion wurde ein Vorversuch angestellt, das Thioxen in Form seines Dibrom-Derivates zu identifizieren<sup>7)</sup>. Zu 8.9 g dieser Fraktion wurde aus einem Tropftrichter unter Abkühlen mit Wasser und öfterem Umschütteln ebensoviel Brom zugesetzt. Es entwich reichlich Bromwasserstoff. Nach Schluß der Reaktion wurde das Produkt 2-mal mit Wasser gewaschen, einige Stunden mit 5 ccm 10-proz. Kalilauge am Rückflußkühler gekocht und von neuem 2-mal mit Wasser gewaschen. Nach dem Abtrennen des Wassers wurde die erhaltene Bromverbindung einer fraktionierten Wasserdampf-Destillation unterworfen, wobei die im Anfang übergegangenen Anteile gesondert aufgesammelt wurden. Die mittlere Fraktion wurde in Äther aufgenommen; nach dem Abdampfen des letzteren wog sie 3.7 g. Die letzten, am Schluß der Wasserdampf-Destillation übergegangenen Tropfen des öligen Destillats erstarrten in der Kälte-Mischung zu einem Krystallbrei. Bei der Fraktionierung von 3.7 g im Vakuum (4–5 mm) destillierten 0.5 g bei 110–120° über, die in der Vorlage krystallisierten. Die beiden krystallinischen Produkte wurden aus Alkohol so lange umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt sich nicht mehr änderte. So wurde schließlich eine Schmelztemperatur von 46° erreicht, welche derjenigen des Dibrom-thioxens entspricht.

Die Fraktionen 1, 3 und 4 (insgesamt 35 g) wurden in 120 ccm Alkohol gelöst und mit 120 g kaltgesättigter Quecksilberchlorid-Lösung und 32 g 33-proz. Natriumacetat-Lösung zusammengebracht. Das Gemisch blieb 12 Tage unter öfterem Umschütteln bei Zimmer-Temperatur stehen. In dieser Zeit schied sich ein fast farbloser Niederschlag ab, welcher zusammen mit dem in kleiner Menge ausgeschiedenen Öl dicke Klumpen bildete. Die Krystalle wurden durch Zusatz von Äther vom Öl befreit und dann abgesaugt. Ausbeute 4.6 g. Die Substanz wurde mit etwa 350 ccm Alkohol am Rückflußkühler gekocht, wobei ein Teil ungelöst blieb. Nach dem Abfiltrieren vom ungelösten Rückstand (etwa 1 g) schieden sich beim Abkühlen farblose, feinpulvrige Krystalle ab, welche 2.5 g wogen und bei etwa 200° schmolzen. Die Substanz wurde mehrmals mit einigen Kubikzentimetern Alkohol ausgekocht, die alkohol. Auszüge wurden jedesmal, ohne abzufiltrieren, von den Krystallen abgossen. Die ungelöst gebliebenen Krystalle — etwa 2.3 g — wurden dann wieder — zuerst aus Aceton und schließlich aus Alkohol — so lange umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt sich nicht mehr merklich änderte. Ausbeute 0.4 g. Schmp. 210° (nicht scharf).

0.3907 g Sbst.: 0.2638 g HgS. —  $C_6H_7SHgCl$ . Ber. Hg 57.72. Gef. Hg 58.18.

Die Substanz war offenbar die Quecksilberchlorid-Verbindung des 2,3-Thioxens, welche bei 212–213° schmilzt. Der etwas zu hoch gefundene Hg-Gehalt und die etwas zu niedrige, nur sehr allmählich bei wiederholtem Umkrystallisieren steigende Schmelztemperatur sprechen dafür, daß die Substanz noch etwas mit einer quecksilber-reicheren Verbindung verunreinigt war, vielleicht mit einer Verbindung vom Typus des Monoquecksilberchlorid-oxydihydro-2,5-thioxens, das unter den gleichen Bedingungen aus 2,5-Thioxen und Sublimat-Lösung zu gewinnen ist, 62.95% Quecksilber enthält, bei 186–187° schmilzt und in Alkohol ziemlich schwer

<sup>7)</sup> B. 18, 563 [1885].

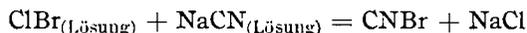
löslich ist<sup>8)</sup>. Aber alle Versuche, eine derartige Verbindung oder auch Quecksilberchlorid-Derivate von den anderen, noch möglichen Thioxenen zu isolieren, sind bisher vergeblich geblieben. Wenn auch beim Einengen der Mutterlauge von den einzelnen Krystall-Fractionen Produkte erhalten wurden, welche verschiedene Krystall-Formen erkennen ließen und von 136—200° schmolzen, so konnten dieselben doch nicht in genügender Ausbeute isoliert und bis zu einer konstanten Schmelztemperatur umkrystallisiert werden.

Saratow, Landwirtschaftl. Institut, 15. Juli 1926.

**350. Jakob Dodonow: Bemerkungen zur Arbeit von E. Zmaczyński:  
»Über ein neues Verfahren zum Bromieren und Jodieren von organischen  
Verbindungen.«**

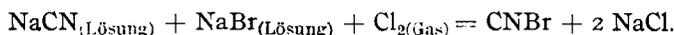
(Eingegangen am 19. Juni 1926.)

In seiner Arbeit<sup>1)</sup> nennt E. Zmaczyński die von ihm beschriebenen Reaktionen ein „bereits 1917 vom Verfasser (d. i. Zmaczyński) aufgefundenes und erprobtes Verfahren“, welches „die Möglichkeit gibt, das gesamte, zu der Reaktion verwendete Halogen auszunützen“. Demgegenüber ist jedoch festzustellen, daß schon vorher (im Jahre 1916) E. R. Mahler (im Laboratorium der Versuchsfabrik des jetzigen Instituts für angewandte Chemie zu Leningrad, in welchem auch E. Zmaczyński und Verfasser dieser Notiz damals tätig waren) ein Verfahren zur Bromcyan-Darstellung nach der Gleichung:



ausgearbeitet hatte.

Die Umständlichkeit des Arbeitens mit Chlorbrom-Lösungen hatte auch schon 1916 E. Zmaczyński Anlaß gegeben, die Reaktion folgendermaßen abzuändern:



Die 1907/8 bekannt gewordene technische Darstellungsmethode des Bromcyans aus Alkalicyanid, Alkalibromid, Alkalibromat und Schwefelsäure<sup>2)</sup> gab dann dem Verfasser, welcher die Nachprüfung des damals neuen Verfahrens der Bromierung von Toluol in Anwesenheit von Kaliumchlorat — zwecks Ausnutzung des gesamten Broms — ausgeführt hatte, die Anregung, dieses Prinzip in der von E. Zmaczyński beschriebenen Form auf die Herstellung von Benzylbromid zu übertragen, was in der Kriegszeit einen praktischen Wert haben konnte, da es damals in Rußland an Kaliumchlorat fehlte. Der erste Versuch wurde am 31. Dezember 1916 vom Verfasser zusammen mit E. Zmaczyński erfolgreich durchgeführt. 2—3 Monate später stellte jedoch der Verfasser bei Versuchen, Bromcyan nach der oben beschriebenen

<sup>8)</sup> A. 403, 50 [1914].

<sup>1)</sup> B. 59, 710 [1926].

<sup>2)</sup> C. 1907, I 591, 1908, I 1807.