

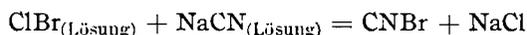
löslich ist<sup>8)</sup>. Aber alle Versuche, eine derartige Verbindung oder auch Quecksilberchlorid-Derivate von den anderen, noch möglichen Thioxenen zu isolieren, sind bisher vergeblich geblieben. Wenn auch beim Einengen der Mutterlauge von den einzelnen Krystall-Fractionen Produkte erhalten wurden, 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.«**

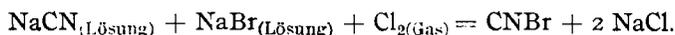
(Eingegangen am 19. Juni 1926.)

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.

Reaktion von E. Zmaczyński in größerem Maßstabe herzustellen, fest, daß bereits ein kaum erhöhtes Tempo beim Chlor-Einleiten zur Verharzung des Reaktions-Gemisches führt. Dies gab dann dem Verfasser Anlaß, die Reaktion im Sinne der am Schluß der Abhandlung von E. Zmaczyński beschriebenen Vorschrift abzuändern.

In Bezug auf die Richtigkeit der hier von mir angegebenen Tatsachen verweise ich auf den Bericht von B. K. Klimoff „Die Versuchsfabrik und ihre Erzeugnisse“ im „Bulletin de l'Institut de chimie appliquée“ 1, 28 (Petrograd, 1922; in russischer Sprache), und ich bestreite dementsprechend Hrn. E. Zmaczyński das Recht, sich „die Beschreibung der speziellen Fälle der Anwendung des Verfahrens“, vorzubehalten, und zwar in Bezug auf die Darstellung des Benzylbromids und des Bromcyans.

Außerdem möchte ich schon jetzt auf Grund eigener Erfahrungen und in der Literatur bereits vorliegender Angaben Folgendes bemerken: 1. Das neue Verfahren des Bromierens von Toluol hat im Sinne der Ausnutzung des gesamten Broms zum mindesten keinen Vorzug gegenüber dem Bromieren in Gegenwart von Kaliumchlorat. 2. Die Behandlung der Blausäure mit Jod ist -- entgegen E. Zmaczyński -- keine Darstellungsmethode von Jodcyan, weil „Jodcyan von Jodwasserstoff in wäßriger Lösung schon in der Kälte quantitativ in Jod und Cyanwasserstoff zerlegt wird“<sup>3)</sup>. 3. Die Anwendung von Jodkalium-Stärke-Papier zur Bestimmung des Endpunktes beim Chlor-Einleiten, wie es E. Zmaczyński vorschlägt, führt nicht zum Ziel, weil sich aus Bromcyan und selbst nur sehr geringen Mengen Halogenwasserstoffsäure immer etwas Halogen bildet, welches aus Jodkalium noch lange vor dem Abschluß der Reaktion Jod frei macht. 4. Das durch Bromieren wäßriger Blausäure-Lösungen dargestellte Bromcyan ist von der beim Destillieren des Produktes mitgerissenen Halogenwasserstoffsäure möglichst vollständig zu befreien (z. B. durch Behandeln der sauren Lösung mit feingepulvertem Calciumcarbonat), weil es sonst beim Aufbewahren sich leicht zu einem in Wasser unlöslichen Pulver -- offenbar Cyanurtribromid -- polymerisiert<sup>4)</sup>.

Saratow, Landwirtschaftl. Institut, 11. Juni 1926.

---

<sup>3)</sup> Beilstein, 4. Aufl., Bd. III, S. 41.

<sup>4)</sup> vergl. B. 18, 3261 [1885].

---