

229. Karl Lederer: Aromatische Telluretin-Verbindungen. II.

(Eingegangen am 10. Mai 1913.)

In meiner ersten Abhandlung über diese Klasse von Verbindungen<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, daß sich die Brom-essigsäure sowie deren Methyl- und Äthylester mit Diphenyl-tellurid vereinigt. Die Reaktion verläuft quantitativ, die neuen Verbindungen wurden in krystallinischer Form erhalten, auch wurden andere gut krystallisierende Salze dargestellt. Bei meinen weiteren Untersuchungen fand ich, daß sich auch der Methyl-, Äthyl- und Propyl-ester der  $\alpha$ -Brom-propionsäure mit Diphenyl-tellurid vereinigen. Bei gewöhnlicher Temperatur tritt kaum eine Reaktion ein, sondern erst beim Erwärmen auf 50°. Die Reaktion verläuft aber durchaus nicht quantitativ. Beim Methyl- und Äthylester beträgt die Ausbeute ungefähr 50% und wird beim Propylester sehr gering. Die neuen Verbindungen stellen amorphe Pulver dar, die nicht in krystalliner Form erhalten werden konnten. Auch der Methylester der  $\alpha$ -Brom-isobuttersäure vereinigt sich mit Diphenyl-tellurid, aber auch hier ist die Ausbeute eine sehr geringe, das erhaltene Produkt ist amorph.

Experimenteller Teil.

Methylester des Diphenyl- $\alpha$ -propionyl-telluretinbromids,  
 $(C_6H_5)_2TeBr.CH(CH_3).COOCH_3$ .

Bei gewöhnlicher Temperatur vereinigt sich der Methylester der  $\alpha$ -Brom-propionsäure nur sehr langsam mit Diphenyl-tellurid, die Ausbeute war so gering, daß der neue Körper nicht isoliert werden konnte. Die neue Substanz wurde folgendermaßen am besten erhalten: 2 g Diphenyl-tellurid werden in 4 g  $\alpha$ -Brom-propionsäure-methylester gelöst und an drei aufeinander folgenden Tagen je 8 Stunden auf 50° erwärmt, höhere Temperaturen ergaben ein unreines Produkt. Die klare Lösung wird nun mit absolutem Äther versetzt, wobei sich das neue Produkt in Form eines käsigen Niederschlages abscheidet, der abgesaugt wird und nochmals 24 Stunden mit absolutem Äther überdeckt stehen gelassen wird. Nach mehrtägigem Trocknen zerfällt dieser in ein feines, lockeres Pulver, das bei 95° sintert, bei 110° hat sich ein dickes Öl gebildet. Die Ausbeute beträgt 1.6 g, die so erhaltene Substanz liefert gute Analysenresultate. In Wasser löst sich die Substanz kaum und scheint durch kochendes Wasser zersetzt

<sup>1)</sup> B. 46, 1358—1362 [1913].

zu werden. In Chloroform löst sich der Methylester bereits in der Kälte, beim Versetzen mit absolutem Äther entsteht eine milchige Trübung, die Substanz scheidet sich sehr langsam in Form eines weißen Niederschlages aus, der abfiltriert (nicht absaugen!) wird, der Äther blieb auch nach tagelangem Stehen milchig. Nach tagelangem Trocknen sintert die gefällte Substanz bei 105°, bei 130° hat sich ein dickes Öl gebildet. Die Zersetzung ist von der Art des Erhitzen abhängig.

0.1422 g Sbst.: 0.2192 g CO<sub>2</sub>, 0.0404 g H<sub>2</sub>O. — 0.1125 g Sbst.: 0.1746 g CO<sub>2</sub>, 0.0317 g H<sub>2</sub>O. — 0.1608 g Sbst.: 0.2497 g CO<sub>2</sub>, 0.0483 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>TeO<sub>2</sub>Br. Ber. C 42.80, H 3.79.

Gef. » 42.04, 42.82, 42.85, » 3.15, 3.03, 3.33.

**Äthylester des Diphenyl- $\alpha$ -propionyl-telluretinbromids,  
(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TeBr.CH(CH<sub>3</sub>).COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.**

2 g Diphenyl-tellurid werden in 4 g  $\alpha$ -Brom-propionsäure-äthylester gelöst und an drei aufeinander folgenden Tagen je 8 Stunden auf 50° erwärmt. Beim Versetzen mit absolutem Äther entsteht ein käsiger Niederschlag, der abgesaugt und 24 Stunden mit absolutem Äther unterschichtet stehen gelassen wird. Nach mehrtägigem Trocknen zerfällt die Substanz in ein weißes, lockeres Pulver, das bei 103° sintert, gegen 125° hat sich ein dickes Öl gebildet. Die Ausbeute beträgt 1.4 g. Die so erhaltene Substanz liefert stets bei der Verbrennung 1% Kohlenstoff zu wenig, auch wurden Substanzen mit niedrigerem Zersetzungspunkt und geringerem Kohlenstoffgehalt erhalten. In Chloroform ist der Äthylester bereits in der Kälte spielend leicht löslich.

0.1440 g Sbst.: 0.2282 g CO<sub>2</sub>, 0.0467 g H<sub>2</sub>O. — 0.1632 g Sbst.: 0.2574 g CO<sub>2</sub>, 0.0514 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>TeO<sub>2</sub>Br. Ber. C 44.10, H 4.10.

Gef. » 43.22, 43.01, » 3.60, 3.49.

**Propylester des Diphenyl- $\alpha$ -propionyl-telluretinbromids,  
(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TeBr.CH(CH<sub>3</sub>).COOC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>.**

Diese Substanz wird genau so wie die beiden vorigen Substanzen erhalten. Aus 2 g Diphenyl-tellurid und 4 g  $\alpha$ -Brom-propionsäure-propylester betrug die Ausbeute 0.3 g. Der neue Propylester stellt ein weißes, amorphes Pulver dar, welches bereits in der Kälte in Chloroform spielend leicht löslich ist. Er sintert bei 81°, bei 99° hat sich ein dickes Öl gebildet.

0.1109 g Sbst.: 0.1820 g CO<sub>2</sub>, 0.0402 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>TeO<sub>2</sub>Br. Ber. C 45.33, H 4.40.

Gef. » 44.75, » 4.02.

**Methylester des Diphenyl- $\alpha$ -isobutyryl-telluretinbromids,  
(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TeBr.C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.COOCH<sub>3</sub>.**

Diese Substanz wurde genau so wie die drei vorigen Substanzen durch Erwärmen beider Komponenten auf 50° erhalten. Die neue

Substanz stellt ein weißes, amorphes Pulver dar, das in Chloroform spielend leicht löslich ist. Aus 2 g Diphenyltellurid und 4 g  $\alpha$ -Bromisobuttersäure-methylester wurden 0.2—0.3 g neue Substanz erhalten. Bei 103° sintert sie, bei 116° hat sich ein dickes Öl gebildet.

0.1360 g Sbst.: 0.2180 g CO<sub>2</sub>, 0.0448 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>TeO<sub>2</sub>Br. Ber. C 44.10, H 4.10.

Gef. » 43.71, • 3.66.

Brüssel, am 9. Mai 1913.

### 230. A. Kronstein: Zur Kenntnis der Polymerisation.

(Eingegangen am 5. Mai 1913.)

Im vorletzten Heft der Berichte S. 1055 haben Liebermann und Kardos eine Arbeit über Polyzimtsäureester veröffentlicht, die in mein Arbeitsgebiet so eingreift, daß ich mich zu den folgenden Erklärungen genötigt sehe. Die früheren Arbeiten Liebermanns über Polyzimtsäureester beschränkten sich auf die Licht-Polymerisation und standen mit der von mir schon Ende der 90er Jahre aufgefundenen Polymerisation durch Hitze, für die die Bildung des Zwischenproduktes charakteristisch ist, in keiner direkten Beziehung.

Zunächst glaube ich, mich dagegen verwahren zu sollen, daß — gewiß gegen den Willen der Verfasser — durch den Wortlaut der Mitteilungen von Liebermann und Kardos die Meinung erweckt wird, als ob ich mich lediglich mit der Bestimmung einiger physikalischer Eigenschaften begnügt hätte, und daß meine Arbeiten sich nur mit denjenigen Seeligmanns deckten. Demgegenüber möchte ich hervorheben: Mitte der 90er Jahre habe ich im Laboratorium von Exz. Engler, auf dessen Anregung ich mich diesem Gebiete zuwandte, das Studium der Polymerisation aufgenommen und zwar von allgemeinen Gesichtspunkten aus und nicht bloß in zufälliger Verbindung mit der einen oder der anderen Substanz.

Und schon 1899 gelangte ich zu der Überzeugung, daß die Vorgänge der Polymerisation sich aus verschiedenen Teilvergängen zusammensetzen, welche nur das Gemeinsame haben, daß das Endprodukt zu dem Ausgangsmaterial in einem polymeren Verhältnis steht. Der ganze Mechanismus der Reaktion mit oder ohne Zwischenprodukte ist aber ein ganz verschiedener und gerade mit dem Studium