

- [37] K. MEYER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **30**, 1508 (1947); vgl. auch J. v. EUW & T. REICHSTEIN, *Helv.* **47**, 711 (1964).
- [38] K. M. WELLMAN & C. DJERASSI, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 60 (1965).
- [39] R. TSCHESCHE, P. WELZEL & H. W. FEHLHABER, *Tetrahedron* **21**, 1797 (1965).
- [40] U. EPPENBERGER, W. VETTER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **49**, 1505 (1966).
- [41] R. TSCHESCHE, W. FREYTAG & G. SNATZKE, *Chem. Ber.* **92**, 3053 (1959).
- [42] M. SCHÜPPACH, Diss. Basel 1965, sowie spätere Publikationen.
- [43] R. CRIEGEE *et al.*, *Liebigs Ann. Chem.* **550**, 99–133 (1942).
- [44] U. WEISS & H. ZIFFER, *J. org. Chemistry* **28**, 1248 (1963).
- [45] F. BURKHARDT *et al.*, in Vorbereitung.
- [46] K. TORI & K. AONO, *Annu. Rep. Shinogi Res. Lab.* **15**, 130 (1965).
- [47] J. A. CIFONELLI & F. SMITH, *Analyt. Chemistry* **26**, 1132 (1954); H. T. GORDON, W. THORNBURG & L. N. WERUM, *ibid.* **28**, 849 (1956); D. F. MOWERY, *ibid.* **29**, 1560 (1957).
- [48] J. G. BUCHANAN, C. A. DEKKER & A. G. LONG, *J. chem. Soc.* **1950**, 3162.
- [49] A. LARDON & T. REICHSTEIN, *Helv.* **45**, 943 (1962).
- [50] K. K. CHEN & F. G. HENDERSON, *Arch. int. Pharmacodyn. Therap.* **140**, 8 (1962), und frühere Lit. daselbst.
- [51] S. IMAI, H. MURASE, M. KATORI, M. OKADA & T. SHIGEI, *Jap. J. Pharmacol.* **15**, 62 (1964).
- [52] K. A. JAEGGI, EK. WEISS & T. REICHSTEIN, *Helv.* **46**, 694 (1963).
- [53] L. SAWLEWICZ, EK. WEISS & T. REICHSTEIN, *Helv.* (in Vorbereitung).
- [54] H. HEGEDÜS, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, *Helv.* **36**, 357 (1953); F. KAISER, *Chem. Ber.* **88**, 556 (1955); B. FECHTIG, J. v. EUW, O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **43**, 1570 (1960).
- [55] R. TSCHESCHE, *J. Chromatogr.* **12**, 342 (1963).
- [56] D. L. KEDDE, Diss. Leiden 1946; *Pharmac. Weekbl.* **82**, 741 (1947).
- [57] R. F. ZÜRCHER, *Helv.* **44**, 1380 (1961).
- [58] J. v. EUW & T. REICHSTEIN, *Helv.* **37**, 883 (1948).

190. Kristallographische Daten für Tris-isopropyliden-cyclopropan

von J. D. Dunitz und A. Mugnoli¹⁾

(18. V. 66)

Wir berichten hier kurz über die Resultate einer orientierenden RÖNTGEN-Analyse von Kristallen des Tris-isopropyliden-cyclopropans [1]. Die Kristalle sind weisse, hexagonale Prismen, die bei Zimmertemperatur leicht sublimieren und sich ausserdem langsam an der Luft zersetzen. Präzessions-Aufnahmen (CuK α -Strahlung) zeigen, dass die Kristalle hexagonal sind, mit $a = 8,12 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c = 21,36 \pm 0,03 \text{ \AA}$, Raumgruppe P6₁ oder P6₅. Die Annahme von 6 Molekeln C₁₂H₁₈ pro Einheitszelle ergibt die vernünftige Dichte $1,32 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Das auffallendste Merkmal der Beugungsbilder ist die sehr starke Intensität der axialen Reflexe 00 l (006, 00,12 beobachtet), was darauf hindeutet, dass die planaren oder fast planaren Molekeln in hexagonalen Schichten angeordnet sind, mit einem Abstand von $c/6 = 3,56 \text{ \AA}$ zwischen den Schichten. Das Vorkommen von diffusen Stäben längs reziproker Gitterlinien parallel c^* zeigt aber, dass eine gewisse Fehlordnung bezüglich der Packung solcher Schichten stattfinden muss.

Wir beabsichtigen nicht, diese Kristalle weiter zu untersuchen.

¹⁾ Jetzige Adresse: Istituto di Chimica Fisica, Università degli Studi, Milano, Italia.

Die Kristalle von Tris-isopropyliden-cyclopropan wurden uns freundlicherweise von Herrn Dozent Dr. G. KÖBRICH (Heidelberg) zur Verfügung gestellt. Einer von uns (A. M.) ist dem italienischen CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE zu Dank verpflichtet für die Gewährung eines NATO-Stipendiums.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

[1] G. KÖBRICH & H. HEINEMANN, *Angew. Chem.* 77, 590 (1965).

191. Umvinylierungen mit Vinyl-phenyl-äther als Vinylierungsmittel

von H. LÜSSI

(5. V. 66)

Für Umvinylierungen (Austausch eines aktiven H gegen die Vinylgruppe einer geeigneten Verbindung) wurden bisher als Vinylierungsmittel nur Vinylacetat und Vinyl-alkyl-äther, vor allem Vinyl-butyl-äther eingesetzt. Zur Katalyse der Reaktionen werden ausschliesslich Quecksilbersalze verwendet, und zwar im allgemeinen Quecksilber(II)-acetat, das manchmal durch Zusatz von Schwefelsäure aktiviert werden muss. In Tabelle 1 sind die beschriebenen Umvinylierungsreaktionen zusammengestellt.

Tabelle 1. Die bekannten Umvinylierungsreaktionen

Vinylierungsmittel	Ausgangsprodukte	Katalysator	Temperatur	Lit.
Vinylacetat	Carbonsäuren	$\text{Hg}(\text{OAc})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$	+ 20–+ 80°	[1]
Vinylacetat	{ Alkohole, Phenole }	$\text{Hg}(\text{OAc})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$	– 20–– 70°	[2]
Vinylacetat	{ Saccharin, Benzotriazol, Benzimidazol }	$\text{Hg}(\text{OAc})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$	+ 20–+ 100°	[3]
Vinylacetat	Diäthylamin	$\text{Hg}(\text{OAc})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$	+ 20–+ 30°	[4]
Vinyl-alkyl-äther	Alkohole	$\text{Hg}(\text{OAc})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$	– 20–– 70°	[5]
Vinyl-alkyl-äther	Alkohole	$\text{Hg}(\text{OAc})_2$	+ 20–+ 100°	[6]
Vinyl-alkyl-äther	Benzimidazol	$\text{Hg}(\text{OAc})_2$	+ 100°	[3]
Vinyl-alkyl-äther	cyclische Amide	$\text{Hg}(\text{OAc})_2$	+ 140–+ 160°	[7]

Die Darstellung von Vinyl-aryl-äthern durch Umvinylierung ist wohl beschrieben worden, eine Verwendung dieser Vinyläther als Vinylierungsmittel ist jedoch nirgends erwähnt. In der vorliegenden Arbeit soll diese Lücke nun geschlossen werden.

Resultate. Phenole, wie β -Naphthol, *p*-Phenylphenol und Hydrochinon, setzen sich mit Vinyl-phenyl-äther in Gegenwart von Quecksilber(II)-acetat mit Ausbeuten von 40–75% zu den entsprechenden Mono- und Di-Vinyläthern um. Die Konstitution der erhaltenen Produkte wurde durch Hydrieren zu den bekannten Äthyläthern und Identifikation der letzteren durch Mischschmelzpunkt bewiesen. Das Vorliegen der Vinylgruppe wurde IR.-spektroskopisch nachgewiesen.