

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  $\beta$ -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.

Die im Fall des  $\beta$ -Naphthols versuchte Umvinylierung mit Vinyl-isobutyl-äther anstelle des Vinyl-phenyl-äthers misslang.

Während beim Umsatz von Äthanol mit Vinyl-phenyl-äther in Gegenwart von Quecksilberacetat Vinyl-äthyl-äther durch laufendes Abdestillieren in 50% Ausbeute erhalten wurde, konnten bei einer analogen Umvinylierung von Cyclohexanol, wo ein laufendes Abdestillieren des gebildeten Vinyläthers nicht möglich ist, nur Spuren von Vinyl-cyclohexyl-äther gas-chromatographisch nachgewiesen werden. Bei der Umvinylierung von Cyclohexanol mit Vinyl-isobutyl-äther nach WATANABE [6] zeigte das Gas-Chromatogramm die Bildung erheblicher Mengen an Vinyl-cyclohexyl-äther an.

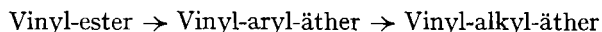
*Diskussion.* Die in Tabelle 2 zusammengestellten Ausbeuten der Umvinylierungen von O-Vinylverbindungen können folgendermassen gedeutet werden: Bei Umsetzungen innerhalb der gleichen Substanzklasse werden die Ausbeuten massgeblich durch die Lage des Gleichgewichts bestimmt.

Tabelle 2. Ausbeuten bei Umvinylierungen  
(Ohne laufende Entfernung des Reaktionsprodukts)

Vinylierungsmittel	Vinylacetat	Vinyl-phenyl-äther	Vinyl-alkyl-äther
Ausgangsprodukte	[1] [2] [8]	Diese Arbeit	[6]
Carbonsäuren	50–70%	0	0
Phenole	33% <sup>a)</sup>	40–75%	0
Alkohole	8–10% <sup>b)</sup>	2%	20–40%

a) Reaktionstemperatur:  $-35^{\circ}$ ; b) Reaktionstemperatur:  $-22^{\circ}$ .

Die Übertragung der Vinylgruppe zwischen verschiedenen Substanzklassen kann auf Grund der Gleichgewichtslagen nur in Richtung



erfolgen. Eine solche thermodynamische Rangordnung ist zu erwarten, wenn sich die Ausgangs- und Endprodukte genügend unterscheiden, und sie wird durch die experimentell gefundene Nichtumkehrbarkeit solcher Reaktionen bestätigt [2] [8]. Trotz der günstigeren Gleichgewichtslagen sind hier die Ausbeuten niedriger, da starke Acetalbildung eintritt. Dies scheint auf einer weitgehend zufälligen Parallelität der thermodynamischen Rangordnung und der Reaktivität bei diesen Verbindungen zu beruhen. Dadurch läuft die ebenfalls durch Umvinylierungskatalysatoren ausgelöste Acetalisierung [2] [9] hauptsächlich auf Kosten der gebildeten Vinylverbindung ab, es sei denn, das Produkt werde laufend der Reaktion entzogen.

### Experimenteller Teil

*Vinyl-phenyl-äther* wurde nach REPPE [10] (Methode leicht abgewandelt) dargestellt. In einem V4A-Stahlautoklaven (5 l/1000 atü) wurden 188 g (2 Mol) Phenol, 10 g (0,18 Mol) KOH und 1500 ml Äthanol mit 16 at. Acetylen (Partialdruck bei Raumtemperatur), das mit Reinstickstoff auf 40 atü verdünnt worden war, 2 Std. bei  $230^{\circ}$  behandelt. Dann wurde der grösste Teil des Äthanols über eine VIGREUX-Kolonne abgetrieben. Der Rückstand wurde mit Wasser unterschichtet und die organische Phase nach 1 Std. abgetrennt und destilliert. Die Fraktion mit

Sdp. 100–167° wurde viermal mit 2N NaOH ausgeschüttelt, neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach zweimaliger Destillation wurden 134 g (56% d. Th.) Vinyl-phenyl-äther erhalten. Sdp. 154–158°;  $n_D^{20} = 1,5207$  (Lit. [11]:  $n_D^{20} = 1,5225$ ); gas-chromatographische Reinheit: 98,9%.

**Umvinylierungen.** – 1. Mit  $\beta$ -Naphthol. 7,2 g (0,05 Mol)  $\beta$ -Naphthol, 60 g (0,5 Mol) Vinyl-phenyl-äther und 1,5 g Quecksilber(II)-acetat wurden zusammen 2 Std. auf dem Dampfbad erhitzt, dann einmal mit konz. Kochsalzlösung, dreimal mit 2N NaOH und zweimal mit konz. Kochsalzlösung ausgeschüttelt und anschliessend destilliert. Bei 110–120°/1 Torr gingen 6,4 g (75%) farblose Substanz über. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methanol bei –40° Smp. 34–35° (Lit. [10]: Smp. 35°, Sdp. 147°/21 Torr).

Beim Hydrieren dieses Produktes mit einem Pd/A-Kohlekatalysator bei Zimmertemperatur und Normaldruck entstand unter Aufnahme der theoretischen Wasserstoffmenge  $\beta$ -Äthoxy-naphthalin, Smp. 36–37°, Misch-Smp. mit einem authentischen Präparat ebenso.

Bei einem entsprechenden Versuch mit 50 g (0,5 Mol) Vinyl-isobutyl-äther anstelle des Vinyl-phenyl-äthers wurde bei der Vakuumdestillation (Zersetzung!) kein Vinyl- $\beta$ -naphthyl-äther erhalten. 50% des eingesetzten  $\beta$ -Naphthols wurden durch Ansäuern aus den NaOH-Auszügen zurückgewonnen.

2. Mit *p*-Phenylphenol. 178 g (1,48 Mol) Vinyl-phenyl-äther und 34 g (0,2 Mol) *p*-Phenylphenol wurden mit 4,5 g Quecksilberacetat 2 Std. auf dem Dampfbad erhitzt. Durch Aufarbeitung wie beim Versuch mit  $\beta$ -Naphthol wurden 25,1 g (64%) farblose Substanz erhalten. Sdp. 120°/0,5 Torr, Smp. 53–54° nach zweimaliger Umkristallisation aus Methanol (Lit. [12]: Sdp. 142°/5 Torr, Smp. 39,5–40°). Die Substanz nahm beim Hydrieren die berechnete Menge Wasserstoff auf, unter Bildung von *p*-Phenylphenetol, Smp. 73,5–75,5°, Misch-Smp. mit einem authentischen Präparat ebenso.

3. Mit Hydrochinon. 364 g (3,03 Mol) Vinyl-phenyl-äther, 33 g (0,3 Mol) Hydrochinon und 9 g Quecksilberacetat wurden wie beschrieben umgesetzt und aufgearbeitet: 20,1 g (41%) *p*-Divinyloxybenzol, Sdp. 50–56°/0,5 Torr,  $n_D^{20} = 1,5295$ . Hydrieren ergab *p*-Diäthoxybenzol, Smp. 71–73°, Misch-Smp. ebenso.

4. Mit Äthanol. 40 g (0,33 Mol) Vinyl-phenyl-äther, 15 g (0,325 Mol) Äthanol und 1,2 g (0,0038 Mol) Quecksilberacetat wurden in der Blase einer Rektifikationsapparatur (VIGREUX-Kolonnen mit versilbertem Hochvakuummantel, Innendurchmesser 25 mm, Länge 65 cm) zum Sieden erhitzt. Die Temperatur fiel innerhalb 35 Min. auf 35°. Nach weiteren 25 Min. wurde mit der Abnahme des gebildeten Vinyl-äthyl-äthers bei einem Rücklaufverhältnis von 20:1 begonnen; in 25 Min. 11 g (47%), Sdp. 35°,  $n_D^{20} = 1,3760$  (Lit. [6] [8]:  $n_D^{20} = 1,3768$ ).

Der Rückstand war nur teilweise in NaOH löslich und destillierte kontinuierlich zwischen 100° und 200°.

Ein analog durchgeführter Versuch mit Vinyl-isobutyl-äther statt Vinyl-phenyl-äther gab ein ähnliches Resultat.

5. Mit Cyclohexanol. 48 g (0,4 Mol) Vinyl-phenyl-äther, 40 g (0,4 Mol) Cyclohexanol und 2,5 g Quecksilberacetat wurden auf dem Dampfbad 4 Std. auf 92° erhitzt. Nach Zusatz von 7,5 g Zinkstaub wurde  $\frac{1}{2}$  Std. weiter erhitzt, filtriert und im Wasserstrahlvakuum destilliert. Der unter 100°/12 Torr übergangende Anteil (51% des Ansatzes) wurde gas-chromatographisch analysiert. Vom eingesetzten Vinyl-phenyl-äther waren darin 44% unverändert und 31% als Phenol enthalten. Demgegenüber lagen vom eingesetzten Cyclohexanol nur noch 18% unverändert vor, und nur 1,8% waren in Form von Vinyl-cyclohexyl-äther wiederzufinden.

Bei einem analogen Ansatz mit 60 g (0,5 Mol) Vinyl-phenyl-äther, 25 g (0,25 Mol) Cyclohexanol und 4 g Quecksilberacetat wurden nur je 0,3% des Cyclohexanols als solches bzw. als Vinyläther gefunden, während 56% des Vinyl-phenyl-äthers unverändert vorlagen und 12% zu Phenol gespalten worden waren.

Bei einem entsprechend durchgeführten Versuch mit 33 g (0,33 Mol) Cyclohexanol, 84 g (0,84 Mol) Vinyl-isobutyl-äther und 5 g Quecksilberacetat wurden 31% des Cyclohexanols wiedergefunden, 24% lagen in Form des Cyclohexyl-vinyl-äthers vor.

Herrn Prof. Dr. R. SIGNER möchte ich an dieser Stelle für viele anregende Diskussionen und für kritische Durchsicht des Manuskripts meinen Dank aussprechen.

## SUMMARY

Vinyl interchange of vinyl phenyl ether with phenols in the presence of mercuric acetate as a catalyst gives the corresponding vinyl aryl ethers in 40–75% yields. The reaction between vinyl phenyl ether and alcohols yields isolable quantities of vinyl alkyl ethers only when this product can be removed continuously during the reaction.

Aus den Forschungslaboratorien  
der EMSER WERKE AG, Domat/Ems GR

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. L. ADELMAN, J. org. Chemistry *14*, 1057 (1949).
- [2] R. L. ADELMAN, J. Amer. chem. Soc. *75*, 2678 (1953); *idem* (E. I. DU PONT DE NEMOURS & Co.), USP. 2579411 (1951).
- [3] H. HOPFF, U. WYSS & H. LÜSSI, Helv. *43*, 135 (1960).
- [4] V. P. LOPATINSKI, E. E. SIROTKINA, Y. P. SHEKIREV, N. G. MEN'SHIKOVA & L. F. KOVALEVA, Tr. Tomskogo Gos. Univ. Ser. Khim. *170*, 35 (1964); Chem. Abstr. *63*, 1763f (1965).
- [5] R. L. ADELMAN, J. Amer. chem. Soc. *77*, 1669 (1955); *idem* (E. I. DU PONT DE NEMOURS & Co.), USP. 2579412 (1951).
- [6] W. H. WATANABE & L. E. CONLON, J. Amer. chem. Soc. *79*, 2828 (1957); G. A. WEEKS & W. J. GRANT, Brit. P. 709106 (1954).
- [7] W. E. WALLS, W. F. TOUSIGNANT & T. HOUTMAN JR. (DOW CHEMICAL Co.), USP. 2891058 (1959).
- [8] U. WYSS, Diss. ETH Zürich, Prom.-Nr. 3083 (1960).
- [9] W. J. CROXALL, F. J. GLAVIS & H. T. NEHER, J. Amer. chem. Soc. *70*, 2805 (1948).
- [10] W. REPPE u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. *601*, 102 (1956).
- [11] M. F. SHOSTAKOVSKI u. Mitarb., Izvest. Sibir. Otdel Akad. Nauk SSSR. *1961*, 36; Chem. Abstr. *55*, 19843i (1961).
- [12] A. V. KALABINA, N. A. TYUKAVKINA, M. I. BARDAMOVA & A. S. LAVROVA, Ž. obšč. Chim. *31*, 3222 (1961); Chem. Abstr. *57*, 2115c (1962).

---

## 192. Zur Katalyse der Umvinylierungen

von H. Lüssi

(5. V. 66)

Alle Umvinylierungen und die mit ihnen verwandten Umisopropenylierungs- [1] und Umallylierungs-Reaktionen [2] [3] haben zwei Umstände gemein: Sie werden durch Salze des zweiwertigen Quecksilbers katalysiert, und die übertragenen Gruppen besitzen eine C–C-Doppelbindung. Trotzdem dies vermuten liesse, dass alle Reaktionen nach einem ähnlichen Mechanismus ablaufen, werden in der Literatur zwei wesentlich verschiedene Mechanismen vorgeschlagen.

Nach ADELMAN sollen die mit Quecksilber(II)-acetat und Schwefelsäure katalysierten Umsetzungen von Vinylacetat mit Carbonsäuren [4], Alkoholen und Phenolen [5] und von Vinyläthern mit Alkoholen [6] über einen Quecksilbersulfat-Acetylen-Komplex ablaufen. ADELMAN beruft sich dabei auf Analogien der Umvinylierung zur direkten Vinylierung mit Acetylen und auf die Tatsache, dass bestimmte IR.-Absorptionsbanden in Umvinylierungsansätzen beobachtet werden. Nach WATANABE & CONLON [7] verläuft dagegen die Umvinylierung von Vinyläthern mit Alkoholen in Gegenwart von Quecksilberacetat ohne Schwefelsäurezusatz über eine reversible Mercurierung; sie konnten tatsächlich das Zwischenprodukt I isolieren.