

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. WALLEs, 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

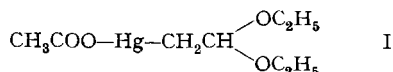
(5. V. 66)

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.

Einen ähnlichen Mechanismus nehmen sie auch für die mit Quecksilberacetat und Borfluorid oder Schwefelsäure katalysierte Umallylierung an [2].

Es ist das Ziel der vorliegenden Arbeit, abzuklären, ob bei den Umvinylierungen tatsächlich verschiedene Mechanismen wirksam sind.



Verhalten der Umvinylierungskatalysatoren. Bei der erneuten Untersuchung der Quecksilberacetat-Schwefelsäure-Katalyse der Umvinylierungen von Vinylacetat mit Carbonsäuren fiel auf, dass sich weder Quecksilberacetat noch Quecksilbersulfat merklich in Vinylacetat lösen. Beim Zusatz von Schwefelsäure geht aber das Quecksilberacetat rasch in Lösung, wobei die Lösungsgeschwindigkeit etwa proportional der Schwefelsäuremenge ist (Tabelle); schon in Gegenwart von 0,001 Mol Schwefelsäure pro Mol Quecksilberacetat löst sich das Salz relativ rasch auf.

Dabei kann die Schwefelsäure durch *p*-Toluolsulfonsäure ersetzt werden. Wird hingegen das Vinylacetat durch Äthylacetat ersetzt, so passiert nichts. Bei der Auflösung kann es sich daher weder um einen normalen Lösungsprozess noch um die

Zeitbedarf für die Auflösung von 5 g Quecksilberacetat in 50 ml Vinylacetat

Molverhältnis $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Hg}(\text{OAc})_2$	Zeitbedarf	Bemerkung
1	< 30 s	Selbsterwärmung; Lösung dunkelbraun
0,1	ca. 30 s	schwach trübe Lösung
0,01	150 s	schwach trübe Lösung
0,001	1560 s	schwach trübe Lösung
0	> 1 Woche	unverändertes $\text{Hg}(\text{OAc})_2$

Bildung von Quecksilbersulfat handeln. Vielmehr muss eine säurekatalysierte Reaktion des Quecksilberacetats mit der Doppelbindung des Vinylacetats vorliegen.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Umvinylierung: Weder Quecksilberacetat oder eine nach obigem Prinzip hergestellte, praktisch schwefelsäurefreie Lösung von Quecksilberacetat, noch Quecksilbersulfat oder Schwefelsäure allein vermögen die Umvinylierung von Benzoesäure oder *p*-Chlorbenzoesäure mit Vinylacetat zu katalysieren. Nur die Kombination von Quecksilberacetat mit Schwefelsäure oder *p*-Toluolsulfonsäure ist aktiv.

Diese Befunde sprechen gegen die Annahme, dass der aktive Katalysator aus Quecksilbersulfat besteht, welches Vinylacetat unter Bildung eines Acetylenkomplexes spaltet. Es dürfte vielmehr ein Mechanismus vorliegen, der – wie von WATANABE & CONLON [7] für die Umvinylierung mit Vinyl-alkyl-äthern vorgeschlagen – über eine reversible Mercurierung der Doppelbindung des Vinylesters verläuft, der aber zusätzlich starker Säuren als Cokatalysatoren bedarf. Diese Annahme wird gestützt durch die Beobachtung, dass auch die Umvinylierung von Vinyl-alkyl-äthern mit Alkoholen in Gegenwart von Quecksilberacetat durch Carbonsäuren katalysiert wird. In Fig. 1 ist die Temperatureinstellung am Kolonnenkopf in Abhängigkeit von der Zeit bei der Umvinylierung von Äthanol mit Vinyl-isobutyl-äther für verschiedene Benzoesäurezusätze dargestellt.

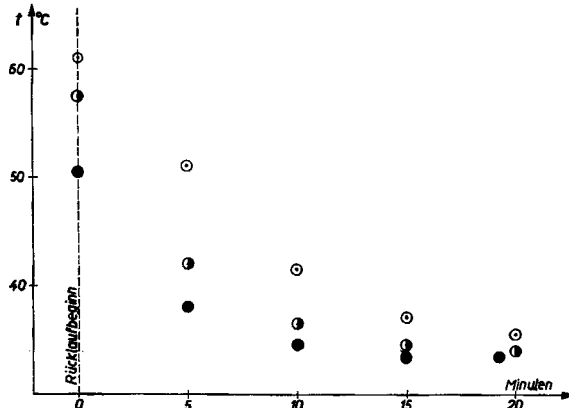


Fig. 1. Einfluss von Benzoesäurezusätzen auf die Einstellgeschwindigkeit der Temperatur am Kolonnenkopf für die Umvinylierung von Äthanol mit Vinyl-isobutyl-äther
(○ keine, ◐ 0,5 g, ● 1,5 g Benzoesäure)

Organoquecksilber-Zwischenverbindung. Wenn die entwickelten Vorstellungen richtig sind, sollte beim Auflösen von Quecksilberacetat in Vinylacetat eine Organoquecksilberverbindung entstehen. Eine solche Substanz liess sich leicht in Form eines feinkristallinen, seidenglänzenden Produkts $C_8H_{12}O_6Hg$ (Smp. 87–89°) isolieren. Im Gegensatz zu Quecksilberacetat löst sich diese Substanz in den meisten organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme der wenig oder nicht polaren, wie Petroläther, Äther und Tetrachlorkohlenstoff.

Die Substanz ist nur beschränkt haltbar. Bei Zimmertemperatur verwandelt sie sich langsam in ein weisses, unlösliches Produkt und scheidet bei längerem Lagern Quecksilber feinstverteilt aus. Rasche Zersetzung tritt ab ca. 150° ein. Natronlauge

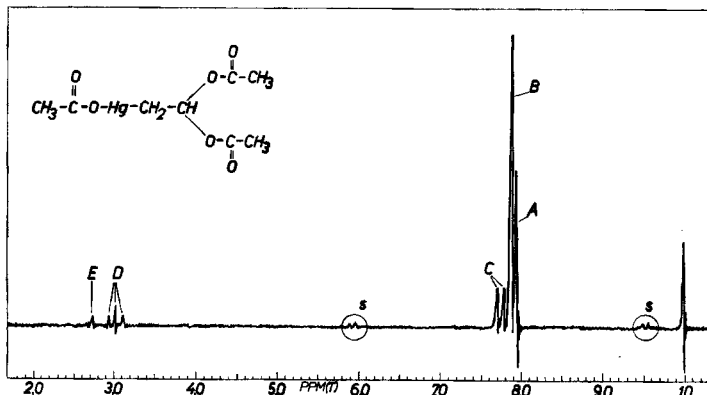
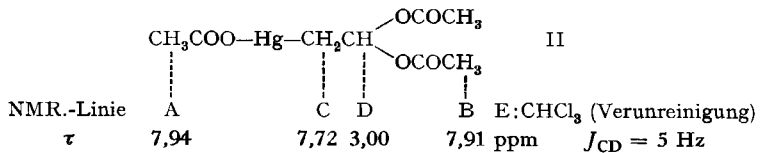


Fig. 2. NMR.-Spektrum der Organoquecksilber-Zwischenverbindung in $DCCl_3$ (60 MHz)

Umvinylierungen mit Carbonsäuren. 250 g (2,9 Mol) Vinylacetat, 5 g (0,0157 Mol) Quecksilberacetat, 3 g (0,0158 Mol) *p*-Toluolsulfonsäure-monohydrat und 40 g (0,26 Mol) *p*-Chlorbenzoesäure wurden in dieser Reihenfolge zusammengegeben. Das Gemisch wurde 24 Std. auf 45° gehalten und dann filtriert. Das Filtrat wurde mit 5 g Natriumacetat und 5 g Kaliumcarbonat versetzt, wieder filtriert und destilliert. Bei 110°/11 Torr gingen 20,9 g (49%) *p*-Chlorbenzoesäure-vinylester über. Nach viermaligem Umkristallisieren aus Methanol Smp. 49–50° (Lit. [14]: Sdp. 122°/20 Torr, Smp. 49–50°).

Bei einem entsprechenden Versuch mit Quecksilber(II)-sulfat und Schwefelsäure als Katalysator wurden nur Spuren von *p*-Chlorbenzoesäure-vinylester gefunden. Mit Quecksilbersulfat, Quecksilberacetat oder Schwefelsäure allein trat keine Umsetzung ein (im Fall von Schwefelsäure teilweise Verharzung).

Saure Katalyse der Umvinylierung von Vinyl-isobutyl-äther mit Äthanol in Gegenwart von Quecksilberacetat. 66 g (0,66 Mol) Vinyl-isobutyl-äther, 15 g (0,325 Mol) Äthanol und 1,5 g Quecksilberacetat wurden mit verschiedenen Zusätzen an Benzoesäure (0; 0,5; 1,5 und 3,0 g) an der Rektifikationsapparatur (80-cm-VIGREUX-Kolonne) unter vollständigem Rücklauf erhitzt und die Temperatur am Kolonnenkopf in Abhängigkeit der Zeit gemessen (vgl. Fig. 1). Die Ausbeute an Vinyl-äthyl-äther ($n_D^{20} = 1,3760$) war jedes Mal etwa 16,5 g (70%).

Mit Vinylacetat anstelle von Vinyläther wurden nur wenige Tropfen eines Produkts Sdp. 38°, $n_D^{20} = 1,3810$ erhalten.

Isolierung der Organoquecksilber-Zwischenverbindung. Zu einer Aufschlammung von 50 g Quecksilberacetat in 100 ml Vinylacetat wurde 1 ml einer Lösung von 5 g Quecksilberacetat und 0,08 ml konz. Schwefelsäure in 50 ml Vinylacetat gegeben. Nach 30 Min. (schwach trübe Lösung) wurde filtriert, bei Zimmertemperatur im Vakuum eingedampft und der hochviskose Rückstand bei 0,1 Torr 20 Std. getrocknet. Das fest gewordene weisse Produkt wurde mit 150 ml Benzol kalt extrahiert. Die Organoquecksilberverbindung wurde aus dem Extrakt durch Zusatz von 300 ml Hexan gefällt. Nach wiederholtem Umfällen 14,5 g seidenglanzende Substanz, Smp. 87–89°.

$C_8H_{12}O_6Hg$ (404,79) Ber. C 23,74 H 2,99 Hg 49,56% Gef. C 24,31 H 3,28 Hg 48,87%

Herrn Prof. Dr. R. SIGNER möchte ich an dieser Stelle für viele anregende Diskussionen und für die kritische Durchsicht des Manuskripts meinen Dank aussprechen. Herrn Dr. M. NEUENSCHWANDER sei für die Aufnahme und Interpretation der Kernresonanzspektren ebenfalls bestens gedankt.

SUMMARY

It is shown that the vinyl interchange reaction between vinyl acetate and carboxylic acids proceeds by an acid catalysed addition of mercuric acetate to the vinyl double bond; the corresponding organomercuric intermediate has been isolated and identified.

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

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. HOPFF, U. WYSS & H. LÜSSI, *Helv.* **43**, 1967 (1960).
- [2] W. H. WATANABE, L. E. CONLON & J. C. H. HWA, *J. org. Chemistry* **23**, 1666 (1958).
- [3] H. HOPFF & H. LÜSSI, *Helv.* **46**, 1052 (1963).
- [4] R. L. ADELMAN, *J. org. Chemistry* **14**, 1057 (1949).
- [5] R. L. ADELMAN, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 2678 (1953).
- [6] R. L. ADELMAN, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 1669 (1955).
- [7] W. H. WATANABE & L. E. CONLON, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 2828 (1957).
- [8] S. BROWNSTEIN, *Discuss. Faraday Soc. Nr. 34*, 25 (1962).
- [9] KANAI LAL MALLIK & MIHIR NATH DAS, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 4269 (1960).
- [10] T. ALFREY & C. C. PRICE, *J. Polymer Sci.* **2**, 101 (1947).
- [11] T. C. SCHWAN & C. C. PRICE, *J. Polymer Sci.* **40**, 457 (1959).
- [12] L. J. YOUNG, *J. Polymer Sci.* **54**, 411 (1961).
- [13] F. IDA, K. UEMURA & S. ABE, *Kagaku To Kogyo* **38**, 215 (1964).
- [14] G. E. HAM & E. L. RINGWALD, *J. Polymer Sci.* **8**, 91 (1952).