

Umvinylierungen und verwandte Reaktionen

Von H. LÜSSI

Forschungslaboratorien der Emser Werke AG, Domat/Ems GR

Professor Heinrich Hopff gewidmet

Summary

Vinyl interchange and related reactions are reviewed. For these reactions a reversible mercuriation mechanism is supported by the isolation of corresponding organo mercuric intermediates. The feasibility and the yield of a given reaction are determined by the reactivities of the starting material and the product and by the interchange equilibrium. Benzotriazole shows an exceptional behaviour. Very high yields of its vinyl and allyl derivatives may be obtained and the formation of N-isopropenylbenzotriazole is the only known isopropenyl interchange reaction.

1. Einleitung

Da der Vinylalkohol nur in seiner tautomeren Form, dem Acetaldehyd, vorkommt, lassen sich Vinylester nicht durch direkte Veresterung herstellen. Aber auch

In Tabelle 1 sind die bisher bekannten Umvinylierungen zusammengestellt.

Neben der Umvinylierung wurden noch andere Reaktionen gefunden, bei denen aktive H-Atome und ungesättigte Reste unter der Einwirkung von Quecksilberkatalysatoren gegeneinander ausgetauscht werden, und die gemeinsamen Merkmale dieser Umsetzungen lassen vermuten, daß sie nach ähnlichen Mechanismen ablaufen.

2. Umvinylierungen

2.1. Mechanismus

Bei den ersten bekanntgewordenen Umvinylierungen mußte das katalytisch wirksame Quecksilberacetat mit Schwefelsäure als Kokatalysator aktiviert werden. We-

Tabelle 1. Die bekannten Umvinylierungsreaktionen

Vinylierungsmittel	Ausgangsprodukte	Katalysator	Temperatur	Literatur
Vinylacetat	Carbonsäuren	Hg(OAc) ₂ + H ₂ SO ₄	+ 20 bis + 80°	2,3
Vinylacetat	{ Alkohole Phenole	Hg(OAc) ₂ + H ₂ SO ₄	— 20 bis — 70°	4
Vinylacetat	{ Saccharin Benzotriazol Benzimidazol	Hg(OAc) ₂ + H ₂ SO ₄	+ 20 bis + 100°	5,6
Vinylacetat	Diäthylamin	Hg(OAc) ₂ + H ₂ SO ₄	+ 20 bis + 30°	7
Vinyl-phenyl-äther	{ Äthanol Phenole	Hg(OAc) ₂	+ 80 bis + 100°	8
Vinyl-alkyl-äther	Alkohole	Hg(OAc) ₂ + H ₂ SO ₄	— 20 bis — 70°	9
Vinyl-alkyl-äther	Alkohole	Hg(OAc) ₂	+ 20 bis + 100°	10,11
Vinyl-butyl-äther	Benzimidazol	Hg(OAc) ₂	+ 100°	5,6
Vinyl-alkyl-äther	Zyklische Amide	Hg(OAc) ₂	+ 140 bis + 160°	12

die Umesterung einer Carbonsäure mit einem Vinylester gelingt nach der üblichen Methode nicht, denn dabei werden augenblicklich Äthylidendiester gebildet. Vor fünfundzwanzig Jahren haben jedoch HERRMANN und HAEHNEL¹ gezeigt, daß sich solche Umvinylierungen realisieren lassen, wenn Quecksilberacetat als Katalysator zugesetzt wird.

Später wurde erkannt, daß in ähnlicher Weise Vinyläther und einige N-Vinylverbindungen aus Vinylacetat hergestellt werden können und daß in einigen Fällen auch Vinyläther als Vinylierungsmittel verwendbar sind.

¹ W. O. HERRMANN und W. HAEHNEL, U.S. Pat. 2245131 (1941).

² R. L. ADELMAN, *J. Org. Chem.* 14 (1949) 1057.

³ D. SWERN und E. F. JORDAN, *Org. Synthesis* 30 (1950) 106.

⁴ R. L. ADELMAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 2678; *idem* (E. I. Du Pont de Nemours & Co.), U.S. Pat. 2579411 (1951).

⁵ H. HOPFF, U. WYSS und H. LÜSSI, *Helv. Chim. Acta* 43 (1960) 135.

⁶ U. WYSS, Dissertation ETH Zürich, Prom. Nr. 3083 (1960).

⁷ V. P. LOPATINSKII, E. E. SIROTKINA, Y. P. SHEKIREV, N. G. MEN'SHIKOVA und L. F. KOVALEVA, *Tr. Komskogo Gos. Univ. Ser. Khim.* 170 (1964) 35; *Chem. Abstr.* 63 (1965) 1763.

⁸ H. LÜSSI, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 1681.

⁹ R. L. ADELMAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 1669; *idem* (E. I. Du Pont de Nemours & Co.), U.S. Pat. 2579412 (1951).

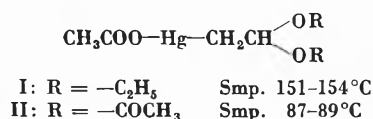
¹⁰ G. A. WEEKS und W. J. GRANT, *Brit. Pat.* 709106 (1954).

¹¹ W. H. WATANABE und L. E. CONLON, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 2828.

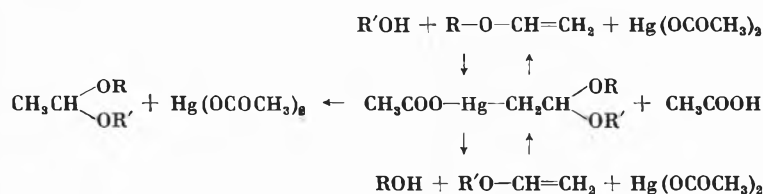
¹² W. E. WALLIS, W. F. TOUSIGNANT und T. HOUTMAN jr. (Dow Chemical Co.), U.S. Pat. 2891058 (1959).

gen der Analogie dieses Katalysatorsystems zu dem bei direkten Vinylierungen mit Acetylen verwendeten wurde damals angenommen, daß beide Reaktionen nach einem ähnlichen Mechanismus ablaufen. Als Zwischenverbindung wurde ein Quecksilbersulfat-Acetylen-Komplex vermutet^{2,9}.

Umvinylierungen mit Vinyläthern bedürfen im Gegensatz zu solchen mit Vinylacetat keines Säurezusatzes. Nach WATANABE und CONLON¹¹ verlaufen diese Reaktionen über eine reversible Mercurierung der Vinylätherdoppelbindung. Sie konnten diese Vorstellung durch Isolierung einer entsprechenden Zwischenverbindung I stützen.



Vor kurzem wies der Verfasser¹³ in Umvinylierungsansätzen mit Vinylacetat eine analoge Verbindung II nach, deren Struktur durch das Kernresonanzspektrum bestätigt wurde. Daraus muß geschlossen werden, daß alle Umvinylierungen nach dem gleichen, von WATANABE und CONLON (*l.c.*) vorgeschlagenen Mechanismus ablaufen*:



R und R' stehen anstelle von Acyl-, Aryl- oder Alkylgruppen

Dabei sind sämtliche Teilreaktionen, sowohl mit Vinylestern als auch mit Vinyläthern, säurekatalysiert¹³. Da auch viele Mercurierungen einer Säurekatalyse unterworfen sind (vgl. z. B.^{14,15}), kann dies als weiterer Hinweis für die Richtigkeit der entwickelten Vorstellung betrachtet werden.

Gleichzeitig besteht ein enger Zusammenhang zwischen der Notwendigkeit der Mitverwendung starker saurer Kokatalysatoren bei der Umvinylierung und der Elektronendichte auf dem endständigen C-Atom der Vinylverbindung. Letztere läßt sich durch den aus Kopolymerisationsversuchen bekannten e -Wert nach ALFREY und PRICE¹⁶ charakterisieren. So können Vinylisobutyl-äther ($e = -1,6$ ¹⁷) und Vinyl-phenyl-äther ($e = -1,1$ ¹⁸) mit Quecksilberacetat allein umvinyliert werden, während Vinylacetat ($e = -0,22$ ¹⁷) des Zu-

satzes von Schwefelsäure bedarf. Dementsprechend muß auch die über einen ähnlichen Mechanismus verlaufende Bildung Allyläthern aus Allylalkohol¹⁹ ($e = +0,26$ ¹⁷) durch Schwefelsäure oder Borfluorid kokatalysiert werden. Dieser Zusammenhang läßt auf einen elektrophilen Angriff an der Doppelbindung bei diesen Reaktionen schließen, in Übereinstimmung mit den für Mercurierungen vorgeschlagenen Mechanismen.

Im weiteren wird dieses Reaktionsschema durch die Beobachtungen¹³ gestützt, daß Vinylester und Vinyläther im Gegensatz zu analogen gesättigten Verbindungen Quecksilberacetat lösen, daß dieser Lösungsvorgang säurekatalysiert ist, daß Quecksilbersulfat praktisch keine katalytische Wirksamkeit bei Umvinylierungen zeigt und daß *p*-Toluolsulfosäure als Kokatalysator ebenso geeignet ist wie Schwefelsäure.

Da die bei Umvinylierungen nebenherlaufende Acetalbildung durch Umvinylierungskatalysatoren stärker beschleunigt wird als durch Schwefelsäure⁴ oder Borfluorid²⁰ allein, dürften beide Reaktionen über den gleichen Mechanismus ablaufen.

2.2. Umvinylierungsgleichgewichte

Die Gleichgewichtskonstante der Umvinylierung kommt in die Größenordnung von 1 zu liegen, wenn sich die Ausgangs- und Endprodukte genügend ähnlich sind. Diese Situation tritt bei der Umsetzung von Vinylacetat mit Carbonsäuren, von Vinyl-phenyl-äther mit Phenolen und von Vinyl-alkyl-äthern mit Alkoholen auf. Die erreichbaren Umsätze werden dann durch die Lage des Gleichgewichts bestimmt, und gute Ausbeuten wer-

den nur erhalten, wenn das Vinylierungsmittel in großem Überschuß eingesetzt oder das Endprodukt laufend aus dem Ansatz abdestilliert wird. Letzteres ist aber nur in vereinzelten Fällen durchführbar¹¹.

Wenn das Ausgangsprodukt im Reaktionsmedium schwer löslich ist, wird dadurch das Gleichgewicht ungünstig beeinflusst. Aus diesem Grund bleibt die Umsetzung von *p*-Chlorbenzoesäure bei Raumtemperatur selbst mit dem zehnfachen Überschuß an Vinylacetat bei einem Umsatz von etwa 50% stehen²¹, während mit besser löslichen Carbonsäuren die Umvinylierungen noch bei 0°C hohe Umsätze erreichen. Mit der sehr schwerlöslichen Terephthalsäure konnte keine merkliche Umsetzung festgestellt werden²¹.

Bei der Übertragung der Vinylgruppe zwischen verschiedenen Substanzklassen liegt das Gleichgewicht stark auf der einen Seite, so daß Umvinylierungen nur noch in einer Richtung ablaufen können und eine thermo-

* Vgl. auch die nach Fertigstellung dieser Arbeit erschienene Publikation von SLINCKX und SMETS (*Tetrahedron* 22 [1966] 3163).

¹³ H. LÜSSI, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 1684.

¹⁴ K. L. MALLIK und M. N. DAS, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 4269.

¹⁵ A. K. CHANDHURI und M. N. DAS, *Tetrahedron* 21 (1965) 457.

¹⁶ T. ALFREY und C. C. PRICE, *J. Polymer Sci.* 2 (1947) 101.

¹⁷ L. J. YOUNG, *J. Polymer Sci.* 54 (1961) 411.

¹⁸ F. IDA, K. UEMURA und S. Abe, *Kagaku To Kogyo* 38 (1964) 215.

¹⁹ W. H. WATANABE, L. E. CONLON und J. C. H. HWA, *J. Org. Chem.* 23 (1958) 1666.

²⁰ W. J. CROXALL, F. J. GLAVIS und H. T. NEHER, *J. Amer. Chem. Soc.* 70 (1948) 2805.

²¹ H. LÜSSI, unveröffentlichte Resultate.

dynamisch bedingte Rangordnung der Vinylierbarkeit auftritt. Aus den experimentellen Resultaten geht hervor, daß in der Reihe der O-Vinylderivate die Übertragung nur in der folgenden Richtung stattfinden kann⁸:



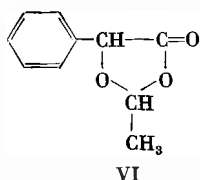
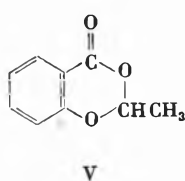
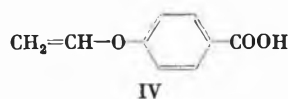
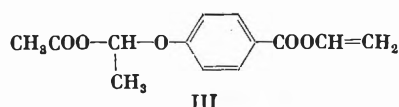
Die zu erwartende Nichtumkehrbarkeit der Reaktion wurde in mehreren Fällen experimentell bestätigt^{4, 6, 8, 21}.

Eine genaue Einordnung der N-Vinylverbindungen in diese Rangordnung gelang bisher nicht, da in vielen Fällen die Reaktion in keiner Richtung durchführbar war^{6, 21}.

2.3. Nebenreaktionen

Die schon erwähnte Acetalbildung ist die wichtigste der bei Umvinylierungen auftretenden Nebenreaktionen. Da sie durch die gleichen Katalysatoren ausgelöst wird wie die erwünschte Hauptreaktion, läßt sie sich nie ganz ausschalten. Sie kann jedoch in vielen Fällen durch Einhalten einer möglichst tiefen Temperatur und einer optimalen Reaktionsdauer weitgehend zurückgedrängt werden.

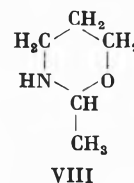
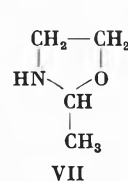
Bei Vorliegen verschiedenartiger vinylierbarer Gruppen im Molekül, z. B. bei Hydroxycarbonsäuren, tritt unter den für die Vinylierung der reaktionsträgeren Funktion günstigen Bedingungen an der anderen Acetalbildung ein. Bei der Umvinylierung von Vinylacetat mit *p*-Oxybenzoesäure entsteht dadurch das Produkt III²². Analog verhält sich die 12-Hydroxystearinsäure²³.



Hingegen läßt sich bei der Umvinylierung von *p*-Oxybenzoesäure mit Vinyl-phenyl-äther unter Bedingungen, bei denen die reaktivere phenolische Hydroxylgruppe vinyliert wird, die *p*-Vinyloxybenzoesäure IV isolieren²⁶.

Falls die Bildung zyklischer Acetale möglich ist, wird diese bevorzugt. So entsteht aus Salicylsäure 2-Methyl-4-keto-1,3-benzodioxan V und aus Mandelsäure ein

entsprechendes Dioxolanderivat VI²⁴. Ähnliche Nebenreaktionen dürften dafür verantwortlich sein, daß sich die Vinylester der Amino- und Acylaminobenzoesäuren nicht darstellen ließen²². In analoger Weise werden aus Äthanolamin und 3-Aminopropanol statt der Vinyläther 2-Methyloxazolidon VII bzw. 2-Methyltetrahydro-1,3-oxazine VIII gebildet²⁵.



Bei den O-Vinylverbindungen steigt die Reaktivität zufälligerweise mit der thermodynamischen Rangordnung an. Demzufolge reagiert bei der Übertragung der Vinylgruppe auf eine andere Substanzklasse die Ausgangsvinylverbindung langsamer mit dem Katalysatorsystem als das Endprodukt, das dadurch zu starker Acetalbildung angeregt wird. Trotz der sehr günstigen Gleichgewichtslage sind die Ausbeuten bei solchen Umsetzungen niedrig, außer das Endprodukt könne dem Ansatz laufend entzogen werden^{4, 8}. Diese ungünstige Situation tritt aber nur in der Reihe der O-Vinylderivate auf, denn mehrere N-Vinylverbindungen konnten in hoher Ausbeute aus Vinylacetat und ihrem Grundkörper dargestellt werden^{5, 6}.

Da Vinylverbindungen, wie Vinyl-alkyl-äther und Vinylcarbazol, sehr leicht kationisch polymerisieren, ist auch dieser Vorgang als Nebenreaktion zu erwarten. Er dürfte hauptsächlich dann auftreten, wenn eine starke Säure als Kokatalysator zugesetzt wurde. Tatsächlich wurde gefunden, daß die Umvinylierung von Carbazol mit Vinylacetat zwar stattfindet, das entstehende Produkt aber augenblicklich oligomerisiert, so daß kein monomeres N-Vinylcarbazol erhalten wird^{5, 6}.

2.4. Präparative Anwendungen der Umvinylierung

2.4.1. Darstellung von Vinylestern

Die Umvinylierung hat ihre größte praktische Bedeutung für die präparative Darstellung verschiedenster Vinylester aus den entsprechenden Carbonsäuren und Vinylacetat erlangt. Als Ausgangsprodukte können sowohl aliphatische³ als auch aromatische²² und heterozyklische²⁷ Carbonsäuren eingesetzt werden. Substituenten, die keine aktiven H-Atome besitzen, wie Alkyl- oder Arylreste, Halogenatome, Alkoxy- und Acyloxygruppen, stören nicht. Das gleiche gilt für Nitrogruppen und schwach basische, tertiäre Aminogruppen, wie die

²⁴ D. T. MOWRY, W. H. YANKO und E. L. RINGWALD, *J. Amer. Chem. Soc.* 69 (1947) 2358.

²⁵ W. H. WATANABE, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 2833.

²⁶ H. LÜSSI, *Chimia* 20 (1966) 437.

²⁷ H. HOPFF und H. LÜSSI, *Makromol. Chem.* 25 (1958) 103.

²² H. HOPFF und H. LÜSSI, *Makromol. Chem.* 18/19 (1956) 227.

²³ T. SHONO und C. S. MARVEL, *J. Polymer Sci. A* 1 (1963) 2067.

glatt verlaufenden Reaktionen mit den *m*- und *p*-Nitrobenzoesäuren und der *p*-Dimethylaminobenzoessäure zeigen²².

Aus den früher erwähnten Ursachen geben aber alkoholische und phenolische Hydroxylgruppen sowie primäre und sekundäre Amino- und Amidgruppen zu Nebenreaktionen Anlaß. Dennoch konnte der Vinylester der 12-Hydroxystearinsäure durch Umvinylieung erhalten werden²³, indem nachträglich die Hydroxylgruppe durch selektive Spaltung an aktivem Aluminiumoxyd wieder freigesetzt wurde. Dieser Kunstgriff eröffnet einen Weg zur Darstellung weiterer, bisher nicht zugänglicher Vinylester.

Sehr schwerlösliche Dicarbonsäuren, wie Terephthalsäure, lassen sich, wie erwähnt, nicht umsetzen, während die Vinylester der noch mäßig löslichen Adipin- und Sebazinsäure durch Umvinylieung zugänglich sind³².

Die Reaktion wird durch das System Quecksilberacetat-Schwefelsäure katalysiert und liefert Ausbeuten zwischen 50 und 80%. Vinylester hoher Reinheit werden durch Umkristallisation erhalten. Bei der Herstellung nicht kristallisierbarer Vinylester muß durch Tiefhaltung der Reaktionstemperatur die Bildung von Nebenprodukten vermieden werden, da eine spätere Reinigung oft wenig erfolgreich ist.

2.4.2. Darstellung von Vinyl-aryl-äthern

Bei der Reaktion von Phenolen mit Vinylacetat in Gegenwart von Quecksilberacetat und Schwefelsäure fallen die entsprechenden Vinyl-aryl-äther nur in geringer Menge an⁴. Hingegen lassen sich diese Substanzen durch Umvinylieung mit Vinyl-phenyl-äther in Gegenwart von Quecksilberacetat ohne Säurezusatz in guter Ausbeute darstellen⁸. Das praktische Interesse an dieser Reaktion wird allerdings dadurch eingeschränkt, daß der Vinyl-phenyl-äther nicht im Handel erhältlich ist und selbst durch Vinylierung mit Acetylen hergestellt werden muß. Die direkte Vinylierung der Phenole stellt daher immer noch den einfachsten Weg zur Herstellung von Vinyl-aryl-äthern dar. Hingegen bietet die Umvinylieung eine interessante Alternative für die Darstellung von Verbindungen, die aus irgendeinem Grund nicht durch direkte Addition des Phenols an Acetylen zugänglich sind.

In Tabelle 2 sind die bisher bekannten Umvinylieungen von Phenolen mit Vinyl-phenyl-äther zusammengestellt.

Tabelle. 2
Umvinylieungen von Phenolen mit Vinyl-phenyl-äther^{8,26}

Produkt	Sdp. °C/Torr	Smp. °C	Ausbeute %
β -Naphthyl-vinyl-äther	110–120/1	34–35	75
<i>p</i> -Diphenyl-vinyl-äther	120/0,5	53–54	64
<i>p</i> -Divinyloxybenzol	50–56/0,5	—	41
<i>p</i> -Vinyloxybenzoessäure	—	158–160	20

2.4.3. Darstellung von Vinyl-alkyl-äthern

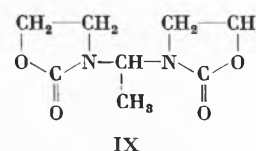
Wie bei den Umsetzungen von Phenolen werden auch bei denjenigen von Alkoholen mit Vinylacetat nur geringe Ausbeuten an Vinyl-äthern erhalten⁴. Befriedigender verläuft die Umvinylieung von Alkoholen mit Vinyl-alkyl-äthern in Gegenwart von Quecksilberacetat^{10,11}. Nach Einstellung des Gleichgewichts können die gewünschten Produkte in 20- bis 40prozentiger Ausbeute isoliert werden. Bei laufender Abdestillation des gebildeten Vinyläthers, die bei Verwendung eines höher-siedenden Vinylierungsmittels gelingt, werden die Ausbeuten besser.

Die Reaktion ist auf aliphatische, alizyklische, aromatische und heterozyklische Alkohole anwendbar. Substituenten, wie Chlor, Carbonyl-, Nitril- und Nitrogruppen, stören nicht. Auch ungesättigte Alkohole, wie Allylalkohol und solche mit stark basischen tertiären Aminogruppen, wie *N,N*-Dimethylaminoäthanol, lassen sich erfolgreich umsetzen, während primäre und sekundäre Aminogruppen, wie früher erwähnt, die Bildung von Vinyläthern verhindern.

Aus zweiwertigen Alkoholen entstehen zwar die zugehörigen Mono- und Divinyläther, daneben werden aber größere Mengen an zyklischen Acetalen und anderen Nebenprodukten gebildet. Dadurch lassen sich Divinyläther meistens nur noch in 10- bis 20prozentiger Ausbeute erhalten, und ihre Abtrennung ist erschwert²⁸.

2.4.4. Darstellung von N-Vinylverbindungen

Die Angabe, wonach sich Diäthylvinylamin aus Diäthylamin und Vinylacetat in Gegenwart von Quecksilberacetat und Schwefelsäure darstellen läßt⁷, ist in Anbetracht der extremen Säureempfindlichkeit des Produkts und der Tatsache, daß sich selbst die stabileren Diarylvinylamine auf diesem Weg nicht gewinnen lassen, mit Skepsis zu betrachten. Unter ähnlichen Bedingungen liefern auch Amide statt ihrer *N*-Vinylabkömmlinge Äthylidenderivate²⁹. So entsteht z. B. aus Oxazolidinon-2 und Vinylacetat *N,N'*-Äthyliden-bis-oxazolidinon-2 IX.



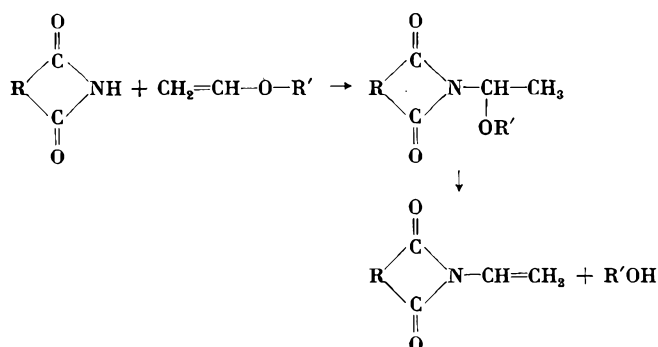
Hingegen wurde das *N*-Vinylloxazolidinon durch Umvinylieung mit Vinylbutyläther erhalten, und nach der gleichen Methode ließen sich auch Lactame vinylieren¹². Allerdings waren die dazu notwendigen Bedingungen hart und die Ausbeuten entsprechend schlecht.

Umvinylieungen mit Imiden gelangen bisher nicht. Bei höherer Temperatur konnte aber eine Anlagerung

²⁸ D. M. JONES und N. F. WOOD, *J. Chem. Soc.* 1965, 1560.

²⁹ A. KUTNER, *J. Org. Chem.* 26 (1961) 3495.

dieser Substanzen an die Vinyläther³⁰- bzw. Vinylesterdoppelbindung³¹ erreicht werden, und die so erhaltenen α -Alkoxy- bzw. α -Acyloxy-N-äthylimide ließen sich unter Bildung der N-Vinylimide spalten.



In ähnlicher Weise können auch N-Vinylsulfonamide erhalten werden. Obwohl diese zweistufigen Reaktionen zum gleichen Resultat wie Umvinylierungen führen, sind sie doch in ihrem Mechanismus nicht mit diesen verwandt und werden auch nicht durch Quecksilbersalze katalysiert.

Einige heterozyklische Verbindungen können mit Vinylacetat in Gegenwart des Quecksilberacetat-Schwefelsäure-Katalysators mit guten, teilweise ausgezeichneten Ausbeuten zu den entsprechenden N-Vinylderivaten umgesetzt werden⁵. Tabelle 3 gibt über diese präparativ interessanten Reaktionen Auskunft.

Tabelle 3. Durch Umvinylierung mit Vinylacetat zugängliche N-Vinylverbindungen

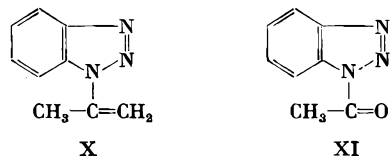
Produkt	Sdp. °C/Torr	Smp. °C	Ausbeute %
N-Vinylsaccharin	—	131–132	47
N-Vinylbenzimidazol	144–146/11	—	58
N-Vinyl-2-methylbenzimidazol	137–139/2	39–40	63
N-Vinylbenztriazol	117–119/2	29–30	94

3. Umisopropenylierungen

Der Gedanke, bei der Umvinylierung das Vinylacetat durch Isopropenylacetat zu ersetzen und damit eine analoge Umisopropenylierung zu erreichen, ist naheliegend. Bei Versuchen, solche Umsetzungen mit Carbonsäuren durchzuführen, entstanden aber statt Isopropenylester nur Säureanhydride^{6, 32, 33}.

Die Reaktion mit Benzimidazol, welches mit Vinylacetat die N-Vinylverbindung liefert, führt nicht zur

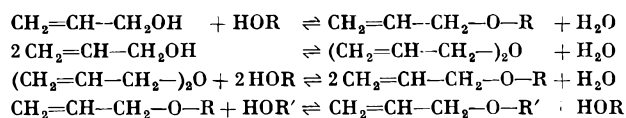
Bildung des Isopropenylderivats, sondern zu derjenigen von N-Acetylbenzimidazol. Hingegen konnte aus Benztriazol in Gegenwart von Quecksilberacetat und Schwefelsäure das erwünschte N-Isopropenylbenztriazol X in 81prozentiger Ausbeute erhalten werden, während mit Schwefelsäure allein als Katalysator unter ähnlichen Bedingungen 95 Prozent N-Acetylbenztriazol XI anfällt³³.



Diese Bildung des Isopropenylbenztriazols dürfte die einzige bisher bekannte Umisopropenylierung sein. Dies und die schon bei der Umvinylierung erhaltene ausgezeichnete Ausbeute an N-Vinylderivat zeigt, daß das Benztriazol bei Reaktionen dieses Typus eine ausgezeichnete Stellung einnimmt. Eine theoretische Erklärung dafür ist bis heute allerdings noch nicht gefunden worden.

4. Umallylierungen

WATANABE, CONLON und HWA¹⁹ haben 1958 gezeigt, daß sich Allyläther aus Allylalkohol, Diallyläther oder einem Alkylallyläther und dem entsprechenden Alkohol nach folgenden Reaktionen herstellen lassen:



Durch azeotrope Entfernung des Reaktionswassers kann in den ersten drei Fällen das Gleichgewicht vollständig nach der rechten Seite verschoben werden. Bei der Umsetzung eines Allyläthers mit einem Alkohol gelingt dies nur, wenn das Endprodukt laufend aus dem Reaktionsansatz abdestilliert werden kann.

Diese Umallylierungen werden, wie die Umvinylierungen mit Vinylacetat, durch Quecksilberacetat und Schwefelsäure katalysiert. Verwendung von Borfluorid anstelle der Säure ergibt jedoch einen aktiveren Katalysator, wobei auch das Quecksilberacetat durch Quecksilberoxyd ersetzt werden kann.

In Analogie zur Umvinylierung wurde der folgende Mechanismus (s. Formel auf nächster Seite) für diese Reaktionen vorgeschlagen¹⁹, wobei R ein H-Atom, eine Alkyl- oder eine Allylgruppe darstellt. Die Addition (a) ist zwar stark bevorzugt, kann aber zu keiner Austauschreaktion führen. Es genügt jedoch, daß der Vorgang (b) daneben in geringem Umfang stattfindet, um über die anschließende Spaltung (c) die Umallylierung zu ermöglichen.

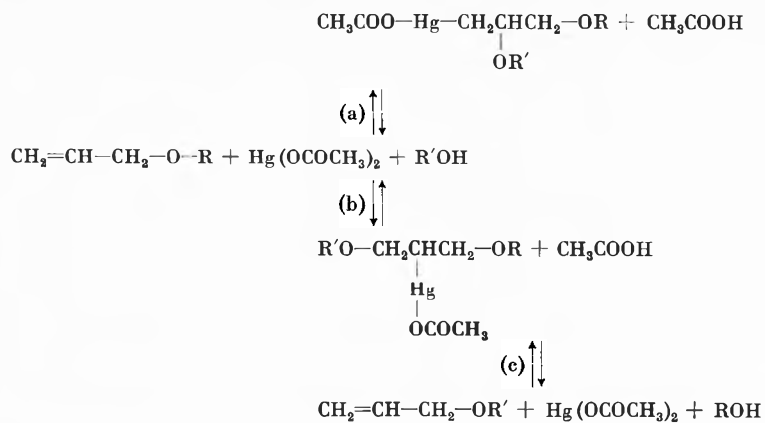
Mit Hilfe solcher Umsetzungen können Allyläther in Ausbeuten von 40 bis 90 Prozent dargestellt werden. In

³⁰ J. FURUKAWA, A. ONISHI und T. TSURUTA, *J. Org. Chem.* 23 (1958) 672.

³¹ T. YOSHIDA und H. HIRAKAWA, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.* 55 (1952) 83; *Chem. Abstr.* 47 (1953) 10272 b.

³² C. D. HURD, R. ROACH und C. W. HUFFMAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 104.

³³ H. HOPFF, U. WYSS und H. LÜSSI, *Helv. Chim. Acta* 43 (1960) 1967.



gleicher Weise ließen sich auch einige Stickstoffheterozyklen mit Allylalkohol in ihre N-Allylderivate überführen³⁴. Während aber mit Saccharin und Carbazol nur bescheidene Umsätze erreicht wurden, konnte das N-Allylbenztriazol in reiner Form mit 70prozentiger Ausbeute erhalten werden. Damit hat sich auch bei der Umallylierung die schon erwähnte Sonderstellung des Benztriazols bestätigt.

³⁴ H. HOPFF und H. LÜSSI, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 1052.