

ml Ether wird filtriert und im Vakuum eingedampft. Chromatographie des Rohproduktes (1.3 g vom Fp=96 °C) an 100 g Kieselgel Woelm 0.05–0.2 mm (Säule 50 × 3 cm) mit 200 ml Essigester ergibt 0.9 g (68%) (4b) als gelbe Kristalle vom Fp=114 °C.

Synthese von (10a)<sup>[11]</sup>: Die Lösung von 700 mg (4b) in 30 ml Toluol wird 30 min unter Rückfluß erhitzt (Entfärbung) und eingedampft. Aufnehmen des Rückstandes in wenig Ether und Kühlen ergibt 550 mg (78%) (10a) vom Fp=161 °C (aus Ether).

Eingegangen am 22. März 1979,  
ergänzt am 5. April 1979 [Z 238]

- [1] F. Arndt, B. Eistert, W. Partale, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 60, 1364 (1927).  
[2] Übersicht: M. Regitz: Diazoalkane. Thieme, Stuttgart 1977, S. 235 ff.  
[3] (2a), (3a): D. Seyferth, R. S. Marmor, P. Hilbert, J. Org. Chem. 36, 1379 (1971); (2b), (3b): M. Regitz, A. Liedhegener, U. Eckstein, M. Martin, W. Anschütz, Justus Liebigs Ann. Chem. 748, 207 (1971).  
[4] J. Ciabattani, E. C. Nathan, J. Am. Chem. Soc. 91, 4766 (1969).  
[5] R. Breslow, L. J. Altman, A. Krebs, E. Mohacsi, I. Murata, R. A. Peterson, J. Posner, J. Am. Chem. Soc. 87, 1326 (1965).  
[6] Bisher war (Tri-tert-butylcyclopropenyl)diazoessigsäure-methylester das einzige Beispiel dieser Stoffklasse; der Ester war aus (1a) und (Diazo-lithio-methyl)essigsäure-methylester erhalten worden: S. Masamune, N. Nakamura, M. Suda, H. Ona, J. Am. Chem. Soc. 95, 8481 (1973). Die Reaktion läßt sich durch Alkylierung des Hg-Derivates wesentlich verbessern.  
[7] Z. Yoshida, Y. Tawara, J. Am. Chem. Soc. 93, 2574 (1971).  
[8] E. Konrath, Fortgeschrittenenarbeit, Universität Kaiserslautern 1979.  
[9] Für (Tri-tert-butylcyclopropenyl)methoxycarbonyl-carben ist eine derartige Umlagerung erwähnt [6]; wie wir fanden (A. Kud, Fortgeschrittenenarbeit, Universität Kaiserslautern 1979), entstehen daneben auch Acetylene.  
[10] G. Weise, Fortgeschrittenenarbeit, Universität Kaiserslautern 1978.  
[11] Die verwendeten Lösungsmittel müssen wasserfrei sein.

## Homogenkatalytische Vinylierung von cyclischen Imiden und Lactamen zur Synthese von N-Vinylmonomeren

Von Ernst Bayer und Kurt Geckeler<sup>[\*]</sup>

N-Vinylverbindungen sind Ausgangsstoffe für wichtige Polymere, z. B. Poly(vinylpyrrolidinon)<sup>[1]</sup>. Bequeme, allgemeine Synthesen für N-Vinylverbindungen waren aber bisher nicht bekannt.

Zur Herstellung von cycloaliphatischen N-Vinylimiden und -lactamen gibt es zwei wichtige Methoden: die Umsetzung der Imide und Lactame nach Reppe<sup>[1]</sup> mit Acetylen bei erhöhtem Druck und die Eliminierung von Alkohol aus den N-(1-Alkoxyethyl)derivaten<sup>[2]</sup>. Das Arbeiten unter Druck und bei höheren Temperaturen führt zu Nebenprodukten und erfordert besondere Sicherheitsvorkehrungen; das Eliminierungsverfahren hat vor allem den Nachteil, daß die Ausgangsverbindungen nur durch mehrstufige Synthese zugänglich sind.

Die Umvinylierung von stickstoffhaltigen Heterocyclen mit Vinylacetat in Gegenwart von Quecksilbersalzen ist beschrieben worden<sup>[3–5]</sup>; bei dieser Methode ist ein Zusatz von Oleum notwendig. Außerdem hat diese Arbeitsweise den Nachteil, daß das Produkt säulenchromatographisch isoliert werden muß<sup>[3,5]</sup>.

Versuche von Hopff et al., N-Vinylimide durch Umvinylierung mit Vinylacetat bei Raumtemperatur<sup>[3]</sup> oder bei 72 °C<sup>[4]</sup> darzustellen, verliefen beim Phthalimid und auch bei anderen Imiden negativ.

Wir haben gefunden, daß cyclische N-Vinylverbindungen (2) aus Imiden und Lactamen mit Vinylacetat in homogener Phase in einer Stufe und in hohen Ausbeuten entstehen, wenn Natrium-tetrachloropalladat als Katalysator verwendet wird (Tabelle 1). Die dargestellten Verbindungen (2)

wurden NMR- und IR-spektroskopisch sowie dünn-schicht-chromatographisch identifiziert.

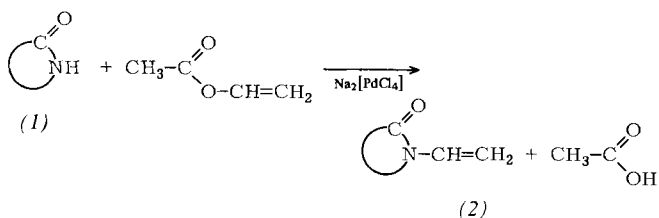


Tabelle 1. Synthetisierte N-Vinylmonomere (2).

(2) R = CH=CH <sub>2</sub>	Ausb. [%]	Reaktions- dauer [h]	Fp [°C]. Kp [°C/Torr] gef.	Lit.-Wert
(2a)	82	20	46	47–48 [6]
(2b)	75	12	84	84 [2]
(2c)	85	20	128/21	111/10 [7]
(2d)	81	12	117	—
(2e)	79	7	131	131–132 [3]

### Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 20 mmol Imid oder Lactam (1) in 50 ml Vinylacetat gibt man unter Rühren 50 mg Na<sub>2</sub>[PdCl<sub>4</sub>] und erhitzt bei Feuchtigkeitsausschluß 4–20 h unter Rückfluß. Nach Zugabe von 200 mg Aktivkohle wird die Lösung 10 min geschüttelt, vom Feststoff abfiltriert und zur Entfernung der Lösungsmittel im Hochvakuum destilliert. Danach gibt man erneut die gleiche Menge an Katalysator und Reagens zu und wiederholt das Verfahren. Zur Isolierung der Vinylverbindung extrahiert man den Feststoff mit Ether oder Petrolether, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und kristallisiert das Produkt (2) um oder destilliert es.

Eingegangen am 5. März 1979 [Z 239]

- [1] W. Reppe et al., Justus Liebigs Ann. Chem. 601, 135 (1956).  
[2] J. Furukawa, A. Onishi, T. Tsuruta, J. Org. Chem. 23, 672 (1958).  
[3] H. Hopff, U. Wyss, H. Lüsi, Helv. Chim. Acta 43, 135 (1960).  
[4] H. Hopff, G. Becker, Makromol. Chem. 133, 1 (1970).  
[5] G. Manecke, C. Rühl, Makromol. Chem. 180, 103 (1979).  
[6] W. E. Hanford, H. B. Stevenson, US-Pat. 2231905 (1941), du Pont.  
[7] W. Reppe, H. Krizkalla, O. Dornheim, R. Sauerbier, US-Pat. 2317804 (1943); Chem. Abstr. 37, 6057 (1943); O. F. Salomon, D. S. Vasilescu, V. Tararescu, J. Appl. Polymer Sci. 12, 1843 (1968).

## Manganhaltige Heterocyclen mit λ<sup>4</sup>-Thia-λ<sup>5</sup>-phosphanorbornadien-Grundgerüst<sup>[1]</sup>

Von Ekkehard Lindner, Axel Rau und Sigurd Hoehne<sup>[\*]</sup>

Metallhaltige Heterocyclen sind für organische Synthesen, insbesondere für katalytische Prozesse von Bedeutung<sup>[2]</sup>. Auf der Suche nach neuen Wegen zu Metallacyclen mit Metall-

[\*] Prof. Dr. E. Bayer, Dr. K. Geckeler  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

[\*] Prof. Dr. E. Lindner, Dipl.-Chem. A. Rau, Dipl.-Chem. S. Hoehne  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1