

exemple, être rapidement synthétisés par la voie d'E. M., sans qu'une quantité correspondante de  $\text{CO}_2$  soit produite.

Les résultats de nos expériences nous suggèrent que 40% environ du glucose utilisé à la synthèse des acides gras ont passé par la voie oxydative et par le cycle d'interconversion des sucres. Ces expériences ont été faites sur l'animal entier et dans des conditions physiologiques. Les résultats de BLACK<sup>6)</sup> et de MUNTZ & MURPHY<sup>24)</sup> se rapportaient au métabolisme de la grande mammaire et du foie. Les nôtres concernent tout d'abord le tissu adipeux et secondairement le foie. Ils reflètent une partie très significative du métabolisme des glucides chez l'animal entier et démontrent l'importance quantitative de l'oxydation directe du glucose chez la Souris *in vivo*.

Ce travail a été effectué grâce à une subvention de la COMMISSION POUR LA SCIENCE ATOMIQUE du FONDS NATIONAL SUISSE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE, Berne.

#### SUMMARY

After injecting glucose-[1- $^{14}\text{C}$ ] and glucose-[6- $^{14}\text{C}$ ] into two series of mice and killing 12 min later, fatty acids are isolated and their radioactivity measured. The results for the liver and the carcass differ significantly and permit the assay of the proportion of glucose molecules which have passed by the oxidative pathway, found to be 35–40%.

Mice are killed 3, 12 and 60 minutes after an injection of a mixture 1:1 of glucose-[1- $^{14}\text{C}$ ] and glucose-[2- $^{14}\text{C}$ ], and after isolation of palmitic acid the distribution of radioactivity in the carboxylic group and in the remainder of its molecule is estimated. The results again show that after 12 or 60 min 35–40% of the glucose has passed by the oxidative pathway; after only 3 minutes, the carboxylic group contains 1/16th of the activity, which suggests that during this time only the EMBDEN-MEYERHOF process intervenes.

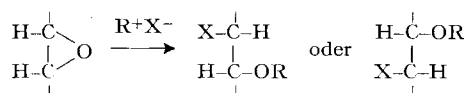
Institut de Chimie physiologique  
de l'Université de Genève

## 17. Zum Verständnis der Epoxydöffnung an Pyranose-Ringen

von G. Huber und O. Schier

(7. 11. 59)

Bei der Einwirkung von sauren, neutralen und basischen Reagenzien auf Anhydrozucker vom Äthylenoxyd-Typ kommt es nach dem Schema

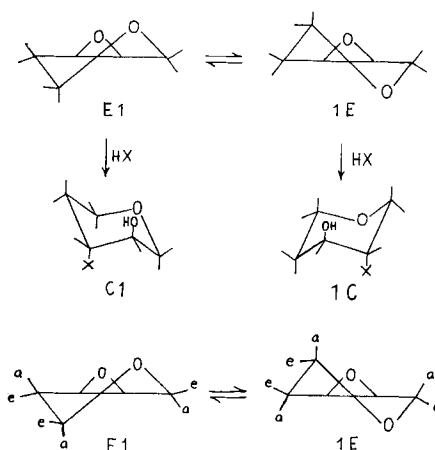


zur Aufspaltung des Epoxyds. Die zahlreichen Möglichkeiten in der Wahl des  $\text{RX}$  haben dieser Reaktionsfolge in der Chemie der Kohlenhydrate eine grosse Verbreitung gebracht. Wie man aus dem angegebenen Schema sieht, können sich dabei 2 Reaktionsprodukte bilden. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass beide Pro-

dukte nebeneinander auftreten können, wobei im allgemeinen eines von beiden vorherrscht. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, die experimentellen Daten theoretisch zu erklären. Die sich widersprechenden Meinungen haben OVEREND & VAUGHAN<sup>1)</sup> ausführlich diskutiert.

**Theoretische Überlegungen.** – Pyranose-Epoxyde kommen in 2 Konformationen vor, die – sofern nicht ein ankondensierter Ring dies hindert – miteinander im Gleichgewicht stehen ( $E1 \rightleftharpoons 1E$ ; s. Formelschema 1). Für die Öffnung der

Formelschema 1



Epoxyde von Steroiden fordert die Regel von FÜRST & PLATTNER<sup>2)</sup> die Bildung di-axialer Produkte. MILLS<sup>3)</sup> hat auf die Anwendbarkeit dieser Regel bei Zucker-epoxyden hingewiesen, die durch ein weiteres Ringsystem stabilisiert sind.

Die FÜRST-PLATTNER'sche Regel enthält das Prinzip, dass sich die Konformation im Laufe der Substitutionsreaktion nicht ändert (s. Formelschema 1). Nur die Übergänge  $E1 \rightarrow C1$  und  $1E \rightarrow 1C$  verlaufen ohne Änderung der Konformation. Die so entstandenen Öffnungsprodukte  $C1$  und  $1C$  werden, falls es stabilere Konformationen gibt, später in diese übergehen. Die Art der Epoxydöffnung wird von diesen Sekundärtransformationen nicht beeinflusst.

Man sieht, dass je nach der Konformation des Epoxyds der Angriffsort des Nucleophils wechselt. REEVES<sup>4)</sup> hat die verschiedenen Faktoren untersucht, welche die Konformation von Pyranose-Ringen bestimmen. Basierend auf den Arbeiten von HASSEL & OTTAR<sup>5)</sup> konnte er zeigen, dass jeder axiale Substituent ausser Wasserstoff dem Pyranosering ein Element der Instabilität verleiht. Es tritt vorwiegend jene Konformation auf, in der die Zahl der Instabilitätsfaktoren die geringste ist. Wenn wir also die Art eines Öffnungsproduktes voraussagen wollen, müssen wir als erstes die Konformation des Epoxyds untersuchen.

<sup>1)</sup> W. G. OVEREND & G. VAUGHAN, *Chemistry & Ind.* 1955, 995.

<sup>2)</sup> A. FÜRST & P. A. PLATTNER, *Abstr. Papers 12th Intern. Congr. Pure Appl. Chemistry*, New York 1951, 405.

<sup>3)</sup> J. A. MILLS, *Add. zu F. H. NEWTH & R. F. HOMER*, *J. chem. Soc.* 1953, 989.

<sup>4)</sup> R. E. REEVES, *J. Amer. chem. Soc.* 72, 1499 (1950).

<sup>5)</sup> O. HASSEL & B. OTTAR, *Acta chem. scand.* 7, 929 (1947).

a) *Konformation von Epoxyden der Pyranosen.* Das Ergebnis einer Analyse der Konfigurationen und Konformationen der 2,3- und 3,4-Anhydro-hexopyranosen<sup>6)</sup> ist in Tab. 1 zusammengefasst. Die Tabelle gibt die Lage der Substituenten ausser H am C-1 ( $\alpha$ -OCH<sub>3</sub> nach der Definition, dass C-1-Substituent und C-5-Substituent auf verschiedenen Seiten des Ringes liegen), C-2 bzw. C-4 und am C-5 ( $-\text{CH}_2\text{OH}$  usw.) in den beiden möglichen Konformationen. Die dem Epoxydring benachbarten Substituenten sind nicht streng axial (a) oder äquatorial (e), sondern nähern sich der bei

Tabelle 1. 2,3- und 3,4-Anhydro-hexopyranosen

	Konformation a = axial e = äquatorial				Öffnungsprodukt	Grösster Substituent am C-Atom	Stabilere Konforma- tion
<i>2,3-Epoxyde</i>	C-1	C-4	C-5	$\alpha$			
Allose	E 1	e	a	a	3-subst. Glucose aus E 1		
	1 E	a	e	e	2-subst. Altrose aus 1 E	4,5	1 E
Gulose	E 1	e	e	a	3-subst. Galaktose aus E 1	4	E 1
	1 E	a	a	e	2-subst. Idose aus 1 E	5	1 E
Mannose	E 1	a	e	e	3-subst. Altrose aus E 1	4,5	E 1
	1 E	e	a	a	2-subst. Glucose aus 1 E		
Talose	E 1	a	a	e	3-subst. Idose aus E 1	5	E 1
	1 E	e	e	a	2-subst. Galaktose aus 1 E	4	1 E
<i>3,4-Epoxyde</i>	C-1	C-2	C-5	$\alpha$			
Allose	E 1	e	a	a	3-subst. Glucose aus E 1		
	1 E	a	e	e	4-subst. Gulose aus 1 E	2,5	1 E
Altrose	E 1	e	e	a	3-subst. Mannose aus E 1	2	E 1
	1 E	a	a	e	4-subst. Idose aus 1 E	5	1 E
Galaktose	E 1	a	e	e	3-subst. Gulose aus E 1	2,5	E 1
	1 E	e	a	a	4-subst. Glucose aus 1 E		
Talose	E 1	a	a	e	3-subst. Idose aus E 1	5	E 1
	1 E	e	e	a	4-subst. Mannose aus 1 E	2	1 E

Doppelbindungen auftretenden semiaxialen und semiäquatorialen Stellung. Die mit Öffnungsprodukte überschriebene Spalte nennt die aus jeder der beiden Konformationen entstehenden Produkte. Die letzten Spalten geben die zu erwartende stabilere Konformation des Epoxyds in Abhängigkeit vom grössten Substituenten an.

b) *Reaktionsgeschwindigkeit der Epoxyd-Öffnung.* Die Menge der von C 1 und 1 C entstehenden Produkte ist nicht unbedingt proportional den Mengen von E 1 und 1 E. Da bei Epoxyden mit flexibler Konformation E 1 und 1 E miteinander im Gleichgewicht stehen, kann eine eventuell schneller reagierende instabile Konformation durch ihre ständige Neubildung aus der stabileren Form zu Produkten führen, welche den aus der stabileren Konformation erwarteten nicht entsprechen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit kann sterisch beeinflusst sein durch die Grösse des angreifenden Nucleophils oder durch die hindernde Wirkung grosser Substituenten. Ein Beispiel sterischer Hinderung ist der Angriff von  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Mg}$  und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Mg}$  auf

<sup>6)</sup> Die Untersuchung beschränkt sich auf 2,3- und 3,4-Epoxyde von Pyranosen. Bei 1,2-Epoxyden erfolgt der Angriff ausschliesslich am C-1 (Einfluss des Ring-Sauerstoffs).

Methyl-2,3-anhydro-4,6-benzyliden- $\alpha$ -D-mannosid. Während die Äthylverbindung erwartungsgemäss in 3-Stellung angreift<sup>7)</sup>, substituiert das Phenyl-Anion in 2-Stellung<sup>8)</sup>. Man darf annehmen, dass die Benzylidengruppe den Angriff des grossen Phenyl-Ions sterisch hindert.

Eine elektronische (induktive) Beeinflussung stammt von dem Epoxyd benachbarten polaren Gruppen. So wird 1-Methyl-2,3-epoxy-cyclohexan in 2-Stellung<sup>9)</sup>, dagegen 1-Methoxy- und 1-Chlor-2,3-epoxy-cyclohexan in 3-Stellung<sup>10)</sup> substituiert.

**Vergleich der experimentellen Daten mit der Theorie** – a) *Epoxyde mit ankondensiertem Ring*. Bei 1,6-Anhydro-Derivaten von Epoxyppyranosen liegen der Substituent am C-Atom 1 und die CH<sub>2</sub>O-Gruppe am C-Atom 5 axial. Daher sind die 1,6-Anhydro-Derivate der Epoxyde von Allose, Altrose und Gulose nur in Konformation E 1 ( $\beta$ -Konfiguration), diejenigen der Epoxyde von Galaktose, Mannose und Talose nur in Konformation 1 E ( $\beta$ -Konfiguration) möglich. Die bekannten Beispiele entsprechen den Voraussagen der Theorie:

1,6-Anhydro-Verbindung von	Vorherrschendes Öffnungsprodukt	Lit.
2,3-Anhydro-talose	2-subst. Galaktose mit NH <sub>3</sub>	<sup>11)</sup>
2,3-Anhydro-4-O-methyl-talose	2-subst. Galaktose mit NH <sub>3</sub>	<sup>12)</sup>
3,4-Anhydro-altrose	Mannose mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<sup>13)</sup>
3,4-Anhydro-talose	4-subst. Mannose mit NH <sub>3</sub> , NaOCH <sub>3</sub>	<sup>11)</sup>

Bei 4,6-O-Benzyliden-Derivaten verlangt die Theorie, dass von den beiden grössten Substituenten, d. h. der Benzylidengruppe an C-4 und C-5 (mit CH<sub>2</sub>O-), beide oder der grössere von beiden (am C-5) äquatorial liegen. Daher sind die 2,3-Epoxyde von Allose und Gulose in Konformation 1 E, die von Mannose und Talose in Konformation E 1 zu erwarten. OVEREND & VAUGHAN<sup>1)</sup> haben tabellarisch die in der Literatur beschriebenen Ringöffnungen derartiger Verbindungen zusammengestellt. Die Überprüfung der 46 bekannten Beispiele der Literatur<sup>14)</sup> ergibt Übereinstimmung in 40 Fällen. Von den 6 abweichenden Ergebnissen betreffen 3 die Epoxydöffnung durch Säuren, wobei die konformationsstabilisierende Benzyliden-Gruppe während der Reaktion, möglicherweise vor der Epoxydöffnung, entfernt wird. Zwei weitere sind heterogene Hydrierungen an RANEY-Nickel, die wahrscheinlich nach einem anderen Reaktionsmechanismus stattfinden. Die 6. Ausnahme ist die Öffnung

<sup>7)</sup> A. B. FOSTER, W. G. OVEREND, M. STACEY & G. VAUGHAN, J. chem. Soc. 1953, 3308.

<sup>8)</sup> G. N. RICHARDS, J. chem. Soc. 1955, 2013.

<sup>9)</sup> M. MOUSSERON, G. MANON & G. COMBES, Bull. Soc. chim. France 1949, 396.

<sup>10)</sup> R. U. LEMIEUX, R. K. KULLNIK & R. Y. MOIR, J. Amer. chem. Soc. 80, 2237 (1958); M. MOUSSERON, R. JACQUIER, M. MOUSSERON-CANET & R. ZAGDOUN, Bull. Soc. chim. France 1952, 1042.

<sup>11)</sup> S. P. JAMES, F. SMITH, M. STACEY & L. F. WIGGINS, J. chem. Soc. 1946, 625.

<sup>12)</sup> R. W. JEANLOZ & P. J. STOFFYN, J. Amer. chem. Soc. 76, 5682 (1954).

<sup>13)</sup> F. H. NEWTH, J. chem. Soc. 1956, 441.

<sup>14)</sup> Zur Liste von OVEREND & VAUGHAN<sup>1)</sup> kommen noch: Methyl-2,3-anhydro-4,6-benzyliden- $\alpha$ -D-allosid wird in 2-Stellung (Bildung eines Altrose-Derivates) substituiert durch CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub><sup>15)</sup>, Guanidin<sup>15)</sup>, MgCl<sub>2</sub>, MgBr<sub>2</sub> und MgJ<sub>2</sub><sup>16)</sup>, Methyl-2,3-anhydro-4,6-benzyliden- $\alpha$ -D-gulosid in 2-Stellung (Idose-Derivat) durch HCl<sup>17)</sup>, und Methyl-2,3-anhydro-4,6-benzyliden- $\alpha$ -D-mannosid in 3-Stellung (Altrose-Derivat) durch MgBr<sub>2</sub> und MgJ<sub>2</sub><sup>16)</sup>. Methyl-2,3-anhydro-4,6-benzyliden- $\alpha$ -D-gulosid gibt mit verd. Schwefelsäure 3,6-Anhydro-galaktose<sup>18)</sup>.

<sup>15)</sup> S. N. DANILOV & I. S. LISHANSKII, Zhur. Obshchei Khim. 25, 2106 (1955).

von Methyl-2,3-anhydro-4,6-O-benzyliden- $\alpha$ -D-allosid durch Methylmagnesiumjodid, die zu einem diäquatorialen Jodhydrin führt<sup>19)</sup>. Die Reaktion ist schwer zu verstehen, besonders da bei demselben Epoxyd mit anderen GRIGNARD-Verbindungen (Äthyl- oder Phenyl-magnesiumhalogenid) das diaxiale Produkt entsteht<sup>20)</sup>. Bei dem entsprechenden Mannosid geben Methyl- und Äthyl-magnesiumjodid dasselbe diaxiale Jodhydrin<sup>21)</sup>.

Tabelle 2. *Öffnung von Epoxyden mit flexibler Konformation*

	Anhydro-methylhexosid	Vorherrschendes Öffnungsprodukt	Lit.
2,3-Anhydro	4,6-Di-O-methyl- $\alpha$ -D-allosid	2-subst. Altrosid mit KOH *3-subst. Glucosid mit $\text{CH}_3\text{MgJ}$ *3-subst. Glucosid mit $\text{MgCl}_2$	22) 19) 16)
	4,6-Di-O-methyl- $\beta$ -D-allosid	2-subst. Altrosid mit KOH oder $\text{NaOCH}_3$	23)
	4,6-Di-O-tosyl- $\alpha$ -D-allosid	2-Desoxy-altrosid mit $\text{LiAlH}_4$	24)
	6-Desoxy- $\alpha$ -L-talosid	3-subst. Idosid mit $\text{NaOCH}_3$	25)
	4-O-Methyl-6-desoxy- $\alpha$ -L-talosid	2-subst. Galaktosid mit $\text{NaOCH}_3$	25)
	4,6-Di-O-methyl- $\beta$ -D-talosid	3-subst. Idosid mit $\text{NH}_3$ , $\text{NaOCH}_3$	26)
	$\alpha$ -D-Mannosid	3-subst. Altrosid mit $\text{NH}_3$	27)
	4,6-Di-O-methyl- $\beta$ -D-mannosid	3-subst. Altrosid mit $\text{NH}_3$ 3-subst. Altrosid und 2-subst. Glucosid mit $\text{NaOCH}_3$	28) 29)
3,4-Anhydro	$\alpha$ -D-Allosid	*3-subst. Glucosid mit $\text{NH}_3$	23)
	$\beta$ -D-Allosid	*3-subst. Glucosid mit $\text{NH}_3$	23)
	2,6-Di-O-methyl- $\beta$ -D-allosid	*3-subst. Glucosid mit $\text{NH}_3$ , $\text{NaOCH}_3$	23)30)
	2,6-Di-O-methyl- $\beta$ -altrosid	4-subst. Idosid mit $\text{NaOCH}_3$	31)
	$\alpha$ -D-Galaktosid	3-subst. Gulosid mit $\text{HCl}$	32)
	6-O-Trityl- $\alpha$ -D-galaktosid	3-subst. Gulosid mit $\text{HCl}$	17)33)
	2-O-Acetyl-6-O-trityl- $\alpha$ -D-galaktosid	3-subst. Gulosid mit $\text{HCl}$	33)
	6-Desoxy- $\alpha$ -L-talosid	3-subst. Idosid mit $\text{NaOCH}_3$	25)
	2-O-Methyl-6-desoxy- $\alpha$ -L-talosid	4-subst. Mannosid mit $\text{NaOCH}_3$	25)
* Von den Erwartungen abweichendes Produkt			

16) G. N. RICHARDS, L. F. WIGGINS &amp; W. S. WISE, J. chem. Soc. 1956, 496.

17) J. G. BUCHANAN, J. chem. Soc. 1958, 995.

18) J. G. BUCHANAN, Chemistry &amp; Ind. 1958, 654.

19) F. H. NEWTH, G. N. RICHARDS &amp; L. F. WIGGINS, J. chem. Soc. 1950, 2356.

20) G. N. RICHARDS &amp; L. F. WIGGINS, J. chem. Soc. 1953, 2442.

21) G. N. RICHARDS, J. chem. Soc. 1954, 4511.

22) G. J. ROBERTSON &amp; H. G. DUNLOP, J. chem. Soc. 1938, 472.

23) S. PEAT &amp; L. F. WIGGINS, J. chem. Soc. 1938, 1810.

24) H. R. BOLLIGER &amp; T. REICHSTEIN, Helv. 36, 302 (1953); H. R. BOLLIGER &amp; M. THÜRKAUF, Helv. 35, 1426 (1952).

25) G. CHARALAMBOUS &amp; E. E. PERCIVAL, J. chem. Soc. 1954, 2443.

26) L. F. WIGGINS, J. chem. Soc. 1944, 522.

27) W. H. MYERS &amp; G. J. ROBERTSON, J. Amer. chem. Soc. 65, 8 (1943).

28) W. N. HAWORTH, W. H. G. LAKE &amp; S. PEAT, J. chem. Soc. 1939, 271.

29) W. H. G. LAKE &amp; S. PEAT, J. chem. Soc. 1938, 1417.

30) S. PEAT &amp; L. F. WIGGINS, J. chem. Soc. 1938, 1088.

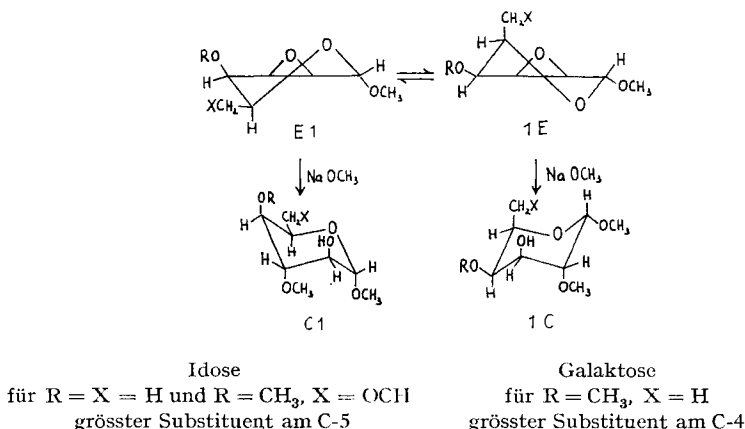
31) W. H. G. LAKE &amp; S. PEAT, J. chem. Soc. 1939, 1069.

32) J. G. BUCHANAN, J. chem. Soc. 1958, 2511.

33) V. Y. LABATON &amp; F. H. NEWTH, J. chem. Soc. 1953, 992.

b) *Epoxyde mit flexibler Konformation*. In Tabelle 2 sind die bei der Öffnung von Epoxyden mit flexibler Konformation erhaltenen Resultate zusammengefasst. Der Vergleich dieser Liste mit den Voraussagen auf Grund der zu erwartenden stabileren Konformation zeigt Übereinstimmung in 17 der 23 beschriebenen Beispiele. Besonders befriedigt der beobachtete Wechsel in den aus den 2,3-Anhydro-talosiden erhaltenen Produkten, der parallel zum Wechsel im grössten Substituenten erfolgt (Formelschema 2).

Formelschema 2



Bei den von den Erwartungen abweichenden Beispielen (durch \* gekennzeichnet) erscheint die Reaktion von Dimethyl-2,3-anhydro-methyl-allosid mit Magnesiumverbindungen als ein weiteres Beispiel für deren Sonderstellung bei Ringöffnungen. Für das Verhalten der 3,4-Anhydro-methyl-alloside haben wir vorläufig keine plausible Erklärung.

Immerhin sollten die Ergebnisse bei den 3,4-Anhydroallosiden im Augenblick mit einiger Vorsicht betrachtet werden: die Versuche wurden nämlich nicht mit Reinsubstanzen durchgeführt, sondern mit einem Gemisch von mindestens 2 Substanzen; zudem waren die Ausbeuten an 3-subst. Glucosiden so gering, dass das wahre Hauptprodukt der Reaktion möglicherweise gar nicht erkannt wurde. Zusätzliche Verwirrung schafft die Tatsache, dass zur Identifizierung der Produkte teilweise das «3-Aminoglucosid» FREUDENBERGS benützt wurde, das vor kurzem als 3-Aminoallosid erkannt worden ist<sup>34)</sup>.

Im gegenwärtigen Zeitpunkt fehlt es an ausreichenden quantitativen Angaben, um das Mengenverhältnis zwischen «normalen» und «abnormen» Öffnungsprodukten zu diskutieren. Hier werden Nachbargruppeneffekte eine bedeutende Rolle spielen. BUCHANAN<sup>47)</sup> hat z. B. darauf hingewiesen, dass bei der Öffnung von Methyl-3,4-anhydro-galaktosid durch verdünnte Säure noch in geringer Menge das abnorme Glucose-Derivat auftritt, während bei entsprechenden 2-O-acetylierten 3,4-Anhydro-galaktosiden nur mehr das normale Öffnungsprodukt, ein Gulose-Derivat, nachzuweisen ist.

<sup>34)</sup> R. U. LEMIEUX & P. CHU, J. Amer. chem. Soc. 80, 4745 (1958).

## ZUSAMMENFASSUNG

Die Epoxydöffnungen an Pyranose-Ringen wurden konformationsanalytisch untersucht. Den Epoxyden wird Semisesselkonformation zugeschrieben. Die meisten experimentellen Ergebnisse der Literatur bestätigen die Annahme, dass der Angriff axial erfolgt und dass im Laufe der Substitutionsreaktion keine Konformationsänderung stattfindet.

Forschungslaboratorien der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel  
Pharmazeutische Abteilung

## 18. Untersuchung über die Umvinylierung mit Stickstoffverbindungen

von H. Hopff, U. Wyss und H. Lüssi

(15. X. 59)

HERRMANN<sup>1)</sup> führte als erster die Umvinylierung ein, indem er Carbonsäuren mit einem leicht zugänglichen Vinylester in Gegenwart eines Quecksilbersalzes einer starken Säure umsetzte. ADELMANN<sup>2)</sup> untersuchte diese Reaktion genauer. Sie wurde zu einer präparativen Methode zur Darstellung aliphatischer Vinylester entwickelt<sup>3)</sup> und auf aromatische<sup>4)</sup> und heterocyclische Mono- und Dicarbonsäuren<sup>5)</sup> übertragen. SHOSTAKOVSKII<sup>6)</sup> verwendete anstelle von Quecksilbersulfat Phosphorpentoxyd als Katalysator und FURUKAWA<sup>7)</sup> benützte Chlorwasserstoff an seiner Stelle.

ADELMANN<sup>8)</sup> übertrug die Umvinylierung auf Phenole, doch zeigte es sich, dass bei Reaktionstemperaturen über 0° grosse Mengen an Nebenprodukten entstanden und erst unter – 30° Vinylphenyläther in mässigen Mengen gebildet werden. Das gleiche gilt auch für die Umsetzung der Alkohole mit Vinylestern oder Vinyläthern in Gegenwart von Quecksilbersulfat<sup>9)</sup>. Dagegen konnte WATANABE<sup>10)</sup> durch Verwendung eines Quecksilbersalzes einer schwachen organischen Säure, wie Quecksilberacetat, Alkohole mit Vinyläthern in beinahe quantitativer Ausbeute umvinylieren.

Während nach ADELMANN<sup>2)</sup> die Umvinylierung über einen Quecksilber-Acetylenkomplex verlaufen dürfte, vermutet WATANABE<sup>11)</sup> das intermediäre Auftreten von

1) W. O. HERRMANN & W. HAEHNEL, FP. 868900; Schw. P. 219926; Schwed. P. 102319.

2) R. L. ADELMANN, J. org. Chemistry **14**, 1055 (1949).

3) D. SWERN & E. F. JORDAN, Org. Synth. **30**, 106 (1950).

4) G. E. HAM & E. L. RINGWALD, J. Polymer. Sci. **8**, 91 (1952).

5) H. HOPFF & H. LÜSSI, Makromolek. Chem. **78/79**, 227 (1955); **25**, 103 (1958).

6) M. F. SHOSTAKOVSKII, Otdel. Khim. Nauk **1951**, 328; Chem. Abstr. **46**, 897i (1952).

7) J. FURUKAWA, A. ONISHI & Y. HASHIGUCHI, J. chem. Soc. Japan (Ind. Chemistry Sect.) **51**, 42 (1946); Chem. Abstr. **44**, 9185i (1950).

8) R. L. ADELMANN, USP 2 579411; USP 2 579412 (1951).

9) R. L. ADELMANN, J. Amer. chem. Soc. **77**, 1669 (1955).

10) W. H. WATANABE, USP 2 760 990 (1956).

11) W. H. WATANABE, J. Amer. chem. Soc. **79**, 2828 (1957).