

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)

HERRMANN¹⁾ führte als erster die Umvinylierung ein, indem er Carbonsäuren mit einem leicht zugänglichen Vinylester in Gegenwart eines Quecksilbersalzes einer starken Säure umsetzte. ADELMANN²⁾ untersuchte diese Reaktion genauer. Sie wurde zu einer präparativen Methode zur Darstellung aliphatischer Vinylester entwickelt³⁾ und auf aromatische⁴⁾ und heterocyclische Mono- und Dicarbonsäuren⁵⁾ übertragen. SHOSTAKOVSKII⁶⁾ verwendete anstelle von Quecksilbersulfat Phosphorpentoxyd als Katalysator und FURUKAWA⁷⁾ benützte Chlorwasserstoff an seiner Stelle.

ADELMANN⁸⁾ 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 Quecksilbersulfat⁹⁾. Dagegen konnte WATANABE¹⁰⁾ durch Verwendung eines Quecksilbersalzes einer schwachen organischen Säure, wie Quecksilberacetat, Alkohole mit Vinyläthern in beinahe quantitativer Ausbeute umvinylieren.

Während nach ADELMANN²⁾ die Umvinylierung über einen Quecksilber-Acetylenkomplex verlaufen dürfte, vermutet WATANABE¹¹⁾ 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 2579412 (1951).

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

10) W. H. WATANABE, USP 2760990 (1956).

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

Organoquecksilber-Verbindungen mit Acetalstruktur. Aus dem bisher Bekannten liesse sich vermuten, dass alle Substanzen mit aktiven Wasserstoffatomen unter geeigneten Bedingungen umvinylierbar sind. Tatsächlich konnte ADELMANN¹²⁾ auch Malonester und Acetessigester der Umvinylierung unterziehen. Um so erstaunlicher ist es, dass über die Darstellung von N-Vinyl-Verbindungen durch Umvinylierung kaum etwas bekannt ist. Nur FURUKAWA¹³⁾ erhielt – allerdings mit Salzsäure als Katalysator – aus Amiden und Sulfonamiden deren Vinylverbindungen.

Da Saccharin in Bezug auf seine Acidität den Carbonsäuren vergleichbar ist, versuchten wir, es mit Vinylacetat und Quecksilbersulfat als Katalysator analog den Carbonsäuren in das N-Vinylderivat überzuführen. Durch chromatographische Auftrennung des Reaktionsgemisches gelang es tatsächlich, das bisher unbekannte N-Vinylsaccharin in 56-proz. Ausbeute zu isolieren. Ein dabei auftretendes Nebenprodukt vom Schmelzpunkt 193° konnte nicht identifiziert werden. N-Vinylsaccharin konnte auch durch direkte Vinylierung von Saccharin mit komprimiertem Acetylen in Gegenwart von Zinkacetat dargestellt werden. Diese Methode wurde früher von ONISHI & FURUKAWA¹⁴⁾ zur Darstellung von N-Vinylphtalimid aus Phtalimid benutzt. Die Umvinylierungsmethode versagte bei letzterem sowie auch bei anderen Imiden vollständig. Auch Amide und Sulfonamide, wie Benzanilid und p-Toluolsulfanilid, konnten nach dieser Methode nicht vinyliert werden. Stets wurden die Ausgangsprodukte fast vollständig zurückgewonnen. Dagegen führte die gleiche Methode bei Heterocyclen, wie Benzimidazol, Methylbenzimidazol und Benztriazol, zu Ausbeuten von 60–94% an N-Vinylverbindungen, die durch Destillation in hoher Reinheit anfallen. Bei der Vinylierung von Carbazol nach der gleichen Methode ging das in Vinylacetat schwer lösliche Ausgangsprodukt rasch und unter schwacher Wärmetönung in Lösung. Nach dem Aufarbeiten konnte nur ein amorphes Pulver, das bei 170–205° erweicht, isoliert werden. Es handelt sich dabei wahrscheinlich um oligomeres Polyvinylcarbazol, denn ein ähnliches Produkt wurde auch erhalten, wenn Vinylcarbazol anstelle von Carbazol dem Reaktionsgemisch zugesetzt wurde. Daraus wurde geschlossen, dass bei der Umvinylierung mit Carbazol zwar Vinylcarbazol entsteht, dieses aber durch das saure Milieu sofort polymerisiert wird. Versuche, die schädliche Säure durch Zusatz von Pyridin, N-Vinyl-methylbenzimidazol oder Soda abzupuffern, führten zu Inaktivierung des Katalysators. Versuche, die Polymerisation durch Herabsetzen der Reaktionstemperatur zu unterdrücken, waren bis – 20° erfolglos. Bei noch tieferen Temperaturen blieb auch die Umvinylierung aus.

Mit den gleichen Ausgangsprodukten wurde auch die obenerwähnte Umvinylierung mit Vinyläther und Quecksilberacetat nach WATANABE¹⁰⁾ versucht. Bei Alkoholen führt diese Methode zu ausgezeichneten Ausbeuten an Vinyläthern. Wir hofften daher, mit ihr vor allem bei sehr schwach sauren Substanzen, wie z. B. Amiden, die N-Vinylverbindungen zu erhalten. Unsere Versuche mit Imiden, Amiden und Sulfonamiden waren aber völlig erfolglos. Dagegen konnte aus einem Ansatz mit Benzimidazol das N-Vinylbenzimidazol in Form seines Pikrats sowie seines quaternären Salzes mit Methyljodid in kleinen Mengen isoliert werden. Beim 2-Methylbenzimid-

¹²⁾ R. L. ADELMANN, USP 2550439 (1951).

¹³⁾ J. FURUKAWA, Kôgyô Kagaku Zasshi 59, 1230 (1956).

¹⁴⁾ A. ONISHI & J. FURUKAWA, J. Soc. org. synthetic Chemistry Japan 9, 2831 (1951); Chem. Abstr. 47, 6864d (1953).

azol und beim Benztriazol versagte die Methode wiederum vollständig. Aus den Ansätzen konnten immer kleine Mengen von zersetzlichen Quecksilberverbindungen der Ausgangsprodukte isoliert werden. Diese sind auch dafür verantwortlich, dass, trotz Zerstörung des Katalysators, bei der Destillation stets metallisches Quecksilber auftritt. Um zu prüfen, ob die Quecksilberverbindung eine Inaktivierung des Katalysators und dadurch das Versagen der Reaktion zur Folge hat, wurde einem Benztriazol-Ansatz nach der Reaktion Äthanol zugefügt und nochmals erhitzt. Aus diesem Ansatz konnte Vinyläthyläther aber in 90% Ausbeute isoliert werden. Der Katalysator wird also nicht durch das Ausgangsprodukt inaktiviert.

Experimenteller Teil

1. *N-Vinylsaccharin*. In 750 ml (8,5 Mol) Vinylacetat wurden heiss 12 g Quecksilberacetat gelöst. Dann wurde die Lösung auf 0° gekühlt und mit 1,5 ml 20-proz. Oleum versetzt. Nach Zugabe von 100 g Saccharin (0,55 Mol) wurde das Reaktionsgemisch unter öfterem Schütteln vier Tage bei 40–50° stengelassen. Nun wurde der Katalysator durch Zugabe von 10 g wasserfreiem Natriumacetat zerstört. Die Lösung wurde mit 2 N Natronlauge zur Entfernung des nichtumgesetzten Saccharins ausgeschüttelt und anschliessend das überschüssige Vinylacetat abdestilliert. Der ölige, rotbraune Rückstand wurde mit der 15fachen Menge Aluminiumoxyd (Akt. II) chromatographisch aufgetrennt, wobei das Öl mit Petroläther auf die Säule aufgezogen und mit Gemischen von Petroläther und Benzol eluiert wurde.

Da die Menge und die Zusammensetzung der entstandenen öligen Produkte von Fall zu Fall trotz möglichster Konstanzhaltung der Versuchsbedingungen stark schwankte, gestaltete sich die chromatographische Auftrennung schwierig.

Aus dem Chromatogramm wurden im besten Fall 54 g (47% d. Th.) *N-Vinylsaccharin* isoliert. Aus Aceton und wenig Wasser bis zum konstanten Smp. umkristallisiert, bildete es farblose Nadeln vom Smp. 131–132°.

$C_9H_7O_3NS$ Ber. C 51,68 H 3,37 N 6,70% Gef. C 51,53 H 3,19 N 6,85%

Ferner wurde ein geringer Anteil eines höher schmelzenden Nebenproduktes isoliert, das aus einem Gemisch von Aceton und Hexan bis zur Smp.-Konstanz umkristallisiert wurde: Farblose Nadeln, Smp. 193°, zersetzlich; Mol.-Gew. 182 (in Campher nach RAST bestimmt).

Gef. C 49,41 H 3,82 N 6,21%

2. *Versuche zur Umvinylieung von Phtalimid*. – a) Zu 400 ml Vinylacetat (4,3 Mol) wurden in derselben Weise 6 g Quecksilberacetat und 0,75 ml 20-proz. Oleum gegeben. Nach Zugabe von 36,7 g Phtalimid (0,25 Mol) wurde das Reaktionsgemisch 4 Tage bei 40–50° stengelassen. Bei der Filtration des Reaktionsgemisches wurde der grösste Teil des eingesetzten Phtalimids zurückgewonnen. Nach Zerstörung des Katalysators mit wasserfreiem Natriumacetat und nach Abdampfen des überschüssigen Vinylacetats blieb ein Öl zurück, aus welchem durch Zugabe von Äthanol und langsames Eindampfen nur unreines Phtalimid (Misch-Smp.) zurückgewonnen wurde. Der zurückbleibende, nicht kristalline Rückstand von 3,7 g wurde chromatographiert, wobei 2,1 g farblose Kristalle vom Smp. 229° (Phtalimid Smp. 238°; *N-Vinylphtalimid* Smp. 84°) eluiert werden konnten. Ein kleiner Rest eines gelben Produktes konnte auch mit Methanol nicht mehr eluiert werden, so dass es sich auch hier nicht um *N-Vinylphtalimid* handeln konnte.

b) In einem zweiten Versuch verwendeten wir Butylvinyläther anstelle von Vinylacetat und Quecksilberacetat und erhitzen das Gemisch ähnlicher molarer Zusammensetzung 8 Std. unter Rückfluss. Die durch Filtration des Reaktionsgemisches zurückgewonnene Menge von Phtalimid war in diesem Fall etwas geringer. Da sich *N-Vinylphtalimid* gut in Benzol löst, wurde der Eindampfrückstand des Filtrates mit Benzol ausgezogen und der eingedampfte Extrakt chromatographiert. Es konnten nur geringe Mengen farbloser Kristalle vom Smp. 148–150° eluiert werden. Diese unbeständige, quecksilberhaltige Verbindung (ähnliche Fälle werden im folgenden genauer beschrieben) wurde nicht weiter untersucht.

3. *Versuche zur Umvinylieung von Benzoessäureanilid*. – a) In 374 ml Vinylacetat (4,1 Mol) wurden 6 g Quecksilberacetat, 0,75 ml Oleum (20-proz.) und 50 g Benzoessäureanilid (0,25 Mol)

in dieser Reihenfolge eingetragen. Das Gemisch wurde unter öfterem Schütteln 4 Tage bei 40–50° belassen. Bei der Aufarbeitung wie oben beschrieben wurde das Benzoessäureanilid quantitativ zurückerhalten.

b) Auch nach zweistündigem Erhitzen von 50 g Benzoessäureanilid (0,25 Mol), 254 g Vinylbutyläther (2,5 Mol) und 5 g Quecksilberacetat unter Rückfluss wurde das Anilid quantitativ zurückerhalten.

4. *N-Vinylbenzimidazol*. – a) In 206 g heissem Vinylacetat (2,4 Mol) wurden 4 g Quecksilberacetat und 0,5 ml Schwefelsäure (100 proz.) gelöst. Nun wurde mit 14 g Benzimidazol (0,12 Mol) versetzt und das Gemisch bei 40–50° 5 Tage unter öfterem Schütteln stehengelassen. Das nach dem beschriebenen Verfahren aufgearbeitete Öl wurde im Vakuum destilliert. Bei 144–146°/11 Torr gingen 10 g (58% d. Th.) *N-Vinylbenzimidazol* über, das durch folgende Derivate identifiziert wurde:

N-Vinyl-N'-methylbenzimidazoliumjodid: 5 g des Öles wurden mit 15 g Methyljodid 2 Std. unter Rückfluss erhitzt. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden aus abs. Äthanol umkristallisiert: Farblose Nadeln, Smp. 190–191°.

$C_{10}H_{11}N_2J$ Ber. C 41,97 H 3,88 N 9,79% Gef. C 41,81 H 3,74 N 10,07%

N-Vinylbenzimidazolkikrat: 5 g des Öles wurden mit einer kaltgesättigten alkoholischen Lösung von Pikrinsäure versetzt. Die ausgefallenen Kristalle wurden aus abs. Äthanol umkristallisiert: Gelbe Nadeln, Smp. 194–195°.

$C_{15}H_{11}O_7N_5$ Ber. C 48,26 H 2,97 N 18,76% Gef. C 48,12 H 3,22 N 18,56%

b) 20 g Benzimidazol (0,17 Mol), 5 g Quecksilberacetat und 150 g Vinylbutyläther (1,5 Mol) wurden 8 Std. unter Rückfluss erhitzt. Anschliessend wurde der Rückstand, welcher aus unverändertem Benzimidazol bestand, abfiltriert und das nach dem Abdampfen des Vinylierungsmittels zurückbleibende Öl im Vakuum fraktioniert, wobei bei 160–170°/17 Torr eine Hauptfraktion überging, während die Siedetemperatur kontinuierlich anstieg (Sdp. des reinen *N-Vinylbenzimidazols*: 144–146°/12 Torr¹⁵). Diese Fraktion wurde 2 Std. mit der dreifachen Menge Methyljodid gekocht. Nach mehrmaliger Umkristallisation aus Äthanol ergab das Reaktionsprodukt ein mit dem unter a) aufgeführten quaternären Methyljodid identisches Produkt: Ausbeute 4–6%, auf umgesetztes Benzimidazol bezogen.

5. *Vinylierung von 2-Methylbenzimidazol*. – a) Ein analoger Ansatz von 15 g (0,12 Mol) Methylbenzimidazol, Vinylacetat und Quecksilbersulfat ergab nach einer Reaktionszeit von fünf Tagen bei 40–50° und bei gleicher Aufarbeitung ein Öl, aus welchem durch Hochvakuumdestillation 12 g (63%) der gesuchten Vinylverbindung isoliert werden konnten (Sdp. 137–139°/2 Torr). Das tiefschmelzende, sehr stark hygroskopische Produkt war nach erneuter Destillation schon analysenrein, so dass es schon aus dem Reaktionsgemisch in grosser Reinheit anfallen musste: Farblose Nadeln, Smp. 39–40°.

$C_{10}H_{10}N_2$ Ber. C 75,92 H 6,37 N 17,71% Gef. C 75,86 H 6,50 N 17,50%

Pikrat: Mit kaltgesättigter, alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt ergab eine geschmolzene Probe der Base ein gelbes Produkt, welches aus Äthanol-Tetrachloräthan 10:1 in gelben Nadeln vom Smp. 204° kristallisierte.

$C_{16}H_{13}O_7N_5$ Ber. C 49,62 H 3,38 N 18,08% Gef. C 49,75 H 3,41 N 18,24%

b) *Vinylierungsversuch mit Quecksilberacetat als Katalysator*. 15 g Methylbenzimidazol (0,12 Mol), 5 g Quecksilberacetat und 120 g Vinylbutyläther (1,2 Mol) wurden 24 Std. unter Rückfluss gekocht, wobei alles in Lösung ging. Dann wurde das Gemisch mit Wasser ausgeschüttelt, um den Katalysator zu entfernen, getrocknet, vom überschüssigen Vinylierungsmittel befreit und das dabei ausfallende Ausgangsmaterial abfiltriert. Das Filtrat wurde zu verschiedenen Malen mit Petroläther verdünnt, wobei sich neuerdings Ausgangsmaterial ausschied. Wurde nun die Mutterlauge mit der dreifachen Menge Methyljodid gekocht, so fiel ein sehr schwerlösliches Salz an, welches nur mit grosser Mühe aus Chlorbenzol unter teilweiser Zersetzung umkristallisiert werden konnte. Dieses Produkt vom Smp. 242° enthält Quecksilber. Wurde hingegen das anfallende Öl im Vakuum destilliert und die bei 170–190°/15 Torr übertretende Haupt-

¹⁵) J. MEISENHEIMER & B. WIEGER, J. prakt. Chem. [2] 102, 59 (1921).

fraktion mit der dreifachen Menge Methyljodid gekocht, so entstand ein mit methyljodiertem Ausgangsprodukt identisches Material, wobei während der Destillation gleichzeitig eine starke Quecksilberabscheidung auftrat.

6. – a) *N-Vinylbenztriazol*. In analoger Weise wurden 15 g Benztriazol (0,12 Mol), 103 g Vinylacetat (1,2 Mol) und der im Reaktionsgemisch hergestellte Quecksilbersulfat-Katalysator unter öfterem Schütteln 4 Tage bei 40–50° belassen. Das durch die oben beschriebene Aufarbeitungsmethode erhaltene ölige Produkt wurde im Hochvakuum destilliert und ergab bei 117–119°/2 Torr 13 g (72%) *N-Vinylbenztriazol*. Nach einmaligem Umkristallisieren aus einem Gemisch von Aceton/Hexan war das Produkt analysenrein: Farblose Nadeln, Smp. 29–30° (Lit. 29–30°¹⁶⁾).

$C_8H_7N_3$ Ber. C 66,19 H 4,86 N 28,95% Gef. C 66,33 H 4,99 N 28,95%

Wurde bei gleichem Ansatz das Gemisch bei 20° 6 Tage stehengelassen, so wurden 94% d. Th. der gesuchten Vinylverbindung erhalten. Weitere Versuche zeigten, dass auch die Erhöhung der Reaktionstemperatur bis zum Siedepunkt des Gemisches bei einer Reaktionszeit von 2 Std. ebenfalls in 86% Ausbeute zur gewünschten Verbindung führte, wobei das Molverhältnis Vinylacetat zu Benztriazol 5:1 oder 1:1 gewählt wurde.

b) *Vinylieierungsversuch mit Quecksilberacetat als Katalysator*. 15 g Benztriazol (0,12 Mol), 5 g Quecksilberacetat und 120 g Vinylbutyläther (1,2 Mol) wurden 24 Std. unter Rückfluss erhitzt. Das nach der oben beschriebenen Aufarbeitung anfallende Öl wurde in heissem Petroläther aufgenommen und von ausgeschiedenem Ausgangsmaterial abfiltriert, worauf es nach zwei Verfahren aufgearbeitet wurde.

ba) Die eine Hälfte des Öls wurde im Vakuum destilliert, wobei bei 166–170°/15 Torr eine Hauptfraktion überging, welche, mit der dreifachen Menge Methyljodid 2 Std. unter Rückfluss erhitzt, eine mit dem Reaktionsprodukt aus Benztriazol und Methyljodid identische Substanz ergab. Benztriazol wird an seiner NH-Gruppe durch Methyljodid zuerst substituiert, worauf anschliessend Quaternisierung eintritt: N-Methyl-N'-methyl-benztriazoliumjodid, schwach gelb gefärbte Nadeln, Smp. 177–178°, zersetzlich.

$C_8H_{10}N_3J$ Ber. C 34,93 H 3,66 N 15,28% Gef. C 34,99 H 3,99 N 15,24%

bb) Die andere Hälfte wurde direkt mit der dreifachen Menge Methyljodid 2 Std. unter Rückfluss erhitzt und ergab gelbliche, zersetzliche, quecksilberhaltige Kristalle vom Smp. 171° (N_1 -Acetoxymercuri-benztriazol-methojodid?).

$C_9H_{10}O_2N_3JHg$ Ber. C 20,80 H 1,94 N 8,09% Gef. C 20,11 H 1,97 N 8,83%

7. *Abwesenheit einer störenden Wirkung dieser quecksilberhaltigen Produkte auf die Umvinylieierung mit Quecksilberacetat als Katalysator*. Zum oben beschriebenen Ansatz von Benztriazol, Quecksilberacetat und Vinylbutyläther wurden nach 24stündigem Erhitzen unter Rückfluss 50 ml Äthanol gegeben. Das Ganze wurde noch 2 Std. unter Rückfluss erhitzt. Die Destillation ergab bei Sdp. 33–36°/730 Torr in 90% Ausbeute reinen Vinyläthyläther⁹⁾; $n_D^{20} = 1,3769$ (Lit. 1,3768⁹⁾).

8. *Umvinylieierungsversuch von p-Toluolsulfanilid*. – a) 6 g Quecksilberacetat, 300 ml Vinylacetat (3,26 Mol), 0,75 ml 20-proz. Oleum und 50 g p-Toluolsulfanilid (0,20 Mol) wurden in der schon beschriebenen Weise zusammengegeben und 4 Tage bei 40–50° stehengelassen. Die anfangs hellrote Lösung nahm eine immer dunklere Farbe an. Der Katalysator wurde wie üblich zerstört und anschliessend die Lösung mit 2N Natronlauge ausgeschüttelt, wobei durch Zugabe von Eis die beträchtliche Erwärmung herabgesetzt wurde. Aus dem Waschwasser konnte durch Ansäuern ein Teil des Anilids zurückgewonnen werden. Die organische Lösung wurde anschliessend eingeeengt, wobei aus dem zurückbleibenden Öl nochmals geringe Mengen von Ausgangsmaterial auskristallisierten. Das restliche Öl wurde hierauf chromatographiert, wobei 1 g eines unbekannten Nebenproduktes, Smp. 156°, erhalten wurde.

b) Ein Gemisch von 50 g p-Toluolsulfanilid, 6 g Quecksilberacetat und 200 g Vinylbutyläther (2 Mol) wurde 4 Std. unter Rückfluss erhitzt. Beim Abkühlen der Lösung konnte die Hälfte des eingesetzten Anilids zurückgewonnen werden, und aus dem nach Abdampfen des Vinyläthers zurückbleibenden, gelben Öl konnte durch stufenweise Kristallisation nur Ausgangsmaterial isoliert werden.

¹⁶⁾ F. KROLLPFEIFFER & A. ROSENBERG, Ber. deutsch. chem. Ges. 71 B, 596 (1938).

9. *Versuche zur Umvinylierung mit Carbazol.* – a) *Oligomeres Vinylcarbazol.* 206 g Vinylacetat (2,4 Mol), 4 g Quecksilberacetat, 0,5 ml 100-proz. Schwefelsäure und 20 g Carbazol (0,12 Mol) wurden wie üblich zusammengegeben. Nach 1 Std. war alles in Lösung gegangen, worauf der Katalysator wie üblich zerstört und das Vinylacetat abgedampft wurde. Es blieb ein gelbes, amorphes Pulver zurück, welches durch Umfällen aus Methanol und Wasser gereinigt wurde: Erweichungspunkt 170–190°, Mol.-Gew. 448, nach Rast in Campher bestimmt. Polymerisationsgrad: 2,3.

Der Kontrollversuch mit Vinylcarbazol anstelle von Carbazol unter denselben Bedingungen ergab ebenfalls ein amorphes Pulver: Erweichungspunkt 178–205°, Mol.-Gew. 751. Polymerisationsgrad: 3,9.

Wie zu erwarten war, ergab der Versuch mit Vinylcarbazol ein reineres und höhermolekulares Produkt. Der niedere Polymerisationsgrad ist durch das für Polymerisationsversuche keineswegs geeignete Umvinylierungssystem bedingt.

b) 20 g Carbazol (0,12 Mol), 240 g Butylvinyläther (2,4 Mol) und 5 g Quecksilberacetat wurden 24 Std. unter Rückfluss erhitzt. Durch Filtration konnten 15 g des Ausgangsprodukts unverändert zurückgewonnen werden, worauf das Filtrat eingengt und das zurückbleibende Öl bei –40° ausgefroren wurde. Die weisse, kristalline Masse wurde aus Petroläther und dann aus Methanol bis zur Smp.-Konstanz umkristallisiert: farblose, quecksilberhaltige Plättchen, Smp. 85°, Misch-Smp. mit Vinylcarbazol (Smp. 63–64°) deutlich erniedrigt.

Gef. C 48,36 H 5,61 N 2,64%

Die Konstitution dieser Verbindung konnte noch nicht aufgeklärt werden.

10. *Vinylierung von Saccharin mit Acetylen.* 100 g Saccharin (0,55 Mol), 3 g Zinkoxyd, 200 ml Xylol und 15 ml Acetanhydrid wurden zusammen in einem 2-l-Autoklaven mit Magnetrührung mit 16 atü Acetylen 15 Min. auf 245–255° erhitzt. Vor der Reaktion wurde das Acetylen mit reinem Stickstoff auf 35 atü verdünnt.

Nach der Reaktion wurde der Autoklaveneinhalt filtriert. Der Filterkuchen wurde mit 200 ml Benzol gewaschen. Filtrat und Waschflüssigkeit wurden zusammen im Wasserstrahlvakuum eingedampft. Der Rückstand wurde wieder in 1 l Benzol gelöst. 250 ml dieser Lösung liess man durch eine Chromatographiersäule aus 300 g Alox laufen. Die drei ersten Fraktionen zu je 100 ml lieferten zusammen 7,7 g rohes Vinylsaccharin. Aus dem gesamten Ansatz konnten so 31 g (27%) Vinylsaccharin isoliert werden. Nach Umkristallisieren aus Methanol, Smp. 132°, Misch-Smp. mit dem durch Umvinylierung gewonnenen Vinylsaccharin ebenso.

Der LONZA ELEKTRIZITÄTWERKE UND CHEMISCHE FABRIKEN AG. sind wir für die Unterstützung dieser Arbeit zu grossem Dank verpflichtet.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Umvinylierung von Imiden, Amiden, Sulfonamiden und Heterocyclen mit Vinylacetat in Gegenwart von Quecksilbersulfat wurden N-Vinylsaccharin, N-Vinylbenzimidazol, N-Vinyl-2-methyl-benzimidazol und N-Vinylbenztriazol mit sehr guten Ausbeuten erhalten. Anstelle des Vinylcarbazols wurde dessen Oligomeres isoliert. Von Phtalimid, Benzanilid und p-Toluolsulfanilid konnten keine N-Vinyl-Verbindungen erhalten werden.

Die Umvinylierung der gleichen Verbindungen mit Vinylbutyläther in Gegenwart von Quecksilberacetat als Katalysator ergab nur beim Benzimidazol geringe Mengen N-Vinyl-Derivat. Dagegen wurden stets Quecksilberverbindungen des Ausgangsprodukts isoliert. Es konnte jedoch nachgewiesen werden, dass deren Bildung nicht für das Ausbleiben der Reaktion verantwortlich ist.

N-Vinylsaccharin konnte auch durch direkte Vinylierung mit komprimiertem Acetylen in Gegenwart von Zinkacetat erhalten werden.

Technisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich