

Zur Kenntnis der aromatischen Vinylester

Von Heinrich Hopff und Heinz Lüssi

*Aus dem Technisch-Chemischen Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule Zürich*

Eingegangen am 21. Oktober 1955

ZUSAMMENFASSUNG:

Die Darstellung von neuen Vinylestern aromatischer und heterocyclischer Carbonsäuren nach bekannten Methoden wird beschrieben. Im Gegensatz zu den Literaturangaben wurde gefunden, daß auch Divinylester aus Dicarbonsäuren durch direkte Vinylierung mit Acetylen darstellbar sind.

RÉSUMÉ:

La préparation à l'aide de méthodes connues de nouveaux esters vinyliques des acides aromatiques et hétérocycliques est décrite. Contrairement aux indications de la littérature, il a été constaté que la vinylation directe des acides dicarboxyliques avec l'acétylène peut être utilisée pour la préparation d'esters divinyls.

SUMMARY:

The preparation of new vinylesters of aromatic carboxylic acids has been studied. Contrary to the literature it has been found that dicarboxylic acids like iso- and terephthalic acid can be vinylated by direct reaction with acetylene under pressure in the presence of zinc catalysts.

Während die homologe Reihe der aliphatischen Vinylester vom Vinylformiat bis zum Vinylstearat schon seit langem bekannt ist und einzelne Vertreter dieser Reihe, wie das Vinylacetat, großtechnische Anwendung gefunden haben, ist über die Vinylester aromatischer Carbonsäuren mit Ausnahme von Vinylbenzoat nur wenig bekannt. Wir haben aus diesem Grunde eine größere Anzahl von Vinylestern aromatischer Carbonsäuren dargestellt und näher untersucht.

In der Literatur ist eine größere Anzahl von Methoden zur Darstellung von Vinylestern beschrieben. F. Kainer¹⁾ gibt eine gute Übersicht über die bisher vorgeschlagenen Wege. Die Vinylierung der höheren Fettsäuren und der aromatischen Carbonsäuren kann nach drei verschiedenen, präparativ brauchbaren Methoden erfolgen, von denen die direkte Anlagerung von Acetylen an Carbonsäuren nach dem DRP. 271381 der

¹⁾ F. Kainer, Kolloid-Z. **123** (1951) 40.

Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron besonders wichtig ist. Als Katalysatoren werden dabei Quecksilbersalze vorgeschlagen. In manchen Fällen sind Zink- oder Cadmiumkatalysatoren vorzuziehen, die erstmals in dem DRP. 485271 des Consortiums für Elektrochemische Industrie erwähnt sind und später von W. Reppe²⁾ zur Herstellung von Vinylestern höherer Fettsäuren und aromatischer Carbonsäuren³⁾ verwendet wurden. Dabei erwies sich die Anwendung von Acetylen unter Druck gemäß DRP. 373369 (Plauson Forschungsinstitut) als vorteilhaft. H. Fischer und A. Freitag⁴⁾ haben dieses Verfahren so abgewandelt, daß die Reaktion zwischen der Carbonsäure und Acetylen in der Gasphase über einem feststehenden Katalysator auf Zink- oder Cadmium-Basis durchgeführt wird. Dieses Verfahren setzt natürlich eine bestimmte Flüchtigkeit der Carbonsäure voraus. Eine dritte Methode besteht in der Umvinylieung der Carbonsäure mit einem leicht zugänglichen Vinylester in Gegenwart von Quecksilbersulfat. Diese Methode wurde unter anderem von W. O. Herrmann und Mitarbeitern eingeführt⁵⁾. Es war das Verdienst R. L. Adelmans⁶⁾, gezeigt zu haben, daß sich die Umvinylieung wesentlich von der Umesterung unterscheidet. Die Methode eignet sich wegen ihrer apparativen Anspruchslosigkeit vorzüglich zur Darstellung kleiner Vinylestermengen im Laboratorium⁷⁾. Überdies hat sie den Vorzug, bei sehr milden Bedingungen zu arbeiten, was – wie wir später sehen werden – für weniger stabile Carbonsäuren unerlässlich ist.

Wir haben nun die Druckvinylieung an einer größeren Reihe von aromatischen Carbonsäuren auf ihre Verwendbarkeit geprüft und in einigen Fällen mit der Umvinylieungsmethode verglichen. In diesem Zusammenhang wurde dann auch eine Anzahl neuer Vinylester dargestellt. Im Gegensatz zu älteren Literaturangaben konnten wir zeigen, daß sich auch Dicarbonsäuren wie Iso- und Terephthalsäure in die entsprechenden Mono- und Divinylester überführen lassen.

Methode der direkten Vinylieung

In den meisten Fällen erwiesen sich die in DRP. 589970 angegebenen Versuchsbedingungen als brauchbar. Darnach werden ca. 2 % Zink- bzw. Cadmiumoxyd in der geschmolzenen Carbonsäure gelöst, die Schmelze

²⁾ W. Reppe, DRP. 588352.

³⁾ W. Reppe, DRP. 589970; vgl. auch W. Reppe, Neue Entwicklungen auf dem Gebiete der Chemie des Acetylen und Kohlenoxyds, Springer-Verlag, Berlin 1949.

⁴⁾ H. Fischer u. A. Freitag, DRP. 740678; vgl. auch Engl. P. 654471.

⁵⁾ W. O. Herrmann u. Mitarb., DRP. 654282; Schweiz. P. 219926; Schwed. P. 102319.

⁶⁾ R. L. Adelman, J. org. Chemistry 14 (1949) 1057.

⁷⁾ D. Swern u. E. F. Jordan, Org. Syntheses 30 (1950) 106.

dann mit etwa der doppelten Menge eines flüssigen Kohlenwasserstoffs verdünnt und das Reaktionsgemisch im Autoklaven mehrere Stunden bei 180–190° C mit komprimiertem Acetylen behandelt.

Es hat sich gezeigt, daß geringe Feuchtigkeitsmengen die Reaktion stören. Bei der hohen Reaktionstemperatur wird primär gebildeter Vinylester durch Wasserspuren verseift und durch Verharzung des dabei entstandenen Acetaldehyds wieder Wasser gebildet. Dadurch wird Acetylen für Nebenreaktionen verbraucht. Durch Zugabe von Essigsäureanhydrid konnte dieser Nachteil ausgeschaltet werden. Das Schmelzen der Carbonsäure vor dem Vinylieren wurde dadurch überflüssig.

Ferner erwies es sich als vorteilhaft, bei höheren Temperaturen, z. B. 230° C, zu arbeiten. Bei dieser Temperatur wird das Acetylen schnell aufgenommen und die Reaktion ist schon nach 15–20 Minuten beendet. Die Ausbeute wird dadurch nicht vermindert.

Die Aufarbeitung der Produkte geschah in üblicher Weise durch fraktionierte Destillation. Die flüssigen Vinylester konnten dabei nicht immer in reiner Form erhalten werden. Wo die Destillation wegen zu hoher Siedepunkte der Vinylester nicht möglich war, wurde sie durch eine Vorreinigung durch Absorption der Harze an einer Aloxkolonne ersetzt.

Systematische Vinylierungsversuche mit verschiedenen aromatischen Carbonsäuren

In den folgenden Zusammenstellungen sind die Carbonsäuren (R-COOH) nach der Art ihres Restes (R) geordnet.

1. Gruppe: R = Unsubstituierter aromatischer Kohlenwasserstoffrest

Die Vinylester dieser Carbonsäuren wurden in guter Ausbeute erhalten. Die physikalischen Daten der dargestellten Vinylester sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 1. Vinylester unsubstituierter aromatischer Carbonsäuren

Vinylester der	Eigene Werte		Literaturwerte		
	Kp °C (mm Hg)	F °C	Kp °C (mm Hg)	F °C	Lit.
Benzoesäure	80,5 (9)	—	72–4 (3)	—	^{a)}
o-Toluylsäure	92,5 (9)	—	—	—	—
p-Toluylsäure	99–100 (9)	—	103 (11,5)	—	^{a)} *)
p-Diphenylcarbonsäure	166 (0,3)	50,5–51,5	169 (3,5)	50–1,5	^{a)} *)
α-Naphthoesäure	126–8 (0,05)	—	145–155 (5)	—	^{a)}
β-Naphthoesäure	144 (0,2)	44–5	153 (4)	—	^{a)}

^{a)} G. E. Ham u. E. L. Ringwald, J. Polymer Sci. 8 (1952) 91.

*) Durch Umvinylierung hergestellt.

2. Gruppe: $R = \text{Chlorsubstituierter aromatischer Rest}$

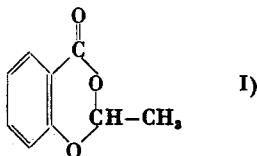
Diese Carbonsäuren verhalten sich wie die unsubstituierten. Störungen treten jedoch ein, wenn das Halogen nur locker gebunden ist. Ein Versuch, 1-Chloranthrachinon-2-carbonsäure zu vinylieren, verlief erfolglos. Das organische Zinksalz setzt sich mit dem Ausgangsprodukt zu katalytisch inaktivem Zinkchlorid um.

Tabelle 2. Vinylester von chlorierten aromatischen Carbonsäuren

Vinylester der	Eigene Werte		Literaturwerte		
	Kp °C (mm Hg)	F °C	Kp °C (mm Hg)	F °C	Lit.
o-Chlorbenzoesäure	116–8 (14)	–	115 (12)	–21	^{8, 9} *)
m-Chlorbenzoesäure	84–6 (0,025)	–	–	–	–
p-Chlorbenzoesäure	118–120 (14)	49–50	122 (20)	49–50	^{8, 9} *)
2,3,4,5-Tetrachlorbenzoesäure	125–134 (0,1)	48–49	121–4 (0,2)	48,5–49	¹⁰ *)

3. Gruppe: $R = \text{Phenolischer Rest}$

Versuche, die Vinylester der Salicylsäure, p-Oxybenzoesäure und 2,3-Oxynaphthoesäure durch direkte Vinylierung zu erhalten, mißlingen, da die Carbonsäuren unter den Reaktionsbedingungen rasch decarboxylieren. D. T. Mowry, W. H. Yanko und E. L. Ringwald¹¹⁾ versuchten, o-Oxycarbonsäurevinylester durch Umvinylierung darzustellen, erhielten aber das isomere 2-Methyl-4-keto-1,3-benzodioxan (I) (F: 33° C) statt Salicylsäurevinylester.



Dieser Befund wurde durch eigene Versuche bestätigt. Ein analoger Umvinylierungsversuch wurde von uns mit p-Oxybenzoesäure durchgeführt. Im Gegensatz zu Salicylsäure ist hier die Bildung eines Dioxan-

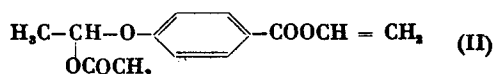
⁹⁾ D. T. Mowry u. G. E. Ham, US. P. 2465316.

¹⁰⁾ W. E. Cass, US. P. 2524513.

¹¹⁾ D. T. Mowry, W. H. Yanko u. E. L. Ringwald, J. Amer. chem. Soc. **69** (1947) 2358; vgl. auch Engl. P. 645130 u. US. P. 2370779.

*) Durch Umvinylierung hergestellt.

ringes nicht möglich. Das in 24 %iger Ausbeute entstandene Produkt vom Fp. 33° C (Kp.: 133–8° C/0,4 mm Hg) hat die Formel $C_{13}H_{14}O_5$ und dürfte folgende Konstitution besitzen:



Acetoxybenzoesäuren lassen sich mit Acetylen direkt vinylieren, wenn auch die Ausbeuten infolge Nebenreaktionen niedrig sind. Methoxybenzoesäuren lassen sich ebensogut vinylieren, wie unsubstituierte oder halogenierte Benzoesäuren.

Tabelle 3. Vinylester von aromatischen Oxycarbonsäuren

Vinylester der	Eigene Werte		Literaturwerte		
	Kp ° C (mm Hg)	F ° C	Kp ° C (mm Hg)	F ° C	Lit.
Acetylsalicylsäure	109–10 (0,025)	—	145–150 (3)	—	⁸⁾
p-Acetoxybenzoesäure .	110–11 (0,09)	42,5–43	—	—	—
m-Methoxybenzoesäure	104–6 (0,03)	—	—	—	—
Anissäure	135 (11)	59	140 (30)	57–9	^{8, 12)} *)
3,4,5-Trimethoxybenzoesäure	142 (0,7)	82,5–83,5	—	—	—

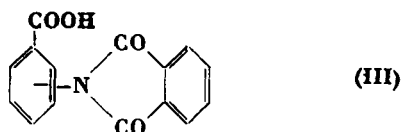
4. Gruppe: R = Stickstoffsubstituierter aromatischer Rest

Die freien Aminobenzoesäuren lassen sich nicht in ihre Vinylester überführen, weder durch direkte Vinylierung noch durch Umvinylierung. Die NH_2 -Gruppe stört die Reaktion vollständig. Dies darf jedoch nicht auf ihre Basizität zurückgeführt werden, denn der Vinylester der stärker basischen p-Dimethylaminobenzoesäure konnte nach beiden Methoden erhalten werden. Allerdings tritt bei der direkten Vinylierung mit Acetylen teilweise Decarboxylierung ein, so daß neben dem Vinylester Dimethylanilin gefunden wird. Die Ausbeute ist entsprechend schlecht und die Umvinylierung erweist sich wegen der milden Reaktionsbedingungen als vorteilhafter.

Die Vinylester der Acetylaminobenzoesäuren konnten nach keiner Methode erhalten werden; dagegen sind die Phthalimidobenzoesäuren (III) mit Acetylen leicht in die Vinylester überführbar.

¹²⁾ D. T. Mowry u. G. E. Ham, U.S. P. 2465317.

*) Durch Umvinylierung hergestellt.



Die Vinylierung der Nitrobenzoesäuren mit Acetylen unter Druck wurde wegen der Explosionsgefahr nicht versucht. Der p-Nitrobenzoesäurevinylester wurde durch Umvinylierung in guter Ausbeute erhalten.

Tabelle 4. Vinylester von aromatischen Aminocarbonsäuren

Vinylester der	Eigene Werte		Literaturwerte
	Kp ° C (mm Hg)	F ° C	
p-Dimethylaminobenzoesäure ...	130–140 (0,1)	68,5–9,5	Substanzen bisher unbekannt
o-Phthalimidobenzoesäure	—	107,5–9	
p-Phthalimidobenzoesäure	—	170	
p-Nitrobenzoesäure	102–4 (0,5)	74,5–5,5	

5. Gruppe: R = Heterocyclischer Rest

Die Furan-2-carbonsäure und die Thiophen-2-carbonsäure ließen sich ohne weiteres mit Acetylen vinylieren. Die Nikotinsäure dagegen bereitete Schwierigkeiten, indem sie nur sehr geringe Mengen ihres Vinylesters liefert. Die Säure gibt unter den Reaktionsbedingungen mit Acetylen ein dunkles, sprödes Harz.

Tabelle 5. Vinylester von heterocyclischen Carbonsäuren

Vinylester	Eigene Werte	Literaturwerte
	Kp ° C (mm Hg)	
Furan-2-carbonsäurevinylester	70–3 (10)	Substanzen bisher unbekannt
Thiophen-2-carbonsäurevinylester	84–7 (10)	
Nikotinsäurevinylester	105–8 (12)	

Zur Charakterisierung wurde der Nikotinsäurevinylester in das bei 145° C schmelzende Pikrat übergeführt. Erhitzen mit einem Überschuß an Methyljodid ergibt das quaternäre Salz, das aus Aceton umkristallisiert bei 126–7° C schmilzt.

Dicarbonsäure-Monovinyl- und Divinylester

In der Literatur wird allgemein die Ansicht vertreten, daß sich Dicarbonsäuren nicht direkt mit Acetylen vinylieren lassen^{13, 14, 15}), ohne daß jedoch Gründe und experimentelle Einzelheiten angegeben werden. A. Pechukas¹⁶) schlägt zur Darstellung von Divinylestern die Umsetzung der Dicarbonsäuredinatriumsalze mit Vinylchloroformiat vor. Japanische Autoren¹⁷) wollen Divinyladipat durch Umesterung von Adipinsäure mit Vinylacetat in Gegenwart von HCl gewonnen haben. Dies scheint jedoch im Widerspruch zu stehen mit den Untersuchungen von R. L. Adelman⁶), der ebenfalls diesen Divinylester erhielt, die Umvinylierung aber mit Quecksilbersulfat katalysieren mußte. W. Reppe³) hat angeblich durch direkte Vinylierung von Phthalsäuremonoäthylester Äthylvinylphthalat erhalten. Dieser Versuch konnte nicht reproduziert werden. Phthalsäuremonoäthylester zerfällt bei Temperaturen über 100° C schnell in Phthalsäureanhydrid und Äthanol. Dagegen konnte das stabile Monomethylterephthalat mit guter Ausbeute mit Acetylen zu Methylvinylterephthalat vinyliert werden.

Phthalsäure kann nicht vinyliert werden; sie geht unter Wasserabspaltung in Phthalsäureanhydrid über. Versuche, Isophthalsäure und Terephthalsäure zu vinylieren, waren wegen der schlechten Löslichkeit in den als Lösungsmittel verwendeten Kohlenwasserstoffen zunächst ohne Erfolg. Versuche, Benzoesäuren gleichzeitig mit diesen Dicarbonsäuren zu vinylieren, haben ergeben, daß dabei sogar die Vinylierung der Monocarbonsäuren gehemmt wird. Damit wurde gezeigt, daß Dicarbonsäuren den Katalysator inaktivieren. Schließlich gelang es durch Verwendung geringer Mengen von Lösungsmitteln und höheren Temperaturen (250° C) auch Dicarbonsäuren mit Acetylen zur Reaktion zu bringen. Infolge der größeren Polymerisationstendenz der Divinylester sind die Ausbeuten schlechter.

Bei Verwendung größerer Lösungsmittelmengen im Vinylierungsansatz bleibt der Umsatz gering. In einer großen Reihe von Versuchen konnte aber immer eine geringe Menge des leicht isolierbaren Monovinylesters isoliert werden.

¹³) K. Ziegler, *Präparative Organ. Chem.* B 36.I (1948) 24.

¹⁴) J. M. DeBell, W. C. Goggin u. W. E. Gloor, *German Plastics Practice* 1946, 503.

¹⁵) C. E. Schildknecht, *Vinyl and Related Polymers* 1952, 382.

¹⁶) A. Pechukas, *US. P.* 2472434.

¹⁷) J. Furukawa, A. Onishi u. Y. Hashiguchi, *J. chem. Soc. Japan, (Ind. Chem. Sect.)* 51 (1946) 42–3 [*C.A.* 44 (1950) 9185 i].

Tabelle 6. Vinylester von Dicarbonsäuren

Vinylester	Eigene Werte		Literaturwerte
	Kp °C (mm Hg)	F °C	
Monovinylisophthalat	—	146–7,5	Substanzen bisher unbekannt
Divinylisophthalat	120–5 (0,1)	59–60	
Methylvinylterephthalat	100 (0,04)	61,5–62	
Monovinylterephthalat	—	194–5,5	
Divinylterephthalat	110–120 (0,05)	83–4	

Divinylester zeigen erwartungsgemäß in Mischpolymerisaten stark vernetzende Wirkung, wie wir an einem Mischpolymerisat mit Methylmethacrylat festgestellt haben. Abbildung 1 zeigt das Quellungsvermögen der unter Zusatz von 0,25 % Benzoylsuperoxyd bei 50° C hergestellten Mischpolymerisate in Chloroform bei Zimmertemperatur in Abhängigkeit vom Divinylestergehalt. Als q wird das Gewichtsverhältnis des gequollenen Gels zum eingesetzten Polymerisat bezeichnet.

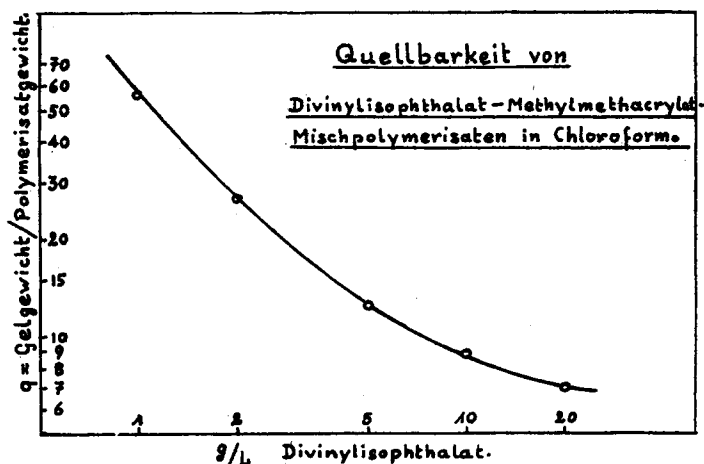


Abb. 1

Experimenteller Teil

Direkte Vinylierungen

Apparatur

Sämtliche Vinylierungen mit Acetylen unter Druck wurden in einem 2-Liter-Autokla-ven aus V4A-Stahl mit Gasheizung und Magnetrührung durchgeführt. Die Arbeitsweise und Aufarbeitung geschah nach folgenden Beispielen:

Darstellung des p-Dimethylaminobenzoessäurevinylesters:

69 g = 0,42 Mol p-Dimethylaminobenzoessäure, 2 g Zinkoxyd, 100 ccm Xylol und 10 ccm Acetanhydrid wurden im Autoklaven nach 5maligem Spülen mit Stickstoff unter einem Acetylendruck von 14 atü + 20 atü Stickstoff auf 230–240° C aufgeheizt und 20 Minuten bei dieser Temperatur belassen.

Nach dem Abkühlen und Entspannen wurde das Reaktionsgemisch filtriert und die klare, dunkelgefärbte Lösung am Wasserstrahl-Vakuum destilliert. Zuerst gingen bei 30–60° C Xylol und Acetanhydrid über. Bei 70–80° C (11 mm Hg) destillierten 8 g Dimethylanilin. Hierauf wurde am Hochvakuum weiter destilliert. Nach einer geringen Menge Vorlauf gingen 26,5 g eines kristallisierenden Produktes bei 130–140° C (0,1 mm Hg) über. Ausbeute: 33 % d. Th. Nach 4maligem Umkristallisieren aus Äthanol-Wasser war der Vinylester der p-Dimethylaminobenzoessäure rein. $F = 68,5-69,5^{\circ}\text{C}$.

Darstellung des o-Phthalimidobenzoessäurevinylesters:

75 g = 0,28 Mol o-Phthalimidobenzoessäure, 2 g Zinkoxyd, 150 ccm Benzol und 10 ccm Acetanhydrid wurden in der oben beschriebenen Weise mit Acetylen während 15 Minuten bei 220–235° C zur Reaktion gebracht.

Das vinylierte Gemisch wurde filtriert. Die Lösung wurde auf zwei Chromatographiersäulen mit je 260 g Aluminiumoxyd verteilt und mit Benzol nachgewaschen, wobei ein großer Teil der Harze zurückgehalten wurde. Nach dem Abdampfen des Benzols blieb ein rotbrauner Kristallbrei zurück, der aus Methanol umkristallisiert wurde. Nach 4maliger Umkristallisation war der o-Phthalimidobenzoessäurevinylester rein. $F = 107,5-9^{\circ}\text{C}$. Ausbeute 33 g = 40 % d. Th.

Darstellung der Isophthalsäurevinylester:

70 g = 0,42 Mol Isophthalsäure, 3 g Zinkoxyd, 70 ccm Xylol und 20 ccm Acetanhydrid wurden in der schon beschriebenen Weise während 30 Minuten bei 245° C mit Acetylen umgesetzt.

Das Reaktionsprodukt wurde filtriert und die Lösung nach 2maligem Ausschütteln mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung am Wasserstrahlvakuum eingedampft. Das zurückbleibende Produkt wurde bei 0,1 mm Hg destilliert. Bei 120–5° C gingen 12 g eines weißen Produktes über. Nach 3maligem Umkristallisieren aus Alkohol-Wasser ist das Divinylisophthalat rein. $F = 59-60^{\circ}\text{C}$. Ausbeute = 13 % d. Th.

Der Monovinylester wird aus der Natriumbicarbonatlösung mit Essigsäure ausgefällt. Er kann aus viel Wasser oder aus Benzol-Ligroingemisch umkristallisiert werden. $F = 146-147,5^{\circ}\text{C}$. Die Menge des gebildeten Monovinylesters wächst mit zunehmender Lösungsmittel- und Zinkoxydmenge, obwohl der Umsatz bei Verwendung größerer Lösungsmittelvolumina sehr klein bleibt.

Eine Übersicht über sämtliche von uns durchgeführten Vinylierungsversuche und Analysen der Produkte findet sich in nachfolgenden Tabellen.

Tabelle 7. Vinylierungsansätze

	ZnO	Xylol	Acet- an- hydrid	Reaktions- temp. dauer		Ausbeute
	% bez. auf Carbonsäure			° C	Min.	% d. Th.
Benzoessäure	2	200	16	225	25	61
o-Toluylsäure	2	150	10	245	15	77
p-Toluylsäure	2,5	100	20	245	15	40
p-Diphenylcarbonsäure	3	100	10	235	20	70
α-Naphthoesäure	3,5	115	17	240	30	70
β-Naphthoesäure	3	200	7	230	20	70
o-Chlorbenzoessäure	2,5	130	13	210–220	60	80
m-Chlorbenzoessäure	4	130	15	235	25	52
p-Chlorbenzoessäure	2	100	8	230	25	75
2,3,4,5-Tetrachlorbenzoessäure .	2,5	250	40	230	25	82
Acetylsalicylsäure	3,3	110	22	230	25	43
p-Acetoxybenzoessäure	4	200	20	230	20	35
m-Methoxybenzoessäure	4	130	20	230	25	62
Anissäure	2	200	8	190	60	62
3,4,5-Trimethoxybenzoessäure .	2,5	160	25	220	35	70
p-Dimethylaminobenzoessäure .	3	145	14,5	235	20	33 + 16% Dimethyl- anilin
o-Phthalimidobenzoessäure ...	2,7	200*)	13	230	15	40
p-Phthalimidobenzoessäure ...	3	200*)	30	235	20	71
Furan-2-carbonsäure	2,5	250	20	230	25	59
Thiophen-2-carbonsäure	3	150	24	230	25	67
Nikotinsäure	3,2	240	16	235	30	15
Monomethylterephthalat	4,3	140	21	230	20	76
Isophthalsäure	4,3	100	28	245	30	13
Terephthalsäure	4	400	30	250	25	**)

*) Lösungsmittel statt Xylol: Benzol.

**) Sehr geringer Umsatz.

Umvinylierungsbeispiele

1. p-Nitrobenzoesäurevinylester:

Zu 250 ccm Vinylacetat wurden in einem Erlenmeyer 4 g Quecksilberacetat und 0,5 ccm 20%iges Oleum gegeben. Nach gutem Durchschütteln werden 70 g = 0,42 Mol p-Nitrobenzoesäure und eine Spur Kupferstearat zugesetzt. Der Kolben wurde unter häufigem Durchschütteln drei Tage bei ca. 60° C stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde unverändertes Ausgangsmaterial (28 g) abfiltriert, 4 g geschmolzenes Natriumacetat unter Schütteln zugesetzt und wieder filtriert. Das überschüssige Vinylacetat wurde abdestilliert und das p-Nitrovinylbenzoat durch Destillation bei 0,5 mm Hg ($K_p = 102-4^\circ \text{C}$) gewonnen. Ausbeute 42 g = 86% d. Th.

Das Produkt wurde aus Alkohol-Wasser umkristallisiert. $F = 74,5-5,5^\circ \text{C}$.

Nach demselben Verfahren wurde p-Dimethylaminobenzoesäurevinylester gewonnen. Ausbeute 66,5%.

2. p-Oxybenzoesäurevinylester:

69 g = 0,5 Mol p-Oxybenzoesäure, 200 ccm Vinylacetat, 4 g Quecksilberacetat, 0,5 ccm Monohydrat und 1 g Kupferstearat wurden zusammen 20 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurden 4 g wasserfreies Natriumacetat zugesetzt und filtriert. Das Filtrat wurde in einem Claisenkolben zuerst unter Normaldruck, dann unter Vakuum destilliert. Die bei 120–145° C (0,5 mm Hg) übergehende Fraktion wurde einer zweiten Destillation unterworfen. Das bei 133–138° C (0,4 mm Hg) übergegangene Produkt kristallisierte nach einiger Zeit in der Kälte. Ausbeute 30 g = 24% d. Th. Das p-(α -Acetoxyäthoxy)-vinylbenzoat (II) konnte aus Methanol-Wasser umkristallisiert werden. $F = 33^\circ \text{C}$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_6$ ($M = 250$) Ber. C 62,39 H 5,64 Gef. C 62,25 H 5,73

Beim Verseifen des Produktes wurde wieder p-Oxybenzoesäure zurückerhalten. Das Produkt gab mit Eisen(III)-chloridlösung keine Farbreaktion und war in verdünnter Natronlauge in der Kälte unlöslich. Folglich enthielt es weder eine freie Carboxylgruppe noch eine freie phenolische Gruppe. Kernsubstitution war keine eingetreten. Nach dem Hydrieren mit Raneynickel in Benzol und anschließender alkalischer Verseifung wurde keine p-Äthoxybenzoesäure, sondern nur p-Oxybenzoesäure gefunden. Somit kann keine Vinylphenylätherstruktur vorhanden sein.

3. Pikrat des Nikotinsäurevinylesters:

1 g des Esters wurde mit alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt und der entstandene Niederschlag aus Alkohol umkristallisiert. Gelbe Nadeln vom $F 145^\circ \text{C}$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_9\text{N}_4$ ($M = 378$) Ber. C 44,45 H 2,66 N 14,81 Gef. C 44,55 H 3,15 N 14,71

4. Nikotinsäurevinylester-jodmethylat:

2 g (= 0,0134 Mol) Nikotinsäurevinylester wurden mit 4,6 g (= 0,0324 Mol) Methyljodid 45 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Daraufhin wurde das überschüssige Methyljodid abdestilliert und das schmierige Reaktionsprodukt durch Zusatz weniger Tropfen Aceton zur Kristallisation gebracht. Nach 6maligem Umkristallisieren aus Aceton schmolz das Salz bei 126–127° C.

Ber. C 37,13 H 3,46 N 4,81 J 43,60

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{J}$ ($M = 291$) Gef. C 37,03 H 3,33 N 5,01 J 43,35

Tabelle 8. Analysen

Vinylester der	Brutto- formel	Berechnet		Gefunden	
		% C	% H	% C	% H
Benzoessäure	$C_6H_8O_2$	72,96	5,44	73,20	5,58
o-Toluylsäure	$C_{10}H_{10}O_2$	74,05	6,22	74,27	6,37
p-Toluylsäure	$C_{10}H_{10}O_2$	74,05	6,22	73,85	6,10
p-Diphenylcarbonsäure	$C_{15}H_{12}O_2$	80,33	5,39	80,25	5,35
α -Naphthoesäure	$C_{13}H_{10}O_2$	78,77	5,09	78,53	5,19
β -Naphthoesäure	$C_{13}H_{10}O_2$	78,77	5,09	78,80	5,19
o-Chlorbenzoessäure	$C_6H_5O_2Cl$	59,19	3,86	59,84	3,95
m-Chlorbenzoessäure	$C_6H_7O_2Cl$	59,19	3,86	59,46	4,04
p-Chlorbenzoessäure	$C_6H_7O_2Cl$	59,19	3,86	59,33	3,84
2,3,4,5-Tetrachlorbenzoessäure .	$C_6H_4O_2Cl_4$	37,80	1,41	37,79	1,61
Acetylsalicylsäure	$C_{11}H_{10}O_4$	64,07	4,89	64,97	4,84
p-Acetoxybenzoessäure	$C_{11}H_{10}O_4$	64,07	4,89	63,99	4,98
m-Methoxybenzoessäure	$C_{10}H_{10}O_3$	67,40	5,66	67,84	5,48
Anissäure	$C_{10}H_{10}O_3$	67,40	5,66	67,63	5,53
3,4,5-Trimethoxybenzoessäure .	$C_{12}H_{14}O_5$	60,50	5,92	60,29	5,95
p-Dimethylaminobenzoessäure .	$C_{11}H_{13}O_2N$	69,09	6,85	69,12	6,82
o-Phthalimidobenzoessäure	$C_{17}H_{11}O_4N$	69,62	3,78	69,72	3,64
p-Phthalimidobenzoessäure ...	$C_{17}H_{11}O_4N$	69,62	3,78	69,55	3,65
p-Nitrobenzoessäure	$C_6H_7O_4N$	55,96	3,65	56,21	3,79
Monovinylisophthalat	$C_{10}H_8O_4$	62,50	4,20	62,51	4,26
Divinylisophthalat	$C_{12}H_{10}O_4$	66,05	4,62	66,05	4,57
Methylvinylterephthalat	$C_{11}H_{10}O_4$	64,07	4,89	64,06	5,00
Monovinylterephthalat	$C_{10}H_8O_4$	62,50	4,20	62,66	4,17
Divinylterephthalat	$C_{12}H_{10}O_4$	66,05	4,62	66,04	4,78

Vinylester der	Brutto- formel	Berechnet	Gefunden
		% N	% N
p-Dimethylaminobenzoessäure .	$C_{11}H_{13}O_2N$	7,33	7,44
o-Phthalimidobenzoessäure	$C_{17}H_{11}O_4N$	4,78	5,01
p-Phthalimidobenzoessäure ...	$C_{17}H_{11}O_4N$	4,78	4,82
p-Nitrobenzoessäure	$C_6H_7O_4N$	7,25	7,33
		% Cl	% Cl
2,3,4,5-Tetrachlorbenzoessäure .	$C_6H_4O_2Cl_4$	49,60	49,55

Der Lonza Elektrizitätswerke & Chemische Fabriken A. G., sind wir für die Unterstützung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet. Ferner danken wir den Farbfabriken Bayer in Leverkusen für die kostenlose Überlassung wertvoller Präparate.

Außerdem möchten wir Herrn Dipl.-Ing.-Chem. J. Schneller für die gewissenhafte Ausführung der Analysen unseren Dank aussprechen.