

RUDOLF HÜTTEL, JAKOB KRATZER¹⁾ und MAX BECHTER¹⁾

Olefin-Palladiumchlorid-Komplexe, III²⁾

Die verschiedenen Umsetzungsmöglichkeiten von Monoolefinen mit Palladium(II)-chlorid

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 14. Oktober 1960)

Es wird über Bildung und Umsetzungen von zwei Typen von Olefin-Palladium(II)-chlorid-Komplexen berichtet sowie über ihre Rolle bei den verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten ungesättigter Verbindungen mit Palladium(II)-chlorid.

Die schöne Synthese von Acetaldehyd aus Äthylen mit Hilfe von Palladiumchlorid, die J. SMIDT und Mitarbeiter³⁾ wieder entdeckt und zum kontinuierlichen, katalytischen Verfahren der Technik entwickelt haben, hat unser Interesse auf die vielfältigen Umsetzungen der Olefine mit Palladiumsalzen gelenkt. Diese erstrecken sich, soweit wir bisher überblicken können, auf die folgenden Möglichkeiten:

- I. Oxydation an der Doppelbindung zu Ketonen
- II. Bildung von Komplexen
- III. Oxydation α -ständiger Methylgruppen zu Aldehyden
- IV. Dehydrierung zu mehrfach ungesättigten Verbindungen
- V. Dehydrierende Verknüpfung von 2 Molekeln Alken-(1) zu Butadienderivaten
- VI. Aboxydation einer endständigen $=\text{CH}_2$ -Gruppe unter Bildung von Ketonen

Welche dieser Möglichkeiten eintritt, hängt in erster Linie von der Konstitution des Olefins ab.

BILDUNG VON KETONEN

Diese tritt immer dann ein, wenn an der Doppelbindung keine Verzweigung vorliegt. Den zahlreichen Beispielen von J. SMIDT³⁾ möchten wir noch anfügen, daß tert.-Butyläthylen, Propenylbenzol und Stilben sich ganz entsprechend verhalten, indem Pinakolin, Benzyl-methylketon und Desoxybenzoin in sehr guten Ausbeuten entstehen. Der Einfluß einer Methylverzweigung ist nicht einheitlich. Beim Isobuten, 1-Methyl-cyclohexen-(1), α -Methyl-styrol und Methylstilben ist der Angriff auf die Doppelbindung verhindert, während er beim α,β -Dimethyl-styrol zum 2-Phenylbutanon-(3) führt.

¹⁾ Dissertat. Univ. München 1960.

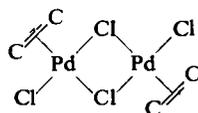
²⁾ II. (vorläufige) Mitteil.: R. HÜTTEL und M. BECHTER, *Angew. Chem.* 71, 456 [1959].

³⁾ J. SMIDT, R. JIRA, J. SEDLMEIER, R. SIEBER, R. RÜTTINGER und H. KOJER, *Angew. Chem.* 71, 176 [1959].

BILDUNG UND KONSTITUTION DER KOMPLEXE

Immer wenn die direkte Oxydation an der Doppelbindung verhindert oder verlangsamt ist, tritt die Bildung isolierbarer Komplexe in den Vordergrund des Reaktionsgeschehens⁴⁾. Leitet man z. B. Isobuten in eine Lösung von Palladium(II)-chlorid in 50-proz. Essigsäure ein, so fällt ein braunroter, pulveriger Niederschlag aus, den wir wegen seiner Zusammensetzung und seiner Eigenschaften für identisch mit der Verbindung $(C_4H_8 \cdot PdCl_2)_2$ halten, die M. S. KHARASCH und Mitarbb.⁵⁾ durch Umsetzung des Palladiumchlorid-Benzonitril-Komplexes mit Isobuten erhalten haben. Schon früher hatten J. L. KONDAKOW und Mitarbb.⁶⁾ über die Darstellung eines solchen Komplexes direkt aus Trimethyläthylen und Palladiumchlorid berichtet.

Verbindungen dieser Art werden von uns als Komplexyp A (Tab. 1) von anderen, weiter unten beschriebenen Olefin-Palladiumchlorid-Verbindungen abgegrenzt. Nach N. C. BAENZIGER und Mitarbb.⁷⁾ können zwei Cl-Brücken in diesem Komplexyp als sicher angenommen werden:



Komplexyp A: Bis-[alken-palladium(II)-chlorid]

Die gleiche Verbindung wie aus Isobuten erhält man auch, wenn man Methallylchlorid mit Palladiumchlorid bei Raumtemperatur umsetzt. Die dazu nötige reduktive Entfernung des in Allylstellung befindlichen Chloratoms hat ihre Analogie im Verhalten des Allylalkohols⁸⁾, der in Gegenwart von Palladiumchlorid einerseits zur Propen und dem Allyl-Anion reduziert, andererseits zu einem Alkohol $C_6H_{10}O_2$ und Harzen dehydriert wird.

Tab. 1. Komplexe des Typs A

Ausgangsmaterial	Formel	Farbe
Isobuten, Methallylchlorid	$(C_4H_8 \cdot PdCl_2)_2$	rotbraun
Diisobuten	$(C_8H_{16} \cdot PdCl_2)_2$	hellbraun
Triisobuten	$(C_{12}H_{24} \cdot PdCl_2)_2$	hellbraun
Cyclohexen	$(C_6H_{10} \cdot PdCl_2)_2$	braun
1-Methyl-cyclohexen-(1)	$(C_7H_{12} \cdot PdCl_2)_2$	hellbraun
α -Methyl-styrol	$(C_9H_{10} \cdot PdCl_2)_2$	braun
β -Methyl-styrol	$(C_9H_{10} \cdot PdCl_2)_2$	braun
α,β -Dimethyl-styrol	$(C_{10}H_{12} \cdot PdCl_2)_2$	braun

Ein weiterer Typ (B) von Komplexen entsteht, wenn man Olefin und Palladiumchlorid bei mäßig erhöhter Temperatur reagieren läßt⁹⁾ oder wenn man die Komplexe A auf Temperaturen zwischen 50 und 100° erwärmt⁴⁾. Die so erhaltenen Substanzen

4) Vorläufige Mittel.: R. HÜTTEL und J. KRATZER, *Angew. Chem.* **71**, 456 [1959].

5) M. S. KHARASCH, R. C. SEYLER und F. R. MAYO, *J. Amer. chem. Soc.* **60**, 882 [1938].

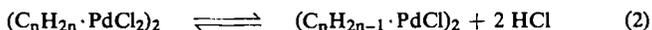
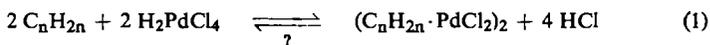
6) J. L. KONDAKOW, F. BALS und L. VIT, *Chem. Listy* **24**, 1, 26 [1930]; *C.* **1930 I**, 3287.

7) J. N. DEMPSEY und N. C. BAENZIGER, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 4984 [1955]; J. R. HOLDEN und N. C. BAENZIGER, *ebenda* **77**, 4987 [1955].

8) J. SMIDT und W. HAFNER, *Angew. Chem.* **71**, 284 [1959].

9) Manchmal entstehen schon bei Raumtemperatur die Komplexe A und B nebeneinander.

sind gelb, kristallisiert und fast immer wesentlich beständiger als die braunen Verbindungen. Sie entstehen — unter Chlorwasserstoffabspaltung — nur, wenn eine unbesetzte Allylstellung im Olefin vorhanden ist. Die Bildung scheint grundsätzlich eine Gleichgewichtsreaktion zu sein, obgleich wir die Rückreaktion nur in einigen Fällen unter besonderen Bedingungen verwirklichen konnten. Da auch die Entstehung des Komplexes A aus Olefin und Palladiumchlorid eine Gleichgewichtsreaktion sein dürfte — für den Fall der Platinchlorid-Komplexe wurde dies von M. S. KHARASCH und T. A. ASHFORD¹⁰⁾ experimentell bewiesen —, läßt sich die Bildung der Komplexe A und B durch die folgenden beiden Gleichungen ausdrücken:



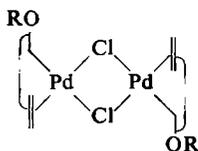
Für das Vorliegen von Gleichgewichtsreaktionen spricht auch, daß die Bildung der Komplexe in salzsaurer Lösung erschwert und manchmal auch ganz verhindert ist.

Eine Übersicht über die von uns dargestellten Komplexe B gibt Tab. 2. Aus Propen kann man die Komplexe A und B nicht gewinnen, da hier die Bildung von Aceton alle anderen Reaktionen in den Hintergrund drängt. Doch läßt sich wenigstens die

Tab. 2. Komplexe des Typs B: Bis-[alkenyl-palladium(II)-chloride]

Ausgangsmaterial	Formel	Zers.-P. (°C)
Allylalkohol, Allylchlorid	$(C_3H_5 \cdot PdCl)_2$	160
Isobuten, Methallylchlorid	$(C_4H_7 \cdot PdCl)_2$	164
Diisobuten	$(C_8H_{15} \cdot PdCl)_2$	204
Triisobuten	$(C_{12}H_{23} \cdot PdCl)_2$	125
Cyclohexen	$(C_6H_9 \cdot PdCl)_2$	85—95
1-Methyl-cyclohexen-(1)	$(C_7H_{11} \cdot PdCl)_2$	69
α -Methyl-styrol	$(C_9H_9 \cdot PdCl)_2$	220—230
β -Methyl-styrol	$(C_9H_9 \cdot PdCl)_2$	195—200
α,β -Dimethyl-styrol	$(C_{10}H_{11} \cdot PdCl)_2$	170—175
Methylstilben	$(C_{15}H_{13} \cdot PdCl)_2$	230—235

Verbindung B, $(C_3H_5 \cdot PdCl)_2$, erhalten, wenn man entweder Allylalkohol⁸⁾ oder Allylchlorid⁴⁾ mit Palladiumchlorid umsetzt.



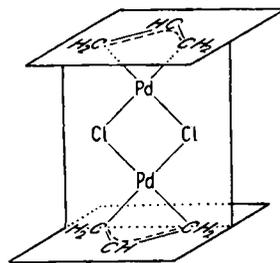
Bezüglich der Struktur der Komplexe B hat man vor allem zwischen zwei Möglichkeiten zu entscheiden. Die erste besteht darin, die beiden Kohlenstoff-Metall-Bindungen in jeder Hälfte des Dimerisats als je eine σ - und π -Bindung aufzufassen, wie es bei den gelben Palladiumchlorid-Komplexen nebenstehenden Typs, die aus Diolefinen entstehen¹¹⁾, der Fall ist. In ihrem organi-

schischen Liganden ist eine Konjugation wegen der räumlichen Entfernung der zum Metall führenden Bindungsstellen unmöglich. Bei Allyl-Komplexen hingegen muß die

¹⁰⁾ J. Amer. chem. Soc. **58**, 1733 [1936].

¹¹⁾ J. CHATT, L. M. VALLARINO und L. M. VENANZI, J. chem. Soc. [London] **1957**, 3413.

Möglichkeit einer Mesomerie in Betracht gezogen werden, und dann sind die Verbindungen im Grenzfall als reine π -Komplexe aufzufassen. In ihnen müssen die Ebenen der mesomeren Allylreste senkrecht oder annähernd senkrecht auf der Bindungsebene der Palladium- und Chloratome stehen, da der sp^2 -Zustand der beiden endständigen Allyl-Kohlenstoffatome eine andere Anordnung nicht erlaubt. In Analogie zur sandwich-Struktur der Metallocene kann man diese Anordnung mit einem Doppel-T-Träger vergleichen.

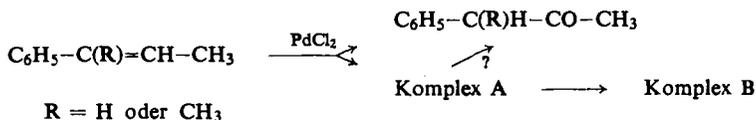


Bis-[allyl-palladium(II)-chlorid]

Magnetische Protonenresonanz-Messungen, die H. C. DEHM und J. C. W. CHIEN¹²⁾ kürzlich veröffentlicht haben, stützen diese Auffassung, die wir qualitativ aus der größeren Beständigkeit jener Komplexe, die konjugierte Phenylgruppen enthalten, abgeleitet haben. Weitere Aufschlüsse, z. B. über die Beziehung des Metallatoms zum mittleren Kohlenstoff des Allylrestes, sind von der röntgenographischen Untersuchungsmethode zu erwarten.

REAKTIVES VERHALTEN DER KOMPLEXE A UND B

Bezüglich des reaktiven Verhaltens interessiert natürlich zuerst die Frage, ob die Oxydationsreaktion zu Ketonen, die die wichtigste der Olefin-Palladiumchlorid-Umsetzungen darstellt, über diese Komplexe verläuft oder nicht. Nach dem heutigen Stand unserer Kenntnisse muß diese Frage für die Komplexe B mindestens in einigen Fällen verneint werden. So z. B. beobachtet man beim Propenylbenzol und beim 2-Phenyl-buten-(2) eine Gabelung des Reaktionsweges, so daß Keton und Komplex B als Endprodukte entstehen:



Da der Komplex B durch kein Mittel in das Keton übergeführt werden kann, ist seine Rolle als Zwischenprodukt der Oxydationsreaktion ausgeschlossen.

In gleicher Richtung deutet das verschiedene Verhalten von Propen und Allylchlorid gegen Palladiumchlorid. Ersteres liefert Aceton, letzteres bei der „Durchreaktion“¹³⁾ Methylglyoxal¹³⁾. Unter schonenden Bedingungen erhält man – wie erwähnt – aus Allylchlorid das Bis-[allyl-palladium(II)-chlorid] (Komplex B). Bei der Hydrolyse dieser Verbindung bilden sich Acrolein und Propen:



Die Oxydationsäquivalente des komplex gebundenen Pd^{II} reichen nicht aus, um alles Allyl in Acrolein, geschweige denn in Methylglyoxal, überzuführen. Tatsächlich liefert der Komplex beim Erwärmen mit weiterer PdCl₂-Lösung Methylglyoxal.

¹²⁾ J. Amer. chem. Soc. **82**, 4429 [1960].

¹³⁾ Damit bezeichnen wir die Umsetzung unter Bedingungen, bei denen Komplexe nicht gefaßt werden.

Dessen Bildung direkt aus Allylchlorid setzt sich also aus mindestens drei Teilreaktionen zusammen:

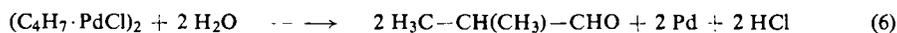
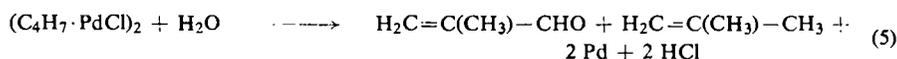
1. Bildung des Komplexes B
2. Zerfall desselben unter Bildung von Acrolein nach (3)
3. Oxydation von Acrolein zu Methylglyoxal nach



Eine Unsicherheit dieses Schemas besteht in dem weiteren Verhalten des nach (3) gebildeten Propens, das Aceton liefern müßte. Wir nehmen daher an, daß es während der „Durchreaktion“ nicht entsteht, sondern — vielleicht aus einer komplexen Vorstufe heraus — anders weiterreagiert.

Auf jeden Fall zeigen unsere Versuche, daß die beim Propen üblicherweise eintretende Oxydation zum Keton nicht über den Komplex B verlaufen kann. Sie sind aber mit der Annahme verträglich, daß die unter Erhaltung der Doppelbindung verlaufende Oxydation in Allylstellung ihren Verlauf über den Komplex B nimmt.

Dies geht auch aus unseren Versuchen mit Isobuten und Methallylchlorid hervor. Bei diesen Verbindungen ist eine Oxydation zum Keton unmöglich, die Reaktion weicht auf die Allyloxydation aus: Aus beiden Substanzen erhält man α -Methylacrolein und in kleinerer Menge Isobutyraldehyd. Wenn man einmal davon absieht, daß letzterer unter Umständen auch durch eine in geringem Maße ablaufende Oxydation an der Doppelbindung entstanden sein könnte, so ist auffällig, daß die beiden Aldehyde etwa im selben Verhältnis auch durch die Zersetzung des Bis-[isobutenylpalladium(II)-chlorids] entstehen. Man kann dieses Ergebnis durch die folgenden beiden Gleichungen deuten, wobei noch berücksichtigt werden muß, daß — aus dem gleichen Grunde wie nach (3) das Propen — auch noch Isobuten entsteht:



Daß die Oxydation des Isobutens über seine Komplexe A und B verläuft, steht auch mit der Tatsache im Einklang, daß sowohl die „Durchreaktion“ als auch die Zersetzung der Komplexe durch Mineralsäure gehemmt wird. Denn würde die Zersetzung der Komplexe über die rückläufigen Gleichgewichte (1) und (2) erfolgen, mit anschließender direkter Oxydation des entstandenen Isobutens, so sollte sie durch Säure beschleunigt und nicht gehemmt werden.

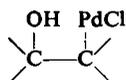
Die Komplexe des Di- und Triisobutens lassen sich durch siedendes Wasser nur sehr schwer zersetzen. Als Reaktionsprodukte konnten nur geringe Mengen der Ausgangsolefine gefaßt werden. Da auch bei der „Durchreaktion“ keine Carbonylverbindungen entstanden, muß gefolgert werden, daß die Allyloxydation von Verbindungen $\text{RH}_2\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ auf das Isobuten oder vielleicht die niedersten Glieder beschränkt ist.

Wir haben auch die rein thermische Zersetzung der genannten Komplexe unter Ausschluß von Wasser untersucht und dabei gefunden, daß in einigen Fällen Allylchlorkohlenwasserstoffe entstehen (neben Palladium und Chlorwasserstoff):

Allyl-Komplex B	→	Allylchlorid
Isobutenyl-Komplex A	→	58 % Methallylchlorid, 15 % 1-Chlor-2-methylpropen-(1) und zwei nicht identifizierte Verbindungen
Isobutenyl-Komplex B	→	96 % Methallylchlorid; 1.7 % Isobuten
Isopropenylbenzol-Komplex A	→	55 % 3-Chlor-2-phenylpropen-(1), 9 % α -Methylstyrol
Isopropenylbenzol-Komplex B	→	57 % 3-Chlor-2-phenylpropen-(1), 12 % α -Methylstyrol.

Die übrigen Komplexverbindungen lieferten bei der thermischen Zersetzung nur mangelhafte Ergebnisse. Die des Di- und Triisobutens bildeten nur geringe Mengen der Ausgangsolefine zurück, die übrigen, aromatisch substituierten, benötigten so hohe Zersetzungstemperaturen, daß nur geringe Anteile kompliziert zusammengesetzter, chlorhaltiger Gemische erhalten wurden.

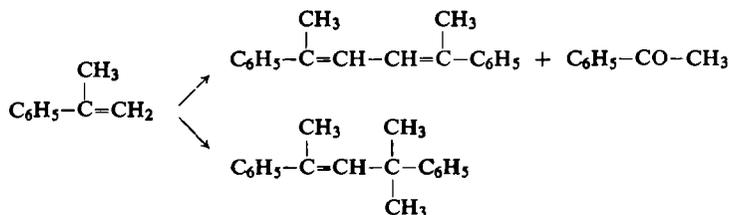
Die Frage, welchen Weg die direkte Oxydation der Olefine mit Palladiumchlorid zu Ketonen nun wirklich nimmt, bedarf weiterer eingehender Untersuchungen. Wir halten es für denkbar, daß sie über hypothetische, sehr unbeständige Verbindungen



verläuft, die durch nucleophilen Angriff von Wasser auf die an Elektronen verarmte Doppelbindung der Komplexe A entstehen. Die erwähnten Substanzen von J. CHATT¹¹⁾ können als Derivate solcher Verbindungen angesehen werden, die durch Verätherung und Komplexbildung bis zur Isolierbarkeit stabilisiert sind.

ANDERE AUSWEICHREAKTIONEN

Die Phenylanalogen des Isobutens, nämlich α -Methylstyrol und 1.1-Diphenyläthylen, zeigen keine Spur einer Aldehydbildung. Kocht man 1.1-Diphenyläthylen mit 1 Mol. Palladiumchlorid 30 Stdn. in 50-proz. Essigsäure, so erhält man 16.4 % des Umsatzes an Benzophenon und 33.3 % an 1.1.4.4-Tetraphenylbutadien. Ganz entsprechend verhält sich α -Methylstyrol; es liefert Acetophenon und 2.5-Diphenylhexadien-(2.4). Letzteres ist allerdings nur zu fassen, wenn man die säurekatalysierte Kopf-Schwanz-Dimerisation des Methylstyrols¹⁴⁾, die mit der Wirkung des Palladiumchlorids nichts zu tun hat und zu 2.4-Diphenyl-4-methylpenten-(2) führt, durch Zusatz von Natriumacetat unterdrückt.



¹⁴⁾ E. BERGMANN, H. TAUBADEL und H. WEISS, Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 1493 [1931].

Damit sind zwei neue, wenn auch langsam verlaufende Umsetzungsmöglichkeiten von Olefinen mit Palladiumchlorid gefunden, nämlich eine unter Dehydrierung verlaufende Kopf-Kopf-Dimerisation an der $=\text{CH}_2$ -Gruppe und die oxydative Entfernung der $=\text{CH}_2$ -Gruppe unter Ketonbildung. Zur Klärung der Frage, ob diese Reaktionen über die — allerdings nur beim α -Methyl-styrol isolierbaren — Komplexverbindungen A und B verlaufen, haben wir das Bis-[2-phenyl-propen-palladium(II)-chlorid] (ein Komplex B ist beim Diphenyläthylen ohnehin unmöglich) durch Kochen mit $2n$ Lauge (gegen siedendes Wasser ist die Verbindung beständig) zersetzt. Dabei entsteht Palladium, aber als organisches Reaktionsprodukt konnte nur ein undefinierbares Harz isoliert werden. Eine sichere Antwort auf die gestellte Frage ist also gegenwärtig nicht möglich.

Eine weitere neue Reaktionsmöglichkeit haben wir am 1-Methyl-cyclohexen-(1) aufgefunden. Schon beim Cyclohexen erfährt die zum cyclischen Keton führende Oxydation eine Konkurrenz, die geringe Mengen Benzol und Cyclohexan liefert. Beim Methylderivat unterbleibt die Oxydation völlig, als einzige Reaktionsprodukte haben wir 43% Toluol und 11% Methylcyclohexan gefunden. R. P. Linstead und Mitarbb.¹⁵⁾ haben angegeben, daß Palladium schon bei 65° Cyclohexen und seine Derivate in aromatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe disproportioniert, und man könnte annehmen, daß unsere Beobachtung darauf zurückgeht, daß diese Reaktion mit durch Nebenreaktionen entstandenem, katalytisch sehr aktivem Metall schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch genug verläuft. Wir sind jedoch der Ansicht, daß diese Möglichkeit höchstens in untergeordnetem Maße eine Rolle spielen kann; denn führt man die Reaktion in Gegenwart von überschüssigem Methyl-cyclohexen aus, so beobachtet man eine nur unwesentliche Erhöhung des Umsatzes. Es muß sich also um spezifische Dehydrierungs- und Disproportionierungsreaktionen handeln, bei denen wahrscheinlich die Komplexe A und B eine Rolle spielen; denn das Bis-[methylcyclohexen-palladium(II)-chlorid] (der Komplex B konnte wegen zu geringer Menge nicht daraufhin untersucht werden) liefert bei der sehr leicht erfolgenden Zersetzung in Wasser die gleichen Reaktionsprodukte wie die „Durchreaktion“.

Dem CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE GmbH, München, sind wir für die Ausführung einiger gaschromatographischer Analysen, der CHEMISCHE WERKE HÜLS AG, Marl, für die Überlassung von Chemikalien sehr zu Dank verpflichtet. Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für finanzielle Förderung der Arbeit.

¹⁵⁾ R. P. Linstead, E. A. Braude, P. W. D. Mitchell, K. R. H. Wooldrige und L. M. Jackman, Nature [London] **169**, 100 [1952].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Für die Versuche unter 1. bis 8. wird eine Lösung verwendet, die man sich durch 15 Min. langes Kochen von 6 g fein zerriebenem PdCl_2 mit 350 ccm 50-proz. Essigsäure und Filtrieren hergestellt hat. Sie enthält rund 33 mMol PdCl_2 .

1. Umsetzungen mit Allylchlorid

„Durchreaktion“ zu Methylglyoxal: Kocht man 350 ccm PdCl_2 -Lösung 2 Stdn. unter Rückfluß mit 2.5 g Allylchlorid (33 mMol), so ist sie farblos geworden. Das Pd wird abfiltriert und das Methylglyoxal als 2,4-Dinitrophenylosazon ausgefällt. Schmp. 298°. Ausb. 30% d. Th.

Setzt man 2.5 g Allylchlorid mit überschüss. PdCl_2 -Lösung um, so erhält man, wenn man nach 2 Stdn. das gebildete Methylglyoxal überdestilliert, 9 g (65% d. Th.) Methylglyoxal-DNP-osazon.

Bis-[allyl-palladium(II)-chlorid]: 350 ccm PdCl_2 -Lösung werden bei 60° 1 Stde. mit 5 g (66 mMol) Allylchlorid geschüttelt. Die gelb gefärbte Lösung wird von den ausgefallenen gelben Kristallen abgesaugt und mit Benzol erschöpfend extrahiert. Polyedrische Kristalle (aus Benzol), Schmp. 160° (Zers. unter Pd-Abscheidung). Ausb. 3.45 g (57% d. Th.).



Die Substanz ist löslich in Methanol, Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in kaltem Wasser. Sie läßt sich unter teilweiser Zersetzung zu großen, hellgelben Kristallen sublimieren.

In kochendem Wasser ist 1 g der Verbindung innerhalb von 2 Stdn. zersetzt. Aus dem Filtrat vom abgeschiedenen Pd werden 178 mg Acrolein-DNP-hydrason, Schmp. 164°, isoliert. Das während der Reaktion entweichende Gas wird gaschromatographisch als Propen identifiziert.

In 0.1 n HCl werden zur vollständigen Zersetzung der Substanz 4 Stdn. benötigt. In halbkonzentrierter Salzsäure löst sich die Substanz schon bei gewöhnlicher Temperatur mit brauner Farbe auf. Kocht man diese Lösung 4 Stdn., so tritt nur eine äußerst geringe Abscheidung von Pd ein.

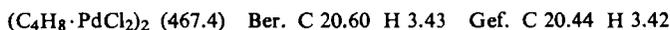
Zersetzung von Bis-[allyl-palladium(II)-chlorid] in PdCl_2 -Lösung zu Methylglyoxal: 4 g Komplexverbindung werden in 175 ccm PdCl_2 -Lösung 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abfiltrieren von 3.7 g Pd wird die Lösung destilliert, wobei man je 25 ccm Destillat getrennt auffängt. In der 1. Fraktion wird etwas Acrolein als DNP-Hydrason gefällt, in den weiteren Fraktionen erhält man viel Methylglyoxal-DNP-osazon, zum Schluß ein wenig eines DNP-Hydrasons, das erst über 350° schmilzt; wahrscheinlich handelt es sich um das DNP-Hydrason eines polymeren Aldehyds.

2. Umsetzungen mit Methallylchlorid

„Durchreaktion“ zu α -Methyl-acrolein und Isobutyraldehyd: Kocht man 5 g Methallylchlorid 2 Stdn. mit 350 ccm PdCl_2 -Lösung, so ist alles Pd als Metall ausgefallen. Es wird filtriert und die Lösung in Fraktionen von 50 ccm destilliert. Durch Zusatz von DNP-Hydrasin erhält man 49% d. Th. α -Methyl-acrolein-DNP-hydrason (Schmp. 203°) und 16% Isobutyraldehyd-DNP-hydrason (Schmp. 182°).

Nimmt man den Versuch in 20-proz. Salzsäure vor statt in 50-proz. Essigsäure, so erhält man nur eine sehr geringe Pd-Ausscheidung. Durch Ausschütteln der Lösung mit Benzol wird eine sehr kleine Menge Komplex B isoliert.

Bis-[isobuten-palladium(II)-chlorid] und Bis-[isobutenyl-palladium(II)-chlorid]: Gibt man zu 350 ccm PdCl_2 -Lösung 5 g Methallylchlorid, so beginnt ein rotbrauner Niederschlag auszufallen, der nach 24 Stdn. abfiltriert wird: 1.5 g Komplex A (20% d. Th., bezogen auf PdCl_2). Zers. bei 180–190° unter Pd-Ausscheidung.



Die Substanz ist wenig löslich in Benzol und kann daraus mit Petroläther als ziegelrote Verbindung wieder gefällt werden. Unlöslich in Wasser und in anderen organischen Lösungsmitteln.

Die restliche Reaktionslösung wird mit Äther ausgeschüttelt. Beim Verdampfen desselben hinterbleiben gelbe Krusten, die aus Methanol umkristallisiert werden. Ausbeute an Komplex B 1.2 g. Schmp. 164° (Zers.).

(C₄H₇·PdCl)₂ (394.5) Ber. C 24.36 H 3.58 Cl 17.98 Pd 54.08

Gef. C 24.62 H 3.72 Cl 17.56 Pd 53.22

Die Substanz ist löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in kaltem Wasser.

Dipolmoment¹⁶⁾: $\mu_{15} = 2.22 \pm 0.04$ D.

Will man nur den Komplex B gewinnen, so geht man folgendermaßen vor: Die Lösung von 5 g Methallylchlorid in 350 ccm PdCl₂-Lösung wird gut umgeschüttelt, dann 30 Min. stehengelassen, bis sich der Komplex A gebildet hat. Sodann wird das Gemisch 2 Stdn. auf 100° erhitzt. Beim Abkühlen kristallisiert meist etwas Verbindung B aus, der Rest wird durch dreimaliges Ausschütteln mit Benzol gewonnen. Umkristallisieren aus Methanol. Schmp. 164° (Zers.). Ausbeute 55–65% d. Th., bezogen auf PdCl₂.

Überführung von Komplex A in Komplex B: 1 g Substanz A wird in 50 ccm Wasser 20 Min. gekocht. Durch Ausschütteln des Reaktionsgemisches, das noch unumgesetztes A und Pd enthält, mit Äther wird die gebildete Verbindung B extrahiert. Die Reaktion wird dann fortgesetzt und alle 20 Min. unterbrochen, um das gebildete B durch Ätherextraktion zu entfernen, solange noch A vorhanden ist. Trotz dieser vorsichtigen Arbeitsweise beträgt die Ausbeute nur 23% d. Th.

Überführung von Komplex B in Komplex A: 50 ccm trockener Äther werden mit Chlorwasserstoff gesättigt und darin 200 mg Komplex B gelöst. Über Nacht fällt die Substanz A nahezu quantitativ als braunes Pulver aus.

(C₄H₈·PdCl₂)₂ (467.4) Ber. C 20.54 H 3.43 Gef. C 21.05 H 3.05

Hydrolytische Zersetzung des Komplexes A zu α -Methyl-acrolein und Isobutyraldehyd: Die Reaktion ist nach 2stdg. Kochen mit Wasser beendet. Es wird vom Pd abfiltriert, und α -Methyl-acrolein und Isobutyraldehyd werden als DNP-Hydrzone vom Schmp. 203 bzw. 181° gefällt.

Verwendet man 0.1 n HCl zur Zersetzung, so ist nach 2 Stdn. praktisch noch keine Reaktion eingetreten.

Hydrolytische Zersetzung des Komplexes B zu α -Methyl-acrolein, Isobutyraldehyd und Isobuten: 1 g Substanz B wird in 100 ccm Wasser bis zur völligen Zers. (2 Stdn.) gekocht. Die Lösung wird vom Pd (560 mg) abfiltriert und dann destilliert, wobei das Destillat in Fraktionen von je 10 ccm aufgeteilt wird. In den ersten Fraktionen ist α -Methyl-acrolein, später hauptsächlich Isobutyraldehyd enthalten. Das DNP-Hydrzon des α -Methyl-acroleins, Schmp. 203°, wird aus Benzol, das des Isobutyraldehyds, Schmp. 182°, aus Methanol umkristallisiert. Gesamtausbeute an Carbonylverbindungen 20% d. Th.

Zur Bestimmung des Isobutens zersetzt man 1.5 g Komplex B in 100 ccm 0.1 n KOH durch Erwärmen innerhalb von 1 Stde. und fängt das gebildete Gas unter Spülung mit Stickstoff in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle auf. Nach dem Auftauen wird der Inhalt der Falle mit Stickstoff in einen Orsat-Apparat übergeführt und der Isobutengehalt mit rauchender Schwefelsäure bestimmt. Es wurden 83 ccm Isobuten gefunden (0°, 760 Torr), entspr. 96.6% d. Th.

¹⁶⁾ Bestimmt von Herrn Dipl.-Chem. K. FICHTEL, Institut für Anorgan. Chemie der Universität München.

In kochender 0.1 *n* NaOH ist die Zersetzung des Komplexes B schon nach 10 Min. beendet. Die Reaktionsprodukte sind dieselben wie in Wasser. In siedender 0.1 *n* HCl tritt innerhalb von 2 Stdn. praktisch keine Zers. ein.

3. Umsetzungen mit Isobuten

„Durchreaktion“ zu α -Methyl-acrolein und Isobutyraldehyd: In 350 ccm PdCl₂-Lösung leitet man bei Raumtemperatur 30 Min. lang Isobuten ein, wobei bereits Pd ausfällt. Dann wird noch 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt und destilliert. Man fängt mehrere Fraktionen auf, in denen α -Methyl-acrolein und Isobutyraldehyd als DNP-Hydrazone gefällt werden.

Bis-[isobuten-palladium(II)-chlorid] und Bis-[isobutenyl-palladium(II)-chlorid]: In 350 ccm PdCl₂-Lösung leitet man 30 Min. lang Isobuten ein. Dann wird filtriert und aus dem Niederschlag der Komplex B mit Benzol kalt ausgezogen. Nach Umkristallisieren aus Methanol erhält man kurze Nadeln, die sich bei 164° zersetzen.

(C₄H₇·PdCl)₂ (394.5) Ber. C 24.36 H 3.58 Gef. C 24.76 H 3.91

Das in kaltem Benzol unlösliche Gemisch von Pd und Komplex A wird rasch mit warmem Benzol behandelt, filtriert und mit Petroläther gefällt.

(C₄H₈·PdCl)₂ (467.4) Ber. C 20.54 H 3.43 Gef. C 20.12 H 2.81

Thermische Zersetzung des Komplexes B zu Methallylchlorid: 500 mg Substanz werden in einem Kölbchen mit vorgelegter Kühlfalle sehr langsam ansteigend bis auf 250° erhitzt. Zurück bleiben 290 mg Pd. Das in der mit Trichloräthylen/Kohlensäure gekühlten Falle ausgefrorene Kondensat (180 mg) wird gaschromatographiert. Es enthält 96% Methallylchlorid, 1.7% Isobuten und 2% einer unbekannt Substanz.

Wird die Zersetzung nicht sehr vorsichtig vorgenommen, so entstehen außerdem 1-Chlor-2-methyl-propen-(1) und andere, unbekannt Substanzen.

Ähnliche Ergebnisse liefert die thermische Zersetzung des Komplexes A.

4. Umsetzungen mit Diisobuten

Bis-[diisobuten-palladium(II)-chlorid] und Bis-[diisobutenyl-palladium(II)-chlorid]: Gibt man zu 350 ccm PdCl₂-Lösung 7.5 g gaschromatographisch einheitliches Diisobuten, so entsteht beim Umschütteln sofort ein hellbrauner Niederschlag. Er wird abfiltriert, in Benzol gelöst und mit Petroläther gefällt. Es handelt sich um den Komplex A, der sich bei 190–200° zersetzt. Er ist sehr unbeständig und wandelt sich sehr leicht in den Komplex B um.

(C₈H₁₆·PdCl)₂ (579.7) Ber. C 33.30 H 5.56 Gef. C 34.34 H 5.19

Läßt man die Lösung nach Entfernung der Substanz A noch 1 Tag stehen, so fällt der gelbe Komplex B aus. Zu dessen vollständiger Gewinnung wird die Lösung nach dem Filtrieren mit Benzol ausgeschüttelt. Die Substanz läßt sich durch Umkristallisieren aus Methanol oder durch Sublimation reinigen. Schmp. 204° (Zers.).

(C₈H₁₅·PdCl)₂ (506.7) Ber. C 38.00 H 5.97 Pd 42.10 Gef. C 38.48 H 6.13 Pd 41.85

Mit besserer Ausbeute (53% d. Th.) erhält man die Verbindung B, wenn man 350 ccm PdCl₂-Lösung mit 7 g Diisobuten kurz auf 80° erwärmt und dann 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt.

Die Substanz B läßt sich durch siedendes Wasser nicht zersetzen. Kocht man sie 5 Stdn. mit 0.1 *n* KOH, so kann man eine kleine Menge Diisobuten erhalten, aber keine Carbonylverbindung. Zersetzt man 4 g der Verbindung in 50 ccm einer 8-proz. Natriumacetatlösung im Druckrohr 7 Stdn. bei 130°, so erhält man Pd, ein wenig Diisobuten und ein braunes Öl, das keine Carbonylreaktion zeigt.

Die thermische Zersetzung von 3 g Komplex B bei 230° liefert 1.1 g (77% d. Th.) Diisobuten, außerdem Pd, Chlorwasserstoff und ein braunes Harz.

Beim Versuch der „Durchreaktion“ liefert Diisobuten nur die Komplexe A und B. Auch nach 33 stdg. Kochen zeigt die Reaktionslösung keine Carbonylreaktionen.

5. Umsetzung mit Triisobuten

Bis-[triisobuten-palladium(II)-chlorid] und *Bis-[triisobutenyl-palladium(II)-chlorid]*: Triisobuten entspricht in seinem Verhalten ganz dem Diisobuten. Auf die Isolierung und Analyse des Komplexes A wurde verzichtet. Komplex B: Hellgelbe, kurze Nadeln, Schmp. 125° (Zers.).



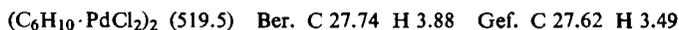
6. Umsetzung mit tert.-Butyläthylen zu Pinakolin

Versetzt man 175 ccm PdCl₂-Lösung mit 1.38 g (16.5 mMol) tert.-Butyläthylen¹⁷⁾, so ist die Lösung nach 15 Min. farblos geworden. Nach Abfiltrieren des Pd werden 2/3 der Flüssigkeit abdestilliert. Im Destillat fallen nach Zusatz von DNP-Hydrazin 2.76 g (66% d. Th.) Pinakolin-DNP-hydrazon vom Schmp. 122° aus.

7. Umsetzungen mit Cyclohexen

„Durchreaktion“ zu Cyclohexanon: 350 ccm PdCl₂-Lösung werden mit 2.5 g Cyclohexen 2 Stdn. geschüttelt. Die dann farblose Lösung wird vom Pd abfiltriert. Das Filtrat verdünnt man mit 150 ccm Wasser, versetzt mit Kochsalz und äthert aus. Die Ätherlösung wird mit Natriumcarbonatlösung entsäuert, getrocknet und der Äther vorsichtig über eine Kolonne abdestilliert. Der flüssige Rückstand wird fraktioniert destilliert. Die 1. Fraktion (einige Tropfen vom Sdp. 76–80°) besteht nach gaschromatographischer Analyse aus 75% Benzol und 25% Cyclohexan. Die 2. Fraktion (Sdp. 150–153°) besteht aus Cyclohexanon (60% d. Th.), DNP-Hydrazon Schmp. 160°.

Bis-[cyclohexen-palladium(II)-chlorid] und *Bis-[cyclohexenyl-palladium(II)-chlorid]*: 350 ccm PdCl₂-Lösung werden mit 5.5 g Cyclohexen 1 Stde. geschüttelt, dann der Niederschlag abfiltriert. Aus ihm wird mit wenig Benzol der Komplex A herausgelöst und durch Zusatz von Petroläther wieder ausgefällt. Braunes Pulver, das sich bei 180–190° schwarz färbt. Die Ausbeute ist sehr gering.



Die restliche Reaktionslösung wird mit Benzol ausgeschüttelt, um den Komplex B zu gewinnen. Zitronengelbe Kristalle, die sich bei 85–95° schwarz färben. Die Ausbeute ist sehr gering.



Die Substanz ist in organischen Lösungsmitteln leicht löslich und wird auch bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb einiger Stdn. schwarz.

8. Umsetzungen mit 1-Methyl-cyclohexen-(1)

„Durchreaktion“ zu Toluol und Methyl-cyclohexan: 700 ccm PdCl₂-Lösung werden 24 Stdn. mit 6 g 1-Methyl-cyclohexen-(1)¹⁸⁾ geschüttelt. Dann wird das Pd (7.2 g) abfiltriert, das farblose Filtrat mit Natronlauge annähernd neutralisiert und mit Wasser auf 1.4 l verdünnt. Durch viermaliges Ausschütteln mit Äther, Trocknen und Abdestillieren des Äthers über eine Kolonne wird ein Flüssigkeitsgemisch erhalten, das ebenfalls – aber ohne Kolonne – destilliert wird. 3.2 g vom Sdp. 103–110°. Gemäß dem Gaschromatogramm besteht die Flüssigkeit aus rund 80% Toluol und 20% Methylcyclohexan. Im abdestillierten Äther kann gaschromatographisch weiteres Methylcyclohexan nachgewiesen werden.

Setzt man 350 ccm PdCl₂-Lösung unter den gleichen Bedingungen 30 Stdn. lang mit 18.6 g, also dem 6-fachen Überschuß, Methylcyclohexen um, so erhält man 13.7 g einer Flüssigkeit, die 13.5% Toluol, 8.0% Methylcyclohexan und 78.5% Methylcyclohexen enthält. Daraus

¹⁷⁾ J. SCHURMAN und C. E. BOORD, J. Amer. chem. Soc. **55**, 4930 [1933].

¹⁸⁾ W. A. MOSHER, J. Amer. chem. Soc. **62**, 552 [1940].

läßt sich schließen, daß ungefähr 1.3 Mol Methylcyclohexen umgesetzt worden sind, und zwar unter im Vergleich zum vorhergehenden Versuch vermehrter Bildung von Methylcyclohexan.

Bis-[methylcyclohexen-palladium(II)-chlorid] und Bis-[methylcyclohexenyl-palladium(II)-chlorid]: 350 ccm PdCl₂-Lösung werden mit 3.2 g Methylcyclohexen 2 Min. geschüttelt. Der ausgefallene, hellbraune pulverige Niederschlag wird sofort abgesaugt und aus Benzol mit Petroläther umgefällt. Zers. ab 115°. Ausb. 4.9 g (60% d. Th.).

(C₇H₁₂·PdCl₂)₂ (547.6) Ber. C 30.72 H 4.42 Gef. C 30.78 H 4.39

Die Reaktionslösung wird noch 30 Min. weiterschüttelt. In dieser Zeit fällt noch etwas Komplex A aus, und der richtige Moment, die Reaktion abzubrechen, ist, wenn sich dieser Niederschlag durch beginnende Pd-Abscheidung dunkel zu färben beginnt. Es wird dann mit Benzol rasch ausgeschüttelt. Bei rascher und schonender Aufarbeitung des Extrakts gewinnt man einige wenige, gelbe Kristalle des Komplexes B. Dieser ist löslich in Benzol oder Methanol, weniger gut in Äther und Petroläther. Er zersetzt sich bei 69° unter Pd-Abscheidung. Bei Raumtemperatur ist er etwa 2 Stdn. haltbar.

(C₇H₁₁·PdCl)₂ (474.6) Ber. C 35.43 H 4.67 Gef. C 35.99 H 4.76

Hydrolytische Zersetzung von Bis-[methylcyclohexen-palladium(II)-chlorid]: 3 g Komplexverbindung A werden 5 Stdn. mit Wasser geschüttelt. Dann wird kurz erwärmt und die farblose Lösung ausgeäthert. Die getrocknete Ätherlösung wird vorsichtig abdestilliert und der Rückstand destilliert. Das Destillat (1.1 g) besteht nach gaschromatographischer Analyse aus 92% Toluol und 8% Methylcyclohexan. Weiteres Methylcyclohexan ist gaschromatographisch im abdestillierten Äther zu finden.

9. Umsetzungen mit α -Methylstyrol

a) *Bei Raumtemperatur zu Bis-[α -methylstyryl-palladium(II)-chlorid]*: 3.4 g PdCl₂ werden mit 2.27 g α -Methylstyrol¹⁹⁾ in 300 ccm 50-proz. Essigsäure unter heftigem Rühren versetzt. Nach 15 Min. wird die ausgefallene braune, pulverige Substanz abfiltriert. Sie zersetzt sich bei 205–212° (Pd-Abscheidung). Ausb. 39% d. Th.

Da die Verbindung in organischen Lösungsmitteln unlöslich ist, kann sie von dem gleichzeitig ausgefallenen Pd nicht befreit werden. Die folgende Analyse ist daher nach Abzug des überschüss. Pd (bestimmt als Verbrennungsrückstand) von der Einwaage berechnet.

(C₉H₁₀·PdCl₂)₂ (591.6) Ber. C 36.55 H 3.40 Gef. C 33.64 H 3.08

Thermische Zersetzung des Komplexes A: Die Substanz wird in einem Kölbchen, das mit einer Mikrodestillationsapparatur verbunden ist, im Wasserstrahlvak. auf eine bis 300° ansteigende Badtemperatur erhitzt. Zwischen 50 und 110°/16 Torr destilliert eine farblose Flüssigkeit über, die nach nochmaliger Destillation i. Vak. (Ausbeute 32.2% der Einwaage) gaschromatographisch analysiert wird. Sie besteht aus 11% α -Methylstyrol und 89% 1-Chlor-2-phenylpropen-(2). Identifizierung dieser Substanz durch Überführung in 3,5-Dinitrobenzoesäure- $[\beta$ -phenylallylester]²⁰⁾, Schmp. 117°, durch 20 stdg. Kochen mit Silber-3,5-dinitrobenzoat in absol. Alkohol.

C₁₆H₁₂N₂O₆ (328.3) Ber. C 58.54 H 3.68 Gef. C 58.40 H 3.88

b) *In der Wärme zu Bis-[α -methylstyryl-palladium(II)-chlorid], Acetophenon und 2,4-Diphenyl-4-methylpenten-(2)*: In eine auf 105° erwärmte Lösung von 4.42 g PdCl₂ in 200 ccm 50-proz. Essigsäure läßt man unter starkem Rühren 10.1 g α -Methylstyrol in 30 ccm Eisessig zutropfen. Nach 7 Stdn. filtriert man den dunklen Niederschlag ab und extrahiert ihn im Soxhlet mit Methylenchlorid. Aus der Lösung gewinnt man durch Eindampfen und Zugabe

¹⁹⁾ M. TIFFENEAU, Ann. Chimie [8] 10, 145 [1907].

²⁰⁾ L. F. HATCH und T. L. PATTON, J. Amer. chem. Soc. 76, 2705 [1954].

von Petroläther zum Rückstand den Komplex B. Gelbe Nadeln (aus Benzol), Zers. 220—230°. Ausb. 2.41 g.

(C₉H₉·PdCl₂)₂ (518.6) Ber. C 41.69 H 3.50 Pd 41.15 Gef. C 41.92 H 3.69 Pd 40.82
Mol.-Gew. 512.9 (kryoskop. in Bromoform)

Die vom Niederschlag befreite Reaktionslösung wird mit Chloroform extrahiert. Der Extrakt wird mit Wasser von Essigsäure befreit, getrocknet und nach Entfernen des Lösungsmittels über eine Mikrokolonne i. Vak. fraktioniert destilliert.

Fraktion I, 2.39 g (75—92°/16 Torr), ist ein Gemisch von α -Methyl-styrol und Acetophenon. Nach Abtrennen des Ketons (in Äthanol mit DNP-Hydrazin in Alkohol/Schwefelsäure²¹⁾) gewinnt man 2.23 g reines α -Methyl-styrol. Das aus Benzol/Petroläther umkristallisierte Acetophenon-DNP-hydrazon schmilzt bei 243—244°. Ausb. 0.28 g.

Fraktion II, 5.90 g (175—177°/16 Torr): 2.4-Diphenyl-4-methyl-penten-(2)¹⁴⁾.

C₁₈H₂₀ (236.4) Ber. C 91.47 H 8.53 Gef. C 91.08 H 8.49

Das Olefin wird durch UV-Spektrum (λ_{\max} : 245 m μ ; log ϵ : 3.97) und Ozonisierung mit anschließender Oxydation mittels Chromsäure²²⁾ identifiziert. Dabei werden 81% d. Th. Dimethyl-phenyl-essigsäure vom Schmp. 75—76° erhalten.

C₁₀H₁₂O₂ (164.2) Ber. C 73.19 H 7.37 Gef. C 73.06 H 7.41

c) *In der Wärme in Gegenwart von Natriumacetat zu Bis-[α -methyl-styryl-palladium(II)-chlorid], Acetophenon, 2.4-Diphenyl-4-methyl-penten-(2) und 2.5-Diphenyl-hexadien-(2.4)*: 17.7 g PdCl₂ (100 mMol) und 49.2 g Natriumacetat (600 mMol) werden in 200 ccm 50-proz. Essigsäure mit 23.6 g α -Methyl-styrol 3 Stdn. bei 105° unter starkem Rühren umgesetzt und, wie bei b) beschrieben, aufgearbeitet. Das 2.5-Diphenyl-hexadien-(2.4) wird aus dem Chloroformextrakt durch fraktionierte Destillation gewonnen. Sdp.₃ 147—157°. Nach Umkristallisieren farblose Prismen (aus Äthanol), Schmp. 135—136°¹⁹⁾.

C₁₈H₁₈ (234.3) Ber. C 92.27 H 7.74 Gef. C 92.24 H 8.05

Ausbeuten: 8.61 g nicht umgesetztes α -Methyl-styrol, 7.10 g 2.4-Diphenyl-4-methyl-penten-(2), 7.40 g Komplex B, 0.69 g Acetophenon, 2.40 g 2.5-Diphenyl-hexadien-(2.4).

Hydrolytische Zersetzung des Komplexes B zu α -Methyl-styrol: Da die Substanz in siedendem Wasser praktisch stabil ist, wird die Zers. durch 30 Min. langes Kochen mit 2n NaOH vorgenommen. Neben Pd ist α -Methyl-styrol (25% der Einwaage) das einzige faßbare, organische Reaktionsprodukt. Insbesondere ist keine Carbonylverbindung entstanden.

Thermische Zersetzung des Komplexes B zu α -Methyl-styrol und α -Chlormethyl-styrol: 14.84 g der Verbindung werden bei 17 Torr und 300° Badtemperatur langsam zersetzt. Es destillieren 5.75 g Flüssigkeit ab, die fraktioniert destilliert werden.

Fraktion I, 0.59 g, Sdp.₁₈ 61—63.5°. Die Substanz ist halogenfrei. Nach Gaschromatographie und IR-Spektrum handelt es sich um α -Methyl-styrol.

Fraktion II, 4.48 g, Sdp.₁₈ 100—103°: α -Chlormethyl-styrol.

10. Umsetzungen mit α,β -Dimethyl-styrol

a) *Bei Raumtemperatur zu Bis-[α,β -dimethyl-styryl-palladium(II)-chlorid]*: 1 g PdCl₂ in 100 ccm 50-proz. Essigsäure wird mit 0.75 g α,β -Dimethyl-styrol 15 Min. geschüttelt und der braune, pulverige Komplex A abgesaugt. Zers. ab 120°. Da die Substanz unlöslich ist, kann sie von gleichzeitig ausgeschiedenem Pd nicht abgetrennt werden.

²¹⁾ R. L. SHRINER, R. C. FUSON und D. Y. CURTIN, *The Systematic Identification of Organic Compounds*, 4. Aufl., New York 1956, S. 219.

²²⁾ K. ZIEGLER, W. HECHELHAMMER, H. D. WAGNER und H. WILMS, *Liebigs Ann. Chem.* 567, 99 [1950].

Wenn man 1.27 g dieser Substanz 2 Stdn. mit Wasser kocht (zur besseren Benetzung empfiehlt sich die Zugabe von ein wenig Äthanol), dann vom Pd abfiltriert und mit Methylchlorid das Filtrat extrahiert, so erhält man 0.4 g (36% d. Th.) Komplex B, nach Umkristallisieren aus Eisessig gelbe Nadeln, Schmp. 170–175° (Zers.).

(C₁₀H₁₁·PdCl₂)₂ (546.7) Ber. C 43.93 H 4.05 Pd 39.03 Gef. C 34.90 H 4.03 Pd 38.89
Mol.-Gew. 567.5 (kryoskop. in Benzol)

b) Bei 100° zu Bis-[α,β-dimethyl-styryl-palladium(II)-chlorid], 2-Phenyl-butanon-(3) und 2,4-Diphenyl-3,4-dimethyl-hexen-(2): 7.07 g PdCl₂, gelöst in 400 ccm 50-proz. Essigsäure, werden mit 5.37 g α,β-Dimethyl-styrol 1 Stde. unter lebhaftem Rühren auf 100° erwärmt. Nach dem Erkalten wird filtriert und der Niederschlag mit Chloroform ausgekocht, wobei der Komplex B in Lösung geht. Ausb. 2.61 g (23.5% d. Th.).

Die Reaktionslösung wird mit Chloroform extrahiert, dieses mit Wasser entsäuert, getrocknet und i. Vak. vorsichtig verdampft. Das zurückbleibende Öl destilliert man i. Vak.

Fraktion I, Sdp.₁₆ 80–96°. Man löst in Äthanol und fällt mit DNP-Hydrazin: 1.27 g (14.5% d. Th.) 2-Phenyl-butanon-(3)-DNP-hydrazon, Schmp. 174–175°.

C₁₆H₁₆N₄O₄ (328.3) Ber. N 17.06 Gef. N 16.81

Aus dem Filtrat des Hydrazons isoliert man 1.27 g (23.7%) nicht umgesetztes Ausgangsmaterial.

Fraktion II, Sdp.₃ > 175°, 0.40 g. Auf Grund des UV-Spektrums (λ_{max}: 242 mμ) und des kryoskop. bestimmten Mol.-Gew. handelt es sich um dimerisiertes Ausgangsmaterial (2,4-Diphenyl-3,4-dimethyl-hexen-(2)).

Läßt man den gleichen Ansatz 3 Stdn. bei 65° reagieren, so erhält man eine höhere Ausbeute (38.2% d. Th.) an Komplex B.

11. Umsetzungen mit β-Methyl-styrol

a) Bei Raumtemperatur zu Bis-[β-methyl-styryl-palladium(II)-chlorid]: 1.74 g PdCl₂ in 100 ccm 50-proz. Essigsäure werden mit 1.18 g β-Methyl-styrol 30 Min. geschüttelt. Durch Filtrieren erhält man 1.22 g (42% d. Th.) unreinen, braunen Komplex A, der sich bei 78–85° zersetzt.

b) In der Siedehitze zu Bis-[β-methyl-styryl-palladium(II)-chlorid] und Benzyl-methyl-keton: 6.64 g PdCl₂ werden in 400 ccm 50-proz. Essigsäure mit 4.4 g β-Methyl-styrol 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird filtriert und der Niederschlag mit Methylchlorid ausgezogen. Es werden 1.1 g Komplex B erhalten: Gelbe Nadeln (aus Benzol/Petroläther) vom Schmp. 195–200° (Zers.).

(C₉H₉·PdCl₂)₂ (518.6) Ber. C 41.69 H 3.50 Pd 41.15 Gef. C 42.19 H 3.57 Pd 41.04

Aus dem Filtrat erhält man 1.03 g (23.4%) nicht umgesetztes Ausgangsmaterial und 3.23 g Benzyl-methyl-keton (DNP-Hydrazon Schmp. 151°).

12. Umsetzung mit Stilben zu Desoxybenzoin: 0.9 g PdCl₂ werden mit 0.92 g Stilben in 100 ccm 50-proz. Essigsäure 12 Stdn. gekocht. Dann wird mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und filtriert. Der Niederschlag wird mit Äther ausgezogen, und nach dessen Abdampfen wird aus dem Gemisch, nachdem man es in Äthanol gelöst hat, das Keton mit DNP-Hydrazin gefällt. Schmp. des DNP-Hydrazons 202–203°. Ausb. 0.575 g, entspr. 0.3 g Desoxybenzoin (92.5% d. Th., bezogen auf umgesetztes Stilben).

C₂₀H₁₆N₄O₄ (376.4) Ber. N 14.89 Gef. N 14.77

Außerdem werden 0.622 g (67.5%) nicht umgesetztes Ausgangsmaterial erhalten.

13. Umsetzung mit Methylstilben zu Bis-[methylstilbenyl-palladium(II)-chlorid]: Man setzt 5.69 g PdCl₂ mit 6.2 g Methylstilben in 400 ccm siedender 50-proz. Essigsäure 4 Stdn. lang

um und filtriert nach dem Erkalten den aus der Komplexverbindung, Ausgangsmaterial und wenig Pd bestehenden Niederschlag ab. Mit siedendem Äther kann man das Methylstilben (0.98 g, 15.8%) aus dem Niederschlag entfernen. Zurück bleibt eine geringe Menge Pd und der gelbe, pulverige Komplex B. Dessen Reinigung ist wenig befriedigend, da er nur in heißem Xylol ein wenig löslich ist, sich aber beim Umkristallisieren bereits etwas zersetzt. Zers. bei 230–235°. Ausb. 7.15 g.

$(C_{15}H_{13} \cdot PdCl)_2$ (670.8) Ber. C 53.69 H 3.91 Pd 31.81 Gef. C 54.60 H 4.17 Pd 32.00

Eine Carbonylverbindung ist nicht nachweisbar.

Die hydrolytische Zers. des Komplexes B ist unmöglich; selbst bei 2stdg. Kochen in 2 n NaOH tritt keine Pd-Abscheidung ein.

14. *Umsetzung mit 1.1-Diphenyl-äthylen zu Benzophenon und 1.1.4.4-Tetraphenyl-butadien:* 1.44 g $PdCl_2$ werden mit 1.66 g Diphenyläthylen in 100 ccm siedender 50-proz. Essigsäure 2 Stdn. umgesetzt. Den beim Abkühlen entstehenden Niederschlag saugt man ab und extrahiert ihn mit Methylenchlorid. Das Filtrat wird ebenfalls mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die vereinigten Extrakte schüttelt man mit Wasser aus. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels und Anreiben des Rückstands mit Äthanol erhält man 0.20 g 1.1.4.4-Tetraphenylbutadien, das aus Alkohol umkristallisiert oder durch Sublimation gereinigt werden kann. Prismen, Schmp. 196.5°; die Schmelze erstarrt wieder zu tafelförmigen Kristallen, die dann bei 204.5° schmelzen. Der Misch-Schmp. mit synthet. Material²³⁾ ist ohne Depression.

$C_{28}H_{22}$ (358.5) Ber. C 93.81 H 6.18 Gef. C 93.53 H 6.09 Mol.-Gew. 348.7 (nach RAST)

Im Filtrat des Tetraphenylbutadiens fällt DNP-Hydrazin 0.13 g Benzophenon-DNP-hydrazon vom Schmp. 242° aus.

Nach Abtrennung des DNP-Hydrazons wird das Filtrat mit Wasser versetzt und daraus mit Äther 0.46 g (27.8%) unumgesetztes Diphenyläthylen extrahiert.

Läßt man den Versuch unter sonst gleichen Bedingungen 30 Stdn. laufen, so werden 0.30 g Ausgangsmaterial, 0.45 g Tetraphenylbutadien und 0.45 g Benzophenon-DNP-hydrazon erhalten.

²³⁾ G. WITTIG und F. v. LUPIN, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1627 [1928].