

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT

96. Jahrg. Nr. 12

S. 3101 — 3428

RUDOLF HÜTTEL und HANS CHRIST¹⁾Olefin-Palladiumchlorid-Komplexe, IV²⁾Zur Konstitution der π -Allyl-Palladiumchlorid-Komplexe

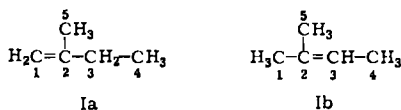
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 14. Juni 1963)

Es werden einige Regeln mitgeteilt, die für die Bildung von π -Allyl-Palladiumchlorid-Komplexen aus verzweigten 1- und 2-Olefinen gelten, und die Konsequenzen für die Konstitution der Komplexe dargelegt.

Die Frage nach der Konstitution der gelben π -Allyl-Palladiumchlorid-Komplexe ist heute auf Grund physikalischer Messungen im Sinne eines Valenzausgleichs in dem zwei Koordinationsstellen von Pd^{II} besetzenden „Allylanion“ mindestens vorläufig entschieden³⁾. Im Laufe unserer Arbeiten über Komplexe verzweigter Olefine sind uns auch Argumente von der präparativen Seite her zugefallen, die diese Entscheidung bestätigen und ergänzen.

Sowohl im 2-Methyl-buten-(1) (Ia) wie im 2-Methyl-buten-(2) (Ib) kommen — zur formalen Vereinfachung sei diese Darstellungsmethode gewählt, obwohl natürlich die ganze im Raum der drei Allylkohlenstoffatome befindliche π -Elektronenwolke zur Bindung von Pd beiträgt — je zwei verschiedene Kohlenstoffpaare als Bindungsort für Pd in Frage:



Bei Ia sind es die Paare C-1, C-3 bzw. C-1, C-5, bei Ib die Paare C-1, C-3 bzw. C-2, C-4. Tatsächlich aber bildet sich aus beiden Olefinen, wenn man sie in 50-proz. Essigsäure mit PdCl₂ eine Stunde auf 90° erwärmt, der gleiche Komplex (C₅H₉PdCl)₂. Die Identität ist durch Schmelzpunkt, Misch-Schmelzpunkt, IR-Spektrum und das chemische Verhalten gesichert.

1) Dissertat. Univ. München 1963.

2) III. Mittell.: R. HÜTTEL, J. KRATZER und M. BECHTER, Chem. Ber. 94, 766 [1961].

3) Zusammenfassung: E. O. FISCHER und H. WERNER, Z. Chem. 2, 174 [1962].

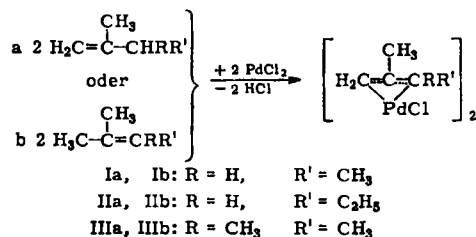
Eine primär erfolgende Doppelbindungsisomerisierung, die bei an der Doppelbindung verzweigten Olefinen leicht eintritt⁴⁾ und die hier vielleicht durch das saure Lösungsmittel bewirkt werden könnte, ließ sich als Ursache für die Identität der Komplexverbindungen experimentell ausschließen. Wenn man je einen Vertreter des Isomerenpaares 2-Methyl-penten-(1) oder -(2) (IIa bzw. b), das sich gaschromatographisch leicht trennen läßt⁵⁾, eine Stunde lang in 50-proz. Essigsäure/0.01 *n* HCl auf 90° erhitzt, so ist im wiedergewonnenen Olefin das andere Isomere gaschromatographisch nicht nachweisbar. *)

Für die Konstitution des Komplexes (C₅H₉PdCl)₂ lassen sich aus der Tatsache, daß er sowohl aus dem 1- wie auch dem 2-Olefin unmittelbar entsteht, folgende Schlüsse ziehen:

1. An seiner Bildung sind nur die C-Atome 1 und 3 beteiligt, die in *beiden* Isomeren als Bindungsstellen für Pd in Frage kommen; das bedeutet, daß im 1-Olefin der Brückenschlag nicht von C-1 nach C-5, sondern von C-1 zum sekundären C-Atom 3 führt und daß im 2-Olefin das die Methylverzweigung tragende C-Atom 2 nicht Ausgangspunkt der Allylmesomerie (nach C-4) wird.

2. Im fertigen Komplex tritt ein Valenzausgleich ein, der den Unterschied zwischen 1- und 2-Olefin zum Verschwinden bringt.

Den gleichen Effekt haben wir bei zwei weiteren Olefinpaaren, nämlich den 2-Methyl-penten-(1) und -(2) (IIa bzw. b) und den 2.3-Dimethyl-butenen-(1) und -(2) (IIIa bzw. b) angetroffen, so daß sich die Bildungsreaktion der π -Allylkomplexe 2-verzweigter 1- und 2-Olefine in folgender Weise allgemein formulieren läßt:



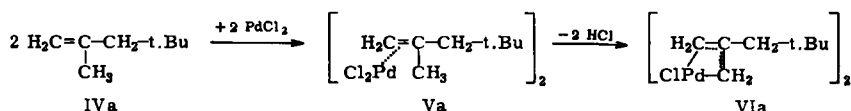
*) *Anm. b. d. Korr.* (1. Oktober 1963): Nach Niederschrift dieser Arbeit ist uns die belgische Patentanmeldung 612300 der BRITISH PETROL COMP. (M. B. SPARKE, A. J. M. WENHAM und L. TURNER, Anmeldedatum 4. Jan. 1962) bekanntgeworden, deren Gegenstand die Doppelbindungsisomerisierung verzweigter Olefine mit Hilfe von Halogeniden der Platinmetalle, speziell PdCl₂ oder seinen Olefin- oder Benzonitrilkomplexen, bildet. Zur Nachprüfung haben wir die Olefine 2-Methyl-penten-(1) (IIa), 2.3-Dimethyl-buten-(2) (IIIb) und 2.4.4-Trimethyl-penten-(1) und -(2) (IVa bzw. IVb) in zehnfachem Überschuß mit PdCl₂ in 50-proz. Essigsäure 1/2 Stde. bei 90° umgesetzt. Es entstanden Gemische der braunen Olefin-PdCl₂- und der gelben π -Allyl-PdCl-Verbindungen. Im Fall IIa war das wiedergewonnene Olefin bis zur Gleichgewichtseinstellung isomerisiert, in den anderen Fällen nicht. Aus diesem uneinheitlichen Verhalten der Olefine und der Tatsache, daß die Bildung der braunen Olefin-PdCl₂-Komplexe als Vorstufe der π -Allyl-Verbindungen schon bei Raumtemperatur momentan verläuft, also nur eine sehr kurze Zeit für eine vorgeschaltete Doppelbindungsisomerisierung der Olefine selbst zur Verfügung steht, schließen wir, daß auch die neugefundene Isomerisierungsmöglichkeit als Ursache für die Identität der π -Allylkomplexe allgemein ausscheidet.

4) W. S. GALLAWAY und M. J. MURRAY, *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 2584 [1948]; H. KOCH und H. VAN RAY, *Brennstoff-Chem.* **32**, 161 [1951].

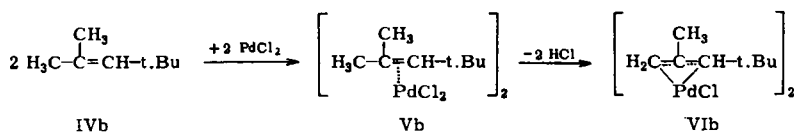
5) B. SMITH, R. OHLSON und G. LARSON, *Acta chem. scand.* **17**, 436 [1963].

Der Fall III ist deswegen interessant, weil er zeigt, daß die Pd-Bindung auch von einem tertiären C-Atom ausgehen kann, mindestens solange dort zwei Methylsubstituenten vorhanden sind. Stärker raumerfüllende Gruppen verhindern nämlich die Ausbildung einer Pd-Kohlenstoff-Bindung, selbst wenn sie zu einem sekundären C-Atom führen würde. Dies ist bei dem Isomerenpaar 2.4.4-Trimethyl-penten-(1) (Diisobuten, IV a) und 2.4.4-Trimethyl-penten-(2) (IV b) der Fall. Die aus diesem Paar entstehenden Allylkomplexe VI a und VI b unterscheiden sich im Schmelzpunkt um 72°. Die Bildung nicht identischer Komplexe in diesem Fall wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß ihre Entstehung über die braunen Olefin-Palladiumchlorid-Komplexe Va und Vb verläuft²⁾, in denen PdCl₂ mit den π-Elektronen der Doppelbindung gekoppelt ist.

Bei IV a wird die Pd-Bindung wegen der Raumerfüllung der tert.-Butylgruppe zur CH₃-Gruppe geknüpft:



Für den Fall IV b gilt dagegen:



Der Komplex VI a wird genauer als Bis(2-neopentyl-π-allyl-palladiumchlorid) bezeichnet. Wir schlagen vor, die Namen von π-Allylkomplexen bekannter Konstitution auf die zugrundeliegende Allylgruppe zu beziehen und das zur Darstellung erforderliche Alken nur dann zur Namengebung zu verwenden, wenn die Konstitution nicht gesichert ist. Der Allylkomplex aus Ia oder Ib ist daher als Bis(1,2-dimethyl-π-allyl-palladiumchlorid) zu bezeichnen usw., VI b z. B. als Bis(2-methyl-1-tert.-butyl-π-allyl-palladiumchlorid).

Bei an der Allylgruppe endständig substituierten π-Allylkomplexen besteht formal die Möglichkeit zur Bildung räumlicher (*syn-anti*)-Isomere³⁾, wozu dann eine weitere Isomeriemöglichkeit tritt, je nachdem ob die substituierten Allylreste der beiden Komplexhälften gleichsinnig oder um 180° gegeneinander verdreht orientiert sind. An einem π-Allyl-Kobalt-Komplex wurde die *syn-anti*-Isomerie vor kurzem beobachtet⁶⁾. Bei der Darstellung von 11 verschiedenen Palladiumchloridkomplexen mit endständig ein- oder mehrfach substituierten Allylgruppen haben wir bisher keine Anzeichen für die Existenz solcher Isomere gefunden.

Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir aufrichtig für die Gewährung eines Sachkredits.

⁶⁾ D. W. MOORE, H. B. JONASSEN und T. B. JOYNER, Chem. and Ind. 1960, 1304.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Prüfung der Alkene auf Doppelbindungsisomerisierung unter Versuchsbedingungen: 11.0 ccm 2-Methyl-penten-(1) (IIa) werden in 100 ccm 50-proz. Essigsäure/1 ccm *n* HCl unter Schütteln 1 Stde. auf 90° erwärmt. Nach Zusatz von Wasser wird das ausgeschiedene Olefin abgetrennt (10.5 ccm), mit Wasser gewaschen und mit Na₂SO₄ getrocknet. Das Gaschromatogramm dieses Produkts zeigt an einer Didecylphthalat-Säule bei 76° keinen Unterschied gegenüber dem des Ausgangsmaterials.

Darstellung der π -Allylkomplexe: 25 g fein zerriebenes PdCl₂ werden durch etwa 1/2 stdg. Kochen unter Rühren in 1 l 50-proz. Essigsäure so weit wie möglich gelöst und der ungelöste Anteil zurückgewogen. Der Gehalt an PdCl₂ beträgt dann etwa 23 g/l, entspr. 0.13 Mol. 0.5 l dieser Lösung werden mit dem Olefin bei Raumtemperatur geschüttelt, wobei der braune Olefinkomplex der allgemeinen Formel (C_nH_{2n}PdCl₂)₂ ausfällt. Dann wird solange auf 90° erwärmt, bis der Niederschlag unter Farbaufhellung in Lösung gegangen ist, wozu 1/2–3 Stdn. benötigt werden. Nach dem Abkühlen kristallisiert der gelbe π -Allylkomplex aus; die gelösten Anteile werden nach Verdünnen mit Wasser durch Ausschütteln mit Benzol gewonnen. Zur Reinigung wird aus Äthanol/Wasser (4:1) umkristallisiert.

Bis(1,2-dimethyl- π -allyl-palladiumchlorid):

1. 4.0 g Ia und 10.0 g PdCl₂ (Molverhältnis 1:1) ergeben nach 1 stdg. Erhitzen 2.8 g Pd und 6.0 g Komplex (roh). Die Komplexausb. beträgt 32% d. Th., bez. auf eingesetztes PdCl₂ (absolut), bzw. 95%, bez. auf ausgeschiedenes Metall (relativ).

2. 6.5 g Ib und 13.0 g PdCl₂ (Molverhältnis 1.25:1.00) ergeben nach 1 stdg. Erhitzen 2.4 g Pd und 10.0 g Komplex (Ausb. 64% absolut, 93% relativ).

Die Schmelzpunkte der beiden Substanzen liegen bei 137–138°, der Misch-Schmelzpunkt zeigt keine Depression, die IR-Spektren sind deckungsgleich und die Folgeprodukte⁷⁾ aus beiden Stoffen sind nach Art und Menge identisch.

(C₅H₉PdCl₂)₂ (422.6) Ber. C 28.46 H 4.30 Gef. C 28.41 H 4.36

Bis(2-methyl-1-äthyl- π -allyl-palladiumchlorid):

Olefin	PdCl ₂ (g)	Zeit (Min.)	Pd (g)	Ausb. (%)	
				absol.	rel.
8.0 g IIa	15.00	75	6.50	27	98
8.0 g IIb	15.00	75	6.84	23	97

Schmp. 103–104°.

(C₆H₁₁PdCl₂)₂ (250.6) Ber. C 32.02 H 4.93 Gef. C 32.10 H 5.00

Bis(1,1,2-trimethyl- π -allyl-palladiumchlorid): Aus den Alkenen IIIa und IIIb wird nach 1/2 stdg. Erhitzen mit PdCl₂ (Molverhältnis 1.25:1.00) ohne Pd-Ausscheidung der gleiche Komplex vom Schmp. 125° in 90-proz. Ausb. erhalten.

(C₆H₁₁PdCl₂)₂ (250.6) Ber. C 32.02 H 4.93 Gef. C 32.27 H 4.78

Bis(2-neopentyl- π -allyl-palladiumchlorid) (VIa): Vgl.²⁾

Bis(2-methyl-1-tert.-butyl- π -allyl-palladiumchlorid) (VIb): Bei 3 stdg. Umsetzung von IVb mit PdCl₂ (Molverhältnis 1.3:1.0) entsteht VIb zu 90% ohne Pd-Ausscheidung. Schmp. 132°.

(C₈H₁₅PdCl₂)₂ (506.7) Ber. C 37.92 H 5.97 Gef. C 37.86 H 5.75

⁷⁾ Veröffentlichung in Vorbereitung.