

RUDOLF HÜTTEL, HANS DIETL¹⁾ und HANS CHRIST

Olefin-Palladiumchlorid-Komplexe, VII²⁾

π -Allyl-Palladiumchlorid-Komplexe von Cycloolefinen und Cyclodienen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 2. März 1964)

Die Umsetzung von einfach und doppelt ungesättigten sechs-, sieben- und achtegliedrigen cyclischen Kohlenwasserstoffen mit Palladiumchlorid in 50-proz. Essigsäure liefert π -Allylkomplexe, deren Konstitution an Hand der NMR-Spektren diskutiert wird.

π -Allylkomplexe des Palladiums weisen bezüglich Bildung, Konstitution³⁾ und Reaktivität²⁾ eine starke Abhängigkeit von der Konstitution des zugrundeliegenden Olefins auf. Zum näheren Studium der Zusammenhänge wurde eine größere Versuchsreihe an Cycloolefinen und Cyclodienen mit vier bis zwölf Ringgliedern begonnen, aus der im folgenden unsere Ergebnisse an den Sechs-, Sieben- und Achtringen dargelegt seien.

UMSETZUNGEN DER CYCLO-ENE UND CYCLODIENE MIT PALLADIUMCHLORID

Cyclohexen bildet in 50-proz. Essigsäure nur zu 0.5% die π -Allylverbindung $(C_6H_9 \cdot PdCl)_2$. Die Hauptreaktion verläuft über den ebenfalls nur in sehr geringer Menge faßbaren Olefinkomplex $(C_6H_{10} \cdot PdCl_2)_2$ zum Cyclohexanon, ferner bilden sich Cyclohexan und Benzol⁴⁾. Der braune Olefinkomplex kann durch Schütteln mit Wasser zu 1.4% in den gelben π -Allylkomplex verwandelt werden.

Vom 1-Methyl-cyclohexen-(1) erhält man einen Olefin- und einen π -Allylkomplex $(C_7H_{11} \cdot PdCl)_2$ (beide in schlechter Ausbeute), als Produkt der „Durchreaktion“ aber nicht das erwartete cyclische Keton, sondern nur die Disproportionierungsprodukte Methylcyclohexan und Toluol⁴⁾.

Aus Cyclohexadien-(1.3) haben E. O. FISCHER und H. WERNER⁵⁾ erstmals den gleichen π -Allylkomplex $(C_6H_9 \cdot PdCl)_2$ ⁶⁾ wie wir aus Cyclohexen erhalten können, indem sie es unter wasserfreien Bedingungen mit Palladium-carbonyl-dichlorid umsetzten. Dieser gleiche Cyclohexenyl-Komplex ist auch unter unseren wesentlich einfacheren Bedingungen in 55% Ausbeute direkt aus Cyclohexadien-(1.3) und Palladiumchlorid darstellbar. Sichtbare Anzeichen, daß dieser Bildung eines gelben Kom-

1) Diplomarb., Univ. München 1964.

2) VI. Mittel.: R. HÜTTEL und H. CHRIST, Chem. Ber. 97, 1439 [1964].

3) R. HÜTTEL und H. CHRIST, Chem. Ber. 96, 3101 [1963].

4) R. HÜTTEL, J. KRATZER und M. BECHTER, Chem. Ber. 94, 766 [1961].

5) Chem. Ber. 93, 2075 [1960].

6) Zur Formel vgl. E. O. FISCHER und H. WERNER, Chem. Ber. 95, 695 [1962].

plexes wie beim Cyclohexen die Bildung eines braunen Olefinkomplexes vorausgeht, haben wir weder hier noch bei den höheren Cyclodienen beobachtet.

Beim Cyclohepten liegen die gleichen Verhältnisse vor wie beim Cyclohexen, doch sind der Olefinkomplex $(C_7H_{12} \cdot PdCl_2)_2$ und die π -Allylverbindung $(C_7H_{11} \cdot PdCl)_2$ sehr viel beständiger als die entsprechenden sechsgliedrigen Verbindungen, die schon bei Raumtemperatur sich rasch unter Schwarzfärbung zersetzen. Bei der „Durchreaktion“ entsteht Cycloheptanon, Disproportionierungsprodukte wie beim Cyclohexen bilden sich nicht.

1-Methyl-cyclohepten-(1) liefert ebenfalls einen Olefinkomplex und eine π -Allylverbindung $(C_8H_{13} \cdot PdCl_2)_2$, letztere zu 74%. Die „Durchreaktion“ verläuft hier so langsam und die Menge isolierbarer 2,4-Dinitrophenylhydrazone ist so gering, daß wir auf einen Versuch zur Aufteilung des Gemisches verzichtet haben.

Aus Cycloheptadien-(1.3) haben E. O. FISCHER und H. WERNER⁵⁾ nach ihrer Methode einen π -Allylkomplex vom Zers.-P. 140–150° erhalten, dem sie zunächst die Formel $(C_7H_{10} \cdot PdCl)_2$, später⁶⁾ jedoch in Analogie zu dem aus Cyclohexadien-(1.3) entstandenen Cyclohexenyl-Komplex die Zusammensetzung $(C_7H_{11} \cdot PdCl)_2$ zuteilten. Nach unserem Verfahren bildet sich eine Substanz vom Zers.-P. 142–146°. Ihr IR-Spektrum ist identisch mit dem des Produkts von E. O. FISCHER und H. WERNER, dessen Originalspektrum wir dem freundlichen Entgegenkommen von Herrn E. O. FISCHER verdanken. Nach den Analysen kommt aber unserer Verbindung die Summenformel $(C_7H_9 \cdot PdCl)_2$ zu; wir werden S. 2041 beweisen, daß es sich um einen ungesättigten π -Allylkomplex handelt.

Cycloocten bildet — im Gegensatz zu den einfach ungesättigten Sechs- und Siebenringen — keinen π -Allylkomplex. Beim Zusammenbringen des Olefins mit Palladiumchlorid in 50-proz. Essigsäure entstehen 80% des kristallisierten, hellbraunen Olefinkomplexes $(C_8H_{14} \cdot PdCl_2)_2$, der sehr beständig ist und weder in die π -Allylverbindung noch in Cyclooctanon übergeführt werden kann. Bei langem Kochen mit Wasser entsteht zur Hauptsache wieder Cycloocten.

Dagegen liefert 1-Methyl-cycloocten-(1) — über den zunächst ausfallenden Olefinkomplex hinweg — zu 91% einen sehr beständigen π -Allylkomplex $(C_9H_{15} \cdot PdCl)_2$. Die „Durchreaktion“ des Kohlenwasserstoffes verläuft noch langsamer als die des 1-Methyl-cycloheptens-(1).

Aus Cyclooctadien-(1.3) entsteht in Analogie zum Cycloheptadien-(1.3) ein gelber, ungesättigter π -Allylkomplex $(C_8H_{11} \cdot PdCl)_2$.

STRUKTUR DER CYCLISCHEN π -ALLYLKOMPLEXE

Die NMR- und UV-Spektren der vorstehenden π -Allylverbindungen ermöglichen es, aus einer Reihe von in Frage kommenden Konstitutionsformeln die richtigen auszuwählen.

Die NMR-Spektren unserer cyclischen Komplexe weisen leider nicht die gleiche Klarheit und Übersichtlichkeit auf wie die der acyclischen Verbindungen⁷⁾. Schuld daran tragen die mäßige Löslichkeit und die starke Aufspaltung der Signale zu unübersichtlichen Multipletts. Deshalb sind manche der in Tab. 1 angegebenen Multi-

⁷⁾ R. HÜTTEL, H. CHRIST und K. HERZOG, Chem. Ber. 97, [1964], im Druck.

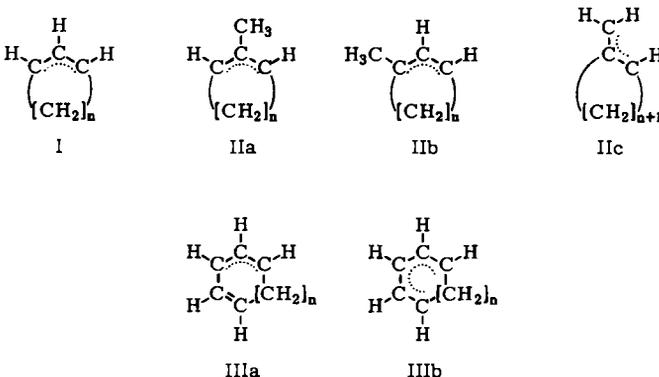
Tab. 1. NMR-Spektren cyclischer π -Allylkomplexe. Die τ -Werte sind auf $\tau = 10$ für Tetramethylsilan bezogen.
In Klammern relative Intensitäten, S = Singulett, M = Multiplett

Nr.	Komplex aus	Lösungs- mittel	Olefin-H	π -Allyl-H	Signale für	CH ₃	CH ₂
1	Cyclohexen	HCCl ₃		4.37—4.56 (1) M Max. 4.56 4.71—4.94 (2) M Max. 4.75			7.96—9.08 (6) M Max. 8.20
2	1-Methyl-cyclohexen-(1)	CS ₂		5.28—5.47 (2) M Max. 5.38	8.05 (3) S		7.59—9.15 (6) M Max. 8.26; 8.28
3	Cyclohexadien-(1.3)	DCCl ₃		4.37—4.55 (1) M Max. 4.55 4.65—4.95 (2) M Max. 4.75			7.85—9.11 (6) M Max. 8.18
4	Cyclohepten	DCCl ₃		4.80—5.30 (3) M schmales u. hohes Max. 5.03			7.43—9.03 (8) M Max. 8.05; 8.25
5	1-Methyl-cyclohepten-(1)	HCCl ₃		5.94—6.15 (1) M Max. 6.05 6.28 (1) S; 7.16 (1) S			7.38—8.90 (10) M Max. 8.25
		CS ₂		6.20—6.40 (1) M Max. 6.27 6.51 (1) S; 7.34 (1) S			7.42—8.81 (10) M Max. 8.25
6	Cycloheptadien-(1.3)	DCCl ₃	3.65—? M Max. 4.41	?—5.37 M Max. 4.80; 5.10			7.68—8.83 M schmales u. hohes Max. 8.14
7	1-Methyl-cycloocten-(1)	HCCl ₃		6.18—6.50 M } (2) 6.32 S } 7.31 (1) S			7.00—8.79 (12) M Max. 8.46
		CS ₂		6.42—6.76 M } (2) 6.52 S } 7.48 (1) S			7.24—8.80 (12) M Max. 8.42
8	Cyclooctadien-(1.3)	DCCl ₃	3.69—4.64 (2) M Max. 3.95	4.72—4.90 M Max. 4.78 } (3) 4.97—5.39 M Max. 5.13 }			7.52—8.95 (6) M Max. 7.98; 8.47

plettgrenzen etwas unsicher. Wir haben aus diesem Grunde, wo dies möglich ist, auch die Stelle maximaler Emission angegeben bzw., wenn mehrere Stellen etwa gleicher Emission vorhanden sind, diese verzeichnet.

Den aus den unsubstituierten Cyclo-enen entstandenen Substanzen kann nur die allgemeine Formel I zukommen. Tatsächlich weisen die Verbindungen 1 (und die damit identische Substanz 3) sowie 4 der Tab. 1 zwei Signale mit dem Intensitätsverhältnis 2:1 auf. Beim Cycloheptenyl-Komplex 4 fallen diese Signale so eng zusammen, daß fast der Eindruck eines Singulets entsteht; bei starker Dehnung aber kann man deutlich erkennen, daß es sich um die Überlagerung mehrerer aufgespaltenener Emissionen handelt. B. L. SHAW und N. SHEPPARD⁸⁾ glauben, beim Cyclohexenyl-Komplex (in Benzol) auch ein Signal bei etwa 3.3 erkannt zu haben, das teilweise von den Linien des Lösungsmittels überdeckt sein soll. Wir sind ganz sicher, daß in Chloroform oder Deuteriochloroform ein Signal bei so tiefem Feld nicht existiert.

Bei den Methylcyclenen-(1) kommen mehrere Formeln (IIa–c) in Betracht, von denen IIb wegen des tertiären C am Ende des Allylsystems unwahrscheinlich ist³⁾. Im Allylbereich des NMR-Spektrums sollte bei Zutreffen der Formel IIa nur ein (aufgespaltenes) Signal der Intensität 2 auftreten, während IIb zwei verschiedene und IIc drei verschiedene Signale der Intensität 1 liefern müßten. Tab. 1 zeigt, daß der Komplex aus 1-Methyl-cyclohexen-(1) (Nr. 2) dem Typus IIa angehört; damit stimmt überein, daß nur hier die sehr charakteristische Emission der am mittleren Allylkohlenstoff gebundenen CH₃-Gruppe ($\tau = 8.05$ (in CS₂)) auftritt. Die Komplexe aus 1-Methyl-cyclohepten-(1) (Nr. 5) und 1-Methyl-cycloocten-(1) (Nr. 7) sind entsprechend Formel IIc gebaut; charakteristisch ist hier das Auftreten von zwei Singulets, da die zwei endständigen Protonen am gleichen Allylkohlenstoff, d. h. an der exocyclischen Methylengruppe, keine nachweisbare Kopplung aufweisen.



Die Ursache für diesen Unterschied der Komplexe aus den sechsgliedrigen bzw. den sieben- und achtegliedrigen Ringen muß darin bestehen, daß in den beiden letzten Fällen die Einebnung des Allylsystems leichter erfolgt, wenn das exocyclische Kohlenstoffatom mit einbezogen wird, während die ebene Anordnung von drei Kohlenstoff-

⁸⁾ Chem. and Ind. 1961, 517.

atomen im Sechsring keine Schwierigkeit bereitet. Beim Achtring sind diese Schwierigkeiten offenbar so groß, daß die Reaktion zwischen Cycloocten und Palladiumchlorid beim Olefinkomplex stehen bleibt und sich der Übergang zum Allylkomplex nicht vollzieht. Anders ist es jedoch, wenn man vom doppelt ungesättigten Achtring ausgeht; der Angliederung eines fünften sp^2 -Zentrums an die schon vorhandenen vier scheint hier keine unüberwindliche Energieschranke gesetzt zu sein; denn der ungesättigte π -Allylkomplex bildet sich rasch und ohne wesentliche Nebenreaktionen.

Bestätigt wird die Konstitution IIc für die Verbindungen 5 und 7 der Tab. 1 durch die Tatsache, daß sie bei der Oxydation mit Chromsäure Aldehyde liefern, nämlich 1-Formyl-cyclohepten-(1) und 1-Formyl-cycloocten-(1).

Die NMR-Spektren der Allylkomplexe aus Cycloheptadien-(1.3) und Cyclooctadien-(1.3) unterscheiden sich dadurch von denjenigen der bisher besprochenen Verbindungen, daß sie schon bei wesentlich tieferem Feld ein Multiplett aufweisen. Dieses Signal rührt von olefinisch gebundenen Protonen her. Wie Tab. 2 zeigt, liegen auch bei den einfach und doppelt ungesättigten Ringkohlenwasserstoffen selbst die Emissionen der Olefinprotonen im gleichen Bereich.

Tab. 2. NMR-Spektren von Cyclo-enen und -dienen im Bereich olefinischer Protonen. Lösungsmittel: Deuteriochloroform

Cyclohepten	3.92—4.40 (2) M Max. 4.18
Cycloheptadien-(1.3)	3.95—4.42 (4) M Max. 4.23
Cycloocten	4.11—4.63 (2) M Max. 4.37
Cyclooctadien-(1.3)	4.01—4.63 (4) M Max. 4.25

Da im Allylbereich der Verbindungen 6 und 8 (Tab. 1) zwei weitere, zu Multipletts aufgespaltene Signale der Intensitäten 2 und 1 vorhanden sind, scheint uns die Formel IIIa für diesen Komplex typ sehr wahrscheinlich. Die gleichfalls noch denkbare Konstitution IIIb mit einem Pentadienylsystem, gegen das auch andere Gründe sprechen, sollte ein einfacheres NMR-Spektrum besitzen. Aus der geringeren Aufspaltung der Signale im Olefin- und Allylbereich bei Substanz 6 sowie aus der Verschiebung der maximalen Olefin-Emission in Richtung zum Allylbereich kann man schließen, daß im Cycloheptadienyl-Komplex die Beziehung zwischen Doppelbindung und Allylsystem intensiver ist als bei der Verbindung aus Cyclooctadien. Im letzteren Fall läßt das Stuart-Kalottenmodell die koplanare Einstellung von Doppelbindung und Allylsystem nicht zu.

Der im Vergleich zu unseren anderen Substanzen höher ungesättigte Charakter der Verbindungen 6 und 8 geht auch aus ihren UV-Spektren hervor. Tab. 3 zeigt, daß alle π -Allylverbindungen aus einfach ungesättigten Cycloolefinen — gleichgültig ob die Allylgruppe rein endocyclisch liegt oder die exocyclische Methylgruppe mit einbezieht — oberhalb von 210 $m\mu$ drei Maxima aufweisen. Das erste bei 210 $m\mu$ ist nicht immer sicher erfaßbar, das zweite liegt um 233 $m\mu$ und das dritte um 325 $m\mu$. Ganz ähnliche Lagen der Maxima sind auch für offenkettige Allylkomplexe den Angaben von S. D. ROBINSON und B. L. SHAW⁹⁾ zu entnehmen.

⁹⁾ J. chem. Soc. [London] 1963, 4806.

Tab. 3. UV-Spektren cyclischer π -Allylkomplexe des Palladiumchlorids *), Lösungsmittel: Äthanol, λ_{\max} in $m\mu$

Nr.	Komplex aus	λ_{\max}	$\log \epsilon$						
1	Cyclohexen	212	4.29	234 **)	4.07	321	3.23		
2	1-Methyl-cyclohexen-(1)	210	4.24	231 **)	4.08	323	3.21		
3	Cyclohexadien-(1.3)	211	4.21	231 **)	4.02	321	3.17		
4	Cyclohepten	?		231 **)	4.13	325	3.30		
5	1-Methyl-cyclohepten-(1)	?		230 **)	4.18	328	3.28		
6	Cycloheptadien-(1.3)	211	4.27	257	4.29	290 **)	3.77	365 **)	3.35
7	1-Methyl-cycloocten-(1)	?		232 **)	4.24	330	3.30		
8	Cyclooctadien-(1.3)	214	4.43	253	4.33	284 **)	3.96	357 **)	3.31

*) Das längstwellige Maximum verläuft bei Nr. 1–5 und 7 sehr langgestreckt und flach, so daß die Angabe von λ_{\max} eine gewisse Unsicherheit einschließt.

***) Schulter.

Die Spektren der Verbindungen aus dem doppelt ungesättigten Sieben- und Achtring zeigen einen ganz anderen Verlauf, nämlich vier Maxima bei etwa 212, 255, 285 und 360 $m\mu$. Das letztere liegt um etwa 35 $m\mu$ längerwellig als das anderer π -Allylkomplexe und bestätigt damit die Anwesenheit einer konjugierten Doppelbindung.

Die Tatsache, daß Cyclohexadien-(1.3) nicht den gleichen Komplextyp liefert wie die doppelt ungesättigten Sieben- und Achtringe, sondern das um 2 H reichere Cyclohexenyl-derivat (obwohl gerade hier ein völlig spannungsfreier ungesättigter Allylkomplex möglich ist), kann wohl zwanglos auf die sehr leicht erfolgende Disproportionierung des Cyclohexadiens zurückgeführt werden, die über Cyclohexen in Gegenwart von Palladium bis zu Cyclohexan und Benzol führt.

Über die Reaktivität der beschriebenen Komplexverbindungen soll im Zusammenhang mit dem weiteren Versuchsprogramm berichtet werden.

Der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG, Ludwigshafen, danken wir für Überlassung von Chemikalien, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für einen Sachkredit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Cyclohexen

Über die Darstellung des Olefinkomplexes, des π -Allylkomplexes und die „Durchreaktion“ dieses Kohlenwasserstoffes mit Palladiumchlorid vgl. I. c.⁴⁾

Überführung des Olefinkomplexes in den π -Allylkomplex: 2.0 g des nach M. S. KHARASCH, R. C. SEYLER und F. R. MAYO¹⁰⁾ dargestellten Cyclohexen-PdCl₂-Komplexes werden in 30 ccm Wasser bei Raumtemperatur geschüttelt und in Abständen von 3 Min. insgesamt fünfmal mit Methylenechlorid ausgeschüttelt. Die vereinigten Extrakte werden kurz getrocknet und i. Vak. abgedampft. Es hinterbleibt Bis(1.3-trimethylen- π -allyl-palladiumchlorid)⁴⁾, das aus Methanol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert wird. Zers.-P. 90–95°. Ausb. 25 mg (1.4% d. Th.).

Disproportionierung von Cyclohexen in Gegenwart von Palladium: 3.0 g Cyclohexen werden in 30 ccm 50-proz. Essigsäure mit 1.0 g Pd (dargestellt aus PdCl₂ und Hydrazin in verd. Salzsäure) unter Schütteln 4 Stdn. auf 100° erwärmt. Nach dem Verdünnen mit Wasser werden

¹⁰⁾ J. Amer. chem. Soc. 60, 882 [1938].

5 ccm abdestilliert. Das Destillat trennt sich in zwei Schichten. Die obere (2.1 g, entspr. 70%) besteht aus *Cyclohexan* und *Benzol*, die gaschromatographisch identifiziert werden. Flächenverhältnis 1.51 : 1.

1-Methyl-cyclohexen-(1)

Über die „Durchreaktion“ und die Darstellung des Olefin- und π -Allylkomplexes vgl. I. c. 4). Nach dem dort angegebenen Verfahren belüftet sich die Ausb. an Bis(1.3-trimethylen-2-methyl- π -allyl-palladiumchlorid) auf 2.5% d. Th.; Schmp. 87–89° (Zers.).

Hydrolytische Zersetzung des Olefinkomplexes: 0.40 g des Komplexes ($C_7H_{12} \cdot PdCl_2$)₂, dargestellt aus 1-Methyl-cyclohexen-(1) und PdCl₂ in 50-proz. Essigsäure⁴⁾, werden in 20 ccm Wasser 10 Min. unter Rückfluß gekocht. Dann wird destilliert. Das Destillat besteht aus 2 Schichten; die obere (0.14 g, entspr. 80%) setzt sich nach gaschromatographischer Analyse aus *1-Methyl-cyclohexen-(1)*, *Methylcyclohexan* und *Toluol* im Flächenverhältnis 0.28:1:1.55 zusammen.

Disproportionierung von 1-Methyl-cyclohexen-(1) in Gegenwart von Palladium: 1.0 g *Cycloolefin* werden 1 Stde. mit 1.0 g Pd in 30 ccm Wasser unter Schütteln und Rückfluß gekocht und dann destilliert. Das Destillat besteht aus 2 Schichten, von denen die obere (0.90 g) *1-Methyl-cyclohexen-(1)*, *Methylcyclohexan* und *Toluol* im Flächenverhältnis 0.5:1:0.68 enthält.

Cyclohexadien-(1.3)

Bis(1.3-trimethylen- π -allyl-palladiumchlorid): 6.0 g PdCl₂ in 50-proz. Essigsäure werden mit 5.90 g *Cyclohexadien-(1.3)* (Molverhältnis 1:2) versetzt und 3 Min. geschüttelt. Die Lösung wird hellgelb. Läßt man stehen, so scheiden sich nach etwa 15 Min. die ersten Kristalle ab. Zur vollständigen Ausscheidung wird mit 300 ccm Wasser versetzt und 5 Stdn. in Eis/Kochsalz gekühlt. Bei längerem Stehenlassen können sich die Kristalle unter Pd-Bildung zersetzen! Nach vorsichtigem Umkristallisieren aus Methanol Schmp. 90–95° (Zers.). Vgl. I. c. 5–7). Ausb. 4.20 g (55% d. Th.).

($C_6H_9 \cdot PdCl_2$)₂ (446.0) Ber. C 32.38 H 4.07 Pd 47.80 Gef. C 32.82 H 4.20 Pd 47.11

Cyclohepten

Olefinkomplex: 820 mg PdCl₂ werden mit 540 mg *Olefin* (Molverhältnis 1:1.2) in 50-proz. Essigsäure bei Raumtemperatur geschüttelt. Die ausfallende braune Substanz wird mit Benzol und Petroläther gewaschen. Schmp. 130–136° (Zers.). Ausb. 560 mg (40% d. Th.). Das *Bis(cyclohepten-palladiumchlorid)* ist in Benzol, Petroläther oder Chloroform unlöslich. An Luft ist es etwa 2 Wochen beständig.

($C_7H_{12} \cdot PdCl_2$)₂ (547.6) Ber. C 30.76 H 4.42 Pd 38.95 Gef. C 30.90 H 4.55 Pd 38.40

π -Allylkomplex: *Bis(1.3-tetramethylen- π -allyl-palladiumchlorid):* 5.0 g PdCl₂ werden mit 3.20 g *Olefin* (Molverhältnis 1:1.2) in 50-proz. Essigsäure unter Schütteln und Rückfluß 1 Stde. zu schwachem Sieden erhitzt. Dann wird mit 200 ccm Wasser verdünnt. Am anderen Morgen wird die entstandene Fällung abgesaugt und mit warmem Benzol extrahiert; aus dem Extrakt isoliert man 2.10 g des gelben Allylkomplexes. Aus dem essigsäuren Filtrat können durch Ausschütteln mit Benzol weitere 0.50 g der gleichen Substanz gewonnen werden. Aus Benzol gelbe Nadeln vom Schmp. 137–141° (Zers.). Ausb. 39% d. Th.; das abgeschiedene Pd wiegt 1.77 g (59% d. Th.).

($C_7H_{11} \cdot PdCl_2$)₂ (474.1) Ber. C 35.50 H 4.67 Gef. C 35.78 H 4.80

„Durchreaktion“ zu *Cycloheptanon:* 3.05 g PdCl₂ werden mit 1.65 g *Cyclohepten* (Molverhältnis 1:1) in 50-proz. Essigsäure unter Schütteln 14 Stdn. zu schwachem Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen filtriert man das ausgeschiedene Metall ab (1.45 g, entspr. 78% d. Th.)

und destilliert vom Filtrat ca. 40 ccm ab. Aus dem Destillat werden 0.30 g (10.5% d. Th.) *Cycloheptanon-2.4-dinitrophenylhydrazon* gewonnen. Aus Äthanol gelbe Blättchen vom Schmp. 147–148°. Der Misch-Schmp. mit einem authent. Präparat ist ohne Depression.

$C_{13}H_{16}N_4O_4$ (292.3) Ber. C 53.45 H 5.52 N 19.15 Gef. C 53.27 H 5.66 N 19.10

1-Methyl-cyclohepten-(1)

Bis(1.2-pentamethylen- π -allyl-palladiumchlorid): Beim Zusammengeben von 10.0 g $PdCl_2$ in 50-proz. Essigsäure und 6.2 g *Olefin* (Molverhältnis 1:1) entsteht sofort der braune Olefin-komplex, der aber rasch verklebt und nicht rein isoliert werden kann. Man erhitzt 1 Stde. zu schwachem Sieden. Läßt man dann einige Stdn. stehen, so kristallisiert der Allylkomplex aus, der Rest wird mit Benzol aus dem Filtrat ausgeschüttelt. Die Ausb. beträgt 10.3 g (74% d. Th.), die Pd-Ausscheidung beläuft sich auf 1.4 g (23%). Aus Benzol schmilzt die Substanz bei 180°.

$(C_8H_{13}\cdot PdCl)_2$ (502.1) Ber. C 38.27 H 5.22 Gef. C 38.14 H 5.14

Die „Durchreaktion“ des 1-Methyl-cycloheptens-(1) verläuft äußerst langsam. Man kann eine sehr kleine Menge eines 2.4-Dinitrophenylhydrazon-Gemisches isolieren. Die Auftrennung in die Einzelbestandteile und ihre Identifizierung ist noch nicht durchgeführt.

Oxydation von Bis(1.2-pentamethylen- π -allyl-palladiumchlorid) mit Chromsäure zu 1-Formyl-cyclohepten-(1): 1.26 g (2.5 mMol) Komplex in 100 ccm 25-proz. Essigsäure erhitzt man in einem Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und absteigendem Kühler zum Sieden und läßt dann die berechnete Menge (+20% Überschuß) *Natriumdichromat*, gelöst in 6 ccm verd. Schwefelsäure, im Verlauf von 10 Min. unter ständigem Abdestillieren zutropfen. Man destilliert noch weitere 10 Min. unter Ersatz des verdampfenden Wassers und fällt im Destillat mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin 180 mg (6% d. Th.) *1-Formyl-cyclohepten-(1)-2.4-dinitrophenylhydrazon* aus. Es kristallisiert aus Äthanol in Blättchen vom Schmp. 185–188°, aus Essigester in Nadeln vom Schmp. 208–209°. E. A. BRAUDE und E. A. EVANS¹¹⁾ geben den Schmp. 210–211° (rote Nadeln aus Essigester) an.

$C_{14}H_{16}N_4O_4$ (304.3) Ber. C 55.30 H 5.31 N 18.41 Gef. C 55.61 H 5.40 N 18.67

Cycloheptadien-(1.3)

Bis(cycloheptadienyl-palladiumchlorid): 3.60 g $PdCl_2$ werden in 50-proz. Essigsäure mit 3.75 g *Cycloheptadien-(1.3)*¹²⁾ geschüttelt. Die Lösung wird sofort hellgelb, nach 30 Min. beginnt die Abscheidung hellbrauner Kristalle. Nach Verdünnen mit Wasser entsteht weiterer hellbrauner Niederschlag. Aus Methanol tiefgelbe Kristalle vom Schmp. 142–146° (Zers.). Ausb. 3.75 g (78% d. Th.).

$(C_7H_9\cdot PdCl)_2$ (470.0) Ber. C 35.80 H 3.86 Pd 45.30
Gef. C 35.60, 36.06 H 3.95, 3.95 Pd 45.34

Cycloocten

Olefinkomplex: Zu 7.10 g $PdCl_2$ in 200 ccm 50-proz. Essigsäure werden 5.80 g *Olefin* (Molverhältnis 1:1.2) gegeben und geschüttelt. Es scheidet sich sofort ein hellbrauner Niederschlag aus, die Lösung ist nur noch schwach hellbraun. Die 1 Stde. später abfiltrierte Substanz schmilzt nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol bei 163–167° (Zers.). Ausb. 8.50 g (80% d. Th.).

$(C_8H_{14}\cdot PdCl)_2$ (575.0) Ber. C 33.45 H 4.92 Pd 37.05 Gef. C 33.70 H 4.97 Pd 37.21
Mol.-Gew. 560 (Chloroform, Mechrolab VPO)

¹¹⁾ J. chem. Soc. [London] 1955, 3334.

¹²⁾ K. HAFNER und W. RELLENSMANN, Chem. Ber. 95, 2567 [1962].

Versuche zur Umwandlung dieser Verbindung in den gelben π -Allylkomplex durch Erwärmen in 50-proz. Essigsäure auf 100° gelingen nicht; es wird das Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

Hydrolytische Zersetzung des Olefinkomplexes zu Cycloocten: Eine Aufschlammung von 2.5 g Substanz in 50 ccm Wasser erhitzt man 3 Stdn. zum Sieden und fängt — unter laufendem Ersatz des Wassers im Kolben — das Destillat auf. Am Ende sind etwa 100 ccm Destillat vorhanden. Auf ihm schwimmt eine Schicht organischer Substanz (740 mg), die gaschromatographisch als annähernd reines Cycloocten identifiziert wird (78% d. Th.). Weder in der wäbr. noch in der organischen Phase erzeugt 2.4-Dinitrophenylhydrazin eine Fällung.

Diesem negativen Ergebnis entsprechend verläuft auch ein 4-stdg. Versuch zur „Durchreaktion“ des Cyclooctens in 50-proz. Essigsäure bei 100° ohne jede nachweisbare Bildung einer Carbonylverbindung. Zwar wird das PdCl₂ reduziert (80.5% Pd), aber es werden 77% des eingesetzten Olefins unverändert wiedergewonnen.

1-Methyl-cycloocten-(1)

Bis(1.2-hexamethylen- π -allyl-palladiumchlorid): 8.95 g PdCl₂ und 8.50 g Olefin (Molverhältnis 1:1.2) bilden beim Vereinigen in 50-proz. Essigsäure sofort den braunen, unlöslichen Olefinkomplex, der rasch zu einer harzigen Masse verklebt. Man erhitzt unter Schütteln und Rückfluß 3 Stdn. zu gelindem Sieden, kühlt ab und versetzt mit 1 l Wasser. Die Hauptmenge des π -Allylkomplexes kristallisiert aus und wird nach dem Absaugen mit warmem Benzol von beigemengtem Pd befreit. Eine weitere Menge des Allylkomplexes wird durch Ausschüteln des wäbr. Filtrats mit Benzol gewonnen. Aus 80-proz. Essigsäure schmilzt die Substanz bei 192.5°. Ausb. 12.05 g (90.5% d. Th.). Das reduzierte Pd wiegt 0.45 g (8.5% d. Th.).

(C₉H₁₅·PdCl)₂ (530.1) Ber. C 40.98 H 5.67 Pd 40.20 Gef. C 41.40 H 5.44 Pd 40.67

Oxydation mit Chromsäure zu 1-Formyl-cycloocten-(1): 2.65 g des vorstehenden Komplexes (5 mMol) werden, in 150 ccm 20-proz. Essigsäure gelöst, in einem Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und absteigendem Kühler zum Sieden erhitzt. Unter ständigem Abdestillieren läßt man innerhalb von 10 Min. 15 ccm 1 n Na₂Cr₂O₇ in verd. Schwefelsäure zutropfen. Nachdem noch weitere 10 Min. unter Ersatz des verdampfenden Wassers destilliert worden ist, wird im Destillat das 1-Formyl-cycloocten-(1)-2.4-dinitrophenylhydrazon gefällt. Aus Methanol/Essigester (1:1) bildet es gelbe Nadeln vom Schmp. 183—184° (Lit.¹³): 185 bis 186.2° (korr.).

C₁₅H₁₈N₄O₄ (318.3) Ber. C 56.59 H 5.70 N 17.62 Gef. C 56.71 H 5.76 N 17.40

Cyclooctadien-(1.3)

Bis(cyclooctadienyl-palladiumchlorid): 9.05 g PdCl₂ werden in 50-proz. Essigsäure mit 11.0 g Cyclooctadien-(1.3) (Molverhältnis 1:2) versetzt. Beim Schütteln ballt sich sofort ein braugelber Niederschlag zusammen. Die Lösung wird hellgelb, und allmählich beginnt die Abscheidung rein gelber Kristalle. Man versetzt mit der doppelten Menge Wasser und läßt über Nacht stehen. Nach dem Absaugen der Substanz wird das Filtrat mit Chloroform ausgeschüttelt. Dampft man dieses ab, so hinterbleiben 1.8 g dunkles Harz, das bei mehrmaligem Umkristallisieren aus 80-proz. Essigsäure ebenfalls gelbe Kristalle liefert. Die reine Substanz kristallisiert in gelben Nadeln und schmilzt bei 170—180° (Zers.). Ausb. 10.32 g (81% d. Th.).

(C₈H₁₁·PdCl)₂ (498.2) Ber. C 38.61 H 4.44 Pd 42.80
Gef. C 38.82, 38.60 H 4.45, 4.50 Pd 42.07, 42.02
Mol.-Gew. 520 (Chloroform)

¹³) A. C. COPE und P. E. BURTON, J. Amer. chem. Soc. **82**, 5439 [1960].