

## RUDOLF HÜTTEL, HANS CHRIST und KARIN HERZOG

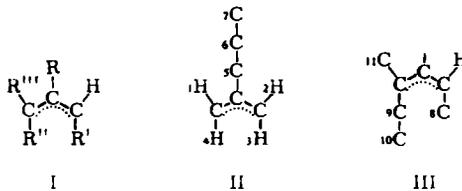
Olefin-Palladiumchlorid-Komplexe, VIII<sup>1)</sup>Notiz zur Konstitution der  $\pi$ -Allyl-Palladiumchlorid-Komplexe

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 25. Februar 1964)

Vor kurzem<sup>2)</sup> haben wir auf Grund bestimmter Vorstellungen über die Bildung von  $\pi$ -Allyl-Palladiumchlorid-Verbindungen aus verzweigten Olefinen Konstitutionsformeln abgeleitet, die wir jetzt durch die Aufnahme von NMR-Spektren bestätigen und in sterischer Hinsicht präzisieren können. Charakteristisch für die  $\pi$ -Allylkomplexe des Palladiums sind die Signale für das Proton am mittleren Allylkohlenstoff (in Chloroform  $\tau = 4.5-4.9$ ) und die *syn*- und *anti*-Protonen<sup>3)</sup> an den beiden äußeren Allylkohlenstoffatomen bei etwas höherem Feld ( $\tau = 5.8-7.3$ )<sup>4)</sup>. Die Zuordnung dieser beiden letztgenannten Signale nehmen wir nach S. D. ROBINSON und B. L. SHAW<sup>5)</sup> vor, d. h. die höheren  $\tau$ -Werte gehören den *anti*-Protonen (Schema II) zu. Bei unseren Komplexen aus verzweigten Olefinen fehlt das erstgenannte Signal immer; dafür tritt eine andere, ebenfalls sehr charakteristische Linie bei  $7.7-7.9$  für die Protonen des mittleren Alkylsubstituenten (C-5 in Schema II) auf<sup>6)</sup>. Außer diesen Emissionen stimmen auch die von den endständigen Alkylgruppen herrührenden Protonensignale einschließlich ihrer Aufspaltung mit den von uns früher aufgestellten Formeln überein.

In der folgenden Tabelle sind die Substituenten nach Schema I, die Protonensignale nach Schema II und III bezeichnet.



Beim Komplex aus 2,3-Dimethyl-buten-(1) oder -(2) (Nr. 5 der Tabelle) weisen die beiden am gleichen endständigen Allylkohlenstoff befindlichen  $\text{CH}_3$  ( $\text{R}''$  und  $\text{R}'''$ ) nicht die gleiche chemische Verschiebung auf. In Analogie zu den Allylwasserstoffatomen 1 und 2 einerseits und 3 und 4 andererseits darf hier dem höheren  $\tau$ -Wert die Methylgruppe C-9 zugeordnet werden; dieser Wert stimmt mit  $\tau_9$  der Substanz Nr. 1 überein.

Die Verbindung Nr. 3 zeigt für die beiden  $\text{CH}_3$  der Isopropylgruppe zwei verschiedene Dubletts mit  $\tau = 8.75$  und  $\tau = 8.93$ . Die Verdoppelung dieser Signale schien uns zunächst auf eine Beeinträchtigung der freien Drehbarkeit der Isopropylgruppe um die Achse Allylkohlenstoff-C-9 hinzuweisen. Untersucht man jedoch das NMR-Spektrum der Substanz 3

1) VII. Mitteil.: R. HÜTTEL, H. DIETL und H. CHRIST, Chem. Ber. **97**, 2037 [1964].

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

3) Zur Bezeichnung vgl. E. O. FISCHER und H. WERNER, Z. Chem. **2**, 174 [1962].

4) H. C. DEHM und J. C. W. CHIEN, J. Amer. chem. Soc. **82**, 4429 [1960].

5) J. chem. Soc. [London] **1963**, 4806.

6) B. L. SHAW und N. SHEPPARD, Chem. and Ind. **1961**, 517.

7) R. HÜTTEL und H. CHRIST, Chem. Ber. **97**, 1439 [1964].

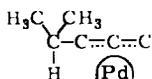
8) R. HÜTTEL, J. KRATZER und M. BECHTER, Chem. Ber. **94**, 766 [1961].

NMR-Spektren offenkettiger verzweigter  $\pi$ -Allyl-Palladiumchlorid-Komplexe

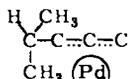
Nr.	Komplex aus	Substitution am Allyl	$\tau_1$	$\tau_2$	$\tau_3$	$\tau_5$	$\tau_6 - \tau_{11}$
1	2-Methyl-buten-(1) oder -(2) <sup>2)</sup>	R = R'' = CH <sub>3</sub> , R' = R''' = H	6.26 (1) Qu, J <sub>19</sub> = 6.5	6.26 (1)	7.30 (1)	7.92 (3)	$\tau_9 = 8.76$ (3); D, J <sub>19</sub> = 6.5
2	2-Methyl-penten-(1) oder -(2) <sup>2)</sup>	R = CH <sub>3</sub> , R' = R''' = H, R'' = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6.40 (1) Tr, J <sub>19</sub> = 6.5	6.25 (1)	7.28 (1)	7.87 (3)	$\tau_9 = 8.17 - 8.52$ ; M $\tau_{10} = 8.72 - 8.98$ ; M
3	2,4-Dimethyl- penten-(2) <sup>7)</sup>	R = CH <sub>3</sub> , R' = R''' = H, R'' = i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	6.56 (1) D, J <sub>19</sub> = 9.2	6.32 (1)	7.39 (1)	7.88 (3)	$\tau_9 = \text{ca. } 7.9$ ; M $\tau_{10} \begin{cases} 8.75 \text{ (3); D, } J_{910} = 6.5 \\ 8.93 \text{ (3); D, } J_{910} = 6.5 \end{cases}$
4	2,4,4-Trimethyl- penten-(2) <sup>2)</sup>	R = CH <sub>3</sub> , R' = R''' = H, R'' = tert.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	6.46 (1)	6.33 (1)	7.30 (1)	7.77 (3)	$\tau_{10} = 8.72$ (9)
5	2,3-Dimethyl-buten- (1) oder -(2) <sup>2)</sup>	R = R'' = R''' = CH <sub>3</sub> , R' = H		6.28 (1)	6.82 (1)	7.92 (3)	$\tau_9 = 8.75$ (3) $\tau_{11} = 8.62$ (3)
6	3-Methyl- penten-(2) <sup>7)</sup>	R = R' = R'' = CH <sub>3</sub> , R''' = H	6.40 (2) Qu, J <sub>19</sub> = J <sub>28</sub> = 6.5			7.88 (3)	$\tau_8 = \tau_9 = 8.68$ (6) D, J <sub>19</sub> = J <sub>28</sub> = 6.5
7	3-Äthyl- penten-(2) <sup>7)</sup>	R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , R' = R'' = CH <sub>3</sub> , R''' = H	6.49 (2) Qu, J <sub>19</sub> = J <sub>28</sub> = 6.5			7.58 (2) Qu, J <sub>56</sub> = 7.5	$\tau_6 = 8.85$ ; Tr, J <sub>56</sub> = 7.5 $\tau_8 = \tau_9 = 8.75$ ; D, J <sub>19</sub> = J <sub>28</sub> = 6.5
8	2,4,4-Trimethyl- penten-(1) <sup>8)</sup>	R = Neopentyl, R' = R'' = R''' = H	6.22 (2)	$\tau_3 = \tau_4 = 7.10$ (2)		7.79 (2)	$\tau_7 = 9.02$ (9)

Alle Substanzen in Chloroform gelöst;  $\tau$ -Werte bezogen auf  $\tau = 10$  für Tetramethylsilan; in Klammern: relative Intensitäten. Bedeutung der Abkürzungen: D = Dublett, Tr = Triplett, Qu = Quadruplett, M = Multiplett, J = Kopplungskonstante

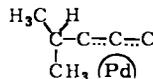
bei höheren Temperaturen, so findet man bis 100° (in Chloroform) keine Anzeichen einer Verschmelzung dieses Dublettpears  $\tau_{10}$ . Herrn Dr. H. A. BRUNE vom Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe verdanken wir eine einleuchtende Deutung dieser auffallenden Tatsache. Demnach ist die Ursache nicht die Einstellung einer bevorzugten Konformation der Isopropylgruppe in bezug auf das abschirmende Pd-Atom, sondern die magnetische Ungleichheit der beiden CH<sub>3</sub> der Isopropylgruppe als Folge der Asymmetrie des Gesamtkomplexes. Die Bilder IV—VI stellen drei Konformationen des in Rede stehenden Teils der Substanz 3 dar, jeweils von vorne, d. h. in der Ebene der Allylgruppe betrachtet.



IV



V



VI

Man erkennt, daß auch bei völlig freier Rotation die beiden CH<sub>3</sub>-Gruppen magnetisch nicht identisch sind; denn die eine ist immer gerade an der entgegengesetzten Seite von H flankiert wie die andere. Ein analoger Sachverhalt dürfte beim Menthol vorliegen<sup>9)</sup>.

Mit der neuen Hypothese stimmt überein, daß beim Komplex Nr. 4, der statt der Isopropyl- eine tert.-Butylgruppe trägt, nur *ein* sehr scharfes CH<sub>3</sub>-Signal ( $\tau_{10} = 8.72$  (9)) vorliegt.

Eine weitere, beweiskräftigere Bestätigung liefert die Analyse des NMR-Spektrums der Verbindung 2, die wir ebenfalls Herrn Dr. H. A. BRUNE verdanken. Im CH<sub>2</sub>-Bereich dieser Äthylverbindung liegt ein sehr komplexes Signal vor. Die Ursache ist die magnetische Verschiedenheit der beiden Protonen, die auf dem gleichen Grunde beruht, wie die Ungleichheit der beiden CH<sub>3</sub> in Substanz 3. Die beiden Protonen der Äthylgruppe in Komplex 2 (an C-9 in Formel III) unterscheiden sich in ihren chemischen Verschiebungen um etwa 12–14 Hz und koppeln miteinander über eine Kopplungskonstante von etwa 12 Hz. Es resultieren zwei Dubletts ungleicher Intensität. Beide Protonen koppeln auch mit dem Proton 1 (Formel II,  $\tau_1 = 6.40$ ) über  $J = 6.5$  zu 8 Signalen. Schließlich koppeln die beiden Protonen der CH<sub>2</sub>-Gruppe noch mit der CH<sub>3</sub>-Gruppe des Äthylrestes (C-10 in Formel III), so daß also 32 Signale resultieren, von denen einige allerdings zusammenfallen. Auch das Signal  $\tau_1 = 6.40$  ist kein Triplett im strengen Sinne, sondern durch Überlagerung von zwei Dubletts entstanden. Diese Dubletts beruhen auf der Kopplung eines jeden der zwei unterschiedlichen Protonen der CH<sub>2</sub>-Gruppe mit H-1, und aus der Identität der beiden Kopplungskonstanten ( $J = 6.5$ ) folgt wiederum, daß die Äthylgruppe um die C–C-Bindung frei rotiert und daß die Potentialschwelle dieser Bewegung außerordentlich gering ist.

Herrn Dipl.-Chem. C. G. KREITER, Institut für Anorganische Chemie der Universität München, danken wir sehr für Diskussionen und die Aufnahme des NMR-Spektrums von Verbindung 3 bei höheren Temperaturen. Die übrigen NMR-Spektren hat Fräulein Astrid BÜHLER vom gleichen Institut aufgenommen, wofür wir ebenfalls bestens danken.

<sup>9)</sup> N. S. BHACCA, L. F. JOHNSON und J. N. SHOOLERY, NMR Spectra Catalog, Nr. 281, Varian Associates, Palo Alto (Calif.) 1962.