

Rudolf Hüttel und Horst Schmid¹⁾

Olefin-Palladiumchlorid-Komplexe, X²⁾

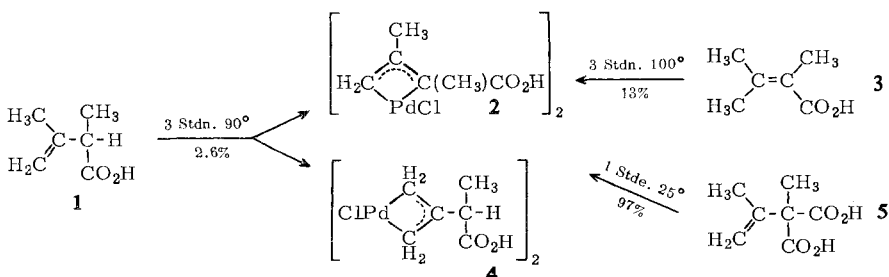
π -Allyl-Komplexe durch Decarboxylierung von ungesättigten Malonsäurederivaten

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 19. Mai 1967)

π -Allyl-palladiumchlorid-Komplexe, die in 2-Stellung ein CH₃ und in 1-Stellung eine Carboxyl-, Ester-, Säureamid- oder Nitrilgruppe neben H oder Alkyl aufweisen, können manchmal besser aus den entsprechenden ungesättigten Malonsäurederivaten unter Decarboxylierung dargestellt werden als aus den monofunktionellen Derivaten. Die NMR-Spektren einiger der erhaltenen Allyl-Komplexe erfordern die Zuordnung von *syn*- und *anti*-Strukturen.

Im Verlauf von Untersuchungen über die Allyl-Komplexe aus Palladiumchlorid und ungesättigten Carbonsäuren¹⁾ haben wir festgestellt, daß der gleiche π -Allyl-Komplex **2** sowohl aus Isopropenylpropionsäure (**1**) oder Trimethyl-acrylsäure (**3**) als auch aus Methyl-isopropenyl-malonsäure (**5**) dargestellt werden kann.



Während jedoch im ersten Fall die Ausbeute trotz vieler Versuche 3% eines Gemisches von **2** und **4** nicht überstieg (in der Hauptsache verläuft die Reaktion unter Abscheidung von Pd (81%)), im zweiten Fall nur eine Maximalausbeute von 13% (+70% Pd) erreichbar war, liefert die Umsetzung von **5** schon bei Raumtemperatur die einheitliche Verbindung **2** in praktisch quantitativer Ausbeute ohne jede Bildung von Palladium.

Da also offenbar die unter Decarboxylierung verlaufende Bildung monocarboxylierter Allyl-Komplexe aus ungesättigten Malonsäurederivaten in diesem Falle einen großen Vorteil bietet, haben wir versucht, die Anwendbarkeit dieser Reaktion abzugrenzen.

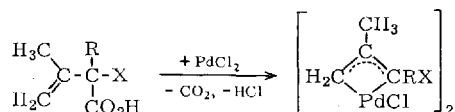
¹⁾ Dissertat., Univ. München 1967.

²⁾ IX. Mittel.: R. Hüttel und H. Diel, Chem. Ber. 98, 1753 (1965).

1. β,γ -Ungesättigte Malonsäurederivate

Gute Ausbeuten werden auch erreicht, wenn man eine der Carboxylgruppen in 5 funktionell abwandelt, oder wenn man das α -ständige Methyl durch eine größere Alkylgruppe ersetzt. Dies geht aus Tab. 1 hervor.

Tab. 1. Umsetzung von Isopropenyl-malonsäure-Derivaten mit PdCl_2

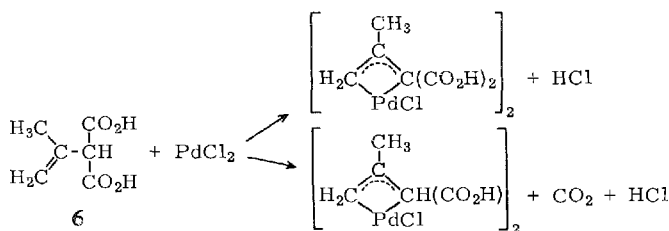


Reaktionsbedingungen: 2 Stdn. bei 25°, im letzten Beispiel 3 Stdn. bei 50–60°, in 50proz. Essigsäure

Ausgangsmaterial		Ausb. an
R	X	Allyl-Komplex %
CH ₃	CO ₂ H	97
CH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅	63
CH ₃	CONH ₂	95
CH ₃	CN	78
C ₂ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	70

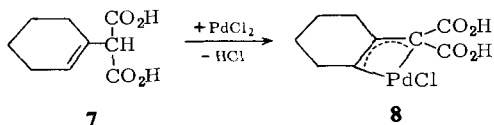
Die angeführten Beispiele zeigen, daß β,γ -ungesättigte Malonsäurederivate mit dialkyliertem α -Kohlenstoff einheitliche Allyl-Komplexe ohne Abscheidung von Pd liefern. Die Komplexbildung unter Decarboxylierung ist also allen anderen Konkurrenzreaktionen überlegen, z. B. auch der unter HCl-Abspaltung verlaufenden Bildung eines isomeren Allyl-Komplexes vom Typ 4, wobei das Proton aus einer CH₃-Gruppe stammt (vgl. Umsetzung der Säure 1).

Um die Konkurrenz der Protonabspaltung mit der Decarboxylierung für den Fall untersuchen zu können, daß Proton und Carboxyl am gleichen Kohlenstoff stehen, hätte das Verhalten der Isopropenyl-malonsäure (6) interessiert, der formal beide Reaktionsmöglichkeiten offenstehen:



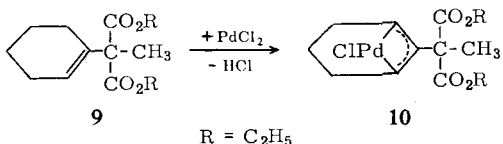
Leider ist jedoch die Säure 6 unbekannt, da alle Darstellungsversuche immer zur isomeren Isopropyliden-malonsäure führen.

Wir haben deshalb ein Analogon von 6, die Cyclohexen-(1)-yl-malonsäure (7) untersucht. Sie bedarf zur Herbeiführung der Umsetzung mit PdCl_2 wesentlich schärferer Bedingungen (3 Stdn., 80°), liefert dann aber in 75proz. Ausbeute einen einheitlichen Allyl-Komplex, der noch beide Carboxylgruppen und nur 1 Allylproton enthält, dem also die Formel 8 zukommen muß:



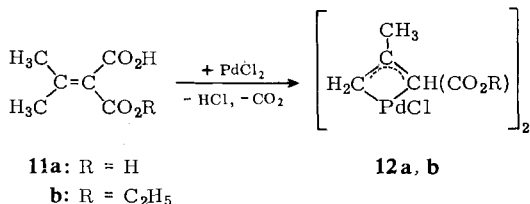
In der Konkurrenzreaktion der Abspaltung von CO_2 oder H^+ vom gleichen Kohlenstoff ist also der stark aktivierte α -Wasserstoff eindeutig bevorzugt.

Versucht man die Decarboxylierung zu erzwingen, indem man in **7** den α -Wasserstoff der Malonsäure durch CH_3 ersetzt, so weicht die Reaktion in den Ring aus. Die freie Methyl-[cyclohexen-(1)-yl]-malonsäure reagiert mit PdCl_2 nur unter Pd-Abscheidung (89% nach 2 Stdn. bei 60°), ihr Diäthylester **9** gestattet (nach 1 Stde. bei 25°) aber die Isolierung des Komplexes **10**:



2. α,β -Ungesättigte Malonsäurederivate

Wie in anderen Fällen, z. B. unter Pyridinkatalyse³⁾, werden auch mit PdCl_2 α,β -ungesättigte Malonsäuren wesentlich schwerer decarboxyliert als die β,γ -ungesättigten. Man muß die Isopropyliden-malonsäure (**11a**) oder ihren Monoäthylester **11b** 6–8 Stdn. auf 100° erhitzen (in 50proz. Essigsäure), um 24–25% der decarboxylierten Allyl-Komplexe **12a** bzw. **b** zu erhalten, wobei sich eine erhebliche Pd-Abscheidung nicht vermeiden läßt:



Da die Komplexverbindungen **12a** bzw. **b** sich aus Isopropenyllessigsäure bzw. ihrem Ester mit 55–60% Ausbeute, aus β,β -Dimethyl-acrylsäure (**13**) bzw. ihrem Ester mit 25–26% Ausbeute unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen darstellen lassen, bietet ihre Synthese aus den Malonsäure-Derivaten in diesem Falle keinen Vorteil.

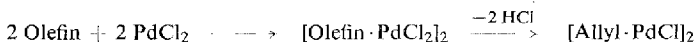
3. Zum Mechanismus der decarboxylierenden Allyl-Komplexbildung

Wie bei den olefinischen Kohlenwasserstoffen⁴⁾ verläuft auch bei den ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren die Bildung der Allyl-Komplexe über eine Olefin-Komplex-Zwischenstufe, die man fast immer beobachten und in manchen Fällen als

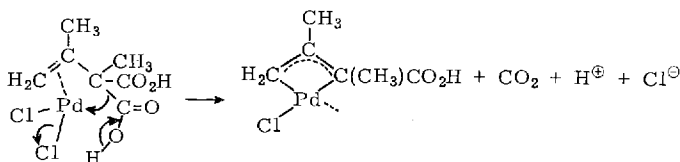
³⁾ E. J. Corey, J. Amer. chem. Soc. **74**, 5897 (1952).

⁴⁾ R. Hüttel und H. Christ, Chem. Ber. **97**, 1439 (1964).

zersetzliche braune Substanzen isolieren kann, wenn man die Reaktionspartner bei gewöhnlicher Temperatur in 50proz. Essigsäure vereinigt¹⁾:

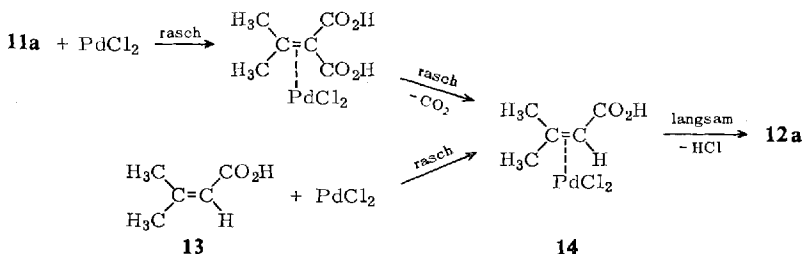


Alle unsere Beobachtungen sprechen dafür, daß die Decarboxylierung auf der Stufe des Olefinkomplexes vor sich geht. Mit der Decarboxylierung der nicht komplex gebundenen Malonsäure-Derivate sind die eingangs beschriebenen Ergebnisse an den Säuren **1**, **3** und **5** nicht vereinbar, gegen eine CO₂-Abspaltung im Allyl-Komplex sprechen sowohl strukturelle Gründe als auch die Existenz des Dicarbonsäure-Komplexes **8**. Im Olefin-Komplex mit seiner starken Elektronenverarmung des Liganden kann im Falle der β,γ -ungesättigten Malonsäuren die CO₂-Abspaltung besonders leicht, wahrscheinlich synchron mit der HCl-Bildung, verlaufen und führt dann direkt zum Allyl-Komplex:



Da die Reaktion nur in wasserhaltigem Milieu eintritt, ist mit der Möglichkeit zu rechnen, daß ein Hydroxokomplex als weitere Zwischenstufe eingeschaltet ist.

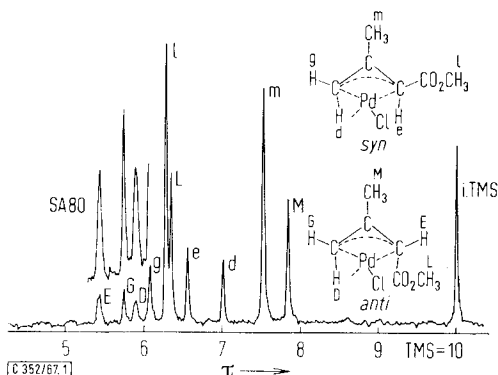
Im Falle der α,β -ungesättigten Malonsäuren würde sich nach dem gleichen Schema aus dem Olefin-Komplex der Dicarbonsäure derjenige der Monocarbonsäure bilden, der dann in der schon bisher bekannten Weise unter HCl-Abspaltung in den Allyl-Komplex übergeht. Da Olefin und PdCl₂ bekanntlich schon unter sehr milden Bedingungen rasch zum Olefin-Komplex zusammentreten, ist es klar, daß Isopropylidenmalonsäure (**11a**) und β,β -Dimethyl-acrylsäure (**13**) bzw. ihre Monoester die gleichen Bedingungen benötigen, um in gleicher Ausbeute den Allyl-Komplex **12a** zu liefern; denn der reaktionsbestimmende Schritt ist in allen Fällen der Übergang des Monocarboxy-olefin-Komplexes **14** in den Allyl-Komplex **12a**:



4. *syn/anti*-Isomerie

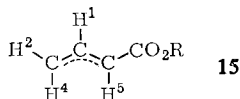
Alle Komplexsubstanzen vom Typ **12**, gleich ob sie aus Isopropenyllessigsäure, β,β -Dimethyl-acrylsäure oder Isopropylidenmalonsäure bzw. ihren Methyl- oder Äthylestern dargestellt sind, bestehen nach Aussage ihrer NMR-Spektren aus jeweils 2 Komponenten mit 3 Allylprotonen und 1 allylständigem CH₃ (Abbild. 1). In allen

Fällen ist die gleiche Komponente im Überschuß, ihr Anteil beträgt 60–70%. Die allein mögliche Erklärung ist, daß hier *syn*- und *anti*-Isomere nebeneinander vorliegen.



Abbild. 1. NMR-Spektrum eines Gemisches von *syn*- und *anti*-Bis-(2-methyl-1-methoxycarbonyl- π -allyl-palladiumchlorid) (Methylester von **12a**). Lösungsmittel DCCl_3

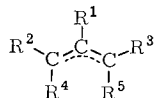
*Tsuji, Imamura und Kiji*⁵⁾ haben einem von ihnen dargestellten Bis-(1-äthoxycarbonyl- π -allyl-palladiumchlorid) (entspr. **15**) auf Grund der Kopplungskonstanten J_{12} , J_{14} und J_{15} in eindeutiger Weise die *syn*-Struktur zuordnen können.



Da die von uns dargestellten Komplexverbindungen statt H^1 ein CH_3 enthalten, entfällt dieses Kriterium. Man kann jedoch durch den folgenden Gedankengang ebenfalls den Versuch einer Zuordnung unserer Substanzen unternehmen.

Tab. 2 enthält die Allylprotonensignale von Bis-(π -allyl-palladiumchlorid) (entspr. **16**), Bis-(2-methyl- π -allyl-palladiumchlorid) (entspr. **17**), dem Komplex entspr. **15** und unserer Substanz **12**, wobei versuchsweise dem höher Anteiligen Isomeren **A** die *syn*-Struktur, dem zweiten Bestandteil **B** die *anti*-Struktur zugeordnet sei.

Tab. 2. Allylprotonensignale³ von Allyl-Komplex-Liganden



Komplex	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	1	2	3	4	5
16 ⁶⁾	H	H	H	H	H	4.57	5.93	5.93	6.91	6.91
17 ⁶⁾	CH ₃	H	H	H	H	—	6.15	6.15	7.12	7.12
15 ⁵⁾	H	H	CO ₂ C ₂ H ₅	H	H	3.90	5.80	—	6.71	6.36
12A *)	CH ₃	H	CO ₂ CH ₃	H	H	—	6.06	—	7.00	6.54
12B *)	CH ₃	H	H	H	CO ₂ CH ₃	—	5.71	5.40	5.87	—

*) Der höheren Genauigkeit wegen sind die Signale der Methylester aufgeführt.

⁵⁾ *J. Tsuji, Sh. Imamura und J. Kiji*, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 4491 (1964).

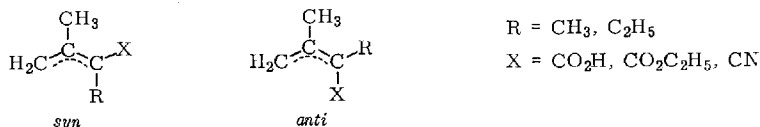
⁶⁾ *S. D. Robinson und B. L. Shaw*, *J. chem. Soc. [London]* **1963**, 4806.

Man sieht, daß beim Übergang von **16** in das 2-Methyl-Homologe **17** sich die τ -Werte der verbleibenden Allylprotonen um rund 0.2 nach höherem Feld verschieben. Das gleiche ist der Fall beim Übergang des *syn*-Komplexes **15** zum Homologen **12A**: die Signale aller verbliebenen Allylprotonen verschieben sich um 0.2–0.3 τ nach höheren Werten. Für die Komponente **12B** besteht eine solche Beziehung nicht. Man darf also zwischen **15** und **12A** eine engere Verwandtschaft annehmen als mit **12B** und das ist eben die *syn*-Beziehung. Das von **12B** verursachte tiefste Allylsignal (5.40 τ) ist ein weiteres Argument für seine *anti*-Konfiguration; denn nur sie enthält ein *syn*-Proton (R^3) am gleichen Kohlenstoff mit der Methoxycarbonylgruppe (R^5), deren Elektronenzug ohne Zweifel eine weitere Erniedrigung der an sich schon bei niedrigem Feld gelegenen Resonanz von R^3 bewirkt.

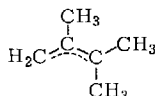
Für sich allein sind die Argumente kaum ausreichend für eine sichere Zuordnung der *syn*- und *anti*-Strukturen zu **12A** und **B**. Glücklicherweise gibt es noch eine weitere Feststellung, die die getroffene Annahme erhärtet. Wir haben vor einiger Zeit⁷⁾ die NMR-Signale einer Reihe von Bis-(2-methyl- π -allyl-palladiumchlorid)-Komplexen veröffentlicht, die *anti*-Struktur aufweisen, und auf die charakteristische Resonanz der 2-ständigen CH_3 -Gruppe aufmerksam gemacht, die bei den fünf gemessenen Verbindungen nur wenig schwankt und zwischen 7.77 und 7.92 τ liegt. Auch die CH_3 -Resonanz des sonst unsubstituierten 2-Methyl- π -allyl-Liganden liegt bei 7.82 τ ⁶⁾.

Das Methylsignal von **12A** liegt bei 7.51 τ , das von **12B** bei 7.83 τ . Aus diesem Grunde ordnen wir der Verbindung **12B** die *anti*-Struktur zu. Die Erniedrigung des 2-Methyl-Signals in **12A** rührt von der Nachbarschaft des *syn*-ständigen elektronegativen Substituenten her.

In den Komplexverbindungen der Tab. 1 liegen am Allylatom 1 zwei verschiedene Substituenten R und X vor, die ebenfalls zu einer *syn/anti*-Isomerie Anlaß geben können. Wir beziehen unsere Zuordnung auf den elektronegativen Substituenten X:



Man ist nun zu der Annahme berechtigt, daß der Rest X in *syn*-Stellung einen stärkeren Einfluß auf das 2-ständige CH_3 ausüben wird als in *anti*-Position. Daß die *syn*-ständige CH_3 -Gruppe in 1-Stellung die Lage des CH_3 -Signals in 2-Stellung nicht verändert, geht daraus hervor, daß der Ligand



die gleiche Resonanz für das mittelständige CH_3 aufweist wie die Komplexe mit nur 1 CH_3 (*anti*) in 1-Stellung, nämlich 7.92 τ ⁷⁾. Daraus folgt, daß man an Hand des Signals der mittelständigen CH_3 -Gruppe auch über die *syn/anti*-Zuordnung der Komplexe mit einer elektronegativen Gruppe und einem Alkyl am Allylatom 1 entscheiden

⁷⁾ R. Hüttel, H. Christ und K. Herzog, Chem. Ber. **97**, 2710 (1964).

kann. Die τ -Werte aller in Tab. 1 aufgeführten Verbindungen für das mittelständige CH_3 liegen zwischen 7.76 und 7.84 und bilden so das Argument für die Zuordnung der *anti*-Struktur. Nur in einem Fall, beim Bis-(1.2-dimethyl-1-cyan- π -allyl-palladiumchlorid), sind neben den Hauptsignalen für das 1- und 2-ständige CH_3 zu etwa 10% noch 2 Nebensignale vorhanden,

	Hauptsignal (90% <i>anti</i>)	Nebensignal (10% <i>syn</i>)
1- CH_3	8.47	8.65
2- CH_3	7.76	7.62

die somit für die Anwesenheit einer geringen Menge des *syn*-konfigurierten Komplexes sprechen.

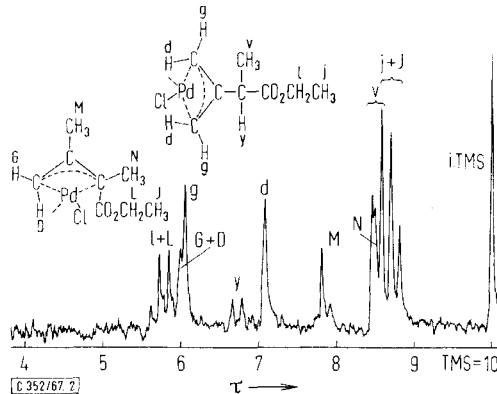
Herrn Dr. K. E. Schwarzhans, Technische Hochschule München, sind wir für die Diskussion einiger NMR-Spektren zu großem Dank verpflichtet. Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen, danken wir für finanzielle Unterstützung.

Beschreibung der Versuche

Bis-(1.2-dimethyl-1-carboxy- π -allyl-palladiumchlorid) (**2**) und *Bis*-(2-(1-carboxy-äthyl)- π -allyl-palladiumchlorid) (**4**): Eine gesättigte Lösung von 0.80 g PdCl_2 in 50proz. Essigsäure wird mit 1.02 g α -Isopropenyl-propionsäure (**1**)⁸⁾ (Molverhältnis 1 : 2) 3 Stdn. bei 90° gerührt. Man trennt das ausgeschiedene Pd ab (0.39 g, entspr. 81%) und extrahiert das Filtrat mit Chloroform, welches getrocknet, mit Aktivkohle behandelt und eingedampft wird. Das rötliche Öl kristallisiert mit Äthanol: 30 mg (2.6%). Zitronengelbe Plättchen, die sich ab 130 bis 140° unter Dunkelfärbung zersetzen.

$(\text{C}_6\text{H}_9\text{ClO}_2\text{Pd})_2$ (510.0) Ber. C 28.26 H 3.55 Pd 41.72 Gef. C 28.44 H 3.59 Pd 41.79

Statt des NMR-Spektrums dieser Substanz sei das des besser löslichen Äthylesters wiedergegeben, der durch analoge Umsetzung des Äthylesters von **1** mit 3.5% Ausb. erhalten wird. Schmp. 40–41°, Zers. ab 160°. Die Abbild. 2 zeigt die für **2** und **4** charakteristischen Signale der Allylprotonen im Verhältnis 27 : 73.



Abbild. 2. NMR-Spektrum des Allyl-Komplex-Gemisches aus Isopropenyl-propionsäure-äthylester und PdCl_2 . Lösungsmittel DCCl_3 *)

*) Alle NMR-Spektren dieser Arbeit sind mit dem Gerät Varian A 60 aufgenommen.

8) E. J. Corey, J. Amer. chem. Soc. **75**, 1163 (1953).

Bis-(1.2-dimethyl-1-carboxy- π -allyl-palladiumchlorid) (2): Ähnlich werden aus 0.31 g $PdCl_2$ und 0.40 g *Trimethyl-acrylsäure* (3)⁹⁾ nach 3 Stdn. bei 100° 0.13 g Pd (70%) und 0.06 g **2** (13%) erhalten. Die zitronengelbe Substanz beginnt sich bei 160–170° zu zersetzen. Nach dem IR- und NMR-Spektrum ist sie identisch mit der nachfolgend beschriebenen Verbindung.

Bis-(1.2-dimethyl-1-carboxy- π -allyl-palladiumchlorid) (2): 8.8 g $PdCl_2$ in 50proz. Essigsäure werden mit 7.9 g *Methyl-isopropenyl-malonsäure* (5)¹⁰⁾ (1 Moläquiv.) 1 Stde. bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wird sofort zitronengelb, der langsam auskristallisierende Komplex **2** wiegt 12.4 g (97%). Die Verbindung läßt sich aus Äthanol mit einiger Vorsicht umkristallisieren und beginnt sich ab 165–170° unter Dunkelfärbung zu zersetzen.

($C_6H_9ClO_2Pd$)₂ (510.0) Ber. C 28.26 H 3.55 Pd 41.72 Gef. C 28.26 H 3.53 Pd 41.73

NMR (in NaOD/D₂O): 6.45 τ (1) s; 6.79 (1) s; 7.83 (3) s; 8.52 (3) s.

Entsprechend wurden dargestellt:

Bis-(1.2-dimethyl-1-äthoxycarbonyl- π -allyl-palladiumchlorid): Aus *Methyl-isopropenyl-malonsäure-monoäthylester*³⁾, Ausb. 63%. Zitronengelbe Stäbchen, Schmp. 70–72°, Zers. ab 135–145°.

($C_8H_{13}ClO_2Pd$)₂ (566.1) Ber. C 33.95 H 4.63 Pd 37.59

Gef. C 34.05 H 4.65 Pd 37.55 Mol.-Gew. 558 (Aceton, VPO)

NMR (in CCl_3): 6.04 τ (2) s; 7.84 (3) s; 8.52 (3) s; 5.85 (2) qu; 8.70 (3) tr.

Bis-(1.2-dimethyl-1-carbamoyl- π -allyl-palladiumchlorid): Aus *Methyl-isopropenyl-malonsäure-monoamid*⁸⁾, Ausb. 95%. Die tafelförmigen, zitronengelben Kristalle sind in organischen Lösungsmitteln sowie in Wasser oder Laugen praktisch unlöslich und zersetzen sich ab 194°.

($C_6H_{10}ClNOPd$)₂ (508.0) Ber. C 28.37 H 3.97 N 5.51 Gef. C 28.38 H 4.01 N 5.07

Bis-(1.2-dimethyl-1-cyan- π -allyl-palladiumchlorid): Aus *Methyl-isopropenyl-cyan-essigsäure*⁸⁾, Ausb. 78%. Die zitronengelben Blättchen zersetzen sich ab 165° und sind in Aceton oder Chloroform löslich.

(C_6H_8ClNPD)₂ (472.0) Ber. C 30.53 H 3.42 N 5.94 Gef. C 30.71 H 3.56 N 6.02

NMR (in CCl_3): 5.81 τ (1) s; 6.34 (1) s; 7.76 (3) s; 8.47 (3) s.

Bis-(2-methyl-1-äthyl-1-äthoxycarbonyl- π -allyl-palladiumchlorid): Aus *Äthyl-isopropenyl-malonsäure-monoäthylester* *). Hier muß 3 Stdn. auf 50–60° erwärmt werden; Ausb. 70%. Die zunächst flockig anfallende gelbe Substanz kann aus Petroläther umkristallisiert werden. Sie ist gut löslich in Äther, Benzol oder Chloroform. Schmp. 110–112°, Zers. 155–160°.

($C_9H_{15}ClO_2Pd$)₂ (594.1) Ber. C 36.39 H 5.09 Pd 35.81

Gef. C 36.51 H 5.19 Pd 35.34 Mol.-Gew. 564 (Chf., VPO)

NMR (in CCl_3): 5.82 τ (2) qu; 6.05 (1) s; 6.17 (1) s; 7.82 (3) s; 7.81 (2) qu; 8.71 (3) tr; 8.97 (3) tr.

Bis-(2.3-tetramethylen-1.1-dicarboxy- π -allyl-palladiumchlorid) (8): Eine gesättigte Lösung von 1.91 g $PdCl_2$ in 50proz. Essigsäure wird mit 2.8 g *Cyclohexen-(1)-yl-malonsäure*¹¹⁾ (7) (1.5 Moläquiv.) 3 Stdn. bei 80° gerührt. Nach längerem Aufbewahren im Kühlschrank

*) Dargestellt durch halbstdg. Einwirkung 20proz. Kalilauge auf den nach l. c.¹⁰⁾ synthetisierten Diäthylester. Viskose, nicht destillierbare Flüssigkeit. Identifizierung durch Analyse, Mol.-Gew.-Bestimmung und NMR.

⁹⁾ R. C. Huston und G. L. Goerner, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2504 (1946).

¹⁰⁾ A. C. Cope und E. M. Hancock, J. Amer. chem. Soc. **60**, 2644 (1938).

¹¹⁾ G. A. R. Kon und E. A. Speight, J. chem. Soc. [London] **1926**, 2727.

werden die ausgefallenen zitronengelben Kristalle abfiltriert und aus 50proz. Essigsäure umkristallisiert. Sie sind in Chloroform oder Aceton mäßig löslich und beginnen sich ab 140–145° zu zersetzen; Ausb. 2.77 g (75%) **8**.

$C_9H_{11}ClO_4Pd \cdot H_2O$ (343.0) Ber. C 31.51 H 3.82 Pd 31.02 Gef. C 31.48 H 3.82 Pd 31.14

NMR (in NaOD/D₂O): Geringe Löslichkeit und Zersetzlichkeit der Lösung machen die Aufnahme eines Spektrums mit gut aufgelösten Resonanzen unmöglich. Man findet Signale bei 5.00 (1); 7.40 (2) und 8.32 (6).

Bis-(2-(1.1-däthoxycarbonyl-äthyl)-1.3-trimethylen- π -allyl-palladiumchlorid) (10): Die Umsetzung von *Methyl-[cyclohexen-(1-yl)]-malonsäure-diäthylester (9)*¹¹⁾ und $PdCl_2$ bei 25° liefert nach 1 Stde. ohne Pd-Abscheidung 35% **10**. Gelbe rautenförmige Blättchen, Zers. 120–125°.

NMR (in $DCCl_3$): 5.00 (2) m; 6.65–9.00 (19) m.

Bis-(2-methyl-1-carboxy- π -allyl-palladiumchlorid) (12a): 1.22 g $PdCl_2$ werden mit 1.0 g *Isopropyliden-malonsäure (11a)* (1 Moläquiv.) in 50proz. Essigsäure 9 Stdn. bei 100° gerührt. Nach dem Abfiltrieren des Pd (0.20 g, entspr. 27%) fällt aus dem Filtrat **12a** kristallin aus (25%); Zers.-P. 163°. Die Substanz ist unlöslich in allen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Äthanol, kann aber daraus wegen partieller Veresterung nicht umkristallisiert werden.

$(C_5H_7ClO_2Pd)_2$ (481.9) Ber. C 24.92 H 2.93 Pd 44.16 Gef. C 25.35 H 3.06 Pd 42.15

NMR (in NaOD/D₂O): 5.69 (0.3) s; 6.24 (0.3) s; 6.35 (0.3) s; 6.52 (0.7) s; 6.78 (0.7) s; 7.44 (0.7) s; 7.67 (2.1) s; 7.85 (0.9) s.

Es handelt sich um ein *syn/anti*-Isomeren-Gemisch 70 : 30.

Bis-(2-methyl-1-äthoxycarbonyl- π -allyl-palladiumchlorid) (12b): Aus 1.02 g $PdCl_2$ und 1.0 g *Isopropyliden-malonsäure-monoäthylester (11b)*^{12,3)} entstehen in 6 Stdn. bei 100° 0.146 g Pd (23%) und 0.38 g **12b** (24%), umkristallisiert aus 80proz. Essigsäure. Die gelben Spieße sind in Chlf. oder Benzol gut löslich; Zers.-P. 167–169°.

$(C_7H_{11}ClO_2Pd)_2$ (538.0) Ber. C 31.25 H 4.12 Pd 38.55 Gef. C 30.97 H 4.08 Pd 38.94

NMR (in $DCCl_3$): 5.44 (0.34) s; 5.73 (0.34) s; 5.75 (2) qu; 5.87 (0.34) s; 6.07 (0.66) s; 6.56 (0.66) s; 7.01 (0.66) s; 7.47 (2) s; 7.82 (1) s; 8.71 (3) tr.

Es handelt sich um ein *syn/anti*-Gemisch 66 : 34.

Bis-(2-methyl-1-carboxy- π -allyl-palladiumchlorid) (12a): 1.33 g $PdCl_2$ in 50proz. Essigsäure werden mit 1.5 g (2 Moläquiv.) *Isopropenylessigsäure*⁸⁾ 1 Stde. bei 90° gerührt. Dann wird von ausgeschiedenem Pd abfiltriert (0.34 g, 42%) und das gelbe Filtrat weitere 5 Stdn. bei 90° gehalten. Läßt man nun abkühlen, so scheiden sich 1.04 g (57.5%) **12a** kristallisiert ab; Zers.-P. 165°.

$(C_5H_7ClO_2Pd)_2$ (481.9) Ber. C 24.92 H 2.93 Pd 44.16 Gef. C 25.56 H 3.11 Pd 44.35

Es handelt sich um ein *syn/anti*-Isomeren-Gemisch im Verhältnis 62 : 38.

Bis-(2-methyl-1-äthoxycarbonyl- π -allyl-palladiumchlorid) (12b): Aus *Isopropenylessigsäure-äthylester*³⁾ und $PdCl_2$ erhält man wie vorstehend 0.084 g Pd (12%) und 1.03 g **12b** (56%). Schmp. 165–167°, Zers. ab 168°. Misch-Schmp. mit der aus **11b** erhaltenen Substanz 167° (Zers.). Die IR- und NMR-Spektren der beiden Substanzen stimmen überein, es liegt das gleiche *syn/anti*-Verhältnis vor.

¹²⁾ J. Scheiber und F. Meisel, Ber. dtsh. chem. Ges. **48**, 238 (1945).

Bis-(2-methyl-1-carboxy- π -allyl-palladiumchlorid) (12a): 2,7 g $PdCl_2$ werden in 50proz. Essigsäure mit 3,1 g β,β -Dimethyl-acrylsäure (**13**) 6 Stdn. bei 100° umgesetzt. Es entstehen 0,816 g Pd (50%) und 0,967 g **12a** (26%). Zers. ab 165°. Das NMR-Spektrum zeigt die gleichen Signale wie oben, das *syn/anti*-Verhältnis ist 60 : 40.

Bis-(2-methyl-1-äthoxycarbonyl- π -allyl-palladiumchlorid) (12b): Die wie vorstehend ausgeführte Umsetzung von β,β -Dimethyl-acrylsäure-äthylester und $PdCl_2$ liefert 8% Pd und 26% **12b**. Schmp. 167–168° (Zers.). *syn/anti*-Verhältnis 65 : 35.

$(C_7H_{11}ClO_2Pd)_2$ (538,0) Ber. C 31,25 H 4,12

Gef. C 31,37 H 4,12 Mol.-Gew. 534 (Chlf., VPO)

[352/67]