

Rudolf Hüttel und Peter Kochs¹⁾

Olefin-Palladiumchlorid-Komplexe, XI²⁾

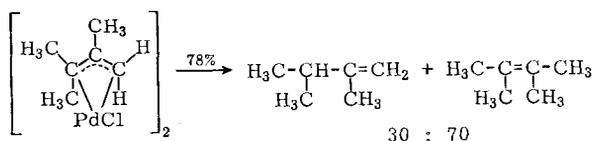
Reduktive Zerlegung von π -Allyl-Palladiumchlorid-Komplexen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 2. Oktober 1967)

Bei der reduktiven Zerlegung von π -Allyl-Palladiumchlorid-Komplexen mittels Methanol und Lauge entstehen außer den „normalen“ Olefinen, die ihre Doppelbindung im Bereich des ursprünglichen Allylkomplexes tragen, in geringer Menge noch „anomale“ Alkene, deren Doppelbindung benachbart der ursprünglichen Allylgruppe liegt. Die Durchführung eines Reduktionsversuches in deuteriumhaltigem Medium sowie die Tatsache, daß auch aus sterisch einheitlichen Allylkomplexen *cis/trans*-isomere Olefine entstehen, bilden die Grundlage mechanistischer Überlegungen zum Ablauf der Reaktion.

Die reduktive Zerlegung von π -Allyl-Palladiumchlorid-Komplexen mittels Methanol und Lauge nach H. Christ und R. Hüttel³⁾ führt fast immer in erster Linie zu zwei Olefinen, deren Doppelbindung sich in 1.2- und 2.3-Stellung der ursprünglichen, komplexgebundenen Allylgruppe befindet:



Wir haben nun mit besserer gaschromatographischer Methodik, als uns seinerzeit zur Verfügung stand, nochmals die Reduktionsprodukte einer Anzahl von π -Allyl-komplexen aus verzweigten Olefinen untersucht, wobei wir besonderen Wert auf die analytische Erfassung von *cis/trans*-Isomeren legten. Darüber hinaus haben wir festgestellt, daß in geringer Menge auch Olefine entstehen, deren Doppelbindung *nicht* im Bereich der ursprünglichen Allylgruppe des Komplexes liegt sondern benachbart dazu. Sie seien in dieser Arbeit als „anomale“ Alkene bezeichnet (Tab.).

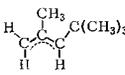
Das Auftreten *cis/trans*-isomerer Reduktionsprodukte macht die Annahme einer Zwischenstufe notwendig, in der die starre räumliche Anordnung des Allylliganden aufgehoben ist; eine nachträgliche *cis/trans*-Umlagerung des entstandenen Alkens durch Alkali oder feinverteiltes Palladium findet unter unseren Reaktionsbedingungen nicht statt oder verläuft so langsam, daß sie das beobachtete Ausmaß der Isomerisierung nicht zu erklären vermag. Die auftretenden *cis/trans*- oder stellungsisomeren

¹⁾ Dissertat., Univ. München 1967.

²⁾ X. Mittel.: R. Hüttel und H. Schmid, Chem. Ber. 101, 252 (1968).

³⁾ H. Christ und R. Hüttel, Angew. Chem. 75, 921 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 626 (1963).

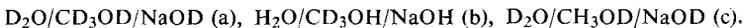
Reduktion von π -Allylkomplexen des Palladiumchlorids mit Methanol und Alkali

Nr.	Struktur des Komplexliganden	Gesamtausbeute	Reduktionsprodukte	
			„normale“ Alkene	„anomale“ Alkene
14,5)		52 %	13 % 2-Methyl-buten-(1) 86 % 2-Methyl-buten-(2)	1 % 3-Methyl-buten-(1)
25,6)		65 %	63 % <i>cis</i> -3-Methyl-penten-(2) 21 % <i>trans</i> -3-Methyl-penten-(2)	7 % 3-Methylen-pentan 9 % 3-Methyl-penten-(1)
35,6)		72 %	91 % 3-Äthyl-penten-(2)	9 % 3-Äthyl-penten-(1)
45,6)		80 %	30 % 2,4-Dimethyl-penten-(1) 70 % 2,4-Dimethyl-penten-(2)	— *)
55,7)		78 %	100 % 2,4,4-Trimethyl-penten-(1)	—
6 **)		88 %	41 % 2,4,4-Trimethyl-penten-(1) 59 % 2,4,4-Trimethyl-penten-(2)	—
7)		95 %	96 % <i>trans</i> - β -Methyl-styrol 2 % <i>cis</i> - β -Methyl-styrol 2 % Allylbenzol	—

Olefine stehen nicht im thermodynamischen Gleichgewicht; z. B. überwiegt im Reduktionsprodukt des Komplexes 6 das im Gleichgewicht stark benachteiligte 2,4,4-Trimethyl-penten-(2).

Auch die Bildung der „anormalen“ Alkene setzt eine umlagerungsfähige Zwischenstufe voraus; auf keinen Fall können sie aus einer dem eingesetzten Komplex beigemengten isomeren Substanz entstanden sein. Eine solche, sich auf etwa 10% belaufende Verunreinigung müßte sich im NMR-Spektrum verraten.

Weiteren Einblick in den Mechanismus gewährt die reduktive Zerlegung in den Systemen



*) Die „anormalen“ Alkene sind wegen der Symmetrie in diesem Falle identisch mit den „normalen“.

**) Dieser Komplex wurde nunmehr rein erhalten. Zur Darstellung geht man von 2,4,4-Trimethyl-penten-(2) aus, das unter den Reaktionsbedingungen allerdings zum Teil zum 1-Isomeren umgelagert wird. Der aus ihm entstehende Komplex 5 ist temperaturempfindlich, so daß nach längerem Kochen des Gemisches die reine Verbindung 6 übrig bleibt. Siehe Versuchsteil!

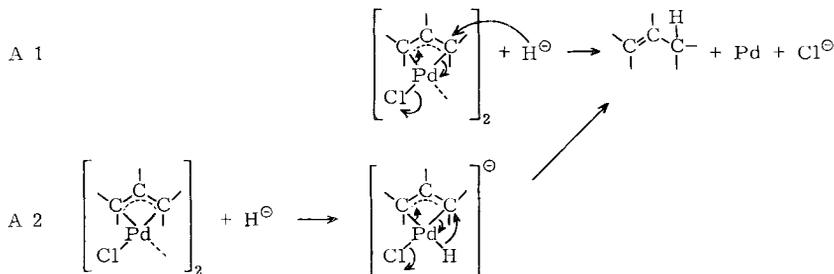
4) R. Hüttel und H. Christ, Chem. Ber. 96, 3101 (1963).

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

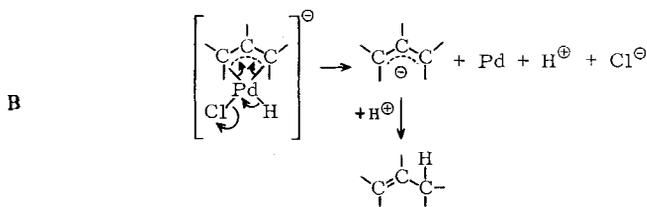
6) R. Hüttel und H. Christ, Chem. Ber. 97, 1439 (1964).

7) R. Hüttel, J. Kratzer und M. Bechter, Chem. Ber. 94, 766 (1961).

Da der Wasserstoff, der im Laufe der Reaktion die Allylgruppe zum Olefin komplettiert, letztlich aus der Methylgruppe des Reduktionsmittels Methanol stammt, läßt sich aus dem Ergebnis der Versuche b und c entscheiden, ob die Reaktion in einem direkten nucleophilen Angriff des Hydrid-Ions auf die Allylgruppe besteht oder ob sich das Hydroxyl-Ion des Lösungsmittels beteiligt. Im ersten Fall läßt sich der Verlauf am einfachsten nach dem Schema A 1 oder — unter Zwischenschaltung eines Hydridokomplexes — nach A 2 formulieren:

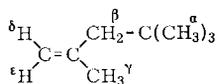


Im zweiten Fall (B) besteht die Reaktion im nucleophilen Angriff des H^{\ominus} auf das Palladium(II) (am besten über den gleichen Hydridokomplex formuliert); dieses wird zum Metall reduziert, wobei ein Allyl-Anion übrigbleibt, das nun mit einem Proton des Lösungsmittels zum Olefin abreagiert:



Zur Durchführung des Deuterierungsversuches wählten wir den Komplex **5** aus, weil er ein einheitliches Reaktionsprodukt liefert (2.4.4-Trimethyl-penten-(1)), dessen einfaches NMR-Spektrum eine genaue Auswertung gestattet.

Von den 5 Protonensignalen des 2.4.4-Trimethyl-pentens-(1) wird, wenn bei der



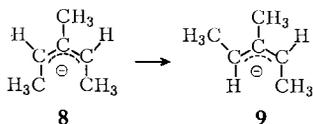
Reduktion Deuterium in den Komplex **5** eintritt, nur das Signal γ in seiner Intensität verändert. Als Bezugsgröße dient die Intensität des Signals β (= 2.0). Durch Planimetrieren wurden für H^{γ} die folgenden Intensitäten ermittelt:

2.4.4-Trimethyl-penten-(1), Ausgangsmaterial	3.05
aus Versuch a	1.9
aus Versuch b	2.8
aus Versuch c	2.2

Man sieht, daß das Versuchsergebnis annähernd unabhängig davon ist, ob C.C.C-Trideutero-methanol oder Methanol als Reduktionsmittel zur Anwendung kam;

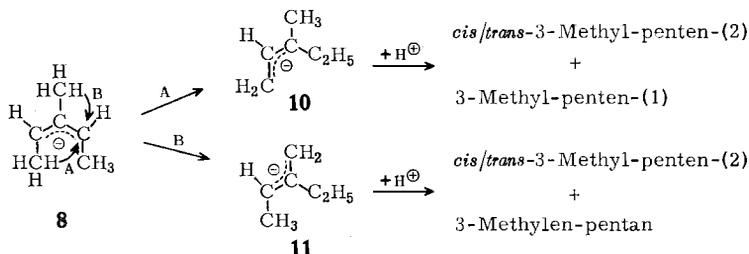
ausschlaggebend ist lediglich der sauerstoffgebundene Wasserstoff. Damit ist der unter Protonenübertragung verlaufende Mechanismus B sehr wahrscheinlich geworden; allerdings sind die Abweichungen vom ganzzahligen Verhältnis $H^{\gamma} : H^{\delta}$ in den Versuchen b und c etwas größer als der Fehlergrenze entspricht, so daß nicht ausgeschlossen werden kann, daß die Reaktion zu einem kleinen Anteil auch über die Addition des Methylatwasserstoffs an die Allylgruppe (Schema A) verläuft.

Die Annahme des Mechanismus B steht mit den Ergebnissen unserer Reduktionsversuche im Einklang. Auch *W. O. Haag* und *H. Pines*⁸⁾ finden bei der basenkatalysierten Isomerisierung der *n*-Butene 1-Olefin sowie die *cis*- und *trans*-2-Olefine nebeneinander, obwohl im substituierten Allyl-Anion eine beträchtliche Energiebarriere die Rotation um die CC-Bindungen des Allylsystems behindert⁹⁾. Ein weiterer Fall rascher geometrischer Isomerisierung eines stabilen Allylsystems wurde kürzlich beschrieben¹⁰⁾. Aus Komplex 2 kann das *cis*-3-Methyl-penten-(2) nur durch eine Umlagerung des doppelt *anti*-konfigurierten Anions 8 in 9 entstanden sein, deren Triebkraft in der starken Überlappung der van der Waals-Radien der beiden CH_3 in 2,4-Stellung von 8 zu suchen ist, wie Stuart-Briegleb-Modelle zeigen:



Die Protonierung von 9 an C-4 liefert dann bevorzugt das *cis*-Alken, trotzdem es im thermodynamischen Gleichgewicht benachteiligt ist.

Schwieriger ist die Entstehung der „anormalen“ Reduktionsprodukte zu deuten, nachdem entsprechende Isomerisierungen von Allyl-Anionen unseres Wissens bisher nicht beschrieben wurden. Wir nehmen an, daß bei geeigneter sterischer Anordnung und entsprechendem Energieunterschied eine 1,3-Verschiebung eines Protons und als Folge davon eine Verlagerung des Allylsystems um 1 C-Atom möglich ist, also z. B.



Wie man am Kalottenmodell von 8 leicht erkennen kann, ist die Bedingung der räumlichen Nähe für die H-Verschiebungen in den Umlagerungen A und B erfüllt. Ebenso erfüllt ist die energetische Voraussetzung. Nach *A. Schriesheim* und *C. A. Rowe jr.*¹¹⁾ wird die Bildung von Carbanionen in der Reihe tertiär < sekundär < pri-

⁸⁾ *W. O. Haag* und *H. Pines*, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 387 (1960).

⁹⁾ *E. J. Lanpher*, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 5578 (1957); *D. H. Hunter* und *D. J. Cram*, ebenda **86**, 5478 (1964).

¹⁰⁾ *H. H. Freedman*, *V. R. Sandel* und *B. P. Thill*, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 1762 (1967).

¹¹⁾ *A. Schriesheim* und *C. A. Rowe jr.*, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 3160 (1962).

mär erleichtert. Betrachtet man die drei C-Atome der jeweiligen Allylgruppe in den Anionen **8**, **10** und **11**, so sieht man, daß diese in **8** zweimal sekundär und einmal tertiär, in **10** und **11** hingegen je einmal primär, sekundär und tertiär sind.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für finanzielle Hilfe.

Beschreibung der Versuche

Darstellung der Ausgangs- und Vergleichssubstanzen

2-Methyl-buten-(1), dargestellt nach einer älteren Literaturvorschrift¹²⁾, ist unrein, konnte aber durch sorgfältige Rektifikation bis auf 96% angereichert werden.

2-Methyl-buten-(2): Ein Handelsprodukt enthielt 11% des 1-Isomeren. Zur Reinigung wurde rektifiziert.

3-Methyl-buten-(1): Das nach *C. K. Ingold*¹³⁾ dargestellte Olefin war nicht rein, sondern enthielt 45% *2-Methyl-buten-(2)*. Mehrfache Rektifikation führte zu einer Anreicherung auf 98%.

3-Methyl-penten-(1): In der üblichen Weise wurden 1000 ccm einer ätherischen *n-Butyllithium*-Lösung (1.13 Mol) mit 404 g *Methyl-triphenyl-phosphonium-bromid* umgesetzt. Man rührte noch 1 Stde. bei Raumtemperatur weiter und versetzte dann tropfenweise mit 97.3 g frisch dest. *Methyl-äthyl-acetaldehyd* (1.13 Mol) in 200 ccm absol. Äther. Das sofort ausfallende farblose Betain wurde in der überstehenden Flüssigkeit 8 Stdn. unter kräftigem Rühren erwärmt. Über eine 1-m-Jantzen-Kolonnen destilliert, war das Produkt isomerenfrei. Sdp.₇₂₄ 50–51°, n_D^{20} 1.3856 (Lit.¹⁴⁾: Sdp.₇₆₀ 54.14°, n_D^{20} 1.3840). Ausb. 63.8 g (76%).

cis/trans-3-Methyl-penten-(2) ist frei von Doppelbindungsisomeren aus *Äthyl-triphenyl-phosphonium-bromid*, *n-Butyllithium* und *Methyl-äthyl-keton* darstellbar. Sdp.₇₂₀ 65–66°. Ausb. 20.0 g (48%). Die gaschromatographische Untersuchung zeigte, daß es sich um ein *cis/trans*-Gemisch 59:41 handelte.

3-Methylen-pentan kann frei von *3-Methyl-penten* aus *Methyl-triphenyl-phosphonium-bromid*, *n-Butyllithium* und *Diäthyl-keton* erhalten werden. Sdp.₇₂₁ 62–63° (Lit.¹⁵⁾: Sdp.₇₂₈ 63°. Ausb. 50%.

NMR (in CDCl₃): 5.30 (2), 7.95 (4), 8.96 (6) τ.

3-Äthyl-penten-(2): Die Vorschrift von *M. Mugdan* und *D. P. Young*¹⁶⁾ lieferte ein reines Produkt.

3-Äthyl-penten-(1) wurde gaschromatographisch rein aus *Methyl-triphenyl-phosphonium-bromid*, *n-Butyllithium* und *Diäthyl-acetaldehyd* mit 55% Ausbeute erhalten. Sdp.₇₂₀ 90–91°.

2,4-Dimethyl-penten-(2) ist in reiner Form und bequem zugänglich nach I.c.¹⁷⁾.

2,4-Dimethyl-penten-(1) ist nach I.c.¹⁸⁾ nur in ungenügenden Ausbeuten erhältlich. Wir bereiten die Verbindung aus *Triphenyl-phosphin-methylen* (1 Mol) und *Methyl-isobutyl-keton* (0.7 Mol). Ausb. 62%, Sdp.₇₂₄ 76–77°. n_D^{20} 1.3981.

¹²⁾ *W. L. Evers, H. S. Rothrock, H. M. Woodburn, E. E. Strahly* und *F. C. Whitmore*, J. Amer. chem. Soc. **55**, 1136 (1933).

¹³⁾ *E. D. Hughes, C. K. Ingold* und *A. M. M. Mandour*, J. chem. Soc. [London] **1948**, 2090.

¹⁴⁾ *C. G. Schmitt* und *C. E. Boord*, J. Amer. chem. Soc. **54**, 751 (1932).

¹⁵⁾ *F. C. Whitmore* und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. **62**, 795 (1940).

¹⁶⁾ *M. Mugdan* und *D. P. Young*, J. chem. Soc. [London] **1949**, 2988.

¹⁷⁾ *S. P. Mulliken, R. L. Wakeham* und *H. T. Gerry*, J. Amer. chem. Soc. **57**, 1605 (1935).

¹⁸⁾ *F. J. Soday* und *C. E. Boord*, J. Amer. chem. Soc. **55**, 3293 (1933).

trans- β -Methyl-styrol, dargestellt nach l.c.¹⁹⁾, enthielt noch 5% des *cis*-Isomeren, das die Untersuchung jedoch nicht störte.

cis- β -Methyl-styrol: Die Vorschrift²⁰⁾ lieferte ein reines Produkt.

Allylbenzol, dargestellt nach l.c.²¹⁾, war gaschromatographisch einheitlich.

Reduktionsversuche

Bis-(1,2-dimethyl- π -allyl-palladiumchlorid) (1): 4.22 g Komplex 1 (10 mMol) wurden in 35 ccm Methanol gelöst und mit 10 ccm einer 1 *n* methanol. KOH 5 Min. auf dem Dampfbad erwärmt. Nach Verdünnen mit Wasser wurde destilliert und etwa 5 ccm Destillat in einer gekühlten Vorlage aufgefangen. Das Destillat wurde wiederum mit Wasser verdünnt und die aufschwimmende Kohlenwasserstoffschicht abgetrennt. Ausb. 52%. Die gaschromatographische Analyse an einer 6-m-Trikresylphosphat-Säule (25°, 1.8 l H₂/Stde.) lieferte die in der Tab. (S. 1044) wiedergegebene Zusammensetzung der Methyl-butene.

Entsprechend wurde die Zersetzung der Komplexverbindungen 2 bis 7 durchgeführt. Bei größeren Komplexliganden (5 bis 7) bedarf es zur völligen Zerlegung einer längeren Erhitzungsdauer (bis zu 30 Min.). Bei der gaschromatographischen Analyse der Reduktionsprodukte von 4 müssen die folgenden Daten genau eingehalten werden, weil sonst eine Trennung nicht gelingt: 6-m-Trikresylphosphat, 26°, 1.5 l H₂/Stde., 0.5 at. Empfindlichkeit 16, Menge 1 μ . Gerät: Perkin Elmer 116 E.

Die Reduktionsversuche am *Bis*-(2-neopentyl- π -allyl-palladiumchlorid) (5) in deuteriumhaltigen Medien erforderten wegen des hohen Preises von Tetradeutero-methanol eine andere Arbeitsweise, die die Isolierung der Olefine aus mechanischen Gründen nur in Ausbeuten von 26–28% erlaubte:

3.33 g Komplex 5 (6.58 mMol) wurden in 50 ccm 1 *n* NaOH aufgeschlämmt und mit 1 ccm Methanol (100proz. Überschuß) versetzt. Man erwärmte diese Mischung in einem auf 130° vorgeheizten Ölbad. Die Abscheidung des Palladiums begann nach 4–5 Min. und war nach 30 Min. beendet. Anschließend wurde das leichtflüchtige Olefin abdestilliert, in einem Mikroscheidetrichter von mitübergegangenem Wasser abgetrennt und mit Silicagel getrocknet. Die Auswertung geschah durch NMR-Untersuchung dieser Olefinfraktion.

Reindarstellung von *Bis*-(1-tert.-butyl-2-methyl- π -allyl-palladiumchlorid) (6): 10.65 g PdCl₂ (0.06 Mol), gelöst in 550 ccm 50proz. Essigsäure, wurden mit 11.2 g (0.1 Mol) 2,4,4-Trimethyl-penten-(2) bei einer Badtemperatur von 160° 15 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Beendigung der Reaktion filtrierte man den dunklen Rückstand rasch von der heißen Lösung ab, wusch ihn mit heißer 50proz. Essigsäure und trocknete ihn. Durch Kristallisation aus Äthanol/Wasser (4:1) erhielt man 3.90 g (26%) grünlich-gelbe Kristalle. Schmp. 162°. Der in einer früheren Arbeit⁴⁾ angegebene Schmp. (132°) bezog sich auf ein mit 5 verunreinigtes Präparat.

NMR-Spektren von 5 und 6 vgl. l.c.⁵⁾.

(C₈H₁₅·PdCl)₂ (506.1) Ber. C 37.92 H 5.97 Gef. C 37.88 H 5.92

Die Mutterlauge wurde eingeengt, wobei weitere 2.13 g 6 vom Schmp. 159–161° gewonnen wurden. Aus dem heißen Rohfiltrat kristallisierten beim Abkühlen 2.75 g einer gelben Substanz vom Schmp. 130–132° aus, die nach dem NMR-Spektrum ein 1:1-Gemisch von 5 und 6 darstellt.

¹⁹⁾ C. Hell und H. Bauer, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 204 (1903).

²⁰⁾ K. N. Campbell und M. J. O'Connor, J. Amer. chem. Soc. 61, 2897 (1939).

²¹⁾ M. Tiffeneau, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 139, 481 (1904).