

Alex Sabel*), Jürgen Smidt, Reinhard Jira und Helmut Prigge

Der durch Salze der Platinmetalle katalysierte Austausch von Vinyl- und anderen ungesättigten Gruppen zwischen Estern und Carbonsäuren

Aus der Consortium für elektrochemische Industrie GmbH in München

(Eingegangen am 9. September 1968)

Salze von Platinmetallen katalysieren den Austausch von Vinyl-, Propenyl- und Isopropenyl- sowie Allylgruppen zwischen Estern und Carbonsäuren. Durch massenspektrometrische Untersuchungen an ^{18}O -markierten Verbindungen wird die Übertragung der Alkenylgruppe bewiesen, wie dies auch bei der Quecksilbersalz-katalysierten Reaktion der Fall ist. Der Nachweis der Konfigurationsumkehr bei der Umsetzung von *cis*- oder *trans*-*n*-Propenylacetat mit Natriumpropionat läßt auf einen stereospezifischen Reaktionsverlauf mit reversibler Bildung einer Acyloxymetallierungs-Zwischenstufe schließen. Es wird angenommen, daß die *cis-trans*-Isomerisierung von Alkenylestern nach demselben Mechanismus, nämlich als Umalkenylierung auf den gleichen Carboxylatrest, verläuft.

1. Einleitung: Durch Quecksilbersalze katalysierter Austausch

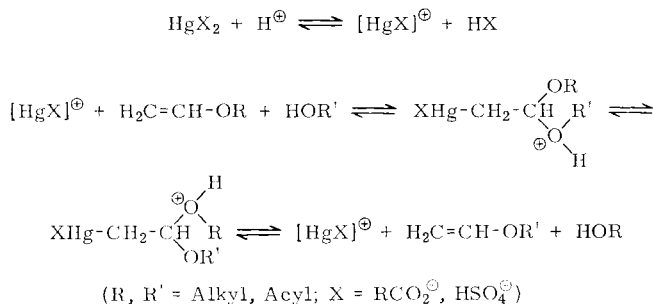
Die Darstellung von Vinylestern durch säure- oder basenkatalysierte Umesterung scheidet an der Empfindlichkeit der Vinylestergruppe gegenüber diesen Agenzien. Herrmann und Haehnel¹⁾ fanden, daß sich Quecksilbersalze in Gegenwart starker Säuren als Umesterungskatalysatoren für Vinylester eignen. Adelman²⁾ formulierte in Umkehrung der Bildungsreaktion von Vinylestern aus Acetylen und Carbonsäuren einen Acetylen-Quecksilber-Komplex als Zwischenstufe. Die Reaktion (siehe Literaturzusammenstellungen in I. c.^{3–5)}) wurde auf den Austausch der Vinylgruppe zwischen Vinylestern oder Vinyläthern und Alkoholen, Phenolen und anderen protonenaktiven Verbindungen ausgedehnt. Die analoge Übertragung der Isopropenylgruppe des Isopropenylacetats gelang bisher nur auf Benzotriazol⁶⁾. Leichter erfolgt die Übertragung einer Allylgruppe von Allyläthern auf Alkohole mit Quecksilberacetat als Katalysator⁷⁾. Beim Vinyl-Austausch von Vinyläthern isolierte man ein Oxymercurierungsprodukt des Vinyläthers als Zwischenstufe⁸⁾ und eine analoge Zwischenverbindung bei der Umvinylierung von Vinylestern^{3,9)}. Die Umsetzung von Vinylacetat mit DO-Essigsäure¹⁰⁾ führte zu einem deuterium-freien Vinylacetat, womit eine Acetylen-

* Jetzige Anschrift: Wacker-Chemie GmbH, Burghausen.

- 1) W. O. Herrmann und W. Haehnel, Dtsch. Reichs-Pat. 654282, C.A. 32, 2148 (1938); Dtsch. Bundes-Pat. 753039, C. A. 47, 11228 (1953); Dtsch. Bundes-Pat. 912810, C. 126, 685 (1955).
- 2) R. L. Adelman, J. org. Chemistry 14, 1057 (1949).
- 3) G. Slinckx und G. Smets, Tetrahedron [London] 22, 3163 (1966).
- 4) H. Lüssi, Chimia [Aarau, Schweiz] 21, 82 (1967).
- 5) H. Hopff und M. A. Osman, Tetrahedron [London] 24, 2205 (1968).
- 6) H. Hopff, V. Wyss und H. Lüssi, Helv. chim. Acta 43, 1967 (1960).
- 7) W. H. Watanabe, L. E. Conlon und J. C. H. Hwa, J. org. Chemistry 23, 1966 (1958).
- 8) W. H. Watanabe und L. E. Conlon, J. Amer. chem. Soc. 79, 2828 (1957).
- 9) H. Lüssi, Helv. chim. Acta 49, 1684 (1966).
- 10) A. F. Rekasheva und L. A. Kiprianova, Kinetika i Katalis 5, 299 (1966), engl. Ausgabe S. 266.

Quecksilber-Zwischenverbindung ausgeschlossen wurde. Die gleiche Umsetzung mit ^{18}O -Essigsäure¹⁰ weist ebenfalls auf einen Umvinylierungsmechanismus (Übertragung einer Vinylgruppe) und nicht auf einen Umesterungsmechanismus (Übertragung einer Vinylatgruppe) hin. Der folgende Reaktionsverlauf erklärt auch die Rolle der starken Säure als Kokatalysator^{3,5}:

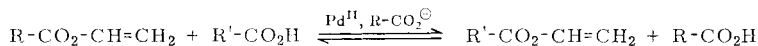
Schema I



Auch bei der quecksilbersalz-katalysierten Hydrolyse von Vinylestern und Vinyläthern erfolgt die Spaltung zwischen dem C-Atom der Vinylgruppe und dem Sauerstoff der Carboxylat- bzw. Alkoxygruppe; ein Mechanismus analog *Adelman* wird ebenfalls ausgeschlossen, während die alkalische Hydrolyse von Vinylestern offenbar nach einem gemischten Mechanismus verläuft¹¹.

2. Die durch Salze der Platinmetalle katalysierte Übertragung von Vinyl-, Propenyl-, Isopropenyl- und Allylgruppen

Palladiumsalze eignen sich ebenfalls als Katalysator für die Vinylgruppenübertragung auf Carbonsäuren^{12, 13}. Die Einstellung des Gleichgewichts wird im Gegensatz zur quecksilbersalz-katalysierten Reaktion nicht durch Säuren, sondern z. B. durch Alkalisalze von Carbonsäuren beschleunigt. Deshalb unterbleibt hier auch die wahrscheinlich säurekatalysierte⁵ Äthylidendiester-Bildung, wie sie bei der mit Quecksilbersalzen katalysierten Reaktion praktisch unvermeidlich ist².



Auch alkylsubstituierte Vinylgruppen, z. B. Isopropenyl-¹⁴) und n-Propenylgruppen, lassen sich in Gegenwart von Salzen der Platinmetalle übertragen. Der Austausch von Allylgruppen ist ebenfalls möglich, doch sind die Reaktionszeiten länger und damit die Umsätze geringer.

Die Reaktionsbedingungen, die denen der Umvinylierung mit Quecksilbersalzen ähnlich sind, lassen sich in weiten Grenzen variieren. In den Tab. 1–3 sind die erhaltenen Alkenylester zusammengestellt. Nach dieser Arbeitsweise wurden auch Acylaminosäure-vinylester synthetisiert¹⁵.

¹¹) L. A. Kiprioanova und A. F. Rekasheva, Ber. Akad. Wiss. UdSSR (Dokl. Akad. Nauk SSSR) **153**, 642 (1963), C. A. **60**, 7883 (1964).

¹²) J. Smidt und A. Sabel, Dtsch. Bundes-Pat. 1127888, C.A. **57**, 3634 (1962).

¹³) J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmeier, R. Sieber und A. Sabel, Angew. Chem. **74**, 93 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. **1**, 80 (1962).

¹⁴) J. Smidt und A. Sabel, D.A.S. 1277246.

¹⁵) F. Weygand und W. Steglich, Angew. Chem. **73**, 757 (1961).

Tab. 1. Herstellung von Vinylestern durch Umvinylierung mit Vinylacetat in Gegenwart von Platinmetallchloriden

Säure	Molverhältnis Vinylacetat/ Säure	Katalysator, Mol Kat. · 10 ² / Mol Säure	Temp.	Zeit [Std.n.]	Umsatz [%]	Ausb. [%]	Sdp./Torr	Bemerkung
Propionsäure	3	Pd(II) 0.5	76–80°	3	45	96	93°/720	n _D ²⁰ 1.4062
Propionsäure	3	Pt(II) 0.5	76–80°	5	38	97		
Laurinsäure	3	Pd(II) 1.4	76–80°	5	77	98	107–109°/2	n _D ²⁰ 1.4439
Laurinsäure	6	Pd(II) 1.4	25°	8	55	96		
Laurinsäure	3	Rh(III) 1.3	76–80°	5	28	99		
α-Chlor-propionsäure	3	Pd(II) 0.5	76–80°	2	65	95	33°/10	n _D ²⁰ 1.4356
Crotonsäure	3	Pd(II) 0.8	76–80°	5	55	90	92°/200	
Sorbinsäure	3	Pd(II) 1.0	76–80°	4	39	92	53–54°/1	n _D ²⁰ 1.5145
Stearinsäure	6	Pd(II) 1.4	76–80°	3.5	70	90	203°/5	
Ölsäure	3	Pd(II) 1.6	76–80°	5.5	70	90	171–175°/2	
Benzoesäure	3	Pd(II) 1.2	76–80°	3	53	98	81°/9	n _D ²⁰ 1.5272
Adipinsäure (Monooester)	4.5	Pd(II) 1.0	80–90°	2.5	38	95	127°/1.5	Schmp. 38°
e-Phthalimido-capronsäure	6.5	Pd(II) 0.8	76–80°	4	42	98	89–90°/1.5	n _D ²⁰ 1.4541 Schmp. 51°

Tab. 2. Herstellung von Isopropenylestern durch Umesterung mit Isopropenylacetat in Gegenwart von PdCl₂ · NaCl(a)

Säure	PdCl ₂ · NaCl [Mol/Mol Säure]	Alkalimetallsalz [Mol/Mol Pd-Salz]	Temp.	Zeit [Std.n.]	Umsatz [%]	Isopropenylester Sdp./Torr	Bemerkungen
Propionsäure	0.008	Na-Propionat 3.0	Rückfl.	1	30.4	60.5°/100	1.4076
Isobuttersäure	0.008	Na-Isobutyrat 3.0	Rückfl.	1	35.0	67°/95	1.4071
Capronsäure	0.012	Li-Acetat 2.5	60°	3	30.0	110–112°/100	1.4200
2-Athyl-capronsäure	0.012	Li-Acetat 2.5	60°	4	26.3	134–135°/100	1.4260
e-Phthalimido-capronsäure	0.008	Na-Acetat 3.0	Rückfl.	1	23.1	Schmp. 46°	—
Laurinsäure	0.011	Na-Acetat 3.0	Rückfl.	1.5	31.6	79°/0.1	1.4402
Crotonsäure	0.088	Na-Acetat 2.0	60°	1	21.5	95°/100	1.4451
Adipinsäure (→ Diester)	0.016	Na-Acetat 3.0	80°	2	11.1	86–88°/0.2	1.4501
Cyclohexancarbonsäure	0.008	Na-Benzozat 3.0	Rückfl.	1	20.8	86–87°/12	1.5433
Benzoesäure	0.008	Na-Benzozat 3.0	80°	1	25.5	106°/15	1.5158
Pivalinsäure	0.008	Na-Acetat 3.0	90°	1	7	124–126°/730	1.4072

a) Außerdem wurden die Isopropenylester der von der Shell-Chemie hergestellten technischen Säuren mit der Bezeichnung Versatic-9- und Versatic-10-säure synthetisiert.

Umgesert mit Isopropenylpropionat
{
n_D²⁰ 1.4523

Monooester
{
n_D²⁰ 1.4523

Als Alkenylierungsreagenzien dienen im allgemeinen die Acetate, doch lassen sich auch Vinylchlorid sowie 2- und 1-Chlor-propen-(1) zur Herstellung von Vinyl-^{16,17)}, Isopropenyl-¹⁷⁾ bzw. n-Propenylacetat¹⁸⁾ in Gegenwart von Alkalimetallsalzen von Carbonsäuren verwenden.

Tab. 3. Umesterung mit n-Propenyl- und Allylestern

Ansatz (Molverh. 1 : 1)	PdCl ₂ · NaCl (Mol/Mol Säure)	Na-Propionat (Mol/Mol Pd-Salz)	Temp.	Zeit [Std.n.]	% Umsatz bez. auf Säure	Bemerkung
n-Propenylacetat ^{a)} / Propionsäure ^{b)}	0.034 ^{c)}	2.0 ^{c)}	50–80°	20	8.1	<i>n</i> _D ²⁰ 1.4198
Allylacetat/ Propionsäure ^{b)}	0.008	1.0	Rückfl.	4	3	gaschromatogr. bestimmt

^{a)} Herstellung von Propenylacetat aus Propionaldehyd und Isopropenylacetat nach Hagemeyer jr.¹⁹⁾, Sdp. 712/102.0–102.5°.

^{b)} Identifizierung von n-Propenylpropionat und Allylpropionat durch NMR-Spektroskopie.

^{c)} Katalysator und Alkalimetallsalz portionsweise zugegeben.

Die Reaktion von Vinylverbindungen (Vinylestern, -äthern, Vinylchlorid) mit Alkoholen und Palladiumchlorid liefert Acetale des Acetaldehyds. Die Reaktion verläuft vermutlich über den entsprechenden Vinyläther, an welchen sich ein weiteres Molekül Alkohol unter Bildung des Acetals anlagert^{16,17)}. In Äthylenglykol erhält man analog aus den Vinylderivaten 2-Methyl-1,3-dioxolan²⁰⁾.

3. Untersuchungen zum Mechanismus der palladiumsalz-katalysierten Umalkenylierung

a) Massenspektrometrische Untersuchung der Produkte der Umalkenylierung mit ¹⁸O-markierter Essigsäure

Zur Klärung der Frage, ob bei der Pd^{II}-katalysierten Umvinylierung zwischen Vinylestern und Carbonsäuren eine Vinylgruppe oder eine Vinylatgruppe übertragen wird, wurde Vinylpropionat in Gegenwart von PdCl₂ mit ¹⁸O-markierter Essigsäure umgesetzt^{*)}. Die im Reaktionsgemisch vorhandenen freien Carbonsäuren wurden mit Diazomethan verestert und die gaschromatographisch isolierten Ester massenspektrometrisch untersucht.

Bei Übertragung einer Vinylatgruppe müßte sich das schwere Sauerstoffisotop auf alle Verbindungen gleichmäßig verteilen. Wird nur eine Vinylgruppe übertragen, so muß das schwere Sauerstoffisotop immer im Acetatrest bleiben. Ein ¹⁸O-Austausch zwischen markierter Essigsäure und Propionsäure findet, wie ein Blindversuch ergab, nicht statt.

^{*)} Die aus Acetylchlorid und D₂¹⁸O hergestellte markierte Essigsäure enthielt laut Massenspektrum 10.6 ± 0.5% Moleküle mit *einem* ¹⁸O-Atom. Der Deuteriumgehalt in den Carboxylgruppen betrug laut Protonenresonanzspektrum 83.8 ± 0.5%. Zur Vermeidung der aus dem hohen Deuterierungsgrad der Säure resultierenden Schwierigkeiten bei der Auswertung der Massenspektren im Molekülionenbereich wurde die Umvinylierung in einem Parallelversuch auch mit einer nicht ¹⁸O-markierten Säure etwa gleichen Deuteriumgehalts (85.2 ± 0.5%) durchgeführt.

¹⁶⁾ E. W. Stern, M. C. Spector und H. P. Leftin, *J. Catalysis* **6**, 152 (1966).

¹⁷⁾ C. F. Kohll und R. van Helden, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **87**, 481 (1968).

¹⁸⁾ E. W. Stern, *Catalysis Rev.* **1**, 125 (1967).

¹⁹⁾ H. J. Hagemeyer, *Ind. Engng. Chem.* **41**, 766 (1949).

²⁰⁾ Bisher unveröffentlichte Ergebnisse von Dr. K. Fichtel und Dr. A. Treiber, *Cons. f. elektrochem. Industrie*, München.

Die ^{18}O -Isotopenverteilung z auf die isolierten Ester (s. Tab. 5) wurde aus den relativen Häufigkeiten der Acyl-Ionen in der markierten und in der nicht markierten Reihe (s. Tab. 4) ermittelt nach

$$z = 2(a - b + 0.2)$$

worin a für die ^{18}O -markierte und b für die nicht markierte Serie die relativen Ionenanteile in % bei der Masse $m + 2$ bedeuten. Dabei ist berücksichtigt, daß ein Estermolekül zwei O-Atome aufweist und daß ^{18}O im natürlichen Isotopengemisch zu 0.2% vorkommt. Praktisch die gleichen Isotopenverteilungen erhielten wir durch eine analoge Auswertung der Massenspektren im Bereich der Molekülionen. Auf diese Weise errechneten sich auch die Werte für Methylpropionat und die Reaktionsprodukte unter b) und c) in Tab. 5.

Tab. 4. Relative Häufigkeiten der Acyl-Ionen in den Massenspektren der aus der PdII-katalysierten Reaktion zwischen Vinylpropionat und Essigsäure (^{18}O -markiert bzw. nicht markiert) isolierten Ester

Molekül	Kation	Massenzahl	relativer Ionenanteil	
			^{18}O -markiert	in % nicht markiert
Methylacetat	CH_3CO^+	43 (m)	89.1	95.0
		44 (m + 1)	4.25	3.9
		45 (m + 2)	6.3	1.0
		46 (m + 3)	0.35	0.1
Vinylpropionat	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}^+$	57 (m)	96.1	96.65
		58 (m + 1)	3.2	3.15
		59 (m + 2)	0.7	0.2
Vinylacetat	CH_3CO^+	43 (m)	88.5	94.3
		44 (m + 1)	5.3	5.05
		45 (m + 2)	5.9	0.65
		46 (m + 3)	0.3	
Methylpropionat	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}^+$	57 (m)	95.7	95.3
		58 (m + 1)	4.4	4.7
		(ab m + 2 Überlagerung mit anderen Bruchstückionenpeaks)		

Tab. 5. ^{18}O -Isotopenverteilung zwischen den aus den Reaktionsgemischen verschiedener Umalkenylierungen isolierten Estern

Reaktion	% Moleküle mit <i>einem</i> ^{18}O -Atom	
a) Vinylpropionat + Essigsäure mit PdCl_2	eingesetzte Essigsäure	10.6 \pm 0.5
	Methylacetat	11.0 \pm 0.5
	Vinylpropionat	1.4 \pm 0.5
	Vinylacetat	10.9 \pm 0.5
b) Isopropenylpropionat + Essigsäure mit $\text{PdCl}_2 + \text{NaCl}$ (1:1)	eingesetzte Essigsäure	2.0 \pm 0.2
	Isopropenylpropionat	0.3 \pm 0.2
	Isopropenylacetat	1.85 \pm 0.2
c) Vinylpropionat + Essigsäure mit $\text{Hg}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$	eingesetzte Essigsäure	2.0 \pm 0.2
	Vinylpropionat	0.3 \pm 0.2
	Vinylacetat	1.95 \pm 0.2

In allen drei Fällen sind praktisch nur die Acetate über den natürlichen Anteil von 0,4% ^{18}O hinaus markiert. Ebenso wie bei der Hg^{II} -salz-katalysierten Reaktion wird also die Alkenylgruppe übertragen.

b) Untersuchungen über die Stereoselektivität der Reaktion

Die Umvinylierung mit Vinylestern und Vinylhalogeniden kann in Analogie zur PdCl_2 -katalysierten Hydrolyse dieser Verbindungen²¹⁾ als Solvolyse aufgefaßt werden. Kinetische Untersuchungen deuten darauf hin, daß analog zur Olefin-Oxydation ein π -Komplex als Zwischenstufe auftritt²²⁾. Der nachfolgende Acyloxy metallierungs-schritt (Addition einer Pd-OCOR -Spezies an die Doppelbindung analog wie bei der quecksilbersalz-katalysierten Reaktion) sollte als *cis*-Liganden-Einschubreaktion erfolgen. Wir setzten *cis*- und *trans*-*n*-Propenylacetat mit Propionsäure in Gegenwart von Natriumpropionat bzw. -acetat und Palladiumchlorid um und verfolgten den stereochemischen Verlauf der Reaktion.

Die Ergebnisse der Tab. 6 zeigen, daß zwar immer die *cis*- und *trans*-Isomeren beider Ester entstehen, doch läßt ein Vergleich der jeweiligen Anteile mechanistische Schlüsse zu.

Da infolge von Nebenreaktionen stets metallisches Pd entsteht, wurde am Ende der Umsetzung PdCl_2 zugegeben, um den Verlauf der Gleichgewichtseinstellung zu beobachten. Die endgültige Einstellung des Gleichgewichts wurde jedoch nicht mehr abgewartet.

Die laufende Veränderung der Katalysatorkonzentration durch Nebenreaktionen sowie die Unkenntnis des Gleichgewichts zwischen Essigsäure, Propionsäure, Natriumacetat und Natriumpropionat im wasserfreien Medium verhinderten die quantitative kinetische Auswertung der Versuchsergebnisse.

Die Ergebnisse zeigen, daß das Gleichgewicht der *cis-trans*-Isomerisierung in Richtung auf die *cis*-Isomeren der Ausgangs- und Produktester hin tendiert. Die thermodynamische Bevorzugung der *cis*-Isomeren geht auch aus der überwiegenden Bildung des *cis-n*-Propenylacetats aus Isopropenylacetat und Propionaldehyd¹⁹⁾ hervor.

Nach kurzen Reaktionszeiten (z. B. 1 Stde.) entstehen jedoch aus *cis*-Propenylacetat bevorzugt zunächst *trans*-Propenylpropionat (Versuch 2) und aus *trans*-Propenylacetat *cis*-Propenylpropionat (Versuch 3). Einer stereoselektiven Konfigurationsumkehr ist demnach eine *cis-trans*-Isomerisierung (Konfigurationsumkehr) der Ausgangs- und Produktester überlagert.

Man kann diese Isomerisierung als Umalkenylierung auffassen, in deren Verlauf — wenn man das Ergebnis dieser Untersuchungen vorwegnimmt (s. Diskussion) — die Acyloxy palladierungs-Zwischenstufe zwei gleiche Acyloxyreste trägt. Somit sollte die Geschwindigkeit der Isomerisierung von gleicher Größenordnung wie die der Umalkenylierung sein.

Aus kinetischen Gründen wird damit der hohe Isomerisierungsanteil (*cis*-Propionat) bei der Umsetzung von *cis-n*-Propenylacetat mit überschüssigem Gesamtpropionat (Ester + Alkalisalz + Säure) verständlich, wobei wegen der anfänglich fehlenden

²¹⁾ J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmeier, R. Sieber, R. Rüttinger und H. Kojer, *Angew. Chem.* **71**, 176 (1959).

²²⁾ R. Jira, J. Sedlmeier und J. Smidt, *Liebigs Ann. Chem.* **693**, 99 (1966).

Tab. 6. Reaktion von *cis*- und *trans*-*n*-Propenylacetat mit Natriumpropionat^{a)} in Gegenwart von PdCl₂ bei 20°

Versuch 1: eingesetzte Mengen: 199.5 mg *cis*-*n*-Propenylacetat (ca. 2 mMol),
296.5 mg Propionsäure (ca. 4 mMol), 7 mg Na, 15 mg PdCl₂, 5 mg NaCl

Reaktionsdauer	<i>cis</i> -Propenyl- acetat	Reaktionsgemisch (Mol %)		
		<i>trans</i> -Propenyl- acetat	<i>cis</i> -Propenyl- propionat	<i>trans</i> -Propenyl- propionat
5 Min.	71.8	1.5	15.0	11.7
1 Stde.	43.7	5.8	25.5	25.0
3 Stdn.	37.0	7.8	29.5	25.7
4 Stdn.	35.5	8.6	30.5	25.4
20 Stdn.	32.5	8.0	32.5	27.0
1.5 Stdn. ^{b)}	34.8	8.6	31.3	25.3
3 Stdn. ^{b)}	32.0	9.1	33.1	25.8

Versuch 2: eingesetzte Mengen: 220.3 mg *cis*-*n*-Propenylacetat } ca. 4.2 mMol Gesamtacetat
119.9 mg Essigsäure }
148 mg Propionsäure } 2 mMol Gesamtpropionat
7 mg Na, 15 mg PdCl₂

Reaktionsdauer	<i>cis</i> -Propenyl- acetat	Reaktionsgemisch (Mol %)		
		<i>trans</i> -Propenyl- acetat	<i>cis</i> -Propenyl- propionat	<i>trans</i> -Propenyl- propionat
5 Min.	85.0	6.4	4.2	4.4
30 Min.	72.0	12.0	6.0	10.0
1 Stde.	68.5	13.5	7.0	11.0
2 Stdn.	65.0	16.4	7.9	10.7
3 Stdn.	63.1	16.4	8.5	12.0
5 Stdn.	61.3	16.4	9.1	13.2
20 Stdn.	61.2	16.8	9.1	12.9
1.5 Stdn. ^{b)}	59.2	18.3	10.1	12.4

Versuch 3: eingesetzte Mengen: 180.5 mg *trans*-*n*-Propenylacetat (1.8 mMol),
296 mg Propionsäure (4 mMol), 7 mg Na, 15 mg PdCl₂

Reaktionsdauer	<i>cis</i> -Propenyl- acetat	Reaktionsgemisch (Mol %)		
		<i>trans</i> -Propenyl- acetat	<i>cis</i> -Propenyl- propionat	<i>trans</i> -Propenyl- propionat
5 Min.	4.0	63.4	21.2	11.4
45 Min.	11.0	41.5	34.5	13.0
1 Stde.	10.6	38.1	37.7	13.9
2 Stdn.	12.4	35.3	37.9	14.4
3 Stdn.	12.7	34.5	38.3	14.5
5 Stdn.	11.9	32.9	39.4	15.8
24 Stdn.	12.6	33.5	38.8	15.1
1.5 Stdn. ^{b)}	14.7	30.5	38.9	15.9

a) Hergestellt durch Auflösen von metall. Na in der Säure bzw. dem Säuregemisch.

b) Nach Zugabe von weiteren 10 mg PdCl₂.

Acetat-Ionen die Propenylacetat-Isomerisierung langsam erfolgt (Versuch 1). Bei anfänglich annähernd gleichen Anteilen an Acetat- und Propionat-Ionen (Versuch 2, Überschub an Gesamtacetat) ist der Anteil an isomerem *trans*-Acetat bedeutend höher,

gleichzeitig der des *cis*-Propionats (trotz thermodynamischer Bevorzugung) noch soweit zurückgedrängt, daß tatsächlich das *trans*-Propionat, also das Produkt mit Konfigurationsumkehr, überwiegt.

Durch Vergleich von Versuch 1 mit Versuch 3 (d. h. *cis*- bzw. *trans*-Propenylacetat als Ausgangsmaterial mit jeweils überschüssigem Gesamtpropionat) wird wiederum die Konfigurationsumkehr bei der Umalkenylierung deutlich, denn der *cis*-Propionatanteil ist, ausgehend vom *trans*-Acetat, wesentlich höher (Versuch 3) als ausgehend vom *cis*-Acetat (Versuch 1). Die Isomerisierung der Acetate zu den jeweils inversen Konfigurationen ist natürlich wegen der Bevorzugung des *cis*-Isomeren bei Versuch 3 höher.

Die vermutliche Lage des thermodynamischen Gleichgewichts zwischen den *n*-Propenylestern auf der Seite der *cis*-Isomeren steht scheinbar im Gegensatz zu dem Befund von Stern¹⁸⁾, der bei der Umsetzung von *trans*-1-Chlor-propen-(1) mit Essigsäure in Gegenwart von Na₂HPO₄ und PdCl₂ unter Beibehaltung der Konfiguration *trans*-Propenylacetat fand. Wir beobachteten zunächst in Übereinstimmung mit unseren obigen Ergebnissen (s. Tab. 7), daß bei der PdCl₂-katalysierten Umsetzung

Tab. 7. Anteile (in Mol) der Propenylverbindungen im Reaktionsgemisch aus der Umsetzung von *cis*- und *trans*-1-Chlor-propen-(1) mit Natriumacetat in Essigsäure (3 Tage bei Raumtemp.)

Ausgangsmaterial	1-Chlor-propen-(1)			n-Propenylacetat		
	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i> : <i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i> : <i>trans</i>
<i>cis</i> -1-Chlor-propen-(1)	56.7	16.8	3.4 : 1	20.2	6.3	3.2 : 1
<i>trans</i> -1-Chlor-propen-(1)	58.2	20.8	2.8 : 1	14.2	6.8	2.1 : 1

von sowohl *cis*- als auch *trans*-1-Chlor-propen-(1) mit Natriumacetat in Essigsäure in drei Tagen überwiegend *cis*-Propenylacetat entsteht und auch das Chlorpropen zu einem Gemisch mit überwiegendem Anteil an *cis*-Isomerem isomerisiert. Bei kurzer Reaktionszeit konnten wir jedoch Sterns Ergebnis bestätigen. Über eine eingehendere Untersuchung dieser etwas anders verlaufenden Reaktion werden wir in Kürze berichten.

4. Diskussion

Zur Diskussion eines Reaktionsmechanismus für die palladiumsalz-katalysierte Umalkenylierung können folgende experimentelle Befunde herangezogen werden:

- (I) die Reaktion ist eine Gleichgewichtsreaktion,
- (II) die Reaktion wird durch Alkalimetallsalze der Carbonsäuren beschleunigt,
- (III) bei der Umesterung erfolgt die Spaltung zwischen dem C-Atom der Alkenylgruppe und dem O-Atom des Carboxylatrestes, es findet also eine „Umalkenylierung“ statt *),
- (IV) die neue Gruppe tritt am selben C-Atom ein, an welches die Abgangsgruppe gebunden war (vgl. Übertragung der Isopropenyl- und *n*-Propenylgruppen),

*) Von J. Smidt wurde anlässlich des Symposiums über „Oxidation in Organic Chemistry“, Manchester 23. 3. 65, über ein anderslautendes Ergebnis berichtet, welches sich aufgrund der vorliegenden Wiederholung der ersten Arbeiten als irrtümlich erwies.

- (V) bei der Umalkenylierung von Alkenyl-*cis-trans*-Isomeren findet eine Konfigurationsumkehr statt,
- (VI) die Isomerisierung von Alkenyl-*cis-trans*-Isomeren ist eine Umalkenylierung auf den gleichen Carboxylatrest.

Im einzelnen folgt daraus, daß alle Reaktionsschritte reversibel verlaufen (nach I), daß die in die Molekel eintretende neue Gruppe ein Carboxylat-Anion ist (nach II und III) sowie daß eine Acyloxymetallierungs-Zwischenstufe auftritt (nach III, IV, V und in Analogie zur Hg-salz-katalysierten Reaktion). Letztere ist die Voraussetzung für die Erklärung der Konfigurationsumkehr bei der Umalkenylierung der *cis-trans*-Isomeren der *n*-Propenylester und entsteht formal durch Addition eines Palladiumcarboxylats an die Doppelbindung des Alkenylesters. Bei den meisten metallsalz-katalysierten Reaktionen verläuft diese Addition über einen Olefin- π -Komplex, wobei der olefinische Ligand mit dem am gleichen Metallatom in *cis*-Stellung dazu gebundenen Nucleophil in einer „*cis*-Liganden-Einschubreaktion“ („*cis*-ligand-insertion reaction“, vgl. I. c.²³⁾) reagiert. Wir nehmen den gleichen reversiblen Reaktionstyp an, bei dem aus sterischen Gründen auf eine *cis*-Addition an die Doppelbindung und als Umkehrung dazu auf eine *cis*-Eliminierung der Metall-Nucleophil-Spezies geschlossen wird. Nach Rotation in der Zwischenverbindung um die Achse der ursprünglichen Doppelbindung kann die ursprünglich vorhandene Carboxylatgruppe in *cis*-Stellung zum Metall-Ion gelangen und mit ihm eliminiert werden. Auf diese Weise läßt sich die Konfigurationsumkehr und bei zwei gleichen Carboxylat-Ionen im Zwischenprodukt die *cis-trans*-Isomerisierung erklären. In Schema II wird ein Äquivalent Pd mit „pd“ bezeichnet und auf die 4-fach-Koordination des Pd^{II} verzichtet.

Da die palladiumsalz-katalysierte Umalkenylierung die Gegenwart von Alkalimetallsalzen von Carbonsäuren erfordert, ist die Annahme einer protonierten Form der Zwischenstufe (wie bei der Hg-salz-katalysierten Reaktion) nicht nötig.

Selbstverständlich läßt sich die Konfigurationsumkehr bei der Umalkenylierung auch mit einer *trans*-Addition und anschließender *trans*-Eliminierung deuten, doch würde dann die Analogie zu anderen metallsalz-katalysierten Reaktionen fehlen, die als *cis*-Liganden-Einschubreaktionen beschrieben sind. Z. B. wurde der Nachweis eines analogen Verlaufs für die rhodiumsalz-katalysierte Olefinisomerisierung von Cramer auf ähnliche Weise mit einem Deuterorhodiumkatalysator geführt²⁴⁾: aus *cis*-Buten-(2) entstand *trans*-[2-²H]Buten-(2).

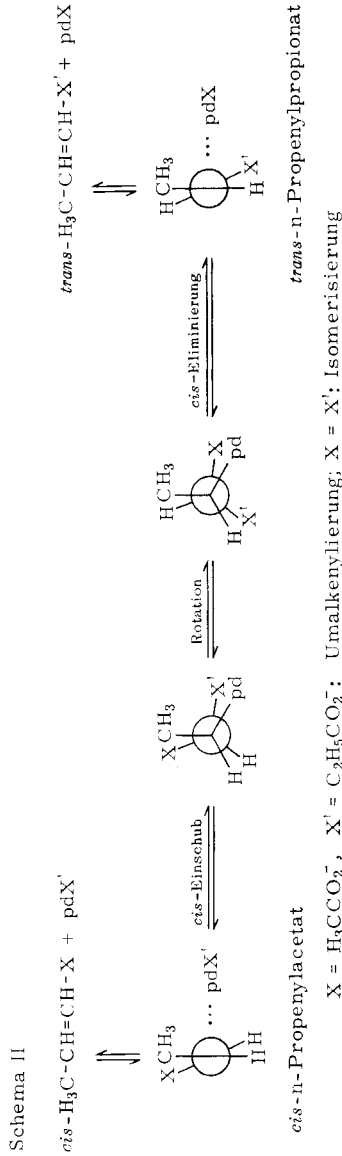
Einen ähnlichen Mechanismus postulierte Volger für die Pd-salz-katalysierte Bildung von Vinylacetat aus Vinylchlorid²⁵⁾. Bei der Umsetzung von *trans*-1-Chlor-2-deutero-äthylen trat jedoch vollständige geometrische Äquilibration des Esters (*cis* : *trans*-1-Acetoxy-2-deutero-äthylen = 1:1) und teilweise des Chlorids ein, was nur etwas mühsam zu erklären war, da die Isomerisierung nach dem gleichen Mechanismus nicht berücksichtigt wurde. Offenbar wurde nur die Gleichgewichtsmischung des 2-Deutero-vinylacetats untersucht, welche naturgemäß ein *cis* : *trans*-Verhältnis von nahezu 1:1 aufweisen dürfte.

²³⁾ R. S. Nyholm, Proc. 3rd. Int. Congr. on Catalysis, Amsterdam, 1964, S. 25, bezüglich *cis*-Liganden-Einschubreaktionen s. S. 68.

²⁴⁾ R. Cramer, J. Amer. chem. Soc. **88**, 2272 (1966).

²⁵⁾ H. C. Volger, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **87**, 501 (1968).

Schließlich sei noch auf einen auffallenden Unterschied zwischen der Umalkenylierung und der Hydrolyse von 1-Halogen-olefinen-(1) hingewiesen. Letztere führt zu Methylketonen (z. B. zu Aceton neben wenig Propionaldehyd aus 1-Chlor-propen-(1)^{21,22)},



während bei der Übertragung der n-Propenylgruppe von n-Propenylacetat auf Propionsäure oder von 1-Chlor-propen-(1) auf Essigsäure ausschließlich n-Propenyl-ester erhalten werden.

Die präparativen Arbeiten wurden von Herrn *B. Kreiß* und Frau *R. Oberhauser*, die analytischen Arbeiten (Gaschromatographie, Protonenresonanzspektroskopie) von Herrn *J. Schneiderbauer*, Fräulein *H. Emmenthal*, Fräulein *S. Petersen* und Frau *B. Axe* ausgeführt. Ihnen sei für ihre interessierte Mitarbeit an dieser Stelle herzlich gedankt. Wir danken weiterhin den Herren Dr. *J. Müller*, Technische Hochschule München, und Dr. *H. Rehling*, Farbwerke Hoechst, für die Ausführung und den Leitern der Institute, Herrn Prof. Dr. *E. O. Fischer* und Herrn Prof. Dr. *F. Küchler*, für die Ermöglichung der massenspektroskopischen Untersuchungen sowie den Herren Dr. *W. Hafner* und Dr. *J. Sedlmeier* für ihren wertvollen Diskussionsbeitrag.

Beschreibung der Versuche

1. *Massenspektrometrie*: Die Spektren der bei der Pd^{II}-katalysierten Umvinylierung von Vinylpropionat mit Essigsäure erhaltenen Produkte wurden an einem Spektrometer vom Typ CH 4 der Meß- und Analysentechnik, Bremen, aufgenommen. Die Elektronenenergien betragen im Bereich der Molekül-Ionen 50 sowie 11 eV und im Bereich der Acyl-Ionen 50 eV.

Zur Aufnahme der Spektren der Produkte aus der Pd^{II}-katalysierten Reaktion von Isopropenylpropionat mit Essigsäure sowie aus der Hg^{II}-katalysierten Reaktion von Vinylpropionat mit Essigsäure diente ein Spektrometer vom Typ MS 7 der Associated Electrical Industries, Manchester, England. Die Elektronenenergie betrug 70 eV.

2. *Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umalkenylierung mit Platinmetallsalzen*: Vinylacetat und Isopropenylacetat wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

Molare Mengen *Vinylacetat* (gegebenenfalls auch andere Vinylester) und die zu veresternde *Carbonsäure* werden mit einem *Platinmetallsalz* (meistens PdCl₂·NaCl) im Konzentrationsbereich zwischen 0.005–0.008 Mol pro Mol Säure unter Rühren auf Rückflußtemp. erhitzt. Durch Nebenreaktionen entsteht metallisches Palladium. Nach 3–6 Std., je nach Art der Säure, wird zu dem abkühlenden Reaktionsgemisch Aktivkohle (ca. 20 g/g Palladiumsalz) gegeben, die nach dem Erkalten abfiltriert wird. Ohne Nachbehandlung kann die so anfallende Katalysatorkohle für weitere Umesterungen Verwendung finden, bis das adsorbierte Palladiumsalz vollständig reduziert ist. Bei Zusatz von Alkalimetallsalzen, wie das für die Umisopropenylierung unbedingt erforderlich ist, wird das Palladiumsalz aber gewöhnlich vollständig reduziert, so daß eine wiederholte Verwendung der Katalysatorkohle nicht möglich ist. Ester und Säuren können aus dem Reaktionsansatz durch Destillation, zweckmäßig i. Vak., gewonnen werden. Die weitere Aufarbeitung erfolgt durch fraktionierte Destillation.

Die durch Umesterung erhaltenen Reaktionsprodukte in den Tab. 1–3 wurden, soweit es sich um bekannte Verbindungen handelte, durch Brechungsindex und Sdp. bzw. Schmp. identifiziert. Ester, für die keine Literaturangaben gefunden werden konnten, wurden durch Elementaranalyse (Analytisches Laboratorium der Wacker-Chemie) gesichert (Tab. 8).

3. *Herstellung von markierter Essigsäure*: 8.9 g (114 mMol) *Acetylchlorid* werden portionsweise (je 0.15 ccm) zu 1.65 g (ca. 85 mMol) D₂¹⁸O (Fluka, 13% ¹⁸O, unbekannter D-Gehalt) bzw. D₂O (99.7%) gegeben und über Nacht unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit stehen gelassen. Der größte Teil des verbliebenen Chlorwasserstoffs wird nun unter Durchleiten von getrocknetem Stickstoff ausgetrieben. Nach einer Chloridanalyse wird eine äquimolare Menge an *Silberacetat* zugegeben und nach 1 Stde. bei Raumtemp. filtriert. Liegt dann noch immer Chlorid vor, wird diese Maßnahme mit geringerer Menge Silberacetat wiederholt. Das Filtrat wird nun durch präparative Gaschromatographie (Poropak Q, 6 m, 170°) gereinigt. Der D-Gehalt wird durch NMR-Spektroskopie bestimmt.

Tab. 8. Physikalische Daten und Elementaranalysen der bisher unbekanntenen Isopropenylester

-isopropenylester	Sdp./Torr	n_D^{20}	Summenformel (Mol.-Gew.)	Ber. Gef.	Analyse C H	O
ϵ -Phthalimido- capronsäure- Capronsäure-	Schmp. 46°		C ₁₇ H ₁₉ NO ₄ (301.3)	67.83 67.35	6.36 6.53	21.26* 21.50
2-Äthyl- capronsäure- Laurinsäure-	110--112°/100	1.4200	C ₉ H ₁₆ O ₂ (156.2)	69.19 69.16	10.32 10.16	20.48 20.48
2-Äthyl- capronsäure- Laurinsäure-	134°/100	1.4260	C ₁₁ H ₂₀ O ₂ (184.3)	71.69 71.30	10.94 10.84	17.36 17.51
Crotonsäure-	79°/0.1	1.4402	C ₁₅ H ₂₈ O ₂ (240.4)	74.95 74.78	11.74 11.69	13.31 13.83
Crotonsäure-	95°/100	1.4451	C ₇ H ₁₀ O ₂ (126.2)	66.64 66.46	7.99 7.72	25.37 26.02
Cyclohexan- carbonsäure- Adipinsäure- di-	86--87°/12	1.4533	C ₁₀ H ₁₆ O ₂ (168.2)	71.39 71.04	9.59 9.67	19.02 19.50
Adipinsäure- di-	86--88°/0.2	1.4501	C ₁₂ H ₁₈ O ₄ (226.3)	63.70 63.53	8.01 7.94	28.29 28.67
Pivalinsäure-	124--126°/730	1.4072	C ₈ H ₁₄ O ₂ (142.1)	67.6 66.0	9.9 9.8	22.5 24.2

* Ber. N 4.65 Gef. N 5.46.

4. *Umvinylierung von Vinylpropionat mit markierter Essigsäure*: Zu der vorgesehenen Menge markierter *Essigsäure* wird zur Herstellung von Natriumacetat metallisches *Natrium* gegeben. Die aus folgender Aufstellung ersichtlichen Ansätze werden 3 Tage stehengelassen, wobei eine geringe Menge metallisches Palladium ausfällt. Nach Abkondensieren der flüchtigen Anteile i. Hochvak. werden diese mit einer äther. *Diazomethan*-Lösung bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt, nach Stehenlassen über Nacht der größte Teil des Äthers über eine Kolonne abdestilliert, der Rückstand durch präparative Gaschromatographie (Siliconöl 550 auf Kieselgur, 6.4 m, 55°) in die Komponenten getrennt und massenspektrometrisch untersucht.

Ansätze:

	Ansatz mit 18O-Essigsäure	Ansatz mit D-Essigsäure
g Essigsäure	1.0526	1.0510
g Vinylpropionat	1.6623	1.6650
g Natrium	0.020	0.020
g PdCl ₂	0.0304	0.0305

5. *Umsetzung von cis- und trans-n-Propenylacetat mit Natriumpropionat*: Die Isomeren werden durch präparative Gaschromatographie (Säule: Dioctylsebacinat auf Kieselgur) aus einem nach *Hagemeyer*¹⁹⁾ hergestellten Gemisch abgetrennt. Die *Natriumsalze der Carbonsäuren* werden analog 4. erhalten (vgl. Tab. 6). Nach Entfernen von gelöstem Wasserstoff im schwachen Stickstoffstrom bei 50° wird PdCl₂ unter leichtem Erwärmen und anschließend bei 20° *n-Propenylacetat* zugesetzt, vermischt und bei 20° in einem Thermostaten stehengelassen. In gewissen Zeitabständen entnommene Proben werden analog 4. untersucht (Säule: Dioctylsebacinat auf Kieselgur).

Die *trans*- und die *cis*-Form unterscheiden sich im Protonenresonanzspektrum charakteristisch in den Kopplungskonstanten zwischen den beiden vicinalen olefinischen H-Atomen: $J(\text{trans}) = 12.6$, $J(\text{cis}) = 6.8$ Hz.

Auf gleiche Weise wurden die *1-Chlor-propene* umgesetzt. (Präparative Trennung von *cis*- und *trans*-Isomeren über Dioctylsebacinat auf Kieselgur.)

Auch in den Protonenresonanzspektren der *1-Chlor-propene* (ABX₃-Typ) wird für die *trans*-Kopplung $J_{AB} = 13.2$ Hz ein fast doppelt so großer Wert gefunden wie für die *cis*-Kopplung $J_{AB} = 7.0$ Hz²⁶⁾.

²⁶⁾ M. Y. de Wolf und J. Baldeschwieler, J. molecular Spectroscopy 13, 344 (1964).