

Olefin-Palladiumchlorid-Komplexe, XII¹⁾

Zur Bildung der π -Allyl-Komplexe aus Olefinen und Palladiumsalzen

Rudolf Hüttel* und Michael McNiff²⁾

Institut für Organische Chemie der Universität München, D-8000 München 2, Karlstr. 23

Eingegangen am 23. Februar 1973

Die Umsetzung von an der Doppelbindung verzweigten Olefinen mit Pd^{II}-Salzen führt — über die Stufe der π -Olefin-Komplexe hinweg — zu einem Gemisch *aller* π -Allyl-Pd^{II}-Komplexe, deren Entstehung aus dem intermediären Olefin-Komplex kinetisch und thermodynamisch möglich erscheint. Befindet sich die Doppelbindung nicht an der Verzweigungsstelle, so treten mindestens zum Teil Allyl-Komplexe auf, die eine Doppelbindungsverschiebung bis zur thermodynamisch bevorzugten Lage an der Verzweigung zur Voraussetzung haben. Eine mechanistische Interpretation des Übergangs π -Olefin-Komplex \rightarrow π -Allyl-Komplex wird vorgeschlagen.

Die Oxidation der π -Allyl-Pd^{II}-Komplexe mit Pd^{II} ergibt in oft recht guten Ausbeuten diejenigen ungesättigten Carbonylverbindungen, die beim Angriff des Oxidationsmittels an den *beiden* Enden des Allylsystems zu erwarten sind.

Olefine Palladium Chloride Complexes, XII¹⁾

Formation of π -Allylic Complexes from Olefines and Palladium Salts

The reaction of olefines substituted at the double bond with Pd^{II} salts results, after formation of the respective π -olefine complex as intermediate, in a mixture of *all* π -allylic complexes, the appearance of which can be explained on the basis of kinetic and thermodynamic factors. Branched olefines without substituents at the double bond yield a number of π -allylic complexes, some of which can only be explained to be formed after a shift of the double bond to the thermodynamically most favoured position at the branching point of the olefine. A mechanistic interpretation of the transition π -olefine complex \rightarrow π -allylic complex is proposed.

The oxidation of π -allylic complexes with Pd^{II} frequently produces fairly good yields of unsaturated carbonyl compounds. In all cases oxidation occurs only at the ends of the allylic system.

In einer früheren Untersuchung unseres Arbeitskreises³⁾ wurde festgestellt, daß an der Doppelbindung verzweigte Olefine in 50proz. Essigsäure durch überschüssiges PdCl₂ in Allylstellung zur Carbonylverbindung oxidiert werden, daß also α,β -ungesättigte Aldehyde bzw. Ketone entstehen und, daß diese Reaktion über π -Allylkomplexe verläuft, z. B.

¹⁾ XI. Mitteil.: R. Hüttel und P. Kochs, Chem. Ber. **101**, 1043 (1968).

²⁾ Dissertation, Univ. München 1972.

³⁾ R. Hüttel und H. Christ, Chem. Ber. **97**, 1439 (1964).

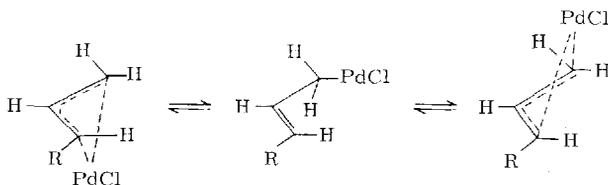
4) **1** und **2** können — was früher entgangen sein müßte — mit Palladium(II) noch weitere π -Allylkomplexe isomerer Struktur bilden — vielleicht bevorzugt bei pH 3 oder in Gegenwart von Natriumacetat —, zu denen z. B. auch der Komplex **B** gehören könnte.

Die Möglichkeiten 1–3 können aus folgenden Gründen ausgeschlossen werden.

Zu 1) Wir haben eine Vielzahl von π -Allylpalladiumchlorid-Komplexen umgesetzt, aber nie eine Oxidation in α -Stellung zum Allylsystem beobachtet. Auch die Literatur liefert keine Beispiele für einen nucleophilen Angriff an dieser Stelle; dagegen sind die Enden des Allylsystems von Palladiumkomplexen solchen Reaktionen offenbar allgemein zugänglich^{5–7)}.

Zu 2) Nach der Methode von *Robinson* und *Shaw*⁸⁾ (modifiziert durch die Verwendung von Äthylacetat als Lösungsmittel) haben wir 7 verschiedene π -Allylpalladiumchlorid-Komplexe in die Acetat-Verbindungen umgewandelt und diese mit Pd^{II} oxidiert, haben aber in keinem Fall eine ungesättigte Carbonylverbindung erhalten können; daraus ist zu schließen, daß solche Acetat-Komplexe nicht Zwischenprodukte der Allyloxidation sein können.

Zu 3) In einigen Fällen, z. B. bei hochsubstituierten π -Allylpalladium-Komplexen, wurden beim Erwärmen in Lösung Veränderungen des NMR-Spektrums beobachtet, die im Sinne einer reversiblen $\pi\sigma$ -Umlagerung gedeutet werden können⁹⁾:



Es ist nun denkbar, daß — bei geeigneter Substitution — die Rückumwandlung der σ -Verbindung in einen π -Allylkomplex nach einem anderen Bindungsort des Liganden erfolgt als im Ausgangskomplex, was mit einer Isomerisierung des Liganden gleichbedeutend wäre. Wir haben deshalb mehrere unserer Allylkomplexe in *o*-Dichlorbenzol (auch unter Zugabe katalytischer Mengen von Pd oder PdCl₂) bis auf 120°C erhitzt, aber in keinem Fall eine Veränderung des NMR-Spektrums beobachtet. Der wiedergewonnene Komplex war in allen Fällen mit dem Ausgangsmaterial identisch.

Zugleich mit diesen zu 1–3) erwähnten Versuchen haben wir die Bildung der π -Allylkomplexe aus gaschromatographisch reinen Olefinen noch einmal genau untersucht, wobei wir zum erstenmal nicht nur die durch Umkristallisieren gereinigten

⁵⁾ J. Tsuji, J. Kishiji und M. Morikawa, *Tetrahedron Lett.* **1963**, 1811.

⁶⁾ J. Tsuji, H. Takahashi und M. Morikawa, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 4387.

⁷⁾ A. N. Nesmeyanov, A. Z. Rubezhov, L. A. Leites und S. P. Gubin, *J. Organomet. Chem.* **12**, 187 (1968).

⁸⁾ S. D. Robinson und B. L. Shaw, *J. Organomet. Chem.* **3**, 367 (1965).

⁹⁾ J. W. Faller und M. E. Thomsen, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 6871 (1969); P. W. N. M. van Leeuwen und A. P. Praat, *Chem. Commun.* **1970**, 365; C. W. Alexander, W. R. Jackson und R. Spratt, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 4990 (1970).

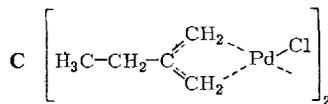
Komplexe, sondern vor allem die (durch eine grobe Vorreinigung von anderen Substanztypen befreiten) möglichst quantitativ gewonnenen rohen Komplexgemische NMR-spektrographisch untersucht haben. Dabei stellte sich nun heraus, daß die Bildung der Allylkomplexe in struktureller Hinsicht keineswegs so eindeutig verläuft, wie wir das früher¹⁰⁾ geschlossen hatten.

Bei der Umsetzung von PdCl₂ mit **1** bildet sich neben dem Komplex A stets auch ein weiteres Produkt C [Bis(2-äthyl-π-allylpalladiumchlorid)]. Wie Tab. 1 zeigt, schwanken je nach Reaktionsbedingungen die Gesamtausbeuten an Komplexgemisch und dessen Zusammensetzung sehr stark, allerdings ohne daß sich die Gründe für die schwankende Zusammensetzung erkennen ließen.

Tab. 1. π-Allylkomplexe aus 2-Methyl-1-buten (**1**) und PdCl₂ bzw. Pd(OAc)₂ + NaCl

Vers. Nr.	Lösungsmittel und Zusätze	Temp. (°C)	Zeit (h)	Pd (%)	Komplexgemisch Ausb. Zusammensetzung (%)		
					A (%)	C (%)	
Mit PdCl ₂							
1	50proz. HOAc	85	5	55	40	90	10
2	50proz. HOAc + NaOH (pH 3)	85	5	27	69	88	12
3	HOAc + NaOAc, NaCl ¹¹⁾	20	98	22	49	71	29
4	HOAc + NaOAc, CuCl ₂ ¹²⁾	95	2	9	89	26	74
5	CHCl ₃ + Na ₂ CO ₃ ¹³⁾	20	5	33	36	70	30
Mit Pd(OAc) ₂ + NaCl							
6	50proz. HOAc + NaOH (pH 3)	20	98	10	88	55	45
7	50proz. HOAc + NaOH (pH 3)	85	5	9	89	42	58
8	HOAc + NaOAc ¹¹⁾	20	98	6	11	65	35
9	HOAc + NaOAc ¹¹⁾	85	5	13	77	52	48
10	HOAc + NaOAc, CuCl ₂ ¹²⁾	95	2	23	40	32	68

Es wurden verschiedene Methoden untersucht, die entstandenen Komplexgemische in ihre beiden Komponenten zu trennen. Bewährt hat sich dazu wie bisher nur die fraktionierte Kristallisation, und es macht keine besonderen Schwierigkeiten, die (schwerer lösliche) Substanz A in reiner Form zu gewinnen. Dagegen gelingt die (verlustreiche) Reindarstellung von C nur aus Gemischen, die von vorneherein mehr als 50% dieser Substanz enthalten (Versuche 4 und 10). In anderen Fällen sind wir trotz vieler Bemühungen über eine Anreicherung auf 50–60% C nicht hinausgekommen.



¹⁰⁾ R. Hüttel und H. Christ, Chem. Ber. **96**, 3101 (1963); R. Hüttel, H. Christ und K. Herzog, ebenda **97**, 2710 (1964).

¹¹⁾ H. C. Volger, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **88**, 225 (1969).

¹²⁾ R. G. Schultz, US-Pat. 3446825 (1966) [C. A. Z₁, 61553 v (1969)].

¹³⁾ A. D. Ketley und J. Braatz, Chem. Commun. **1968**, 169.

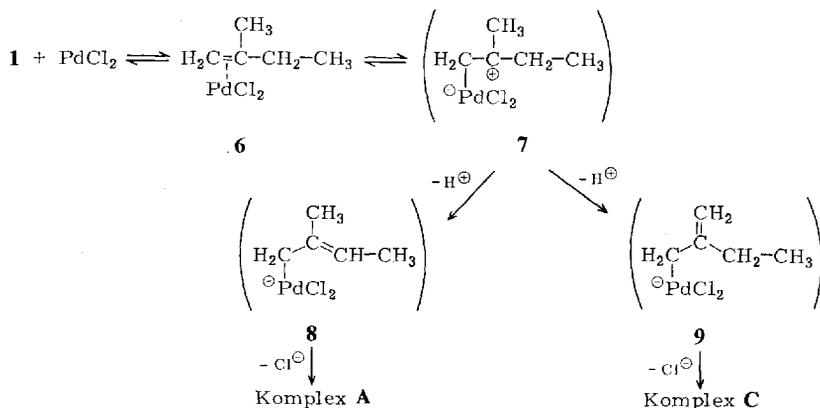
Auch bei der Umsetzung von **2** mit PdCl₂ entsteht, wie wir jetzt festgestellt haben, immer ein Gemisch von zwei Komplexen, nämlich **A** und **B**, wie Tab. 2 zeigt.

Tab. 2. π -Allylkomplexe aus 2-Methyl-2-buten (**2**) und PdCl₂ bzw. Pd(OAc)₂ + NaCl

Vers. Nr.	Lösungsmittel und Zusätze	Temp. (°C)	Zeit (h)	Pd (%)	Komplexbgemisch		
					Ausb. (%)	Zusammensetzung A (%)	B (%)
Mit PdCl ₂							
11	50proz. HOAc + NaOH (pH 3)	85	5	28	69	95	5
Mit Pd(OAc) ₂ + NaCl							
12	50proz. HOAc + NaOH (pH 3)	20	98	11	68	92	8
13	50proz. HOAc + NaOH (pH 3)	85	5	10	88	91	9
14	HOAc + NaOAc, NaCl ⁽¹⁾	85	21	15	80	95	5
15	HOAc + NaOAc, NaCl ⁽¹⁾	20	98	22	53	93	7

Entsprechend dem geringen Anteil der Komponente **B** im Komplexbgemisch war es nicht möglich, diese Substanz rein zu gewinnen. Es gelang jedoch die Anreicherung bis zu einem Gehalt von 30–35%, so daß die NMR-Signale auch dieser Komplexverbindung mit Sicherheit festgestellt werden konnten.

Die Ergebnisse lassen sich interpretieren, wenn man — wie wir schon früher bemerkt haben^{3,14)} — davon ausgeht, daß das Olefin zunächst einen π -Olefin-Pd^{II}-Komplex bildet, der dann in eine σ -Palladiumverbindung übergeht, in welcher der Ligand mehr oder weniger stark positiviert ist. Das (als Grenzformel aufzufassende) Carbonium-Ion stabilisiert sich durch Abgabe eines benachbarten Protons, und die so entstehende Doppelbindung kann unter Valenzausgleich eine π -Bindung zum in Allylstellung bereitstehenden Palladium ausbilden. Am Beispiel des 2-Methyl-1-butens (**1**) ist der Reaktionsablauf (unter Verzicht auf die zweikernige Schreibweise der Komplexe) wie folgt zu formulieren:



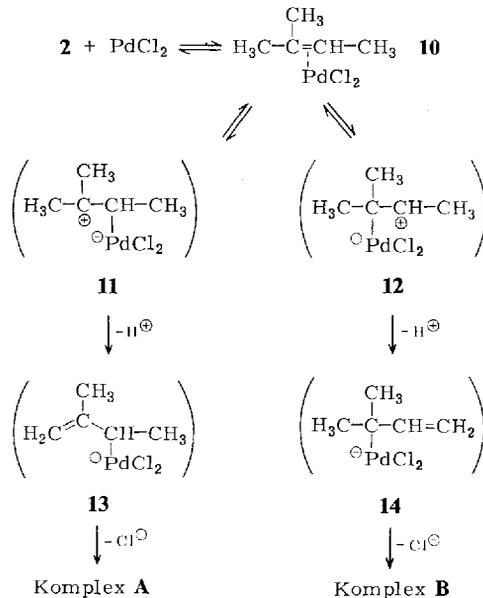
¹⁴⁾ R. Hüttel, J. Kratzer und M. Bechter, Chem. Ber. **94**, 766 (1961).

Da in **7** die Deprotonierung der Methylengruppe im Normalfall leichter erfolgt als die der Methylgruppe, ist die in der Mehrzahl der Versuche beobachtete bevorzugte Bildung von **A** verständlich. Warum allerdings in einigen Fällen das Gegenteil eintritt, ist schwer zu erklären, spricht aber nach unserer Meinung nicht gegen die grundsätzliche Richtigkeit des vorgeschlagenen Mechanismus, der noch durch die beiden folgenden Argumente gestützt werden kann:

1) In absolutem Dioxan bleibt der Übergang vom π -Olefin-Komplex in den π -Allyl-Komplex (z. B. beim α -Methylstyrol) auch in Gegenwart von Natriumcarbonat aus, tritt aber sofort ein, sobald man einige Tropfen Wasser zusetzt¹⁵⁾. Das spricht für den ionischen Charakter dieses Reaktionsschritts.

2) Die Bildung von Allylkomplexen geht bei an der Doppelbindung verzweigten Olefinen besonders rasch und mit guten Ausbeuten vor sich³⁾. Dies wird durch die Stabilisierung des tertiären Carbonium-Ions **7** gut verständlich.

Auch auf **2** angewendet, führt der vorgeschlagene Mechanismus zum beobachteten Ergebnis. Hierbei wird allerdings vorausgesetzt, daß die $\pi\sigma$ -Isomerisierung des Olefin-Komplexes **10** in beiden Richtungen erfolgen kann, wobei die eine — zu **12** führende — aus sterischen wie energetischen Gründen stark benachteiligt sein muß. Es entstehen nur geringe Mengen des sich von **12** ableitenden Allyl-Komplexes **B**:

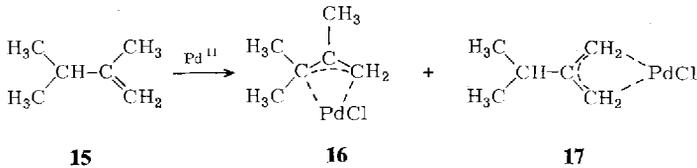


Eine große Zahl von Olefinen, die wir untersucht haben, liefern alle Reaktionsprodukte, die nach dem vorstehenden Schema zu erwarten sind.

Aus Tetramethyläthylen kann wegen seiner Symmetrie natürlich nur ein Allyl-Komplex entstehen, das Bis(1,1,2-trimethyl- π -allylpalladiumchlorid) (**16**). Dagegen

¹⁵⁾ Unveröffentlichte Versuche von *Ch. König*, Univ. München 1969.

führt die Umsetzung von 2,3-Dimethyl-1-buten (**15**) in 50proz. Essigsäure mit $\text{Pd}(\text{OAc})_2 + \text{NaCl}$ bei pH 3 in fast quantitativer Ausbeute zu einem Gemisch, das aus 31% **16** und 69% Bis(2-isopropyl- π -allylpalladiumchlorid) (**17**) besteht (Versuch Nr. 16):

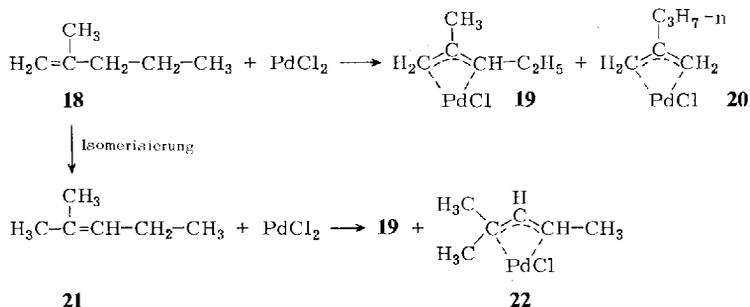


Interessant ist das Verhalten von 2-Methyl-1-penten (**18**). Tab. 3 läßt erkennen, daß hier in ungepufferter Lösung (Eisessig) drei Komplexe entstehen, in gepufferter dagegen nur die erwarteten zwei (**19** und **20**).

Tab. 3. π -Allylkomplexe aus 2-Methyl-1-penten (**18**) und PdCl_2 bzw. $\text{Pd}(\text{OAc})_2 + \text{NaCl}$

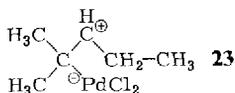
Vers. Nr.	Lösungsmittel und Zusätze	Temp. (°C)	Zeit (h)	Pd (%)	Ausb. (%)	Komplexgemisch Zusammensetzung		
						19 (%)	20 (%)	22 (%)
Mit PdCl_2								
17	HOAc + NaOAc, $\text{CuCl}_2^{12)}$	95	3	11	77	15	85	0
Mit $\text{Pd}(\text{OAc})_2 + \text{NaCl}$								
18	HOAc	20	72	7	57	77	14	9
19	HOAc	70	0.5	4	55	67	30	3
20	50proz. HOAc + NaOH (pH 3)	20	144	4	88	68	32	0

Die Ursache für diesen unterschiedlichen Reaktionsverlauf sehen wir in der in der ungepufferten Lösung teilweise eintretenden Isomerisierung zu 2-Methyl-2-penten (**21**). Die entsprechende Verschiebung der Doppelbindung tritt bei **1** nicht ein, was mit der Angabe von *Davies*¹⁶⁾ übereinstimmt, daß die Geschwindigkeit der Doppelbindungs-isomerisierung mit wachsender Kettenlänge des Olefins zunimmt. In verstärktem Maße erkennen wir das beim 2-Methyl-1-hexen in Tab. 5.



¹⁶⁾ N. R. Davies, Nature (London) **201**, 490 (1964).

Bei den Umsetzungen von **21** entstehen wie erwartet nur zwei Komplexe, weil die Doppelbindungsisomerisierung zum 1-Olefin kinetisch nicht zum Zuge kommt. Auffallend ist allerdings (Tab. 4), daß die der Substanz **B** entsprechende Verbindung **22** in etwa dreimal höherer Ausbeute entsteht als **B** aus **2**. Wir sehen den Grund hierfür in der Tatsache, daß aus der hypothetischen Zwischenstufe **23** die Deprotonierung an einer Methylengruppe, bei der entsprechenden Stufe **12** aus **2** aber an einer Methylgruppe erfolgt.



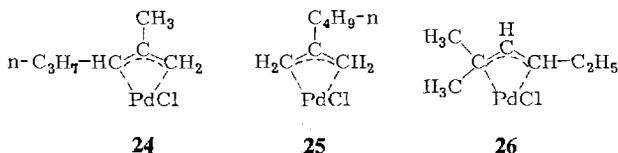
Tab. 4. π -Allylkomplexe aus 2-Methyl-2-penten (**21**) und PdCl_2 bzw. $\text{Pd}(\text{OAc})_2 + \text{NaCl}$

Vers. Nr.	Lösungsmittel und Zusätze	Temp. (°C)	Zeit (h)	Pd (%)	Ausb. (%)	Komplexgemisch	
						Zusammensetzung 19 (%)	Zusammensetzung 22 (%)
Mit PdCl_2							
21	50proz. HOAc	85	3	27	66	78	22
22	HOAc + NaOAc + NaCl ¹¹⁾	90	2	27	67	72	28
Mit $\text{Pd}(\text{OAc})_2 + \text{NaCl}$							
23	50proz. HOAc	20	48	15	83	73	27
24	50proz. HOAc + NaOH (pH 3)	20	48	10	85	73	27
25	50proz. HOAc + NaOH (pH 3)	80	3	8	86	82	18

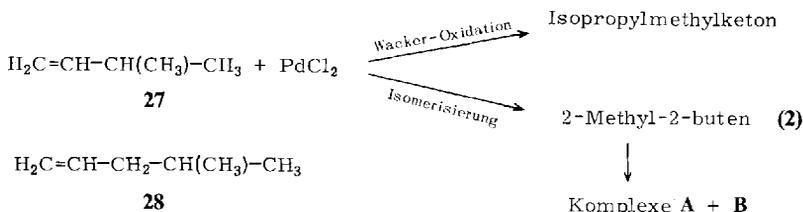
2-Methyl-1- und -2-hexen zeigen die schon besprochenen Unterschiede im Reaktionsverhalten der 2-Methylbutene und 2-Methylpentene in noch größerem Ausmaß (Tab. 5).

Tab. 5. π -Allylkomplexe aus 2-Methyl-1- und -2-hexen und $\text{Pd}(\text{OAc})_2 + \text{NaCl}$

Vers. Nr.	Lösungsmittel und Zusätze	Temp. (°C)	Zeit (h)	Pd (%)	Ausb. (%)	Komplexgemisch		
						Zusammensetzung 24 (%)	Zusammensetzung 25 (%)	Zusammensetzung 26 (%)
2-Methyl-1-hexen								
26	50proz. HOAc + NaOH (pH 3)	20	98	6	89	48	39	13
27	50proz. HOAc + NaOH (pH 3)	85	5	8	92	52	43	5
2-Methyl-2-hexen								
28	50proz. HOAc + NaOH (pH 3)	20	98	13	87	61	0	39
29	50proz. HOAc + NaOH (pH 3)	85	5	15	84	66	0	34



Setzt man Olefine, deren Verzweigung nicht an der Doppelbindung, sondern entfernt davon sich befindet, mit Pd^{II} um, so erhält man in wasserhaltigen Lösungsmitteln natürlich überwiegend die Produkte der Wacker-Oxidation; diese Fälle sind in den folgenden Tabellen an der großen Menge ausgeschiedenen Palladiums kenntlich. Aber selbst unter diesen Bedingungen erhält man kleine Mengen von Allylkomplexen, die zum Hauptprodukt werden, wenn man in wasserfreiem Medium, z. B. in Eisessig, arbeitet. Tab. 6 gibt einige Ergebnisse mit 3-Methyl-1-buten (**27**) wieder. Die Zusammensetzung des entstehenden Komplexgemisches entspricht in allen Fällen dem, das man aus 2-Methyl-2-buten erhält, so daß man auf eine vorgeschaltete, zu diesem Olefin führende Doppelbindungsisomerisierung schließen muß.

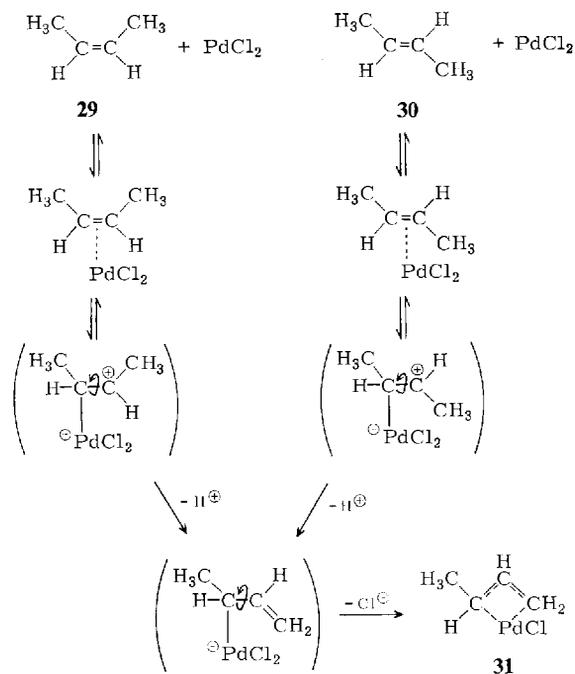


Tab. 6. π -Allylkomplexe aus 3-Methyl-1-buten (**27**) und PdCl₂ bzw. Pd(OAc)₂ + NaCl

Vers. Nr.	Lösungsmittel und Zusätze	Temp. (°C)	Zeit (h)	Pd (%)	Komplexgemisch Ausb. (%)	Zusammensetzung A (%)	B (%)
30	Mit PdCl ₂ 50proz. HOAc	85	5	72	18	89	11
31	Mit Pd(OAc) ₂ + NaCl HOAc + NaOAc, NaCl ⁽¹⁾	85	7	16	74	94	6
32	50proz. HOAc + NaOH (pH 3)	85	5	71	14	95	5

Das gleiche gilt auch für die Umsetzung von 4-Methyl-1-penten (**28**) mit Pd(OAc)₂ + NaCl in natriumacetathaltigem Eisessig entsprechend der Vorschrift von Volger⁽¹⁾. Nach 3 h bei 95°C erhält man neben 58% Pd 37% eines Allylkomplex-Gemisches, das sich aus 79% **19** und 21% **22** zusammensetzt, also aus 2-Methyl-2-penten (**21**) entstanden sein dürfte (Vers. Nr. 33).

Um auch ein Beispiel für ein unverzweigtes Olefin zu untersuchen, haben wir jeweils reines *cis*-2-Buten (**29**) und *trans*-2-Buten (**30**) mit Pd(OAc)₂ + NaCl in natriumacetathaltigem Eisessig bei 85°C 2 h umgesetzt. Trotz des im Ansatz fehlenden Wassers scheidet sich eine erhebliche Menge Palladium aus (58 bzw. 61%), und infolgedessen wurde nur eine geringe Ausbeute an Rohkomplex erhalten (37 bzw. 31%) (Vers. Nr. 34 und 35). Das entscheidende an diesem Versuch aber ist, daß die beiden stereoisomeren Olefine nur einen – und zwar den gleichen – Komplex ergeben, nämlich *syn*-Bis(1-methyl- π -allylpalladiumchlorid) (**31**). Auch dieser Befund ist mit dem vorgeschlagenen Bildungsmechanismus im Einklang, da bei ihm die ursprüngliche Doppelbindung vorübergehend zur Einfachbindung wird, sich also durch Drehung die für die Bildung des Allylkomplexes günstige Konfiguration einstellen kann.



Um nun auf den Ausgangspunkt unserer Untersuchung — die auffällige Bildung von 3-Methylcrotonaldehyd (**5**) bei der Allyloxydation der Methylbutene — zurückzukommen: Wir haben eine Anzahl spektroskopisch reiner π -Allylkomplexe (da ein für das Problem wichtiger Komplex nicht rein dargestellt werden konnte, wurde in diesem Fall ein genau definiertes Gemisch eingesetzt) nach dem Vorbild von *Christ*³⁾ mit Palladiumacetat in 50proz. Essigsäure oxidiert, die Carbonylverbindungen als 2,4-Dinitrophenylhydrazone gefällt und mit Hilfe ihrer NMR-Spektren identifiziert. Es stellte sich heraus, daß die π -Allylkomplexe nur an den beiden Enden des Allylsystems oxidativ angegriffen werden, gleichgültig ob in ungepufferter oder gepufferter Lösung. Aus dem großen experimentellen Material seien in Tab. 7 nur die wichtigsten Beispiele herausgegriffen.

Das Endergebnis unserer Untersuchung ist zwar nicht ein strenger Beweis; es konnte jedoch wahrscheinlich gemacht werden, daß bei der von uns entdeckten Allyloxydation von Olefinen mittels Pd^{II} *alle* ungesättigten Carbonylverbindungen über π -Allylkomplexe entstehen, und zwar auch über solche Allylkomplexe, deren intermediäre Bildung bisher übersehen worden ist. Ungeklärt allerdings bleibt der Befund von *Christ*³⁾, daß im Falle der „gepufferten“ Allyloxydation von **2** ausschließlich 3-Methylcrotonaldehyd (**5**) beobachtet wurde, die Oxidationsprodukte, die von anderen, ebenfalls aus **2** entstehenden Allylkomplexen sich ableiten, aber fehlten. Eine Tatsache, die auch zur Deutung dieses Befundes beitragen könnte, scheint uns in Tab. 7 enthalten zu sein: Die gepufferte Oxidation der Komplexe A und C bzw. des Gemisches A + B führt stets zu geringeren Ausbeuten an Carbonylverbindungen als die

Tab. 7. Oxidationsprodukte von π -Allylkomplexen

Komplex Reakt.-Bedingungen	Gesamtausb. (%) DNP-Hydrason	Zusammensetzung des DNP-Hydrason-Gemisches
Komplex A ungepuffert	56	63% 2-Methylcrotonaldehyd (3) 37% Isopropenylmethylketon (4)
Komplex A gepuffert (pH 3)	44	67% 3 33% 4
Komplex A + Komplex B 65% 35% ungepuffert	71	40% 3 40% 3-Methylcrotonaldehyd (5) 20% 4
Komplex A + Komplex B 70% 30% gepuffert (pH 3)	52	38% 3 46% 5 16% 4
Komplex C ungepuffert	84	100% 2-Äthylacrolein
Komplex C gepuffert (pH 3)	68	100% 2-Äthylacrolein

ungepufferte Umsetzung. Im Falle des Gemisches **A + B** ist aber deutlich zu erkennen, daß die geringere Gesamtausbeute bei der gepufferten Reaktion zu Lasten von **3** und **4** geht, so daß **5** im Gemisch der Reaktionsprodukte anteilmäßig zugenommen hat. Offenbar sind **3** und **4** unter den eingehaltenen Bedingungen empfindlicher für Nebenreaktionen als **5**. Vielleicht haben bei *Christ* diese Nebenreaktionen bis zum vollständigen Verlust von **3** und **4** geführt, genau so, wie er ja auch das Oxidationsprodukt 2-Äthylacrolein nicht gefunden hat, wobei man bedenken möge, daß man damals auf die fraktionierte Kristallisation der 2,4-Dinitrophenylhydrazone angewiesen war, während uns jetzt die NMR-spektroskopische Analyse zur Verfügung stand.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* sei für finanzielle Unterstützung unserer Arbeit herzlich gedankt.

Experimenteller Teil

*Palladiumacetat*¹⁷⁾

Olefine: Die käuflichen Produkte wurden gaschromatographisch mit einem Perkin-Elmer F-20 Fraktometer auf Reinheit geprüft. Säule: 2 m Kieselgel/ β,β' -Dipropionitril-äther; Blocktemp. 80–130°C, Säulentemp. 40–70°C.

π -Allylkomplexe: Die Olefine wurden unter den im allgemeinen Teil aufgeführten, sehr verschiedenartigen Bedingungen umgesetzt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde vom ausgefallenen Metall abgesaugt, das Filtrat mit Wasser verdünnt und viermal mit Methylenchlorid (oder bis zum Ausbleiben der Gelbfärbung in der organischen Phase) ausgeschüttelt. Die vereinigten Extrakte wusch man mindestens viermal mit Wasser, trocknete sie dann mit

¹⁷⁾ F. A. Stephenson, J. Chem. Soc. 1965, 3636.

Tab. 8. Ansätze der im allgemeinen Teil erwähnten Versuche 1–35; verwendet wurden jeweils 250 ml Lösungsmittel

Vers. Nr.	Olefin mmol	NaOAc mmol	NaCl mmol	Pd ^{II} mmol	andere Zusätze mmol	NaOH mmol
1	49.9	—	—	25.0	—	—
2	49.9	—	—	25.0	—	87.5
3	10.0	11.3	11.3	5.7	—	—
4	205	220	—	17.0	102 CuCl ₂	—
5	66.3	—	—	11.3	94.3 Na ₂ CO ₃	—
6	49.9	—	56.6	28.5	—	87.5
7	49.9	—	56.6	28.5	—	87.5
8	90.8	113.0	113.0	44.6	—	—
9	90.8	113.0	113.0	44.6	—	—
10	56.5	36.5	—	5.7	44.9 CuCl ₂	—
11	49.9	—	—	25.0	—	87.5
12	49.9	—	56.6	28.5	—	87.5
13	49.9	—	56.6	28.5	—	87.5
14	15.7	17.0	17.0	6.7	—	—
15	15.7	17.0	17.0	6.7	—	—
16	22.3	—	44.6	22.3	—	87.5
17	67.7	219.6	—	16.9	101.7 CuCl ₂	—
18	78.6	—	89.0	44.5	—	—
19	78.6	—	89.0	44.5	—	—
20	78.6	—	89.0	44.5	—	87.5
21	14.2	—	—	14.2	—	—
22	14.2	28.3	28.3	14.2	—	—
23	44.6	—	89.0	44.6	—	—
24	78.6	—	89.0	44.6	—	87.5
25	22.3	—	44.6	22.3	—	87.5
26	22.3	—	44.6	22.3	—	87.5
27	22.3	—	44.6	22.3	—	87.5
28	22.3	—	44.6	22.3	—	87.5
29	22.3	—	44.6	22.3	—	87.5
30	49.9	—	—	25.0	—	—
31	100.0	113.0	113.0	57.0	—	—
32	49.9	—	56.6	28.5	—	87.5
33	100.0	102.0	102.0	56.2	—	—
34	44.6	—	89.0	44.6	—	—
35	44.6	—	89.0	44.6	—	—

Calciumchlorid und verdampfte das Lösungsmittel. Das verbleibende Gemisch der Allylkomplexe wurde NMR-spektrographisch analysiert und dann durch Umkristallisieren (meistens aus Äthanol oder Heptan) getrennt bzw. angereichert.

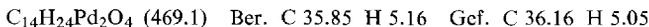
Für präparative Zwecke scheint eine Reaktionstemperatur von 85°C fast immer die günstigsten Ergebnisse zu liefern.

Die Identifizierung der Komplexe bzw. die Analyse ihrer Gemische geschah ausschließlich mit Hilfe der NMR-Spektroskopie. Dazu wurden Lösungen in Deuteriochloroform hergestellt und in einem Varian A 60 bei etwa 40°C mit TMS als innerem Standard vermessen. Die

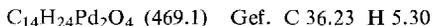
quantitative Zusammensetzung von Gemischen wurde durch Integration entsprechender Signale bestimmt. Umgekehrt konnte aus der relativ zuverlässigen Konstanz der NMR-Signale von Substituenten in bestimmten Stellungen die Konstitution neuer, bisher unbekannter Komplexe gesichert werden (Tab. 9).

π -Allyl-palladiumacetat-Komplexe: Die Arbeitsweise von *Robinson* und *Shaw*⁸⁾ lieferte bessere Ergebnisse, wenn die Umsetzung der PdCl-Komplexe mit Silberacetat in Essigester bei Raumtemp. vorgenommen wurde. Äquivalente Mengen der Reaktionspartner ließ man in diesem Lösungsmittel 8–15 Tage stehen. Dann wurde vom AgCl abgesaugt und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingedampft. Nur wenn die Umsetzung vollständig war, erhielt man einen kristallinen Rückstand. Falls noch Chlorid-Komplex vorhanden war, konnte die ölige Substanz nicht zur Kristallisation gebracht werden.

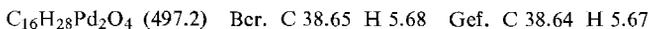
Bis(1,2-dimethyl- π -allylpalladiumacetat): Schmp. 115–117°C.



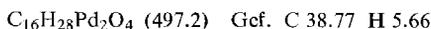
Bis(2-äthyl- π -allylpalladiumacetat): Beim Erwärmen langsame Zersetzung.



Bis(2-propyl- π -allylpalladiumacetat): Zers.-P. 85°C.



Bis(2-isopropyl- π -allylpalladiumacetat): Zers.-P. 110°C.



Die NMR-Signale der Acetatkomplexe zeigen nur geringe Unterschiede gegenüber denen der Chloridkomplexe (Tab. 10).

Oxidation der π -Allylpalladiumchlorid-Komplexe mit Palladiumacetat: Sämtliche Versuche wurden in einem 500-ml-Dreihalskolben mit Kontaktthermometer, Tropftrichter und einem kurzen absteigenden Kühler ausgeführt. Als Vorlage diente ein 300-ml-Rundkolben, der mit 100 ml einer Lösung von 1 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 30proz. Schwefelsäure beschickt war. Zur Sicherheit war eine Falle mit 50 ml der gleichen Lösung nachgeschaltet.

Die Allylkomplexe wurden mit Pd(OAc)₂ in 300 ml 50proz. Essigsäure unter heftigem Rühren auf 100°C erhitzt, wobei das überdestillierende Wasser durch gleichmäßiges Zutropfen aus dem Tropftrichter ergänzt wurde. Man destillierte solange, bis in der Vorlage kein DNP-Hydrazon mehr ausfiel. Das ausgefallene Palladium wurde dann abfiltriert, um die Vollständigkeit der Umsetzung zu kontrollieren. Das DNP-Hydrazon wurde nach 1 h abfiltriert, mit mindestens 1 Liter Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Dieses Rohprodukt wurde NMR-spektrographisch untersucht, zur Sicherung des Ergebnisses anschließend fraktioniert umkristallisiert und die Einzelfractionen nochmals mittels NMR geprüft.

Da das 2-Methylcrotonaldehyd-(2,4-dinitrophenylhydrazon) schwerer löslich ist als die anderen Komponenten, bereitete seine Abtrennung und Identifizierung keine Schwierigkeit. Die anderen Komponenten wurden durch weiteres Umkristallisieren angereichert und durch kombinierende Auswertung ihrer NMR-Signale bestimmt.

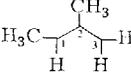
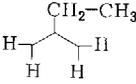
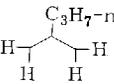
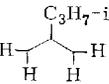
Die in Tab. 7 aufgeführten Ergebnisse wurden mit den folgenden Versuchsansätzen gewonnen:

- 1) 4.3 mmol Komplex A + 8.6 mmol Pd(OAc)₂
- 2) 7.0 mmol Komplex A + 14.0 mmol Pd(OAc)₂ + 87.5 mmol NaOH
- 3) 0.45 mmol Komplex A + B (65 : 35) + 0.90 mmol Pd(OAc)₂
- 4) 4.27 mmol Komplex A + B (70 : 30) + 8.54 mmol Pd(OAc)₂ + 87.5 mmol NaOH
- 5) 4.27 mmol Komplex C + 8.54 mmol Pd(OAc)₂
- 6) 4.27 mmol Komplex C + 8.54 mmol Pd(OAc)₂ + 87.5 mmol NaOH

Tab. 9. NMR-Signale (τ -Werte) von für diese Arbeit wichtigen π -Allyl-PdCl-Komplexen

Ligand	Formel Nr.	Substituent an				
		C-1		C-2	C-3	
		<i>syn</i>	<i>anti</i>		<i>syn</i>	<i>anti</i>
	A	CH ₃ 8.76 (d)	H 6.26 (q)	CH ₃ 7.92 (s)	H 7.31 (s)	H 6.26 (s)
	B	CH ₃ 8.75 (s)	CH ₃ 8.56 (s)	H 4.90 (m)	H 6.91 (d)	H 6.17 (d)
	C	H 7.13 (s)	H 6.12 (s)	CH ₂ 7.64 (q)	H 7.13 (s)	H 6.12 (s)
	16	CH ₃ 8.75 (s)	CH ₃ 8.62 (s)	CH ₃ 7.92 (s)	H 6.82 (s)	H 6.26 (s)
	17	H 7.19 (s)	H 6.14 (s)	CH 7.57 (m)	H 7.19 (s)	H 6.14 (s)
	19	CH ₂ 8.36 (q)	H 6.39 (t)	CH ₃ 7.92 (s)	H 7.30 (s)	H 6.26 (s)
	20	H 7.13 (s)	H 6.16 (s)	CH ₂ 7.68 (t)	H 7.13 (s)	H 6.16 (s)
	22	CH ₃ 8.78 (s)	CH ₃ 8.60 (s)	H 4.98 (d)	CH ₃ 8.86 (d)	H 5.98 (m)
	24	CH ₂ 7.68 (t)	H 6.36 (t)	CH ₃ 7.92 (s)	H 7.29 (s)	H 6.27 (s)
	25	H 7.13 (s)	H 6.17 (s)	CH ₂ 7.71 (t)	H 7.13 (s)	H 6.17 (s)
	26	CH ₃ 8.77 (s)	CH ₃ 8.57 (s)	H 4.98 (d)	CH ₂ 8.2-8.5 (m)	H 6.02 (m)
	31	CH ₃ 8.64 (d)	H 6.07 (m)	H 4.66 (m)	H 7.17 (d)	H 6.17 (d)

Tab. 10. NMR-Spektren der vorstehenden Acetatkomplexe (in CDCl_3 , i -TMS, τ -Werte); das Signal der Acetatgruppe liegt konstant bei τ 8.00

Ligand	C-1		Substituent an C-2		C-3	
	<i>syn</i>	<i>anti</i>	<i>syn</i>	<i>anti</i>	<i>syn</i>	<i>anti</i>
	CH ₃ 8.87 (d)	H 6.45 (q)	CH ₃ 7.83 (s)	H 7.49 (s)	H 6.37 (s)	
	H 7.29 (s)	H 6.27 (s)	CH ₂ 7.61 (q)	H 7.29 (s)	H 6.27 (s)	
	H 7.31 (s)	H 6.32 (s)	CH ₂ 7.57 (t)	H 7.31 (s)	H 6.32 (s)	
	H 7.40 (s)	H 6.27 (s)	CH 7.35 (m)	H 7.40 (s)	H 6.27 (s)	

NMR-Spektren (τ -Werte) der 2,4-Dinitrophenylhydrazone (gesättigte Lösung in Pyridin-D₅ bei 100°C):

2-Methylcrotonaldehyd (3): Schmp. 220–221°C (Lit.¹⁸): 222°C). — τ 2.08 (s, CH=N), 4.05 (m, 3-H), 8.05 (s, 2-CH₃), 8.24 (d, H₃C).

3-Methylcrotonaldehyd (5): Schmp. 174–176°C (Lit.¹⁹): 179°C). — τ 1.68 (d, CH=N), 3.83 (d, C=CH), 8.20 [s, (CH₃)₂C].

Isopropenylmethylketon (4): Schmp. 182–184°C (Lit.²⁰): 184–186°C). — τ 4.47 (s) und 4.61 (s, H₂C=), 7.95 (s, CH₃).

2-Äthylacrolein: Schmp. 164–165°C (Lit.²¹): 166.5–167°C). — τ 2.01 (s, CH=N), 4.50 (s) und 4.60 (s, H₂C=), 7.53 (q, CH₂), 8.85 (t, CH₃).

18) M. J. Doeuve, Bull. Soc. Chim. France (5) **1**, 198 (1934).

19) E. A. Braude und E. R. H. Jones, J. Chem. Soc. **1945**, 498.

20) E. M. McMahon, J. N. Roper jr., W. P. Utermohlen jr., R. H. Hasek, R. C. Harris und J. H. Brant, J. Am. Chem. Soc. **70**, 2971 (1948).

21) C. S. Marvel, R. L. Myers und J. H. Saunders, J. Am. Chem. Soc. **70**, 1694 (1948).