

## NOTIZ ZUR MASSENSPEKTROMETRIE VON $\pi$ -ALLYL-PALLADIUMCHLORID-KOMPLEXEN

RUDOLF HUTTEL \* und BERNHARD RAU \*

*Institut für Organische Chemie der Universität München, Karlstr. 23, D 8000 München 2  
 (B R D)*

(Eingegangen den 29. April 1977)

### Summary

Mass spectroscopy is not suitable to prove the exchange of allyl groups in mixtures of bis- $\pi$ -allyl-palladium complexes, because such an exchange may even occur during the mass spectroscopic investigation itself

### Zusammenfassung

Massenspektrographie ist nicht geeignet den Austausch von Allylgruppen in Gemischen von Bis- $\pi$ -allyl-palladium-Komplexen nachzuweisen, weil ein solcher Austausch auch während der massenspektroskopischen Analyse selbst eintreten kann.

---

Das temperaturabhängige Gleichgewicht 1 zwischen einkernigen  $\pi$ -Allylbasen-palladiumchlorid-Komplexen und dem zweikernigen Bis- $\pi$ -allyl-palladiumchlorid ist ein Anreiz, die Existenzfähigkeit und Eigenschaften "gemischter" Bis-allyl-palladiumchlorid-Komplexe mit 2 verschiedenen Allylgruppen zu untersuchen. Vereinigt man nämlich die tiefgekuhlten Lösungen je eines einkernigen Basenkomplexes mit den Allylgruppen A bzw. B, so ist es, bei nicht zu grossen Unterschieden von A und B, durchaus wahrscheinlich, dass beim Erwärmen auf Grund des Gleichgewichts 2 etwa die Hälfte des gebildeten Gemisches von Bis-allyl-Komplexen 2 verschiedene Allylgruppen enthält. Das Problem ist auch von praktischer Bedeutung, wenn nämlich ein Olefin bei der Umsetzung mit  $\text{PdCl}_2$ , je nach der Beteiligung verschiedener Reaktionswege am



suchen. Vereinigt man nämlich die tiefgekuhlten Lösungen je eines einkernigen Basenkomplexes mit den Allylgruppen A bzw. B, so ist es, bei nicht zu grossen Unterschieden von A und B, durchaus wahrscheinlich, dass beim Erwärmen auf Grund des Gleichgewichts 2 etwa die Hälfte des gebildeten Ge-



mische von Bis-allyl-Komplexen 2 verschiedene Allylgruppen enthält. Das Problem ist auch von praktischer Bedeutung, wenn nämlich ein Olefin bei der Umsetzung mit  $\text{PdCl}_2$ , je nach der Beteiligung verschiedener Reaktionswege am

---

\* Teil der Dissertation von B. Rau [1]

Gesamtgeschehen, die Möglichkeit zur Ausbildung unterschiedlich substituierter Allylgruppen besitzt [2].

NMR-spektroskopisch ist die Verteilung der verschiedenen Allylgruppen auf die einzelnen Komplexspezies nicht zu unterscheiden. Eine Trennung der verschiedenen Substanzen mit den klassischen Methoden der Kristallisation, der Adsorption oder dergleichen gelingt nur teilweise [2]. Wir hofften daher mit einer massenspektrometrischen Untersuchung die Entscheidung über die Bildung des Mischkomplexes  $AB(PdCl)_2$  herbeiführen zu können, indem einkernige Komplexe mit unterschiedlichen Molmassen der Allylgruppen A und B zur Reaktion 2 eingesetzt werden.

Die Massenspektrometrie von  $\pi$ -Allyl-palladiumchlorid-Komplexen haben Lupin und Cais [3] untersucht und dabei festgestellt, dass in einigen Fällen klare Aussagen über die Fragmentierungsvorgänge gelingen. Auch in unserem

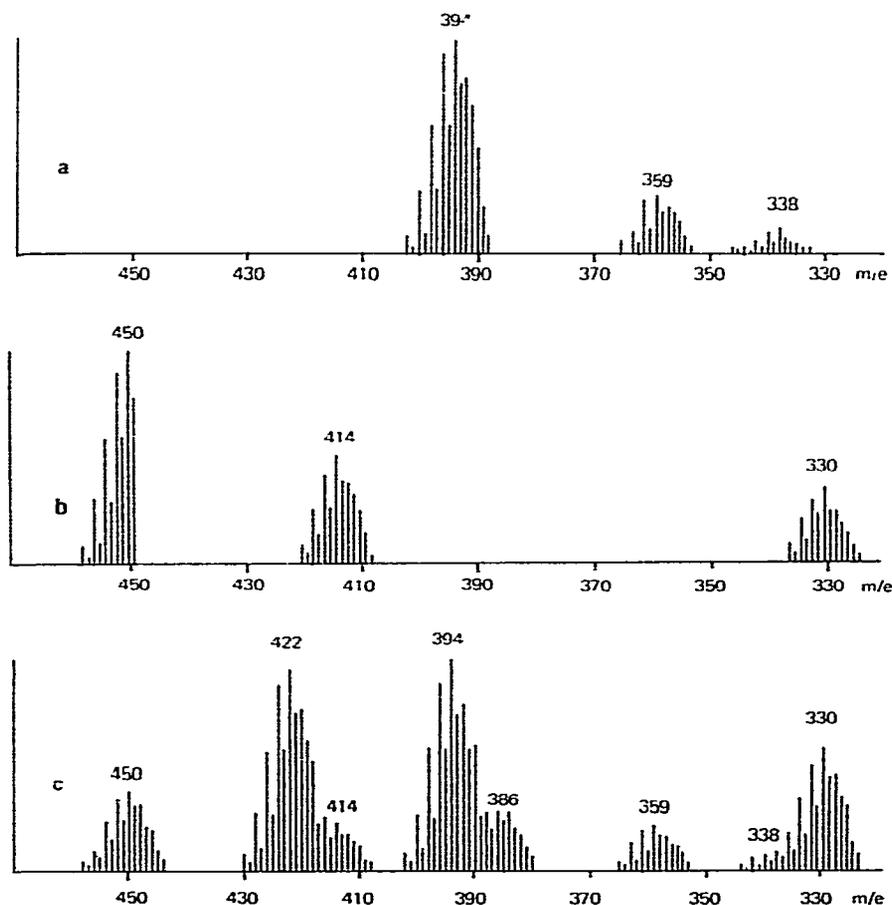


Fig. 1. Ausschnitt aus den Massenspektren von (a) Bis-2-methylallyl-palladiumchlorid, (b) Bis-1,2,3-trimethylallyl-palladiumchlorid, und (c) einer Mischung von a und b. Substanztemperatur  $100^{\circ}C$ , Ionisierungsenergie  $70\text{ eV}$ ,  $10^{-7}$  Torr.

Arbeitskreis [4] wurde diese Methode auf den Komplex aus 1-Methylcyclohepten und  $\text{PdCl}_2$  erfolgreich angewandt.

Für die Durchführung der Reaktion 2 wurden Pyridin als Base und die Verbindungen mit  $A = 2\text{-Methylallyl}$  und  $B = 1,2,3\text{-Trimethylallyl}$  eingesetzt. Ohne auf die hier unterschiedlichen Fragmentierungsreaktionen einzugehen, zeigen die Spektren a und b der Abbildung 1, dass neben den Molekulationen  $(\text{APdCl})_2^+$  und  $(\text{BPdCl})_2^+$  im hier interessierenden Bereich nur ganz wenige, genau definierte Fragmentierungsprodukte auftreten.

Beim Versuch mit Pyridin lieferte das Reaktionsprodukt genau das erwartete Massenspektrum c (Fig. 1). Ausser den schon bekannten Peaks aus a und b treten 2 neue Signale auf.  $m/e$  422 entspricht der Molmasse des gemischten Komplexes  $\text{AB}(\text{PdCl})_2$ ,  $m/e$  386 gehört zu seinem ersten Fragmentierungsprodukt. Andere, neue Bruchstücke treten nicht auf, weil, wie bei a und b ersichtlich, die weitere Fragmentierung in der Abspaltung einer Allylgruppe besteht, das Kriterium der "Mischung" also verschwindet.

Allerdings führten die anschliessenden Kontrollversuche zu dem (unerwarteten) Ergebnis, dass auch die Massenspektrometrie keinen Beweis für die substantielle Existenz von "Mischkomplexen" unter Normalbedingungen liefern kann. Wir mussten feststellen, dass eine frisch bereitete Lösung aquimolarer Mengen der Reinkomplexe  $(\text{APdCl})_2$  und  $(\text{BPdCl})_2$  in Benzol ein Massenspektrum liefert, das sich in nichts von dem in 1c abgebildeten unterscheidet. Mehr noch. Selbst wenn man die beiden Reinkomplexe im festen Zustand gleichzeitig, aber räumlich getrennt, in die Ionisationskammer des Massenspektrographen eingibt, entsteht ein Spektrum wie in 1c.

### Schlussfolgerungen

(1) Zum ersten Mal wurde nachgewiesen, dass die Allylgruppen verschiedener Bis- $\pi$ -allyl-palladium-Komplexe sich "mischen" können. Ob dieser Vorgang nur in der Ionisationskammer des Massenspektrometers stattfindet oder auch *in vivo* in Lösung (mit oder ohne Zusatz einer Base) kann auf Grund der vorliegenden Versuche nicht entschieden werden.

(2) Wo und wann immer der Austausch der Allylgruppen erfolgt, dürfte angesichts des hohen Anteils an unsymmetrischem Molekulation im Massenspektrum zu dessen Bildung kaum ein anderer Weg in Frage kommen als die Spaltung des symmetrischen Ausgangsmaterials in die Bruchstücke  $\text{APdCl}$  bzw.  $\text{BPdCl}$  und ihre unsymmetrische Rekombination, obwohl alle unsere und auch die bisher veröffentlichten [3,4] Massenspektren keinen Hinweis auf ihr Auftreten enthalten.

### Beschreibung der Versuche

Im Molverhältnis 1/1 wurden 2-Methylallyl-pyridin-palladiumchlorid [5] und 1,2,3-Trimethylallyl-pyridin-palladiumchlorid [5] in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst, man kühlte auf  $-78^\circ\text{C}$  und liess 2 Stunden stehen. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wurde zur Entfernung des Pyridins mehrere Male mit verd. Salzsäure und Wasser ausgeschüttelt. Man trocknete die organische Phase mit  $\text{CaCl}_2$ , verdampfte das Lösungsmittel und löste den Rückstand in Benzol.

TABELLE 1

Komplex	m/e		
	Molekülionen	schwerere Ionen	
2-Methylallyl	394	438	486 <sup>a</sup>
1 2 3-Trimethylallyl	450		494
Gemisch d. Komplexe	394, 422, 450	438	482
			540 <sup>a</sup>
			512 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Schwach. Signale noch höherer m/e-Werte sind andeutungsweise zu erkennen

Zur Aufnahme der Massenspektren diente ein doppelt fokussierendes Gerät AEI MS 902. Vakuum  $10^{-7}$  Torr. Ionisierungsenergie 70 eV. Temperatur der Probe  $100^{\circ}\text{C}$ . Die Einhaltung dieser Temperatur ist entscheidend für die Brauchbarkeit der Spektren. Ist sie niedriger (z.B.  $80^{\circ}\text{C}$ ), so treten im Spektrogramm Peaks palladiumhaltiger Ionen auf, die höheren Massenzahlen entsprechen als das Ausgangsmolekül. Darüber gibt die Tabelle 1 Auskunft.

### Dank

Die Massenspektren wurden von Herrn Reinhard Seidl aufgenommen, dem wir auch an dieser Stelle für seine sorgfältige Mitarbeit danken wollen. Der Fonds der Chemischen Industrie förderte unsere Arbeit durch eine finanzielle Zuwendung.

### Literatur

- 1 Dissertation Universität München, 1976
- 2 R. Hüttel und M. McNiff, Chem. Ber., 106 (1973) 1789
- 3 M S Lupin und M. Cais, J. Chem. Soc. (A), (1968) 3095.
- 4 K Höller, Dissertation Universität München 1973.
- 5 R Hüttel und B. Rau J. Organometal Chem., 139 (1977) 89.