

OXIDATION VON ALLYLALKOHOLEN ZU UNGESÄTTIGTEN CARBONYLVERBINDUNGEN
MIT PALLADIUMCHLORID IN WÄSSRIGER LÖSUNG

Reinhard Jira

Aus der Consortium für elektrochemische Industrie GmbH, München

(Received in Germany 5 February 1971; received in UK for publication 22 March 1971)

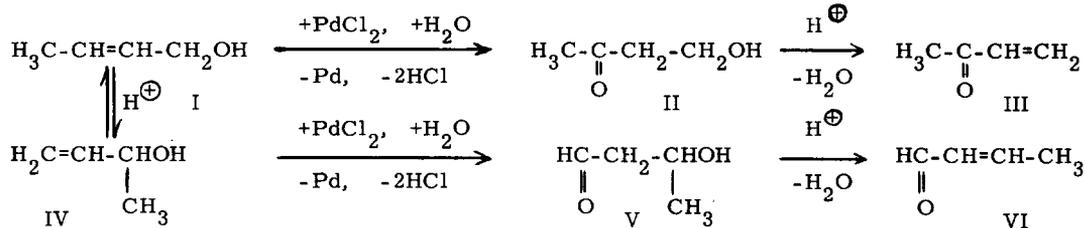
Allylkohol wird durch Palladiumchlorid in wässriger Lösung schon bei Raumtemperatur rasch zu Acrolein oxidiert (1). Es ist wenig wahrscheinlich, daß es sich dabei um eine normale Dehydrierungsreaktion der Alkoholgruppe handelt; denn die Oxidation von Äthanol zu Acetaldehyd mit wässriger Palladiumchloridlösung verläuft wesentlich langsamer und erfordert höhere Temperaturen (2, 3). Außerdem beobachteten japanische Autoren (4) bei der Umsetzung von Crotylkohol (I) mit Sauerstoff in Gegenwart einer wässrigen Lösung von Palladiumchlorid und Kupfer(II)chlorid die Bildung von Butanon-3-ol-1 (II) mit einer Ausbeute von 50 - 60 %.

Letzteres Ergebnis legt einen Verlauf der Reaktion nahe, der dem üblichen Mechanismus der Olefinoxidation mit Palladiumverbindungen entspricht (5). Danach dirigieren elektronenziehende Gruppen den Eintritt der Carbonylgruppe in die β -Stellung.

Um diese Hypothese zu prüfen, wurde sowohl Crotylkohol als auch der dazu isomere 1-Methylallylkohol (IV) mit einem geringen Überschuß einer wässrigen Palladiumchloridlösung in Abwesenheit von Sauerstoff und Kupferchlorid umgesetzt. Die Umsetzung ist schon bei Raumtemperatur nach wenigen Minuten beendet. Nach dem Abfiltrieren vom metallischen Palladium wurden die flüchtigen Bestandteile der Mischung im Hochvakuum abkondensiert und die Reaktionsprodukte mit Äther ausgeschüttelt. Die gaschromatische Analyse (Vergleich mit authentischen Produkten) ergab in beiden Fällen folgende vier Reaktionsprodukte: Butanon-3-ol-1 (II), Methylvinylketon (III), Acetaldehyd (V) und Crotonaldehyd (VI) mit Ausbeuten von jeweils 20 bis 40 %. Die Gesamtausbeute ist fast quantitativ. Die Produktverteilung ändert sich mit Reaktionszeit und Temperatur.

Das Ergebnis dieser Umsetzungen wird als normale Olefinoxidation (1, 5) gedeutet, wobei II

und V Primärprodukte aus I bzw. IV sind. Diese unterliegen unter den Reaktionsbedingungen (Gegenwart von Säure) leicht einer Dehydratation und bilden III bzw. VI.



Die Bildung aller vier Reaktionsprodukte aus jeweils den beiden isomeren Allylalkoholen ist durch die Umwandlung dieser Verbindungen ineinander (6) in Gegenwart von Säure leicht erklärlich.

Als Folgerung aus diesen Ergebnissen ist anzunehmen, daß auch der einfache Allylalkohol über eine β -Hydroxycarbonylverbindung, dem β -Hydroxypropionaldehyd zu Acrolein reagiert. Tatsächlich konnte diese Verbindung aus dem Reaktionsgemisch durch Extraktion mit Chloroform in Spuren nachgewiesen werden. Die Umsetzung wurde dabei unter Zugabe von NaOH-Lösung bei pH 4 durchgeführt. Der Nachweis erfolgte durch NMR-Spektroskopie im Vergleich mit einer authentischen Probe.

NMR-Spektrum:	(a) 3,79 ppm Singlett	} Wegen Überlagerung mit anderen Signalgruppen nicht gesichert
$\text{HO}-\text{CH}_3-\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	(b) 4,00 ppm Triplet	
(a) (b) (c) (d)	(c) 2,73 ppm Triplet, Dublett	$J_{bc} = 5,9 \text{ Hz}$
	(d) 9,87 ppm Triplet	$J_{cd} = 1,5 \text{ Hz}$

Herr Dr. H. Prigge bin ich für die analytischen Messungen, Frau R. Oberhauser für die experimentelle Durchführung der Arbeiten zu großem Dank verpflichtet.

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

2) A. V. Nikiforova, I. I. Moiseev und Ya. K. Syrkin, *Zh. obsc. Khim.* **33**, 3239 (1963).

3) W. G. Lloyd, *J. Org. Chem.* **32**, 2816 (1967)

4) Sh. Tsurugi, J. Hayasaki u. M. Sakai, *Kogyo Kagaku Zasshi* **68**, 1809 (1965); *CA* **64**, 3341a (1966).

5) W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmeier u. J. Smidt, *Chem. Ber.* **95**, 1575 (1962)

6) W. G. Young, K. Nozaki und R. Warner, *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 2564 (1939)