

DIE BILDUNG VON BIS-($\tilde{\pi}$ -ALLYLPALLADIUM)KOMPLEXEN AUS ALLYLHALOGENIDEN
UND PALLADIUMCHLORID.

Reinhard Jira und Josef Sedlmeier

Aus der Consortium für elektrochemische Industrie GmbH, München.

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

Bis($\tilde{\pi}$ -Allylpalladiumchlorid) (I) wurde zuerst als Nebenprodukt bei der durch Palladiumchlorid katalysierten Disproportionierung von Allylalkohol (1, 2) erhalten, die zu Propylen und dem 4-Methylentetrahydrofurfurylalkohol ($C_6H_{10}O_2$) (II) führt. Hüttel et al. (3, 4) stellten Bis($\tilde{\pi}$ -Allylpalladium)komplexe mit einer Ausbeute von etwa 50 % aus Allylhalogeniden und einer Lösung von Palladiumchlorid in 50-prozentiger Essigsäure bei 30 - 60°C her.

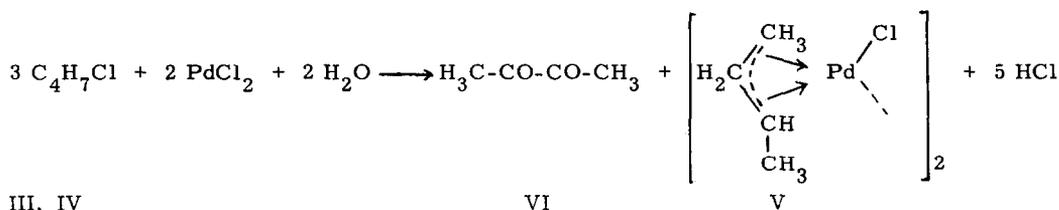
Die Bildung von $\tilde{\pi}$ -Allylkomplexen aus Allylalkohol oder Allylhalogeniden ist formal eine Reduktion. Deshalb werden in Gegenwart von Reduktionsmitteln, wie Kohlenoxid (5, 6) oder Zinn(II)chlorid (7), aus Allylchloriden die Bis($\tilde{\pi}$ -Allylpalladium)komplexe besonders rasch und glatt gebildet.

Als Oxidationsprodukt bei der Bildung von I aus Allylalkohol kann der Alkohol II angesehen werden. In Abwesenheit von Reduktionsmitteln ist bisher ein Oxidationsprodukt bei der Herstellung aus Allylhalogeniden nicht beschrieben worden.

Wir fanden, daß Bis($\tilde{\pi}$ -Allylpalladiumchloride) z. B. I oder V bei kräftigem Rühren oder Schütteln einer wäßrigen Palladiumchloridlösung mit überschüssigem Allylchlorid bzw. seiner Homologen trans-Crotylchlorid und 3-Chlorbuten-1 schon bei 20°C langsam (ca. 60 min.) und, bezogen auf eingesetztes Palladiumchlorid, praktisch quantitativ entstehen. Sie fallen als hellgelbe hydrophobe Niederschläge aus und sind nur geringfügig durch metallisches Palladium verunreinigt.

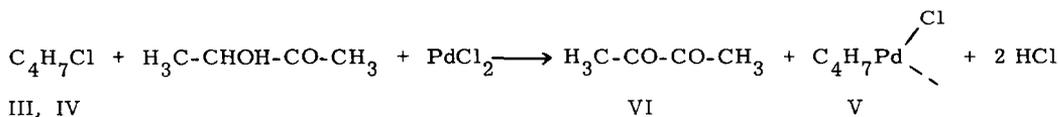
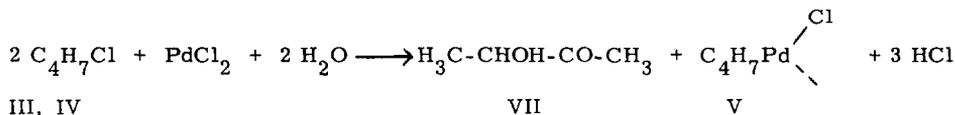
Bei der Umsetzung von Allylchlorid konnten wir aus dem Reaktionsgemisch neben I, geringeren Anteilen Allylalkohol, Aceton, Acrolein und Propen nur Methylglyoxal als Oxidationsprodukt, das in einigermaßen vergleichbarer Menge entsteht, nachweisen. Die Bildung dieses Produkts wurde früher schon bei der Umsetzung von Allylchlorid und -bromid mit wäßriger PdCl₂-Lösung bei 50° beobachtet (8), ohne daß $\tilde{\eta}$ -Allylkomplexe isoliert worden wären.

In analoger Weise ergeben trans-Crotylchlorid(III) und 3-Chlorbuten-1 (IV) unter gleichen Bedingungen Bis(1-methyl- $\tilde{\eta}$ -allylpalladiumchlorid) (V) und Diacetyl (VI).

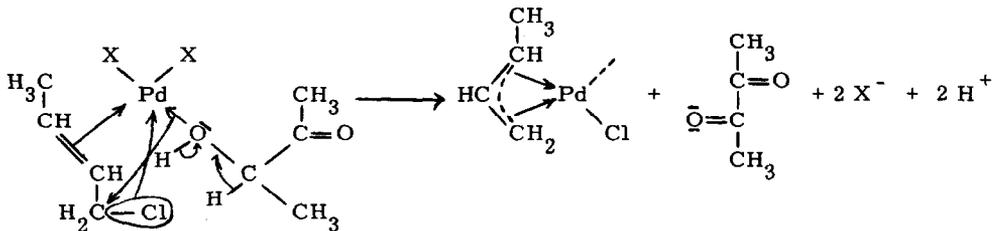
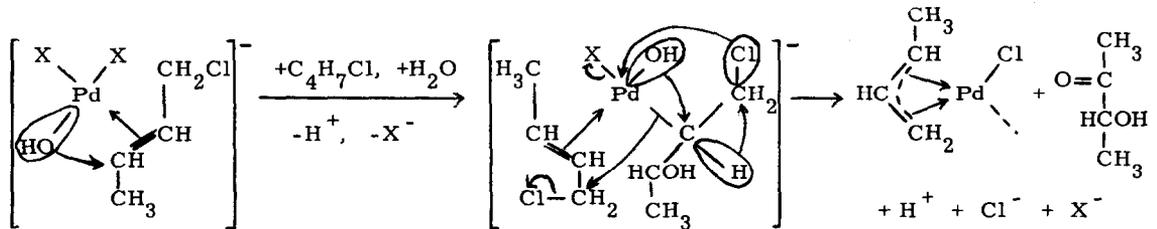


Auch die in geringen Mengen auftretenden Nebenprodukte sind vom gleichen Typ wie diejenigen aus Allylchlorid, nämlich Crotylalkohol, Methyläthylketon, Crotonaldehyd, Methylvinylketon und Butene. Sie entstehen ebenso wie diejenigen bei der Umsetzung von Allylchlorid in der Größenordnung von jeweils 5 - 10 %, bezogen auf die Menge eingesetzten Palladiumchlorids. Außerdem werden Spuren von Acrolein und Aceton erhalten.

Für die Bildung eines Mols Diacetyl werden 2 Mole III oder IV zum Allylanion reduziert. Da der Elektronenübergang via Palladium nacheinander erfolgen dürfte, müßte ein Zwischenprodukt der Oxidation isolierbar sein. Tatsächlich entsteht mit einem Überschuß von III bzw. IV Acetoin (VII), während gleichzeitig die gebildete Menge an VI zurückgeht.



Die Carbonylverbindungen können nach Abfiltrieren der Palladiumverbindung mit Äther extrahiert werden. Die Ausbeute der Reaktionsprodukte VI und VII, bezogen auf eingesetztes Palladiumchlorid, beträgt zusammen 60 - 70 %. Ihre Bildung kann man sich gemäß folgendem Schema vorstellen :



X = OH, Cl

Die Reaktion verläuft sicher nicht simultan, sondern in mehreren Stufen nacheinander unter Mitwirkung des Palladiums. Für die Hydridübertragung ist eine Hydridopalladium-Zwischenstufe anzunehmen.

Für die Bildung der - summarisch gesehen - durch Hydrolyse aus den Allylchloriden gleicher Kohlenstoffzahl gebildeten Produkte, nämlich der gesättigten Ketone und Allylalkohole, ist eine Katalyse durch Palladiumsalz anzunehmen. Ungesättigte Ketone entstehen durch Oxidation der Allylalkohole (9).

Diese hier als Nebenprodukte auftretenden Verbindungen werden neben metallischem Palladium auch beim Erwärmen von Bis(1-methyl- $\tilde{\kappa}$ -allylpalladiumchlorid) in Wasser gebildet. Wir

nehmen an, daß zunächst durch Hydrolyse der $\tilde{\pi}$ -Allylgruppe die entsprechenden Allylalkohole entstehen, die dann zu den ungesättigten Carbonylverbindungen gemäß (9) weiterreagieren. Zu dieser zweimaligen Oxidation (Allylanion \longrightarrow Allylalkohol \longrightarrow ungesättigte Carbonylverbindung) sind 2 Mole Palladium(II) notwendig, die nur zur Verfügung stehen, wenn eine weitere $\tilde{\pi}$ -Allylgruppe als Olefin freigesetzt wird. Auf diese Weise erklärt sich die Bildung von Propen bzw. Butenen.

Die Hydrolyse des Bis($\tilde{\pi}$ -Allylpalladiumchlorids) zu Propylen und Acrolein wurde schon von Hüttel et al. (4) summarisch beschrieben. Die gleichfalls (4) erwähnte Bildung von Methylglyoxal ist dagegen nach oben beschriebenem keine Sekundäroxidation des Acroleins. Bei der Umsetzung von Acrolein mit wäßriger Palladiumchloridlösung konnte keine Spur von Methylglyoxal nachgewiesen werden. Nach der Regel für den Eintritt der Carbonylfunktion bei der Oxidation von Olefinen dirigieren elektronenziehende Gruppen diese in die β -Stellung (10). Die entweder über Acrylsäure (8) oder Malondialdehyd entstehende unbeständige β -Oxo-Propionsäure liefert nach Decarboxylierung Acetaldehyd, der tatsächlich in geringen Mengen gefunden wurde.

- (1) J. Smidt und W. Hafner, *Angew. Chem.* 71, 284 (1959)
- (2) W. Hafner, H. Prigge und J. Smidt, *Liebigs Ann. Chem.* 693, 109 (1966)
- (3) R. Hüttel und J. Kratzer, *Angew. Chem.* 71, 456 (1959)
- (4) R. Hüttel, J. Kratzer und M. Bechter, *Chem. Ber.* 94, 766 (1961)
- (5) W. T. Dent, R. Long und A. J. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (London)* 1964, 1585
- (6) J. K. Nicholson, J. Powell und B. L. Shaw, *Chem. Commun.* 1966, 174
- (7) M. Sakakibara, Y. Takahashi, Sh. Sakai und Y. Ishii, *Chem. Commun.* 1969, 396
- (8) J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmeier, R. Sieber, R. Rüttinger und H. Kojer, *Angew. Chem.* 71, 176 (1959)
- (9) R. Jira, *Tetrahedron Letters*, vorstehender Artikel
- (10) W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmeier und J. Smidt, *Chem. Ber.* 95, 1575 (1962)