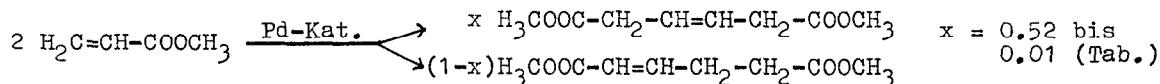


ZUR KENNNTNIS DER KATALYTISCHEN DIMERISATION VON ACRYLSAUREDERIVATEN MIT HILFE VON PALLADIUM-KOMPLEXEN II. DIE AKTIVIERUNG VON DICHLORO-NITRIL- UND -PHOSPHIN-PALLADIUM(II)-KOMPLEXEN MIT SILBERTETRAFLUOROBORAT ZUR DIMERISATION VON METHYLACRYLAT [1]

G. Oehme u. H. Pracejus

Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für organische Chemie, Bereich Komplexkatalyse, 25 Rostock, DDR, Buchbinderstr. 5 - 6

Bei Versuchen, den Mechanismus der durch Palladium(II)-chlorid katalysierten Dimerisation von Methylacrylat [2] zu klären, fanden wir, daß die Zugabe von Silbertetrafluoroborat zum Reaktionsansatz eine starke Aktivierung des katalytischen Systems bewirkt (Tabelle). Je nach dem Verhältnis Katalysator:AgBF₄ kann die Reaktionsgeschwindigkeit im System 1 um etwa 1 bis 2 Größenordnungen gesteigert und die Selektivität zugunsten des Δ^2 -Dimethyldihydromuconats verändert werden. Obwohl sich anfänglich reines Metallhalogenid abscheidet, wird der Niederschlag im Laufe der Reaktion dunkel, und wir erreichten bislang nur Umsatzzahlen von ca 10² Mol Substrat pro Mol Katalysator.



Auch Dichloro-phosphin-palladium(II)-Komplexe, die sonst keine katalytische Wirkung zeigen, lassen sich durch AgBF₄ so aktivieren, daß sie den Nitril-Komplexen vergleichbare Katalysatoren werden. Hier wird mit hoher Spezifität Δ^2 -Dihydromuconat gebildet, unabhängig davon, ob der Katalysator wie in den Systemen 2 u. 4 weitgehend ungelöst oder wie in 3 u. 5 homogen vorliegt. Offensichtlich beruht die Kokatalyse des AgBF₄ auf der Bildung freier Koordinationsstellen am katalytisch wirksamen Komplex, wie das bei einigen anderen katalytischen C-C-Knüpfungsreaktionen beobachtet wurde [3]. Neben dem Abzug des Halogenids scheint auch eine teilweise Dissoziation des Neutralliganden notwendig zu sein, denn PdCl₂-Komplexe mit chelatisierenden Liganden, wie 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan, 1,2-N,N'-Tetramethyldiaminoethan und Dipyridyl, lassen sich durch AgBF₄ nicht aktivieren. Außerdem wird in unseren phosphinhaltigen Systemen die Reaktionsgeschwindigkeit auch bei Zugabe eines dritten Mols AgBF₄ pro Mol Komplex noch wesentlich gesteigert.

Wir danken Frau M. Diehr, Frau A. Modler u. Frau K. Kortus für experimentelle Mitarbeit.

Tabelle

Aktivierung von Dichloro-nitril- u.-phosphin-palladium(II)-Komplexen mit AgBF_4 zur katalytischen Dimerisation von Methylacrylat^{a)} (gemessen bei 10 % Umsatz; in Klammer Zeit in Min. bis zur Erreichung dieses Umsatzes)

Katalysator	relat. Geschwindigkeit		Isomerenverteilung ^{b)}	
	bei 50°	bei 70°	% Δ^2 -DDHM	% Δ^3 -DDHM ^{c)}
<u>1</u> $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$ + AgBF_4 + 2AgBF_4	1 (235) 19 (12,5) >120 (<2)	1 (48)	48 70 88	52 30 12
<u>2</u> $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ + AgBF_4 + 2AgBF_4 + 3AgBF_4		d) <0,01 3,7 (13) 9,6 (5)		
<u>3</u> $(n\text{-Bu}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ + 2AgBF_4 + 3AgBF_4		d) 0,023 ^{e)} 1,9 (25)	98 97	2 3
<u>4</u> $\frac{1}{2}[(\text{Ph}_3\text{P})\text{PdCl}_2]_2$ + 2AgBF_4	d) 8,4 (28)	d) >10 (<5)	99	1
<u>5</u> $\frac{1}{2}[(n\text{-Bu}_3\text{P})\text{PdCl}_2]_2$ + 2AgBF_4	d) 3,6 (65)	d) 5,3 (9)	96	4

a) 0,33 mMol Komplex + n 0,33 mMol AgBF_4 + 3 ml (33,2 mMol) Methylacrylat

b) GC: 10 % Tween auf Porolith (3m) oder 12 % DEGS auf Porolith (3m) bei 160°

c) DDHM = Dimethyldihydromuconat. Δ^2 - und Δ^3 -Ester als Summe von (E)- u. (Z)-Ester. Der Anteil an (Z)-Ester betrug maximal 15 % des (E)-Esters.

d) Keine katalytische Wirkung

e) Bei 5 % Umsatz

Literatur

- [1] Teil 1: H. Pracejus, H.-J. Krause u. G. Oehme, Z. Chem. in Vorbereitung
 [2] M.G.Barlow, M.J.Bryant, R.N.Haszeldine u. A.G.Mackie, J.Organometal.Chem. 21, 215 (1970); H.Pracejus u. H.-J.Krause, DDR-P., WP 106 027 (1973)
 [3] S.Hattori, H.Munakata, K.Tatsuoka u. T.Shimizu (Mitsubishi), Ger.Offen. 2 234 922 (1974), C.A. 80, 132 759 (1974);
 T.Koike, K.Kawakami, K.Maruya, T.Mizoroki u.A.Ozaki, Chem.Letters 1977, 551;
 K.Kaneda, M.Terasawa, T.Imanaku u.S.Teranishi, Tetrahedron Letters 1977, 2957

(Received in Germany 23 August 1978)