

RUDOLF HÜTTEL und HANS CHRIST<sup>1)</sup>

Olefin-Palladiumchlorid-Komplexe, VI<sup>2)</sup>

## Die Allyloxydation der Olefine

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 16. Dezember 1963)

$\pi$ -Allylkomplexe des Palladiumchlorids mit verzweigten Ketten lassen sich mit Palladiumchlorid, Chromsäure oder Mangandioxyd in saurer Lösung zu  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen oxydieren. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist stark abhängig von der Zahl der Verzweigungen und der Größe der Substituenten in der Nähe der Allylgruppe des komplex gebundenen Olefins, in einigen — bisher noch ungeklärten — Fällen auch vom pH-Wert der Reaktionslösung. Die neu aufgefundene Reaktion wird in ein Reaktionsschema des Systems Olefin/Palladiumchlorid eingefügt, das die von der Konstitution des Olefins abhängigen Ausbeuten der vier Reaktionsprodukte (Olefin-PdCl<sub>2</sub>-Komplex,  $\pi$ -Allyl-PdCl-Komplex, gesättigte und ungesättigte Carbonylverbindungen) deutet.

Bei der Darstellung der gelben  $\pi$ -Allyl-Palladiumchlorid-Komplexe ( $C_nH_{2n-1}PdCl_2$ ) von an der Doppelbindung verzweigten Olefinen durch Umsetzung des Alkens mit Palladiumchlorid bei erhöhter Temperatur in 50-proz. Essigsäure<sup>3)</sup> beobachtet man eine deutliche Abhängigkeit der Ausbeuten vom Verzweigungsgrad des Olefins in der Nähe der Doppelbindung (Tab. 1).

In den Fällen geringer Komplexausbeute, besonders bei Nr. 1–3, 6 und 9, gibt die Ausscheidung von Palladiummetall einen Hinweis auf den Ablauf anderer Reaktionen, im besonderen von Oxydationsprozessen. Als Oxydationsprodukte lassen sich Carbonylverbindungen als 2,4-Dinitrophenylhydrazone aus der Lösung isolieren und identifizieren. Überraschenderweise handelt es sich dabei aber nicht nur um gesättigte, sondern auch ungesättigte Aldehyde und Ketone, und zwar überwiegen diese — bezogen auf das ausgeschiedene Palladium, also den Ablauf aller Oxydationsreaktionen — umso mehr, je höher Verzweigungsgrad und Molekulargewicht des eingesetzten Olefins sind (Tab. 2).

Nachdem nunmehr gesichert ist, daß die Oxydation von unverzweigten Olefinen zu gesättigten Carbonylverbindungen über die Olefin-Palladiumchlorid-Verbindungen verläuft<sup>4)</sup> und außerdem der Übergang der Olefin-Palladiumchlorid-Komplexe — vorwiegend bei an der Doppelbindung verzweigten Olefinen — in die gelben  $\pi$ -Allylkomplexe aufgefunden wurde<sup>3)</sup>, liegt es nahe, die ungesättigten Carbonylverbindungen als Oxydationsprodukte der  $\pi$ -Allylkomplexe aufzufassen. Diese Annahme konnten

1) Dissertation, Univ. München 1964.

2) V. Mitteil.: H. CHRIST und R. HÜTTEL, Angew. Chem. 75, 921 [1963]; Angew. Chem. internat. Edit. 2, 626 [1963].

3) R. HÜTTEL, J. KRÄTZER und M. BECHTER, Chem. Ber. 94, 766 [1961].

4) J. SMIDT, W. HAFNER, R. JIRA, R. SIEBER, J. SEDLMEIER und A. SABEL, Angew. Chem. 74, 93 [1962]; Angew. Chem. internat. Edit. 1, 80 [1962].

Tab. 1. Umsetzungen von Olefinen mit  $PdCl_2$  in 50-proz. Essigsäure bei 90°. Molverhältnis ca 1.2 : 1. Versuchsdauer jeweils bis zum Verschwinden des (braunen) Olefin- $PdCl_2$ -Komplexes bzw. bis zur Entfärbung des  $PdCl_2$

Nr.	Olefin	Dauer *) (Stdn.)	abgeschied. Pd (%)	$\pi$ -Allylkomplex organischer Rest	Schmp.	Ausb. (%)
1	Isobuten	ca. 1	71	2-Methyl- $\pi$ -allyl <sup>3)</sup> (II)	164°	27
2a	2-Methyl-buten-(1)	1	60	1.2-Dimethyl- $\pi$ -allyl <sup>5)</sup> (III)	138°	32
2b	2-Methyl-buten-(2)	1	55			43
3a	2-Methyl-penten-(1)	1.3	72	1-Äthyl-2-methyl- $\pi$ -allyl <sup>5)</sup> (I)	104°	27
3b	2-Methyl-penten-(2)	1.3	76	1.2.3-Trimethyl- $\pi$ -allyl (IV)	167°	24
4	3-Methyl-penten-(2)	1	5			68
5a	2.3-Dimethyl-buten-(1)	0.7	0	1.1.2-Trimethyl- $\pi$ -allyl <sup>5)</sup>	125°	90
5b	2.3-Dimethyl-buten-(2)	0.7	0			91
6	2-Methyl-hexen-(2)	1	64	1-Propyl-2-methyl- $\pi$ -allyl	114°	34
7	3-Äthyl-penten-(2)	3	0	1.3-Dimethyl-2-äthyl- $\pi$ -allyl (V)	130°	98
8	2.4-Dimethyl-penten-(2)	0.8	8	1-Isopropyl-2-methyl- $\pi$ -allyl	162°	72
9	2.5-Dimethyl-hexen-(2)	1	68	1-Isobutyl-2-methyl- $\pi$ -allyl	112°	30
10a	2.4.4-Trimethyl-penten-(1)	2	0	2-Neopentyl- $\pi$ -allyl <sup>3)</sup>	204°	89
10b	2.4.4-Trimethyl-penten-(2)	3	0	1-tert.-Butyl-2-methyl- $\pi$ -allyl <sup>5)</sup> (VI)	132°	90

\*) Die Reaktionsdauer gibt nur einen ungefähren Anhaltspunkt für die Reaktivität der Olefine, weil sie auch von anderen Faktoren, z. B. dem Salzsäuregehalt des  $PdCl_2$ , abhängt.

Tab. 2. Umsetzungen von Olefinen mit  $PdCl_2$  (Molverhältnis 1:1) in 50-proz. Essigsäure bei 90° unter den Bedingungen der „Durchreaktion“, d. h. bis zum völligen Verbrauch des  $PdCl_2$

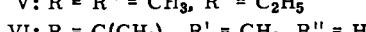
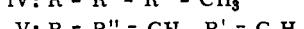
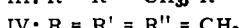
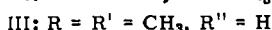
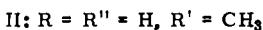
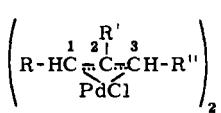
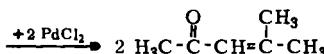
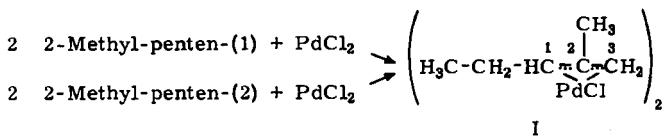
Olefin	Dauer (Stdn.)	Pd-Ab- scheidg. (%)	Carbonylverbindungen (Ausbb., bez. auf abgeschied. Pd) gesättigt	ungesättigt
Isobuten	1.5	92	12 % Isobutyraldehyd	36 % Methacrolein
2-Methyl-butene-(1)	4	69	2 % 2-Methyl-butanal-(1)	18 % $\alpha$ -Methyl-crotonaldehyd
2-Methyl-butene-(2)	4	53	2 % 2-Methyl-butanon-(3)	19 % $\alpha$ -Methyl-crotonaldehyd
2-Methyl-penten-(1)	1.3	72	—	20 % Mesityloxid
2-Methyl-penten-(2)	1.3	70	1 % 2-Methyl-pantanone-(3)	19 % Mesityloxid
3-Methyl-penten-(2)	6	97	—	62 % 3-Methyl-penten-(2)-on-(4)

wir durch die Oxydation von  $\pi$ -Allylkomplexen des Palladiumchlorids mit Hilfe von Palladiumchlorid selbst, aber auch mit anderen Oxydationsmitteln, zu ungesättigten Ketonen und Aldehyden beweisen.

Vor der Erläuterung dieser Versuche sei jedoch auf zwei andere Punkte hingewiesen, die noch zum Kreis der „Durchreaktion“ gehören, also der unmittelbaren Umsetzung der Olefine mit Palladiumchlorid bis zu den Endprodukten, ohne Isolierung der zwischengeschalteten Komplexverbindungen.

<sup>5)</sup> R. HÜTTEL und H. CHRIST, Chem. Ber. 96, 3101 [1963].

Der erste Punkt besteht darin, daß das aus 2-Methyl-penten-(1) und -(2) entstehende Mesityloxyd im strengen Sinne nicht als Produkt einer Allyloxydation bezeichnet werden kann, wenn man dem  $\pi$ -Allylkomplex aus diesen beiden Alkenen die Struktur eines Bis(1-äthyl-2-methyl- $\pi$ -allyl-palladiumchlorids) (I) zuordnet, wozu man auf Grund der Eigenschaften gezwungen ist<sup>5)</sup>. Die Oxydation greift hier in  $\alpha$ -Stellung zur komplexgebundenen Allylgruppe an, nicht am Komplexbereich selbst:



Der zweite Punkt ist, daß bei der Bildung der  $\pi$ -Allylkomplexe und bei ihrer Oxydation Salzsäure entsteht. Wir haben daher in einer weiteren Versuchsreihe geprüft, ob durch Abpuffern der Reaktionslösung die bisher recht geringen Ausbeuten an ungesättigten Carbonylverbindungen verbessert werden können. Da 50-proz. Essigsäure als Lösungsmittel dient, wurde zunächst bis pH 3 Natronlauge zugefügt und dann noch die dem entstehenden Chlorwasserstoff äquivalente Menge. Unter diesen Bedingungen tritt tatsächlich eine wesentlich raschere und vollständigere Abscheidung des Metalls ein. Die Ausbeuten an ungesättigten Carbonylverbindungen lassen sich aber auf diese Weise nicht steigern, bezogen auf das abgeschiedene Metall tritt sogar eine Verminderung ein (Tab. 3).

Tab. 3. Umsetzungen von Olefinen mit PdCl<sub>2</sub> (Molverhältnis 1:2) bei 90° unter den Bedingungen der „gepufferten Durchreaktion“

Olefin	Dauer (Stdn.)	Pd (%)	Ausb. an Carbonylverbindung (bez. auf abgeschied. Pd)
2-Methyl-buten-(1)	0.5	94	8.5 % $\beta$ -Methyl-crotonaldehyd
2-Methyl-buten-(2)	0.5	98	9.5 % $\beta$ -Methyl-crotonaldehyd
2-Methyl-penten-(1)	2	100	7.8 % Mesityloxyd
2-Methyl-penten-(2)	2	100	7.6 % Mesityloxyd
3-Methyl-penten-(2)	3.5	100	7.0 % 3-Methyl-penten-(2)-on-(4)

Trotz dieses Mißerfolgs sind die Ergebnisse dieser Versuchsreihe jedoch in anderer Hinsicht interessant: Es fehlen die gesättigten Reaktionsprodukte und aus den isomeren 2-Methyl-butenen entsteht nicht wie bei der ungepufferten Reaktion (vgl. Tab. 2) das  $\alpha$ -Methyl-Derivat des Crotonaldehyds, sondern sein  $\beta$ -Methyl-Derivat; wieder ist also die  $\alpha$ -Stellung der komplex gebundenen Allylgruppe angegriffen wor-

den. Wir sind gegenwärtig noch nicht in der Lage, diese Unterschiede im Reaktionsverlauf deuten zu können.

Oxydert man nicht direkt die Alkene, sondern die als Zwischenprodukte auftretenden, isolierten  $\pi$ -Allylkomplexe, so sind die Ausbeuten an ungesättigten Carbonylverbindungen erwartungsgemäß höher, weil ja alle Nebenreaktionen in Wegfall kommen, die bereits bei der Bildung der Allylkomplexe als störende Konkurrenz auftreten (Tab. 4).

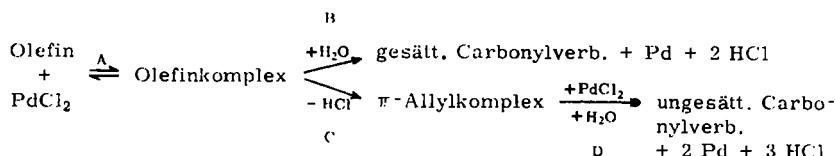
Tab. 4. Oxydation von  $\pi$ -Allyl-PdCl<sub>2</sub>-Komplexen mit PdCl<sub>2</sub> (Molverhältnis 1:2) in 50-proz. Essigsäure bei 90° (ungepuffert und gepuffert bei pH 3)

$\pi$ -Allylkomplex aus	ungepuffert	Carbonylverbindungen (bez. auf Pd)	gepuffert	Carbonylverbindungen (bez. auf Pd)
	Stdn.	% Pd	Stdn.	% Pd
2-Methyl-buten-(1) oder -(2)	1.5	60	57 % $\alpha$ -Methyl-crotonaldehyd + Methylisopropenylketon	0.75 100 37 % $\beta$ -Methyl-crotonaldehyd
2-Methyl-penten-(1) oder -(2)	1.5	wenig	kein Mesityloxyd	0.75 70 28 % Mesityloxyd
3-Äthyl-penten-(2)	6	wenig	wenig 3-Äthyl-penten-(2)-on-(4)	1.25 94 wenig 3-Äthyl-penten-(2)-on-(4)

Im Falle des 2-Methyl-buten-Komplexes (III) tritt also wieder der bereits erwähnte Unterschied in den Reaktionsprodukten auf, wenn man vom ungepufferten zum gepufferten Reaktionsmilieu übergeht. Neu ist jedoch hier, daß bei der ungepufferten Oxydation des  $\pi$ -Allylkomplexes aus den beiden 2-Methyl-pentenen (I) mit Sicherheit kein Mesityloxyd auftritt, sondern Carbonylverbindungen entstehen, deren Dinitrophenylhydrazone wesentlich tiefer schmelzen, die aber wegen ihrer geringen Menge an dieser Stelle nicht identifiziert wurden (vgl. aber Tab. 5!). Aus alledem geht hervor, daß die beschriebenen Unterschiede bei der gepufferten und ungepufferten „Durchreaktion“ nicht auf bisher noch unbekannte Vorgänge bei der Bildung der  $\pi$ -Allylkomplexe zurückgehen, sondern durch eine unterschiedliche Reaktionsweise dieser Komplexe oder des oxydierenden Agens verursacht sind.

Das dritte Beispiel der Tab. 4 zeigt außerdem, daß auch  $\pi$ -Allylkomplexe von Olefinen, die bei der „Durchreaktion“ keine Spur einer Carbonylverbindung bilden (kenntlich am Fehlen der Pd-Ausscheidung) und daher den Komplex in praktisch quantitativer Ausbeute liefern, doch ein wenig gegen die längere Einwirkung überschüssiger PdCl<sub>2</sub>-Lösung empfindlich sind.

Als Ergebnis der früher und jetzt beschriebenen Versuche kann also das folgende Schema für die Umsetzung von Olefinen mit Palladiumchlorid aufgestellt werden:



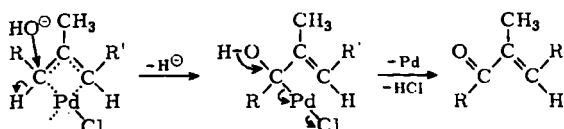
Das Geschehen wird von den vier Einzelreaktionen A–D bestimmt. Das Gleichgewicht A stellt sich im Normalfall rasch ein. Der weitere Ablauf ist dann durch das

Geschwindigkeitsverhältnis B/C gegeben. Bei unverzweigten Olefinen überwiegt B so stark, daß gesättigte Aldehyde und Ketone in der Regel die einzigen bisher gefaßten Reaktionsprodukte darstellen. Bei verzweigten Olefinen kommt die Reaktion C zum Zug. Eine Zwischenstellung nehmen die niedersten Glieder der verzweigten Alkene und einige Cycloalkene ein, die die Isolierung sowohl der gesättigten Carbonylverbindungen als auch der  $\pi$ -Allylkomplexe (unter Umständen auch der ungesättigten Carbonylverbindungen und der Olefinkomplexe) gestatten<sup>3)</sup>. Der weitere Verlauf hängt im wesentlichen von der Beständigkeit des  $\pi$ -Allylkomplexes ab. Je höher sein Molekulargewicht und sein Verzweigungsgrad, desto langsamer wird er nach Reaktion D von überschüssigem Palladiumchlorid zur ungesättigten Carbonylverbindung abgebaut.

Als Mechanismus der nach der Gleichung



verlaufenden Allyloxydation (D) schlagen wir in Analogie zu der unter Hydridverschiebung sich abspielenden Zersetzung der Olefin-Palladiumchlorid-Komplexe<sup>4)</sup> das folgende Schema vor:



Wie in den Olefinkomplexen ist auch in den  $\pi$ -Allylkomplexen der organische Teil dem nucleophilen Angriff von  $OH^-$  oder  $H_2O$  zugänglich. Im Olefinkomplex erfolgt der Eintritt des neuen Liganden unter gleichzeitiger Verschiebung eines Hydridions an das benachbarte Kohlenstoffatom. Eine solche Verschiebung ist im  $\pi$ -Allylkomplex (vielleicht wegen der Behinderung durch den 2-ständigen Alkylrest) nicht möglich; das Hydridion muß durch ein von außen kommendes Oxydationsmittel — in unserem Falle  $PdCl_2$  — abgelöst werden. Der weitere Verlauf bedarf dann keiner Erläuterung.

In gleicher Weise kann die Reaktion auch am Kohlenstoffatom 3 der Allylgruppe erfolgen. Es hängt von zwei sich widerstreitenden Faktoren ab, welche Stelle bevorzugt angegriffen wird:

1. Alkylsubstituenten erleichtern die Abspaltung von  $H^{\ominus}$  am gleichen Kohlenstoff, so daß z. B. bei den 1-Olefinen die Bildung von Ketonen gegenüber der von Aldehyden bevorzugt ist.

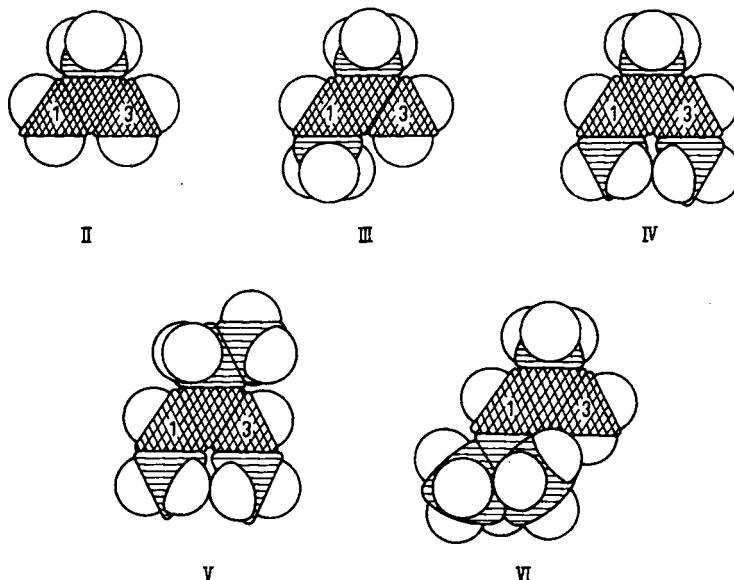
2. Andererseits behindern diese Substituenten die Annäherung des Oxydationsmittels, so daß bei endständiger Allylgruppe unter Umständen auch die Aldehydbildung zum Zuge kommen kann. Es ist möglich, daß ein in Wasser vorliegender Hydroxokomplex des  $PdCl_2$ , z. B.  $H(PdCl_2(OH)H_2O)$ , zugleich als  $OH^-$ -Donator und  $H^{\ominus}$ -Acceptor dient. Durch die Größe dieses Komplexes läßt sich die große Substituentenabhängigkeit der Reaktion D befriedigend erklären.

Die folgende Abbildung zeigt die Kalottenmodelle des organischen Teils einiger  $\pi$ -Allylkomplexe (nur die eine Hälfte) von „oben“ gesehen in der *anti*-Form<sup>5)</sup>, die auf Grund von NMR-Spektren als bewiesen gelten kann<sup>7)</sup>. Die „untere“ Seite ist durch die  $Pd$ — $Cl$ — $Pd$ -Brücke

<sup>6)</sup> Zur Bezeichnung vgl. E. O. FISCHER und H. WERNER, Z. Chem. 2, 174 [1962].

<sup>7)</sup> S. D. ROBINSON und B. L. SHAW, J. chem. Soc. [London] 1963, 4806.

abgeschirmt. Die drei Allylkohlenstoffatome sind durch Kreuzschraffur hervorgehoben, die äußeren überdies durch die Zahlen 1 und 3 gekennzeichnet. Die Zusammenhänge zwischen zunehmender Substitution und abnehmender Reaktionsbereitschaft sind deutlich zu erkennen.



Molekülmodelle der  $\pi$ -Allylkomplexe II–VI aus Stuart-Briegleb-Kalotten

$\pi$ -Allylkomplex aus Isobuten (II): Die C-Atome 1 und 3 sind leicht zugänglich: Erhebliche Ausbeute an Methacrolein schon bei der ungepufferten „Durchreaktion“.

$\pi$ -Allylkomplex aus 2-Methyl-buten-(1) oder -(2) (III): Angriff erfolgt überwiegend an C-3, aber auch C-1 ist noch zugänglich. Es entsteht bei der ungepufferten „Durchreaktion“  $\alpha$ -Methyl-crotonaldehyd, bei der mit höherer Ausbeute verlaufenden Oxydation des Komplexes selbst ist auch Methylisopropenylketon faßbar (vgl. Tabb. 4 und 5!).

$\pi$ -Allylkomplex aus 3-Methyl-penten-(2) (IV): Bei der ungepufferten „Durchreaktion“ erfolgt der Angriff nur langsam (Tab. 2), schneller reagieren Mangandioxyd oder Chromsäure (Tab. 5). Wegen der Symmetrie entsteht nur ein Produkt: 3-Methyl-penten-(2)-on-(4).

$\pi$ -Allylkomplex aus 3-Äthyl-penten-(2) (V): Die  $\text{CH}_3$ -Gruppe des 2-ständigen Äthyls erschwert die Reaktion im Vergleich zu IV weiter: Mit  $\text{PdCl}_2$  erfolgt nur noch ganz geringer Angriff, Mangandioxyd reagiert langsam, Chromsäure dagegen gut.

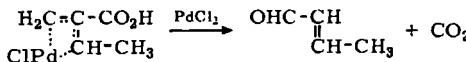
$\pi$ -Allylkomplex aus 2.4.4-Trimethyl-penten-(2) (VI): Die Behinderung durch die tert.-Butylgruppe an C-1 erstreckt sich teilweise bis auf das an sich leicht zugängliche C-3:  $\text{PdCl}_2$  greift überhaupt nicht an, Mangandioxyd ganz geringfügig, Chromsäure oxydiert an C-3.

Diejenigen  $\pi$ -Allylkomplexverbindungen, die an C-3 unsubstituiert sind, dagegen an C-1 eine Äthyl- oder Isopropylgruppe aufweisen (Nr. 3 und 8 der Tab. 1), liegen bezüglich ihrer Reaktionsfähigkeit deutlich zwischen III und VI.

Ein weiteres Beispiel für die starke Substituentenabhängigkeit der Reaktion D liefert das Verhalten von  $\alpha$ -Methyl- und  $\alpha$ -Äthyl-acrylsäure. Nach J. SMIDT und Mitarb.<sup>8)</sup> entsteht aus der erstenen Propionaldehyd, aus dem Äthyl derivat haben wir hingegen (allerdings in

<sup>8)</sup> Angew. Chem. 71, 176 [1959].

schlechter Ausbeute) Crotonaldehyd erhalten. Wegen der größeren Seitenkette ist hier die Reaktion B des Oleinkomplexes verzögert, so daß die Reaktion C (Übergang in den Allylkomplex VII) sich durchsetzen kann. VII ist in bezug auf seine Substituenten dem  $\pi$ -Allylkomplex aus 2-Methyl-buten-(1) (III) vergleichbar, also leicht oxydierbar. Durch spontane Decarboxylierung entsteht dann Crotonaldehyd (das wahrscheinlich ebenfalls entstandene Vinylmethylketon hat sich dem Nachweis entzogen):



## VII

Auf die Frage der *cis-trans*-Isomerie der entstandenen ungesättigten Aldehyde und Ketone kann noch nicht näher eingegangen werden. Es sei nur festgestellt, daß wir — soweit bekannt — jeweils die Dinitrophenylhydrazone der *trans*-Verbindungen erhalten haben. Nur in einem Fall — beim 3-Methyl-penten-(2)-on-(4) haben wir auch eine geringe Menge der *cis*-Verbindung fassen können. Ob diese sterische Einheitlichkeit eine Folge derjenigen der  $\pi$ -Allylkomplexe ist oder das Ergebnis einer nachträglichen Isomerisierung der ungesättigten Aldehyde und Ketone darstellt, sollte einmal genauer untersucht werden.

$\pi$ -Allyl-Palladiumchlorid-Komplexe können auch durch andere Oxydationsmittel als Palladiumchlorid zu ungesättigten Carbonylverbindungen oxydiert werden. Besonders wirksam sind Mangandioxyd oder Natriumdichromat in schwefelsaurer Lösung. Damit kann man auch solche Verbindungen zur Reaktion bringen, die gegen Palladiumchlorid stabil sind. Wenn man die Gefahr der Überoxydation durch geeignete Maßnahmen — vor allem das Abdestillieren der Aldehyde und Ketone während der Reaktion — vermindert, kann man zu beachtlichen Ausbeuten gelangen, die diesem Verfahren präparatives Interesse zukommen lassen. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tab. 5 zusammengefaßt.

Tab. 5. Oxydation von  $\pi$ -Allyl-Palladiumchlorid-Komplexen mit Natriumdichromat/Schwefelsäure (Methode A) bzw. Mangandioxyd/Schwefelsäure (Methode B)

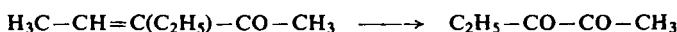
$\pi$ -Allylkomplex aus	Methode	Reaktionsprodukte	Ausb. %
Isobuten	B	Methacrolein	40
2-Methyl-buten-(1) oder -(2)	B	$\alpha$ -Methyl-crotonaldehyd Methylisopropenylketon	84 *)
2-Methyl-penten-(1) oder -(2)	A	2-Methyl-penten-(1)-on-(3)	26
	B	2-Methyl-penten-(2)-al-(1) 2-Methyl-penten-(1)-on-(3)	18
3-Methyl-penten-(2)	A	3-Methyl-penten-(2)-on-(4)	29
	B	3-Methyl-penten-(2)-on-(4)	38
3-Äthyl-penten-(2)	A	3-Äthyl-penten-(2)-on-(4)	74
2,3-Dimethyl-buten-(1) oder -(2)	B	2,3-Dimethyl-buten-(2)-al-(1)	13
2,4-Dimethyl-penten-(2)	B	2,4-Dimethyl-penten-(2)-al-(1) **)	28
2,4,4-Trimethyl-penten-(2)	A	2,4,4-Trimethyl-penten-(2)-al-(1)	19

\*) Aldehyd und Keton entstehen im ungefährten Verhältnis 1:1.

\*\*) Die Konstitution dieser Verbindung ist nicht durch Vergleich mit einem authent. Präparat gesichert; unsere Annahme beruht auf der Analogie zum vorhergehenden und dem nachfolgenden Versuch und der positiven TOLLENS-Probe des Produkts.

Aus Tab. 5 geht hervor, daß bei den hier verwendeten Oxydationsmitteln die beim Palladiumchlorid in einigen Fällen auftretenden „anomalen“ Oxydationsprodukte (vgl. Tabb. 2—4) nicht beobachtet werden.

Um die Möglichkeit der Überoxydation zu demonstrieren, haben wir den  $\pi$ -Allylkomplex aus 3-Äthyl-penten-(2) (V) mit überschüssigem Natriumdichromat (Molverhältnis 1:2) und ohne gleichzeitiges Abdestillieren des Reaktionsprodukts umgesetzt und dann eine Rohausbeute von 98 % Pentandion-(2,3) erhalten. Das primär entstandene 3-Äthyl-penten-(2)-on-(4) ist also quantitativ an der C=C-Doppelbindung gespalten worden.



Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit durch einen Sachkredit.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### I. Umsetzungen der Olefine mit $\text{PdCl}_2$

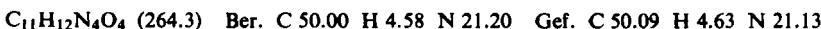
Allgemeine Angaben über die Darstellung der  $\pi$ -Allylkomplexe siehe I. c.<sup>5)</sup>. Die Lösung von ca. 23 g  $\text{PdCl}_2$ /l in 50-proz. Essigsäure, wie I. c.<sup>5)</sup> beschrieben, wird auch für die „Durchreaktionen“ verwendet.

**Isobuten:** Über Darstellung von *Bis(2-methyl- $\pi$ -allyl-palladiumchlorid)* (II) und die „Durchreaktion“ von Isobuten vgl. I. c.<sup>3)</sup>.

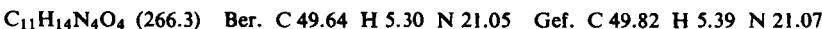
#### 2-Methyl-buten-(1)

a) *Bis(1,2-dimethyl- $\pi$ -allyl-palladiumchlorid)* (III) siehe I. c.<sup>5)</sup>.

b) „Durchreaktion“ zu 2-Methyl-butanal-(1) und  $\alpha$ -Methyl-crotonaldehyd: 14 g  $\text{PdCl}_2$  und 5.5 g 2-Methyl-buten-(1) (1:1) werden in 50-proz. Essigsäure 4 Stdn. bei 90° geschüttelt. Man filtriert vom ausgeschiedenen Pd ab (5.8 g, 69%), destilliert und fällt im Destillat mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin. Die Fällung (1.4 g, 20 % d. Th., bez. auf ausgeschiedenes Pd) stellt ein Gemisch zweier Dinitrophenylhydrazone dar, das durch Umkristallisieren aus Äthanol getrennt wird: 1. Fraktion, ca. 90 % der Gesamtmenge, Schmp. 218–220° (aus Benzol):  $\alpha$ -Methyl-crotonaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazone (Lit.-Schmp. 222° (korrig.)).

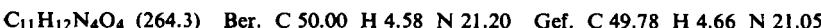


Bei der 2. Fraktion, ca. 10 %, Schmp. 130° (aus Äthanol), handelt es sich laut Analyse um ein gesättigtes Produkt; das 2-Methyl-butanal-(1)-2,4-dinitrophenylhydrazone schmilzt nach der Literatur bei 129–130°.



c) „Durchreaktion“ bei pH 3 zu  $\beta$ -Methyl-crotonaldehyd: Eine Lösung von 13.5 g  $\text{PdCl}_2$  in 50-proz. Essigsäure wird bis pH 3 mit verd. Natronlauge versetzt. Dann wird die der bei der Reaktion entstehenden Salzsäure äquiv. Menge Lauge zugegeben und zum Schluß 3.0 g 2-Methyl-buten-(1) (Molverhältnis 2:1).

Bereits in der Kälte scheidet sich Pd aus. Es wird 30 Min. unter Schütteln auf 90° erwärmt und nach dem Abkühlen das Metall (7.6 g, 94 %) abfiltriert. Das Filtrat wird etwa zur Hälfte abdestilliert und daraus ein Dinitrophenylhydrazone (0.80 g, 8.5 %, bez. auf abgeschiedenes Pd) gewonnen, das nach viermaligem Umkristallisieren aus Äthanol den Schmp. 175–177° besitzt.  $\beta$ -Methyl-crotonaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazone schmilzt nach der Literatur bei 179°.



#### 2-Methyl-buten-(2)

a) „Durchreaktion“ zu  $\alpha$ -Methyl-crotonaldehyd und einer gesättigten Carbonylverbindung: 14.5 g  $\text{PdCl}_2$  und 5.7 g Olefin (1:1) ergeben nach einer Reaktionszeit von 4 Stdn. bei 90°

eine Pd-Ausscheidung von 4.6 g (53%). Das aus dem Destillat gefällte Dinitrophenylhydrazon (1.2 g, 21% d. Th., bez. auf ausgefallenes Pd) ist ein Gemisch: 1. Fraktion, ca. 90%, Schmp. 214–216°, besteht aus *α*-Methyl-crotonaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon. 2. Fraktion, ca. 10%, Schmp. 118–120°. Zur völligen Reinigung und Analyse reicht die Substanzmenge nicht aus. Der Schmp. der noch nicht ganz reinen Verbindung legt nahe, daß es sich um das Dinitrophenylhydrazon des *Methylisopropylketons* handelt. Der Misch-Schmp. mit einem Vergleichspräparat vom Schmp. 122° liegt bei 120–121°.

b) „Durchreaktion“ bei pH 3 zu *β*-Methyl-crotonaldehyd: 9.5 g *PdCl<sub>2</sub>* in 50-proz. Essigsäure werden nach Zusatz der benötigten Menge verd. Natronlauge mit 2.0 g *2-Methyl-butene-(2)* 30 Min. auf 90° erwärmt. Es scheidet sich annähernd das gesamte Metall (5.6 g) aus und im Destillat findet man 0.65 g (9.5%) *β*-Methyl-crotonaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon, Schmp. 174–176°.

### 2-Methyl-penten-(1)

a) *Bis(1-äthyl-2-methyl-π-allyl-palladiumchlorid)* (I) siehe I. c.5).

b) „Durchreaktion“ zu *Mesityloxyd*: 15.0 g *PdCl<sub>2</sub>* und 8.00 g *Olefin* (1:1.1) werden 75 Min. bei 90° umgesetzt. Nach dem Abkühlen wird vom Pd (6.5 g, 72%) abgesaugt und dann i. Vak. destilliert. Beim Absaugen und Destillieren werden evtl. entstandene flüchtige Reaktionsprodukte in einer Kühlflasche zurückgehalten. Aus der eingeengten Reaktionslösung kristallisiert beim Stehenlassen ein Teil des noch nicht oxydierten *I* aus, der Rest wird mit Benzol ausgeschüttelt. Ausb. 5.16 g (27%), Schmp. 103–104°.

Aus dem Destillat wird ein Dinitrophenylhydrazon gefällt, das aus Äthanol bei 195–197° schmilzt. Ausb. 1.7 g (20% d. Th.). Laut Misch-Schmp. mit einem Vergleichspräparat handelt es sich um das Hydrazon von *Mesityloxyd*.

c) „Durchreaktion“ bei pH 3 zu *Mesityloxyd*: *PdCl<sub>2</sub>* und *Olefin* werden im Verhältnis 2:1 bei 90° 2 Stdn. umgesetzt. Bei vollständiger Pd-Abscheidung werden 7.8% d. Th. *Mesityloxyd* als Dinitrophenylhydrazon, Schmp. 194–196°, isoliert.

### 2-Methyl-penten-(2)

a) „Durchreaktion“ zu *2-Methyl-pentanon-(3)* und *Mesityloxyd*: Der Versuch wird genau wie beim 1-Isomeren durchgeführt. Es entstehen 76% Pd, 23.5% *I* und 20% (bez. auf ausgeschiedenes Pd) eines Dinitrophenylhydrazongemisches, das zu etwa 95% aus dem des *Mesityloxyds* besteht, Schmp. 195–197°. Das zweite Hydrazon leitet sich vom *2-Methyl-pentanon-(3)* ab, Schmp. 112–114° (Lit. 111–113°).

*C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>* (280.3) Ber. C 51.42 H 5.75 N 19.99 Gef. C 51.45 H 5.90 N 19.95

b) „Durchreaktion“ bei pH 3 zu *Mesityloxyd*: Nach 2stdg. Umsetzung bei 90° ist die Abscheidung des Pd vollständig. Aus dem Destillat erhält man 7.6% d. Th. *Mesityloxyd*-dinitrophenylhydrazon, Schmp. 195–197°.

### 3-Methyl-penten-(2)

a) *Bis(1.2.3-trimethyl-π-allyl-palladiumchlorid)* (IV): 15.0 g *PdCl<sub>2</sub>* und 10.0 g *Olefin* (1:1.4) werden 1 Stde. bei 90° umgesetzt. Nach dem Abkühlen besteht der Bodenkörper aus 0.4 g (5%) Pd und 2.6 g (12%) braunem Olefinkomplex, den man mit heißem Benzol vom Metall trennen kann. Aus der essigsauren Reaktionslösung kristallisiert *IV* beim Stehenlassen zum Teil aus, der Rest wird mit Benzol ausgeschüttelt. Ausb. 12.9 g (68%), aus Äthanol/Wasser (4:1) Schmp. 165–167° (Zers.).

*(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>PdCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>* (450.1) Ber. C 32.02 H 4.93 Gef. C 32.35 H 5.10

b) „Durchreaktion“ zu *trans*-(und *cis*)-3-Methyl-penten-(2)-on-(4): 8.1 g *PdCl<sub>2</sub>* und 4.2 g *Olefin* (1:1.1) ergeben nach 6 Stdn. bei 90° eine Pd-Abscheidung von 4.7 g (97%) und 3.8 g

eines Dinitrophenylhydrazongemisches (62 % d. Th.). Dessen Aufteilung durch fraktionierte Kristallisation aus Äthanol liefert eine schwerer lösliche Komponente vom Schmp. 194–196° und eine leichter lösliche vom Schmp. 140–142°. Nach l. c.<sup>9)</sup> liegen die Schmpp. der Dinitrophenylhydrazone von *trans*- und *cis*-3-Methyl-penten-(2)-on-(4) bei 200–202° (korrig.) bzw. 140–142°.

Von der höherschmelzenden Verbindung wurde folgende Analyse erhalten:

$C_{12}H_{14}N_4O_4$  (278.3) Ber. C 51.79 H 5.19 N 20.17 Gef. C 51.64 H 5.04 N 20.20

Die erhaltene Menge der vermutlichen *cis*-Verbindung war für eine Analyse zu gering.

c) „Durchreaktion“ bei pH 3 zu 3-Methyl-penten-(2)-on-(4): Trotz vollständiger Pd-Abseidung innerhalb von 3.5 Stdn. bei 90° wird aus 16 g  $PdCl_2$  und 3.9 g Olefin (2:1) nur ganz wenig Dinitrophenylhydrazone erhalten, nämlich 0.9 g (7 % d. Th.). Die Auftrennung durch fraktionierte Kristallisation aus Äthanol ergab wieder die Hydrazone des Versuchs b) mit Schmp. 194–196° und 140–142°.

### 2-Methyl-hexen-(2)

*Bis(1-propyl-2-methyl- $\pi$ -allyl-palladiumchlorid):* 17 g  $PdCl_2$  und 14 g Olefin (1:1.3) ergeben nach 1 Stde. bei 90° 6.5 g Pd (63 %) und 7.8 g (34 %) durch Ausschütteln gewonnenen  $\pi$ -Allylkomplex, der durch mehrmalige Behandlung mit Aktivkohle in 80-proz. Essigsäure und Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser (4:1) rein erhalten wird. Schmp. 113–114°.

$(C_7H_{13}PdCl)_2$  (478.2) Ber. C 35.20 H 5.46 Gef. C 35.15 H 5.47

Die daneben entstandenen Carbonylverbindungen (ca. 20%, bez. auf ausgeschiedenes Pd) stellen Gemische dar. Da die Dinitrophenylhydrazone der in Frage kommenden Substanzen unbekannt sind, wurde auf eine Trennung verzichtet.

### 3-Äthyl-penten-(2)

*Bis(1,3-dimethyl-2-äthyl- $\pi$ -allyl-palladiumchlorid) (V):* Beim 3stdg. Erwärmen von 8.5 g  $PdCl_2$  und 4.7 g Olefin (1:1) in 50-proz. Essigsäure auf 90° tritt keine Pd-Ausscheidung auf. In der Kälte bildet sich zunächst der braune Olefinkomplex, der aber sofort verklebt und beim Erwärmen in den gelben Allylkomplex übergeht. Dieser löst sich und fällt beim Abkühlen kristallin aus. Wenn man das Filtrat mit Benzol auszieht, erreicht man eine fast quantitat. Ausb. (98 %). Aus Äthanol/Wasser Schmp. 130° (Dunkelfärbung ab 120°; Zers. unter Gasentwicklung ab etwa 200°).

$(C_7H_{13}PdCl)_2$  (478.2) Ber. C 35.20 H 5.46 Gef. C 35.39 H 5.53

### 2,3-Dimethyl-buten-(1) und 2,3-Dimethyl-buten-(2)

*Bis(1,1,2-trimethyl- $\pi$ -allyl-palladiumchlorid)* siehe l. c.<sup>5)</sup>.

### 2,4-Dimethyl-penten-(2)

*Bis(1-isopropyl-2-methyl- $\pi$ -allyl-palladiumchlorid):* Aus 13 g  $PdCl_2$  und 9.0 g Olefin bildet sich zunächst der schwerlösliche, braune Olefinkomplex, der nach 45 Min. Erwärmen der Suspension auf 90° unter Auflösen in den Allylkomplex übergegangen ist, der beim Abkühlen zum Teil auskristallisiert, der Rest wird mit Benzol ausgeschüttelt. Ausb. 12.7 g (72 %), Schmp. 162° (aus Äthanol). Die Pd-Ausscheidung beträgt 0.6 g (8 %).

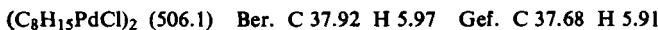
$(C_7H_{13}PdCl)_2$  (478.2) Ber. C 35.20 H 5.46 Gef. C 35.62 H 5.40

### 2,5-Dimethyl-hexen-(2)

*Bis(1-isobutyl-2-methyl- $\pi$ -allyl-palladiumchlorid):* 10 g  $PdCl_2$  und 6.5 g Olefin (1:1) ergeben wieder zunächst den Olefinkomplex, der nach 1 stdg. Erwärmen der Suspension auf 90° sich

<sup>9)</sup> H. O. HOUSE und R. S. RO, J. Amer. chem. Soc. 80, 2428 [1958].

völlig in den *Allylkomplex* umgewandelt hat. Nach dem Abkühlen wird das abgeschiedene Metall (4.1 g, 68%) abfiltriert und das Filtrat mit Benzol ausgeschüttelt. Das zunächst erhaltene dunkle Harz kristallisiert aus 80-proz. Essigsäure nach Behandlung mit Aktivkohle. Schmp. 110–112°. Ausb. 4.3 g (30%).



Im Destillat des Filtrats können mit Dinitrophenylhydrazin Carbonylverbindungen nachgewiesen werden. Auf ihre Isolierung wird verzichtet, da die Dinitrophenylhydrazone der in Frage kommenden Verbindungen nicht bekannt sind.

#### 2.4.4-*Trimethyl-penten-(1)*

*Bis(2-neopentyl- $\pi$ -allyl-palladiumchlorid)* siehe I. c.<sup>3)</sup>.

#### 2.4.4-*Trimethyl-penten-(2)*

*Bis(1-tert.-butyl-2-methyl- $\pi$ -allyl-palladiumchlorid) (VI)* siehe I. c.<sup>5)</sup>.

#### $\alpha$ -Äthyl-acrylsäure

„Durchreaktion“ zu *Crotonaldehyd*: 15 g  $\text{PdCl}_2$  und 8.5 g  $\alpha$ -Äthyl-acrylsäure werden 1 Stde. bei 90° in 50-proz. Essigsäure umgesetzt. Von einem vorübergehenden, leichten gelben Schleier abgesehen, fallen weder ein Olefin- noch ein Allylkomplex aus, sondern es entsteht rasch Pd. Das Filtrat wird destilliert und das Destillat mit Dinitrophenylhydrazin behandelt. Es entsteht 1.0 g *Crotonaldehyd-dinitrophenylhydrazone*. Schmp. 190° (aus Äthanol). Ausbeute 9.4% d. Th.



## II. Oxydation der $\pi$ -*Allylkomplexverbindungen mit Palladiumchlorid*

#### *Bis(1,2-dimethyl- $\pi$ -allyl-palladiumchlorid) (III)*

a) In ungepufferter Lösung zu  $\alpha$ -Methyl-crotonaldehyd und *Methylisopropenylketon*: 1.4 g III werden in 50-proz. Essigsäure mit 1.2 g  $\text{PdCl}_2$  (Molverhältnis 1:2) 1.5 Stdn. unter Schütteln zum Sieden erhitzt. Das ausgeschiedene Pd (0.85 g, 60% Umsatz) wird dekantiert, vom nicht umgesetzten III mit Methanol befreit und gewogen.

Das Filtrat wird etwa zur Hälfte abdestilliert. Aus dem Destillat erhält man 0.60 g (57%, bez. auf den Pd-Umsatz) eines Gemisches von zwei Dinitrophenylhydrazonen, bestehend aus einem in Äthanol schwerer löslichen vom Schmp. 215–217° und einem leichter löslichen vom Schmp. 182–183°. Das erste leitet sich vom  $\alpha$ -Methyl-crotonaldehyd ab, das zweite vom *Methylisopropenylketon*. Misch-Schmp. des letzteren mit einem auf anderem Wege hergestellten Präparat vom Schmp. 184–185° ohne Depression.

b) In gepufferter Lösung zu  $\beta$ -Methyl-crotonaldehyd: Eine 2.5 g (14 mMol) enthaltende Lösung von  $\text{PdCl}_2$  in 50-proz. Essigsäure wird mit verd. Natronlauge auf pH 3 gebracht. Dann werden noch 28 mMol NaOH und 3.0 g III (7.0 mMol) zugegeben, und die Lösung wird zum Sieden erhitzt. Man beendet die Reaktion, wenn alles Pd reduziert ist. Im Destillat erhält man ein einheitliches Dinitrophenylhydrazone, das aus Äthanol bei 173–176° schmilzt. Ausb. 1.4 g (37% d. Th.). Misch-Schmp. mit dem Dinitrophenylhydrazone von  $\beta$ -Methyl-crotonaldehyd ohne Depression.

#### *Bis(1-äthyl-2-methyl- $\pi$ -allyl-palladiumchlorid) (I)*

a) In ungepufferter Lösung: I wird mit  $\text{PdCl}_2$  im Molverhältnis 1:2 in 50-proz. Essigsäure 1.5 Stdn. auf 90° erwärmt, die Lösung dann destilliert und das Destillat mit Dinitrophenylhydrazin versetzt. Es entsteht eine sehr geringe Fällung, die nicht identifiziert werden konnte (Schmelzbereich 125–140°), aber frei war von dem in Äthanol schwerlöslichen und hochschmelzenden Dinitrophenylhydrazone des Mesityloxyds.

b) In gepufferter Lösung zu *Mesityloxyd*: 2.25 g (5 mMol) I werden mit 1.77 g (10 mMol)  $PdCl_2$  in einer auf pH 3 abgepufferten Lösung 45 Min. gekocht. Es scheiden sich 1.48 g Pd (70%) ab, und aus dem Destillat werden 0.54 g Dinitrophenylhydrazone des *Mesityloxyds* gewonnen. Schmp. 195–197°. Ausb. 28% (bez. auf ausgeschiedenes Pd).

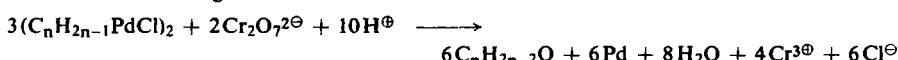
*Bis(1,3-dimethyl-2-äthyl- $\pi$ -allyl-palladiumchlorid) (V)*

a) In ungepufferter Lösung zu 3-Äthyl-penten-(2)-on-(4): Trotz der langen Reaktionszeit von 6 Stdn. bei 90° tritt nur unvollständige Reaktion ein. Die Lösung wird filtriert und zur Hälfte abdestilliert. Im Destillat fällt eine kleine Menge eines Dinitrophenylhydrazons, das aus Äthanol bei 155–157° schmilzt. Der Schmp. des Dinitrophenylhydrazons von 3-Äthyl-penten-(2)-on-(4) liegt bei 157°<sup>10</sup>.

b) In gepufferter Lösung zu 3-Äthyl-penten-(2)-on-(4): Nach 75 Min. ist alles Pd abgeschieden. Es wird das gleiche Dinitrophenylhydrazone wie vorstehend erhalten. Ausb. gering.

**III. Oxydation der  $\pi$ -Allylkomplexverbindungen mit Natrium dichromat und Schwefelsäure**

Nach der Gleichung



werden für 1 Mol Komplex 0.67 Mol Natrium dichromat und 1.67 Mol Schwefelsäure benötigt. In den folgenden Versuchen wird deshalb eine Oxydationslösung verwendet, die 0.333 mMol  $Na_2Cr_2O_7$  und 0.833 mMol  $H_2SO_4$  pro ccm enthält; diese Menge ist 0.5 mMol Allylkomplex äquivalent.

In einem 250-ccm-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und absteigendem Kühler wird der zu oxydierende Allylkomplex in 25-proz. Essigsäure bis zum Sieden erhitzt. Wenn der Dampf die Thermometerkugel erreicht hat, wird mit dem Zutropfen der Oxydationslösung begonnen. Die Zugabe dauert – unter gleichzeitigem Destillieren – etwa 10 Min. Dann wird – unter allmählichem Ersatz des verdampfenden Wassers – noch 10 Min. weiterdestilliert. Nach Wechsel der Vorlage und Zugabe neuen Oxydationsmittels wird mit Dinitrophenylhydrazin geprüft, ob noch Carbonylverbindungen im Destillat vorhanden sind. Ist dies der Fall, so wird das neue Destillat mit der Hauptmenge vereinigt. Die Carbonylverbindungen werden als Dinitrophenylhydrazone gefällt und identifiziert.

*Bis(1-äthyl-2-methyl- $\pi$ -allyl-palladiumchlorid) (I):* Der Ansatz von 2.5 mMol I und 6 ccm Oxydationslösung liefert 0.36 g (26%) eines Dinitrophenylhydrazons, das roh zwischen 125 und 140°, nach viermaligem Umkristallisieren aus Äthanol bei 143° schmilzt. Es handelt sich um das Dinitrophenylhydrazone des 2-Methyl-penten-(1)-ons-(3) (Lit.<sup>11</sup>): Schmp. 141–142°.

$C_{12}H_{14}N_4O_4$  (278.3) Ber. C 51.80 H 5.19 N 20.17 Gef. C 51.95 H 5.18 N 20.03

Das Fehlen von 2-Methyl-penten-(2)-al-(1), das bei der Oxydation von I mit Mangandioxyd faßbar ist, dürfte auf eine weitgehende oxydative Zerstörung dieses Aldehyds zurückzuführen sein.

*Bis(1,3-dimethyl-2-äthyl- $\pi$ -allyl-palladiumchlorid) (V)*

a) 1.20 g V (2.5 mMol) werden mit 7 ccm Oxydationslösung umgesetzt. Ausb. 1.08 g (74%) 3-Äthyl-penten-(2)-on-(4)-dinitrophenylhydrazone, Schmp. 156–157°.

$C_{13}H_{16}N_4O_4$  (292.3) Ber. C 53.42 H 5.52 Gef. C 53.58 H 5.50

<sup>10</sup> R. HEILMANN, G. DE GAUDEMARIS und P. ARNAUD, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 240, 1542 [1955].

<sup>11</sup> B. S. KUPIN und A. A. PETROV, C. A. 54, 19454i [1960].

b) *Überoxydation zu Pentandion-(2,3)*: Es werden auf 1 Mol V 2 Mol  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  und 7 Mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eingesetzt: 9.6 g V, 10.5 g  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  und 7.5 ccm konz. *Schwefelsäure* werden in 50-proz. Essigsäure langsam vereinigt. Nach kurzem Aufkochen ist die Reaktion beendet. Bei der anschließenden Destillation wird ein gelbes, sich in zwei Schichten trennendes Kondensat erhalten. Die obere Schicht enthält 0.88 g *Pentandion-(2,3)*, in der unteren Schicht sind 2.4 g Diketon gelöst, das mit Methylenechlorid ausgeschüttelt wird. Rohausb. 98% d. Th. Identifizierung durch Überführung in den orangefarbenen Nickel-Dimethyldioxim-Komplex vom Schmp.  $273^\circ$  (Lit.<sup>12)</sup>:  $280^\circ$ , korrig.).

*Bis(1,1,2-trimethyl- $\pi$ -allyl-palladiumchlorid)*: Dieser sehr stabile Komplex zersetzt sich zwar mit *Chromsäure*, es kann jedoch aus ihm nur ein Aldehyd entstehen, der der Weiteroxydation anheimfällt. Dagegen gelingt es mit *Mangandioxyd*, den erwarteten ungesättigten Aldehyd zu fassen.

*Bis(1-tert.-butyl-2-methyl- $\pi$ -allyl-palladiumchlorid) (VI)*: 2.53 g VI (5.00 mMol) werden mit 15 ccm *Oxydationslösung* sehr langsam umgesetzt. Aus dem Destillat werden 0.58 g (19%) eines einheitlichen Dinitrophenylhyrazons vom *2,4,4-Trimethyl-penten-(2)-al-(1)* erhalten, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol bei  $203 - 204^\circ$  schmilzt (Lit.<sup>13)</sup>: Schmp.  $203 - 204^\circ$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4$  (306.3) Ber. C 54.89 H 5.93 N 18.29 Gef. C 55.01 H 6.14 N 18.37

#### IV. Oxydation der $\pi$ -Allylkomplexverbindungen mit *Mangandioxyd* und *Schwefelsäure*

In einem 250-ccm-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und absteigendem Kühler werden die *Komplexverbindung* und das *Mangandioxyd* in 25-proz. Essigsäure vorgelegt. Man erhitzt zum Sieden und lässt die ber. Menge 2n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  innerhalb von etwa 10 Min. zutropfen, wobei gleichzeitig die übergehenden Dämpfe kondensiert werden. Es wird noch weitere 10 Min. unter Ersatz des verdampfenden Wassers destilliert. Im Destillat fällt man die *Carbonylverbindungen* als Dinitrophenylhydrazone.

*Bis(2-methyl- $\pi$ -allyl-palladiumchlorid) (II)*: II wird sehr leicht oxydiert, es gelingt aber nicht annähernd, den gebildeten Aldehyd unzersetzt abzudestillieren (Geruch nach *Methylglyoxal*). Aus 2.0 g II (5 mMol) und 2 g *Mangandioxyd* (23 mMol) wird 1.0 g *Methacroleindinitrophenylhydrazone* (40% d. Th.) erhalten, aus Essigester Schmp.  $200 - 201^\circ$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_4$  (250.2) Ber. C 48.00 H 4.03 N 22.39 Gef. C 48.48 H 4.30 N 22.32

*Bis(1,2-dimethyl- $\pi$ -allyl-palladiumchlorid) (III)*: 1.05 g III (2.5 mMol), 1.0 g *Mangandioxyd* (11 mMol) und 10 ccm 2n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ergeben nach der Destillation und Fällung 1.1 g (84%) eines Gemisches der Dinitrophenylhydrazone von  *$\alpha$ -Methyl-crotonaldehyd* und *Methylisopropenylketon*. Bei vorsichtiger Behandlung mit warmem Äthanol bleibt im wesentlichen das Aldehydderivat zurück (0.5 g). Die Identität der Produkte wird durch Misch-Schmp. nachgewiesen.

*Bis(1-äthyl-2-methyl- $\pi$ -allyl-palladiumchlorid) (I)*: Die Umsetzung von 10 mMol I liefert 0.50 g (18% d. Th.) eines Gemisches von Dinitrophenylhydrazenen. Durch Umkristallisieren aus Äthanol erhält man das Hydrazon von *2-Methyl-penten-(1)-on-(3)* vom Schmp.  $143^\circ$

<sup>12)</sup> H. L. RILAY, S. F. MORLEY und N. A. C. FRIEND, J. chem. Soc. [London] 1932, 1878.

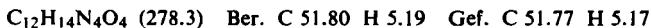
<sup>13)</sup> D. J. HADLEY, R. H. HALL, R. HEAP und D. I. H. JACOBS, J. chem. Soc. [London] 1954, 1416.

und das des *2-Methyl-penten-(2)-als-(1)* vom Schmp. 158 – 160° (Lit.<sup>14)</sup>: 162°). Letzteres gibt folgende Analyse:

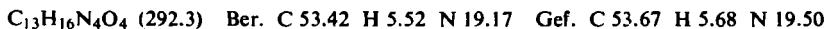


*Bis(1,2,3-trimethyl- $\pi$ -allyl-palladiumchlorid) (IV):* Aus 1.13 g *IV* (2.5 mMol), 0.50 g *Mangandioxyd* (6 mMol) und 10 ccm 2n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  werden 0.53 g (38 % d. Th.) Dinitrophenylhydrazen von *3-Methyl-penten-(2)-on-(4)* erhalten. Schmp. 198 – 200°.

*Bis(1,1,2-trimethyl- $\pi$ -allyl-palladiumchlorid):* 1.13 g *Komplex* (2.5 mMol), 1.0 g *Mangandioxyd* (11 mMol) und 10 ccm 2n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ergeben 0.18 g (13 % d. Th.) eines Dinitrophenylhydrazons vom Schmp. 193 – 195° (aus Äthanol). Nach I. c.<sup>15)</sup> schmilzt das Dinitrophenylhydrazen des *2,3-Dimethyl-crotonaldehyds* bei 198°.



*Bis(1-isopropyl-2-methyl- $\pi$ -allyl-palladiumchlorid):* 2.75 g *Komplex* (5.75 mMol) werden mit 2.0 g (23 mMol) *Mangandioxyd* und 30 ccm 2n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  umgesetzt. Das Destillat wird nochmals destilliert, wobei die ersten 2 ccm gesondert aufgefangen werden. Sie bilden zwei Schichten, von denen die obere 0.25 g (19 %) eines Aldehyds enthält. Aus der unteren Schicht und der Hauptmenge des Destillats werden 0.3 g Dinitrophenylhydrazen (9 % d. Th.) ausgefällt. Das direkt abgeschiedene Produkt zeigt eine starke Reduktionswirkung gegen alkalisch-ammoniakalische Silbernitratlösung. Die Dinitrophenylhydrazen-Fällung ist einheitlich. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol schmilzt die Substanz bei 168 – 168.5°. Es handelt sich sehr wahrscheinlich um das noch unbekannte Dinitrophenylhydrazen des *2,4-Dimethyl-penten-(2)-als-(1)*.



<sup>14)</sup> H. NORMANT, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **240**, 1435 [1955].

<sup>15)</sup> W. J. HICKINBOTTOM, D. R. HOGG, D. PETERS und D. G. M. WOOD, J. chem. Soc. [London] **1954**, 4400.