

RUDOLF HÜTTEL und HANS DIETL

Olefin-Palladiumchlorid-Komplexe, IX¹⁾**Die π -Allyl-Komplexe des Palladiumchlorids aus Cyclododecen und 1-Methyl-cyclododecen-(1)**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 20. November 1964)

trans-Cyclododecen sowie Gemische von *cis*- und *trans*-Cyclododecen verschiedenen Isomerenverhältnisses liefern bei Umsetzung mit Palladiumchlorid immer das gleiche Gemisch aus drei *cis-trans*-isomeren π -Allyl-Komplexen. Das Reaktionsprodukt aus 1-Methyl-cyclododecen-(1) und Palladiumchlorid ist ein „exocyclischer“ π -Allyl-Komplex.

1. CYCLODODECEN

Cyclododecen existiert in *cis-trans*-isomeren Formen, von denen die *trans*-Form im Gleichgewicht bevorzugt ist. Messungen der säurekatalysierten Gleichgewichtslage bei verschiedenen Temperaturen liegen von M. SVOBODA und J. SICHER²⁾ sowie von A. C. COPE, P. T. MOORE und W. R. MOORE³⁾ vor. Bei Raumtemperatur dürfte demnach der Gehalt an *trans*-Form im Gleichgewichtsgemisch 60–63 % betragen.

Nach unserer gaschromatographischen Analyse an einer 3-m-Diäthylenglykol-Succinat-Polyester-Säule enthalten zwei uns von der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik sowie den Chemischen Werken Hüls überlassene Präparate die *cis-trans*-Isomeren im Verhältnis 30:70. Durch präparative Gaschromatographie an der gleichen Säule haben wir daraus Gemische mit anderen *cis-trans*-Verhältnissen, nämlich 5:95, 25:75 und 78:22 hergestellt, außerdem aus Cyclododecyl-dimethylaminoxid das praktisch reine *trans*-Isomere²⁾ ($\geq 97\%$).

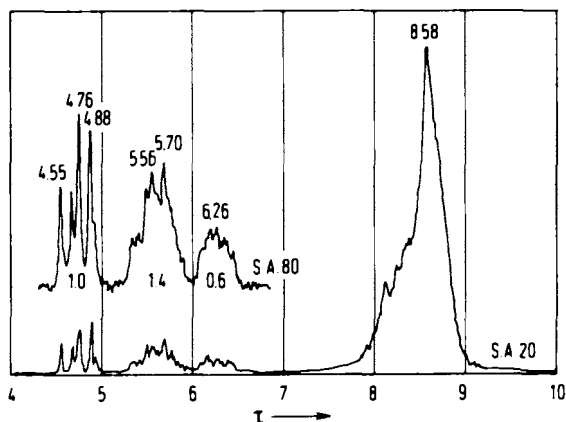
Aus allen diesen Proben haben wir in der üblichen Weise, d. h. in 50-proz. Essigsäure (1 Stde. bei Siedetemperatur) mit Palladiumchlorid, über einen zunächst ausfallenden braunen Olefinkomplex hinweg eine hellgelbe Substanz $(C_{12}H_{21}PdCl)_2$ vom Schmp. 165–166° (Zers.) in Ausbeuten zwischen 30 und 40 % dargestellt. Die NMR-Spektren der aus Cyclododecenen ganz verschiedener Isomerenzusammensetzung gewonnenen Präparate des π -Allyl-Komplexes sind praktisch identisch. Neben dem Signal für die CH_2 -Protonen kommen im Allylbereich drei Signalgruppen mit den Schwerpunkten 4.76, 5.63 und 6.26 τ vor (Abbild. 1).

Die Intensität der beiden letzten Signale ist zusammen doppelt so groß wie die des ersten. Dieses ist dem mittleren Proton (H_x) der Allylgruppe zuzuordnen, die Signale bei 5.63 τ und 6.26 τ den beiden äußeren Allylprotonen. An den drei benachbarten — im wesentlichen sp^2 -hybridisierten — Kohlenstoffatomen des π -Allylsystems sind

¹⁾ VIII. Mittell.: R. HÜTTEL, H. CHRIST und K. HERZOG, Chem. Ber. 97, 2710 [1964].

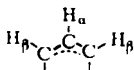
²⁾ Chem. and Ind. 1959, 290.

³⁾ J. Amer. chem. Soc. 82, 1744 [1960].

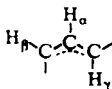


Abbild. 1. NMR-Spektrum des Gemisches isomerer π -Allyl-Palladiumchlorid-Komplexe aus Cyclododecen beliebigen *cis-trans*-Verhältnisses. 60 MHz. Konz. 290 mg/ccm DCCl_3 . Standard 10.0 τ für TMS

hinsichtlich der Verteilung von drei Wasserstoffatomen und der endständigen CH_2 -Gruppen des Ringes die folgenden drei Anordnungen denkbar, die bezüglich der Stellung der H-Atome zueinander als *cis-cis*-, *cis-trans*- und *trans-trans*-Form bezeichnet werden können.



I



II



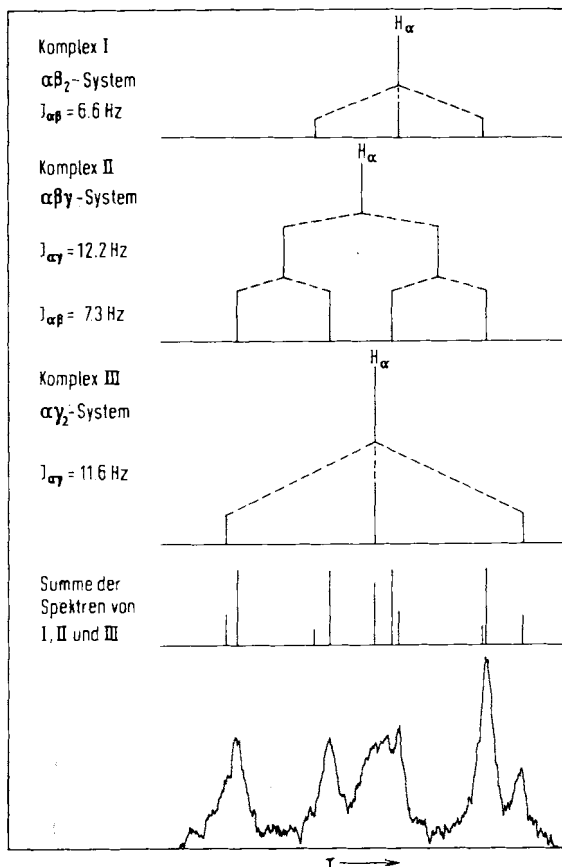
III

Aus der Anwesenheit von zwei Signalen für die äußeren Allylprotonen geht hervor, daß sowohl *cis*-Protonen H_β (bezogen auf H_α) als auch *trans*-Protonen H_γ vorhanden sein müssen. Da diese beiden Signale verschiedene Intensität aufweisen, sind im Komplexbgemisch mindestens zwei der Formen I–III, vielleicht auch alle drei, enthalten.

Die Entscheidung dieser Frage ist durch eine Analyse der gedehnten Signalgruppe für H_α (Abbild. 2) möglich, die wir Herrn Dr. H. A. BRUNE vom Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe verdanken.

Ohne Berücksichtigung der Feinaufspaltung durch die Methylenprotonen des Ringes spalten die H_β in I das Signal für H_α zu einem Triplett auf, dessen Kopplungskonstante $J_{\alpha\beta} = 6.6$ Hz für *cis*-Protonen häufig beobachtet wird⁴⁾. Den gleichen Effekt haben die Protonen H_γ in III ($J_{\alpha\gamma} = 11.6$ Hz). Setzt man voraus, daß in II die Protonen H_β und H_γ etwa mit den gleichen Kopplungskonstanten koppeln wie in I und III, so erhält man für II vier gleichstarke Signale mit den Konstanten $J_{\alpha\beta} = 7.3$ Hz und $J_{\alpha\gamma} = 12.2$ Hz. Die ganze Signalgruppe für H_α setzt sich also aus zehn Einzelsignalen zusammen, die bei der – allerdings mit erheblichen Fehlergrenzen behafteten – gewichtsmäßigen Auswertung der Intensitäten ein ungefähres Verhältnis I:II:III = 10:50:40 ergeben. Entsprechend diesen Verhältnissen sollten sich die Intensitäten der Signale bei 5.63 und 6.26 τ wie 7:13 verhalten, wenn man – den bisherigen Erfahrungen entsprechend^{4,1)} – das Signal mit höherem τ -Wert den *trans*-

⁴⁾ S. D. ROBINSON und B. L. SHAW, J. chem. Soc. [London] 1963, 4806.



Abbild. 2. NMR-Spektrum (60 MHz) des π -Allyl-Komplexes aus Cyclododecen. Konz. 290 mg/ccm DCCl_3 . Analyse des gedehnten Signals für H_α (4.76 τ)

Protonen zugeordnet. Tatsächlich beträgt aber die Intensität des Signals bei höheren Feldstärken nur etwa 30 Prozent der Gesamtintensität beider Liniengruppen. Nun sind jedoch die chemischen Verschiebungen nicht nur durch die unmittelbaren Bindungspartner, sondern auch durch weiter entfernte Substituenten — z. B. über ihren Einfluß auf die magnetische Anisotropie oder durch Auswirkung auf die Valenzwinkel — bedingt. Daher ist durchaus nicht sicher, daß die chemischen Verschiebungen der beiden Protonenarten H_β und H_γ in der Verbindung II durch die gleichen Einflüsse wie in I und III bestimmt werden. Würde man etwa in diesem Falle annehmen, daß H_γ in II als Folge des Einflusses der $[\text{CH}_2]_9$ -Brücke zu niedrigerer Resonanzfeldstärke verschoben ist, dann wäre ein Intensitätsverhältnis der beiden Signale 12:8 zu erwarten, das dem beobachteten Verhältnis nahe kommt. Eine endgültige Zuordnung kann erst bei Vorliegen der Untersuchungsergebnisse weiterer Beispiele gegeben werden. Das wesentliche Ergebnis aber, daß nämlich (unseres Wissens zum ersten Mal)

die Existenz von drei *cis-trans*-isomeren π -Allyl-Palladiumchlorid-Komplexen eines Olefins nachgewiesen worden ist, wird hierdurch nicht berührt, weil diese Schlußfolgerung auf der Auswertung eines anderen Signals beruht.

Wie der Versuch mit reinem *trans*-Cyclododecen am augenfälligsten zeigt, erfolgt bei der Komplexbildung eine Isomerisierung des Olefins. Zur Entscheidung, ob dieser Vorgang bei der Komplexbildung selbst eintritt oder ob er der Komplexbildung vorgeschaltet ist, haben wir 97-proz. *trans*-Cyclododecen in Benzol mit dem π -Allyl-Komplex-Gemisch bzw. Palladiummetall fünf Stunden gekocht und in einem anderen Versuch das gleiche Olefin eine Stunde lang in siedender 0.2*n* HCl/50-proz. Essigsäure erhitzt. Die verwendete Salzsäurekonzentration entspricht etwa der Menge des bei der Bildung des π -Allyl-Komplexes in Freiheit gesetzten Chlorwasserstoffs. In allen Fällen wird keine nennenswerte Bildung des *cis*-Isomeren beobachtet, so daß die Isomerisierung während der Komplexbildung eintreten muß.

Die Frage, ob in der kristallisierten Substanz ein Gemisch aller drei Isomeren oder nur eines von ihnen vorliegt, muß offen bleiben. Im letzteren Falle würde sich das (lösungsmittelabhängige) Gleichgewicht der Isomeren erst beim Lösen einstellen. Die NMR-Spektren der in anderen Lösungsmitteln als Chloroform gelösten Substanz sind wegen der geringen Löslichkeit und wegen des geringen Anteils der Allylprotonen an der Gesamtintensität nicht zu gebrauchen. Die Unterschiede in den IR-Spektren der gelösten und der festen Substanz gehen über das in solchen Fällen Übliche nicht hinaus. Die in Nadeln kristallisierte Substanz sieht unter dem Mikroskop einheitlich aus. Dünnschicht- und papierchromatographische Trennversuche haben bei uns auch in einfacheren Fällen als dem vorliegenden bisher immer versagt. Eine Fraktionierung der Substanz durch Kristallisation aus Benzol lieferte vier NMR-spektrographisch identische Fraktionen.

Die reduktive Spaltung der Substanz mit methanolischer Lauge⁵⁾, bei der nur 5 Minuten lang auf etwa 60° erwärmt werden muß und bei der deshalb eine Isomerisierung des Olefins mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen ist, führt in 84-proz. Ausbeute wieder zu einem *cis-trans*-Cyclododecen-Gemisch 30:70. Da H_β und H_γ im Komplex gerade in diesem Verhältnis vorliegen, ist zu schließen, daß die Wasserstoffaufnahme an den *cis*- oder *trans*-substituierten äußeren Allylkohlenstoffatomen mit gleicher Geschwindigkeit abläuft.

2. 1-METHYL-CYCLODODECEN-(1) UND METHYLEN-CYCLODODECAN

1-Methyl-cyclododecen-(1), dargestellt aus Cyclododecanon und der Methyl-Grignard-Verbindung, besteht nach Gaschromatogramm und NMR-Spektrum ebenfalls aus einem *cis-trans*-Isomerengemisch, etwa im Verhältnis 55:45. Die Zuordnung gelingt auf Grund der IR-Banden bei 867/cm für das *cis*-Isomere und bei 973/cm für die *trans*-Form⁶⁾.

Bei der Umsetzung dieses Gemisches mit Palladiumchlorid entsteht zunächst der Olefinkomplex, der hier wesentlich stabiler ist als beim unsubstituierten Zwölfring. Es ist deshalb zwar siebenstündiges Erhitzen nötig, um ihn vollständig in den π -Allyl-Komplex $(C_{13}H_{23}PdCl)_2$ vom Schmp. 194–195° (Zers.) überzuführen; dennoch ist

⁵⁾ H. CHRIST und R. HÜTTEL, Angew. Chem. **75**, 921 [1963]; Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 626 [1963].

⁶⁾ A. C. COPE, D. AMBROS, E. CIGANEK, C. E. HOWELL und Z. JACURA, J. Amer. chem. Soc. **82**, 1750 [1960].

wegen der geringen Oxydationsempfindlichkeit die Ausbeute größer, nämlich 76%. Das NMR-Spektrum der Substanz zeigt im Allylbereich drei Signale gleicher Intensität (siehe Tab.).

NMR-Spektrum (60 MHz) des π -Allyl-Komplexes aus *cis-trans*-1-Methyl-cyclododecen-(1) (55:45). Konz. 100 mg/ccm DCCl_3 .

S = Singulett; M = Multiplett; in Klammern rel. Intensität

τ (ppm):	6.22—6.45 M (1)	6.27 S (1)	7.35 S (1)	7.80—8.93 M (20) (Max. bei 8.53)
Zuordnung:	H ¹	H ²	H ³	Ring-CH ₂
	(vgl. IV u. V)			

Dieses Spektrum beweist, daß die seitenständige Methylgruppe als Methylen in die Allylgruppe einbezogen ist⁷⁾. Wegen der Überlagerung des H¹-Signals durch das H²-Signal ist eine Analyse dieser Resonanz nicht möglich; es kann also nicht entschieden werden, ob seine Form nur eine Folge der benachbarten Ring-CH₂-Protonen ist oder ob auch eine *cis-trans*-Isomerie entsprechend den Formeln IV und V eine Rolle spielt.



Die exocyclische Struktur des Komplexes wird dadurch bestätigt, daß aus Methylen-cyclododecan, hergestellt aus Cyclododecanon und Triphenylphosphin-methylen, die gleiche Substanz entsteht, wenn man es mit Palladiumchlorid umsetzt⁸⁾. Die Identität ist durch Schmelzpunkt, IR- und NMR-Spektrum bewiesen.

Herrn Dr. H. A. BRUNE, Karlsruhe, danken wir auch an dieser Stelle herzlich für seine Mitwirkung; die NMR-Spektren wurden im Institut für Anorganische Chemie der Universität München aufgenommen, wofür wir Herrn Doz. Dr. H. P. FRITZ sowie Fräulein I. VOLTERS und Fräulein I. REITHEBUCH bestens danken; der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG, Ludwigshafen, und der CHEMISCHE WERKE HÜLS AG, Marl, sind wir für die Überlassung von Chemikalien, dem FONDS DER CHEMIE für eine Sachbeihilfe zu großem Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

trans-Cyclododecen: Da M. SVOBODA und J. SICHER²⁾ keine experimentellen Angaben für ihre Synthese dieses Olefins aus dem Cyclododecyl-dimethylaminoxid machen, haben wir mit sinngemäßer Übertragung der von A. C. COPE, D. C. MCLEAN und N. A. NELSON⁹⁾ für die Darstellung des Cyclodecens gegebenen Vorschrift gearbeitet. Aus 40 g Cyclododecanon werden 37.1 g (85%) Cyclododecanonoxim erhalten, daraus mit Natrium und Äthanol 19.5 g (57%) Cyclododecylamin, dessen Methylierung mit Ameisensäure und Formaldehyd 9.5 g (42%) Cyclododecyl-dimethylamin liefert. Mit 30-proz. Wasserstoffperoxyd in Methanol wird das Aminoxyd dargestellt. Nach Zerstörung des Wasserstoffperoxyds mit Palladiumschwarz

⁷⁾ R. HÜTTEL, H. DIETL und H. CHRIST, Chem. Ber. 97, 2037 [1964].

⁸⁾ Manuskript-Ergänzung am 2. Februar 1965.

⁹⁾ J. Amer. chem. Soc. 77, 1628 [1955].

wird das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand im Stickstoffstrom bei 4 Torr durch Erwärmen auf 100° zersetzt und langsam (16 Stdn.) destilliert. Das Destillat wird mit Salzsäure ausgeschüttelt, die organische Phase getrocknet und destilliert. Sdp.₁₄ 106°. Ausb. 2.9 g (29%). Nach gaschromatographischer Analyse enthält die Substanz mindestens 97% *trans*-Isomeres.

Gaschromatographie des Cyclododecens

a) *Analytisches Verfahren*: 3-m-Diäthylenglykol-Succinat-Polyester, Durchmesser 3 mm, 64°, 4.0 l Wasserstoff/Stde., eingespritzte Menge: 2–4 μ l.

Retentionszeiten: *trans*-Form 61 Min., *cis*-Form 70 Min.

b) *Präparative Methode*: 3-m-Diäthylenglykol-Succinat-Polyester, Durchmesser 8 mm, 90°, 30 l Stickstoff/Stde., eingespritzte Menge 0.1 ccm.

Wegen der veränderten Bedingungen gelingt keine vollständige Trennung der beiden Isomere, es werden deshalb 3 Fraktionen aufgefangen. Bei zehnmaliger Durchführung der Operation mit einem Ausgangsmaterial, das rund 30% *cis*-Cyclododecen enthält, werden aufgefangen:

Frakt. 1: 0.36 g, 5% *cis*-Form, 95% *trans*-Form

Frakt. 2: 0.50 g, 25% *cis*-Form, 75% *trans*-Form

Frakt. 3: 0.08 g, 78% *cis*-Form, 22% *trans*-Form

Versuche zur Isomerisierung des trans-Cyclododecens

a) 0.250 ccm *trans*-Cyclododecen werden in 5.0 ccm 50-proz. Essigsäure unter Rühren 1 Stde. rückfließend gekocht; dann versetzt man mit 15 ccm Wasser und destilliert. Die obere, organische Schicht wird abgetrennt und gaschromatographisch als *trans*-Cyclododecen identifiziert, dessen *cis*-Gehalt kaum meßbar höher liegt als der des Ausgangsmaterials.

Der gleiche Versuch, unter Zusatz von 0.15 g Palladiumpulver, hat das gleiche Ergebnis, ebenso ein Versuch unter Zusatz von 0.5 ccm 2*n* HCl.

b) 10 mg *Bis*-(1.3-nonamethylen- π -allyl-palladiumchlorid) werden in 1.0 ccm Benzol mit 0.10 ccm *trans*-Cyclododecen 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Es scheidet sich Palladium als Spiegel ab. Dann werden ca. 0.5 ccm Benzol abdestilliert und der Rückstand gaschromatographisch als eine Lösung von *trans*-Cyclododecen identifiziert, dessen geringfügig erhöhter *cis*-Gehalt aus dem zerstörten Komplex stammt.

Bis-(1.3-nonamethylen- π -allyl-palladiumchlorid) (*Gemisch I + II + III*): 9.0 g PdCl₂ in 50-proz. Essigsäure werden mit 10.0 g Cyclododecen beliebigen Isomerenverhältnisses versetzt und geschüttelt, wobei sofort der braune Olefinkomplex ausfällt. Es wird dann 1 Stde. unter Schütteln rückfließend gekocht, nach Abkühlen mit 500 ccm Wasser versetzt und über Nacht stehengelassen. Der schwarze Bodenkörper wird abgesaugt, mehrfach mit warmem Benzol extrahiert, filtriert und das Benzol i. Vak. abdestilliert. Der verbleibende gelbe Rückstand wird aus Benzol umkristallisiert: Lange, feine Nadeln vom Schmp. 165–166° (Zers.). Rohausb. 30–40%, der Rest des eingesetzten PdCl₂ wird als Metall gewonnen. Aus dem Filtrat kann mit Benzol keine Komplexverbindung mehr isoliert werden.

(C₁₂H₂₁PdCl₂) (614.3) Ber. C 46.92 H 6.89 Pd 34.64 Gef. C 46.76 H 6.88 Pd 35.05

UV-Spektrum (in Dioxan): λ_{\max} (log ϵ) 238 (4.33); 328 m μ (3.34).

Reduktive Zerlegung des Komplexes: Zu 3.07 g (5.00 mMol) *Bis*-(1.3-nonamethylen- π -allyl-palladiumchlorid), suspendiert in 10 ccm Methanol, werden 13 ccm 1*n* methanol. KOH gegeben und 5 Min. unter Rückfluß auf dem Dampfbad erwärmt. Die vom Pd filtrierte Lösung wird gaschromatographisch analysiert. Verhältnis *cis* : *trans*-Cyclododecen 30 : 70.

Die Lösung versetzt man mit 50 ccm Wasser und destilliert davon ungefähr 8 ccm ab. Das Destillat wird mit Wasser verdünnt und die abgeschiedene organische Schicht abgetrennt. Sie wiegt 1.48 g, enthält aber laut Gaschromatogramm noch rund 5% Wasser, so daß die Ausbeute an Cyclododecen 84% d. Th. beträgt.

1-Methyl-cyclododecen-(1): 50.0 g *Cyclododecanon* werden in der üblichen Weise mit *Methylmagnesiumbromid* umgesetzt, das Reaktionsprodukt mit Salzsäure zerlegt und das Carbinol isoliert. Dieses wird mit 2.5 g *Jod* 3 Stdn. unter Rückfluß auf 130–140° erhitzt, das Reaktionsgemisch mit Äther aufgenommen, die Ätherphase abgetrennt, das Jod mit NaHSO_3 -Lösung entfernt und die Ätherlösung destilliert. Sdp.₁₄ 119–120°. Ausb. 29.2 g (59%).

$\text{C}_{13}\text{H}_{24}$ (180.3) Ber. C 86.58 H 13.42 Gef. C 86.35 H 13.49

Das NMR-Spektrum der Substanz zeigt im Bereich olefinischer Protonen zwei etwa gleichstarke Triplets mit 4.59 und 4.82 τ , deren Gesamtintensität sich zur Gesamtintensität der Signale der paraffinischen Protonen wie 1:23 verhält.

Nach gaschromatographischer Analyse an einer Diäthylenglykol-Succinat-Polyester-Säule (3 m \times 3 mm, 100°, 3.8 l H_2 /Stde.) besteht die Substanz neben einer kleinen Verunreinigung (ca. 3%, Ret.-Zeit 19.4 Min.) aus 44% *trans-1-Methyl-cyclododecen-(1)* (24.8 Min.) und 53% *cis-1-Methyl-cyclododecen-(1)* (28.4 Min.).

Zuordnung der gaschromatographischen Anzeigen zum cis- und trans-Isomeren: Im präparativen Gaschromatographen an einer Diäthylenglykol-Succinat-Polyester-Säule (3 m \times 8 mm, 90°, 30 l H_2 /Stde.) gelingt nur eine Anreicherung des *cis*- bzw. *trans*-Isomeren. Teilt man das austretende Olefin in drei Teile im Verhältnis 1:2:1 und analysiert diese Fraktionen gaschromatographisch, so ergeben sich die folgenden Verhältnisse:

1. Frakt.: 30% *cis*, 70% *trans*
2. Frakt.: 55% *cis*, 45% *trans*
3. Frakt.: 80% *cis*, 20% *trans*

Die IR-Spektren der 1. und 3. Frakt. unterscheiden sich in charakteristischer Weise. Nach A. C. COPE und Mitarbb.⁶⁾ zeigen cyclische *trans*-Olefine eine Bande bei 973/cm, die in der 1. Frakt. verstärkt auftritt. Umgekehrt zeigt die 3. Frakt. eine verstärkte Bande bei 867/cm, die dem *cis*-Isomeren zukommen muß.

Das dargestellte 1-Methyl-cyclododecen-(1) enthält laut NMR- und IR-Spektrum kein Methylen-cyclododecan. Nachweisbarkeitsgrenze etwa 2%.

Bis-(1.2-decamethylen- π -allyl-palladiumchlorid): 2.90 g (16.4 mMol) PdCl_2 in 50-proz. Essigsäure werden mit 3.40 g *1-Methyl-cyclododecen-(1)* versetzt und 1 Stde. bei Raumtemperatur geschüttelt. Es entsteht ein braunes Öl. Dann wird 7 Stdn. unter Rückfluß und Schütteln gekocht, nach dem Abkühlen mit 300 ccm Wasser verdünnt und über Nacht stehen gelassen. Der schwarze Niederschlag wird abgesaugt und mit warmem Benzol behandelt. Nach dem Filtrieren wird das Benzol verdampft und der gelbe Rückstand aus Benzol umkristallisiert. Blaßgelbe, feine Nadeln vom Schmp. 194–195° (Zers.). Rohausb. 4.00 g (76%). Das abgeschiedene Palladium wiegt 0.36 g (21%).

$(\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{PdCl})_2$ (642.3) Ber. C 48.72 H 7.22 Pd 33.13 Gef. C 49.13 H 7.37 Pd 34.17

UV-Spektrum (in Dioxan): λ_{max} (log ϵ) 235 (4.22, Schulter); 332 m μ (3.34).

*Methylen-cyclododecan*⁸⁾: In der üblichen Weise werden 430 ccm einer 0.825 *m* ätherischen *n*-Butyllithium-Lösung (0.355 Mol) mit 126 g (0.355 Mol) *Methyl-triphenyl-phosphoniumbromid* umgesetzt und nach 3 Stdn. innerhalb von 30 Min. mit 50 g *Cyclododecanon* (0.275 Mol) in 450 ccm Äther vereinigt. Nach 12stdg. Kochen wird mit 800 ccm Wasser versetzt,

die Ätherschicht abtrennt und der Rückstand der abgedampften Ätherlösung mit Wasserdampf destilliert. Das organische Destillat wird noch einmal i. Vak. destilliert. Sdp.₁₅ 125°. Ausb. 14.5 g (29%).

$C_{13}H_{24}$ (180.3) Ber. C 86.58 H 13.42 Gef. C 86.53 H 13.30

Das Gaschromatogramm der Substanz an einer Diäthylenglykol-Succinat-Polyestersäule (3 m × 3 mm, 100°, 3.8 / H₂/Stde.) zeigt nur einen Peak. Es ist nicht möglich, an dieser Säule ein Gemisch aus 1-Methyl-cyclododecen und Methylen-cyclododecan zu trennen. Doch besitzt man im IR- und NMR-Spektrum zwei unabhängige und empfindliche Identifizierungsmethoden. Die IR-Aufnahmen des Methylen-cyclododecans zeigen eine starke, schmale Bande bei 889/cm, die der CH-Waggingschwingung asymmetrisch disubstituierter Olefine entspricht. Das NMR-Spektrum zeigt im Bereich olefinischer Protonen nur ein scharfes Singulett bei 5.14 τ (in $DCCl_3$), dessen Intensität sich zur Gesamtintensität der paraffinischen Protonen wie 2:22 verhält.

Setzt man *Methylen-cyclododecan* auf die gleiche Weise, wie beim 1-Methyl-cyclododecen beschrieben, mit $PdCl_2$ um, so erhält man das gleiche *Bis-(1.2-decamethylen- π -allyl-palladiumchlorid)* wie dort⁸⁾. Schmp. 194–195° (Zers.). Ausb. 91%. Das abgeschiedene Palladium entspricht 5% d. Th.

$(C_{13}H_{23}PdCl)_2$ (642.3) Ber. C 48.72 H 7.22 Gef. C 48.49 H 7.09

Die beiden Substanzen sind nach Misch-Schmp., UV-, IR- und NMR-Spektrum identisch.
[601/64]