

WALTER HAFNER, REINHARD JIRA, JOSEF SEDLMEIER
und JÜRGEN SMIDTÜber die Reaktionen von Olefinen mit wäßrigen Lösungen
von PalladiumsalzenAus dem Consortium für elektrochemische Industrie GmbH, München
(Eingegangen am 24. September 1960)*)

Es wird versucht, die Reaktionen von Olefinen mit wäßrigen Lösungen von Palladiumsalzen mechanistisch zu deuten. Bei α -Olefinen tritt der nucleophile Reaktionspartner überwiegend am alkylierten C-Atom der Doppelbindung ein. Die Einflüsse von Säuren und Komplexliganden auf die Reaktionsabläufe werden auf verschiedene starke Polarisierung der ungesättigten Verbindungen in den jeweiligen Palladiumkomplexen zurückgeführt.

Vor einiger Zeit wurde über die Umsetzung von Olefinen mit Verbindungen der Platinmetalle, insbesondere Palladiumchlorid berichtet¹⁾. In wäßrigen Lösungen erhält man danach aus Äthylen Acetaldehyd, aus Propylen und höheren Olefinen vorwiegend Ketone gleicher Kohlenstoffzahl. Der Reaktionsverlauf wird durch die Gleichung



summarisch wiedergegeben. Die Verhältnisse beim Platin sowie verschiedene Versuchsergebnisse mit Palladiumsalzen rechtfertigen die Annahme eines Edelmetall-Olefin-Komplexes als Zwischenstufe. Aus der pH-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit wurde geschlossen, daß der Komplexzerfall durch Angriff eines Hydroxylions auf das durch die Komplexbildung stark polarisierte Olefin eingeleitet wird.

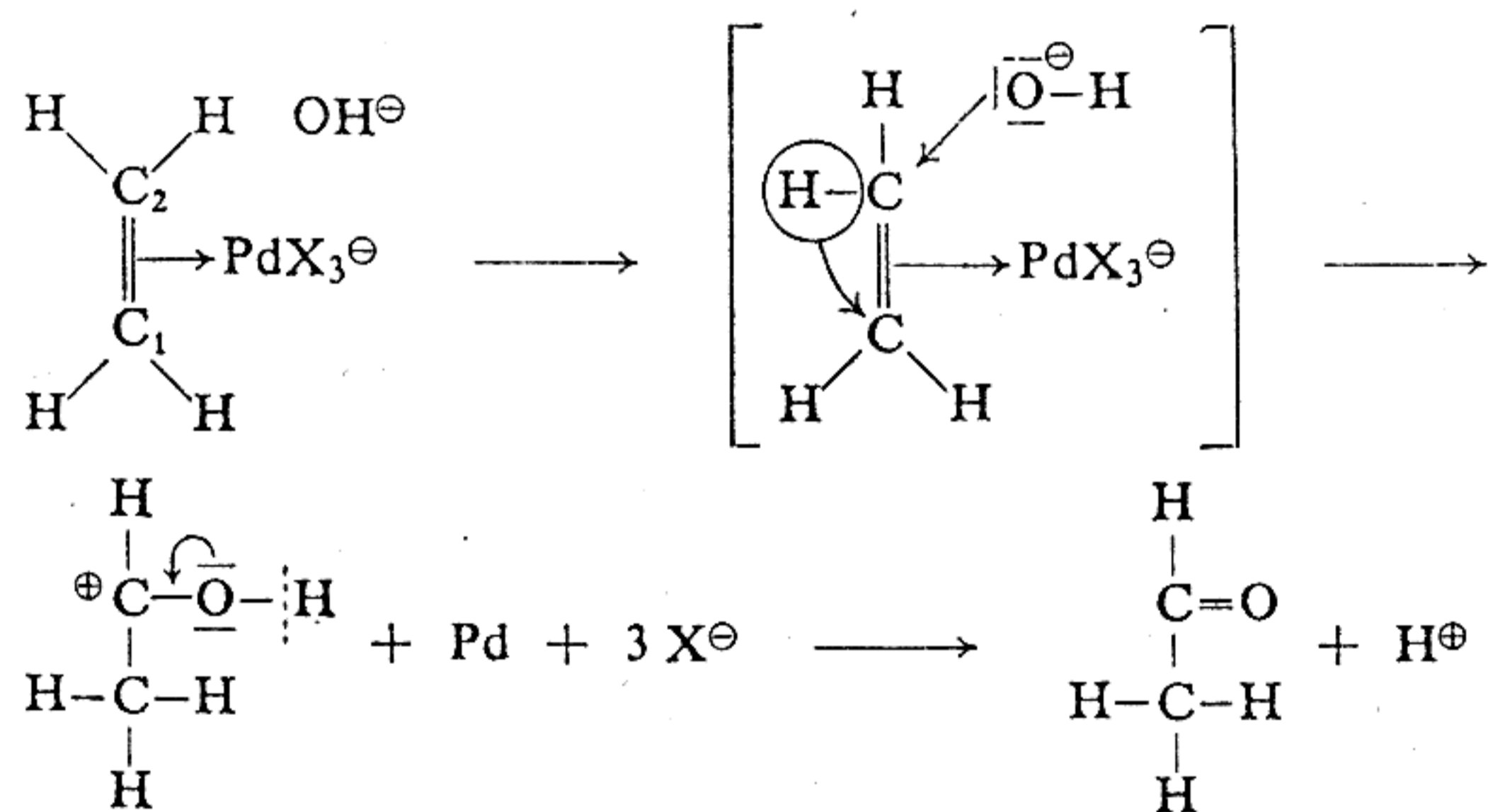
DIE BILDUNG VON ACETALDEHYD AUS ÄTHYLEN

Die Einwirkung von Wasser auf analoge Äthylen-Komplexe des Palladiums und Platins führt in beiden Fällen zur Abscheidung von Metall und Bildung von Acetaldehyd. Ein gleichartiger Reaktionsmechanismus ist anzunehmen; die Palladium-Komplexe reagieren rascher als die entsprechenden Platinverbindungen. J. CHATT und L. A. DUNCANSON vermuteten, daß die Bildung von Acetaldehyd aus $\text{K}[\text{C}_2\text{H}_4\text{PtCl}_3]$

*) Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

1) J. SMIDT, Angew. Chem. 71, 176 [1959].

über die Hydratation des freigewordenen Äthylens verläuft²⁾. Dem steht entgegen, daß eine schwach salzsaure, wäßrige Palladiumchlorid-Lösung mit Äthylen viel schneller reagiert als mit Äthanol. Das Olefin bewirkt schon bei Raumtemperatur rasche Ausscheidung von Palladiummetall, während die Reduktion von Palladiumchlorid durch Äthanol selbst bei Erwärmung nur langsam erfolgt. Außerdem muß man bei Richtigkeit dieser Hypothese erwarten, daß bei der technischen Acetaldehyd-Synthese¹⁾ größere Mengen Äthanol als Nebenprodukt auftreten. Das ist jedoch nicht der Fall. Man kann daraus schließen, daß die Bildung des Acetaldehyds unmittelbar aus dem komplexgebundenen Olefin erfolgt. Ausgehend von der Überlegung, daß das Olefin im Komplex positive Teilladung trägt, und der Beobachtung, daß die Reaktion durch Säure gehemmt wird, wurde, wie schon erwähnt, angenommen, daß ein Hydroxylion das Olefin angreift. Der Ablauf der Reaktion ist dabei so vorstellbar, daß das Palladium das π -Elektronenpaar des Olefins an sich reißt, wenn gleichzeitig ein Hydridion von C-2 in die entstehende Oktettlücke von C-1 springen kann³⁾.



Zwischen dem Sauerstoff und dem C-2-Atom bildet sich dann unter Abstoßung eines Protons eine Doppelbindung aus*).

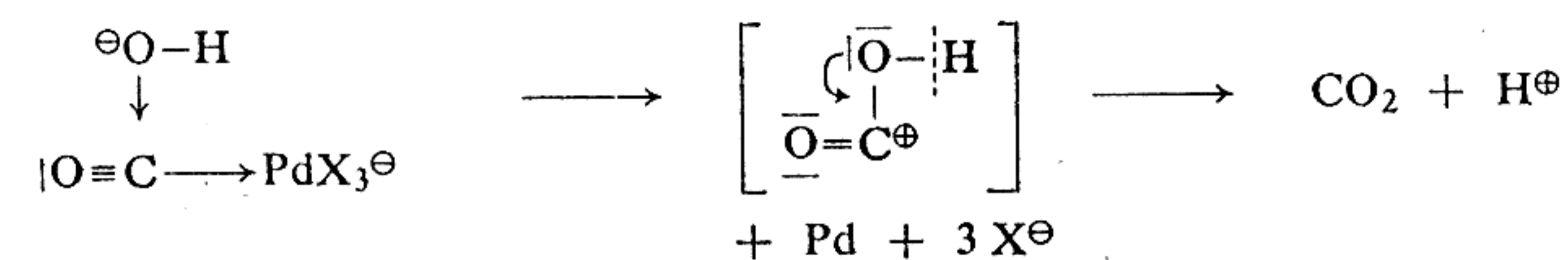
Das im allgemeinen nur dem Angriff elektrophiler Agenzien zugängliche Olefin reagiert hier infolge der elektronenabziehenden Wirkung des Metallions im Komplex mit einem nucleophilen Partner. Obwohl die Reaktion durchweg im sauren Medium abläuft, formulieren wir den nucleophilen Angriff mit einem OH^- -Ion an Stelle von Wasser, da hierdurch der die Reaktionsgeschwindigkeit verzögernde Einfluß zunehmender H^+ -Konzentration ohne Annahme weiterer Zwischenstufen befriedigend wiedergegeben wird. Zudem besteht die Möglichkeit, daß Hydroxoliganden am Palladiumatom, welche bei solchen H^+ -Konzentrationen durchaus beständig sind, das Olefin angreifen.

²⁾ J. CHATT und L. A. DUNCANSON, J. chem. Soc. [London] 1953, 2942.

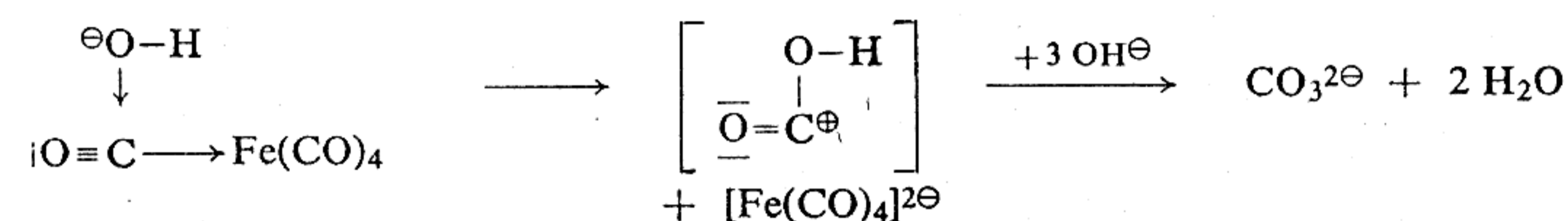
³⁾ Zur Hydrid-Übertragungsreaktion vgl. N. C. DENO, H. J. PETERSON und G. S. SAINES, Chem. Reviews 60, 7 [1960].

* *Anm. b. d. Korr.*: Für die Richtigkeit dieser Vorstellung spricht das Ergebnis der Zersetzung des von KHARASCH et al. (J. Amer. chem. Soc. 60, 882 [1938]) beschriebenen Palladium-Äthylen-Komplexes mit D_2O , wobei fast D-freier Acetaldehyd erhalten wird (unveröffentlichte Versuche aus dem Arbeitskreis Dr. KREKELER, Farbwerke Hoechst). Vgl. dazu auch: I. I. MOISEEV, M. N. WARHAFTIG und Y. K. SYRKIN, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 130, 820 [1960], 133, 377 [1960], sowie J. R. JOY und M. ORCHIN, Z. anorg. allg. Chem. 305, 236 [1960].

Ähnlich wie die Bildung von Acetaldehyd aus Äthylen dürfte auch die Oxydation von Kohlenmonoxyd durch Palladiumsalze und Wasser ablaufen.



Ein Hydroxylion greift nucleophil den Carbonylkohlenstoff an, der daraufhin das bindende Elektronenpaar dem Palladium überläßt. Durch Elektronenverschiebung und Abstoßen des Protons entsteht Kohlendioxyd. Auch bei der sogenannten Basenreaktion von Eisenpentacarbonyl⁴⁾ und anderen Metallcarbonylen liegt der gleiche Reaktionsmechanismus nahe.



VERSUCHE ZUR HERSTELLUNG VON ALDEHYDEN AUS HÖHEREN OLEFINEN

Wie bereits erwähnt, werden höhere Olefine durch Palladiumsalze vorwiegend zu Ketonen mit gleicher Kohlenstoffzahl im Molekül oxydiert. Bei der Umsetzung von Olefinen mit der Gruppierung $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$ entstehen daneben kleinere Mengen des entsprechenden Aldehyds. Versuche, die Aldehydmenge auf Kosten des Ketons zu steigern, ergaben, daß die Höhe des Aldehydanteils von der Reaktionstemperatur, von der Natur des Olefins, von der Palladiumverbindung und vom pH der Lösung abhängig ist. Die folgenden Tabellen und Abbildungen sollen dies zeigen.

Tab. 1. Aldehydanteil an den Produkten der Oxydation von α -Olefinen mit 0.05 m K_2PdCl_4 -Lösungen in 1 n HClO_4 bei 70°

Olefin	Propylen	Buten-(1)	Penten-(1)	Hexen-(1)	Hepten-(1)	Styrol
% Aldehyd	15.3	8.9	20.0	3.8	5.0	75.0

Tab. 2. Propionaldehyd-Anteil bei der Oxydation von C_3H_6 mit Lösungen verschiedener Pd-Verbindungen bei 70°

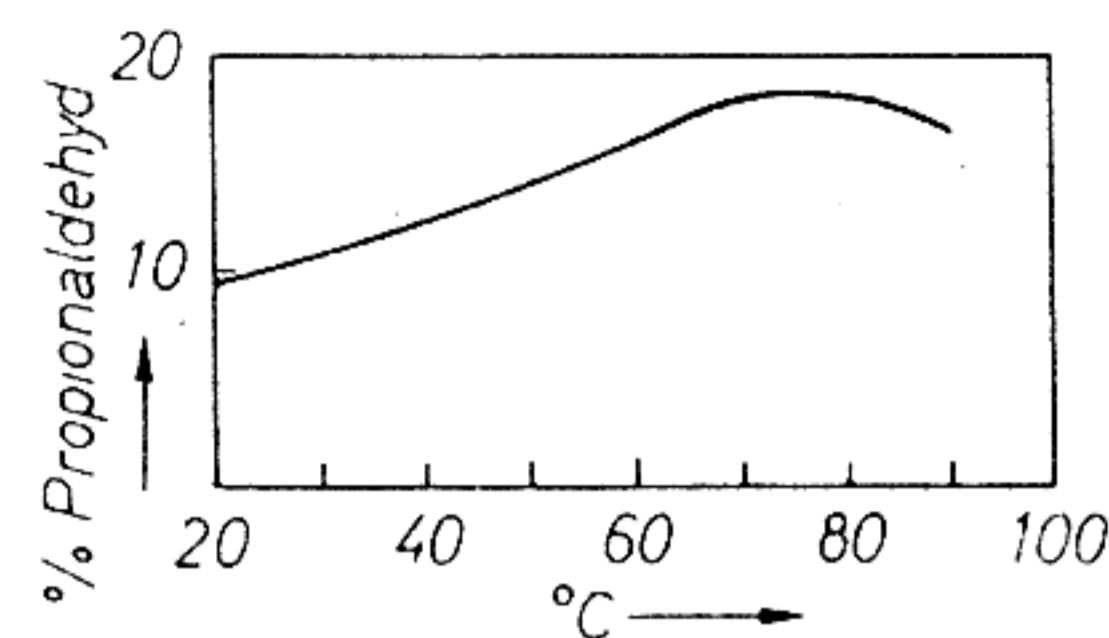
Zusammensetzung der Lösung in Mol/l	% Propionaldehyd
0.05 PdSO_4 , 1 HClO_4	9.5
0.05 PdCl_2 , 1 HClO_4	9.8
0.05 PdCl_2 , 0.05 LiCl , 1 HClO_4	13.5
0.05 K_2PdCl_4 , 1 HClO_4	15.3
0.05 Li_2PdBr_4 , 0.1 LiBr , 1 HClO_4	8.4
0.05 PdF_2 , 0.9 HF , 1 HClO_4	2.0

Tab. 3. Propionaldehyd-Anteil bei der Oxydation von C_3H_6 mit 0.05 m K_2PdCl_4 -Lösungen in verschiedenen Säuren bei 70°

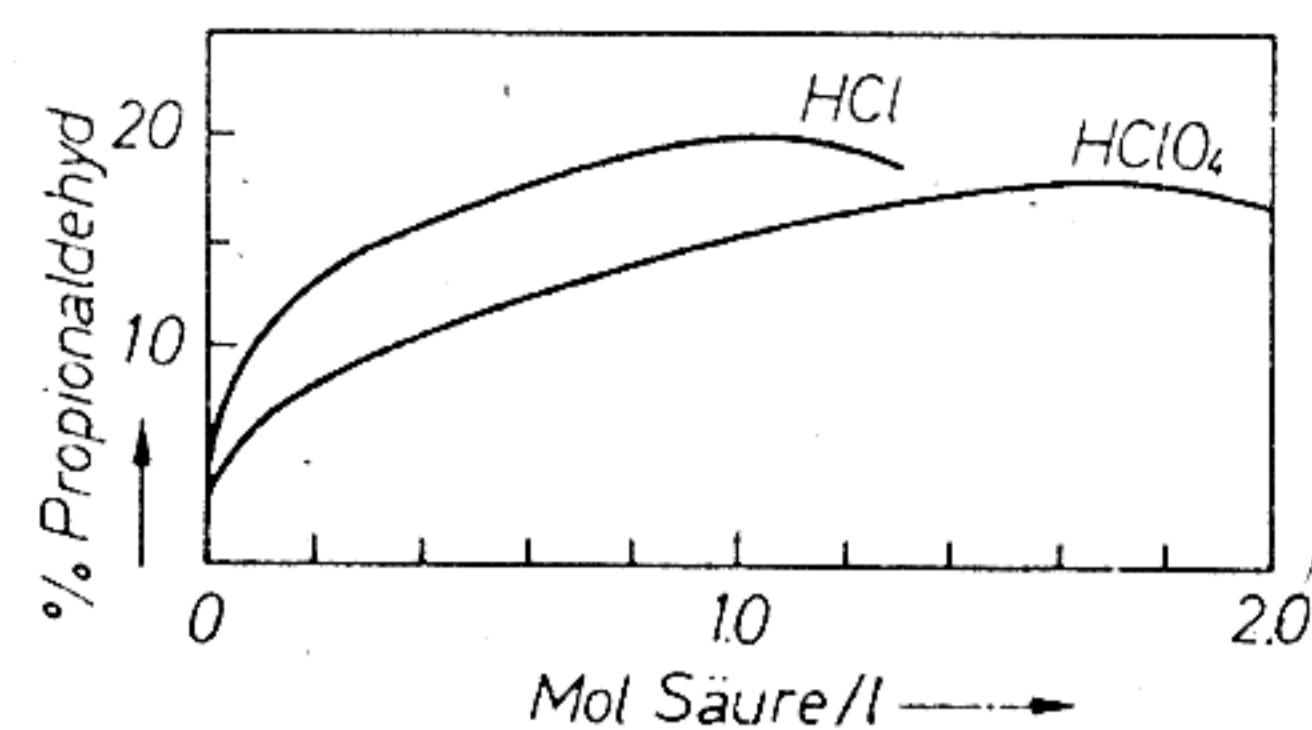
Säure in Mol/l	1 H_3PO_4	1 HNO_3	1 H_2SO_4	1 HClO_4	1 HCl	2.5 H_3BO_3
% Propionaldehyd	5.2	12.0	13.3	15.3	20.0	3.3

⁴⁾ W. HIEBER und F. LEUTERT, Naturwissenschaften 19, 360 [1931], und zahlreiche spätere Arbeiten.

Versucht man, den beim Äthylen entwickelten Reaktionsmechanismus auf höhere α -Olefine zu übertragen, so ist für die Orientierung des angreifenden nucleophilen Agens maßgebend, von welchem C-Atom sich das Hydridion bei der Annäherung des



Abbild. 1



Abbild. 2

Abbild. 1. Propionaldehyd-Anteil bei der Oxydation von C_3H_6 mit $0.05\ m\ K_2PdCl_4$ -Lösungen in $0.6\ n\ HCl$ bei verschiedenen Temperaturen

Abbild. 2. Propionaldehyd-Anteil bei der Oxydation von C_3H_6 mit $0.05\ m\ K_2PdCl_4$ -Lösungen in verd. Salzsäure und Perchlorsäure bei 70°

nucleophilen Partners am leichtesten verdrängen läßt. Dies ist bei Propylen das mittlere C-Atom. Das OH^- -Ion tritt also an derselben Stelle ein, die auch bei säurekatalysierter Wasseranlagerung den negativen Teil aufnehmen würde (Regel von MARKOWNIKOFF).

Ein weiterer Gesichtspunkt für die Orientierung des eintretenden Agens ist ein sterischer Einfluß, der insbesondere bei den höheren α -Olefinen zu erwarten ist. Raumerfüllende Substituenten können nämlich, wenn sie bestimmte Vorzugslagen einnehmen, die beiden C-Atome der Doppelbindung ungleich abschirmen und so ein C-Atom teilweise schützen. Auf diese Weise kann trotz des zuerst genannten elektronischen Effekts der Eintritt am weniger alkylierten C-Atom an Bedeutung gewinnen. Deutlich tritt dies beim Penten-(1) zutage (vgl. Tab. 1). Hier ist der Alkylrest gerade lange genug, um das C-2-Atom noch abzudecken, während das endständige C-Atom ungeschützt bleibt.

Für die Orientierung des Sauerstoffeintritts ist ferner die kinetische Energie der angreifenden Teilchen von Bedeutung. Es ist verständlich, daß der Eintritt der Hydroxylionen bei höherer Temperatur auch am energetisch ungünstigeren C-1-Atom an Bedeutung gewinnt (s. Abbild. 1).

Die Selektivität der Bildung von Ketonen aus Olefinen wird, wie Tab. 2 zeigt, auch durch die Liganden am Palladiumatom beeinflusst, wobei der $[PdCl_4]^{2-}$ -Komplex den größten Aldehydanteil liefert. Diese Erscheinung findet ihre Erklärung in der verschieden starken Polarisierung des Olefins im Palladium-Komplex.

Nach den Vorstellungen, die J. S. DEWAR für die Silber-Olefin-Komplexe entwickelte und die J. CHATT und sein Arbeitskreis auf die Platin-Komplexe übertrugen und weiter ausbauten⁵⁾, besteht zwischen dem Edelmetall und dem Olefin eine Doppelbindung. Das π -Elektronenpaar des Olefins greift in eine nichtbesetzte Bahn des Metalls über, während ein d-Elektronenpaar des Metalls normalerweise freie, nichtbindende Zustände im Olefin mitbesetzt. Dabei ist der Übergang von Elektronen des Olefins zum Metall wesentlich größer als umgekehrt, so daß am Olefin positive Teilladungen entstehen. Die Höhe dieser Polarisierung des Olefins im Komplex hängt einmal davon ab, wie weit die Elektronen des Olefins zum Metall übergehen und zum anderen, wie hoch der Übergang von Metallelektronen zum Olefin — der sogenannte

⁵⁾ Ein Überblick hierüber findet sich in Gmelins Handbuch d. anorgan. Chemie, 8. Aufl. Platin, Teil D, S. 34 ff.

„Doppelbindungsanteil“ — ist. Beide Faktoren werden von den übrigen, insbesondere den *trans*-ständigen Liganden mitbestimmt, die neben dem Olefin an das Palladium gebunden sind.

Geht man vom Tetrachlorokomplex zu chloridärmeren bzw. chloridfreien Palladiumverbindungen wie Palladiumsulfat oder Palladiumfluorid über, so sind in wäßriger Lösung in zunehmendem Maß auch Aquo- und Hydroxo- bzw. Fluoroliganden an das Palladium gebunden. Die Bindungen dieser Liganden mit dem Palladium weisen im Gegensatz zu denen der Chloridionen keinen oder nur geringen Doppelbindungsanteil auf. Wenn das d-Elektronenpaar dadurch nach der einen Seite nicht mehr beansprucht wird, wächst der Doppelbindungsanteil der *trans*-ständigen Olefin-Palladium-Bindung. Umgekehrt schwächen *trans*-ständige Cl-Liganden den Doppelbindungsanteil der Palladium-Olefin-Bindung, welche dadurch stärker polar wird. Mit zunehmendem Elektronenmangel am Olefin wird die Aktivierungsenergie für den Eintritt eines Hydroxylions an beiden C-Atomen erniedrigt. Dies wirkt sich ähnlich wie eine Temperatursteigerung in einer Verminderung der Selektivität aus, womit wiederum der Aldehydanteil an den Reaktionsprodukten steigt.

Bei den Bromidionen ist die Aufnahmefähigkeit für d-Elektronen des Palladiums größer als bei den Chloridionen, was zu einer Schwächung des Doppelbindungsanteils der Olefin-Palladium-Bindung führt. Sie sind jedoch auch wesentlich bessere Elektronendonatoren als die Chlorid- und Hydroxylionen. Dadurch wird wahrscheinlich der Elektronenabzug aus dem Olefin geringer, so daß trotz niedrigeren Doppelbindungsanteils der Metall-Olefin-Bindung eine schwächere Polarisierung des Olefins resultiert. Die Aldehydausbeute ist schlechter als bei den entsprechenden Chlorokomplexen.

Bei Untersuchungen an Aminkomplexen des Platins und Palladiums fanden CHATT, DUNCANSON und VENANZI, daß zwischen dem Aminwasserstoff und den d-Elektronen des Metalls eine Wechselwirkung in der Art einer intramolekularen Wasserstoffbrücke besteht⁶⁻⁸⁾. Man darf annehmen, daß diese Erscheinung nicht nur auf Aminkomplexe beschränkt ist, sondern daß es auch bei Hydroxo- und Aquokomplexen sowie bei komplexen Halogenosäuren zur Bildung solcher „Wasserstoffbrücken“ kommt. Es ist zu erwarten, daß auch umgekehrt diese „Wasserstoffbrücke“ sich auf den Doppelbindungsanteil der *trans*-ständigen Metall-Ligandenbindung auswirkt. Diese Überlegung gestattet vielleicht, die starke pH-Abhängigkeit der Aldehydausbeuten zu erklären:

In saurer Lösung lagern sich Protonen an Hydroxyl- bzw. Halogenliganden an⁹⁾. Befindet sich in *trans*-Stellung ein Olefin, so werden dadurch rein elektrostatisch Elektronen aus dem Olefin abgezogen. Außerdem wird der Doppelbindungsanteil der Olefin-Metall-Bindung geschwächt, weil das Proton das gleiche d-Elektronenpaar des Metalls beansprucht, das die Doppelbindung zum Olefin herstellt. Beide Effekte führen zu einem stärkeren Elektronendefizit am Olefin. Dadurch wird wiederum der Energieaufwand in gleicher Weise, wie oben beschrieben, für die Reaktion mit Hydroxylionen erniedrigt, was wieder einen Anstieg der Aldehydausbeute zur Folge hat. Da das Perchloration mit Palladium keine Komplexe bildet, gibt die $HClO_4$ -Kurve in Abbild. 2 den reinen Säureeinfluß wieder. Bei der HCl-Kurve addiert sich noch der Einfluß der Chloridionen.

⁶⁾ J. CHATT, L. A. DUNCANSON und L. M. VENANZI, J. chem. Soc. [London] 1958, 3203.

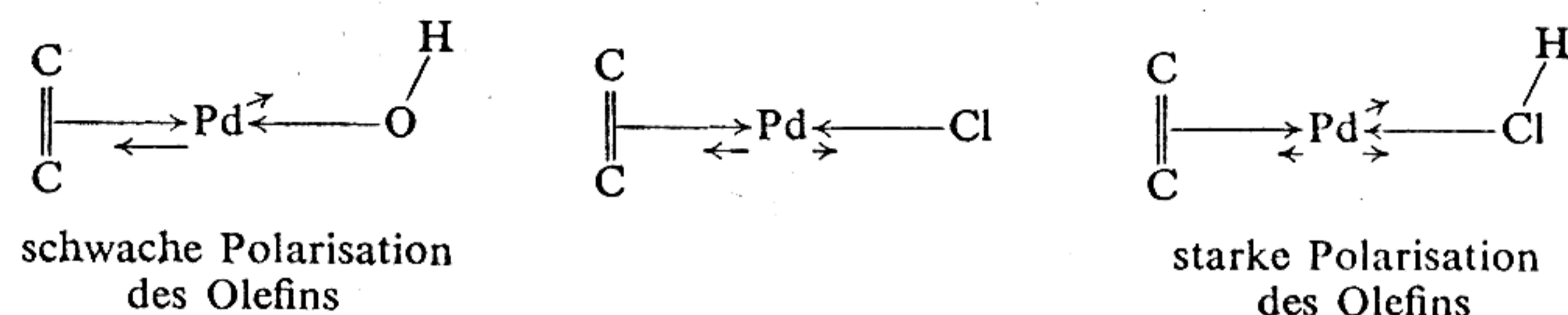
⁷⁾ J. CHATT, L. A. DUNCANSON und L. M. VENANZI, J. chem. Soc. [London] 1955, 4467.

⁸⁾ J. CHATT, L. A. DUNCANSON und L. M. VENANZI, J. inorg. nucl. Chem. 8, 67 [1958].

⁹⁾ Vgl. dazu I. LEDEN und J. CHATT, J. chem. Soc. [London] 1955, 2937.

Palladiumsalze wie PdCl_2 oder PdBr_2 lösen sich bei Zusatz von HCl , HBr , LiCl und dgl. in einer Anzahl organischer Lösungsmittel. Solche Lösungen nehmen Äthylen unter Komplexbildung auf. Bei Temperaturerhöhung wird das Olefin wieder abgegeben, und zwar von sauren Lösungen leichter als von neutralen. Diese Beobachtung ist verständlich. Durch die Anlagerung eines Protons an den Olefin-Palladium-Komplex wird, wie vorher dargelegt, der Doppelbindungsanteil der Metall-Olefin-Bindung verringert. Damit sinkt ihre thermische Stabilität. Bei einer rein elektrostatischen Beeinflussung der Olefin-Metall-Bindung durch ein *trans*-ständiges Proton, die sicher auch vorliegt, wäre die Labilisierung wahrscheinlich nicht so deutlich.

Abbild. 3 soll die Ladungsverschiebungen, wie sie sich aus den vorstehenden Überlegungen ergeben, vereinfacht qualitativ wiedergeben.



Abbild. 3. Ladungsverschiebungen in Olefin-Palladium-Komplexen

Die hohe Aldehydausbeute beim Styrol unter Bedingungen starker Polarisierung, die geradezu eine Umkehrung der sonst üblichen Verhältnisse darstellt, bedarf noch weiterer Erklärung.

Aus den Abhängigkeiten des Aldehydanteils von der Polarisierung des Olefins im Komplex lassen sich nicht ohne weiteres Schlüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeit ziehen, da Maßnahmen zur Erhöhung der Polarisierung häufig anderweitig den Reaktionsablauf hemmen. Eine Erhöhung des Aldehydanteils findet meist unter Bedingungen statt, die die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit ungünstig beeinflussen. Dies gilt für die Mehrzahl der hier angeführten Untersuchungen*).

Im Vergleich zu den Palladiumverbindungen weisen die Platin-Olefin-Komplexe eine höhere Stabilität gegen Wasser auf. Das ist wahrscheinlich auf den größeren Doppelbindungsanteil der Platin-Olefin-Bindung⁷⁾ zurückzuführen. Die d-Elektronen des Platins gleichen den Elektronenmangel an den C-Atomen des Olefins besser aus, so daß sie nicht so leicht nucleophil angegriffen werden können.

Die an den einfachen Olefinen entwickelten Anschauungen lassen sich im Prinzip auch auf Reaktionen anderer ungesättigter Verbindungen mit wäßrigen Lösungen von Palladiumsalzen anwenden. Der nucleophile Angriff des Hydroxylions erfolgt auch hier an dem C-Atom, von dem sich die Hydridionen am leichtesten verdrängen lassen. Befinden sich z. B. statt des Alkylrestes Gruppen wie $-\text{C}=\text{C}$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{C}\equiv\text{N}^{**})$ und $-\text{CO}_2\text{H}$ an der olefinischen Doppelbindung, so tritt das Hydroxylion in der Regel an das entferntere C-Atom. In vielen Fällen ist es noch nicht möglich, aus den bisherigen Versuchsergebnissen auf den Reaktionsablauf zu schließen.

Herrn Prof. Dr. R. HUISGEN danken wir für wertvolle Diskussionen. Herr Dr. W. KLEIN-PAUL unterstützte uns in dankenswerter Weise bei den gaschromatographischen Analysen.

*) *Anm. b. d. Korr.*: Über diesbezügliche Einzelheiten wird an anderer Stelle berichtet. *Angew. Chem.* 74, 93 [1962].

***) *Anm. b. d. Korr.*: Neuere Untersuchungen v. Dr. W. MACK (Consortium f. elektrochem. Ind.) ergaben, daß Acrylnitril nicht wie früher berichtet (*Angew. Chem.* 71, 626 [1959]) Brenztraubensäurenitril, sondern Cyanacetaldehyd liefert.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(Unter Mitarbeit von P. FLIEGEL, W. FRIEDRICH und A. TROMMET)

Bei der Umsetzung von Olefinen mit wäßrigen Lösungen von Palladiumsalzen besteht die grundsätzliche Schwierigkeit, daß bei der Reaktion die entsprechende Säure gebildet wird. Anfangs- und Endbedingungen (pH und Anionenkonzentration) sind deshalb verschieden. Außerdem hat man natürlich nie nur einen definierten Komplex in der Lösung, sondern immer ein Gleichgewicht mehrerer Verbindungen mit verschiedenem Gehalt an Aquo- und Hydroxo-Liganden. Um trotzdem Abhängigkeiten zu sehen, wurde eine im Vergleich zu den anderen Komponenten niedrige Palladiumsalz-Konzentration eingehalten (0.05 Mol/l). Die Olefine wurden stets im Überschuß angewandt.

Von zahlreichen früheren Versuchen war bekannt, daß die Umsetzung unverzweigter aliphatischer Olefine mit Palladiumsalzen fast stöchiometrisch zu Carbonylverbindungen gleicher Kettenlänge führt. Deshalb wurde auf die Bestimmung der Absolutausbeuten verzichtet. Die angegebenen Aldehydausbeuten sind stets gaschromatographisch ermittelte Relativzahlen, wobei Keton + Aldehyd gleicher Kettenlänge = 100 gesetzt wurde. Bei den Versuchen mit den höheren Olefinen wurden die Aldehydanteile direkt proportional dem Flächenverhältnis der Aldehyd- und Ketonbanden der Gaschromatogramme angenommen. Bei den Versuchen mit Propylen wurden diese Ergebnisse noch mit kleinen Korrekturfaktoren versehen, die aus Vergleichsreihen mit bekanntem Gehalt an Aceton und Propionaldehyd erhalten worden waren. Für die gaschromatographischen Analysen wurden verschiedene handelsübliche Trennsäulen der Firmen Perkin Elmer (T, K, O, Q) und Beckman (Carbowax, Flexol u. a.) verwendet.

Bei hohen Säurekonzentrationen entstehen durch Hydratisierung des Olefins in geringem Umfang (bis etwa 5% des umgesetzten Olefins) die entsprechenden Alkohole, bei Anwesenheit von Salzsäure auch etwas Chloride. Diese Reaktionen haben jedoch mit der Olefinoxydation durch das Palladiumsalz nichts zu tun. Auch andere Nebenreaktionen, wie die Bildung des um ein C-Atom ärmeren Aldehyds (mit Ausnahme von Styrol stets weniger als 1%) blieben unberücksichtigt. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse liegt bei etwa $\pm 10\%$ relativ. Die angegebenen Resultate sind meistens Mittelwerte aus mehreren Versuchen.

Umsetzung gasförmiger Olefine

100 ccm Palladiumsalzlösung werden in einer 250 ccm fassenden Schüttelente mit Heizmantel mit dem umzusetzenden Gas geschüttelt. Die Reaktionszeit beträgt je nach Temperatur und Zusammensetzung der Lösung 5 Min. bis mehr als 2 Stunden. Wenn die Gasaufnahme praktisch zum Stillstand gekommen bzw. das Palladiumsalz weitgehend zum Metall reduziert ist, wird mit Leitungswasser gekühlt. Die entstandenen Carbonylverbindungen werden über eine ca. 15 cm lange Füllkörperkolonne herausdestilliert und gaschromatographisch bestimmt.

Beispiel: 1.64 g K_2PdCl_4 werden in 100 ccm 0.3 n HClO_4 gelöst und 10 Min. bei 70° in Propylen-Atmosphäre geschüttelt. Die Gasaufnahme beträgt dabei ca. 110 ccm. Verhältnis Propionaldehyd: Aceton etwa 1:10.

Umsetzung flüssiger Olefine

In einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Thermometer wird überschüss. Olefin mit der Palladiumsalzlösung kräftig gerührt, bis der größte Teil der Palladiumverbindung zum Metall reduziert ist. Anschließend werden die Reaktionsprodukte mit Wasserdampf abgetrieben. Das Destillat wird mehrmals mit Äther extrahiert, die vereinigten Extrakte werden getrocknet und gaschromatographiert.

Beispiel: 4.1 g K_2PdCl_4 werden in 250 ccm 1 n HClO_4 gelöst und mit 4 g Hepten-(1) $1\frac{1}{2}$ Std. bei 70° gerührt. Verhältnis Heptanal: Heptanon etwa 1:22.