

Übergangsmetall-Carben-Komplexe, LXIII¹⁾**Über die Abspaltung des Carben-Liganden bei der Reaktion von Methoxy(organyl)carben-Komplexen des Chroms(0) mit Säuren**

Ulrich Schubert und Ernst Otto Fischer*

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München,
D-8000 München 2, Arcisstraße 21

Eingegangen am 11. Juli 1973

Methoxy(phenyl)carben- und Methoxy(methyl)carben-Komplexe des Chroms(0) reagieren mit Chlorwasserstoff in Gegenwart eines Überschusses an Triarylphosphin zu den Phosphoniumsalzen $[R''_3P-CH(OCH_3)R]Cl$ (**5**), welche als Hexafluorophosphate (**10**) charakterisiert wurden. Die α -Chloräther $ClCH(OCH_3)R$ (**14**) entstehen dabei vermutlich als Primärprodukte. Bei der Reaktion der Carben-Komplexe mit Essigsäure oder Benzoesäure können als entsprechende Insertionsprodukte die Ester $R'CO_2CH(OCH_3)R$ (**13**) isoliert werden.

Transition Metal Carbene Complexes, LXIII¹⁾**On the Cleavage of the Carbene-Metal Bond during the Reaction of Methoxy(organyl)carbene Complexes of Chromium(0) with Acids**

Methoxy(phenyl)carbene or methoxy(methyl)carbene complexes of chromium(0) react with hydrogen chloride in the presence of an excess of triarylphosphine to give the phosphonium salts $[R''_3P-CH(OCH_3)R]Cl$ (**5**), which have been characterized as the corresponding hexafluorophosphates (**10**). We assume that the α -chloroethers $ClCH(OCH_3)R$ (**14**) are formed as primary products. In the reaction of the carbene complexes with acetic or benzoic acid the esters $R'CO_2CH(OCH_3)R$ (**13**) can be isolated as the analogous insertion products.

Reaktionen von Methoxy(organyl)carben-Komplexen des Chroms(0), Molybdäns(0) oder Wolframs(0) führen oft zu den gleichen Ergebnissen wie sie aus der „klassischen“ Carben-Chemie bekannt sind. So konnten mit Hilfe dieser Komplexe Cyclopropan-²⁾ und Oxazolin-Derivate³⁾ dargestellt werden, und es gelang die Insertion ^{*)} des Carben-

*) Mit den Ausdrücken „Insertion“ und „Einschiebung“ wird hier und im folgenden keine Aussage über einen Reaktionsmechanismus gemacht.

1) LXII. Mittel.: F. R. Kreißl, E. O. Fischer und C. G. Kreiter, J. Organomet. Chem. **57**, C 9 (1973).

2) E. O. Fischer, Pure Appl. Chem. **24**, 407 (1970); **30**, 353 (1972); D. J. Cardin, B. Cetinkaya und M. F. Lappert, Chem. Rev. **72**, 545 (1972); F. A. Cotton und C. M. Lukehart, Progr. Inorg. Chem. **16**, 487 (1972), und die dort zitierte Literatur.

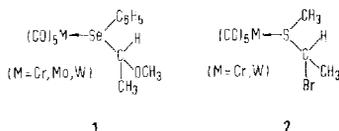
3) E. O. Fischer, K. Weiß und K. Burger, Chem. Ber. **106**, 1581 (1973).

Liganden in Si-H-^{2,4)} und alkoholische O-H-Bindungen²⁾. Mit Methylene- bzw. Äthylidientriphenylphosphoran wurden die entsprechenden gemischten Olefine erhalten⁵⁾. Ebenso sollten auch andere Reaktionen der organischen Carben-Chemie auf Carben-Komplexe übertragbar sein.

Es ist bekannt, daß Phenyl(trihalogenmethyl)quecksilber-Verbindungen mit Carbonsäuren⁶⁾ und Chlorwasserstoff⁷⁾ unter Einschiebung des Dihalogencarbens in die O-H- bzw. Cl-H-Bindung die entsprechenden Ester bzw. Haloforme bilden. Zwei Beobachtungen deuten darauf hin, daß Carben-Komplexe ähnlich reagieren könnten:

Während bei der Umsetzung mit Thiolen oder Selenomethanol unter nucleophiler Substitution der Methoxygruppe die entsprechenden Thiocarben- bzw. Selenocarben-Komplexe²⁾ entstehen, reagieren die Pentacarbonyl[methoxy(methyl)carben]-Komplexe von Chrom(0), Molybdän(0) und Wolfram(0) mit dem acideren Selenophenol zu den Komplexen **1**²⁾.

Durch Einleiten von Bromwasserstoff in die Lösungen von Pentacarbonyl[methyl(methylthio)carben]chrom(0) und -wolfram(0) bei -30°C erhält man die Komplexe **2**⁸⁾. In beiden Fällen findet man den Carben-Liganden in die X-H-Bindung (X = Se bzw. Br) eingeschoben.



Präparative Ergebnisse

Reaktion mit Chlorwasserstoff

Diese Befunde ermutigten uns, zunächst die Reaktion von Pentacarbonyl[methoxy(phenyl)carben]chrom(0) (**3**) mit Chlorwasserstoff zu untersuchen, wobei wir nach Gleichung (1) (α -Chlorbenzyl)methyläther (**4**) zu finden hofften. Statt dessen konnten wir jedoch nur Benzaldehyd als Folgeprodukt des Carben-Liganden isolieren. Um zu überprüfen, ob **4** unter den von uns angewandten Reaktions- und Aufarbeitungsbedingungen überhaupt stabil ist, wiederholten wir den Ansatz, fügten jedoch von Anfang an authentisch dargestellten Chloräther **4** bei. Auch in diesem Fall wurde beim Aufarbeiten nur Benzaldehyd, jedoch kein **4** mehr gefunden.

Es ist bekannt⁹⁾, daß sich (α -Chlorbenzyl)methyläther (**4**) thermisch zu Benzaldehyd und Methylchlorid zersetzt. Das Auftreten von Benzaldehyd bei unserer Reaktion könnte auf einen derartigen Zerfallsweg hindeuten, wobei jedoch andere Einflüsse die Zersetzungstemperatur erniedrigt haben müssen.

⁴⁾ J. A. Connor und P. D. Rose, *J. Organomet. Chem.* **24**, C 45 (1970).

⁵⁾ C. P. Casey und T. J. Burkhardt, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 6543 (1972).

⁶⁾ D. Seyferth und J. Yick-Pui Mui, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 4672 (1966).

⁷⁾ D. Seyferth, J. Yick-Pui Mui, L. J. Todd und K. V. Darragh, *J. Organomet. Chem.* **8**, 29 (1967).

⁸⁾ E. O. Fischer und G. Kreis, *Chem. Ber.* **106**, 2310 (1973).

⁹⁾ F. Straus und H. Heinze, *Liebigs Ann. Chem.* **493**, 191 (1932).

Die Ester **13a–d** sind farblose Flüssigkeiten. Während **13c**, Benzoessäure-1-methoxyäthylester (**13b**) und Benzoessäure- α -methoxybenzylester (**13d**) nahezu geruchlos und gut handhabbar sind, ist Essigsäure-1-methoxyäthylester¹³⁾ (**13a**) trotz seines Siedepunktes von ca. 120°C sehr flüchtig und von intensivem, ätherähnlichem Geruch.

Reaktion (4) bildet einen neuen Zugang zu der Klasse von Verbindungen, bei denen ein Sauerstoff-Atom gleichzeitig zu einer Ester- und zu einer Acetalgruppierung gehörend betrachtet werden kann und für die der Name „Acylale“ vorgeschlagen wurde¹⁴⁾.

Spektroskopische Untersuchungen

Die IR-Spektren der nach Gleichung (3) dargestellten Phosphonium-hexafluorophosphate **10** sind wegen der Vielzahl der Phenyl-Gruppen wenig charakteristisch. Als intensivste und breite Bande tritt die P–F-Schwingung bei ca. 835 cm⁻¹ (KBr-Preßlinge) auf.

Tab. 1. ¹H-NMR-Spektren von [R''₃P–CH(OCH₃)R]PF₆ (**10**) (CDCl₃, ext. TMS)

τ (ppm)	R'' = C ₆ H ₅ , R = C ₆ H ₅ (10a, c, d)	R'' = C ₆ H ₅ , R = CH ₃ (10b)	R'' = <i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ , R = C ₆ H ₅ (10e)
CH ₃	–	8.27, dd, 3	7.47, s, 9
OCH ₃	6.45, s, 3	6.37, s, 3	6.48, s, 3
CH	3.70, d, 1	ca. 4.40, m, 1	3.85, d, 1
aromat. H	1.98–2.92, m, 20	2.35–1.88, m, 15	2.33–2.83, m, 17
<i>J</i> _{PCH}	ca. 7 Hz		ca. 8 Hz
<i>J</i> _{PCCH₃}	–	ca. 18.5 Hz	
<i>J</i> _{HCCH}	–	ca. 7 Hz	–

Tab. 2. ¹H-NMR-Spektren von R'CO₂–CH(OCH₃)R (**13a–d**)
(Aceton-D₆, Lösungsmittelpeak [τ = 7.91] als Referenzsignal)

τ (ppm)	R' = CH ₃ , R = CH ₃ (13a)	R' = C ₆ H ₅ , R = CH ₃ (13b)	R' = CH ₃ , R = C ₆ H ₅ (13c)	R' = C ₆ H ₅ , R = C ₆ H ₅ (13d)
CH ₃ CO ₂	7.88, s, 3	–	7.87, s, 3	–
CH ₃ C<	7.18, d, 3	7.33, d, 3	–	–
OCH ₃	6.59, s, 3	6.49, s, 3	6.45, s, 3	6.32, s, 3
CH	4.09, q, 1	3.83, q, 1	3.24, s, 1	2.91, s, 1
aromat. H	–	2.16–2.49, m, 3 1.71–1.93, m, 2	2.38–2.63, m, 5	2.14–2.66, m, 8 1.63–1.88, m, 2
<i>J</i> _{HCCH}	ca. 5.3 Hz	ca. 5.3 Hz	–	–

¹³⁾ C. D. Hurd und F. O. Green, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 2202 (1941).

¹⁴⁾ C. D. Hurd und S. M. Cantor, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 2678 (1938). Heute wird der Verbindungstyp RCH(OCOR')₂ als Acylal bezeichnet (IUPAC-Regel C-332).

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind in Tab. 1 wiedergegeben. Da die Löslichkeit der Salze nur begrenzt ist, konnte die Lage der CH-Signale sowie die Kopplungskonstante J_{PCH} nicht exakt bestimmt werden.

$^1\text{H-NMR}$ -, Massen- und IR-Spektren der Ester **13a–d** sind in den Tab. 2 bis 4 wiedergegeben.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tab. 2) zeigen die zu erwartende Verschiebung der CH- und OCH_3 -Signale nach tieferem Feld beim Übergang von **13a** über **13b** und **13c** zu **13d** entsprechend dem zunehmenden Einfluß der Phenylgruppe(n).

Der Zerfall der Ester **13** im Massenspektrometer (Tab. 3) wird von der Abspaltung von $\text{R}'\text{CO}_2$ bestimmt, wobei als intensivitätsstärkste Fragmente die Kationen $(\text{R}-\text{CH}-\text{OCH}_3)^+$ entstehen. Eine Interpretation der wichtigsten Fragmente ist in Tab. 3 wiedergegeben.

Tab. 3. Massenspektren von $\text{R}'-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{R}$ (**13a–d**)
(Relat. Intensitäten in Klammern; Atlas CH 4, Ionenquelle TO 4, Gaseinlaß bzw. Direkt-einlaß, $P = 50 \text{ eV}$)

13a ($\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{CH}_3$)		13b ($\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$)		13c ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{CH}_3$)		13d ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$)		Zuordnung
<i>m/e</i>	%	<i>m/e</i>	%	<i>m/e</i>	%	<i>m/e</i>	%	
118	(0.1)	180	(1.3)	180	(8.8)	242	(4.3)	M^+
103	(1.7)	165	(0.4)			227	(0.8)	$(\text{M} - \text{CH}_3)^+$
87	(2.3)	149	(0.5)	149	(1.9)	211	(0.4)	$(\text{M} - \text{OCH}_3)^+$
				138	(6.0)	138	(3.1)	
75	(12)	75	(30)	137	(23)	137	(27)	$(\text{RCHOCH}_3)^+$
60	(19)	60	(3.7)	122	(11)	122	(11)	
59	(74)	59	(100)	121	(100)	121	(100)	$(\text{RCHOCH}_3)^+$
58	(6.3)	58	(6.8)	120	(11)	120	(4.3)	
45	(26)	45	(3.6)	107	(13)			
44	(5.7)			106	(10)	106	(7.2)	$(\text{RCHO})^+$
43	(100)	43	(10)	105	(34)	105	(45)	$(\text{RCO})^+$
42	(8.4)							
41	(2.9)							
		121	(4.3)			[121	(100)]	$(\text{R}'\text{CO}_2)^+$
		106	(10)			[106	(7.2)]	$(\text{R}'\text{CHO})^+$
		105	(33)			[105	(45)]	$(\text{R}'\text{CO})^+$
				91	(8.2)	91	(7.9)	C_7H_7^+
						78	(5.9)	
		77	(19)	77	(31)	77	(34)	C_6H_5^+
		51	(12)	51	(10)	51	(12)	C_4H_3^+
		50	(3.1)			50	(2.6)	

Tab. 4. IR-Absorptionsfrequenzen (in cm^{-1}) von $\text{R}'\text{CO}_2\text{-CH}(\text{OCH}_3)\text{R}$ (**13a-d**) (CCl_4)

13a ($\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$)	13b ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$)	13c ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{R}' = \text{CH}_3$)	13d ($\text{R} = \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$)
	3100 vw	3100 w, sh	3100 w, sh
	3067 w	3067 w	3067 w
	3040 w	3040 w	3041 w
3000 m	3000 m	3005 w	3003 w
2960 w, sh	2960 w, sh	2945 m	2960 w, sh
2940 m	2945 m	2845 w	2940 w
2840 w	2840 w		2908 w, sh
			2840 w
1738 vs	1722 vs	1738 vs	1722 vs
1717 m, sh	1700 m, sh	1707 m, sh	1698 w, sh
1545 m, sh	1604 w	1600 w	1602 w
1465 w, sh	1587 w	1585 w	1585 w
1450 w	1492 w	1497 w	1493 w
1440 w	1452 m	1457 m	1460 w, sh
1395 m	1440 w, sh	1445 m, sh	1452 m
1372 m	1418 w	1370 s	1378 w
1362 w, sh	1397 m	1312 w	1342 m
1347 w, sh	1345 w		1313 m
1285 w, sh	1315 m		
1247 s	1273 s	1238 vs	1267 vs
1212 s	1250 m, sh	1212 m, sh	1250 m, sh
1150 m	1218 m	1198 m	1212 m
1120 m	1178 w	1180 w, sh	1200 m
1075 m	1157 m	1114 m, sh	1175 m
1023 m	1120 w	1103 s	1120 s
1008 m, sh	1102 m, sh	1075 m	1098 m, sh
928 m	1095 m	1050 w	1088 s
868 m	1075 m, sh	1025 w, sh	1062 s
	1068 m	1012 m, sh	1022 m
	1022 s	993 s	996 w
	877 m	937 w, sh	928 m
	861 m	923 m	890 m
		890 m	

Diskussion

Die Isolierung der Ester **13a-d** als Insertionsprodukte des Carben-Restes in die O-H-Bindung der betreffenden Carbonsäuren bekräftigt nach unserer Ansicht die Annahme, daß bei der Darstellung der Phosphoniumsalze **5a-e** mit Hilfe der Carben-Komplexe **6** die α -Chloräther **14** als Zwischenstufen auftreten (Gleichung (5)), welche sich dann mit Triarylphosphin zu den Phosphoniumsalzen **5** umsetzen.

Wir glauben demnach bei der Reaktion der Methoxy(organyl)carben-Komplexe mit Säuren einen elektrophilen Angriff des Protons auf das Carben-Kohlenstoff-Atom als Primärschritt ausschließen zu können. Es wäre aber möglich, daß durch Protonierung des α -ständigen Sauerstoff-Atoms das Carben-Kohlenstoff-Atom positiviert und eine nachfolgende Addition des Anions dadurch erleichtert wird. Versuche, derartig protonierte Carben-Komplexe $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachzuweisen, waren jedoch schon früher erfolglos¹⁹⁾

Wir danken Herrn Dipl.-Chem. W. Kalbfus für die Diskussion der Massenspektren, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, sowie der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen, für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Alle Lösungsmittel waren absolutiert und im N_2 -Strom destilliert. Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und — soweit metallorganische Verbindungen beteiligt waren — auch unter Ausschluß von O_2 durchgeführt.

Die angegebenen Temperaturwerte wurden korrigiert. Die gefundenen Ausbeuten wurden nicht optimiert; sie verstehen sich — wenn nicht anders angegeben — für die analysereinen Verbindungen, bezogen auf die eingesetzten Carben-Komplexe.

Reaktion von Methoxy(organyl)carben-Cr(0)-Komplexen mit HCl

1) *Reaktion von Pentacarbonyl[methoxy(phenyl)carben]chrom(0) (3) mit HCl*: In eine Lösung von 3 mmol $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ (0.99 g) in ca. 150 ml absol. Äther werden ca. 250 ml trockenes HCl langsam eingeleitet. Diese Lösung wird unter Rückfluß gehalten, bis der Carben-Komplex zerstört ist, und dann i. Wasserstrahlvak. vom Lösungsmittel befreit. Aus dem verbleibenden Rückstand destilliert i. Hochvak. bis 90°C Badtemp. eine schwach gelbe ölige Substanz an einen mit flüss. N_2 gekühlten Finger, die laut IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nur aus $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und Benzaldehyd besteht.

Bei Wiederholung des Ansatzes werden 3 mmol (0.4 ml) von authent. dargestelltem (α -Chlorbenzyl)methyläther⁹⁾ zum Reaktionsgemisch gegeben, ehe HCl eingeleitet wird. Aufarbeitung und Ergebnis wie oben.

2) *Darstellung von authentischem (α -Methoxybenzyl)- bzw. (1-Methoxyäthyl)triphenylphosphonium-hexafluorophosphat (10a, b)*: 1 mmol $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCH}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5]\text{Cl}$ (**5a**) bzw. $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3]\text{Cl}$ (**5b**)¹⁰⁾ wird in wenig Methanol gelöst und mit einer konz. Lösung von 2 mmol (0.30 g) NH_4PF_6 in Methanol versetzt. Nach kurzer Zeit fällt ein farbloser Niederschlag aus, der abfiltriert, zweimal mit wenig Methanol gewaschen und getrocknet wird. Umkristallisieren aus $\text{CHCl}_3/\text{Äther}$ (s. Tab. 5).

3) *Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Phosphoniumsalze 10a und 10c — e nach Gleichung (3)*: In eine Lösung von 3 mmol $(\text{CO})_4(\text{PR}'_3)\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{R}$ (**6**) und 30 mmol Triarylphosphin PR'_3 (**7**) in ca. 150 ml Äther werden ca. 250 ml trockenes HCl eingeleitet. Diese Lösung wird 2 h bei Raumtemp. gerührt (bei der Darstellung von **10e**: 6 h unter Rückfluß gehalten), wobei die rote Farbe des Carben-Komplexes verschwindet und ein heller Niederschlag ausfällt. Nach Abziehen von Äther und HCl i. Wasserstrahlvak. wird nochmals mit 150 ml frischem Äther versetzt und eine weitere h bei Raumtemp. gerührt. Der Niederschlag wird dann über eine G3-Fritte abfiltriert und solange mit Benzol extrahiert, bis das Lösungsmittel farblos abläuft. Aus dem benzolischen Filtrat lassen sich durch Einengen und Versetzen mit Hexan zwischen 50 und 90% $(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{PR}'_3)_2$ (**8**) isolieren. Diese Komplexe wurden durch IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sowie durch $\text{C}, \text{H}, \text{Cr}$ -Analyse identifiziert.

¹⁹⁾ W. Kalbfus, unveröffentlichte Untersuchungen.

Das nach Extraktion mit Benzol auf der Fritte verbleibende schwach lila gefärbte Pulver wird wie bei 2) mit NH_4PF_6 -Lösung behandelt. Schmpp., Ausbeuten und analytische Werte der so erhaltenen Phosphonium-hexafluorophosphate **10a, c–e** s. Tab. 5.

4) *Darstellung von (1-Methoxyäthyl)triphenylphosphonium-hexafluorophosphat (10b) nach Gleichung (3)*: In eine auf 100°C erhitzte Lösung von 3 mmol (1.63 g) $(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ (**6b**) und 30 mmol (7.86 g) Triphenylphosphin in ca. 150 ml *n*-Heptan werden ca. 250 ml trockenes HCl eingeleitet. Die Lösung wird noch 2 h unter Rückfluß gehalten. Nach Abkühlen wird 1 h trockenes N_2 durchgeleitet, um das restliche HCl zu entfernen, der entstandene Niederschlag über eine G3-Fritte abfiltriert, mit Äther gewaschen und wie bei 3) aufgearbeitet (s. Tab. 5).

Tab. 5. Phosphoniumsalze $[\text{R}''_3\text{P}-\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{R}]\text{PF}_6$ (**10a–e**): Schmelzpunkte, Ausbeuten, analytische Werte

Phosphoniumsalz Summenformel (Mol.-Masse)		Schmp. ($^\circ\text{C}$)	Ausb. (%)	Elementaranalyse			
				C	H	F	P
$\text{R}'' = \text{C}_6\text{H}_5, \text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ $[\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{OP}]\text{PF}_6$ (528.4)	authent.	192–193 (Z)	72 *)	Ber. 59.10	4.58	21.57	11.72
	10a	188–193 (Z)	32	Gef. 59.07	4.60	21.10	11.62
	10c	188–192 (Z)	22	Gef. 58.59	4.60	20.90	11.70
	10d	189–193 (Z)	14	Gef. 58.82	4.62		
$\text{R}'' = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4,$ $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ $[\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{OP}]\text{PF}_6$ (570.5)	10e	176–181 (Z)	27	Ber. 61.06	5.30	19.98	10.86
				Gef. 60.76	5.53	18.90	10.50
$\text{R}'' = \text{C}_6\text{H}_5, \text{R} = \text{CH}_3$ $[\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{OP}]\text{PF}_6$ (466.4)	authent.	145–146 (Z)	41 *)	Ber. 54.09	4.76	24.44	13.28
	10b	145–147 (Z)	4	Gef. 54.37	4.75	24.30	13.00
				Gef. 54.11	4.83	24.40	13.20

*) Bezogen auf den entspr. α -Chloräther (Z) = Zersetzung

Reaktion von Methoxy(organyl)carben-Cr(0)-Komplexen mit Carbonsäuren

5) *Darstellung von authentischem Essigsäure- α -methoxybenzylester (13c)*: Ein Gemisch von 0.10 mol (13.8 ml) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{Cl})\text{OCH}_3$ (**14a**)⁹⁾ und 0.12 mol (9.7 g) wasserfreiem Natriumacetat wird unter kräftigem Rühren 2 h auf 80°C erwärmt. Anschließend wird mit Äther verdünnt, über eine G3-Fritte filtriert und aus dem Filtrat der Äther i. Vak. entfernt. Destillation bei 1–1.5 Torr gibt 15.4 g (86%) **13c** mit Sdp. $68\text{--}74^\circ\text{C}$. Elementaranalyse s. Tab. 6.

6) *Darstellung von Essigsäure-1-methoxyäthylester (13a) nach Gleichung (4)*: Eine Lösung von je 5 mmol $(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ (**6b**) (2.42 g), Triphenylphosphin (1.31 g) und Eisessig (0.30 ml) in ca. 100 ml Äther wird 3 h unter Rückfluß gehalten. Nach Abfiltrieren des gebildeten Niederschlages von $(\text{CO})_4\text{Cr}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ (**12**) wird aus dem Filtrat bei Normaldruck das Lösungsmittel abdestilliert, dann bei 40 Torr der Ester **13a** (Sdp. $40\text{--}50^\circ\text{C}$)¹³⁾. Ausb. 0.3 g (51%). Eine Elementaranalyse war wegen der großen Flüchtigkeit des Esters bei der zur Verfügung stehenden geringen Substanzmenge nicht möglich.

7) *Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Ester 13b–d nach Gleichung (4)*: Eine Lösung von je 5 mmol Carben-Komplex **6**, Triphenylphosphin und wasserfreier Carbonsäure **11** in ca. 100 ml Äther wird unter Rückfluß gehalten, bis sich IR-spektroskopisch kein Carben-Komplex mehr nachweisen läßt (2–6 h). Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Wasserstrahlvak. wird mit ca. 50 ml Pentan versetzt. Der hauptsächlich aus $(\text{CO})_4\text{Cr}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ (**12**) bestehende Rückstand wird über eine G3-Fritte abfiltriert und mehrmals mit Pentan gewa-

schen. Die vereinigten Filtrate werden vom Lösungsmittel befreit. Aus dem anfallenden öligen Gemisch werden alle bis ca. 90°C Badtemp. flüchtigen Anteile an einen mit flüss. N₂ gekühlten Finger destilliert. Man erhält farblose bis gelbe Öle, aus denen unter den folgenden Bedingungen die Ester **13b**–**d** in einer Kurzwegdestillationsapparatur abdestilliert werden können: **13b**: 130°C/Hochvak., **13c**: 100°C/1.5 Torr, **13d**: 140°C/Hochvak. Ausbb. und Elementaranalysen s. Tab. 6.

Tab. 6. Ester R'CO₂–CH(OCH₃)R (**13b**–**d**): Ausbeuten, analytische Werte

Ester Summenformel (Mol.-Masse)	Ausb. (%)	Elementaranalyse		
		C	H	O
R = CH ₃ , R' = C ₆ H ₅ C ₁₀ H ₁₂ O ₃ (180.2)	13b 29	Ber. 66.65 Gef. 66.75	6.71 6.60	26.64 26.70
R = C ₆ H ₅ , R' = CH ₃ C ₁₀ H ₁₂ O ₃ (180.2)	authent. 13c 42	Ber. 66.65 Gef. 66.48	6.71 6.56	26.64 26.90
R = R' = C ₆ H ₅ C ₁₅ H ₁₄ O ₃ (242.3)	13d 45	Ber. 74.36 Gef. 74.98	5.82 6.12	19.81 19.00

[267/73]