

Übergangsmetall-Carben-Komplexe, LXXI¹⁾**Synthese von Arylcarbonsäure-methylestern, Arylthiocarbonsäure-*O*-methylestern und Arylselenocarbonsäure-*O*-methylestern aus Pentacarbonyl(methoxyarylcarben)chrom(0)-Komplexen und Sauerstoff, Schwefel oder Selen***Ernst Otto Fischer* * und *Siegfried Riedmüller*Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München,
D-8000 München 2, Arcisstraße 21

Eingegangen am 16. November 1973

Die Umsetzung der Pentacarbonyl(methoxyarylcarben)chrom(0)-Komplexe **1a–d** mit Sauerstoff führt zu den Arylcarbonsäure-methylestern **2a–d**. Schwefel und Selen reagieren mit **1a–d** zu den entsprechenden Arylthiocarbonsäure-*O*-methylestern **3a–d** bzw. Arylselenocarbonsäure-*O*-methylestern **4a–d**. Die Ester wurden spektroskopisch und z. T. durch Elementaranalysen identifiziert.

Transition Metal Carbene Complexes, LXXI¹⁾**Synthesis of Methyl Arylcarboxylates, *O*-Methyl Arylthiocarboxylates, and *O*-Methyl Arylselenocarboxylates from Pentacarbonyl(methoxyarylcarbene)chromium(0) Complexes and Oxygen, Sulfur or Selenium**

The pentacarbonyl(methoxyarylcarbene)chromium(0) complexes **1a–d** react with oxygen to yield the methyl arylcarboxylates **2a–d**. Sulfur and selenium react with **1a–d** to give the corresponding *O*-methyl arylthiocarboxylates **3a–d** and *O*-methyl arylselenocarboxylates **4a–d**, respectively. The esters were identified by their spectra and partially by elemental analyses.

In Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom(0) zeigt der Carbenligand gegenüber dem Zentralmetall einen ausgeprägt nucleophilen Charakter, der besonders in der Erniedrigung der ν CO-Frequenzen²⁾ und des Ionisierungspotentials³⁾ im Vergleich zum unsubstituierten Metallcarbonyl zum Ausdruck kommt. Um zu überprüfen, ob sich dieser spektroskopische Befund auch im chemischen Verhalten widerspiegelt, haben wir inzwischen begonnen, derartige Carbenkomplexe auch mit elektrophilen Reagentien zur Umsetzung zu bringen. Über diesen Reaktionstyp liegen bisher nur wenige Untersuchungen mit unterschiedlichem Ergebnis vor^{4–6)}.

1) LXX. Mittel.: *H. Fischer, E. O. Fischer und F. R. Kreißl*, J. Organomet. Chem., im Erscheinen.

2) *E. O. Fischer und A. Maasböl*, Angew. Chem. **76**, 645 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 580 (1964).

3) *J. Müller und J. A. Connor*, Chem. Ber. **102**, 1148 (1969).

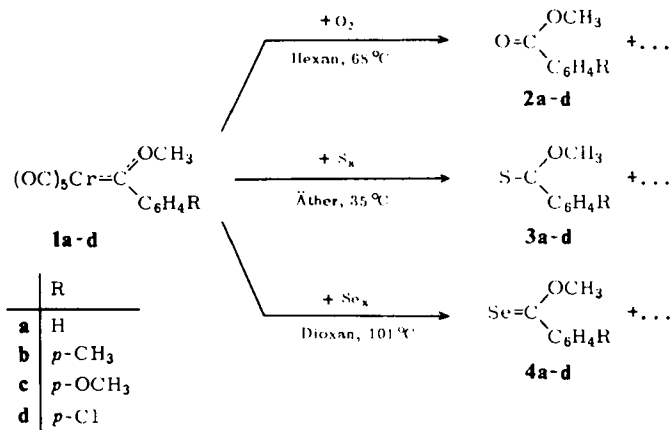
4) *E. O. Fischer, G. Kreis, C. G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner und H. Lorenz*, Angew. Chem. **85**, 618 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 564 (1973).

5) *E. O. Fischer und A. de Renzi*, Inorg. Chim. Acta, im Druck.

6) *R. B. Silvean und R. A. Olofson*, Chem. Commun. **1968**, 1313.

Präparative Ergebnisse

In dieser Arbeit wurde die Umsetzung der Pentacarbonyl(methoxyarylcarben)chrom(0)-Komplexe **1a–d** mit verschiedenen Oxidationsmitteln untersucht. Die besten Ausbeuten an Arylcarbonsäure-methylestern **2a–d** erhielten wir, als wir Sauerstoff in die auf 68°C erhitzten Hexan-Lösungen dieser Komplexe einleiteten. Die aromatischen Thionester **3a–d** ließen sich bei der Umsetzung von **1a–d** mit S₈-Schwefel in siedendem Äther erhalten. Schwarzes, amorphes Selen dagegen reagierte mit den Carbenkomplexen **1a–d** in Dioxan als Lösungsmittel erst bei erhöhter Temperatur zu den entsprechenden Arylselenocarbonsäure-*O*-methylestern **4a–d**.



Die Identität der Verbindungen **2–4** konnte durch ihre IR-, ¹H-NMR- und Massenspektren eindeutig gesichert werden.

Diskussion der Ergebnisse

Die unerwartet glatt ablaufende Reaktion von Pentacarbonyl(methoxyarylcarben)chrom(0)-Komplexen mit Sauerstoff, vor allem aber mit Schwefel und Selen überrascht zunächst, nachdem bei den meisten der bisher mit derartigen Carben-Komplexen durchgeführten Umsetzungen ein deutlich elektrophiles Verhalten des Carben-Kohlenstoff-Atoms zu beobachten war (s. z. B. Lit. 7–10). Die geglückte Isolierung von Phosphor- bzw. Stickstoffylid-Komplexen bei der Reaktion mit tert. Phosphinen⁹⁾ bzw. Aminen¹⁰⁾ legt die Vermutung nahe, daß generell nucleophile Agentien zuerst an das Carben-Kohlenstoff-Atom addiert werden, wobei sich weitere Reaktionsschritte anschließen können, falls das Additionsprodukt selbst nicht stabil genug ist.

Demgegenüber scheint die Art der in dieser Arbeit erhaltenen Reaktionsprodukte auch auf die Möglichkeit eines elektrophilen Angriffs hinzudeuten. Bemerkenswert ist jedoch, daß auch bei der Umsetzung von Methoxyorganylcarben-Komplexen mit

⁷⁾ E. O. Fischer, *Pure Appl. Chem.* **24**, 407 (1970); **30**, 353 (1972).

⁸⁾ C. P. Casey und T. J. Burkhardt, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 6543 (1972); **95**, 5833 (1973).

⁹⁾ F. R. Kreißl, E. O. Fischer, C. G. Kreiter und H. Fischer, *Chem. Ber.* **106**, 1262 (1973).

¹⁰⁾ F. R. Kreißl und E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **107**, 183 (1974).

Cer(IV)-ammoniumnitrat¹¹⁾ in einem Aceton/Wasser-Gemisch die entsprechenden Methylester erhalten wurden. Es könnte daher die Oxidation des Zentralmetalls — damit verbunden die Schwächung der $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Rückbindung zum Carben-Liganden — einen entscheidenden Einfluß auf den Ablauf derartiger Reaktionen haben. Ohne Vorgriff auf künftige Untersuchungen sind uns jedoch derzeit noch keine genaueren Aussagen zum Reaktionsmechanismus möglich. Trotzdem scheinen uns die in dieser Arbeit beschriebenen Umsetzungen schon jetzt einen interessanten Weg zur Darstellung aromatischer Ester, insbesondere der weniger bekannten Arylselenocarbonsäure-*O*-methylester zu eröffnen.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn-Bad Godesberg, sowie der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen/Rh., für wertvolle Unterstützung dieser Untersuchungen. Den Herren Dr. K. H. Dötz und Dipl.-Chem. U. Schubert sind wir für Diskussionen besonders verbunden.

Experimenteller Teil

Die Umsetzungen der Carbenkomplexe mit Schwefel und Selen und die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte **3a–d** und **4a–d** erfolgten unter Stickstoff.

IR-Spektren im Bereich von 2–15 μ : Beckman IR 10 bzw. IR 11 Spektrometer; ¹H-NMR-Spektren: Varian A 60 (Tetramethylsilan als innerer Standard); Massenspektren: Atlas CH-4 mit Ionenquelle TO 4. Die angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

1) *Benzoessäure-methylester* (**2a**): Durch die unter Rückfluß siedende Lösung (Trockeneiskühler) von 624 mg (2 mmol) $(OC)_5CrC(OCH_3)(C_6H_5)$ ¹²⁾ in ca. 35 ml Hexan leitet man unter Rühren einen schwachen Sauerstoffstrom, bis die anfangs tiefrote Farbe verschwunden ist. Auf einer D3-Fritte wird der unlösliche Rückstand von der gelb gewordenen Hexanlösung abgetrennt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und das verbleibende Öl durch zweimalige Mikrodestillation i. Hochvak. gereinigt. Ausb. 60 mg (22%, bez. auf $(OC)_5CrC(OCH_3)(C_6H_5)$), die spektroskopisch an Hand einer authent. Probe identifiziert wurden.

2) *4-Methylbenzoessäure-methylester*¹³⁾ (**2b**): Wie vorstehend setzt man 652 mg (2 mmol) $(OC)_5CrC(OCH_3)(p-CH_3C_6H_4)$ ¹⁴⁾ mit Sauerstoff um. Der nach Abzug des Hexans verbleibende Rückstand wird i. Hochvak. bei 50°C sublimiert. Farblose Kristalle. Schmp. 33°C (Lit.¹³⁾ 33°C). Ausb. 200 mg (66%, bez. auf $(OC)_5CrC(OCH_3)(p-CH_3C_6H_4)$), identifiziert an Hand der IR-, NMR- und MS-Spektren.

3) *4-Methoxybenzoessäure-methylester*¹³⁾ (**2c**): Wie vorstehend werden 684 mg (2 mmol) $(OC)_5CrC(OCH_3)(p-CH_3OC_6H_4)$ ¹⁴⁾ mit O₂ umgesetzt. Farblose Nadeln vom Schmp. 42°C (Lit.¹³⁾ 48.3°C). Ausb. 245 mg (73%, bez. auf $(OC)_5CrC(OCH_3)(p-CH_3OC_6H_4)$), identifiziert wie **2b**.

4) *4-Chlorbenzoessäure-methylester*¹⁵⁾ (**2d**): Analog **2a** aus 692 mg (2 mmol) $(OC)_5CrC(OCH_3)(p-ClC_6H_4)$ ¹⁴⁾ und O₂. Farblose Kristalle vom Schmp. 42°C (Lit.¹⁵⁾ 43°C). Ausb. 200 mg (58%, bez. auf $(OC)_5CrC(OCH_3)(p-ClC_6H_4)$), identifiziert wie **2b**.

¹¹⁾ C. P. Casey, R. A. Boggs und R. L. Anderson, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 8947 (1972).

¹²⁾ E. O. Fischer, B. Heckl, K. H. Dötz, J. Müller und H. Werner, J. Organomet. Chem. **16**, P 29 (1969).

¹³⁾ J. Kendall und J. E. Booge, J. Amer. Chem. Soc. **38**, 1712 (1916).

¹⁴⁾ E. O. Fischer, C. G. Kreiter, J. Kollmeier, J. Müller und R. D. Fischer, J. Organomet. Chem. **28**, 237 (1971).

¹⁵⁾ D. Vorländer, Ber. Deut. Chem. Ges. **71**, 1688 (1938).

5) *Thiobenzoensäure-O-methylester*¹⁶⁾ (**3a**): Zu einer Lösung von 1.56 g (5 mmol) $(OC)_5CrC(OCH_3)(C_6H_5)$ ¹²⁾ in etwa 25 ml Äther gibt man 0.4 g (12.5 mmol) Schwefel und hält unter starkem Rühren mit einem Magnetrührer 24 h am Sieden. Anschließend trennt man den schwarzen Rückstand auf einer D3-Fritte von der roten Ätherlösung ab. Das Filtrat wird auf etwa 5 ml eingeeengt und über Al_2O_3 chromatographiert (Säule 1.5×40 cm, Al_2O_3 : Fa. Merck, neutral, Aktivitätsstufe 1). Man eluiert mit Pentan/Äther (20:1) eine hellgelbe Zone, wobei der Vorlauf verworfen wird. Nach Abzug des Lösungsmittels bleiben etwa 0.4 ml eines hellgelben Öls zurück, das zur weiteren Reinigung i. Hochvak. destilliert wird. Ausb. 240 mg (32%, bez. auf $(OC)_5CrC(OCH_3)(C_6H_5)$), identifiziert wie **2b**.

6) *4-Methylthiobenzoensäure-O-methylester* (**3b**): 1.63 g (5 mmol) $(OC)_5CrC(OCH_3)(p-CH_3C_6H_4)$ ¹⁴⁾ werden mit 0.4 g Schwefel in Äther 24 h unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung analog **3a** ergibt ein gelbes Öl, das durch Destillation i. Hochvak. gereinigt wird. Ausb. 56 mg (7%, bez. auf $(OC)_5CrC(OCH_3)(p-CH_3C_6H_4)$).

IR (Film): 3030 w, 2990 w, 2940 m, 1605 s, 1440 s, 1310 s, 1280 vs, 1235 vs, 1180 s, 1155 s, 1115 s, 1068 vs, 1020 s, 825 s cm^{-1} . — 1H -NMR (CD_3COCD_3): $\tau = 1.88-2.76$ (m, 4, Aryl-H), 5.73 (s, 3, OCH_3), 7.66 (s, 3, CH_3). — MS: $m/e = 166$ (M^+), 151, 135, 119, 91, 77, 51.

$C_9H_{10}OS$ (166.2) Ber. C 65.02 H 6.06 O 9.62

Gef. C 65.24 H 6.06 O 9.40 Mol.-Masse 166 (massenspektrometr.)

7) *4-Methoxythiobenzoensäure-O-methylester* (**3c**): Bei der Umsetzung von 1.71 g (5 mmol) $(OC)_5CrC(OCH_3)(p-CH_3OC_6H_4)$ ¹⁴⁾ mit 0.4 g Schwefel analog **3a** erhält man hellgelbe Kristalle, die durch Sublimation i. Hochvak. gereinigt werden. Schmp. 47°C. Ausb. 124 mg (14%, bez. auf $(OC)_5CrC(OCH_3)(p-CH_3OC_6H_4)$).

IR (KBr): 3005 w, 2995 w, 2940 m, 1603 s, 1575 s, 1505 s, 1440 s, 1420 m, 1300 vs, 1260 vs, 1230 vs, 1180 s, 1160 m, 1120 s, 1065 s, 1028 s, 835 s cm^{-1} . — 1H -NMR (CD_3COCD_3): $\tau = 1.78-3.00$ (m, 4, Aryl-H), 5.73 (s, 3, OCH_3), 6.11 (s, 3, $p-OCH_3$). — MS: $m/e = 182$ (M^+), 151, 136, 121, 108, 92, 75.

$C_9H_{10}O_2S$ (182.2) Ber. C 59.31 H 5.53 O 17.55 S 17.59

Gef. C 59.63 H 5.60 O 17.80 S 17.40

Mol.-Masse 182 (massenspektrometr.)

8) *4-Chlorthiobenzoensäure-O-methylester* (**3d**): Aus 1.73 g (5 mmol) $(OC)_5CrC(OCH_3)(p-ClC_6H_4)$ ¹⁴⁾ und 0.4 g Schwefel erhält man wie bei **3a** hellgelbe Kristalle. Schmp. 48°C, Ausb. 290 mg (30%, bez. auf $(OC)_5CrC(OCH_3)(p-ClC_6H_4)$).

IR (KBr): 3030 w, 2990 w, 2940 m, 1592 m, 1575 sh, 1490 m, 1445 s, 1405 s, 1300 s, 1290 s, 1245 vs, 1180 m, 1160 m, 1110 s, 1065 m, 1018 m, 837 s cm^{-1} . — 1H -NMR (CD_3COCD_3): $\tau = 1.73-2.45$ (m, 4, Aryl-H), 5.72 (s, 3, OCH_3). — MS: $m/e = 186$ (M^+), 171, 155, 141, 120, 111, 75.

C_8H_7ClOS (186.7) Ber. C 51.47 H 3.77 Cl 18.99 O 8.57 S 17.17

Gef. C 51.66 H 3.85 Cl 18.80 O 8.90 S 17.35

Mol.-Masse 186 (massenspektrometr., bez. auf ^{35}Cl)

9) *Selenobenzoensäure-O-methylester* (**4a**): Zu einer Lösung von 1.56 g (5 mmol) Penta-carbonyl(methoxyphenylcarben)chrom(0)¹²⁾ in 25 ml Dioxan gibt man 0.987 g (12.5 mmol) schwarzes Selen (Fa. Merck) zu. Die Suspension wird ca. 4 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend trennt man den schwarzen unlöslichen Rückstand auf einer D3-Fritte von der intensiv roten Dioxanlösung ab, engt diese i. Hochvak. ein, nimmt das zurückbleibende dunkelrote Öl in 5 ml Pentan auf und chromatographiert mit Pentan über eine Kieselgel-

¹⁶⁾ H. Staudinger und J. Siegwart, Helv. Chim. Acta 3, 824 (1920).

Säule (1.5 × 40 cm, SiO₂: Fa. Merck, 0.063–0.200). Nach Abtrennung der oberen SiO₂-Schicht und des Vorlaufes, gibt man zur schnelleren Eluierung einige ml Äther zum Laufmittel. Die auf der Säule orangefarbene Zone wird aufgefangen und das Lösungsmittel i. Ölpumpenvak. entfernt. Das dunkelrote Öl wird i. Hochvak. bei Raumtemp. destilliert. Ausb. 100 mg (10%, bez. auf (OC)₅CrC(OCH₃)(C₆H₅)).

IR (Film): 3020 w, 2940 m, 1590 m, 1450 s, 1313 m, 1265 vs, 1235 vs, 1178 m, 1148 s, 1075 m, 1020 s, 767 s, 684 s cm⁻¹. — ¹H-NMR (CD₃COCD₃): τ = 1.69–2.42 (m, 5, C₆H₅), 5.51 (s, 3, OCH₃). — MS: *m/e* = 200 (M⁺), 169, 119, 105, 91, 51.

C₈H₈OSe (199.1) Ber. C 48.26 H 4.05

Gef. C 48.67 H 4.10

Mol.-Masse 200 (massenspektrometr., bez. auf ⁸⁰Se)

10) *4-Methylselenobenzoessäure-O-methylester (4b)*: Wie vorstehend werden 1.63 g (5 mmol) (OC)₅CrC(OCH₃)(*p*-CH₃C₆H₄)¹⁴ mit 0.98 g Selen umgesetzt. Dunkelrotes Öl. Ausb. 290 mg (29%, bez. auf (OC)₅CrC(OCH₃)(*p*-CH₃C₆H₄)).

IR (Film): 3030 w, 2940 m, 1605 s, 1440 s, 1310 m, 1271 m, 1230 m, 1182 s, 1150 m, 1120 m, 1017 s, 823 s cm⁻¹. — ¹H-NMR (CD₃COCD₃): τ = 1.77–2.72 (m, 4, Aryl-H), 5.53 (s, 3, OCH₃), 7.68 (s, 3, CH₃). — MS: *m/e* = 214 (M⁺), 183, 169, 133, 119, 105, 91, 77, 51.

C₉H₁₀OSe (213.1) Ber. C 50.72 H 4.73 O 7.50 Se 37.05

Gef. C 51.15 H 4.73 O 7.70 Se 36.10

Mol.-Masse 214 (massenspektrometr., bez. auf ⁸⁰Se)

11) *4-Methoxyselenobenzoessäure-O-methylester (4c)*: Aus 1.71 g (5 mmol) (OC)₅CrC(OCH₃)(*p*-CH₃OC₆H₄)¹⁴ und 0.98 g Selen erhält man wie bei **4a** orangefarbene Nadeln. Schmp. 37°C. Ausb. 300 mg (27%, bez. auf (OC)₅CrC(OCH₃)(*p*-CH₃OC₆H₄)).

IR (Film): 3040 w, 2940 w, 1600 s, 1573 m, 1505 m, 1440 s, 1408 s, 1320 s, 1260 vs, 1227 vs, 1170 s, 1150 m, 1115 m, 1025 s, 838 s cm⁻¹. — ¹H-NMR (CD₃COCD₃): τ = 1.65–3.00 (m, 4, Aryl-H), 5.54 (s, 3, OCH₃), 6.09 (s, 3, *p*-OCH₃). — MS: *m/e* = 230 (M⁺), 199, 184, 149, 135, 121, 107, 92, 77.

C₉H₁₀O₂Se (229.1) Ber. C 47.18 H 4.40 O 13.96 Se 34.46

Gef. C 47.62 H 4.47 O 13.80 Se 34.25

Mol.-Masse 230 (massenspektrometr., bez. auf ⁸⁰Se)

12) *4-Chlorselenobenzoessäure-O-methylester (4d)*: Analog **4a** aus 1.73 g (5 mmol) (OC)₅CrC(OCH₃)(*p*-ClC₆H₄)¹⁴ und 0.98 g Selen. Rosafarbene Blättchen. Schmp. 57°C. Ausb. 140 mg (12%, bez. auf (OC)₅CrC(OCH₃)(*p*-ClC₆H₄)).

IR (KBr): 3030 vw, 2930 w, 1585 s, 1565 m, 1484 m, 1443 s, 1400 s, 1270 vs, 1240 vs, 1175 m, 1155 m, 1107 s, 1096 s, 1012 s, 830 s cm⁻¹. — ¹H-NMR (CD₃COCD₃): τ = 1.67 bis 2.46 (m, 4, Aryl-H), 5.42 (s, 3, OCH₃). — MS: *m/e* = 234 (M⁺), 203, 153, 139, 125, 111, 75.

C₈H₇ClOSe (233.5) Ber. C 41.14 H 3.02 Cl 15.18 O 6.85 Se 33.81

Gef. C 41.41 H 3.11 Cl 15.10 O 6.80 Se 33.70

Mol.-Masse 234 (massenspektrometr., bez. auf ⁸⁰Se und ³⁵Cl)

[434/73]