

1-Methyl-1,2-dihydropyridin-chrom(0)-tricarbonyl

Vor einigen Jahren war von uns berichtet worden¹, daß bei der thermischen Zersetzung von N-Methylpyridinium-jodopentacarbonylo-chromat(0) im Hochvakuum ein rotes, kristallines, flüchtiges Produkt entsteht. Aus der durch Totalanalyse ermittelten Zusammensetzung, dem IR-Spektrum und den Eigenschaften der nur in sehr geringen Mengen anfallenden Substanz hatten wir seinerzeit auf ein Picolin-chrom(0)-tricarbonyl geschlossen, in welchem der Picolinring über sein π -Elektronensextett an das Metall gebunden sein sollte.

Inzwischen führten wir nun eine NMR-spektroskopische Untersuchung durch, um endgültige Sicherheit über die Struktur dieser Verbindung zu erhalten. In Analogie zu PMR-Untersuchungen an $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexen von Benzolderivaten, kondensierten Aromaten und Heterocyclen² konnte man erwarten, daß bei einem Picolin- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ die Signale der Ringprotonen gegenüber denen des freien Aromaten ebenfalls um 1.1–1.7 ppm nach höheren Feldern verschoben werden würden. Überraschenderweise entsprach das in C_6D_6 aufgenommene PMR-Spektrum unserer Verbindung diesen Vorstellungen jedoch nicht. Wir fanden 5 Signale bzw. Signalgruppen bei 8.52 τ , \sim 7.66 τ , \sim 6.88 τ , \sim 5.22 τ und \sim 4.54 τ mit einem Intensitätsverhältnis von 3:2:1:2:1. Das erste Signal bei 8.52 τ ist ein scharfes Singlett und dürfte einer Methylgruppe entsprechen, die übrigen Signale sind linienreiche Multiplets.

Keines der 3 Picoline weist ein ähnliches PMR-Spektrum auf; zudem hätte das Signal bei \sim 7.66 τ für Kernprotonen des Aromaten in einem Aromaten-chromtricarbonyl eine ungewöhnlich große Verschiebung nach höheren Feldern erfahren. Dem Intensitätsverhältnis ist ferner zu entnehmen, daß offensichtlich 2 Protonen mehr als im Picolin vorliegen. Dies führte uns schließlich unter Berücksichtigung der Zusammensetzung und des massenspektrometrisch bestimmten Molekulargewichtes von 231 zu der Vorstellung, daß in dem Komplex ein N-Methyl-dihydropyridin an die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe gebunden sein könnte, wobei dann nach dem PMR-Spektrum weniger das 1,4- als das 1,2-Dihydropyridin in Frage kam.

Den Beweis dafür lieferte die Umsetzung von 1-Methyl-1,2-dihydropyridin, dargestellt nach E.M.Fry³, mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$. Sie ergab eine rote, kristalline, sublimierbare Verbindung, die nach dem PMR- und IR-Spektrum sowie nach ihren Eigenschaften identisch mit der aus N-Methylpyridinium-jodopentacarbonylo-chromat(0) erhaltenen Substanz war. Auch die Totalanalysen der nach beiden Wegen dargestellten Komplexverbindungen zeigten innerhalb der Fehlergrenzen vergleichbare Werte. In der Zusammensetzung unterscheiden sich N-Methyl-dihydropyridin- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ und Picolin- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ lediglich im Wasserstoff- und Stickstoffgehalt etwas stärker. Unsere gefundene Werte weisen mehr auf den Dihydropyridin-Komplex hin. Die Wiederholung des seinerzeit mit geringsten Substanzmengen durchgeführten Lösungsversuches in konz. HCl zeigte ferner, daß sich der Komplex dabei offensichtlich verändert und daß das bei Zusatz von Lauge ausfallende rotbraune Produkt nicht mehr der Ausgangsverbindung entspricht. Eine durch ein freies Elektronenpaar am Stickstoff hervorgerufene Protonenaffinität der Komplexverbindung kann also damit nicht mehr sicher bewiesen werden. Es wurde auch vergeblich versucht, den

chemisch oder thermisch abgespaltenen Liganden gaschromatographisch zu identifizieren, ein Verfahren, das sonst bei vielen Aromaten-Metall-tricarbonylen zum Erfolg führte. Auch dieses Verhalten spricht für einen Komplex des N-Methyl-dihydropyridins; wir konnten dieses nämlich im Gegensatz zu den stabilen Picolinen bisher wegen seiner Reaktionsfähigkeit gaschromatographisch nicht nachweisen.

Aus unseren neuen Befunden ist insgesamt der Schluß zu ziehen, daß bei der thermischen Zersetzung von N-Methylpyridinium-jodopentacarbonylo-chromat(0) ebenso wie bei der Umsetzung von 1-Methyl-1,2-dihydropyridin mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ein 1-Methyl-1,2-dihydropyridin-chrom(0)-tricarbonyl entsteht. In ihm ist nach unserer Auffassung der heterocyclische Ring über 2 C=C-Doppelbindungen und das freie Elektronenpaar des Stickstoffs an das Metall des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Restes gebunden. Es handelt sich damit um den ersten Komplex, in dem eine *Vinylamin*-Gruppe als *Chelatligand* auftritt.

Einzelheiten über Untersuchungen an dieser neuen Verbindungsklasse—insbesondere über die NMR-Spektren und die Frage der Komplexbildung von 1,4-Dihydropyridinen—werden demnächst an anderer Stelle veröffentlicht werden.

*Anorganisch-chemisches Laboratorium der
Technischen Hochschule München
(Deutschland)*

E. O. FISCHER
K. ÖFELE

- 1 E. O. FISCHER UND K. ÖFELE, *Z. Naturforsch.*, 14b (1959) 736; E. O. FISCHER UND K. ÖFELE, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 1156.
- 2 C. G. KREITER, Diss. Univers. München, 1964; K. ÖFELE, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 1732.
- 3 E. M. FRY, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 1647.

Eingegangen den 2. Januar 1967

J. Organometal. Chem., 8 (1967) P5-P6