

59. W. Hieber und F. Sonnekalb: Bemerkung zu unserer Abhandlung über „Pyridin-haltige Eisencarbonyle“¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 17. Januar 1929.)

Unsere letzte Arbeit über „Reaktionen und Derivate des Eisencarbonyls“ bedarf in einem Punkt einer notwendigen Berichtigung. Auf Grund von Messungen der CO-Entbindung, die unter Ausschluß des Luft-Sauerstoffs bei der direkten Einwirkung von Pyridin auf Eisenpentacarbonyl (bei wechselnden Temperatur- und Konzentrations-Verhältnissen oder bei Belichtung zwar verschieden rasch, aber stets im gleichen Sinn) erfolgt, hatten wir angenommen, daß die Substanzen, die aus dem Pyridin-Carbonyl-Gemisch beim Stehen krystallisieren, selber bereits pyridin-haltige Derivate des Eisencarbonyls darstellen. In Analogie zu dem früher²⁾ von uns beschriebenen Di-eisen-diäthylendiamin-pentacarbonyl, $\text{Fe}_2\text{en}_2(\text{CO})_5$, wurden sie als reine Koordinations-Verbindungen des Eisens betrachtet, z. B. $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{Pyr}_2$. Die seit längerer Zeit im Gang befindliche weitere Untersuchung des Systems Eisencarbonyl-Pyridin hat jedoch ergeben, daß hier faktisch Oxydationsprodukte gleichen Pyridin- und Eisen-Gehalts vorliegen³⁾. Das bei der Säure-Zersetzung entstehende Gasgemisch enthält nicht, wie irrtümlicherweise angegeben, ausschließlich CO und Wasserstoff, sondern insbesondere auch Kohlendioxyd, z. B. für das früher sogen. „Tricarbonyl-Dipyridin-Eisen“:

0.4827 g Sbst.: 23.9 ccm CO_2 , 7.6 ccm CO, 9.0 ccm H_2 .

Die angegebene Vorschrift zur Darstellung der pyridin-haltigen Eisencarbonyle ist somit aus der Literatur zu streichen. An der Existenz von Verbindungen dieses Typs ist zwar kaum zu zweifeln, nur ihre Isolierung bei Anwesenheit des Luft-Sauerstoffs ist ausgeschlossen. Auch bei der Oxydationsreaktion des Pyridin-Carbonyl-Gemisches sind derartige Substanzen wohl Zwischenprodukte, aus denen aber — entsprechend den früheren Beobachtungen⁴⁾ — über die Sauerstoff-Empfindlichkeit der Carbonyl-Amin-Gemische überhaupt — unter Aufnahme der stöchiometrisch berechneten Menge Sauerstoff sofort charakteristische Oxydationsprodukte entstehen.

Die Untersuchung wird in jeder Richtung fortgesetzt, und wir werden über die genannte, wichtige Oxydationsreaktion, ihren Mechanismus und die dabei entstehenden Substanzen in nächster Zeit im Zusammenhang berichten, ebenso über bisher auf anderem Weg erzielte Versuchs-Ergebnisse, die zur Isolierung von Derivaten des Eisenpentacarbonyls der Zusammensetzung $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{R}_2$ (R = Substituent) führen.

¹⁾ B. 61, 2421 [1928].

²⁾ B. 61, 558 [1928].

³⁾ Hr. H. Reihlen-Tübingen, der unsere genannte Arbeit nachgearbeitet hat, hat uns in dankenswerter Weise auf diesen Irrtum, der durch ein Verslein eines meiner Mitarbeiter bei der Gasanalyse unterlaufen ist, aufmerksam gemacht.

⁴⁾ vergl. auch i. e., S. 562 (Anm. 15, 22, 25).