

NOTIZEN

Reaktion von Natriumanilid mit Natrium-Pentacyanonitrosylferrat(II)

Reaction of Sodium Anilide with
Sodium Pentacyanonitrosylferrate(II)

REINHARD NAST und JÖRN SCHMIDT

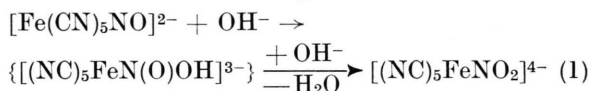
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der
Universität Hamburg und Universität Essen,
Gesamthochschule, HDZ

(Z. Naturforsch. **32b**, 469–470 [1977]; eingegangen am 17. Dez. 1976)

Pentacyano-phenylnitrosamido-ferrate(II)

$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ reacts with two molar equivalents of sodium anilide in liquid ammonia forming a yellow crystalline diamagnetic complex $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{N}(\text{O})\text{NC}_6\text{H}_5]$. The reaction is an analogon to the well-known nucleophilic attack of OH^- ions in water which yields pentacyanonitroferrate(II).

Nucleophile Reaktionen des Nitrosylliganden im $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ und in anderen Nitrosylkomplexen von Ru, Os und Ir sind eingehend untersucht worden^{1, 2}. Nach den bisherigen Ergebnissen sind solche Reaktionen, wie z. B. die gemäß



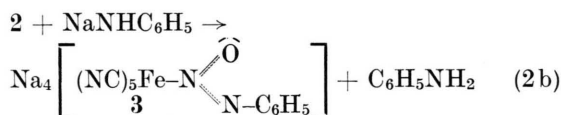
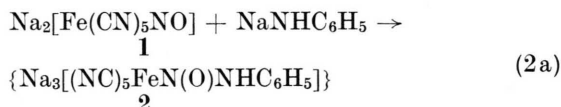
ablaufende Bildung von Pentacyanonitroferrat(II), erst bei Kraftkonstanten von annähernd $F_{\text{NO}} \geq 13,8 \text{ mdyn} \cdot \text{\AA}^{-1}$ ($\nu_{\text{NO}} = 1886 \text{ cm}^{-1}$) möglich³, eine Bedingung, die mit $F_{\text{NO}} \approx 16,5 \text{ mdyn} \cdot \text{\AA}^{-1}$ im festen $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ ⁴ erfüllt ist. Somit hängt die nucleophile Angreifbarkeit des Nitrosylliganden offenbar von der durch Rückbindung verursachten $\pi^*\text{NO}$ -Population ab, die in etwa durch die Lage der ν_{NO} -Frequenz markiert wird.

Da früher durchgeführte Umsetzungen von $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ mit KNH_2 im Ammonosystem Hinweise für eine primär erfolgte Addition von NH_2^- am Nitrosylliganden erbracht hatten⁵, wurde

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. NAST, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13.

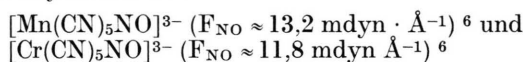
eine Umsetzung mit substituierten Amidionen $[\text{RR}'\text{N}]^-$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{H}$ oder C_6H_5 ; $\text{R} = \text{R}' = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$) versucht.

Bei der Umsetzung von NaNHC_6H_5 mit wasserfreiem $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ in fl. NH_3 bildet sich sogleich ein feinkristalliner Niederschlag. Dessen Analysenwerte lassen darauf schließen, daß die Reaktion gemäß



abläuft. Das Anlagerungsprodukt **2** ist auch bei Anwendung eines Überschusses an **1** nicht faßbar, da dieses durch ein weiteres Äquivalent Anilidionen nach (2b) rasch deprotoniert wird. Somit entspricht die Gesamtreaktion (2a + b) der Bildung von Pentacyanonitroferrat(II) im Aquosystem gemäß (1). Einen Hinweis auf das im Komplex als Ligand zu postulierende Phenylnitrosamid-Ion $[\text{H}_5\text{C}_6\text{NNO}]^-$ liefert das IR-Spektrum von **3**. Dort tritt im Bereich der ν_{asNO} des $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2]^{4-}$ eine starke Bande bei 1200 cm^{-1} auf, die wir der ν_{NO} -Schwingung zuordnen. Die ν_{CN} von **3** bei 2090 cm^{-1} (Sch) und 2050 cm^{-1} (st) sind gegenüber denen von **1** (2170 bis 2142 cm^{-1})⁴ stark erniedrigt. Die hieraus ablesbare verstärkte π -Acidität der CN-Liganden in **3** ist zweifellos auf eine, im Vergleich zum NO in **1**, geringere π -Akzeptorstärke des Phenylnitrosamid-Liganden zurückzuführen. Dieser scheint ein schwacher Ligand zu sein, denn eine Suspension von **3** in fl. NH_3 reagiert mit NaCN glatt zu $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Bei der Umsetzung von **1** mit Natriumdiphenylamid oder Natrium-bis(trimethylsilyl)amid in fl. NH_3 wird als einzig faßbare Verbindung sogleich $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]$ erhalten. Andere Pentacyanonitrosylmetallate wie



sind unter denselben Bedingungen gegenüber diesen Amidionen und Anilidionen völlig resistent. Dieser negative Befund ist ein Hinweis darauf, daß auch in fl. NH_3 als Reaktionsmedium die nucleophile Angreifbarkeit des koordinierten NO^+ einen gewissen Mindestwert der NO-Kraftkonstanten voraussetzt.

Experimentelles

Alle Umsetzungen wurden in Standard-Hochvakuumapparaturen unter völligem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Wasserfreies $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ wurde durch 20-stdg. Trocknen des handelsüblichen 2-Hydrats bei 110–120 °C im Hochvakuum gewonnen. Anilin wurde durch Destillation im Hochvakuum gereinigt und unter N_2 aufbewahrt. Das IR-Spektrum von **3** wurde in Nujol mit Perkin-Elmer-Spektrometer 337 und 225 aufgenommen.

Darstellung von $Na_4[Fe(CN)_5N(O)NC_6H_5]$

In einem Frittengefäß werden 118 mg (5,13 mgAtom) Na in 80 ml fl. NH_3 bei ca. 220 K gelöst, mit 480 mg (5,15 mMol) Anilin versetzt und mit etwas Platinmohr zur Reaktion gebracht. Die farblose Anilidlösung wird zu einer Lösung von 682 mg (2,6 mMol) $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ in 70 ml fl. NH_3 bei 220 K filtriert. Der aus der intensiv gelben Lösung

langsam ausfallende, fein kristalline Niederschlag wird nach 1-stdg. Stehen 8-mal mit je 60 ml siedendem NH_3 gewaschen und 6 h bei Raumtemperatur im Hochvakuum abgepumpt. Ausbeute ca. 70% bezogen auf (2a + b).

Der sehr luft- und feuchtigkeitsempfindliche Komplex ist in schwach polaren Lösungsmitteln praktisch unlöslich, von Methanol, Wasser und vor allem verd. wäßrigen Säuren wird er unter Bildung einer intensiv violetten Lösung zersetzt.

$C_{11}H_5ON_7FeNa_4$ (399,0)

Ber. C33,11 H1,26 N24,57 Fe14,00 Na23,05,
Gef. C33,2 H1,7 N25,4 Fe14,0 Na22,8.

Magnetische Suszeptibilität $\chi_{Mol} \cdot 10^6 = -110$
(ber. —180).

Dem Verband der Chemischen Industrie, „Fonds der Chemischen Industrie“, danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

¹ J. H. SWINEHART, Coord. Chem. Revs. **2**, 385 [1967] und die dort zit. Lit.

² J. MASEK, Inorg. Chim. Acta Revs. **3**, 99 [1969] und die dort zit. Lit.

³ F. BOTTOMLEY, W. V. F. BROOKS, S. G. CLARKSON und S.-B. TONG, Chem. Commun. **1973**, 919.

⁴ R. NAST und J. SCHMIDT, Z. Anorg. Allg. Chem. **421**, 15 [1976].

⁵ R. NAST und K. W. KRÜGER, unveröffentlicht; K. W. KRÜGER, Dissertation, Universität Hamburg 1965.

⁶ J. SCHMIDT, Dissertation, Universität Hamburg 1969.