

Reinhard Nast, Hanspeter Schulz und Hans-Dieter Moerler

Disproportionierungsreaktionen des Bellucci-Salzes $K_4[Ni_2(CN)_6]$

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Hamburg

(Eingegangen am 7. Oktober 1969)



Durch IR-spektroskopische und röntgenographische Untersuchungen wird gezeigt, daß der gelbe, diamagnetische, bisher als $K_4[Ni_2(CN)_6(CO)_2]$ formulierte Nickel(I)-Komplex aus einem äquimolaren Gemenge von $K_2[Ni(CN)_4]$ und $K_2[Ni(CN)_2(CO)_2]$ besteht und somit bei der Reaktion von CO mit Bellucci-Salz in flüssigem Ammoniak eine Disproportionierung gemäß Gleichung (5) stattfindet. Dementsprechend lassen sich aus Lösungen von „ $K_4[Ni_2(CN)_6(CO)_2]$ “ sowohl in Wasser als auch in flüssigem Ammoniak die Disproportionierungsprodukte als Tetraphenylphosphoniumsalze fällen. — Auch mit einer Reihe von Isocyaniden disproportioniert Bellucci-Salz gemäß Gl. (6). Nach diesem Verfahren werden einige bisher unbekannte Isocyanidkomplexe von Nickel(0) rein dargestellt und durch magnetische und IR-spektroskopische Untersuchungen sowie kryoskopische und Leitfähigkeitsmessungen charakterisiert. — Bei Versuchen, das $[Ni_2(CN)_6]^{4-}$ -Anion mit Tetraphenylphosphonium- bzw. Tetraphenylarsonium-Kationen zu fällen, erfolgt gleichfalls Disproportionierung gemäß (8).

Disproportionation Reactions of Bellucci's Salt, $K_4[Ni_2(CN)_6]$

It is shown by infrared and X-ray spectroscopy that the yellow, diamagnetic nickel(I)-complex formerly formulated as $K_4[Ni_2(CN)_6(CO)_2]$ actually consists of an equimolar mixture of $K_2[Ni(CN)_4]$ and $K_2[Ni(CN)_2(CO)_2]$. These products result from a disproportionation reaction of Bellucci's salt, $K_4[Ni_2(CN)_6]$, with CO in liquid ammonia as formulated by (5). Consequently, the disproportionation products can be precipitated as their tetraphenylphosphonium salts both from water and liquid ammonia solutions. — With isocyanides Bellucci's salt undergoes a similar disproportionation reaction (equation (6)), yielding some isocyanide complexes of nickel(0) which have not been described previously. They were characterized by magnetic, i. r. spectroscopic, cryoscopic and conductivity measurements. — Experiments to precipitate the $[Ni_2(CN)_6]^{4-}$ -anion by tetraphenylphosphonium or -arsonium cations likewise resulted in the disproportionation of the nickel(I)-complex.



Das durch Umsetzung von Bellucci-Salz mit CO in flüssigem Ammoniak gemäß (1) erhaltene gelbe, kristalline Produkt wurde auf Grund der Analysen und seines Diamagnetismus als $K_4[Ni_2(CN)_6(CO)_2]$ formuliert¹⁾. Auch die salzkryoskopische Bestimmung des Anionengewichtes²⁾ sprach für eine zweikernige Struktur dieses Nickel(I)-Kom-

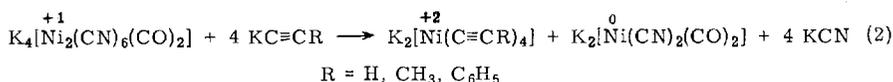


plexes.

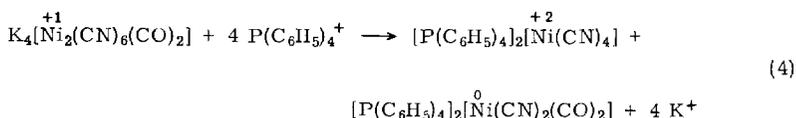
¹⁾ R. Nast und H. Roos, Z. anorg. allg. Chem. **272**, 242 (1953).

²⁾ R. Nast und H. Böhme, Z. Naturforsch. **13b**, 625 (1958).

plexes. In neuerer Zeit nun wurde gezeigt, daß der Komplex in flüssigem Ammoniak mit Acetylid-Ionen im Sinne von Gleichung (2) disproportioniert³⁾. Das hierbei gebildete Dicyanodicarbonylniccolat(0)-Anion, das auch durch die Umsetzung nach (3) erhalten werden kann¹⁾, ist als $[(C_6H_5)_4P]_2[Ni(CN)_2(CO)_2]$ fällbar³⁾.



Die Fortführung dieser Untersuchungen hat nun ergeben, daß bereits bei der Fällung einer wäßrigen oder absolut ammoniakalischen Lösung von $K_4[Ni_2(CN)_6(CO)_2]$ mit Tetraphenylphosphonium-Kationen eine Disproportionierung gemäß (4) erfolgt.



Während Reaktion (4) in flüssigem Ammoniak zu einem Gemenge der beiden Komplexe führt, ist wegen der merklichen Wasserlöslichkeit von $[P(C_6H_5)_4]_2[Ni(CN)_2(CO)_2]$ aus wäßriger Lösung das Tetraphenylphosphonium-tetracyanonniccolat(II) selektiv fällbar.

1. Disproportionierung des Bellucci-Salzes mit CO

Nach den erwähnten Umsetzungen verhält sich der Komplex $K_4[Ni_2(CN)_6(CO)_2]$ wie ein äquimolares Gemenge von $K_2[Ni(CN)_4]$ und $K_2[Ni(CN)_2(CO)_2]$, so daß seine Existenz in Frage gestellt schien. Es war daher zu untersuchen, ob bei der „Darstellung“ von $K_4[Ni_2(CN)_6(CO)_2]$ gemäß (1) nicht schon eine Disproportionierung nach



erfolgt. Das nach (1) zu erwartende Produkt wurde erneut dargestellt und sein IR-Spektrum mit dem der nach (3) bzw. (5) zu erwartenden Cyanokomplexe verglichen.

Wie Tab. 1 erkennen läßt, enthält das IR-Spektrum von „ $K_4[Ni_2(CN)_6(CO)_2]$ “ im ν_{CN} - und ν_{CO} -Bereich nur die Absorptionsbanden der Disproportionierungsprodukte und keine eigene Frequenz.

In Übereinstimmung damit enthält das Debye-Scherrer-Diagramm von „ $K_4[Ni_2(CN)_6(CO)_2]$ “ nur Interferenzlinien, die nach Lage und Intensität dem $K_2[Ni(CN)_4]$ bzw. dem $K_2[Ni(CN)_2(CO)_2]$ zuzuordnen sind⁴⁾.

³⁾ R. Nast und H.-D. Moerler, Chem. Ber. **99**, 3787 (1966).

⁴⁾ Dissertation H.-D. Moerler, Univ. Hamburg, 1968.

Tab. 1. IR-Absorptionsbanden (cm^{-1}) im ν_{CN} - und ν_{CO} -Bereich (aufgenommen mit Perkin-Elmer-Spektrophotometer, Modell 225 (a) bzw. 337 (b))

	Medium	$\nu_{C\equiv N}$			$\nu_{C\equiv O}$	
$K_2[Ni(CN)_4]$	H ₂ O (a)	2120 st				
	CsJ (a)	2122 st				
$K_4[Ni_2(CN)_6(CO)_2]$	H ₂ O (a)	2119 st	2076 m	2053 st	1972 st	1908 st
	CsJ (a)	2119 st	2075 m	2062 st	1948 st	1870 st
	KBr (b)	2121 st	2078 m	2063 st	1942 st	1863 st
	Nujol (b)	2120 st	2077 st	2061 st	1948 st	1865 st
$K_2[Ni(CN)_2(CO)_2]$ + 2 KCN	CsJ (a)		2070 m	2058 st	1948 st	1867 st
	KBr (b)		2073 m	2062 st	1950 st	1875 st
	Nujol (b)		2077 st	2062 st	1952 st	1868 st
$K_2[Ni(CN)_4]$ + $K_2[Ni(CN)_2(CO)_2]$ + 2 KCN	CsJ (a)	2120 st	2076 st	2063 st	1952 st	1866 st

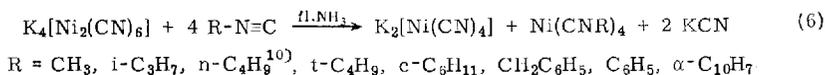
st = starke, m = mittlere Intensität. Die Frequenzen sind Mittelwerte aus mehreren Aufnahmen.

Da diesem Befund die Ergebnisse früherer salzkryoskopischer Untersuchungen²⁾ widersprechen, wurde das Anionengewicht des „ $K_4[Ni_2(CN)_6(CO)_2]$ “ salzkryoskopisch im KNO_3 /Eis-Eutektikum erneut bestimmt. Das Resultat bestätigt das Vorliegen der beiden einkernigen Anionen $[Ni(CN)_4]^{2-}$ und $[Ni(CN)_2(CO)_2]^{2-}$. Der experimentell festgestellte Diamagnetismus einer 16proz. wäßrigen Lösung des „ $K_4[Ni_2(CN)_6(CO)_2]$ “ schließt die Existenz paramagnetischer, einkerniger Anionen $[Ni(CN)_3CO]^{2-}$ aus⁴⁾.

Alle diese Befunde beweisen, daß bei der Umsetzung von Bellucci-Salz mit CO die Disproportionierungsreaktion (5) abläuft und das als $K_4[Ni_2(CN)_6(CO)_2]$ formulierte diamagnetische Produkt ein äquimolares Gemenge der beiden nach (5) gebildeten diamagnetischen Komplexe ist. Alle früheren, aus dem IR- und Raman-Spektrum von „ $K_4[Ni_2(CN)_6(CO)_2]$ “ abgeleiteten Strukturvorschläge^{5,6)} für das Anion „ $[Ni_2(CN)_6(CO)_2]^{4-}$ “ sind damit gegenstandslos geworden.

2. Disproportionierung des Bellucci-Salzes mit Isocyaniden

Bei Versuchen, durch Addition von Isocyaniden an Bellucci-Salz zu einkernigen Nickel(I)-Komplexen des Typs $[Ni(CN)_3CNR]^{2-}$ zu gelangen, trat statt dessen in flüssigem Ammoniak eine Disproportionierung gemäß (6) ein. Selbst mit unzureichenden



Mengen Isocyanid erfolgt stets die Bildung der in flüssigem Ammoniak ziemlich schwerlöslichen Tetrakis(isocyanid)-nickel(0)-Komplexe und von $K_2[Ni(CN)_4]$, das nach Filtrieren als Tetraphenylphosphoniumsalz gefällt werden kann.

Die hier beschriebene Methode macht erstmals Tetrakis(alkylisocyanid)-nickel(0)-Komplexe in analysenreiner Form zugänglich. Diese sind hellgelbe, kristalline, im

⁵⁾ W. P. Griffith und A. J. Wickham, J. chem. Soc. [London] A 1969, 834.

⁶⁾ J. R. Miller, Advances Inorg. Chem. Radiochem. 4, 133 (1962).

Gegensatz zu den „aromatischen“ Vertretern^{7,8,9)} an der Luft leicht zersetzliche, teilweise pyrophore Substanzen.

Die Komplexe sind in Cyclohexan, Benzol, Toluol, Aceton und Dimethylsulfoxid zunehmend leicht löslich, während halogenhaltige Solventien sofort zersetzend wirken. In Petroläther, flüssigem Ammoniak und Wasser sind sie nur wenig löslich. Sie weisen den für tetraedrische Nickel(0)-Komplexe zu erwartenden Diamagnetismus auf, sind in Dimethylsulfoxid und Cyclohexan elektrolytische Nichtleiter und zeigen in Cyclohexan das einfache Molekulargewicht.

Tetrakis(isopropylisocyanid)-nickel(0) ist bei Raumtemperatur nur als Ammoniakat $\text{Ni}(\text{CN}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_4 \cdot 0.8 \text{ NH}_3$ isolierbar und gibt beim Abpumpen im Hochvakuum gleichzeitig Isonitril und Ammoniak ab. Tetrakis(*n*-butylisocyanid)-nickel(0) bildet ebenfalls ein kristallines, leuchtend gelbes Ammoniakat, welches sich jedoch sowohl beim Abpumpen bei -40° als auch beim Erwärmen auf Raumtemperatur rasch zersetzt. Lediglich in benzolischer Lösung ist es längere Zeit haltbar und darin IR-spektroskopisch sowie durch die Reaktion mit Triphenylphosphin¹⁰⁾ hinreichend charakterisiert.

Die Infrarotspektren benzolischer Lösungen der Tetrakis(*alkylisocyanid*)-nickel(0)-Komplexe (Tab. 2) zeigen die nach den Auswahlregeln für sp^3 -hybridisierte Nickel(0)-Verbindungen mit vier gleichen, linearen Liganden $\text{R}-\text{N}\equiv\text{C}$ (T_d -Symmetrie) zu

Tab. 2. $\nu_{\text{N}\equiv\text{C}}$ -Banden (cm^{-1}) der Nickeltetraisonitrile und der freien Liganden

Rest R	$\text{R}-\text{N}\equiv\text{C}^{\text{a)}$	$\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{NR})_4^{\text{b)}$	Verschiebung $\Delta\nu_{\text{N}\equiv\text{C}}$
CH_3	2168	2066	102
<i>i</i> - C_3H_7	2148	2055 u. 2027	
<i>n</i> - C_4H_9	2148	2042	106
<i>t</i> - C_4H_9	2132	2026	106
<i>c</i> - C_6H_{11}	2139	2036	103
$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	2149	2050	99

a) Kapillar zwischen KBr-Platten. b) In Benzol.

erwartende *eine* IR-aktive $\text{N}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung (Rasse F_2). Lediglich im Falle des Isopropylisocyanids tritt Aufspaltung in zwei Banden auf, über deren Ursache keine Klarheit besteht. Solche Aufspaltungen sind bereits vor einigen Jahren von Cotton¹¹⁾ sowie von Bigorgne¹²⁾ bei den Tetrakis(*aryl*isocyanid)-nickel(0)-Komplexen festgestellt und auf eine Symmetrierniedrigung infolge Winkelung der Ni-C-N-R-Gruppierung zurückgeführt worden. Die Erniedrigung der $\nu_{\text{N}\equiv\text{C}}$ -Frequenzen der aliphatischen Isocyanide bei der Komplexbildung beträgt $\Delta\nu_{\text{N}\equiv\text{C}} = 102 \pm 4/\text{cm}$; der Grad der $d_\pi\text{-p}\pi$ -Rückbindung ist damit vergleichbar dem des Kohlenmonoxids im Nickeltetraacarbonyl ($\Delta\nu_{\text{C}\equiv\text{O}} = 102/\text{cm}$).

⁷⁾ W. Hieber und E. Böckly, Z. anorg. allg. Chem. **262**, 344 (1950).

⁸⁾ F. Klages und K. Mönkemeyer, Naturwissenschaften **37**, 210 (1950).

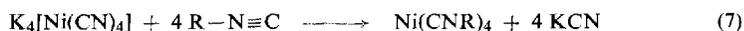
⁹⁾ L. Malatesta und A. Sacco, Atti Acad. naz. Lincei, Mem., Cl. Sci. fisiche, mat. natur., Sez. III **11**, 379 (1951).

¹⁰⁾ R. Nast und H. Schulz, Chem. Ber. **103**, 785 (1970), nachstehend.

¹¹⁾ F. A. Cotton und F. Zingales, J. Amer. chem. Soc. **83**, 351 (1961).

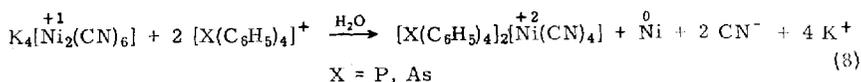
¹²⁾ M. Bigorgne und A. Bouquet, J. organometal. Chem. **1**, 101 (1963).

Orientierende Versuche zeigen, daß die Verbindungen $Ni(CNR)_4$ auch aus Kalium-tetracyanonickolat(0), $K_4[Ni(CN)_4]$, und Isocyaniden in flüssigem Ammoniak zugänglich sind:



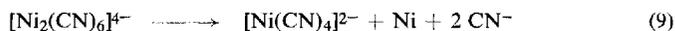
3. Disproportionierung des Bellucci-Salzes mit Tetraphenylphosphonium- bzw. Tetraphenylarsonium-Kationen

Versuche, das dimere Anion des Bellucci-Salzes durch Fällungsreaktionen mit großvolumigen Kationen in seine Monomeren $[Ni(CN)_3]^{2-}$ zu spalten, führten ebenfalls zu dessen Disproportionierung:



Die entstehenden Tetracyanonickolate(II) sind hellgelbe, kristalline, in Wasser schwerlösliche Substanzen. Sie können mit Alkohol oder Aceton aus dem Gemisch mit elementarem Nickel extrahiert und durch Umkristallisation aus heißem Wasser analysenrein isoliert werden. Dabei wird die nach Gleichung (8) berechnete Menge von 1 Mol $[X(C_6H_5)_4]_2[Ni(CN)_4]$ pro Mol eingesetztem $K_4[Ni_2(CN)_6]$ gefunden, während ein Grammatom elementares Nickel im Rückstand bleibt.

Die Disproportionierungsreaktion (8) läßt darauf schließen, daß auch in frisch bereiteten Lösungen des Bellucci-Salzes eine geringfügige Disproportionierung gemäß



vorliegt, die bekanntlich im Laufe der Zeit unter Ausscheidung von Nickel fortschreitet¹³⁾. An der Existenz des $[Ni_2(CN)_6]^{4-}$ -Anions ist auf Grund einer kürzlich durchgeführten röntgenographischen Strukturbestimmung von $K_4[Ni_2(CN)_6]$ und $Rb_4[Ni_2(CN)_6]$ jedoch nicht zu zweifeln¹⁴⁾.

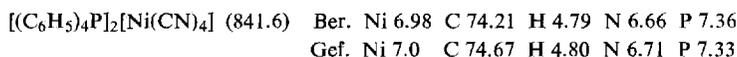
Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Verband der Chemischen Industrie* sowie der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigs-hafen.

Beschreibung der Versuche

Die bei den Umsetzungen in flüssigem Ammoniak unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit angewandte Versuchstechnik wurde bereits früher beschrieben¹⁾. Als Inertgas diente Reinststickstoff.

1. Umsetzung von „ $K_4[Ni_2(CN)_6(CO)_2]$ “ mit $[(C_6H_5)_4P]Cl$

a) In wäßriger Lösung: 1.35 g „ $K_4[Ni_2(CN)_6(CO)_2]$ “¹⁾ (2.78 mMol) wurden in 50 ccm N_2 -gesättigtem Wasser gelöst und unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 2.2 g Tetraphenylphosphoniumchlorid (5.87 mMol) in 50 ccm Wasser versetzt. Das augenblicklich ausfallende *Bis(tetraphenylphosphonium)-tetracyanonickolat(II)* wurde abfiltriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und 5 Stdn. bei 60° getrocknet. Ausb. 97% (bezogen auf Gl. (4)).



¹³⁾ L. Bellucci, Gazz. chim. ital. **49**, 70 (1920).

¹⁴⁾ O. Jarchow, H. Schulz und R. Nast, Angew. Chem., im Druck.

Das gelbe, sauerstoffempfindliche Filtrat wurde i. Vak. bei Raumtemp. auf etwa 20 ccm eingengt, nochmals filtriert und unter Rühren mit einer Lösung von 2.2 g Tetraphenylphosphoniumchlorid (5.87 mMol) in 40 ccm Wasser versetzt. Der sich bildende orangegelbe Niederschlag von *Bis(tetraphenylphosphonium)-dicyanodicarbonylnickel(0)* wurde viermal mit je 20 ccm Wasser gewaschen und 6 Stdn. i. Hochvak. bei Raumtemp. getrocknet. Ausb. 70% (bezogen auf Gl. (4)).

$[(C_6H_5)_4P]_2[Ni(CN)_2(CO)_2]$ (845.6) Ber. Ni 6.94 C 73.87 H 4.77 N 3.31 P 7.33 CO 6.63

a) Gef. Ni 6.9 C 74.23 H 4.88 N 3.26 P 7.42 CO*) 6.5

b) Gef. Ni 7.0 C 74.02 H 4.80 N 3.42 P 7.30 CO*) 6.4

b) In flüssigem Ammoniak: 560.0 mg „ $K_4[Ni_2(CN)_6(CO)_2]^{4-}$ “ (1.15 mMol) wurden in fl. NH_3 mit 1.9 g Tetraphenylphosphoniumchlorid (5.06 mMol) umgesetzt, der schwach orangegelbe Niederschlag fünfmal mit je 30 ccm fl. NH_3 gewaschen und 3 Stdn. i. Hochvak. bei Raumtemp. getrocknet. Anschließend wurde der Niederschlag 1 Stde. mit 200 ccm N_2 -gesättigtem Wasser (20°) digeriert, das gelbe Filtrat i. Vak. bei Raumtemp. eingengt und der Rückstand getrocknet. Ausb. 97% $[(C_6H_5)_4P]_2[Ni(CN)_2(CO)_2]$. Der wasserunlösliche Rückstand wurde zweimal mit je 30 ccm Wasser gewaschen und ebenfalls getrocknet. Ausb. 96% $[(C_6H_5)_4P]_2[Ni(CN)_4]$ (1.10 mMol).

2. Darstellung der Verbindungen $Ni(CNR)_4$

Tetrakis(cyclohexylisocyanid)-nickel(0), $Ni(C \equiv N - c-C_6H_{11})_4$: 762 mg $K_4[Ni_2(CN)_6]$ (1.77 mMol) wurden in 75 ccm fl. NH_3 suspendiert und mit 1.0 ccm frisch dest. Cyclohexylisocyanid (7.53 mMol) versetzt. Die Suspension wurde 38 Stdn. bei -40° bis -33° gehalten und gelegentlich gerührt. Danach war die rote Ausgangssubstanz quantitativ umgesetzt, während gleichzeitig reichliche Mengen eines gut kristallisierten hellgelben Niederschlags entstanden. Dieser wurde abfiltriert und viermal mit je 45 ccm fl. NH_3 gewaschen: nach 1 stdg. Trocknen i. Hochvak. 512 mg (58%) hellgelbes, kristallines Produkt.

$C_{28}H_{44}N_4Ni$ (495.5) Ber. Ni 11.85 C 67.87 H 8.97 N 11.31

Gef. Ni 11.8 C 68.02 H 9.24 N 11.68

Mol.-Gew. 508.5 (kryoskop. in Cyclohexan)

Leitfähigkeitsmessung (in Dimethylsulfoxid bei 22°): $\Lambda_{Mol} = 0.55 \text{ Ohm}^{-1} \text{ Mol}^{-1} \text{ cm}^2$.
Magnetische Messung (Zylinder-Methode bei Feldstärken zwischen 6800 und 9700 Oersted):
 $\chi_{Mol}^{293^\circ K} = -504.4 \cdot 10^{-6}$; $\chi_{Mol}^{195^\circ K} = -413.7 \cdot 10^{-6}$; $\chi_{Mol}^{90^\circ K} = -291.8 \cdot 10^{-6}$. Ber. aus den Inkrementen: $\chi_{Mol}^{Pascal} = -356.9 \cdot 10^{-6}$.

Tetrakis(methylisocyanid)-nickel(0), $Ni(C \equiv N - CH_3)_4$: Die Darstellung erfolgte, wie oben beschrieben, aus 546 mg *Bellucci-Salz* (1.27 mMol) und 0.66 ccm *Methylisocyanid* (12 mMol) in 60 ccm flüssigem Ammoniak (14 Stdn.). In diesem Fall gelingt jedoch die quantitative Umsetzung von $K_4[Ni_2(CN)_6]$ auch direkt mit CH_3NC ohne Ammoniak als Lösungsvermittler. Ausb. ca. 50%.

$C_8H_{12}N_4Ni$ (222.9) Ber. Ni 26.33 C 43.09 H 5.43 N 25.15

Gef. Ni 26.2 C 42.87 H 5.24 N 25.48

Das Filtrat wurde eingedampft, der Rückstand unter Stickstoff mit 50 ccm Wasser aufgenommen, die Lösung filtriert und solange mit 10proz. wäßriger Tetraphenylphosphoniumchlorid-Lösung versetzt, bis kein weiterer Niederschlag mehr auftrat. Es entstand in praktisch quantitativer Ausb. $[(C_6H_5)_4P]_2[Ni(CN)_4]$, das durch Analyse identifiziert wurde.

*) Gasanalytisch.

Tetrakis(isopropylisocyanid)-nickel(0)-0.8-Ammoniak, $Ni(C \equiv N - i-C_3H_7)_4 \cdot 0.8 NH_3$ wurde analog aus 730 mg $K_4[Ni_2(CN)_6]$ (1.70 mMol) und 1.7 ccm frisch dest. *Isopropylisocyanid* in 75 ccm fl. NH_3 bei -40 bis -35° im Verlauf von 18 Stdn. erhalten. Nach dem Waschen des hellgelben Niederschlags wurde 10 Min. bei -30° abgepumpt. Ausb. ca. 60%.

$C_{16}H_{28}N_4Ni \cdot 0.8 NH_3$ (348.8) Ber. Ni 16.85 C 55.08 H 8.80 N 19.27
Gef. Ni 17.0 C 54.97 H 9.03 N 19.42

Tetrakis(tert.-butylisocyanid)-nickel(0), $Ni(C \equiv N - t-C_4H_9)_4$: Aus 680 mg $K_4[Ni_2(CN)_6]$ (1.58 mMol) und 1.3 ccm *tert.-Butylisocyanid* in 100 ccm fl. NH_3 (Reaktionsdauer $2\frac{1}{2}$ Tage). Ausb. ca. 90%.

$C_{20}H_{36}N_4Ni$ (391.3) Ber. Ni 15.00 C 61.39 H 9.29 N 14.32
Gef. Ni 14.8 C 61.45 H 9.57 N 14.37

Tetrakis(benzylisocyanid)-nickel(0), $Ni(C \equiv N - CH_2C_6H_5)_4$: Aus 684 mg *Bellucci-Salz* (1.59 mMol) und 1.5 ccm *Benzylisocyanid* in 75 ccm fl. NH_3 (innerhalb von 4 Stdn.). Durch längeres Stehenlassen der Reaktionsmischung bei -40° geht der anfänglich flockige Niederschlag in bis zu 1 mm lange, leuchtend gelbe, glänzende Nadeln über. Ausb. ca. 70%.

$C_{32}H_{28}N_4Ni$ (527.3) Ber. Ni 11.13 C 72.88 H 5.36 N 10.63
Gef. Ni 11.2 C 72.49 H 5.69 N 10.29

Tetrakis(phenylisocyanid)-nickel(0), $Ni(C \equiv N - C_6H_5)_4$: Aus 612 mg $K_4[Ni_2(CN)_6]$ (1.42 mMol) und 0.8 ccm *Phenylisocyanid* (7.8 mMol) in 70 ccm fl. NH_3 (innerhalb von 8 Stdn.). Goldgelbe, feinkristalline Nadeln, die im Vergleich zu den aliphatischen Vertretern merklich in fl. NH_3 löslich sind. Ausb. 56.5%.

$C_{28}H_{20}N_4Ni$ (471.2) Ber. Ni 12.46 C 71.37 H 4.29 N 11.88
Gef. Ni 12.5 C 70.99 H 3.98 N 12.29

Aus dem Filtrat wurde — wie oben beschrieben — praktisch quantitativ $[(C_6H_5)_4P]_2[Ni(CN)_4]$ erhalten.

Tetrakis(α -naphthylisocyanid)-nickel(0), $Ni(C \equiv N - \alpha-C_{10}H_7)_4$: Aus 577 mg $K_4[Ni_2(CN)_6]$ (1.20 mMol) und 1.2 g α -*Naphthylisocyanid* (7.8 mMol) in 65 ccm fl. NH_3 . Flockiger, rot-orangefarbener, schwer filtrierbarer Niederschlag, der nach Waschen mit fl. NH_3 und 1 stdg. Trocknen i. Hochvak. braunorange wurde. Dieses — analytisch noch nicht reine — Produkt wurde dreimal mit je 5 ccm N_2 -gesättigtem Aceton/Wasser (1 : 2) und dreimal mit je 10 ccm absol. Äther gewaschen. Ausb. an reinem, tief orange gelbem Produkt ca. 10%.

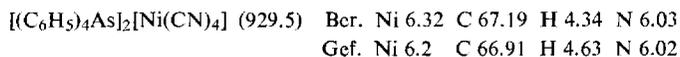
$C_{44}H_{28}N_4Ni$ (671.5) Ber. Ni 8.75 C 78.72 H 4.21 N 8.32
Gef. Ni 8.9 C 78.37 H 4.64 N 7.91

3. Disproportionierung des Bellucci-Salzes mit Tetraphenylarsonium- und Tetraphenylphosphonium-Kationen

a) *Fällung wäbr. Lösungen von $K_4[Ni_2(CN)_6]$ mit $[(C_6H_5)_4As]Cl$* : 359.6 mg $K_4[Ni_2(CN)_6]$ (0.84 mMol) in 30 ccm Wasser wurden unter N_2 -Atmosphäre mit einer Lösung von 1423.4 mg *Tetraphenylarsoniumchlorid* (3.40 mMol) in 60 ccm Wasser kräftig gerührt. Während die rote Farbe des Bellucci-Salzes innerhalb einer Min. verschwand, entstand ein gelblich-grauer Niederschlag, der abfiltriert und viermal mit je 30 ccm Wasser gewaschen wurde. Nach kurzem Trocknen i. Hochvak. wurde das Substanzgemenge viermal mit je 10 ccm 96proz. Äthanol bei ca. 50° digeriert, wobei ein Teil des Niederschlags mit gelber Farbe in Lösung ging, während ein tief schwarzer Rückstand verblieb. Dieser wurde in konz. *Salpetersäure* gelöst und quantitativ mit *Dimethylglyoxim* gefällt. Es wurden 49.02 mg *Nickel* (0.84 mg-Atom) gefunden. Die alkoholische Lösung wurde zur Trockne eingedampft, mit konz. Schwe-

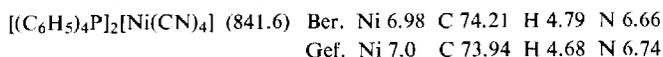
felsäure/Perhydrol aufgeschlossen und der Nickelgehalt zu 48.90 mg (0.83 mg-Atom) bestimmt. In einem gesonderten Versuch wurden der schwarze Rückstand als elementares Nickel, der alkohollösliche Teil der Fällung als *Bis(tetraphenylarsonium)-tetracyanonickolat(II)*, $[(C_6H_5)_4As]_2[Ni(CN)_4]$, identifiziert.

Eindampfen der oben erhaltenen gelben Äthanol-Extrakte und Umkristallisieren aus Wasser lieferte hellgelbes analysenreines Arsonium-Salz, Ausb. 90%, bezogen auf Gl. (8).



Das IR-Spektrum ($\nu_{C\equiv N}$ 2120/cm) stimmte überein mit dem einer Probe, die durch Fällung einer wäßr. Lösung von $K_2[Ni(CN)_4]$ mit *Tetraphenylarsoniumchlorid* erhalten wurde.

b) *Fällung mit $[(C_6H_5)_4P]Cl$* : 218.3 mg $K_4[Ni_2(CN)_6]$ (0.51 mMol) in 20 ccm Wasser wurden analog mit 775.2 mg *Tetraphenylphosphoniumchlorid* (2.07 mMol) in 50 ccm Wasser gefällt. Nach der Extraktion mit Äthanol wurden im schwarzen Rückstand 28.54 mg *Nickel* (0.49 mg-Atom), im alkohollöslichen Extrakt 28.78 mg *Nickel* (0.49 mg-Atom) gefunden. Der in Äthanol lösliche Teil der Fällung wurde als *Bis(tetraphenylphosphonium)-tetracyanonickolat(II)*, $[(C_6H_5)_4P]_2[Ni(CN)_4]$, ($\nu_{C\equiv N}$ 2120/cm) identifiziert.



[377/69]