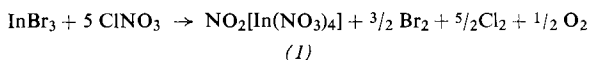


## Nitrylnitrato-Komplexe des Indiums und Thoriums

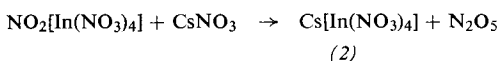
Von Prof. Dr. M. Schmeißer und Dipl.-Chem. G. Köhler

Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie,  
Technische Hochschule Aachen

In die mit Hilfe von Chlornitrat und Chloriden oder Bromiden möglichen Synthesen wasserfreier Nitrats [1] wurde auch das Indium einbezogen. Bei der Umsetzung von  $\text{InBr}_3$  mit überschüssigem  $\text{ClNO}_3$  bei  $20^\circ\text{C}$  entstand in quantitativer Ausbeute das Nitryl-tetranitrato-indat(III) als weiße, hydrolyseempfindliche Substanz:

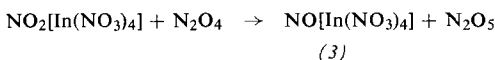


Für die Komplexstruktur spricht, daß sich äquimolare Mengen von (1) und  $\text{CsNO}_3$  in wasserfreier Salpetersäure bei  $20^\circ\text{C}$  quantitativ zum weißen, kristallinen, hydrolyseempfindlichen Cäsium-tetranitrato-indat(III) umsetzen:



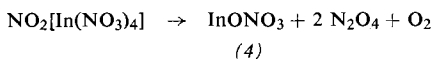
Das IR-Spektrum von (2) zeigt weder die im IR-Spektrum von (1) auftretende Bande für das Nitrylkation bei  $2360 \text{ cm}^{-1}$  [2] noch die für  $\text{CsNO}_3$  charakteristische Bande bei  $834 \text{ cm}^{-1}$ .

Die Reaktion von (1) mit überschüssigem  $\text{N}_2\text{O}_4$  bei  $20^\circ\text{C}$  führte quantitativ zum weißen, hydrolyseempfindlichen Nitrosyl-tetranitrato-indat(III):

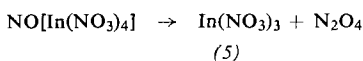


An Stelle der Bande für das Nitrylkation ( $2360 \text{ cm}^{-1}$ ) trat im IR-Spektrum von (3) die dem Nitrosylkation [3] zuzuordnende Bande bei  $2270 \text{ cm}^{-1}$  auf.

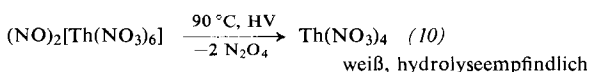
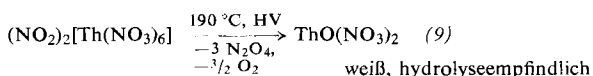
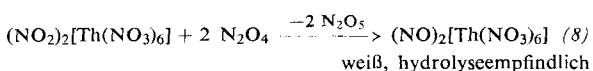
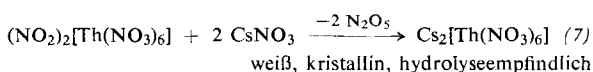
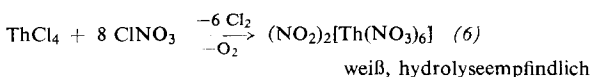
Im Hochvakuum gibt (1) bei  $135^\circ\text{C}$  eine wasserklare, flüchtige Schmelze, die sich teilweise zum weißen, kristallinen, hydrolyseempfindlichen Indiumoxydnitrat zersetzt:



Bei  $90^\circ\text{C}$  zersetzt sich (3) zum weißen, hydrolyseempfindlichen Indiumnitrat:



Die IR-Spektren der Verbindungen (1)–(3) und (5) enthalten Banden, die für covalente Nitrats mit  $-\text{ONO}_2$ -Gruppierung charakteristisch sind [4]. In Analogie zur Darstellung der Indiumverbindungen wurden folgende Thoriumverbindungen gewonnen:



Die IR-Spektren der Verbindungen (6)–(8) und (10) zeigen die für covalent gebundene Nitratgruppen charakteristischen Banden.

Eingegangen am 22. März 1965 [Z 945]

[1] M. Schmeißer u. K. Brändle, *Angew. Chem.* 69, 781 (1957); vgl. G. Brauer: *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*. Enke, Stuttgart 1960, Bd. 1, S. 298.

[2] R. A. Marcus u. J. M. Fresco, *J. chem. Physics* 27, 564 (1957).

[3] D. W. A. Sharp u. J. Thorley, *J. chem. Soc. (London)* 1963, 3557.

[4] C. C. Addison u. B. M. Gatehouse, *J. chem. Soc. (London)* 1960, 613.

## Gold-Komplexe cyclischer Olefine und Diolefine

Von Prof. Dr. R. Hüttel und Dipl.-Chem. H. Dietl

Institut für Organische Chemie der Universität München

Goldkomplexe von Olefinen wurden kürzlich erstmals beschrieben [1]. Wir fanden, daß Cyclopenten, Cyclohexen, cis-Cycloocten und trans-Cyclodecen mit wäßrigen Lösungen von  $\text{HAuCl}_4$  oder  $\text{NaAuCl}_4$  oder mit feingepulvertem  $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  Komplexe des einwertigen Goldes bilden. Diese sind farblose, kristallisierte Substanzen, die – wenn man mit der wäßrigen Lösung der anorganischen Goldverbindung arbeitet – nur langsam ausfallen, weil ihrer Bildung die Reduktion des Au(III) zum Au(I) vorgeschaltet ist. Sie zersetzen sich schon bei niedrigen Temperaturen, z. B. der Cyclopenten-Komplex bei  $55$ – $60^\circ\text{C}$ , der des Cyclooctens bei  $81$ – $85^\circ\text{C}$ . Aus den Komplexen des Cyclopentens und Cyclohexens verdunstet das Olefin schon beim Trocknen merklich.

Cycloocten-gold(I)-chlorid entsteht bei Anwendung einer wäßrigen  $\text{HAuCl}_4$ -Lösung mit 74 % Ausbeute; beim Arbeiten ohne Wasser ist die Ausbeute praktisch quantitativ. Die Substanz kristallisiert in rechtwinkeligen Prismen ( $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{AuCl}$ , Molgew. kryoskopisch in Bromoform: 308). Ihr IR-Spektrum entspricht etwa dem des  $(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{PdCl}_2)_2$  [2]. Charakteristisch ist die Verschiebung der Doppelbindungsbande des Cyclooctens von  $1655 \text{ cm}^{-1}$  nach  $1512 \text{ cm}^{-1}$ .

Cyclodecen-gold(I)-chlorid scheidet sich beim Schütteln einer wäßrigen Lösung von  $\text{HAuCl}_4$  mit überschüssigem Olefin in einer Ausbeute von 78 % aus (Nadeln vom Zers.-P.  $75$ – $80^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{AuCl}$ , Molgew. im Dampfdruckosmometer mit Chloroform: 386).

1,5-Cyclooctadien bildet mit  $\text{HAuCl}_4$  oder  $\text{NaAuCl}_4$  in Wasser sofort in 68 % Ausbeute eine gelbe, in quadratischen Plättchen oder Würfeln kristallisierende Substanz [Zers.-P.  $85$ – $90^\circ\text{C}$ ,  $(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{AuCl}_2)_n$ ], die mit den Verbindungen von Chalk [1] nach Farbe, Zersetzungstemperatur und Zusammensetzung nicht übereinstimmt. Wegen der Unlöslichkeit der Substanz ließ sich das Molgewicht nicht bestimmen. Bei der Reduktion mit Methanol/Natronlauge [3] entsteht wieder 1,5-Cyclooctadien. Das IR-Spektrum zeigt die Verschiebung der Doppelbindungsbande nach  $1515 \text{ cm}^{-1}$ .

Eingegangen am 24. März 1965 [Z 947]

[1] A. J. Chalk, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 4733 (1964).

[2] R. Hüttel, H. Dietl u. H. Christ, *Chem. Ber.* 97, 2037 (1964).

[3] H. Christ u. R. Hüttel, *Angew. Chem.* 75, 921 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 626 (1963).

## Neue N-Silylimidazolidinone

Von Dr. O. J. Scherer und Prof. Dr. Max Schmidt

Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg

Cyclische Harnstoffe lassen sich direkt silylieren [1]. Andere N-Silylimidazolidinone sind durch Ringerweiterung zugänglich [2]. Wir haben jetzt einen neuen, einfachen Zugang in diese noch kaum bekannte Stoffklasse gefunden: Äthylendiiso-