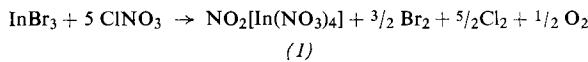


Nitrylnitrato-Komplexe des Indiums und Thoriums

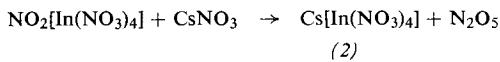
Von Prof. Dr. M. Schmeißer und Dipl.-Chem. G. Köhler

Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie,
Technische Hochschule Aachen

In die mit Hilfe von Chlornitrat und Chloriden oder Bromiden möglichen Synthesen wasserfreier Nitrate [1] wurde auch das Indium einbezogen. Bei der Umsetzung von InBr_3 mit überschüssigem ClNO_3 bei 20°C entstand in quantitativer Ausbeute das Nitryl-tetranitrato-indat(III) als weiße, hydrolyseempfindliche Substanz:

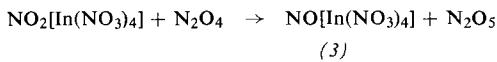


Für die Komplexstruktur spricht, daß sich äquimolare Mengen von (1) und CsNO_3 in wasserfreier Salpetersäure bei 20°C quantitativ zum weißen, kristallinen, hydrolyseempfindlichen Cäsium-tetranitrato-indat(III) umsetzen:



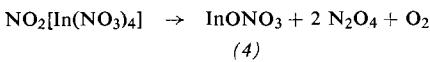
Das IR-Spektrum von (2) zeigt weder die im IR-Spektrum von (1) auftretende Bande für das Nitrylkation bei 2360 cm^{-1} [2] noch die für CsNO_3 charakteristische Bande bei 834 cm^{-1} .

Die Reaktion von (1) mit überschüssigem N_2O_4 bei 20°C führte quantitativ zum weißen, hydrolyseempfindlichen Nitrosyl-tetranitrato-indat(III):

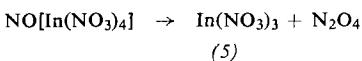


An Stelle der Bande für das Nitrylkation (2360 cm^{-1}) trat im IR-Spektrum von (3) die dem Nitrosylkation [3] zuzuordnende Bande bei 2270 cm^{-1} auf.

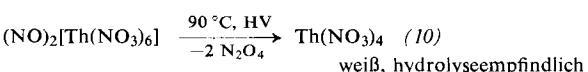
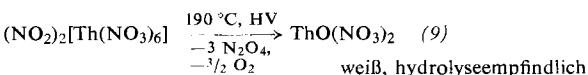
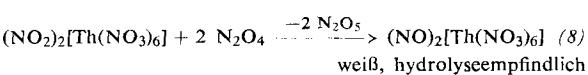
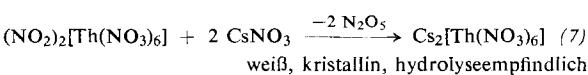
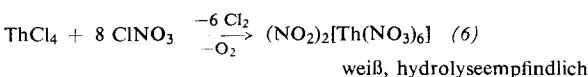
Im Hochvakuum gibt (1) bei 135°C eine wasserklare, flüchtige Schmelze, die sich teilweise zum weißen, kristallinen, hydrolyseempfindlichen Indiumoxydnitrat zersetzt:



Bei 90°C zersetzt sich (3) zum weißen, hydrolyseempfindlichen Indiumnitrat:



Die IR-Spektren der Verbindungen (1)–(3) und (5) enthalten Banden, die für covalente Nitrate 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 HAuCl_4 oder 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°C , der des Cyclooctens bei 81 – 85°C . Aus den Komplexen des Cyclopentens und Cyclohexens verdunstet das Olefin schon beim Trocknen merklich.

Cycloocten-gold(I)-chlorid entsteht bei Anwendung einer wäßrigen 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 cm^{-1} nach 1512 cm^{-1} .

Cyclodecen-gold(I)-chlorid scheidet sich beim Schütteln einer wäßrigen Lösung von HAuCl_4 mit überschüssigem Olefin in einer Ausbeute von 78 % aus (Nadeln vom Zers.-P. 75 – 80°C , $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{AuCl}$, Molgew. im Dampfdruckosmometer mit Chloroform: 386).

1,5-Cyclooctadien bildet mit HAuCl_4 oder NaAuCl_4 in Wasser sofort in 68 % Ausbeute eine gelbe, in quadratischen Plättchen oder Würfeln kristallisierende Substanz [Zers.-P. 85 – 90°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 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: Äthylenimidiso-