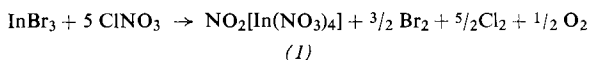


## Nitrylnitrato-Komplexe des Indiums und Thoriums

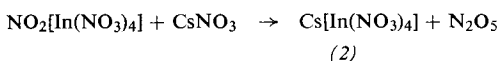
Von Prof. Dr. M. Schmeißer und Dipl.-Chem. G. Köhler

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:

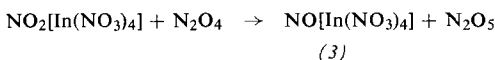


Für die Komplexstruktur spricht, daß sich äquimolare Mengen von (1) und  $\text{CsNO}_3$  in wasserfreier Salpetersäure bei  $20^\circ\text{C}$  quantitativ zum weißen, kristallinen, hydrolyseempfindlichen Cäsium-tetranitrato-indat(III) umsetzen:



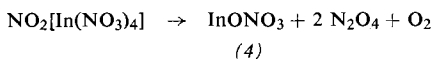
Das IR-Spektrum von (2) zeigt weder die im IR-Spektrum von (1) auftretende Bande für das Nitrylkation bei  $2360 \text{ cm}^{-1}$  [2] noch die für  $\text{CsNO}_3$  charakteristische Bande bei  $834 \text{ cm}^{-1}$ .

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):

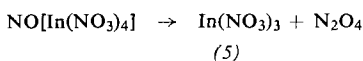


An Stelle der Bande für das Nitrylkation ( $2360 \text{ cm}^{-1}$ ) trat im IR-Spektrum von (3) die dem Nitrosylkation [3] zuzuordnende Bande bei  $2270 \text{ cm}^{-1}$  auf.

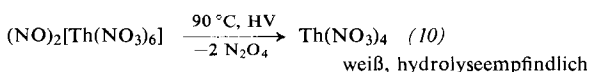
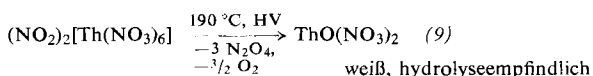
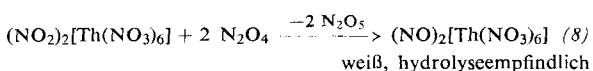
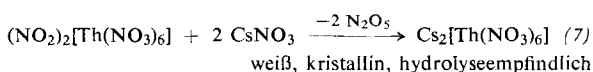
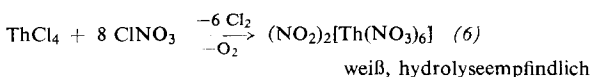
Im Hochvakuum gibt (1) bei  $135^\circ\text{C}$  eine wasserklare, flüchtige Schmelze, die sich teilweise zum weißen, kristallinen, hydrolyseempfindlichen Indiumoxydnitrat zersetzt:



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).

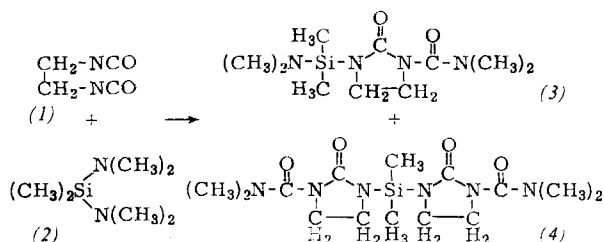
## Neue N-Silylimidazolidinone

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-

cyanat (1) reagiert mit Dimethyl-bis-(dimethylamino)-silan (2) zu 1-Dimethylcarbamoyl-3-[dimethyl-(dimethylamino)-silyl]-imidazolidin-2-on (3) und Dimethyl-bis-(1-dimethylcarbamoyl-2-oxoimidazolidin-3-yl)-silan (4).



Nach langsamem Eintropfen einer ätherischen Lösung von (1) in eine auf  $-10^\circ\text{C}$  gekühlte, ätherische Lösung der stöchiometrischen Menge von (2) und Abziehen des Lösungsmittels kann (3) mit ca. 70% Ausbeute von (4) [ca. 20% Ausbeute] abdestilliert werden [(3):  $K_p = 108-109^\circ\text{C}/0,1$  Torr,  $F_p = 67-69^\circ\text{C}$ ; (4):  $F_p = 172-175^\circ\text{C}$ ]. Die gut kristallisierenden, solvolyseempfindlichen Verbindungen wurden durch Analyse, IR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren charakterisiert.

Wird die Reihenfolge des Zusammengebens umgekehrt [(2) zu (1)], dann läßt sich nur sehr wenig (3) isolieren, und neben (4) bilden sich noch nicht endgültig charakterisierte Polymere. Das Ausbeuteverhältnis (3):(4):Polymerem hängt stark von den Reaktionsbedingungen ab.

Mit wasserfreiem Äthanol reagieren (3) und (4) bei Raumtemperatur quantitativ unter Bildung von 1-Dimethylcarbamoyl-imidazolidin-2-on,  $F_p = 126-128^\circ\text{C}$ .

Bis-(trimethylsilyl)-methylamin reagiert mit (1) ähnlich wie (2).

Eingegangen am 25. März 1965 [Z 963]

[1] P. L. de Benneville u. M. J. Hurwitz, US-Pat. 2876209 (1959).

[2] O. J. Scherer u. M. Schmidt, Chem. Ber., im Druck.

## Organocarborane aus Alkyldiboranen

Von Dr. R. Köster und Dr. M. A. Grassberger

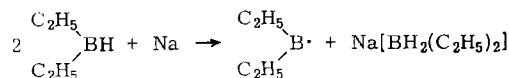
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Bei der Darstellung von Alkaliboranaten  $\text{MBH}_4$  aus Alkyldiboranen und Alkalimetallen [1] erhält man Organocarborane als Nebenprodukte.

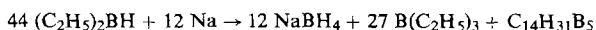
Natrium (2,3 g; 0,1 g-Atom) wird mit Tetraäthylidiboran (28 g; 0,2 Mol) unter Rühren bis zum schwachen Sieden erhitzt (1–2 Std.). Man filtriert vom  $\text{NaBH}_4$  ab, wäscht dieses mehrmals mit Hexan und erhält nach Abdestillieren von Lösungsmittel und Triäthylboran ca. 1,5 g einer gelben Fraktion ( $K_p = 37-49^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr), die neben oxydationsempfindlichen Organoboranen etwa 15% Organocarborane enthält.

Der Carboran-Anteil ist hier ähnlich zusammengesetzt wie bei der Hydroborierung von Acetylen [2] und bei der Pyrolyse von Alkyldiboranen [3]. Hauptsächlich handelt es sich um C.C-Dimethyl-B-äthyl-Derivate der  $\text{C}_2\text{B}_5\text{H}_7$ -Carborane [2] mit den Molgewichten [4] 254, 226 und 198. Die gaschromatographischen Retentionsvolumina stimmen mit denjenigen der durch Hydroborierung von Acetylen gewonnenen Carborane überein. Außerdem findet man Verbindungen mit den Molgewichten [4] 230 und 202, die Alkylderivate des  $\text{C}_2\text{B}_5\text{H}_{11}$  [2] sind. Ferner tritt noch ein Carboran mit drei B-Atomen (Molgewicht [4] 174) auf, dessen gaschromatographisches Retentionsvolumen mit dem des 1.5-Dimethyl-2.3.4-triäthyl-1.5-dicarbaheptapentaborans(5) [5] übereinstimmt.

Bei der Bildung der Carborane aus Alkyldiboranen dürfte der Entzug von Wasserstoff aus den Borhydriden der erste Schritt sein – analog der Enthaloxygenierung der Dialkyl-halogenborane [6]:



Die Bildung der  $\text{B}_3\text{C}$ -Gruppierung über Radikal-Zwischenstufen [6] und alle weiteren Schritte zum Aufbau der Carborane sollten wie bei der Enthaloxygenierung verlaufen. C-Dimethyl-B-pentaäthyl-dicarbaheptapentaboran(7) mit Molgewicht 254 entsteht dann aus Tetraäthylidiboran und Natrium nach der Gleichung:



Mit Lithium statt Natrium reagieren die Alkyldiborane wesentlich langsamer. Man erhält die gleichen Carborane, jedoch in geringerer Ausbeute. Salzartige Verbindungen mit mehreren B-Atomen (Carboranate) konnten in keinem Fall nachgewiesen werden. Während somit die Metallboranate – wie früher beschrieben [1] – in reiner Form anfallen, bildet sich offensichtlich kein „kolloidales Bor“ [1].

Eingegangen am 29. März 1965 [Z 955]

[1] R. Köster, DBP 1062227 (28. März 1956), Studiengesellschaft Kohle mbH.; Chem. Abstr. 55, 7776c (1961).

[2] R. Köster u. G. W. Rothermund, Tetrahedron Letters 1965, 777.

[3] R. Köster, W. Larbig u. G. W. Rothermund, Liebigs Ann. Chem. 682, 21 (1965).

[4] Die Molgewichte wurden durch Massenspektrometrie bestimmt (D. Henneberg, Mülheim/Ruhr).

[5] R. Köster u. G. W. Rothermund, Tetrahedron Letters 1964, 1667.

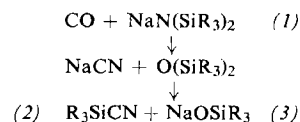
[6] R. Köster u. G. Benedikt, Angew. Chem. 76, 650 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 515 (1964).

## Reaktion von Natrium-bis-(trimethylsilyl)-amid mit Kohlenmonoxyd und mit Metallcarbonylen [1]

Von Prof. Dr. U. Wannagat und Dipl.-Chem. H. Seyffert

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz (Österreich)

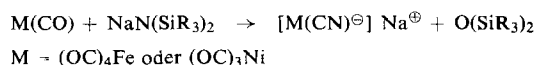
Kohlenmonoxyd reagiert mit Natrium-bis-(trimethylsilyl)-amid (1) in Benzin oder Benzol bei  $80^\circ\text{C}$  und 100 atm mit Ausbeuten  $> 80\%$  nach



Die gleichen Produkte entstehen auch bei der Umsetzung von Trimethylsilylcyanid (2) mit Natrium-trimethylsilanolat (3) bei  $80^\circ\text{C}$  in Benzol mit 95% Ausbeute. Möglicherweise verläuft also die Reaktion von (1) mit CO über (2) und (3) als Zwischenstufen, wobei (2) als Isonitril reagiert.

Bei der Reaktion von  $\text{CO}_2$  mit (1), die in vielstufigem Ablauf rasch zu  $\text{R}_3\text{SiNCNSiR}_3$ ,  $\text{O}(\text{SiR}_3)_2$  und  $\text{NaOCN}$  führt [2], gelang es, durch Überleiten des  $\text{CO}_2$  über geschmolzenes (1) bei  $200^\circ\text{C}$  das als Zwischenprodukt auftretende Trimethylsilyl-isocyanat abdestillieren, ehe es mit (1) oder gleichfalls intermediär gebildetem (3) weiterreagieren konnte.

Eisenpentacarbonyl oder Nickel-tetracarbonyl reagieren stürmisch mit (1). Dabei wird  $\text{O}(\text{SiR}_3)_2$  abgespalten, und es entstehen sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindliche, Si-freie Carbonylcyan-Komplexe des Eisens und Nickels bisher noch nicht aufgeklärter Zusammensetzung. Die vermutete Reaktion



ließ sich indirekt bestätigen, da es gelang, intermediär gebildetes  $\text{NaOSiR}_3$  mit  $\text{ClSiR}_3$  abzufangen [ $\rightarrow \text{NaCl} + \text{R}_3\text{SiOSiR}_3$ ]