

mit Brückenstrukturen aus. Das zentrale Aluminium-Atom ist durch die es kugelförmig umgebenden Gruppen unzugänglich. Trotzdem spaltet Wasser in exothermer Reaktion die Aluminium-Stickstoff- vor der Silicium-Stickstoff-Bindung.

Eingegangen am 11. März 1963 [Z 463]

- [1] 30. Mitteilg. über Si-N-Verbindungen.
  - [2] U. Wannagat u. H. Niederprüm, Chem. Ber. 94, 1540 (1961).
  - [3] H. Schmidbaur u. Max Schmidt, Angew. Chem. 74, 328 (1962).
  - [4] H. Schmidbaur u. Max Schmidt, Angew. Chem. 74, 589 (1962).
  - [5] U. Wannagat u. H. Kuckertz, Angew. Chem. 75, 95 (1963).

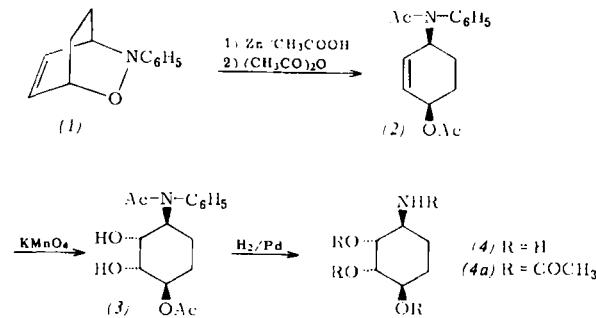
## Polyhydroxyamine via Dien-Synthese mit Nitroso-Verbindungen

Von Prof. Dr. G. Kresze, Dr. Gerhard Schulz  
und Dipl.-Ing. J. Firle

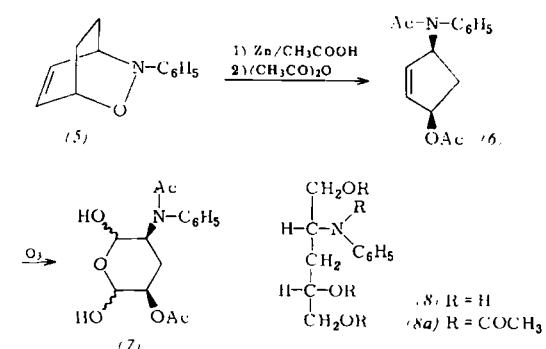
Organisch-chemisches Institut der TH München

Wir haben gezeigt [1], daß über Dien-Synthese mit NO-Dienophilen stereospezifisch 1-Aminobuten-(2)-ol-(4)-Derivate dargestellt werden können, bei denen sich NH<sub>2</sub>- und OH-Gruppe in erythro-Stellung zueinander befinden und die Substituenten an der C=C-Doppelbindung cis-ständig sind. Man kann über solche Verbindungen zu Polyhydroxyamino-Verbindungen bekannter Stereochemie kommen, die z. B. als Aminozucker- oder Inosamin-Derivate interessant sind (vgl. auch [2]). Wir haben hier folgende Möglichkeiten untersucht:

1. Cyclohexadien-Derivate geben Inosamin-Derivate. Wir haben als Modell die Verbindungen (1) bis (4a) dargestellt.

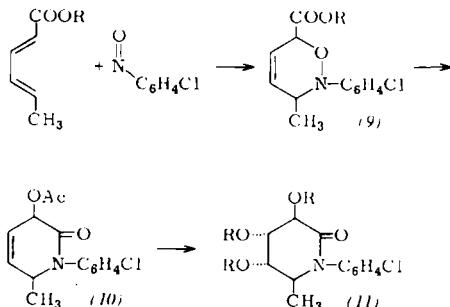


Nitrosobenzol + Cyclohexadien  $\rightarrow$  3-Phenyl-2-oxa-3-aza-bicyclo-[2.2.2]-octen-(5) (Fp = 65–66 °C)  $\rightarrow$  cis-1-[N-Acetyl-anilino]-4-acetoxy-cyclohexen-(2) (Fp = 56–57 °C)  $\rightarrow$  1-[N-Acetyl-anilino]-2-trans. 3-trans-dihydroxy-4-cis-acetoxy-cyclohexan ((3); Tetraacetyl-derivat Fp = 130–131 °C; Stereochemie bezogen auf die Acetanilidogruppe)  $\rightarrow$  „Didesoxyinos-amin“, 1-Aminocyclohexantriol-(2-trans. 3-trans. 4-cis) ((4); (4a) Fp = 93–95 °C).



2. Verwendung von cyclischen Dienen und Ringspaltung an der Stelle der Doppelbindung führt zu Aminohydroxysubstituierten  $\omega,\omega'$ -Dialdehyden, die zu Aminopolyolen reduziert werden können.

Das Addukt (5) aus Cyclopentadien und Nitrosobenzol ( $F_p = 32-34^\circ C$ ) lässt sich zu *cis*-1-[N-Acetylaniino]-4-acetoxycyclopenten-(2) (6) ( $F_p = 102-103^\circ C$ ) reduzieren, das bei Ozonisierung oder auch Oxydation zum Glykol und Perjodat-spaltung den erythro-2-[N-Acetylaniino]-4-acetoxylglutardialdehyd liefert, der als inneres Halbacetal des Monohydrats (7) vorliegt. (7) gibt bei  $NaBH_4$ -Reduktion das N-Phenyl-derivat des 2,3-Dideoxy-2-aminoerythrins (8), Tetraacetyl-derivat (8a).



3. Hexosederivate sind bei Verwendung geeigneter Diene (z. B. von Sorbinsäurederivaten) zugänglich. (Belleau und Au-Young [2]). Wir haben bisher folgende Reaktionen durchgeführt: 2-[*p*-Chlorphenyl]-3-methyl-6-äthoxycarbonyl-3,6-dihydro-1,2-oxazin (9) ( $F_p = 63^\circ\text{C}$ )  $\rightarrow$  N-[*p*-Chlorphenyl]-2-acetoxy-5-aminohexen-(3)-säurelactam (10) ( $F_p = 120^\circ\text{C}$ )  $\rightarrow$  N-[*p*-Chlorphenyl]-5,6-didesoxy-5-amino-DL-allonsäurelactam (11) ( $F_p = 166^\circ\text{C}$ ).

Eingegangen am 8. März 1963 [Z 462]

- [1] *G. Kresze u. G. Schulz*, Tetrahedron 12, 7 (1961).  
 [2] *B. Belleau u. Yum-Kin Au-Young*, J. Amer. chem. Soc. 85, 69 (1963).

## Darstellung und Eigenschaften von Oxothenaten(VI) und (VII)

Von Prof. Dr. R. Scholder [1], Dr. K. L. Huppert [2] und  
Dr. P. P. Pfeiffer [3]

Institut für Anorganische Chemie der TH Karlsruhe

Alkali- und Erdalkalioxorhenate(VII) und (VI) erhält man durch thermische Reaktion geeigneter Gemische im festen Zustand. Sie wurden durch quantitative Analyse, die röntgenographische Untersuchung (soweit möglich mit Bestimmung der Gitterparameter) und in einigen Fällen auch durch die Bestimmung der Löslichkeit in absolutem Methanol sicher differenziert.

Außer den Tetraoxorhenaten(VII) vom Typ  $\text{Me}^{\text{I}}\text{ReO}_4$  und  $\text{Me}^{\text{II}}(\text{ReO}_4)_2$  konnten nun auch Penta- und Hexaoxorhenate mit 7-wertigem Re durch thermische Umsetzung der entspr. Tetraoxorhenate(VII) mit den Oxyden bzw. Carbonaten des Li, Na, Ba, Sr und Ca dargestellt werden; im Falle des  $\text{K}_3\text{ReO}_5$  wurde als basische Komponente KOH verwendet. Pentaoxorhenate des Typs  $\text{Me}^{\text{I}}\text{ReO}_5$  bzw.  $\text{Me}^{\text{II}}(\text{ReO}_5)_2$  wurden mit Na und K als  $\text{Me}^{\text{I}}$  sowie mit Ba und Sr als  $\text{Me}^{\text{II}}$  erhalten.  $\text{Na}_3\text{ReO}_5$  und  $\text{K}_3\text{ReO}_5$  sind isotyp mit den entspr. Osmaten(VII) [4]; es wurde ferner die mit  $\text{K}_3\text{ReO}_5$  isotyp Verbindung  $\text{K}_3\text{JO}_5$  erstmalig dargestellt.  $\text{Ba}_3(\text{ReO}_5)_2$  existiert in zwei Modifikationen. Die Hexaoxorhenate des Typs  $\text{Me}^{\text{I}}\text{ReO}_6$  bzw.  $\text{Me}^{\text{II}}(\text{ReO}_6)_2$  ( $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Li}, \text{Na}; \text{Me}^{\text{II}} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$ ) sind isotyp mit den entspr. Osmaten(VII) (l. c.) und Jodaten(VII).  $\text{Li}_5\text{ReO}_6$  konnte hexagonal indiziert werden (Gitterkonstanten:  $a_0 = 5,053 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 14,21 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 2,81$ ). Auffallend ist, daß die Oxorhenate(VII) höherer Sauerstoffkoordination im Gegensatz zu den farblosen Tetraoxorhenaten

ten gelb bis orange sind; durch  $H_2O$  werden sie sofort in Tetraoxorhenate(VII) und freie Base gespalten.

Rhenate mit 6-wertigem Rhenium erhält man durch Symproportionierung aus Oxothenaten(VII), metallischem Re und der entspr. Menge an basischem Oxyd. Im System  $Li_2O$ – $ReO_3$  existieren die Verbindungen  $Li_4ReO_5$  und  $Li_6ReO_6$  jeweils in zwei Modifikationen. Die Tieftemperaturform von  $Li_4ReO_5$  besitzt Lang-Struktur [5] und ist daher wohl als  $Li_2[Re_{0.6}Li_{0.4}]O_3$  zu formulieren, während  $\alpha$ - $Li_4ReO_5$  mit  $Li_4WO_5$  [6] und  $Li_4TeO_5$  [7] isotyp ist. Bemerkenswert ist die eindeutige Isotypie zwischen  $\beta$ - $Li_6ReO_6$  und  $Li_5ReO_6$  (Gitterkonstanten von  $\beta$ - $Li_6ReO_6$ :  $a_0 = 5,034 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 14,12 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 2,81$ ). Dem gleichen Strukturtyp gehört die ebenfalls erstmals dargestellte Verbindung  $Li_4MgReO_6$  an. In einem ähnlichen Gitter kristallisiert  $Li_6OsO_6$  [8].  $\alpha$ - $Li_6ReO_6$  ist isotyp mit  $Li_6WO_6$  [6]; es lässt sich aus Pulverdiagrammen nicht indizieren.

Eingegangen am 13. März 1963 [Z 466]

- [1] R. Scholder, Angew. Chem. 70, 583 (1958).
- [2] K. L. Huppert, Dissertation TH Karlsruhe 1959.
- [3] P. P. Pfeiffer, Dissertation TH Karlsruhe 1963.
- [4] G. Schatz, Dissertation TH Karlsruhe 1959.
- [5] G. Lang, Z. anorg. allg. Chem. 276, 77 (1954).
- [6] R. Scholder u. L. H. Brixner, unveröffentlicht.
- [7] V. Schneider, Dissertation TH Karlsruhe 1959.
- [8] G. H. Stephan, Dissertation TH Karlsruhe 1960.

## Ternäre und quaternäre Verbindungen mit 3- bis 6-wertigem Rhenium

Von Prof. Dr. R. Scholder [1] und Dr. P. P. Pfeiffer [2]

Institut für Anorganische Chemie der TH Karlsruhe

Der leichte Wechsel der Wertigkeitsstufen des Rheniums begünstigt thermische Symproportionierungs- und Disproportionierungsreaktionen, die zu neuen Oxothenaten mit 3- bis 6-wertigem Re führen.

Im ternären System  $Me$ –Re–O existieren Verbindungen mit Perowskitüberstruktur der Zusammensetzung  $Me_3ReO_6$  ( $Me = Ba, Sr, Ca$ ) [3]. Von diesen lässt sich jedoch nur  $Ba_3ReO_6$ , das in zwei tetragonalen Modifikationen erhalten wurde, aus Pulverdiagrammen indizieren. Vom Verbindungs- typ  $Me'Me''ReO_6$  konnten sämtliche Kombinationen mit  $Me' = Ba, Sr, Ca$  und mit  $Me'' = Ba, Sr, Ca$  und Mg dargestellt werden (teilweise in Übereinstimmung mit R. Ward [4]); alle Verbindungen kristallisieren in der Perowskitüberstruktur. Ferner konnte eine rhombische Phase  $Ba_3ReO_6$  0,3  $BaO$  rein erhalten werden. Der Perowskitüberstruktur gehört auch der Verbindungstyp  $Me_5Re_2O_{11}$  an ( $Me = Sr$  und  $Ca$ ). Ferner wurden die Verbindungen  $Ba_2ReO_5$  (isotyp mit  $Ba_2XO_5$ ;  $X = Te, Mo, W, Os$ ) [5] und  $Sr_2ReO_5$  [6], das mit  $Sr_2WO_5$  isotyp ist, neu dargestellt. Verbindungen des Typs  $Me_3Re_2O_9$  ( $Me = Ba, Sr$  und  $Ca$ ) weisen Beziehungen zur Struktur von  $Me_3^{II}(PO_4)_2$  auf (entspr. Formulierung  $Me_3(ReO_4,5)_2$ ).

Mit Re(V) konnten als ternäre Rhenate nur  $Li_3ReO_4$  und  $Ca_2Re_2O_7$  dargestellt werden. Die Tieftemperaturmodifikation von  $Li_3ReO_4$  kristallisiert in der Lang-Struktur [7] (entspr. Formulierung:  $Li_2[Re_{0.75}Li_{0.25}]O_3$ ), die Hochtemperaturform ist kubisch wie  $Li_3OsO_4$  [8] und  $Li_3TaO_4$ . Weitere Oxothenate(V) liefert der Übergang zu quaternären Systemen  $Me_1$ – $Me_2$ –Re–O, wobei eine zweite Basenkomponente die Stabilisierung des 5-wertigen Re in energetisch bevorzugten Gittertypen ermöglicht. So konnte  $Li_2[Re_{0.67}Mg_{0.33}]O_3$  mit Lang-Struktur erhalten werden. Weiterhin wurden Verbindungen des Formeltyps  $Ba_2Me^{III}ReO_6$  ( $Me^{III} = SE$ -Metalle, Sc, Y, In) mit Perowskitüberstruktur dargestellt. Die Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten ergab in der isostrukturellen Reihe  $Ba_2(SE)ReO_6$  kristallographisch keinen Effekt beim Gd. Die Gitterkonstanten der Verbindungen

des Ce, Pr und Tb liegen unter dem zu erwartenden Wert, was auf einen partiellen Ladungsaustausch gemäß  $Ba_2(SE^{III})Re^{V}O_6 \leftrightarrow Ba_2(SE^{IV})Re^{IV}O_6$  deutet.

In quaternären Systemen geben Reaktionen, die zu Oxothenaten(IV) führen sollten, stets höher- und niedrigwertige Rheniumverbindungen; im Grenzfall bildet sich anteilig elementares Rhenium.  $Na_2ReO_3$  disproportioniert bei längrem Erhitzen teilweise in  $Na_3ReO_5$  und elementares Re. Oxothenate(IV) des Ca konnten nicht erhalten werden [9].

Oxothenate(III): Setzt man  $Li_2O$  mit  $ReO_2$  unter wechselnden Bedingungen um, so tritt stets Disproportionierung des 4-wertigen Re ein; dabei bildet sich u. a.  $LiReO_2$ . Es kann rein dargestellt und kubisch indiziert werden, es ist isotyp mit der neuen Verbindung  $LiWO_2$ .

Eingegangen am 13. März 1963 [Z 467]

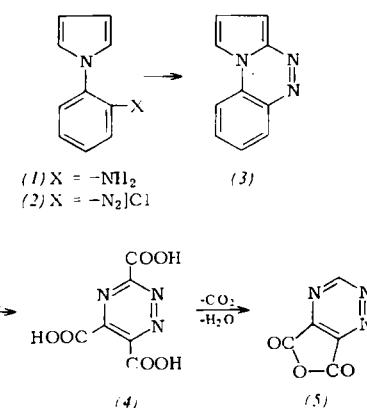
- [1] R. Scholder, Angew. Chem. 70, 257 (1958).
- [2] P. P. Pfeiffer, Dissertation TH Karlsruhe 1963.
- [3] K. L. Huppert, Dissertation TH Karlsruhe 1959.
- [4] R. Ward et al., Inorg. Chem. 1, 245 (1962).
- [5] R. Scholder, Angew. Chem. 70, 583 (1958).
- [6] R. Scholder u. L. H. Brixner, unveröffentl.
- [7] A. Lang, Z. anorg. allg. Chem. 276, 77 (1954).
- [8] H. Gläser, Dissertation TH Karlsruhe 1961.
- [9] Siehe dagegen A. Deschanyres, Ann. Chim. 4, 1217 (1959).

## Intramolekulare Kupplung von diaziertem 1-(2'-Aminophenyl)-pyrrol zu Pyrrolo [1.2-c] [1.2.4]-benzotriazin

Von Dr. Hans Groß und Dipl.-Chem. J. Gloede

Institut für organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

Bei Diazotierung von 1-(2'-Aminophenyl)-pyrrol [1] (1) in wässrigsaurem Medium erhielten wir an Stelle des erwarteten Diazoniumsalzes (2) augenblicklich in Ausbeuten von über 90 % eine gelbe, kristalline Verbindung vom  $F_p = 243$ – $244^\circ\text{C}$ . Nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung kommt dieser Verbindung die Formel  $C_{10}H_7N_3$  zu. Die Annahme, daß aus (2) in einer intramolekularen Kupplungsreaktion das



bisher unbekannte Pyrrolo[1.2-c] [1.2.4]-benzotriazin (3) entstanden ist, wurde durch oxydative Abbau bewiesen: Durch Kochen von (3) mit wässriger Kaliumpermanganat-Lösung wurde 1,2,4-Triazin-3,5,6-tricarboxylic acid (4) bzw. hieraus 1,2,4-Triazin-5,6-dicarboxylic acid anhydride (5) ( $F_p = 176$ – $184^\circ\text{C}$  [2],  $175$ – $183^\circ\text{C}$ ) erhalten.

Eingegangen am 27. Februar 1963 [Z 457]

- [1] H. Groß, Chem. Ber. 95, 2270 (1962).
- [2] R. Rätz u. H. Schroeder, J. org. Chemistry 23, 1931 (1958).