

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).

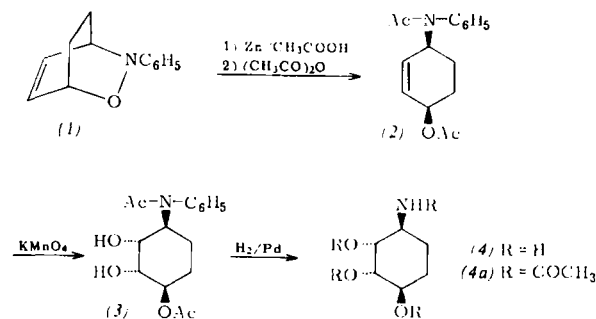
Polyhydroxyamine via Dien-Synthese mit Nitroso-Verbindungen

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

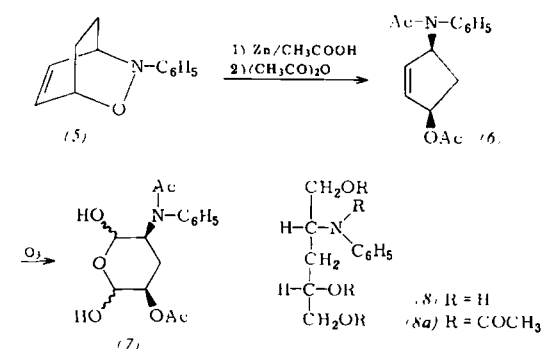
Organisch-chemisches Institut der TH München

Wir haben gezeigt [1], daß über Dien-Synthese mit NO-Dienophilen stereospezifisch 1-Aminobuten-(2)-ol-(4)-Derivate dargestellt werden können, bei denen sich NH₂- 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.

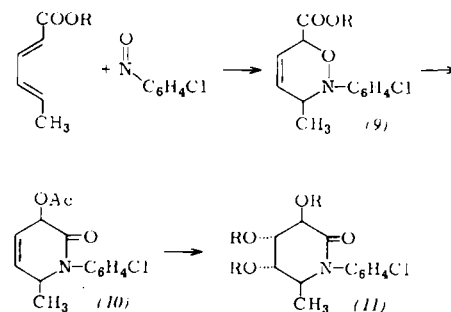


Nitrosobenzol + Cyclohexadien → 3-Phenyl-2-oxa-3-aza-bicyclo-[2.2.2]-octen-(5) (Fp = 65–66 °C) → cis-1-[N-Acetylanilino]-4-acetoxy-cyclohexen-(2) (Fp = 56–57 °C) → 1-[N-Acetylanilino]-2-trans-3-trans-dihydroxy-4-cis-acetoxycyclohexan ((3); Tetraacetylderivat Fp = 130–131 °C; Stereochemie bezogen auf die Acetanilidogruppe → „Didesoxyinosamin“, 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 ω,ω'-Dialdehyden, die zu Aminopolyolen reduziert werden können.

Das Addukt (5) aus Cyclopentadien und Nitrosobenzol (Fp = 32–34 °C) läßt sich zu cis-1-[N-Acetylanilino]-4-acetoxycyclopenten-(2) (6) (Fp = 102–103 °C) reduzieren, das bei Ozonisierung oder auch Oxidation zum Glykol und Perjodat-spaltung den erythro-2-[N-Acetylanilino]-4-acetoxyglutardialdehyd liefert, der als inneres Halbacetal des Monohydrats (7) vorliegt. (7) gibt bei NaBH₄-Reduktion das N-Phenyl-derivat des 2,3-Didesoxy-2-aminoerythrits (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) (Fp = 63 °C) → N-[p-Chlorphenyl]-2-acetoxy-5-aminohexen-(3)-säurelactam (10) (Fp = 120 °C) → N-[p-Chlorphenyl]-5,6-didesoxy-5-amino-DL-allonsäurelactam (11) (Fp = 166 °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 Oxorhenaten(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 Me^IReO₄ und Me^{II}(ReO₄)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 K₃ReO₅ wurde als basische Komponente KOH verwendet. Penta- und Hexaoxorhenate des Typs Me^IReO₅ bzw. Me^{II}(ReO₅)₂ wurden mit Na und K als Me^I sowie mit Ba und Sr als Me^{II} erhalten. Na₃ReO₅ und K₃ReO₅ sind isotyp mit den entspr. Osmaten(VII) [4]; es wurde ferner die mit K₃ReO₅ isotype Verbindung K₃JO₅ erstmalig dargestellt. Ba₃(ReO₅)₂ existiert in zwei Modifikationen. Die Hexaoxorhenate des Typs Me^IReO₆ bzw. Me^{II}(ReO₆)₂ (Me^I = Li, Na; Me^{II} = Ba, Sr, Ca) sind isotyp mit den entspr. Osmaten(VII) (l. c.) und Jodaten(VII). Li₃ReO₆ konnte hexagonal indiziert werden (Gitterkonstanten: a₀ = 5,053 Å, c₀ = 14,21 Å, c/a = 2,81). Auffallend ist, daß die Oxorhenate(VII) höherer Sauerstoffkoordination im Gegensatz zu den farblosen Tetraoxorhenaten

ten gelb bis orange sind; durch H₂O werden sie sofort in Tetraoxorhenate(VII) und freie Base gespalten.

Rhenate mit 6-wertigem Rhenium erhält man durch Symproportionierung aus Oxorhenaten(VII), metallischem Re und der entspr. Menge an basischem Oxyd. Im System Li₂O–ReO₃ existieren die Verbindungen Li₄ReO₅ und Li₆ReO₆ jeweils in zwei Modifikationen. Die Tieftemperaturform von Li₄ReO₅ besitzt Lang-Struktur [5] und ist daher wohl als Li₂[Re_{0,6}Li_{0,4}]O₃ zu formulieren, während α-Li₄ReO₅ mit Li₄WO₅ [6] und Li₄TeO₅ [7] isotyp ist. Bemerkenswert ist die eindeutige Isotypie zwischen β-Li₆ReO₆ und Li₅ReO₆ (Gitterkonstanten von β-Li₆ReO₆: a₀ = 5,034 Å, c₀ = 14,12 Å, c/a = 2,81). Dem gleichen Strukturtyp gehört die ebenfalls erstmals dargestellte Verbindung Li₄MgReO₆ an. In einem ähnlichen Gitter kristallisiert Li₆OsO₆ [8]. α-Li₆ReO₆ ist isotyp mit Li₆WO₆ [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 Oxorhenaten mit 3- bis 6-wertigem Re führten.

Im ternären System Me-Re-O existieren Verbindungen mit Perowskitüberstruktur der Zusammensetzung Me₃ReO₆ (Me = Ba, Sr, Ca) [3]. Von diesen läßt sich jedoch nur Ba₃ReO₆, das in zwei tetragonalen Modifikationen erhalten wurde, aus Pulverdiagrammen indizieren. Vom Verbindungstyp Me'Me''ReO₆ 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 Ba₃ReO₆·0,3 BaO rein erhalten werden. Der Perowskitüberstruktur gehört auch der Verbindungstyp Me₅Re₂O₁₁ an (Me = Sr und Ca). Ferner wurden die Verbindungen Ba₂ReO₅ (isotyp mit Ba₂XO₅; X = Te, Mo, W, Os) [5] und Sr₂ReO₅ [6], das mit Sr₂WO₅ isotyp ist, neu dargestellt. Verbindungen des Typs Me₃Re₂O₉ (Me = Ba, Sr und Ca) weisen Beziehungen zur Struktur von Me₃II(PO₄)₂ auf (entspr. Formulierung Me₃(ReO₄)₂).

Mit Re(V) konnten als ternäre Rhenate nur Li₃ReO₄ und Ca₂Re₂O₇ dargestellt werden. Die Tieftemperaturmodifikation von Li₃ReO₄ kristallisiert in der Lang-Struktur [7] (entspr. Formulierung: Li₂[Re_{0,75}Li_{0,25}]O₃), die Hochtemperaturform ist kubisch wie Li₃OsO₄ [8] und Li₃TaO₄. Weitere Oxorhenate(V) liefert der Übergang zu quaternären Systemen Me₁-Me₂-Re-O, wobei eine zweite Basenkomponente die Stabilisierung des 5-wertigen Re in energetisch bevorzugten Gittertypen ermöglicht. So konnte Li₂[Re_{0,67}Mg_{0,33}]O₃ mit Lang-Struktur erhalten werden. Weiterhin wurden Verbindungen des Formeltyps Ba₂Me^{III}ReO₆ (Me^{III} = SE-Metalle, Sc, Y, In) mit Perowskitüberstruktur dargestellt. Die Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten ergab in der isostrukturellen Reihe Ba₂(SE)ReO₆ 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 Ba₂(SE^{III})ReVO₆ ↔ Ba₂(SE^{IV})Re^{IV}O₆ deutet.

In quaternären Systemen geben Reaktionen, die zu Oxorhenaten(IV) führen sollten, stets höher- und niederwertige Rheniumverbindungen; im Grenzfall bildet sich anteilig elementares Rhenium. Na₂ReO₃ disproportioniert bei längerem Erhitzen teilweise in Na₃ReO₅ und elementares Re. Oxorhenate(IV) des Ca konnten nicht erhalten werden [9].

Oxorhenate(III): Setzt man Li₂O mit ReO₂ unter wechselnden Bedingungen um, so tritt stets Disproportionierung des 4-wertigen Re ein; dabei bildet sich u. a. LiReO₂. Es kann rein dargestellt und kubisch indiziert werden, es ist isotyp mit der neuen Verbindung LiWO₂.

Eingegangen am 13. März 1963 [Z 467]

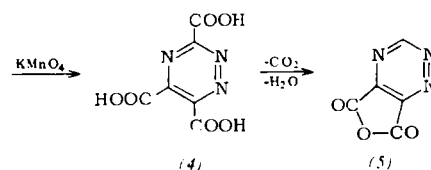
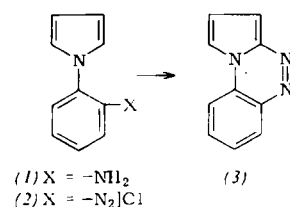
- [1] R. Scholder, Angew. Chem. 74, 257 (1962).
- [2] P. P. Pfeiffer, Dissertation TH Karlsruhe 1963.
- [3] K. L. Huppert, Dissertation TH Karlsruhe 1959.
- [4] R. Ward et al., Inorg. Chem. 1, 245 (1962).
- [5] R. Scholder, Angew. Chem. 70, 583 (1958).
- [6] R. Scholder u. L. H. Brixner, unveröffentl.
- [7] A. Lang, Z. anorg. allg. Chem. 276, 77 (1954).
- [8] H. Gläser, Dissertation TH Karlsruhe 1961.
- [9] Siehe dagegen A. Deschanvres, Ann. Chim. 4, 1217 (1959).

Intramolekulare Kupplung von diazotiertem 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 Fp = 243–244 °C. Nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung kommt dieser Verbindung die Formel C₁₀H₇N₃ 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 oxydativen Abbau bewiesen: Durch Kochen von (3) mit wäßriger Kaliumpermanganatlösung wurde 1.2.4-Triazin-3.5.6-tricarbonsäure (4) bzw. hieraus 1.2.4-Triazin-5.6-dicarbonsäure-anhydrid (5) (Fp = 176–184 °C [2], 175–183 °C) erhalten.

Eingegangen am 27. Februar 1963 [Z 457]

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