

ten gelb bis orange sind; durch H<sub>2</sub>O 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 Li<sub>2</sub>O–ReO<sub>3</sub> existieren die Verbindungen Li<sub>4</sub>ReO<sub>5</sub> und Li<sub>6</sub>ReO<sub>6</sub> jeweils in zwei Modifikationen. Die Tieftemperaturform von Li<sub>4</sub>ReO<sub>5</sub> besitzt Lang-Struktur [5] und ist daher wohl als Li<sub>2</sub>[Re<sub>0,6</sub>Li<sub>0,4</sub>]O<sub>3</sub> zu formulieren, während α-Li<sub>4</sub>ReO<sub>5</sub> mit Li<sub>4</sub>WO<sub>5</sub> [6] und Li<sub>4</sub>TeO<sub>5</sub> [7] isotyp ist. Bemerkenswert ist die eindeutige Isotypie zwischen β-Li<sub>6</sub>ReO<sub>6</sub> und Li<sub>5</sub>ReO<sub>6</sub> (Gitterkonstanten von β-Li<sub>6</sub>ReO<sub>6</sub>: a<sub>0</sub> = 5,034 Å, c<sub>0</sub> = 14,12 Å, c/a = 2,81). Dem gleichen Strukturtyp gehört die ebenfalls erstmals dargestellte Verbindung Li<sub>4</sub>MgReO<sub>6</sub> an. In einem ähnlichen Gitter kristallisiert Li<sub>6</sub>OsO<sub>6</sub> [8]. α-Li<sub>6</sub>ReO<sub>6</sub> ist isotyp mit Li<sub>6</sub>WO<sub>6</sub> [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 Me<sub>3</sub>ReO<sub>6</sub> (Me = Ba, Sr, Ca) [3]. Von diesen läßt sich jedoch nur Ba<sub>3</sub>ReO<sub>6</sub>, das in zwei tetragonalen Modifikationen erhalten wurde, aus Pulverdiagrammen indizieren. Vom Verbindungstyp Me'Me''ReO<sub>6</sub> 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<sub>3</sub>ReO<sub>6</sub>·0,3 BaO rein erhalten werden. Der Perowskitüberstruktur gehört auch der Verbindungstyp Me<sub>5</sub>Re<sub>2</sub>O<sub>11</sub> an (Me = Sr und Ca). Ferner wurden die Verbindungen Ba<sub>2</sub>ReO<sub>5</sub> (isotyp mit Ba<sub>2</sub>XO<sub>5</sub>; X = Te, Mo, W, Os) [5] und Sr<sub>2</sub>ReO<sub>5</sub> [6], das mit Sr<sub>2</sub>WO<sub>5</sub> isotyp ist, neu dargestellt. Verbindungen des Typs Me<sub>3</sub>Re<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (Me = Ba, Sr und Ca) weisen Beziehungen zur Struktur von Me<sub>3</sub>II(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> auf (entspr. Formulierung Me<sub>3</sub>(ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>).

Mit Re(V) konnten als ternäre Rhenate nur Li<sub>3</sub>ReO<sub>4</sub> und Ca<sub>2</sub>Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> dargestellt werden. Die Tieftemperaturmodifikation von Li<sub>3</sub>ReO<sub>4</sub> kristallisiert in der Lang-Struktur [7] (entspr. Formulierung: Li<sub>2</sub>[Re<sub>0,75</sub>Li<sub>0,25</sub>]O<sub>3</sub>), die Hochtemperaturform ist kubisch wie Li<sub>3</sub>OsO<sub>4</sub> [8] und Li<sub>3</sub>TaO<sub>4</sub>. Weitere Oxorhenate(V) liefert der Übergang zu quaternären Systemen Me<sub>1</sub>-Me<sub>2</sub>-Re-O, wobei eine zweite Basenkomponente die Stabilisierung des 5-wertigen Re in energetisch bevorzugten Gittertypen ermöglicht. So konnte Li<sub>2</sub>[Re<sub>0,67</sub>Mg<sub>0,33</sub>]O<sub>3</sub> mit Lang-Struktur erhalten werden. Weiterhin wurden Verbindungen des Formeltyps Ba<sub>2</sub>Me<sup>III</sup>ReO<sub>6</sub> (Me<sup>III</sup> = SE-Metalle, Sc, Y, In) mit Perowskitüberstruktur dargestellt. Die Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten ergab in der isostrukturellen Reihe Ba<sub>2</sub>(SE)ReO<sub>6</sub> 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<sub>2</sub>(SE<sup>III</sup>)ReVO<sub>6</sub> ↔ Ba<sub>2</sub>(SE<sup>IV</sup>)Re<sup>IV</sup>O<sub>6</sub> deutet.

In quaternären Systemen geben Reaktionen, die zu Oxorhenaten(IV) führen sollten, stets höher- und niederwertige Rheniumverbindungen; im Grenzfall bildet sich anteilig elementares Rhenium. Na<sub>2</sub>ReO<sub>3</sub> disproportioniert bei längerem Erhitzen teilweise in Na<sub>3</sub>ReO<sub>5</sub> und elementares Re. Oxorhenate(IV) des Ca konnten nicht erhalten werden [9].

Oxorhenate(III): Setzt man Li<sub>2</sub>O mit ReO<sub>2</sub> unter wechselnden Bedingungen um, so tritt stets Disproportionierung des 4-wertigen Re ein; dabei bildet sich u. a. LiReO<sub>2</sub>. Es kann rein dargestellt und kubisch indiziert werden, es ist isotyp mit der neuen Verbindung LiWO<sub>2</sub>.

Eingegangen am 13. März 1963 [Z 467]

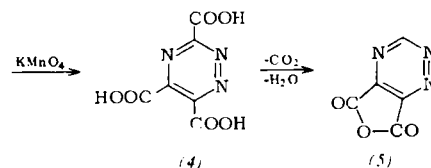
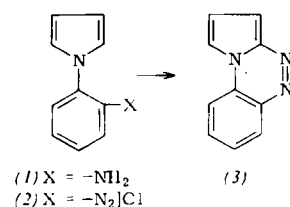
- [1] R. Scholder, Angew. Chem. 74, 257 (1962).
- [2] P. P. Pfeiffer, Dissertation TH Karlsruhe 1963.
- [3] K. L. Huppert, Dissertation TH Karlsruhe 1959.
- [4] R. Ward et al., Inorg. Chem. 1, 245 (1962).
- [5] R. Scholder, Angew. Chem. 70, 583 (1958).
- [6] R. Scholder u. L. H. Brixner, unveröffentl.
- [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 C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub> 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 Kaliumpermanganat-Lösung 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).