

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  $Ba_3ReO_6 \cdot 0.3 BaO$  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]

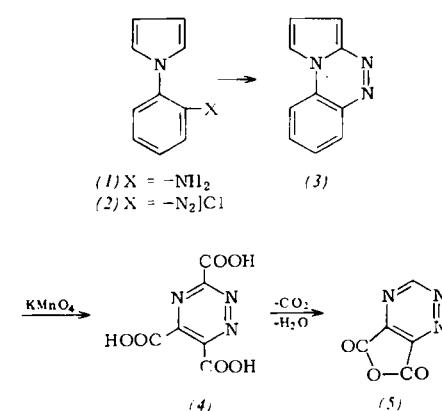
- [1] R. Scholder, Angew. Chem. 70, 257 (1958).
- [2] P. P. Pfeiffer, Dissertation TH Karlsruhe 1963.
- [3] K. L. Huppert, Dissertation TH Karlsruhe 1959.
- [4] R. Ward et al., Inorg. Chem. 1, 245 (1962).
- [5] R. Scholder, Angew. Chem. 70, 583 (1958).
- [6] R. Scholder u. L. H. Brixner, unveröffentl.
- [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 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).