

Knoblauch riechende Thia-cyclobutanon-(3) (I) nahezu quantitativ anfällt: weiße Kristalle (Fp 62–63 °C, aus Petroläther), die sehr leicht sublimieren und mit Wasserdampf leicht flüchtig sind.

Charakterisiert wurde I außer durch Analyse und Spektren (Carbonyl-Bande bei 1780 cm⁻¹ in KBr) über das 2,4-Dinitrophenylhydrazon (Fp 175–176 °C) und durch Reduktion mit NaBH₄ in Methanol-Wasser, wobei Thiacyclobutanol-(3) (III)³⁾ entstand.

Eingegangen am 13. Juli 1961 [Z 114]

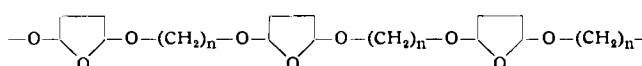
¹⁾ Wird anderenorts nicht mehr veröffentlicht. — 2. Mittell. über Schwefel-Heterocyclen; 1. Mittell.: R. Mayer u. U. Kubasch, *Angew. Chem.* 73, 220 [1961]. — ²⁾ Nach N. D. Prjanischnikow, W. A. Leontowitsch, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 68, 1866 [1935]. — ³⁾ B. Sjöberg, *Svensk kem. Tidskr.* 50, 250 [1938]; D. C. Dittmer u. M. E. Christy, *J. org. Chemistry* 26, 1324 [1961].

Monomere der Furanidin-Reihe

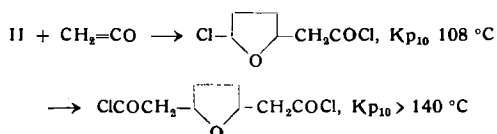
Von Ing. M. KRATOCHVÍL

Militärakademie A. Zápotocký, Brünn, ČSSR

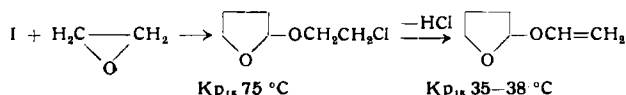
Die Chlor-tetrahydrofuran¹⁻³⁾ (2-Chlor-tetrahydrofuran, I; 2,5-Dichlor-tetrahydrofuran, II; 2,3,5-Trichlor-tetrahydrofuran, III; 2,3,4,5-Tetrachlor-tetrahydrofuran, IV) können zu hochmolekularen Stoffen umgesetzt werden. So geben α,α'-Dichlor-tetrahydrofurane mit Diolen Polyäther³⁾.



Wir haben z. B. auch II mit Keten umgesetzt³⁾:



Die aus II–IV erhältlichen 2,5-Dihydroxy-Verbindungen können vielfältig kondensiert werden. Interessante Monomere wurden durch Dehydrochlorierung der aus I und 1,2-Epoxyden entstandenen Verbindung erhalten.



Durch Öffnung des Furanidin-Ringes lassen sich nicht nur diese neuen Vinyl-tetrahydrofuryläther, sondern auch die Chlorfuranidine selbst kationisch polymerisieren. Einige der erhaltenen Hochmolekularen haben Halbleitereigenschaften³⁾.

Eingegangen am 8. Mai 1961 [Z 116]

¹⁾ H. Gross, *Angew. Chem.* 72, 268 [1960]. — ²⁾ M. Kratochvíl u. J. Hort, *Collect. Czech. Chem. Comm.*, im Druck. — ³⁾ Tschechoslow. Pat. angemeldet.

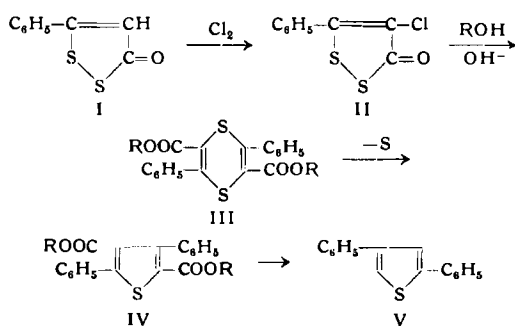
Die alkalische Spaltung des 1,2-Dithia-cyclopentenon-(5)-Rings

Von Dr. F. BOBERG¹⁾

Institut für Erdölforschung Hannover

3-Phenyl-1,2-dithia-cyclopentenon-(5) (I) kann mit Chlor oder Sulfurylchlorid zum 3-Phenyl-4-chlor-1,2-dithia-cyclopentenon-(5) (II), Fp 62 °C, chloriert werden. Neben der Substitution tritt Chlorolyse ein, die zu chlorierten Zimtsäurechloriden führt.

In alkalisch-alkoholischem Medium geht II unter milden Bedingungen in 1,4-Dithia-cyclohexadien-Derivate (III) über (III, R = CH₃: Zers. 151–153 °C; R = C₂H₅: Zers. 99–105 °C).



Die Konstitution der Verbindungen III folgt u. a. aus der thermischen Umwandlung in die Thiophen-Derivate IV (R = CH₃: Fp 94 °C; R = C₂H₅: Fp 68 °C), die glatt unter Abspaltung von elementarem Schwefel abläuft. Die 2,4-Diphenyl-thiophen-dicarbonsäureester IV lassen sich über die Dicarbonsäure (Fp um 240 °C) in 2,4-Diphenyl-thiophen (V) überführen.

Für die Bildung von III aus II nehmen wir einen ähnlichen Reaktionsverlauf an, wie ihn Lüttringhaus und Clewe²⁾ für den alkalisch-oxydativen Abbau der Trithione formuliert haben.

Eingegangen am 17. Juli 1961 [Z 118]

¹⁾ 2. Mittell. über 1,2-Dithia-cyclopentene. 1. Mittell.: F. Boberg, *Angew. Chem.* 72, 629 [1960]. — ²⁾ A. Lüttringhaus u. W. Clewe, *Liebigs Ann. Chem.* 575, 112 [1952].

Photolyse von Blei(IV)-acetat

Von Priv.-Doz. Dr. V. FRANZEN und R. EDENS

Maz-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg

Institut für Chemie

Bei Glykolen, die nur langsam von Blei(IV)-acetat gespalten werden, haben wir bei langen Reaktionszeiten häufig einen größeren Verbrauch an Blei(IV)-acetat feststellen können, als der stöchiometrischen Umsetzung entspricht. Eine der Ursachen dieses Mehrverbrauchs ist die leichte photochemische Zersetzung von Blei(IV)-acetat-Lösungen schon im Tageslicht. Beim Bestrahlen einer Lösung von Blei(IV)-acetat in Eisessig mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe erfolgt eine beträchtliche Gasentwicklung; die Hauptmenge des Gases besteht aus CO₂ und Äthan. Weiter ließ sich Bernsteinsäure isolieren. Die Bildung von Acetylglukolsäure konnten wir nicht feststellen.

Bestrahlt man eine Lösung von Blei(IV)-acetat in Benzol, so entstehen Toluol, Benzylacetat und wenig Dibenzyl. Mit Toluol reagiert Blei(IV)-acetat im Licht zu Benzylacetat, Dibenzyl und Xylol. Cyclohexen reagiert zu Cyclohexenylacetat und Dicyclohexenyl, daneben entsteht etwas 1,2-Diacetoxy-cyclohexan. Aus Aceton entstehen mit Blei(IV)-acetat im Licht Acetonylaceton und Acetoxy-aceton.

Alle Reaktionen sprechen dafür, daß bei der Photolyse von Blei(IV)-acetat eine Spaltung in Blei(II)-acetat und Acetoxy-Radikale stattfindet. Daraus erklärt sich auch der Unterschied im reaktiven Verhalten des Blei(IV)-acetats bei der Thermolyse und der Photolyse.

Blei(IV)-propionat und -benzoat verhalten sich analog. Die Photolyse von Blei(IV)-benzoat in Benzol ergibt Diphenyl.

Eingegangen am 26. Juli 1961 [Z 119]

Über Technetiumcarbonyl

Von Prof. Dr. W. HIEBER und Dipl.-Chem. C. HERGET

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München

Zur Untersuchung der Bildungsweisen des bisher unbekannten Technetiumcarbonyls wurden zunächst radiochemische Modellversuche unter Verwendung des in seinen Eigenschaften dem Technetium weitgehend verwandten Rheniums als Träger durchgeführt. Rheniumcarbonyl wurde nach¹⁾ über das Heptoxyd dargestellt.

Durch Bestrahlung von Ammonium - para - molybdat (NH₄)₂Mo₇O₂₄·4H₂O mit thermischen Neutronen im Forschungsreaktor der T.H. München wurde das Nuklid ^{98m}Mo erzeugt, das durch β-Zerfall in ^{98m}Tc übergeht. Letzteres wurde wegen seiner bequemen Nachweisbarkeit als Tracerzusatz verwendet. In Anlehnung an die von G. E. Boyd²⁾ ausgearbeitete Methode zur Trennung von Molybdän und Technetium wurde das ^{98m}Tc durch Destillation aus der in einem Gemisch von HClO₄, H₃PO₄ und H₂O gelösten Bestrahlungsprobe gewonnen. Das Technetium geht dabei als HTcO₄ mit der Perchlorsäurefraktion über.

Jeweils etwa 10 µC Technetium wurden zu einer Lösung von je 1,00 g (3,45 mmol) KReO₄ in 4 n H₂SO₄ gegeben und wie üblich Re₂S₇ mit Te₂S₇ gefällt^{3,4)}. Diese Sulfide wurden bei 200 °C im Stickstoffstrom getrocknet und anschließend bei 400 °C im trockenen Sauerstoffstrom zum Gemisch von gelbem Re₂O₇ neben nicht sublimierbarem, farblosem ReO₄ und Spuren von blauschwarzem ReO₃ oxydiert. Die Oxyde wurden in einem kupferverkleideten Autoklaven zur Ermittlung der optimalen Bedingungen der Hochdruckreaktion unter einem Druck von 175 bis 260 atm CO (25 °C) 12 Stunden auf 200 bis 300 °C erhitzt. Der Autoklavinhalt wurde mit Petroläther eluiert, die Lösung eingedampft und der Rückstand bei 0,1 mm Hg und 60–80 °C sublimiert. Das farblose, feinkristalline, als Rheniumcarbonyl identifizierte Sublimat zeigte

Radioaktivität, die sich bei wiederholter Sublimation nur um insgesamt 5–7 % verminderte. Sie kann der Verbindung $\text{Te}_2(\text{CO})_{10}$ oder sogar einem gemischten Carbonyl $\text{ReTe}(\text{CO})_{10}$ zugeschrieben werden.

Tabelle 1 zeigt einige Versuche über die Abhängigkeit der Bildung von Rheniumcarbonyl von Temperatur und Druck. Es ergibt sich über die älteren Angaben¹⁾ hinaus eine Begünstigung der Carbonylbildung bei Hochdruckreaktionen oberhalb 250 °C. Die radiochemische Ausbeute wurde durch Aktivitätsvergleich des gebildeten Carbonyls mit einer Probe gleicher Ausgangsaktivität, wie sie zum Vergleich verwendet worden war, ermittelt. Sie betrug 30 bis 75 % und lag damit niedriger als die des $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, was mit den früheren Beobachtungen über die Bildungstendenz der Carbonyle der Nachbarlemente Mo–W und Ru–Os übereinstimmt⁴⁾.

Betriebs-temp. [°C]	Anfangsdruck [atm CO bei 20 °C]	Betriebsdruck bei Betriebs-temp. [atm]	Ausbeute an $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ [%]	Radiochem. Ausbeute [%]
200	200	323	15,0	30,0
235	210	364	65,5	48,8
260	260	473	67,2	55,4
290	215	427	80,3	75,2
bez. auf KReO_4				

Tabelle 1. Abhängigkeit der Carbonylbildung von Rhenium und Technetium von Temperatur und Druck

Nach Abschluß dieser Versuche⁵⁾ wurde in völliger Analogie zu dem beschriebenen Verfahren die Darstellung des Technetiumcarbonyls in Gewichtsmengen durchgeführt. In einem typischen Ansatz wurden 350 mg (1,75 mMol) KTeO_4 in 3 n H_2SO_4 als Te_2S_3 gefällt, dieses getrocknet, zu Te_2O_3 oxidiert und dann bei 250 atm (20 °C) 12 Std. im Autoklaven auf 275 °C erhitzt. Die Aufarbeitung des Autoklaveninhalts ergab 134 mg eines farblosen Sublimats (32 %, ber. für $\text{Te}_2(\text{CO})_{10}$), das durch das IR-Spektrum als $\text{Te}_2(\text{CO})_{10}$ identifiziert wurde. Das Spektrum der diamagnetischen Substanz ($\chi_{\text{Mol}}^{291^\circ\text{K}} = -198 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1} \pm 10\%$) zeigt drei CO-Valenzschwingungen endständiger CO-Gruppen bei 2065 (m), 2018 (s) und 1982 (m) cm^{-1} (aufgenommen mit NaCl-Optik, Lösung in CCl_4), die bezüglich Frequenzlage und Intensität denen der homologen Mangan- und Rheniumverbindungen entsprechen. Aus dem Auftreten von drei CO-Valenzfrequenzen kann auf eine Struktur der Punktgruppe D_{4h} bzw. D_{4d} mit Metall-Metallbindung geschlossen werden, wie sie auch den dimeren Mangan- und Rheniumcarbonylen zukommt.

Über weitere Arbeiten auf dem Gebiet der Technetiumcarbonylverbindungen wird demnächst berichtet⁷⁾.

Wir danken dem Bundesministerium für Atomenergie und Wasserwirtschaft für die Förderung unserer Arbeiten.

Eingegangen am 31. Juli 1961 [Z 125]

¹⁾ W. Hieber u. H. Fuchs, Z. anorg. allg. Chem. 248, 256 [1941]. — ²⁾ G. E. Boyd, Q. V. Larson u. E. E. Motta, J. Amer. chem. Soc. 82, 809 [1960]. — ³⁾ W. Geilmann u. F. Weibke, Z. anorg. allg. Chem. 195, 292 [1931]. — ⁴⁾ W. Hieber: Fiat Review, Bd. 24, Teil II, S. 112 und die dort zitierte Literatur; die Ausbeuten an Mo- und Ru-Carbonyl bleiben stets hinter denen von W- und Os-Carbonyl zurück. — ⁵⁾ Über die radiochem. Versuche wird an anderer Stelle nicht mehr berichtet. — ⁶⁾ ⁷⁾ Tc bezogen als KTcO_4 von den Oak Ridge National Laboratories, Oak Ridge, Tenn.; $r_{1/2} = 2,15 \cdot 10^5 \text{ a}$; $\beta^- = 0,29 \text{ MeV}$. — ⁷⁾ Nach Abschluß dieser Versuche erhielten wir von H. D. Kaesz, Ass.-Prof. an der Univ. California, Los Angeles, Mitteilung über Versuche zur Darstellung von $\text{Te}_2(\text{CO})_{10}$ und Carbonyljodiden des Tc, J. Amer. chem. Soc. 83, 2953 [1961].

Über kationische Kohlenoxyd-Komplexe

Von Prof. Dr. W. HIEBER und Dr. TH. KRUCK

Anorganisch-chemisches Laboratorium der T. H. München

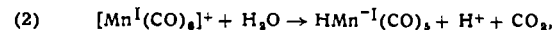
Carbonylmetallate mit negativer Oxydationszahl des Metallatoms, d. h. anionische Kohlenoxyd-Komplexe, sind nahezu von allen Metallecarbonylen nachgewiesen worden¹⁾. Dagegen konnten Metall-Kationen, die nur komplex gebundenes Kohlenoxyd enthalten, bisher nicht isoliert werden. Die Tetracarbonyl-eisen(II)-halogenide $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{SnCl}_4)$ und $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{SbCl}_4)$ sind in Wahrheit mehrkernige Nichteletrolyte²⁾. Erst neuerdings³⁾ gelang die Darstellung eines Mangan(I)-hexacarbonyl-Kations, $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$, durch Einwirkung von CO unter Druck auf Manganpentacarbonylchlorid bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid.

Auch Rheniumpentacarbonylchlorid setzt sich mit Aluminiumchlorid bei 85–95 °C und 300–350 atm CO-Druck in einer Trocken-

reaktion zum farblosen, gut kristallisierten Tetrachloroaluminat des mit $\text{W}(\text{CO})_6$ isoelektronischen Rhenium(I)-hexacarbonyl-Kations um (Gl. 1). Im Gegensatz zum Mangan(I)-hexacarbonyl-Kation, das in Gegenwart von Wasser augenblicklich unter Freiset-



zung von Mangancarbonylwasserstoff zur Stufe des $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$ reduziert wird (Gl. 2), löst sich das Tetrachloroaluminat des Rhenium(I)-hexacarbonyl-Kations gut und ohne Zersetzung in Wasser. Thermisch zersetzt es sich erst oberhalb 205 °C unter Metallabscheidung. Die ionogene Struktur der überraschend stabilen Verbindung wird sowohl durch Fällungsreaktionen mit großvolumigen



komplexen Anionen wie $[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]^-$, $[\text{Br}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$, $[\text{ClO}_4]^-$, sowie mit homogenen und heterogenen Carbonylmetallaten von Rhenium, Kobalt und Eisen, als auch durch ihre Leitfähigkeit bestätigt. Mit Ausnahme des Reineckats, das den Paramagnetismus des komplexen Chromat(III)-Anions zeigt ($\mu = 3,99 \pm 0,01 \text{ B.M.}$) sind diese Salze diamagnetisch; das Kation ist somit ein Durchdringungskomplex edelgas-ähnlicher Konfiguration. Das IR-Spektrum von $[\text{Re}(\text{CO})_6]\text{AlCl}_4$ zeigt nur eine sehr scharfe CO-Bande bei 2083 cm^{-1} (fest in KBr), die sechs CO-Liganden umgeben demnach unter Ausbildung eines regulären Oktaeders das zentrale Rhenium(I)-Ion.

Die Arbeiten über kationische Kohlenoxyd-Komplexe wurden u. a. auf die 8. Gruppe ausgedehnt. IR-spektroskopische Untersuchungen weisen darauf hin, daß auch in den Systemen $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2/\text{AlBr}_3$ sowie $\text{Os}(\text{CO})_4\text{Cl}_2/\text{AlCl}_3$ unter 300–400 atm CO-Druck bei 80–100 ° die entspr. Kationen $[\text{Fe}(\text{CO})_6]^{2+}$ und $[\text{Os}(\text{CO})_6]^{2+}$ gebildet werden. Weitere Arbeiten über kationische Kohlenoxyd-Komplexe anderer Metalle befinden sich im Gang. Darüber, sowie über das Verhalten der Mangan(I)- und Rhenium(I)-hexacarbonyl-Salze gegenüber anderen Komplexliganden wird demnächst berichtet.

Eingegangen am 28. Juli 1961 [Z 120]

¹⁾ Zusammenfassung: W. Hieber, W. Beck u. G. Braun, Angew. Chem. 72, 795 [1960]. — ²⁾ W. Hieber u. A. Wirsching, Z. anorg. allg. Chem. 245, 35 [1940]. — ³⁾ E. O. Fischer, K. Fichtel u. K. Öfele, Chem. Ber. 94 [1961], I. Ersch.

Zum Bauplan der Ganglioside

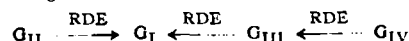
Von Prof. Dr. RICHARD KUHN
und Dr. HERBERT WIEGANDT
gemeinsam mit Dr. HEINZ EGGE

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung,
Heidelberg, Institut für Chemie

Mit verbesserten präparativen Methoden haben wir aus frischem Rinderhirn vier Ganglioside in kristallisierter Form erhalten. Wir geben ihnen die Bezeichnungen G_I , G_{II} , G_{III} und G_{IV} . Sie sind chromatographisch einheitlich und durch folgende R_F -Werte charakterisiert:

	G_I	G_{II}	G_{III}	G_{IV}
Papier Schleicher & Schüll 2043b Mgl				
n-Butanol/Pyridin/ H_2O 6:5:4*)	0,66	0,47	0,40	0,28
Dünnschichtchromatographie auf Silicagel G				
n-Propanol/ H_2O 7:3**)	0,55	0,35	0,23	0,18
Die Analyse der Bausteine ergab (in Mol pro Mol Gangliosid):				
	G_I	G_{II}	G_{III}	G_{IV}
Fettsäure (Stearinsäure)	1	1	1	1
Sphingosin	1	1	1	1
Glucose	1	1	1	1
Galaktose	2	2	2	2
N-Acetyl-galaktosamin	1	1	1	1
Lactaminsäure (NANA)	1	2	2	3

Abweichend von Angaben aus dem Kölner¹⁾ und Heidelberger²⁾ Arbeitskreis enthalten die vorliegenden Ganglioside nicht 2, sondern 3 Mol N-freie Zucker. G_I entspricht dem früher als G_2 bezeichneten Präparat. Durch Einwirkung von RDE (receptor destroying enzyme) bzw. von H^+ -Ionen ließen sich G_{II} , G_{III} und G_{IV} in G_I überführen, das somit die gemeinsame Grundsubstanz darstellt. Für die Isomerie von G_{II} und G_{III} aufschlußreich ist dabei folgende Beziehung:



G_{IV} leitet sich somit von G_{III} ab. Aus Menschenhirn wurden dieselben vier kristallinen Ganglioside erhalten, die sich weder chromatographisch noch hinsichtlich der Bausteine (einschließlich Produkten der partiellen Hydrolyse) und des Verhaltens gegen RDE von denen aus Rinderhirn unterscheiden ließen. Eine Bil-