

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 m Mol) KTeO_4 in 3 n H_2SO_4 als Te_2S_3 gefällt, dieses getrocknet, zu Te_2O_5 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

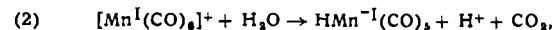
Carbonylmetallate mit negativer Oxydationszahl des Metallatoms, d. h. anionische Kohlenoxyd-Komplexe, sind nahezu von allen Metallecarbonylen nachgewiesen worden¹⁾. Dagegen konnten Metall-Kationen, die nur komplex gebundenes Kohlenoxyd enthalten, bisher nicht isoliert werden. Die Tetracarbonyl-eisen(II)-halogenide $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{SnCl}_4)$ 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 $[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]^-$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$, $[\text{ClO}_4]^-$, 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 $\text{Fe}(\text{CO})_5\text{Br}_2/\text{AlBr}_3$ 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

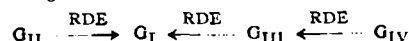
Von Prof. Dr. RICHARD KUHN
und Dr. HERBERT WIEGANDT
gemeinsam mit Dr. HEINZ EGGE

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-

derung von G_I aus den höheren Gangliosiden, die vermutlich auch O-Acetylgruppen tragen können, tritt im Laufe gewisser Aufarbeitungsverfahren leicht ein.

Eingegangen am 31. Juli 1961 [Z 122]

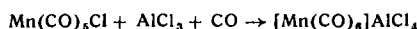
¹⁾ E. Klenk, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 319, 283 [1960]; 323, 126 [1961]. — ²⁾ R. Kuhn, Angew. Chem. 72, 805 [1960]. — ³⁾ absteigend, ca. 18 h. — ⁴⁾ Platten 3 h bei 140°C aktiviert. Sprühreagentien: Bromthymolblau und Ehrlich-Aldehyd.

Mangan(I)-pentacarbonyl-äthylen-Kation

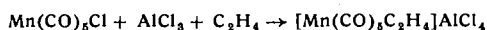
Von Prof. Dr. E. O. FISCHER und Dr. K. ÖFELE

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Im Rahmen neuerer Substitutionsreaktionen an Komplexverbindungen, denen das Prinzip¹⁾ zugrunde liegt, Liganden mit stark komplexbildenden Acceptorssystemen in Anwesenheit von Donatoren „abzuziehen“, so daß die Donatoren die intermediär freiwerdenden Koordinationsstellen besetzen können, hatten wir vor kurzem unter CO-Druck in Cyclohexan bzw. in direkter Trockenreaktion nach



farbloses $[\text{Mn(CO)}_5]^+$ als erstes reines Metall-carbonyl-Kation erhalten²⁾. Mit Äthylen als Donator (140 atm) erhielten wir in Cyclohexan bei 45°C nun nach



als ersten kationischen Metall-carbonyl-äthylen-Komplex farbloses, diamagnetisches $[\text{Mn(CO)}_5\text{C}_2\text{H}_4]\text{AlCl}_4$. Das sich in Wasser sofort unter Gelbfärbung zersetzende Mangan(I)-pentacarbonyl-äthylen-Kation ist gegenüber dem hochsymmetrisch gebauten $[\text{Mn(CO)}_5]^+$ mit nur einer ν_{CO} -Schwingung bei 2090 cm^{-1} durch insgesamt drei ν_{CO} -Banden bei 2165 cm^{-1} (s), 2083 cm^{-1} (ss) und 2062 cm^{-1} (ss) charakterisiert. Die $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ -Schwingung bei 1522 cm^{-1} zeigt gegenüber $\text{C}_2\text{H}_4\text{Mn(CO)}_5$ mit einer solchen bei 1510 cm^{-1} eine schwächere π -Bindung des Olefins an das Metall an.

Eingegangen am 3. August 1961 [Z 127]

¹⁾ E. O. Fischer u. K. Fichtel, Chem. Ber. 94, 1200 [1961]. — ²⁾ E. O. Fischer, K. Fichtel u. K. Öfele, Chem. Ber., im Druck. — ³⁾ E. O. Fischer u. H. P. Kögler, Z. Naturforsch. 15b, 676 [1960].

Über die Struktur des orangeroten Schmetterlingspigmentes „Erythropterin“

Von Dozent Dr. WOLFGANG PFLEIDERER

Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische

Technologie der Technischen Hochschule Stuttgart

Das erstmals von Cl. Schöpf und E. Becker¹⁾ beschriebene orangerote Schmetterlingspigment Erythropterin konnte aus den Flügeln der südamerikanischen Pieride *Catopsilia argante* zum ersten Male in reiner Form erhalten werden. Die Elementaranalyse, die pK-Werte und das UV-Spektrum lassen erkennen, daß die von R. Purrmann (I)²⁾ bzw. R. Tschesche und Mitarbb. (II)³⁾ vorgeschlagenen Strukturformeln nicht richtig sein können.

Versamlungsberichte

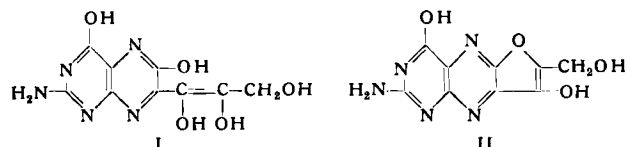
IX. Colloquium Spectroscopicum Internationale

Vom 5.–10. Juni 1961 fand in Lyon das 9. Internationale spektroskopische Kolloquium statt, auf dem sich nunmehr in regelmäßiger zweijähriger Turnus — das erste Kolloquium fand 1950 in Straßburg statt — neben den europäischen Spektroskopikern auch namhafte Fachleute aus den USA und der Sowjetunion zur Aussprache treffen.

Von zehn Plenarvorträgen und 84 Diskussionsvorträgen befaßten sich wieder viele mit den physikalischen Grundlagen der verschiedenen in weiterem Sinne spektroskopischen Verfahren; die Ergebnisse einer Reihe dieser Untersuchungen sind aber für den analytischen Chemiker wichtig.

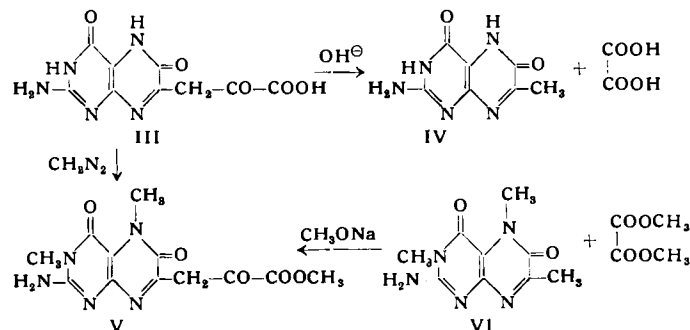
Abfunken

In Edelgasen, insbesondere in Argon brennende Kondensator-entladungen geben die Möglichkeit zu entscheiden, ob beim üblichen Abfunken in Luft zwischen Metallelektroden beobachtete



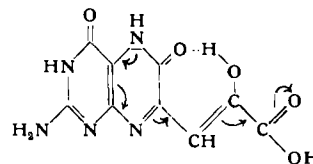
Die Tatsache, daß der alkalische Abbau des Erythropterins 7-Methyl-xanthopterin (IV) und Oxalsäure liefert, spricht vielmehr für die Formulierung im Sinne einer Xanthopteryl-(7)-brenztraubensäure (III).

Diese Konstitution konnte dadurch gesichert werden, daß die Diazomethan-Methylierung des Erythropterins (III) zum selben 3,5-Dimethyl-xanthopteryl-(7)-brenztraubensäure-methylester (V) führte wie die Claisenkondensation von 3,5,7-Trimethyl-xanthopterin (VI) mit Oxalsäuredimethylester. Mit der Struktur III



steht auch die Tatsache im Einklang, daß Erythropterin relativ stark sauer ist. Der erste acide pK-Wert wurde zu $2,50 \pm 0,1$ gefunden. Aus der langwelligeren Absorptionsbande, die der orangeroten Farbe entsprechend für das Neutrale bei 450 m μ liegt, darf man den Schluß ziehen, daß die Seitenkette enolisiert ist. Dadurch wird der für die langwellige Absorption verantwortliche Chromophor verlängert und dürfte sich vom N-Atom-5 bis zur Carboxylgruppe erstrecken.

Zur Erklärung sämtlicher physikalischer und chemischer Eigenschaften des Erythropterins schlagen wir folgende Konstitution vor:



Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Cl. Schöpf, Darmstadt, möchte ich auch an dieser Stelle für die freundliche Überlassung der kostbaren Schmetterlingsflügel, die von ihm seinerzeit mit Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft beschafft werden konnten, recht herzlich danken. Ferner gilt mein Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit.

Eingegangen am 31. Juli 1961 [Z 124]

¹⁾ Cl. Schöpf u. E. Becker, Liebigs Ann. Chem. 524, 49 [1936]. — ²⁾ R. Purrmann u. F. Eulitz, Liebigs Ann. Chem. 559, 169 [1948]. — ³⁾ R. Tschesche u. F. Korte, Chem. Ber. 84, 77 [1951]; R. Tschesche u. H. Ende, ebenda 91, 2074 [1958].