

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 $\text{ReTc}(\text{CO})_{10}$ 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 Nachbarelemente Mo–W und Ru–Os übereinstimmt⁴⁾.

Betriebs-temp. [°C]	Anfangs-druck [atm CO bei 20 °C]	Betriebs-druck bei Betriebs-temp. [atm]	Ausbeute an $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ [%]	Radio-chem. Ausbeute [%] bez. auf KReO_4
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

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) KTcO_4 ⁶⁾ in 3 n H_2SO_4 als Tc_2S , gefällt, dieses getrocknet, zu Tc_2O , 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 ($\chi_{\text{Mol}} = -198 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1} \pm 10 \%$) 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, Flat Review, Bd. 24, Teil II, S. 112 und die dort zitierte Literatur; die Ausbeuten an Mo- und Ru-Carbonylbleiben stets hinter denen von W- und Os-Carbonyl zurück. — ⁵⁾ Über die radiochem. Versuche wird an anderer Stelle nicht mehr berichtet. — ⁶⁾ ^{90}Tc bezogen als KTcO_4 von den Oak Ridge National Laboratories, Oak Ridge, Tenn.; $r_{1/2} = 2,15 \cdot 10^8 \text{ a}$; $\beta^- = 0,29 \text{ MeV}$. — ⁷⁾ Nach Abschluß dieser Versuche erhielten wir von H. D. Kaez, 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

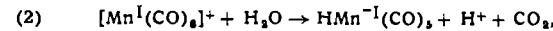
Carbonylmallate mit negativer Oxydationszahl des Metallatoms, d. h. anionische Kohlenoxyd-Komplexe, sind nahezu von allen Metallcarbonylen nachgewiesen worden¹⁾. Dagegen konnten Metall-Kationen, die nur komplex gebundenes Kohlenoxyd enthalten, bisher nicht isoliert werden. Die Tetracarbonyl-eisen(II)-halogenide $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{SnCl}_4)$ und $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}(\text{SbCl}_4)$ sind in Wahrheit mehrkernige Nichtelektrolyte²⁾. 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 Freisetzung



zur Mangancarbonylwasserstoff zur Stufe des $\text{Mn}(\text{CO})_6^-$ 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 Reineckeats, 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 edelgasähnlicher 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 °C die entsprechenden 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 MgI n-Butanol/Pyridin/ H_2O 6:5:4*)	0,66	0,47	0,40
Dünnschichtchromatographie auf Silicagel G n-Propanol/ H_2O 7:3**)	0,55	0,35	0,23
Die Analyse der Bausteine ergab (in Mol pro Mol Gangliosid):			
G_I	G_{II}	G_{III}	G_{IV}
Fettsäure (Stearinsäure)	1	1	1
Sphingosin	1	1	1
Glucose	1	1	1
Galaktose	2	2	2
N-Acetyl-galaktosamin	1	1	1
Lactaminsäure (NANA)	1	2	2

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 gegenüber RDE von denen aus Rinderhirn unterscheiden ließen. Eine Bil-