

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 Angaben<sup>1)</sup> 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 übereinstimmt<sup>4)</sup>.

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  $\text{KReO}_4$

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

Nach Abschluß dieser Versuche<sup>5)</sup> 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)  $\text{KTeO}_4$  in 3 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als  $\text{Te}_2\text{S}_3$  gefällt, dieses getrocknet, zu  $\text{Te}_2\text{O}_3$  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)  $\text{cm}^{-1}$  (aufgenommen mit NaCl-Optik, Lösung in  $\text{CCl}_4$ ), 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 berichtet<sup>7)</sup>.

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

Eingegangen am 31. Juli 1961 [Z 125]

<sup>1)</sup> W. Hieber u. H. Fuchs, Z. anorg. allg. Chem. 248, 256 [1941]. — <sup>2)</sup> G. E. Boyd, Q. V. Larson u. E. E. Motta, J. Amer. chem. Soc. 82, 809 [1960]. — <sup>3)</sup> W. Geilmann u. F. Weibke, Z. anorg. allg. Chem. 195, 292 [1931]. — <sup>4)</sup> 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. — <sup>5)</sup> Über die radiochem. Versuche wird an anderer Stelle nicht mehr berichtet. — <sup>6)</sup> <sup>7)</sup> Tc bezogen als  $\text{KTeO}_4$  von den Oak Ridge National Laboratories, Oak Ridge, Tenn.;  $r_{1/2} = 2,15 \cdot 10^5 \text{ a}$ ;  $\beta^- = 0,29 \text{ MeV}$ . — <sup>7)</sup> 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

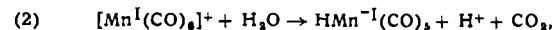
Carbonylmetallate mit negativer Oxydationszahl des Metallatoms, d. h. anionische Kohlenoxyd-Komplexe, sind nahezu von allen Metallecarbonylen nachgewiesen worden<sup>1)</sup>. Dagegen konnten Metall-Kationen, die nur komplex gebundenes Kohlenoxyd enthalten, bisher nicht isoliert werden. Die Tetracarbonyl-eisen(II)-halogenide  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{SnCl}_4)$  und  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{SbCl}_4)$  sind in Wahrheit mehrkernige Nichteletrolyte<sup>2)</sup>. Erst neuerdings<sup>3)</sup> 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  $\text{cm}^{-1}$  (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]

<sup>1)</sup> Zusammenfassung: W. Hieber, W. Beck u. G. Braun, Angew. Chem. 72, 795 [1960]. — <sup>2)</sup> W. Hieber u. A. Wirsching, Z. anorg. allg. Chem. 245, 35 [1940]. — <sup>3)</sup> 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  $\text{G}_I$ ,  $\text{G}_{II}$ ,  $\text{G}_{III}$  und  $\text{G}_{IV}$ . Sie sind chromatographisch einheitlich und durch folgende  $R_F$ -Werte charakterisiert:

	$\text{G}_I$	$\text{G}_{II}$	$\text{G}_{III}$	$\text{G}_{IV}$
Papier Schleicher & Schüll 2043b Mgl				
n-Butanol/Pyridin/ $\text{H}_2\text{O}$ 6:5:4*)	0,66	0,47	0,40	0,28
Dünnschichtchromatographie auf Silicagel G				
n-Propanol/ $\text{H}_2\text{O}$ 7:3**)	0,55	0,35	0,23	0,18
Die Analyse der Bausteine ergab (in Mol pro Mol Gangliosid):				
	$\text{G}_I$	$\text{G}_{II}$	$\text{G}_{III}$	$\text{G}_{IV}$
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 Kölner<sup>1)</sup> und Heidelberger<sup>2)</sup> Arbeitskreis enthalten die vorliegenden Ganglioside nicht 2, sondern 3 Mol N-freie Zucker.  $\text{G}_I$  entspricht dem früher als  $\text{G}_2$  bezeichneten Präparat. Durch Einwirkung von RDE (receptor destroying enzyme) bzw. von  $\text{H}^+$ -Ionen ließen sich  $\text{G}_{II}$ ,  $\text{G}_{III}$  und  $\text{G}_{IV}$  in  $\text{G}_I$  überführen, das somit die gemeinsame Grundsubstanz darstellt. Für die Isomerie von  $\text{G}_{II}$  und  $\text{G}_{III}$  aufschlußreich ist dabei folgende Beziehung:



$\text{G}_{IV}$  leitet sich somit von  $\text{G}_{III}$  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-