

Die Umsetzung verläuft bei aliphatischen Sulfoxiden besonders leicht, teilweise unter starker Erwärmung, wenn man die Komponenten in einem inerten Lösungsmittel wie Benzol bei Raumtemperatur zusammengibt. Die entstandenen Sulfimine scheiden sich z. T. in kurzer Zeit kristallin ab. Bei aromatischen Sulfoxiden müssen die Komponenten in Benzol oder ohne Lösungsmittel mehrere Stunden auf 80 °C bzw. 100 °C erwärmt werden; die Reaktionsprodukte sind hier weniger rein und werden in geringerer Ausbeute erhalten.

Folgende N-Sulfonyl-sulfimine (2) wurden dargestellt:

R'	R''	R	Ausb. [%]	Fp [°C]
CH ₃	CH ₃	CH ₃	61	122–123
CH ₃	CH ₃	p-Tolyl	82	158–159
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	p-Tolyl	83	144–145
—(CH ₂) ₄ —	—	CH ₃	50	101
—(CH ₂) ₄ —	—	p-Tolyl	58	135–136
CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	46	124–126
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	38	91,5–92

Beim Erhitzen von Thioanisol-S-oxyd mit N-Sulfinyl-p-toluolsulfonamid ohne Lösungsmittel auf 100 °C wurde als einziges kristallines Produkt Methylen-bis-p-toluolsulfonamid isoliert. Dibenzylsulfoxid reagiert beim Kochen in Benzol weder mit N-Sulfinyl-p-toluolsulfonamid noch mit N-Sulfinyl-methansulfonamid. Beim Erhitzen ohne Lösungsmittel auf 130 °C bildet sich in beiden Fällen Benzaldehyd. Unter den von uns untersuchten Bedingungen (mit und ohne Lösungsmittel und bei Temperaturen bis 100 °C) reagieren die Sulfoxide weder mit N-Sulfinyl-anilin noch mit N-Sulfinyl-p-nitroanilin.

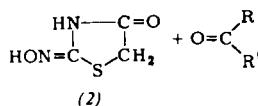
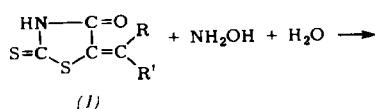
Eingegangen am 23. September 1963 [Z 585]

Spaltung der C=C-Doppelbindung durch Hydroxylamin

Von Dr. Ernst Schmitt, Freiburg

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brg.

5-Substituierte Rhodanine reagieren je nach der Substitution unterschiedlich mit Hydroxylamin. Während 5-Benzyliden- und 5-Methylrhodanin bei der Reaktion mit NH₂OH die entsprechend substituierten 2-Hydroximino-4-oxo-5-thiazolidine geben [1], kann bei 5-Alkylidenrhodaninen eine Spaltung der C=C-Doppelbindung beobachtet werden. Bei sechs der untersuchten Verbindungen (1): 5-Isopropyliden-, 5-Cyclohexyliden-, 5-Cyclopentyliden-, 5-(1-Methyl-1'-amylmethylen)-, 5-(1-Methyl-1'-isoamylmethylen)-, 5-(1-Methyl-1'-isobutylmethylen)- und 5-(1,1'-Diäthylmethylen)-rhodanin wurde nach Kochen mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Bariumcarbonat [2] in Alkohol/Wasser (5/1) 2-Hydroximino-4-oxothiazolidin (2) in Ausbeuten von 13 bis 39 % erhalten.



Die als zweites Spaltstück erwartete Carbonyl-Verbindung wurde bei der Cyclohexyliden- und der Methyl-1'-amylmethylen-Verbindung als Oxim bzw. Dinitrophenylhydrazone nachgewiesen. Von den untersuchten 5-Alkylidenrhodaninen führt nur das 5-Cyclopentylidenrhodanin in normaler Re-

aktion zum 2-Hydroximino-4-oxo-5-cyclopentyliden-thiazolidin [Fp = 214–217 °C (Zers.)].

Eingegangen am 23. September 1963 [Z 586]

[1] N. M. Turkevich u. O. P. Melnichuk, Ukrain. Khim. Zhur. 16, No. 4, 459 (1950); C. A. 49, 1012 (1955).

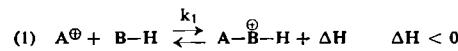
[2] E. Mameli u. L. Zorzi, Farmaco (Pavia) Ed. sci. 9, 691 (1954); C. A. 49, 6229 (1955).

Wechselwirkung von Farbstoffkationen mit Lewis-Basen

Von Prof. Dr. G. Scheibe, Dipl.-Chem. G. Buttgeret und Dipl.-Chem. E. Daltrozzi

Physikalisch-chemisches Institut der TH München

Lewis-Basen B–H bilden mit Farbstoffkationen A[⊕] reversibel stöchiometrische Addukte A–B–H [1]:



Dabei verschwindet im Absorptionsspektrum – wegen Unterbrechung des chromophoren Systems – die langwellige Bande (isosbest. Punkte!) [2]. Reaktion (1) benötigt eine meßbare Aktivierungsenergie; die Gleichgewichte sind temperatur- und konzentrationsabhängig.

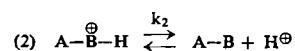
Während geringe Amin-Zsätze zum Farbstoff in indifferenten Lösungsmitteln wie Benzonitril, Aceton und Acetonitril zum Verschwinden der langwelligen Banden genügen, sind bei Lewis-Basen, wie Dimethylsulfoxid, Wasser und Alkoholen, erst bei Verwendung der Base als Lösungsmittel (großer Überschuß!) größere Veränderungen zu beobachten. Dies zeigt Tab. 1 für Michlers Hydrolblau.

Tabelle 1. Lage und Extinktion des 0 → 0-Übergangs der Farbbande von Michlers Hydrolblau-perchlorat bei 20 °C.

Lsgm.	C ₆ H ₅ CN	CH ₃ COCH ₃	CH ₃ CN	C ₂ H ₅ OH	H ₂ O
$\epsilon_{\text{max}} \cdot 10^3$	165	165	164	18	11
$\tilde{\nu}_{\text{max}} \cdot 10^3 [\text{cm}^{-1}]$	16,1	16,4	16,5	16,5	16,5
$c\text{A}^{\oplus} \cdot 10^{-5} [\text{Mol/l}]$	unabhängig		820	8,2	9,0
				1,8	

Die Gleichgewichtskonstanten der Reaktion (1) sind ein Maß für die Adduktbildung. Die Reaktivität der Basen sinkt in der für alle untersuchten Farbstoffe gleichen Reihenfolge: Piperidin, Pyrrolidin, Diäthylamin, N-Methylpiperidin > Diäthanolamin > Pyridin > Wasser > Äthanol > Dimethylsulfoxid. Für die Acceptorfähigkeit der Farbstoffe gilt die Reihenfolge: Diphenylmethanfarbstoffe (Michlers Hydrolblau) > Triphenylmethanfarbstoffe (Kristallviolett) > Chinocyanine (Pseudoisocyanine, Chinolinrot) > offenkettige Cyanine > Pyridochinocyanine > Pyridocyanine.

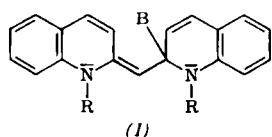
Enthält die Base B–H am bindenden Heteroatom ein Proton, so schließt sich an (1) ein Gleichgewicht (2) an (Nachweis beider Stufen durch potentiometrische pH-Bestimmung).



Durch Ausschütteln mit unpolaren Lösungsmitteln lassen sich die Produkte A–B isolieren: Michlers Hydrolblau(MH)-Ammonia (Fp = 174 °C), MH-Piperidin (Fp = 156,5 °C), MH-Pyrrolidin (Fp = 139 °C), MH-Imidazol (Fp = 125 bis 126 °C), MH-Diäthylamin (Fp = 114–115 °C), MH-Methanol (Fp = 67–69 °C), MH-Wasser (identisch mit der Carbinolbase) (Fp = 100–101 °C). Die Beständigkeit der Addukte steigt mit der Reaktivität der Partner.

Die UV-Absorptionsspektren von A–B–H und A–B sind weitgehend unabhängig von der angelagerten Base und ent-

sprechen denen der angedeuteten Restchromophore [z.B. linke Molekülhälfte in (1)]:



Aus A–B lassen sich durch Säurezusatz die Farbstoffkationen wiedergewinnen und Farbstoffe mit beliebigem Anion herstellen.

Eingegangen am 26. September 1963 [Z 587]

[1] G. Scheibe et al., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 560 (1963); W. Dilthey u. R. Wizinger haben schon 1926 [Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 1856 (1926)] reversible Aufhellung von Triphenylmethan-Farbstoffen mit Piperidin beobachtet; vgl. auch R. Cernátescu u. M. P. Poni, Bull. Sect. sci. Acad. roum. 24, 132 (1941); F. Kröhnke et al., Liebigs Ann. Chem. 600, 176 (1956), haben auf die 2- oder 4-Addition von Piperidin an Cycloimmoniumsalze hingewiesen.

[2] G. Briegleb et al., Angew. Chem. 75, 671 (1963), haben inzwischen über ähnliche Addukte von N-Basen an ein Cycloimmonium-Kation berichtet.

Toxizität von Metallcarbonyl-Derivaten

Von Prof. Dr. W. Strohmeier

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Würzburg

Unsere Arbeitsgruppe beschäftigt sich hauptsächlich mit der photochemischen Bildung von Metallcarbonyl-Derivaten [1]. Aus diesem Grunde interessierte uns die Toxizität solcher Verbindungen. Wir stellten einige Verbindungen her und ließen diese an Mäusen testen. (s. Tabelle 1). Die Überprüfung der Toxizität werden wir auf weitere Verbindungen ausdehnen.

Die Substanzen wurden intravenös in Polyäthylenglykol 200 verabreicht und die Ergebnisse nach bekannten Methoden ausgewertet [2].

Tabelle 1. Toxizität von Metallcarbonyl-Derivaten im Mäuse-Test.

Substanz	DL_{50} [mg/kg]	„confidence limits“ [mg/kg]
(1): Cycloheptatrien-Cr(CO) ₃	0,708	0,501–1,00
(2): Cycloheptatrien-Mo(CO) ₃	> 20,0	
(3): Toluol-W(CO) ₃	> 20,0	
(4): Toluol-Cr(CO) ₃	5,62	1,78–17,8
(5): Toluol-Mo(CO) ₃	> 20,0	
(6): Chlorbenzol-Cr(CO) ₃	1,78	0,562–5,62
(7): p-Dichlorbenzol-Cr(CO) ₃	5,62	1,78–17,8
(8): p-Dimethoxybenzol-Cr(CO) ₃	> 20,0	
(9): p-Xylo-Mo(CO) ₃	> 20,0	
(10): 1,3,5-Trimethylbenzol-Cr(CO) ₃	> 20,0	
(11): Piperidin-Cr(CO) ₅	0,708	0,562–0,891
(12): Piperidin-W(CO) ₅	0,631	0,501–0,796

Die Substanzen (1), (4), (6), (11) und (12) verursachten den Tod der Tiere innerhalb von 0,5 bis 3 Minuten. Interessant ist der große Unterschied der Toxizität (1) und (2), da sich beide Substanzen in ihren chemischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften nicht wesentlich unterscheiden und die Bindung der Liganden übereinstimmt.

Diese ersten orientierenden Versuche lassen natürlich noch keinen Zusammenhang zwischen Ligand und Toxizität der Metallcarbonyl-Derivate erkennen. Es sollte daher auch mit analogen Verbindungen sorgfältig gearbeitet werden. Inwieweit die Inhalation als Dampf oder Staub hochtoxisch ist, wurde noch nicht untersucht. Von Molybdänhexacarbonyl ist jedoch bekannt, daß dieses per os nur wenig giftig ist,

während eine Staubkonzentration von nur 0,7 mg/Liter auf Kaninchen innerhalb von 10 bis 30 Minuten tödlich wirkt.

Eingegangen am 25. September 1963 [Z 590]

[1] W. Strohmeier u. J. F. Guttenberger, Chem. Ber. 96, 2112 (1963), dort weitere Literaturangaben.

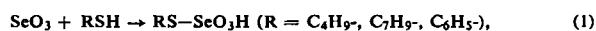
[2] J. T. Sitchfield u. F. Wilcoxon, J. Pharmacol. exp. Therapeut. 96, 99 (1949).

Zur Chemie des Selentrioxys

Von Prof. Dr. Max Schmidt, Dr. P. Bornmann und Dr. Irmgard Wilhelm

Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/Lahn

Für das sehr reaktionsfähige Selentrioxid ist wegen seiner explosionsartigen Umsetzung mit oxydierbaren Substanzen noch kein Lösungsmittel bekannt [1]. Wir konnten jetzt durch Hochvakuumsublimation (ca. 120 °C) gereinigtes SeO₃ in präparativen Mengen unzersetzt in Essigsäureanhydrid, Diäthyläther, Dioxan und flüssigem Schwefeldioxyd lösen. Aus SO₂ läßt sich SeO₃ unverändert zurückgewinnen, während aus den gesättigten Ätherlösungen (33 mg/ml bzw. 88 mg/ml) im Vakuum die Monoätherate SeO₃·(C₂H₅)₂O (Zers. 59 °C) bzw. SeO₃·C₄H₈O₂ (Zers. ~65 °C) zurückbleiben. Aus den Ätheraten kann SeO₃ glatt auf stärkere Basen wie Pyridin zu SeO₃·C₅H₅N (Fp = 148 °C) übertragen werden. Lösungen von SeO₃ in SO₂ eignen sich sehr gut zur Selenierung von Kohlenwasserstoffen (z. B. glatte Bildung von Benzolselenonsäure in 80 % Ausb.). In Äther reagiert SeO₃ mit H₂S bei tiefen Temperaturen unter Zersetzung, mit Mercaptanen und Thiophenol bilden sich Derivate der neuen Thioselen-säure



die als Monoätherate oder Natriumsalze (aus NaOR) isolierbar sind. Mit (C₂H₅)₂S entsteht (C₂H₅)₂S·SeO₃.

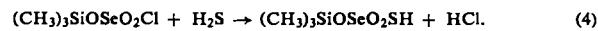
In SO₂ entsteht die für nicht existenzfähig gehaltene Chloroselensäure (1)



die auch, allerdings schlechter, direkt lösungsmittelfrei darstellbar ist (weiße Kristalle, Zersetzung oberhalb -10 °C). Ihre beständigeren Silylester erhält man direkt in Äther aus R₃SiCl und SeO₃ nach Gl. (2) oder aus (1) und R₃SiCl unter HCl-Abspaltung. Mit 100-proz. H₂O₂ liefert (1) neben HCl in 100-proz. Ausb. die bis ca. 0 °C beständige, bisher unbekannte Peroxo-monoselensäure, H₂SeO₅, als weißen, festen Körper. Mit H₂S entsteht in Äther



freie Thioselen-säure H₂SSeO₃, die noch wesentlich unbeständiger ist als freie Thioschwefelsäure. Ihre S-Halbester können nicht nur nach Gl. (1), sondern, neben HCl, auch aus Mercaptanen und (1) erhalten werden. O-Halbester der Säure erhält man durch Thiolyse der erwähnten Silylester von (1) nach



Bei allen Arbeiten mit SeO₃ und seinen Derivaten muß unter peinlichstem Ausschluß von Feuchtigkeit, unter schonendsten Bedingungen und wegen der Explosionsgefahr der Mischungen von SeO₃ mit organischen Stoffen mit entsprechenden Sicherheitsvorkehrungen gearbeitet werden!

Eingegangen am 2. Oktober 1963 [Z 588]

[1] F. Toul u. K. Dostál, Collect. czechoslov. chem. Commun. 16, 571 (1951); H. A. Lehmann u. G. Krüger, Z. anorg. allg. Chem. 267, 324 (1952); K. Dostál u. I. Krejčí, ibid. 296, 29 (1958).