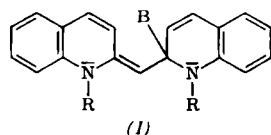


sprechen denen der angedeuteten Restchromophore [z. B. linke Molekülhälfte in (1)]:



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. Diltz u. R. Wizinger haben schon 1926 [Ber. dtsh. 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 Metallocarbonyl-Derivaten

Von Prof. Dr. W. Strohmeier

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Würzburg

Unsere Arbeitsgruppe beschäftigt sich hauptsächlich mit der photochemischen Bildung von Metallocarbonyl-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 Metallocarbonyl-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-Xylol-Mo(CO) ₃	> 20,0	
(10): 1,3,5-Trimethylbenzol-Cr(CO) ₃	> 20,0	
(11): Piperidin-Cr(CO) ₃	0,708	0,562–0,891
(12): Piperidin-W(CO) ₃	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 Metallocarbonyl-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.

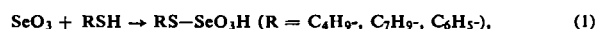
[2] J. T. Sitchfield u. F. Wilcoxon, J. Pharmacol. exp. Therapeut. 96, 99 (1949).

Zur Chemie des Selentrioxyds

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

Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/Lahn

Für das sehr reaktionsfähige Selentrioxyd 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 Selenionierung 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.

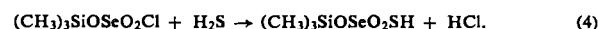
In SO₂ entsteht die für nicht existenzfähig gehaltene Chloroselen-säure (1)



die auch, allerdings schlechter, direkt lösungsmittelfrei darstellbar ist (weiße Kristalle, Zersetzung oberhalb -10 °C). Ihre beständigen 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-monoselen-säure, H₂SeO₅, als weißen, festen Körper. Mit H₂S entsteht in Äther



freie Thioselen-säure H₂SSeO₃, die noch wesentlich unbeständiger ist als freie Thioschwefelsäure. Ihre S-Halbestere können nicht nur nach Gl. (1), sondern, neben HCl, auch aus Mercaptanen und (1) erhalten werden. O-Halbestere 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).