

più riposto di tutti quelli a cui si possa pensare a prima vista, onde appare non inutile una segnalazione a parte di esso.

F. CONFORTO

Istituto di Matematica, Università di Roma, 6 giugno 1948.

Summary

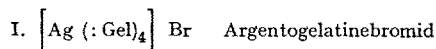
The Noetherian surface $F_4^{(3)}$, which is represented on a plane by a linear ∞^3 system of $C_9(A_1^3 A_2^3 A_3^3 A_4^3 A_5^3 A_6^3 A_7^3 A_8^3 A_9^3 A_{10})$, possesses generally only one linear pencil of elliptic cubics. If A_i ($i=1, 2, \dots, 9$) are the basis points of a HALPHEN pencil of C_9 , A_{10} is infinitely near to A_9 , and in this case $F_4^{(3)}$ is a not trivial example of such a surface with two pencils of elliptic cubics.

Beitrag zur Theorie des latenten photographischen Bildes

Als Beitrag zur Silberkeimtheorie des latenten photographischen Bildes wird auf die Tatsache aufmerksam gemacht, daß Silber komplexbildende Eigenschaften aufweist und daß, wenn Silber durch Neutralteile koordiniert wird, die Abkömmlinge des einwertigen Ag stark stabilisiert werden, so daß z. B. Argentobromidthioäthylenkarbamide nicht mehr lichtempfindlich sind¹. Außerdem werden durch die Komplexbildung Abkömmlinge des zweiwertigen Silbers stabilisiert, so daß sie isoliert werden können. Die Argentokomplexsalze sind, analog den Cuprisalzen, stark farbig und paramagnetisch. Auf Grund dieser Tatsachen kann eine Verfeinerung der Beschreibung des chemischen Geschehens bei der Bildung des latenten photographischen Bildes gegeben werden.

Im Dunkeln hergestelltes gelatinefreies Bromsilber wird ohne vorgängige Belichtung durch die üblichen Entwicklerlösungen geschwärzt. In Gelatinesuspension hergestelltes Bromsilber wird, unbelichtet, nur sehr langsam durch die Entwickler geschwärzt. Durch die Belichtung wird das latente Bild gebildet, d. h. durch die Entwickler wird darnach eine rasche Schwärzung erreicht, die innerhalb gewisser Versuchsbedingungen der absorbierten Lichtmenge proportional anfällt².

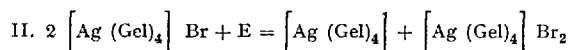
Als Ursache der Stabilisierung des unbelichteten Gelatinebromsilbers nimmt der Verfasser an, daß die Bromsilberkristalle an ihrer Grenzfläche aus koordiniertem Bromsilber bestehen. Die Gelatine verfügt über Stickstoff, Sauerstoff und Schwefelatome mit einsamen Elektronenpaaren, die in erste Sphäre am Silberatom eingelagert werden. Mit der Formel I soll zum Ausdruck kommen, daß 4 Elektronenpaare desselben oder verschiedener Gelatinemoleküle die Komplexbildung vornehmen, wie auch z. B. Tetrapyridiniumkomplexe und a. m. mit der Koordinationszahl 4 bekannt wurden.



Das latente Bild ist nicht sichtbar, seiner chemischen Natur nach aber nachweisbar. Es besteht nach bisheriger Ansicht aus Photosilber metallischer Natur. Eine von der Entwicklung ausfixierte Platte kann mit sog. physi-

kalischen Entwicklern – das sind solche, die Silber zur Ausscheidung bringen können – entwickelt werden, weil sich das zur Ausscheidung gelangende Silber an die Keimlinge anlagert, die durch Fixiersalz nicht gelöst wurden. Andererseits können diese Silberkeimlinge durch Oxydationsmittel in Gegenwart von Schwefelsäure herausgelöst werden. Über den Verbleib des Broms sagt die Silberkeimtheorie bis anhin nichts aus.

Nach Ansicht des Verfassers entsteht bei der Belichtung außer Photosilber auch Argentogelatinebromid, weil diese Stufe durch die Koordination des Silberatoms eine Stabilisierung erfahren hat. Dieses Argentogelatinebromid wird aber zu einem wesentlichen Bestandteil des latenten Bildes, denn Argentiverbindungen sind sehr starke Oxydationsmittel. In Gegenwart von Entwicklerlösungen werden die Argentiverbindungen bis zum Silber reduziert, das sich im Falle des latenten Bildes an die Keimlinge, aus Photosilber bestehend, anlagert. Der Belichtungsvorgang ist als chemisch wie folgt zu formulieren:



Argentobromid + Licht = Photosilber + Argentibromidkomplex

Da diese Reaktion umkehrbar sein kann, lassen sich der Herschel-Effekt und die Solarisation zwanglos deuten. Infolge der Bildung gefärbten Argentibromids ist die Umkehrung der Reaktion durch langwelliges Licht (Herschel-Effekt) besonders leicht zu deuten. Es muß noch weiterhin aufmerksam gemacht werden, daß primär das Photosilber aus Silber in koordiniertem Zustand besteht, eine Verbindung, vergleichbar den Carbonylverbindungen des Nickels und des Eisens. Erst durch die Koagulation unter weiterem Lichteinfluß wird sich metallisches Silber bilden. Diese Deutung kommt nun wieder der Tatsache entgegen, daß das latente Bild spezifisch topochemische Merkmale zeigt.

Es muß nun auf die Tatsache hingewiesen werden, daß an Stelle der Gelatine auch die Sensibilisatoren, die Reifungsbeschleuniger (Thioamide) und andere empfindlichkeitssteigernde Stoffe treten können, ihre Gegenwart also vom Standort der komplexbildenden Eigenschaften des Silbers aus eine Bedeutung erlangt. W. ANDERAU

Basel, den 17. Juni 1948.

Summary

Attention is called to the existence of complex compounds of mono- and divalent silver and it is conjectured that the formation of a complex of silver bromide with the gelatine or with the "sensitizing bodies" may be the cause of its stability while in an unilluminated condition with respect to the developing fluid. It is further conjectured that complex compounds of divalent silver help to form an essential and indeed the more active component of the latent photographic picture. In any case, in the description of the chemical process that leads to the formation of the latent image, the possibility of the formation of a complex of the silver salts with their carrier or with accessory substances should not be neglected.

Elektronendichte und Polarität bei Benzol, Naphthalin und Anthracen

Bei Untersuchungen der Decarboxylierungsreaktion von Anthracen-9-carbonsäure stellten wir fest, daß die Geschwindigkeit der CO_2 -Abspaltung mit steigender Azi-

¹ G. MORGAN und F. BURSTALL, J. Chem. Soc. 2594 (1930); 143 (1928). – G. A. BARBIERI, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 2424 (1927). – W. HIEBER und F. MÜHLBAUER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 2149 (1928). – S. SUDGEN, J. Chem. Soc. 161 (1932). – E. G. COX und W. WARDLAW, J. Chem. Soc. 775 (1936).

² J. EGGERT, Der gegenwärtige Stand der Silberkeimtheorie des latenten Bildes. Veröff. d. wiss. Zentrallab. der Agfa 1930, S. 1.

dität des Lösungsmittels zunimmt¹. Zur Erklärung eines solchen Verhaltens muß dem α -C-Atom der Carbonsäure eine hohe Elektronendichte zugeschrieben werden. Für den speziellen Fall des Mesoatoms des Anthracens darf dies auf Grund verschiedener anderer Reaktionen² und auf Grund der quantenmechanischen Modellberechnungen^{2,3} als gesichert angenommen werden.

Andererseits folgert LAUER⁴ aus dem Vergleich der Dipolmomente (μ) und Dissoziationskonstanten (K) der Oxyverbindungen und Carbonsäuren von Benzol, Naphthalin und Anthracen, daß das Mesoatom im Anthracen besonders stark positiviert sein muß.

In der folgenden Tabelle sind diese μ - und K -Werte sowie die modellmäßig berechneten π -Elektronendichten an den entsprechenden C-Atomen⁵ der Kohlenwasserstoffe zusammengestellt.

	—COOH		—OH		π -Elektronendichte am Atom
	$\mu \cdot 10^{18}$	$K \cdot 10^5$	$\mu \cdot 10^{18}$	$K \cdot 10^{10}$	
Benzol	1,70	6,00	1,56	1,10	0,073
Naphthalin-2-	1,71	6,80	1,53	1,17	0,076
Anthracen-2-	1,68	6,68	1,53	1,20	0,100
Anthracen-1-	1,55	20,62	1,44	1,31	0,148
Naphthalin-1-	1,51	20,30	1,40	1,40	0,165
Anthracen-9-	1,50	22,60			0,274

Zur Berechnung der π -Elektronendichte wurden folgende Formeln verwendet:

Aus den Gewichten g_i der Strukturen wird die Größe

$$b_B = \sum_{i(B)} g_i(B)$$

gebildet, d.i. die Summe der Gewichte aller Strukturen, bei denen π -Elektronen (2 oder 1) in der betrachteten Bindung oder am betrachteten Atom (Bezirk B) sich befinden. ε_B , die Elektronendichte des Bezirkes B , ist dann

$$\varepsilon_B = \frac{n \cdot n_B \cdot b_B}{\sum_B n_B b_B}$$

n = Zahl der π -Elektronen der Molekel

$n_B = 2$, wenn B = Bindung

$n_B = 1$, wenn B = Atom

Bei Benzol⁶ und Naphthalin⁷ wurden die Gewichte der exakten Lösung zur Berechnung verwendet, beim Anthracen die Gewichte der Arbeit von JONSSON³ entnommen, bei deren Ermittlung die doppelt und dreifach angeregten Strukturen vernachlässigt worden sind. Der Fehler, der durch diese Vernachlässigung entsteht, ist nach den Angaben von JONSSON³ und MIKHAILOV⁸ klein, während A. PULLMAN⁹ die Summe der Gewichte der doppelt angeregten Strukturen mit 30% angibt.

Die Reihenfolge der Säuren, wie sie in der Tabelle angegeben ist, bleibt nach der von A. PULLMAN⁹ verwen-

deten Näherung nicht mehr erhalten. Die beiden Säuren des Naphthalins und die drei Säuren des Anthracens finden sich jedoch, gesondert betrachtet, noch in der angegebenen Folge.

In der Reihenfolge, wie die Säuren in der Tabelle angeordnet sind, nehmen die Dipolmomente ab und die Dissoziationskonstanten zu. Aus dieser Tatsache läßt sich auf eine zunehmende Positivierung des die funktionelle Gruppe tragenden C-Atoms schließen. Unerwartet ist nun, daß parallel mit der Positivierung eine Erhöhung der Elektronendichte an diesen Atomen geht. Es ist somit für die obigen aromatischen Systeme folgendes festzustellen: je höher die π -Elektronendichte an einem Atom, um so stärker ist dieses Atom positiviert. In Abb. 1 wird dieser Zusammenhang zwischen π -Elektronendichte und Polarität in den Strukturformeln zum Ausdruck gebracht.

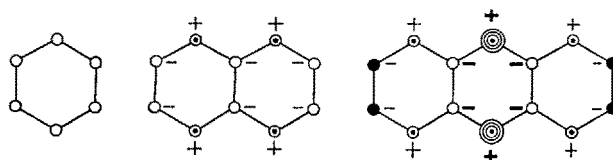
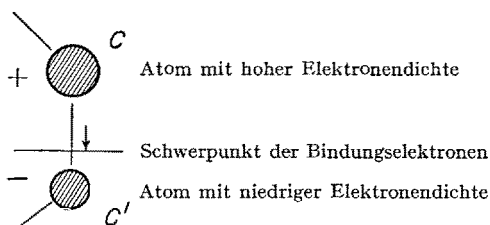


Abb. 1. Zur Charakterisierung der Elektronendichte wurden die Zeichen von A. und B. PULLMAN¹ verwendet:

- = Elektronendichte < 0,1
- = Elektronendichte 0,1–0,15
- ⊙ = Elektronendichte 0,15–0,2
- ⊗ = Elektronendichte 0,25–0,3

Zur Angabe der Polarität wurden die Zeichen + (stärkere Positivierung als +) und – (stärkere Negativierung als –) benutzt.

Eine einfache Erklärung für diesen empirisch gefundenen Zusammenhang zwischen Elektronendichte und Polarität läßt sich bei Betrachtung der Bindung als elektrostatisches System geben.



In Abb. 2 sei C–C' eine Kohlenstoff/Kohlenstoff-Bindung. Die Kreise sollen ein Maß für die Elektronendichte an diesen Atomen geben. Das Atom C sei ein Atom mit hoher Elektronendichte, z. B. das Mesoatom des Anthracens; im Extremfall wäre die Verbindung ein freies Radikal und das Atom C der Sitz des freien Elektrons. Die Bindung C–C' besitzt in erster Näherung nicht polaren Charakter; die Elektronenladung an jedem Atom wird kompensiert durch die Kernladung. Die höhere Elektronendichte am Atom C verglichen mit C' bewirkt jedoch eine stärkere Abschirmung dieses Kerns und dadurch eine Verschiebung der Elektronen der Bindung gegen C'. Es entsteht dadurch ein Dipolmoment mit dem +-Pol beim Atom mit der höhern Elektronendichte. Nach diesem Modell ist es auch verständlich, daß das Dipolmoment um so größer ist, je größer die Differenz der Elektronendichte der beiden Bindungsatome.

H. SCHENKEL

Anstalt für organische Chemie der Universität Basel, den 8. Mai 1948.

¹ A. und B. PULLMAN, Exper. 2, 364 (1946) (enthält Literaturzitate ihrer früheren Arbeiten).

¹ H. SCHENKEL, Helv. chim. acta 29, 436 (1946).

² A. und B. PULLMAN, Exper. 2, 364 (1946) (enthält Literaturzitate ihrer früheren Arbeiten).

³ N. SVARTHOLM, Ark. Kemi Mineral. Geol. 15A, Nr. 13 (1941). – C. V. JONSSON, Ark. Kemi Mineral. Geol. 15A, Nr. 14 (1941).

⁴ K. LAUER, B. 70, 1288 (1937).

⁵ Prinzip der Berechnung bei N. SVARTHOLM, loc. cit. – Berechnung der absoluten π -Elektronendichte: A. PULLMAN, Ann. Chim. [12] 2, 5 (1947).

⁶ L. PAULING und G. W. WHELAND, J. Chem. Physics 1, 362 (1933).

⁷ J. SHERMAN, J. Chem. Physics 2, 488 (1934). – J. SYRKIN und M. DIATKINA, Acta physicochim. URSS. 14, 105 (1941).

⁸ B. M. MIKHAILOV, Ref. C. A. 40, 7173 (1946).

⁹ Berechnung der absoluten π -Elektronendichte: A. PULLMAN, Ann. Chim. [12] 2, 5 (1947).

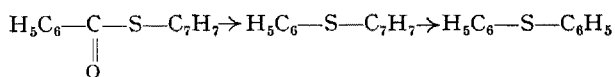
Summary

For the aromatic molecules benzene, naphthalene, and anthracene a relation is found between dipole moment and dissociation constant of the hydroxy compounds and the carboxylic acids on the one hand and the π -electron density at the respective carbon atom in the unsubstituted molecule on the other hand. The following statement can be made:—The π -electron density at a carbon atom of these aromatic systems is found to increase with its positive character. The effect is explained by using an electrostatic model.

Über das Verhalten von Schwefelverbindungen in Gegenwart von Raney-Nickel

In Verbindung mit unseren Arbeiten über die reduzierende Entschwefelung¹ haben wir die Einwirkung von Raney-Nickel auf Schwefelverbindungen unter Bedingungen studiert, die eine Hydrierung weitmöglichst auszuschließen schienen. Zu diesem Zwecke haben wir in indifferenten Lösungsmitteln (hauptsächlich Xylol) gearbeitet und das Raney-Nickel durch Erhitzen im Vakuum auf 200° C weitgehend vom adsorbierten Wasserstoff befreit. Unter diesen Bedingungen gelingt es, durch mehrstündiges Erhitzen bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels, aus allen von uns untersuchten Merkaptenen des Benzaldehyds Stilben zu erhalten, für dessen Bildung offensichtlich nur das Benzylidenradikal verantwortlich ist; denn auch aus dem Benzaldehyddiäthylmerkaptal erhielten wir Stilben in guter Ausbeute (70%). Hinsichtlich der außerdem sich bildenden Substanzen lassen sich scharfe Unterschiede im Verhalten der verschiedenen Merkaptele feststellen. Benzaldehyddibenzylmerkaptal liefert hier nur schwefelfreie Reaktionsprodukte, aus denen wir Dibenzyl isolieren konnten. Aus dem Benzaldehyddiphenylmerkaptal hingegen erhielten wir Diphenylsulfid in einer Ausbeute von 88%.

Auch Thioester sind nicht indifferent gegen Raney-Nickel. Aus Phenylthiobenzoat erhielten wir Diphenylsulfid in 70%iger Ausbeute, während Benzylthiobenzoat ein Gemisch von Phenylbenzylsulfid (Ausbeute 45%) und Diphenylsulfid (Ausbeute 42%) liefert. Das letztere dürfte durch sekundäre Umsetzung des Phenylbenzylsulfids entstanden sein, das, wie wir uns überzeugt haben, unter den angegebenen Bedingungen in Diphenylsulfid verwandelt wird. Wir glauben, auf Grund dieser Befunde annehmen zu dürfen, daß die Reaktion nach folgendem Schema verläuft.



Der erste Angriff des Raney-Nickels dürfte in einer Spaltung der $-\text{S}-\text{C}(\text{O})-$ -Bindung bestehen, wobei sich

ähnliche Vorgänge abspielen dürften wie sie MANCHOT² bei der Bildung von Nickelcarbonyl in Gegenwart von Merkaptenen nachgewiesen hat. Alle Verbindungen wurden durch ihre Schmelz- und Siedepunkte, soweit fest, auch durch Mischschmelzpunkte mit authentischem Material identifiziert. Die Sulfide wurden außerdem in die Sulfone übergeführt, die wiederum durch Schmelz- und Mischschmelzpunkte identifiziert wurden.

Erhitzt man das Raney-Nickel vor der Reaktion nur

auf 100° C, so bleibt ein beträchtlicher Teil des Wasserstoffs adsorbiert, und man erhält ein durchaus anderes Reaktionsbild. Der Schwefel wird quantitativ an das Nickel gebunden, die organischen Radikale werden zum Teil durch Wasserstoff abgesättigt, zum Teil zu zweikernigen Kohlenwasserstoffen kondensiert. So lieferten sämtliche bisher untersuchten Thiobenzoate Diphenyl (Phenylthiobenzoat in 40%iger Ausbeute, Äthylthiobenzoat in 28%iger Ausbeute), das sowohl durch Mischschmelzpunkt mit Diphenyl Merck wie auch in Form seines p,p'-Dibromderivats, das wiederum mit authentischem Material verglichen wurde, identifiziert werden konnte. Auch Diphenylsulfid, das mit auf 200° C erhitztem Nickel nur langsam reagiert, wird von dem nur auf 100° C erhitzten entschwefelt, wobei wir wiederum Diphenyl (Ausbeute 15%) isolieren konnten. Aus Benzaldehyddibenzylmerkaptal wird Stilben gebildet und aus dem Azetophenonäthylmerkaptol ein Gemisch schwefelfreier Substanzen, aus dem wir trans-Dimethylstilben in 30%iger Ausbeute isolieren konnten. Dieses Ergebnis steht in bestem Einklang mit Beobachtungen am Thioazetophenon¹ und am Phenanthren-9-thioaldehyd².

Unsere Beobachtungen zeigen daß Raney-Nickel auch bei weitgehendem Ausschluß von Wasserstoff auf organische Schwefelverbindungen einwirkt, wobei die entstehenden Produkte sowohl von der Konstitution der betreffenden Verbindungen als auch von den Reaktionsbedingungen und der Vorbehandlung des Raney-Nickels abhängen. Die weitere Verfolgung dieser Reaktionen, mit der wir beschäftigt sind, verspricht nicht nur interessante präparative Möglichkeiten, sondern auch Aufschlüsse über die relative Festigkeit der Bindung zwischen Schwefel und verschiedenen organischen Radikalen.

Wir danken der Rockefeller Foundation für die Unterstützung dieser Arbeit.

H. HAUPTMANN, B. WLADISLAW und P. F. CAMARGO

Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo, den 25. April 1948.

Summary

Aromatic mercaptals, thioesters and sulfides are not stable when heated in indifferent solvents in the presence of Raney nickel, freed from hydrogen, depending on the course of the reaction from the previous treatment of the nickel and on the constitution of the compounds. We observed the formation of aromatic sulfides and binuclear hydrocarbons in yields which in some cases promise interesting preparative possibilities.

¹ J. K. CLINE, E. CAMPAIGNE und J. W. SPIESS, J. Am. Chem. Soc. 66, 1136 (1944).

² F. BERGMANN und S. ISRAELASHWILI, ib. 67, 1951 (1945).

Zur chemischen Konstitution der herzkaktiven Krötengifte¹

Das Hautdrüsensekret der Kröten (Gattung *Bufo*) stellt ein kompliziertes Gemisch von Stoffen dar, das in den letzten vierzig Jahren Gegenstand zahlreicher pharmakologischer und chemischer Untersuchungen war. Danach lassen sich, was die Giftstoffe betrifft, zwei verschiedene Klassen von Substanzen unterscheiden:

¹ Die ausführliche Mitteilung erscheint demnächst in den *Helv. chim. acta*.

¹ H. HAUPTMANN, J. Am. Chem. Soc. 69, 562 (1947).

² W. MANCHOT und H. GALL, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 678 (1929).