

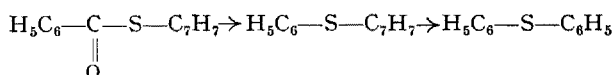
Summary

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 Merkapten 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 Merkapte 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 Merkapten 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).