

wisse Schwierigkeiten. Es scheint, dass der Farbstoff von irgendeiner Sauerstoff-reicheren Verbindung begleitet wird, die durch Umkrystallisieren nur schwer zu entfernen ist. Um analysenreines Mutatoxanthin zu erhalten, bedurfte es einer 4maligen Umkrystallisation.

Analysenreines Mutatoxanthin war mit dem Mutatoxanthin, aus der Umlagerung des Violaxanthins mit Säure erhalten, völlig identisch. Smp. 177° (unkorr. im Vak.).

$C_{40}H_{36}O_3$	Ber. C 82,14	H 9,65%
	Gef. „ 82,04; 81,55	„ 9,55; 9,60%

Auch die Absorptionsmaxima in Schwefelkohlenstoff stimmen mit denjenigen des Mutatoxanthins aus Violaxanthin überein: 488, 459 m μ . Die Aufarbeitung der untersten Schichten (Z) mit den Absorptionsmaxima 518, 485 m μ lieferte noch ca. 300 mg unverändertes Zeaxanthin.

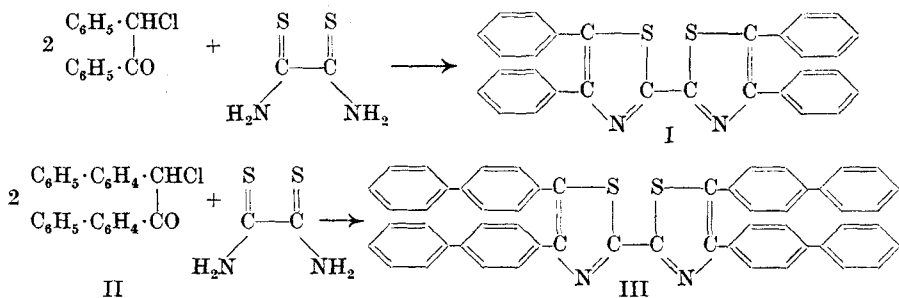
Zürich, Chemisches Institut der Universität.

36. Über 4,4',5,5'-Tetraphenyl-dithiazolyl-2,2' und 4,4',5,5'-Tetradiphenyl-dithiazolyl-2,2'

von P. Karrer und Friedel Forster.

(27. I. 45.)

In Fortsetzung der Arbeiten über Dithiazolylverbindungen¹⁾ haben wir u. a. auch das 4,4',5,5'-Tetraphenyl-dithiazolyl-(2,2') (Formel I) sowie das 4,4',5,5'-Tetradiphenyl-dithiazolyl-(2,2') (Formel III) dargestellt. Die Synthesen erfolgten durch Kondensation von Rubeanwasserstoff mit Chlorbenzoin bzw. 4,4'-Diphenyl-chlorbenzoin (Formel II).



4,4',5,5'-Tetraphenyl-dithiazolyl-2,2' ist eine gut krystallisierte, schwach gelb gefärbte Verbindung, deren alkoholische Lösung im Ultraviolettlicht blauviolett fluoresziert. Smp. (im Kupferblock bestimmt) 238° (unkorr.). 4,4',5,5'-Tetradiphenyl-dithiazolyl-2,2' bildet gelbe Nadeln. Die Lösung in Benzol fluoresziert unter der Quarzlampe grünblau. Smp. (im Kupferblock bestimmt) ca. 335°.

¹⁾ Helv. 26, 1778 (1943); 27, 619, 624 (1944).

Diese beiden Verbindungen sind wegen ihrer prachtvollen Farbreaktionen mit Säuren, AsCl_3 , SbCl_3 und gewissen Salzen von Interesse. 4,4',5,5'-Tetraphenyl-dithiazolyl-2,2' löst sich in konz. Schwefelsäure mit leuchtend oranger Farbe, vergleichbar derjenigen des Neonlichtes, und starker orangefarbiger Fluoreszenz. Die Lösungsfarbe des 4,4',5,5'-Tetradiphenyl-dithiazolyls-2,2' in konz. Schwefelsäure ist tiefrot mit roter Fluoreszenz, besonders stark im Ultraviolett sichtbar. Die folgende Tabelle gibt über eine Anzahl solcher Farbreaktionen der beiden Verbindungen einen Überblick. Zum Vergleich wurde auch das 4,4'-Diphenyl-dithiazolyl-2,2'¹⁾ herangezogen.

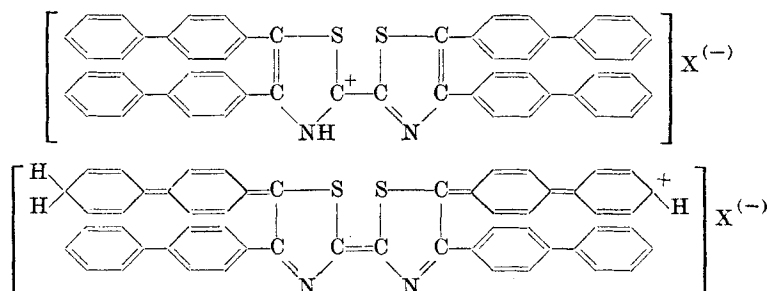
	4,4'-Diphenyl-dithiazolyl-2,2'	4,4',5,5'-Tetraphenyl-dithiazolyl-2,2'	4,4',5,5'-Tetradiphenyl-dithiazolyl-2,2'
Lösungsfarbe in konz. H_2SO_4 . .	gelb (gelbe Fluoreszenz)	orange (orange Fluoreszenz)	rot (rote Fluoreszenz)
Die Lösg. in CHCl_3 wird versetzt mit:			
SbCl_3 in CHCl_3 . .	gelbgrün (grüne Fluor.)	orange (gelbe Fluor.)	bräunlichrot (orange Fluor.)
AsCl_3	gelb (grüne Fluor.)	gelb (gelbgrüne Fluor.)	orange (orange Fluor.)
CCl_3COOH	gelblich (blaugrüne Fluor.)	gelbgrün (gelbgrüne Fluor.)	bräunlichgelb (gelbe Fluor.)
ZnCl_2	farblos (blaue Fluor.)	gelbgrün (grüne Fluor.)	gelb (gelbgrüne Fluor.)

Dithiazolylverbindungen, die in den Stellungen 4,5 bzw. 4',5' aliphatische Substituenten enthalten, zeigen keine solchen Halochromieerscheinungen.

Fragen wir nach der Ursache der Farbreaktionen, welche die durch Phenylgruppen substituierten Dithiazolylverbindungen aufweisen, so geht man sicherlich nicht fehl in der Annahme, dass es sich hier um Bildung von Carbeniumsalzen handelt, wie bei den bekannten Farbreaktionen der Carotinoide mit SbCl_3 , AsCl_3 , H_2SO_4 usw. Wie die letztgenannten Farbstoffe verfügen die phenylierten Dithiazolyl-derivate über lange Systeme konjugierter Doppelbindungen (siehe die Formeln I und III), deren Länge vom 4,4'-Diphenyl-dithiazolyl-2,2' zum 4,4',5,5'-Tetraphenyl-dithiazolyl-2,2' und zum 4,4',5,5'-Tetradiphenyl-dithiazolyl-2,2' zunimmt. Dementsprechend werden auch die Halochromieerscheinungen in derselben Reihenfolge intensiver. Welches C-Atom bei der Anlagerung der Säure (bzw. SbCl_3 usw.) zum Träger der positiven Ladung wird, lässt sich vorläufig nicht entscheiden; als denkbare Formen solcher Addukte seien

¹⁾ H. Lehr und H. Erlenmeyer, *Helv.* **27**, 493 (1944).

die beiden folgenden Beispiele angeführt, neben denen aber noch viele andere Möglichkeiten bestehen:



Die Absorptionsspektren des Tetraphenyl-dithiazolyls und Tetradiphenyl-dithiazolyls in Chloroformlösung sind in Fig. 1 dargestellt (Absorptionsmaximum der ersteren Verbindung bei 376 m μ , der letzteren bei 270 und 396 m μ).

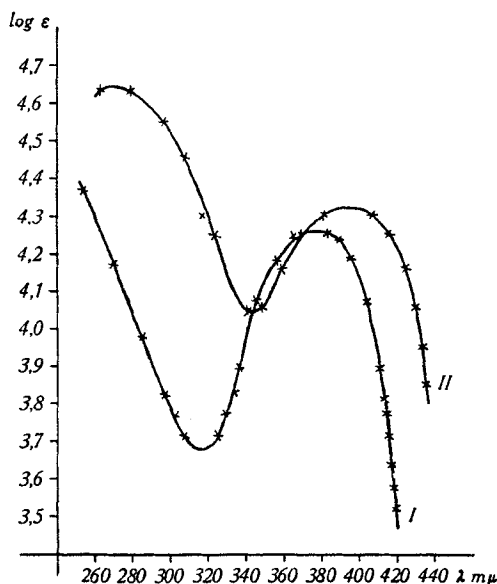


Fig. 1.

I = Tetraphenyl-dithiazolyl. $\epsilon = \log \frac{J_0}{J} \cdot \frac{1}{cd}$
 II = Tetradiphenyl-dithiazolyl. c = Konzentration in Mol/l.

Die Lösung des Tetraphenyl-dithiazolyls in konz. Schwefelsäure zeigt eine breite Absorptionsbande, die etwa von 450—505 m μ reicht, mit Maximum bei ca. 475 m μ . Die Lösung der Substanz in Antimontrichlorid-Chloroformlösung lässt eine etwas schmalere Absorp-

tionsbande erkennen, deren Maximum bei etwa 471 m μ liegt; gegen den Violettbereich findet totale Absorption statt.

In entsprechender Weise besitzt Tetradiphenyl-dithiazolyl in konz. Schwefelsäure eine breite Absorptionsbande zwischen ca. 460 und 530 m μ mit Maximum bei ca. 495 m μ . Die Antimontrichlorid-Chloroformlösung weist eine schmälere Bande mit Maximum bei ca. 490 m μ auf; auch hier totale Absorption gegen Violett.

Experimenteller Teil.

4, 4', 5, 5'-Tetraphenyl-dithiazolyl-2, 2'.

4 g Rubeanwasserstoff und 31 g Chlorbenzoin werden in 120 cm³ absolutem Alkohol 20 Stunden gekocht. Das Reaktionsprodukt scheidet sich schon in der Hitze aus. Es wird abgenutscht und wiederholt aus Benzol umkrystallisiert. Ausbeute 3,3 g. Das Tetraphenyl-dithiazolyl ist in Alkohol, auch in der Hitze, sehr schwer löslich, leichter in Benzol.

C ₃₀ H ₂₀ N ₂ S ₂	Ber. C 76,24	H 4,27	N 5,93	S 13,56%
(472,2)	Gef. „ 76,17	„ 4,47	„ 5,72	„ 13,60%

4, 4'-Diphenyl-benzoin.

Diese bisher nicht beschriebene Verbindung erhält man, wenn man 8 g Diphenyl-4-aldehyd¹⁾ mit einer Lösung von 1,5 g Kaliumcyanid in 20 cm³ Wasser und 25 cm³ Alkohol eine Stunde zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten ist die Reaktionsmasse von dem auskrystallisierten 4, 4'-Diphenyl-benzoin durchsetzt. Die Verbindung wird abgenutscht, aus Eisessig umkrystallisiert und mit Alkohol und Petroläther gewaschen. Smp. 161—163°. Ausbeute 5,7 g.

C ₂₆ H ₂₀ O ₂	Ber. C 85,66	H 5,54%
(364,2)	Gef. „ 85,51	„ 5,42%

4, 4'-Diphenyl-chlorbenzoin.

Man erwärmt 5,4 g 4, 4'-Diphenyl-benzoin mit 1,8 g Thionylchlorid 4 Stunden auf 60°. Das nach dem Abkühlen auskrystallisierte Reaktionsprodukt wird wiederholt aus Benzol umkrystallisiert. Smp. 163°. Ausbeute 4,1 g.

C ₂₆ H ₁₉ OCl	Ber. C 81,52	H 5,01	Cl 9,27%
(382,7)	Gef. „ 81,41	„ 5,32	„ 8,77%

4, 4', 5, 5'-Tetradiphenyl-dithiazolyl-2, 2'.

Wir erhitzen 3,5 g 4, 4'-Diphenyl-chlorbenzoin und 0,55 g Rubeanwasserstoff in einem Gemisch von 25 cm³ Alkohol und 25 cm³ Benzol 17 Stunden zum Sieden. Während des Kochens schied sich allmählich das 4, 4', 5, 5'-Tetradiphenyl-dithiazolyl-2, 2' als gelbes Krystallpulver aus. Es wurde aus der noch heißen Lösung abfiltriert und aus Benzol umkrystallisiert. Smp. 335°. Die Ausbeute war gering. Die Verbindung ist in Benzol schwer löslich, in Alkohol fast unlöslich.

C ₃₄ H ₃₆ N ₂ S ₂	Ber. C 83,47	H 4,67	N 3,60	S 8,24%
(776,3)	Gef. „ 83,22	„ 4,58	„ 3,63	„ 8,49%

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ Gattermann, A. **347**, 381 (1906).