IR-Spektren

- 1** 490 (m), 434 (sst), 393 (m), 375 (s), 338 (st), 267 (st), 211 (s), 197 (m), 184 cm^{-1} (m);
2 490 (s), 477 (s), 467 (m), 459 (st), 428 (s), 416 (st), 362 (m), 284 (sst), 271 (s), 237 (st), 197 (sst), 168 cm^{-1} (sst);
3 490 (s), 473 (s), 457 (st), 443 (s), 414 (st), 360 (m), 274 (s), 254 (s), 236 (sst), 209 (sst), 189 (st), 177 (st), 152 cm^{-1} (ss).

Raman-Spektren

- 1** 523 (sst), 493 (st), 393 (m), 369 (s), 305 (s), 265 (st), 250 (s), 210 (m), 195 cm^{-1} (s);
2 492 (sst), 476 (s), 466 (m), 458 (st), 429 (m), 417 (ss), 360 (m), 283 (m), 268 (st), 245 (s), 237 (st), 202 (st), 165 cm^{-1} (sst);
3 486 (st), 468 (st), 454 (sst), 442 (m), 425 (s), 365 (s), 250 (ss), 235 (ss), 205 (sst), 188 (ss), 152 (ss), 145 cm^{-1} (sst).

Bei der Umsetzung des Dimercapto-*o*-xylols mit SCl_2 wird neben einer unbeständigen, nicht sauber kristallisierenden Fraktion, welche das Massenspektrum des erwarteten 5,6-Dimethylbenzotrithiols (**4**) zeigt, eine Fraktion hochschmelzender gelber Kristalle erhalten, welche als 6,7,15,16-Tetramethyl-hexathia[3.3]orthocyclophan (**5**) identifiziert wurden.

¹ 111. Mitt.: F. FEHÉR u. R. LÜPSCHEN, Z. Naturforsch. **26b**, 1191 [1971].

² F. FEHÉR u. M. LANGER, Tetrahedron Letters [London] **24**, 2125 [1971].

Die Struktur von **5** (Fp. 178°C ; Ausbeute 20%; S (ber.) 48,1%, S (gef.) 47,9%) wurde bewiesen durch die Herstellung des gleichen Produkts auf dem bereits früher angegebenen Syntheseweg über das 4,5-Bis(chlor-disulfanyl)-*o*-xylol und 4,5-Dimercapto-*o*-xylol⁴. Bei der Umsetzung des Dimercaptoxylols mit S_4Cl_2 bildet sich kein einheitliches Produkt. Aus dem Reaktionsgemisch lassen sich **2** und Cyclooctaschwefel isolieren.

Arbeitsvorschrift

Jeweils 0,02 Mol der Ausgangsverbindungen werden in je 100 ml Äther (bei der Darstellung von **3** in CCl_4) gelöst und innerhalb von 10 bis 12 Std. gleichmäßig aus Feindosiertrichtern in 1,5 l vorgelegten abs. Äther getropft, der während der bei Raumtemperatur unter Stickstoff im Dunkeln durchgeführten Reaktion gut gerührt wird. Nach Beendigung des Zutropfens wird das Lösungsmittel bis zur Trockne abgezogen und der Rückstand mit wenig CS_2 in Lösung gebracht. Die bei -30° ausfallenden gelben Kristalle von **1**, **2** und **3** werden aus CCl_4 oder CS_2 umkristallisiert.

³ W. SCHROTH u. U. SCHMIDT, Z. Chem. **4**, 270 [1964].

⁴ F. FEHÉR, K. GLINKA u. F. MALCHAREK, Angew. Chem. **83**, 439 [1971].

Beiträge zur Chemie des Phosphors, 46¹

1.2.3-Triphenyl-cyclo-4.5-carba-1.2.3-triphosphan

1,2,3-Triphenyl-cyclo-4,5-carba-1,2,3-triphosphane

MARIANNE BAUDLER, JÜRGEN VESPER
und HARALD SANDMANN

Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln

(Z. Naturforsch. **27b**, 1007—1009 [1972]; eingegangen am 2. Juni 1972)

Phosphorus-carbon-heterocycles, Cyclo-carba-phosphanes,
Cyclo-phosphanes, Triphenyl-cyclotriphosphane-dipotassium

Phosphor-Kohlenstoff-Heterozyklen, bei denen die Zahl der Phosphoratome größer oder mindestens gleich der Anzahl der Kohlenstoff-Ringglieder ist, leiten sich von den Cyclophosphanen $(\text{PR})_n$ ab und sind als Cyclo-carba-phosphane $(\text{PR}^1)_{n-x}(\text{CR}^2_x)_x$ ($x \leq n/2$) zu bezeichnen. Nachdem der erste Vertreter dieser Substanzklasse, das 1.2.3.4-Tetraphenyl-cyclo-5-carba-1.2.3.4-

tetraphosphan, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_4\text{CH}_2$ ($n=5$, $x=1$), kürzlich dargestellt werden konnte², wird in der vorliegenden Arbeit über die erste Verbindung des Ringsystems mit $n=5$, $x=2$, das 1.2.3-Triphenyl-cyclo-4.5-carba-1.2.3-triphosphan, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_3(\text{CH}_2)_2$ (**1**), berichtet.

1 entsteht bei der Reaktion von Triphenyl-cyclotriphosphan-dikalium (**2**)^{3,1} mit 1,2-Dichloräthan nach:

Die gleiche Umsetzung haben ISSLEIB und KRECH⁴ bereits früher durchgeführt, wobei die Struktur von **2** allerdings noch kettenförmig angenommen wurde; infolge Disproportionierung konnten jedoch nur 1,2-Diphenyl-1,2-diphospha-cyclopentan und „Phenylphosphor“ isoliert werden.

Die Darstellung von **1** erfolgt aus Pentaphenyl-cyclopentaphosphan, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_5$, im „Eintopfverfahren“ mit etwa 60% Ausbeute. Eine Lösung von $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_5$ in Tetrahydrofuran wird mit der stöchiometrischen Menge

Sonderdruckanforderungen an Frau Prof. Dr. M. BAUDLER, Institut f. Anorgan. Chemie d. Univ. Köln, D-5000 Köln 1, Zulpicher Str. 47.

Kalium zur Bildung von **2** und anschließend mit der dem Kaliumsalz äquimolaren Menge 1,2-Dichloräthan umgesetzt. Nach Abtrennen des Kaliumchlorids und Umkristallisieren aus Acetonitril erhält man **1** in farblosen Kristallen (Schmp. 54–56 °C), die in Schwefelkohlenstoff, Äther, Benzol, Toluol und Tetrahydrofuran gut löslich sind. **1** wird durch Luftsauerstoff im festen Zustand bei Raumtemperatur nur sehr langsam, in Gegenwart von Lösungsmitteln aber wesentlich schneller oxydativ angegriffen. Die Charakterisierung von **1** erfolgte durch vollständige Elementaranalyse, osmotrische Molekulargewichts-Bestimmung, IR-, UV-, ¹H-NMR-, ³¹P-NMR- und Massenspektrum⁵.

Das IR-Spektrum zeigt erwartungsgemäß weitgehende Ähnlichkeit mit dem des (C₆H₅P)₄CH₂, weist jedoch im Bereich 350–550 cm⁻¹ einige charakteristische Unterschiede in der Bandenlage wie auch im Intensitätsverhältnis einzelner Absorptionen auf. Außerdem sind zwei zusätzliche Banden bei 774 (st) und 867 (schw) cm⁻¹ vorhanden, die bevorzugt Schwingungen der Äthylenbrücke entsprechen dürften. Die UV-Absorption (λ_{max} = 238 nm, ε = 16300 in Tetrahydrofuran) ist etwas bathochrom verschoben und hat eine kleinere Molextinktion als beim (C₆H₅P)₄CH₂.

Im ¹H-NMR-Spektrum von **1** (gesättigte Lösung in CS₂, 24 °C) beobachtet man zwei Signalgruppen im Intensitätsverhältnis 15 : 4, die den aromatischen bzw. aliphatischen Protonen zuzuordnen sind. Bei Entkopplung der Phosphorkerne bricht das Multipllett der Äthylenprotonen zu einem scharfen Singulett bei δ = -2,53 ppm (gegenüber TMS) zusammen, so daß Äquivalenz vorliegen sollte. Das ³¹P-NMR-Spektrum (24,3 MHz) entspricht — unter Vernachlässigung der P–C–H-Kopplungen — einem AB₂-System⁶, dessen A- und B-Kerne bei +17,2 bzw. -14,7 ppm (jeweils gegen 85-proz. H₃PO₄, ext.) zentriert sind; die Kopplungskonstante J_{AB} beträgt 273 Hz.

Das Massenspektrum (20 eV, 100–150 °C) zeigt als stärkstes Signal das Molekülion von **1** (m/e 352, I_{rel} 100). Daneben treten nur noch Peaks für Bruchstücke auf, bei denen die P₃-Gruppe des Ringes erhalten geblieben ist: (C₆H₅P)₃⁺ (324, 0,7), (C₆H₅)₂P₃(CH₂)₂⁺ (275, 2,3), (C₆H₅)₂P₃CH₃⁺ (262, 20). Auch bei 70 eV ist das Spektrum nur wenig linienreicher, so daß **1** gegenüber Elektronenstoß-Fragmentierung und thermischer Umwandlung offenbar eine merkliche Stabilität besitzt.

1 ist die letzte, bisher noch unbekannte Verbindung der folgenden Reihe, in die sich ihre Eigenschaften

den Erwartungen entsprechend einordnen: (C₆H₅P)₅ (Schmp. 152 °C⁷), (C₆H₅P)₄CH₂ (Schmp. 134–138 °C²), (C₆H₅P)₃(CH₂)₂ (Schmp. 54–56 °C), (C₆H₅P)₂(CH₂)₃ (Sdp._{1.5} 180 °C⁸), C₆H₅P(CH₂)₄ (Sdp.₃ 97 °C⁹), (CH₂)₅ (Sdp.₇₆₀ 49 °C¹⁰).

Experimentelles

6,25 g (0,012 Mol) Pentaphenyl-cyclopentaphosphan¹¹ in 75 ml Tetrahydrofuran werden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit mit 1,5 g (0,039 Grammole) Kalium unter starkem Rühren mehrere Stunden am Rückfluß erhitzt, bis sich eine klare, dunkelrote Lösung von **2** gebildet hat. Dann tropft man bei 0 °C innerhalb von 1 Stde. eine Lösung von 1,91 g (0,019 Mol) 1,2-Dichloräthan in 10 ml Tetrahydrofuran zu und rührt 10 Stdn. bei Raumtemperatur nach. Nach vollständigem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird mit 50 ml Schwefelkohlenstoff aufgenommen, vom Unlöslichen abfiltriert und das Lösungsmittel erneut im Vakuum vollständig entfernt. Das zurückbleibende gelbe, viskose Öl wird in 50 ml Acetonitril gelöst. Kristallisation bei -25 °C ergibt 4,34 g **1**, das nochmals aus Acetonitril umkristallisiert wird. Ausbeute 3,8 g (56%).

C₂₀H₁₉P₃ (352,3)

Ber. C 68,19 H 5,44 P 26,38,

Gef. C 67,60 H 5,42 P 25,50.

Mol.-Gew. 350,4 (osmotr. in Tetrahydrofuran bei 25 °C).

IR-Spektrum (CsJ-Preßling): 3062 schw, 3042 m, 3004 schw, 2950 schw, 2895 m, 2800 sschw, 1575 m, 1562 schw, 1555 sschw Sch, 1470 m, 1424 st, 1406 m, 1372 sschw, 1320 schw, 1297 schw, 1258 schw, 1220 schw, 1178 schw, 1150 schw, 1105 schw, 1090 schw Sch, 1080 schw, 1062 m, 1021 m, 998 m, 982 sschw, 971 schw, 906 schw, 867 schw, 850 sschw, 843 sschw, 774 st, 752 m, 737 st, 696 m Sch, 691 st, 670 schw Sch, 642 schw, 634 schw, 613 sschw, 532 sschw, 508 schw, 489 m Sch, 483 st, 455 schw, 448 schw, 434 schw, 428 schw, 395 schw, 379 m, 327 sschw, 312 sschw, 299 sschw, 288 sschw, 276 schw, 262 schw.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

¹ 45. Mitt.: M. BAUDLER u. M. BOCK, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

² M. BAUDLER, J. VESPER, P. JUNKES u. H. SANDMANN, Angew. Chem. **83**, 1019 [1971]; Angew. Chem. internat. Edit. **10**, 940 [1971].

³ K. ISSLEIB u. E. FLUCK, Angew. Chem. **78**, 597 [1966].

⁴ K. ISSLEIB u. K. KRECH, Chem. Ber. **99**, 1310 [1966].

⁵ Herrn Dr. K. GLINKA danken wir für die Aufnahme der Massenspektren.

⁶ J. A. POPE, W. G. SCHNEIDER u. H. J. BERNSTEIN, High-resolution Nuclear Magnetic Resonance, S. 123, McGraw-Hill Book Co., New York 1959.

⁷ Literaturübersicht bei L. MAIER, Fortschr. chem. Forsch., Bd. **8**, Heft 1, S. 26, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1967.

⁸ K. ISSLEIB u. F. KRECH, Chem. Ber. **94**, 2656 [1961]; K. ISSLEIB u. K. KRECH, ibid. **99**, 1310 [1966].

⁹ K. ISSLEIB u. S. HÄUSLER, Chem. Ber. **94**, 113 [1961]; G. GRÜTTNER u. E. KRAUSE, Ber. dtsh. chem. Ges. **49**, 437 [1916]; J. H. DAVIES, J. D. DOWNER u. P. KIRBY, J. chem. Soc. C [London] **1966**, 245.

¹⁰ D'ANS-LAX, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 3. Aufl., Bd. II, S. 308, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1964.

¹¹ Unmittelbar vorher gereinigt durch Umlösen in Schwefelkohlenstoff und anschließendes Umkristallisieren aus wenig Benzol.

Pilzpigmente, XI¹

Velumpigmente einiger Cortinarien der Unter-gattung *Telamonia* (Agaricales)

Pigments of Fungi, XI¹

Velum pigments of some *Cortinarius* species, subgenus *Telamonia* (Agaricales)

W. REININGER und W. STEGLICH

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München

und M. MOSER

Lehrkanzel für Mikrobiologie der Universität Innsbruck, Österreich

(Z. Naturforsch. 27 b, 1099 [1972]; eingegangen am 17. Mai 1972)

Pigments of Fungi, Anthrachinone, *Cortinarius*

Einige Arten der Gattung *Cortinarius* Fr., Unter-gattung *Telamonia* (Fr.) Mos., Sekt. *Armillata* Mos. (Cortinariaceae), besitzen ein auffallend rotes Velum, dessen Reste am Stiel der Fruchtkörper charakteristische Gürtelzonen bilden. Der Farbstoff des Geschmückten Gürtelfußes, *C. armillatus* (Fr.) Fr., wurde schon von BACHMANN² untersucht, der in ihm ein Anthracen-Derivat vermutete. ZOPF³ isolierte aus dem Velum von *C. bulliardi* (Fr.) Fr. ein zinnoberrotes, kristallisiertes Pigment, Inolomsäure, das von GABRIEL⁴ papierchromatographisch in mehrere Komponenten aufgetrennt werden konnte, die in Farbe und Laufverhalten mit Anthrachinonen aus *Dermocybe cinnabarina* übereinstimmen. Im folgenden berichten wir über die chemische Natur der Telamonien-Pigmente.

Zur Isolierung des Farbstoffs aus *C. armillatus* wurden die Schleierreste an Gürtel und Hutrand von 100 g frischen Fruchtkörpern abgelöst und mit Äthanol extrahiert. Nach Eindampfen und Verteilen zwischen Essig-

ester/Phosphatpuffer (pH 7,5) ging der Farbstoff vollständig in die wäßrige Phase, aus der er nach Ansäuern durch Extraktion isoliert wurde. Die Auftrennung an Kieselgel-G-Platten (Laufmittel: Benzol/Ameisensäure-äthylester/Ameisensäure 13 : 5 : 2) ergab als Hauptzone Dermorubin 1⁵, begleitet von Dermolutein 2⁵ und Spuren Endocrocin 3. Die Identität von 1 und 2 wurde durch chromatographischen und massenspektrometrischen Vergleich mit den authentischen Pigmenten gesichert.

	R ¹	R ²	R ³
1	H	CH ₃	OH
2	H	CH ₃	H
3	H	H	H
4	CH ₃	H	OH
5	CH ₃	H	H

Von *C. bulliardi* standen 2,2 g getrocknete Fruchtkörper zur Verfügung. Ihre Aufarbeitung ergab neben Spuren Physcion ganz überwiegend saure Pigmente. Sie wurden dünnschichtchromatographisch und massenspektrometrisch als Cinnarubin 4 (Hauptpigment)⁶, Cinnalutein 5⁶ und 3 identifiziert. Daneben war ein weiterer gelber Farbstoff zu erkennen, der nahe beim Start sitzen blieb. Wie ein dünnschichtchromatographischer Vergleich ergab, enthält *C. pseudocolus* Mos. die gleichen Pigmente.

Die Ergebnisse sind chemotaxonomisch interessant, da die Säuren aus *C. armillatus* denen von *Dermocybe sanguinea* und verwandter Arten entsprechen, während die von *C. bulliardi* und *C. pseudocolus* mit denen von *D. cinnabarina* identisch sind, die innerhalb der Gattung *Dermocybe* eine Sonderstellung einnimmt^{4,7}. Bemerkenswert ist bei den Telamonien die Reduktion des Pigmentvorkommens auf das Velum und das Fehlen der für *Dermocybe* charakteristischen neutralen Pigmente.

W. REININGER und W. STEGLICH danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung der Arbeit.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. STEGLICH, Organ.-Chem. Inst. d. T.U. Berlin, D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135.

¹ 10. Mitt.: W. STEGLICH u. W. LÖSEL, Chem. Ber., im Druck.

² E. BACHMANN, zitiert in l. c.³, S. 152.

³ W. ZOPF, Die Pilze, Eduard Trewendt, Breslau 1890, S. 150.

⁴ M. GABRIEL, These, Universität Lyon, 1965.

⁵ W. STEGLICH, W. LÖSEL u. V. AUSTEL, Chem. Ber. **102**, 4104 [1969].

⁶ W. STEGLICH u. W. REININGER, Chem. Ber., im Druck.

⁷ Vgl. die umfassende chemotaxonomische Untersuchung von I. GRUBER, Z. Pilzkunde **36**, 95 [1970].