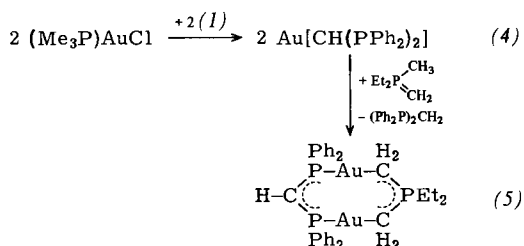


Das gelbe, kristalline, diamagnetische Produkt zeigt Massen- und IR-Spektren, die die enge Beziehung zum Vorprodukt (2) einerseits und zu Ylid-Komplexen andererseits deutlich machen. ^1H - und $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektren, vor allem aber das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum stützen den Strukturvorschlag (3); letzteres weist ein strukturiagnostisches Dublett/Triplett-Muster auf (2:1), das die symmetrische Bindung der Liganden bestätigt.

Analog kann aus $(\text{Me}_3\text{P})\text{AuCl}$ und (1) das zitronengelbe, unlösliche Gold(I)-bis(diphenylphosphino)methanid (4) erhalten werden, das durch sein ^{197}Au -Mößbauerspektrum als polymeres Au^{I} -Derivat mit einheitlicher Umgebung der Metallatome gekennzeichnet ist ($\text{IS}=4.09$, $\text{QS}=9.25 \text{ mm/s}$; 4 K)^[5]. (4) reagiert mit dem Ylid unter Bildung des achtgliedrigen Heterocyclus (5), in dem sowohl das Ylid als auch das Diphosphinomethanid anders als bei (3) nicht chelatisierend, sondern als Brücken zwischen den Metallatomen auftreten.



Die farblose, kristalline, in Benzol lösliche Verbindung (5) wurde wie (3) durch Massen-, IR- und NMR-Spektren identifiziert^[6].

Arbeitsvorschrift

(1) \rightarrow (2) \rightarrow (3): Zu 330 mg (1 mmol) $(\text{Me}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ in 10 ml THF gibt man eine Lösung von 2 mmol (1) in 20 ml THF. Der orangefarbene Niederschlag wird nach 3 h filtriert, mit THF und Pentan gewaschen und bei $60^\circ\text{C}/0.1 \text{ Torr}$ getrocknet. Ausbeute 830 mg (98 %) (2), $\text{Zp}=190^\circ\text{C}$. – 2.18 g (2.5 mmol) (2) in 10 ml Benzol werden mit 2.5 mmol $\text{MeEt}_2\text{PCH}_2$ vereinigt und 30 min gerührt. Man zieht das Lösungsmittel ab, nimmt in Toluol auf und fällt (3) mit Pentan. Ausbeute 740 mg (50 %), $\text{Fp}=150^\circ\text{C}$; MS: $m/e=608 [\text{M}^+ (^{106}\text{Pd})]$.

^1H -NMR ($[\text{D}_8]$ -Toluol, TMS int.): $\delta_{\text{C}_2\text{H}_5}$ 0.83 und 0.47, $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}$, 10H; δ_{PdCH_2} –0.35, m, 4H; δ_{CH} 2.9, „t“, 1H, J_{HCP} 3 Hz; $\delta_{\text{C}_6\text{H}_5}$ 5.85, m, 20H. – ^{31}P -NMR ($[\text{D}_8]$ -Toluol, H_3PO_4 ext.): δ_{PPd} 21.2, d, 2P; δ_{PEt_2} –25.3, t, 1P, J_{PCPP} 8.

(1) \rightarrow (4) \rightarrow (5): Zur Suspension von 308 mg (1 mmol) $(\text{Me}_3\text{P})\text{AuCl}$ in 10 ml THF gibt man eine THF-Lösung der äquivalenten Menge (1). Der gelbe Niederschlag wird mit THF und Pentan gewaschen und bei $60^\circ\text{C}/0.1 \text{ Torr}$ getrocknet. Ausbeute 490 mg (85 %) (4), $\text{Zp}=240^\circ\text{C}$. – 480 mg (0.82 mmol) (4) werden in 10 ml Benzol suspendiert und mit 50 mg (0.43 mmol) $\text{MeEt}_2\text{PCH}_2$ versetzt. Nach Entfärbung der Lösung wird filtriert, das Filtrat eingeeengt, mit Pentan (5) ausgefällt. Ausbeute 275 mg (75 %), $\text{Fp}=186^\circ\text{C}$ (aus Toluol/Pentan); MS: $m/e=894 [\text{M}^+]$; IR: $\nu_{\text{AuC}}=550$, $\nu_{\text{AuP}}=388 \text{ cm}^{-1}$.

^1H -NMR (C_6D_6 , TMS ext.): δ_{CH_3} 0.87, dt, 6H, J_{HCCP} 7 Hz, J_{HCCP} 18; δ_{CCCH_2} 1.25, m, verdeckt von δ_{AuCH_2} 1.10, d, J_{HCP} 9 (zusammen 8H); δ_{CH} 2.50, „t“, 1H, J_{HCP} 4.5; $\delta_{\text{C}_6\text{H}_5}$ 7.70, m, 20H. – ^{31}P -NMR ($[\text{D}_8]$ -Toluol, H_3PO_4 ext.): δ_{PAu} –23.2, d, 2P; δ_{PEt_2} –27.8, t, 1P, J_{PCAuP} 12.

Eingegangen am 5. Juli 1977 [Z 779 b]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 28926-61-6 / (2): 63528-02-9 / (3): 63528-03-0 / (4): 63528-04-1 / (5): 63528-05-2 / $(\text{Me}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$: 25892-38-0 / $(\text{Me}_3\text{P})\text{AuCl}$: 15278-97-4 / $\text{MeEt}_2\text{PCH}_2$: 44514-33-2.

- [1] H. Schmidbaur, Acc. Chem. Res. 8, 62 (1975); E. Kurras, U. Rosenthal, H. Mennenga, G. Oehme, Angew. Chem. 85, 913 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 854 (1973); H. Schumann, S. Hohmann, Chem. Ztg. 100, 365 (1976); L. E. Manzer, Inorg. Chem. 15, 2567 (1976). – Über analoge Schwefelverbindungen vgl. H. Schmidbaur, W. Richter, Z. Anorg. Allg. Chem. 429, 222 (1977); P. Bravo, G. Fronza, C. Ticozzi, J. Organomet. Chem. 118, C 78 (1976).
- [2] K. Issleib, H. P. Abicht, J. Prakt. Chem. 312, 456 (1970); K. Issleib, H. P. Abicht, H. Winkelmann, Z. Anorg. Allg. Chem. 388, 89 (1972).
- [3] A. Camus, N. Marsich, G. Nardin, L. Randaccio, J. Organomet. Chem. 60, C 39 (1973).
- [4] H. Schmidbaur, W. Tronich, Chem. Ber. 101, 595 (1968).
- [5] Wir danken Doz. Dr. F. E. Wagner, Physik-Department der TU München, für die Messung.
- [6] Für (2)–(5) ergab die Elementaranalyse korrekte Werte.

Bildung von Chlorphenolen durch mikrobielle Umwandlung von Chlorbenzolen^[1]

Von Karlheinz Ballschmiter, Charlotte Unglert und Peter Heizmann^[*]

Als Produkte des mikrobiellen Abbaus von Chlorbenzolen sind bisher nur Chlorbrenzcatechine beschrieben worden^[2]. Wir untersuchten jetzt an den Monochlor- bis Pentachlorbenzolen (1) (Tabelle 1) die mikrobielle Umwandlung zu Chlorphenolen (4).

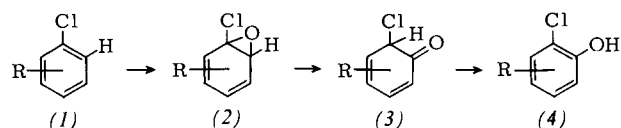


Tabelle 1. Mikrobielle Umwandlung der Chlorbenzole (1) in Chlorphenole (4) (Versuchsbedingungen siehe Text).

Chlorbenzole (1)	Chlorphenole (4)	Verh. [a]	Chlorbenzole (1)	Chlorphenole (4)	Verh. [a]
(1a) 1-	(4a) 2-	2	(1e) 1,2,3-	{ (4g) 2,3,4- (4h) 2,3,6- (4i) 3,4,5- (4j) 2,4,5- (4k) 2,4,6- }	7 1 [b] [b]
(1b) 1,2-	{ (4b) 2,3- (4c) 3,4- (4d) 2,6- (4e) 2,4- }	1 [b] 6	(1f) 1,2,4-	{ (4l) 2,4,6- (4m) 2,3,4,5- (4n) 2,3,4,6- (4o) 2,3,5,6- }	1 [b] [b] [b]
(1c) 1,3-	{ (4f) 2,5- (4d) 2,6- (4e) 2,4- (4f) 2,5- }	1 [b] 3 1	(1g) 1,3,5-	(4k) 2,4,6-	
(1d) 1,4-	{ (4e) 2,4- (4f) 2,5- }	3 1	(1h) 1,2,3,4-	(4l) 2,3,4,5-	
			(1i) 1,2,3,5-	(4m) 2,3,4,6-	
			(1j) 1,2,4,5-	(4n) 2,3,5,6-	
			(1k) 1,2,3,4,5-	[c]	

[a] Mengenverhältnis nach 24 h; [b] nach 100 h nachgewiesen; [c] nicht nachweisbar.

Verwendet wurden auf Benzol vorkultivierte Mischkulturen von Bodenbakterien, bevorzugt gram-negative, polarbegei-

[*] Prof. Dr. K. Ballschmiter [+], Ch. Unglert, Dr. P. Heizmann [**]
Abteilung für Analytische Chemie der Universität
Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm

[+] Korrespondenzautor.

[**] Neue Anschrift: C.O.F. Hoffmann-La Roche AG, F/BP Phakin, CH-4005 Basel (Schweiz)

Belte Stäbchen, denen in der Mineralsalzlösung (pH=6.8) weiterhin Benzol als C-Quelle zur Verfügung stand. 200 mg Benzol und 50 mg eines der Chlorbenzole (1a) bis (1k) diffundierten aus einer Hartparaffinschicht (2 g) in 200 ml Nährmedium. Hierbei stellte sich eine 10^{-6} bis 10^{-7} M Lösung der Chlorbenzole (ca. 20 bis 200 ppb) ein. Nach 24-, 100-, 240- und 500stündiger Inkubation bei 28 °C wurden Zellen und Nährmedium zusammen auf Chlorphenole aufgearbeitet^[3]. Die Chlorphenole wurden mit Acetanhydrid in 0,1 M K_2CO_3 -Lösung extraktiv verestert und durch Vergleich der Retentionsindices der Ester mit denen der authentischen Verbindungen identifiziert (Glaskapillar-Gaschromatographie mit ^{63}Ni -Elektroneneinfang-Detektor; Carlo Erba, Modell 2300)^[4]. Eine GC-MS-Kombination mit Glaskapillare (Vacuum Generators, Micromass 16F) diente der zusätzlichen Struktursicherung.

Der Abbau von Benzol zu Phenol und dessen weitere Hydroxylierung zu den Diphenolen wurde in gleicher experimenteller Anordnung untersucht. Die Identifizierung der Reaktionsprodukte Phenol, Brenzcatechin, Resorcin und Hydrochinon gelang durch Vergleich der Retentionsindices ihrer Pentafluorbenzylether^[5] mit denen der authentischen Verbindungen. Üblicherweise wird angenommen, daß Dioxygenasen für den mikrobiellen Abbau von Benzol verantwortlich sind^[6].

Der mikrobielle Abbau der Chlorbenzole (1) läßt sich durch Angriff einer Monooxygenase deuten, da die beobachtete Isomerenverteilung nur über ein intermediäres chloriertes Cyclohexadienepoxid (2) sinnvoll erklärt werden kann. Bei Epoxiden als Zwischenstufen ist eine Wanderung der Chlorsubstituenten möglich^[7].

Beim gemeinsamen Abbau von Chlorbenzolen und Benzol (s.o.) sind nach einiger Zeit Diphenole nachzuweisen. Ihre Bildungsweise ist noch ungeklärt.

Die Hydroxylierung zeigt eine strukturelle Spezifität. In vier Versuchen mit unterschiedlichen Kulturansätzen entstand aus Chlorbenzol nur 2-Chlorphenol. Bis auf 3,4-Dichlor- und 3,4,5-Trichlorphenol sind alle Chlorphenole durch Angriff in *ortho*-Stellung zum Chlor einer $-CCl=CH$ -Gruppierung hervorgegangen.

(1i): 634-90-2 / (1j): 95-94-3 / (1k): 608-93-5 / (4a): 95-57-8 / (4b): 576-24-9 / (4c): 95-77-2 / (4d): 87-65-0 / (4e): 120-83-2 / (4f): 583-78-8 / (4g): 15950-66-0 / (4h): 933-75-5 / (4i): 609-19-8 / (4j): 95-95-4 / (4k): 88-06-2 / (4l): 4901-51-3 / (4m): 58-90-2 / (4n): 935-95-5.

- [1] 4. Mitteilung über mikrobiologischen Abbau von Aromaten. Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie unterstützt. - 3. Mitteilung: K. Ballschmiter, Ch. Unglert, H. J. Neu, Chemosphere 6, 51 (1977).
- [2] D. T. Gibson, J. R. Koch, C. L. Schuld, R. E. Kallio, Biochemistry 7, 3795 (1968); K. Haider, G. Jagnow, R. Kohnen, S. U. Lim, Arch. Microbiol. 96, 183 (1974); C. M. Tu, ibid. 108, 259 (1976).
- [3] H. J. Neu, K. Ballschmiter, Chemosphere 6, 419 (1977).
- [4] M. Zell, H. J. Neu, K. Ballschmiter, Z. Anal. Chem., im Druck.
- [5] K. Ballschmiter, U. Niederschulte, H. Thamm, H. J. Neu, Chemosphere 5, 367 (1976).
- [6] K. Kieslich: Mikrobiel Transformations of Non-Steroid Cyclic Compounds. Thieme, Stuttgart 1976; H. J. Knackmus, Chemiker-Ztg. 5, 213 (1975), zit. Lit.
- [7] J. W. Daly, D. M. Yerina, B. Witkop, Experientia 28, 1129 (1972).

Repetitive Peptidsynthese unter Verwendung unlöslicher, polymer gebundener Reagentien und solubilisierender, makromolekularer Peptidträger^[**]

Von Gerhard Heusel, Günter Bovermann, Walter Göhring und Günther Jung^[*]

C-terminal an lösliche, polymere Träger gebundene Peptide lassen sich zur Kettenverlängerung quantitativ mit aktivierten, N-geschützten Aminosäureestern, die an eine unlösliche Matrix gebunden sind, umsetzen. Als solubilisierenden Peptidträger verwenden wir das von Bayer und Mutter^[1] zur Peptidsynthese eingeführte, kristallisierbare Polyoxyethylen und als unlösliche Polymerreagentien an quervernetztes Polystyrol gebundene N_α -tert-Butyloxycarbonylamino-säureester des 2-Nitrophenols^[2] und 1-Hydroxybenzotriazols^[3] (siehe Abb. 1).

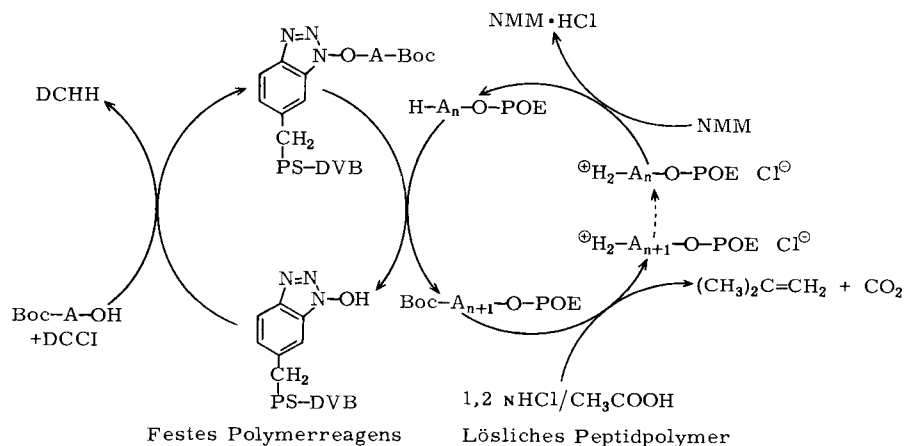


Abb. 1. Reaktionsschema zur Peptidsynthese durch Kupplung von Polymerreagentien mit löslichen Peptidpolymeren. A = Aminosäure, Boc = *tert*-Butyloxycarbonyl, DCCl = Dicyclohexylcarbodiimid, DCHH = Dicyclohexylharnstoff, NMM = *N*-Methylmorpholin, POE = Polyoxyethylen, PS-DVB = 2% quervernetztes Polystyrol-Divinylbenzol.

Für die Bewertung des Vorkommens von Phenol und Chlorphenolen als Umweltchemikalien ist neben deren direkter Entlassung in die Umwelt also auch die Entstehung durch mikrobielle Umwandlung von Benzol bzw. Chlorbenzolen zu berücksichtigen.

Eingegangen am 6. Juni 1977 [Z 783]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 108-90-7 / (1b): 95-50-1 / (1c): 541-73-1 / (1d): 106-46-7 / (1e): 87-61-6 / (1f): 120-82-1 / (1g): 108-70-3 / (1h): 634-66-2 /

Die Synthese einiger Oligopeptide^[4] zeigt, daß überraschenderweise keine Komplikationen bei der inhomogenen Reaktion der beiden Polymere eintreten. Die Vorteile der Liquid-

[*] Prof. Dr. G. Jung, Dipl.-Chem. G. Bovermann, Dr. W. Göhring, Dipl.-Chem. G. Heusel
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle, D-7400 Tübingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.