

nisse der Röntgen-Strukturanalyse bestätigen die aus den Reaktionen abgeleitete Zusammensetzung der Verbindung.

Das Kristallgitter von **2** ist aus diskreten Molekülen (Punktsymmetrie 1 (C_1)) aufgebaut (vgl. Abb. 1). Die Abweichung von der höheren Punktsymmetrie m (C_s), die bei $[(\text{Toluol})\text{Fe}(\text{bpy})]^{4+}$ – dem einzigen bisher strukturell untersuchten $(\eta^6\text{-Aren})\text{FeL}_2$ -Komplex – gefunden wurde, ist beträchtlich. Die Methylgruppe des Toluolliganden ist um 30° aus der symmetrischen Lage bezüglich der Ethenliganden herausgedreht. Diese Liganden sind somit annähernd parallel zu den gedachten Verbindungslinien zwischen C2 und C4 bzw. C5 und C7 angeordnet. Die Betrachtung der Fe-C_{Aren}-Abstände (vgl. Legende zu Abb. 1) macht weiterhin deutlich, daß der aromatische Ring „schräg“ auf das Eisenatom „aufgesetzt“ ist. Der Winkel zwischen den besten Ebenen der Ethen- und des Arenliganden beträgt 4° . Alle geschilderten Abweichungen von der „symmetrischen“ Molekülstruktur sind nach Analyse der intermolekularen Abstände eindeutig auf die Packungsverhältnisse zurückzuführen. Die Bindungslängen von **2** weisen keine ungewöhnlichen Werte auf (vgl. gemittelte Werte [pm] für **2**, $[(\text{C}_2\text{H}_4)_4\text{Fe}]^{2+}$ [11] und $[(\text{C}_2\text{H}_4)_3\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]^{12}$): C-C_{Ethen}: 141, 142, 140; Fe-C_{Ethen}: 207, 207, 210; Fe-C_{Aren} **2**: 212, $[(\text{Toluol})\text{Fe}(\text{bpy})]^{4+}$: 209).

Eingegangen am 31. Januar,
veränderte Fassung am 27. Mai 1986 [Z 1649]

Modellversuche zur Phytotoxizität von Halogenkohlenwasserstoffen

Von Gernot Grimmer und Werner Schmidt*

Die bisher vorgelegten Hypothesen zu den Ursachen der „neuartigen Waldschäden“^[1] sind wenig schlüssig. Waldschäden, die seit zehn Jahren verstärkt in typischen Reinluftgebieten, insbesondere in exponierten Höhenlagen mit starker Sonneneinstrahlung auftreten, lassen sich im Laboratorium weder durch Einwirkung von SO_2 noch durch die von NO_x reproduzieren^[2]. Auch gegen Ozon als Verursacher spricht vieles^[3]. Neben Mikroben und Insekten werden als Schadensquelle für Nadelbäume neuerdings luftgetragene, anthropogene Photooxidantien diskutiert, die ein frühes Altern mit Nadelverlust zur Folge haben^[4].

Unabhängig voneinander äußerten kürzlich Frank^[5] und Schenck^[6] die Vermutung, daß Chlorkohlenwasserstoffe unter Lichteinwirkung den Photosyntheseapparat von Nadelbäumen spezifisch schädigen. Angesichts der großen Mengen jährlich produzierter Chlorkohlenwasserstoffe (Tabelle 1), ihrer Ubiquität, Persistenz und guten Löslichkeit in der Cuticularschicht der Nadeln verdient diese Hypothese Beachtung. In Begasungsversuchen mit Tri- und Tetrachlorethen unter gleichzeitiger Bestrahlung mit einer Hg-Hochdrucklampe konnten Frank und Frank^[5] zeigen, daß die der Lichtquelle zugewandten Nadeln einer Weißtanne rasch vergilben. In den Extrakten solcher künstlich gealterter Nadeln war ebenso wie bei „natürlich“ geschädigten Nadeln der Anteil an β -Carotin und Chlorophyll a signifikant erniedrigt (HPLC), während neue, in Extrakten aus ungeschädigten Nadeln nicht nachzuweisende Verbindungen auftraten, die nicht näher charakterisiert wurden und bei denen es sich möglicherweise um Abbauprodukte dieser Pigmente handelt. Ungeklärt ist, ob Sonnenlicht ($\lambda > 285 \text{ nm}$) die sehr kurzweilig ($\lambda_{\text{max}} \leq 230 \text{ nm}$) absorbierenden Chlorkohlenwasserstoffe in vivo zu aktivieren vermag. Wir berichten über Modellversuche an β -Carotin, dem als $^1\text{O}_2$ -Löcher in allen photosynthetisch aktiven Organismen eine Schlüsselrolle zukommt^[7].

Belichtung einer $1.6 \cdot 10^{-5}$ molaren, luftgesättigten Cyclohexanlösung von β -Carotin mit simuliertem Sonnenlicht^[8] führt zu einem langsamen Photoabbau (Halbwertszeit $t_{1/2} \approx 540 \text{ s}$) unter Verlust des konjugierten Doppelbindungssystems (die Produkte zeigen keine Absorption oberhalb 210 nm). Dieser Photoabbau dürfte im wesentlichen durch radikalische Allyloxidationen mit $^3\text{O}_2$ und En-Reaktionen mit $^1\text{O}_2$ verursacht werden; er läßt sich durch Spülen der Küvetten mit Argon und Entgasen (vier „freeze-thaw“-Cyclen bei $2 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$) verlangsamen, jedoch nicht völlig unterdrücken^[9]. Belichtung in Gegenwart eines 150fachen molaren Überschusses an Halogenkohlenwasserstoff führt unter sonst gleichen Bedingungen im Falle von Alkyl- und Arylchloriden zu einer deutlich schnelleren, im Falle von Bromiden und Iodiden sogar drastisch beschleunigten Ausbleichung (Tabelle 1). Die besonders wichtigen Chlorethene (hohe Produktionsmenge, gute Lipidlöslichkeit) nehmen eine Mittelstellung ein. Dieser Photoabbau läßt sich weder durch Spülen mit Argon noch durch Entgasen inhibieren; auch 1,4-Diazabicyclo-[2.2.2]octan, ein guter $^1\text{O}_2$ -Löcher, hat keinen signifikanten Einfluß. Eliminiert man durch Verwendung normaler Glas- statt Quarzküvetten den kurzwelligen Anteil im Licht ($\lambda \leq 280 \text{ nm}$), so wird das Ausbleichen sowohl in Abwesen-

- [1] U. Zenneck, L. Suber, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* 119 (1986) 971.
- [2] P. L. Timms, *Chem. Commun.* 1969, 1033.
- [3] S. F. Parker, C. H. F. Peden, *J. Organomet. Chem.* 272 (1984) 411; G. A. Ozin, C. G. Francis, H. X. Huber, M. Andrews, L. Nazar, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2453; P. D. Morand, C. G. Francis, *Organometallics* 4 (1985) 1653.
- [4] a) D. L. William-Smith, L. R. Wolf, P. S. Skell, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 4042; b) R. Middleton, J. R. Hull, S. R. Simpson, C. H. Tomlinson, P. L. Timms, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 120; c) S. D. Ittel, C. A. Tolman, *J. Organomet. Chem.* 172 (1979) C47; *Organometallics* 1 (1982) 1432; d) L. K. Beard, Jr., M. P. Silvon, P. S. Skell, *J. Organomet. Chem.* 209 (1981) 245; e) L. J. Radonovich, M. W. Eyring, T. J. Groshens, K. J. Klabunde, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2816.
- [5] **Arbeitsvorschrift:** Aus 5.5 g (98 mmol) Eisen und 300 g Toluol wird **1a** innerhalb von 2 h durch Cokondensation bei 10^{-2} Pa und -196°C dargestellt. Auf das Gemisch werden 140 g (5 mol) Ethen aufkondensiert. Nach 2 h Rühren bei -80 bis -40°C und Filtration bei -30°C über $\text{Al}_2\text{O}_3/5\% \text{ H}_2\text{O}$ erhält man eine orangefarbene Lösung von **2**. Die Ausbeute an **2** kann nach oxidativer Zerstörung eines aliquoten Anteiles (O_2 , Luft oder Säuren) durch Titration mit Triplex III zu 11.4 g (55 mmol, 57% bezogen auf Fe) bestimmt werden. Zugabe von 300 mL *n*-Pentan zur Lösung von **2** ermöglicht die Kristallisation von etwa 1 g des Komplexes als orangefarbene Quader bei -78°C . – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, -50°C): $\delta = 5.06$ (br, 1H), 4.28 (br, 2H), 4.12 (br, 2H), 1.84 (s, 3H) (π -Toluol); 1.91 („d“, 4H_{außen}), 0.44 („d“, 4H_{innen}), AA'BB', $J_{AB} = 10.3 \text{ Hz}$ (π -Ethen).
- [6] **Probenpräparation:** Eine Lösung von **2** in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ wird nach Filtration über wenig $\text{Al}_2\text{O}_3/5\% \text{ H}_2\text{O}$ bei -50°C in ein NMR-Röhrchen gefüllt. Das Röhrchen wird kurz belüftet, bis die an den Wandungen haftenden Lösungsanteile oxidativ zersetzt sind, ohne daß merkliche Anteile der Lösung oxidiert werden. Danach kann die Probe eingefroren und das Röhrchen abgeschmolzen werden. Bei ausreichend raschem Transfer in das Spektrometer können Linienbreiten von 5 Hz erzielt werden.
- [7] K. Jonas, E. Deffense, D. Habermann, *Angew. Chem.* 95 (1983) 729; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 716; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1005.
- [8] U. Zenneck, H. Schäufele, A. Pfendert, noch unveröffentlicht.
- [9] M. Veith, H. Bärninghausen, *Acta Crystallogr. B* 30 (1974) 1806.
- [10] W. Frank, unveröffentlicht.
- [11] K. Jonas, L. Schieferstein, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* 91 (1979) 590; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 550.
- [12] E. Lindner, E. Schauss, W. Hiller, R. Faw, *Angew. Chem.* 96 (1984) 727; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 711.
- [13] A. J. Kitajgorodskij: *Organic Chemical Crystallography*, Consultants Bureau, New York 1959, S. 84–105.

[*] Dr. habil. W. Schmidt, Prof. Dr. G. Grimmer
Biochemisches Institut für Umweltcarcinogene
Sieker Landstraße 19, D-2070 Ahrensburg

Tabelle 1. Halbwertszeiten $t_{1/2}$ des Photoabbaus [8] von β -Carotin in Cyclohexan ($1.6 \cdot 10^{-5}$ mol/L) in Gegenwart eines 150fachen molaren Überschlusses an Halogenkohlenwasserstoffen sowie deren Siedepunkte, langwellige Absorptionsmaxima in Cyclohexan, Verteilungskoeffizienten Olivenöl/Luft [10], weltweite Produktion [11] und troposphärische Lebensdauern $\tau_{1/2}$ [12].

Halogenkohlenwasserstoff	$t_{1/2}$ [s]	Kp [°C]	λ_{\max} [nm]	Verteil.- koeff.	Produktion [t/Jahr]	$\tau_{1/2}$ [d]
$\text{Br}_2\text{HC}-\text{CHBr}_2$	3	237	227	—	—	—
$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}-\text{CCl}=\text{CCl}_2$	4	215	251	—	—	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	7	156	271	—	—	22
$\text{BrH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$	8	132	214	—	—	64
$\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$	9	188	ca. 280	—	—	17
CH_3I	12	42	257	—	—	—
$\text{ClHC}=\text{CCl}_2$	27	87	211	720	> 1 000 000	6
$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$	30	121	211	1900	> 1 000 000	8
$\text{H}_2\text{C}=\text{CCl}_2$	40	32	207	—	[b]	—
CCl_4	49	77	ca. 207	360	1 000 000	—
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	63	38	211	—	—	422
$1,2,4\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$	66	214	286	> 100 000 [a]	—	32
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$	72	71	ca. 208	—	—	—
$\text{Cl}_2\text{HC}-\text{CHCl}_2$	85	147	212	13 000	20 000	—
$\text{H}_3\text{C}-\text{CCl}_3$	92	75	211	360	600 000	788
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	104	132	271	3800	—	24
CHCl_3	169	61	ca. 205	400	300 000	109
$\text{ClF}_2\text{C}-\text{CFCl}_2$	214	46	< 200	—	—	—
CH_2Cl_2	216	40	ca. 206	150	400 000	120
$\text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$	229	83	ca. 207	450	5 000 000 [b]	73

[a] Extrapoliert anhand der Daten von Monochlor-, *o*-Dichlor- und *m*-Dichlorbenzol. [b] Vorstufen der Produktion von Polyvinylchlorid bzw. Polyvinylchlorid-Copolymeren.

heit als auch in Gegenwart eines 150fachen molaren Überschlusses an Tetrachlorethen stark verlangsamt ($t_{1/2} \approx 1600$ s). Auch bei selektiver Einstrahlung in die langwellige Absorptionsbande ($\lambda_{\max} = 454$ nm) mit und ohne Tetrachlorethen erweist sich β -Carotin als relativ stabil.

Verringert man die Konzentration an Tetrachlorethen, so verlangsamt sich das Ausbleichen, aber selbst bei einem Molverhältnis Tetrachlorethen: β -Carotin = 1:66 findet man (relativ zum Blindwert) noch eine um den Faktor 2 schnellere Ausbleichung. Dieser Befund deutet auf eine Radikalkettenreaktion hin. Die photochemische Empfindlichkeit von β -Carotin gegen anthropogene Halogenkohlenwasserstoffe werten wir mit Vorbehalt als Indiz für die Richtigkeit der Frank-Schenck-Hypothese^[5,6]. Zu klären bleibt die Wellenlängenabhängigkeit der Quantenausbeuten und die Struktur der Photoprodukte.

Eingegangen am 19. März,
veränderte Fassung am 19. Juni 1986 [Z 1706]

- [1] „Klassische“ Rauchgasschäden gibt es bereits seit dem vorigen Jahrhundert.
- [2] N. Overreim, H. M. Seip, A. Tollan: *Acid precipitation - effects on forest and fish*, Fagrapport 19/80, Oslo 1981, S. 9; J. S. Amthor, *Environ. Pollut.* 36A (1984) 1; B. Prinz, G. H. M. Krause, H. Stratmann, *LIS-Report* 28, Landesanstalt für Immissionsschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, Essen 1982.
- [3] M. Ashmore, N. Bell, J. Rutter, *Ambio* 14 (1985) 81.
- [4] Seminar der Kernforschungsanlage Jülich: Wirkungen von Luftverunreinigungen auf Waldbäume und Waldböden, 2.-4. Dezember 1985.
- [5] H. Frank, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 32 (1984) 298; H. Frank, W. Frank, *Naturwissenschaften* 72 (1985) 139; H. Frank, *Eur. Photochem. Assoc. Newsl.* 1985, Nr. 23/24, S. 7; H. Frank, W. Frank, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 34 (1986) 15.
- [6] G. O. Schenck, *VDI-Nachr.* 39 (1985) Nr. 13, S. 11; *Eur. Photochem. Assoc. Newsl.* 1985, Nr. 23/24, S. 15; Vortrag bei der Jahrestagung der Fachgruppe Photochemie der GDCh, Siegen, 20.-22. November 1985.
- [7] M. Calvin, *Nature (London)* 176 (1955) 1211; H. Claes, T. O. M. Nakayama, *Z. Naturforsch. B14* (1959) 746; J. Feierabend, *Z. Naturforsch. C39* (1984) 450; E. L. Schrott, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 729.
- [8] 450-W-Xenonlampe (Osram, Typ XBO), zur Entfernung der IR-Strahlung durch eine 60 mm dicke Wasserschicht gefiltert, Quarzküvette mit 10 mm Schichtdicke und 2.5 mL Flüssigkeit, Distanz von der Xenonlampe 175 mm. Laut Herstellerinformation liefert diese Lampe geringe Anteile an UV-A, das im Sonnenlicht nicht enthalten ist (Dr. F. Löchner, München, persönliche Mitteilung).

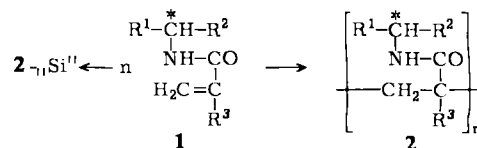
- [9] In entgaster Lösung läuft möglicherweise ein O_2 -unabhängiger Photoabbau ab. Denkbar ist auch, daß Spuren an Autoxidationsprodukten im empfindlichen β -Carotin zu einem photochemisch induzierten Abbau durch Radikalkettenreaktion führen.
- [10] A. Sato, T. Nakajima, *Arch. Envir. Health* 34 (1979) 69.
- [11] *IARC Monogr. Eval. Carcinog. Risk Chem. Man* 20, IARC, Lyon 1979; F. R. Atri: *Chlorierte Kohlenwasserstoffe in der Umwelt I*, Gustav-Fischer-Verlag, Stuttgart 1985; G. McConnell, D. M. Ferguson, C. R. Pearson, *Endeavour (dtsch. Ausgabe)* 34 (1975) 13.
- [12] Aus den gemessenen Geschwindigkeitskonstanten des Abbaus durch OH-Radikale berechnet nach: H. Güsten, L. Klasinc, D. Marić, *J. Atmos. Chem.* 2 (1984) 83; H. Güsten, L. Klasinc, *Naturwissenschaften* 73 (1986) 129.

Enantiomerentrennung durch HPLC an Silicagel-gebundenen optisch aktiven Polyamiden**

Von Gottfried Blaschke*, Werner Bröker und Werner Fraenkel

Optisch aktive Polyacrylamide wie **2a** mit (S)-Phenylalanin-Teilstruktur und Polymethacrylamide wie **2b** und **2c** mit (S)-1-Phenylethyl- bzw. (S)-1-Cyclohexylethyl-Resten haben sich als Adsorbentien zur direkten chromatographischen Enantiomerentrennung bewährt^[1-6]. In Gegenwart eines Vernetzers durch Suspensionspolymerisation hergestellt, quellen diese Polymere im Fließmittel zu Gelen und sind dann zur Niederdruckflüssigkeitschromatographie geeignet. Sie sind jedoch nicht druckstabil: Bei höherem Druck werden sie komprimiert; die Fließgeschwindigkeit nimmt dadurch stark ab. Ferner ist ihr Quellungsgrad von der Zusammensetzung des Fließmittels abhängig. Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) oder Gradientenelution ist an diesen Gelen daher nicht möglich.

Durch Bindung der optisch aktiven Polyamide an Silicagel lassen sich diese Beschränkungen umgehen; die Trenneigenschaften werden nicht beeinträchtigt. Dazu verestert man handelsübliches, mit Diolgruppen substituiertes Silicagel (LiChrosorb® Diol) mit Methacrylsäure, suspendiert das Produkt in der Lösung des monomeren Acrylamids **1a** und polymerisiert radikalisch ohne Zusatz von Vernetzer zu **2a**-,Si⁺. Das Acrylamid **1a** copolymerisiert mit dem „Methacryloyl-Silicagel“ und wird dabei kovalent an Silicagel gebunden. Anschließend wird von dem nicht mit der Festphase copolymerisierten, in Toluol löslichen Polyacrylamid abfiltriert. Das Silicagel ist mit etwa 20 Gew.-% Polyacrylamid beladen worden. Durch entsprechende Copolymerisation der Methacrylamide **1b** und **1c** mit Silicagel-gebundenen Methacryloylgruppen erhält man die Polymethacrylamide **2b**-,Si⁺ bzw. **2c**-,Si⁺^[7].



- a: $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, $\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}^3 = \text{H}$;
b: $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{CH}_3$;
c: $\text{R}^1 = c\text{-C}_6\text{H}_{11}$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{CH}_3$

* Prof. Dr. G. Blaschke, Apotheker W. Bröker, Apotheker W. Fraenkel
Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität
Hittorfstraße 58-62, D-4400 Münster

** Chromatographische Racemattrennungen, 15. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Bundesministerium für Jugend, Familie und Gesundheit sowie dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. - 14. Mitteilung: [1].