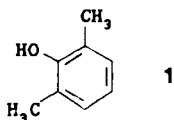


- [8] a) W. Adam, R. Curci, J. O. Edwards, *Acc. Chem. Res.* 22 (1989) 205; b) R. W. Murray, *Chem. Rev.* 89 (1989) 1187; c) R. Curci in A. L. Baumstark (Hrsg.): *Advances in Oxygenated Processes*, Vol. 2, JAI Press, Greenwich, NC, USA 1990, Kapitel 1.
- [9] D. R. Berdahl, H. H. Wasserman, *Isr. J. Chem.* 23 (1983) 409.
- [10] Alle neuen Verbindungen wurden vollständig charakterisiert (IR,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR, MS, Elementaranalyse).
- [11] D. M. Maron, B. N. Ames, *Mutat. Res.* 113 (1983) 173.
- [12] W. Adam, A. Beinhauer, B. Epe, R. Fuchs, A. Griesbeck, H. Hauer, P. Mützel, L. Nassi, D. Schiffmann, D. Wild in T. Friedberg, F. Oesch (Hrsg.): *Primary Changes and Control Factors in Carcinogenesis*, Deutscher Fachschriften-Verlag, Wiesbaden 1986, S. 64.
- [13] a) G. Cilento, W. Adam, *Photochem. Photobiol.* 48 (1988) 361; b) A. A. Lamola, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 43 (1971) 893; c) J. W. Lown, R. R. Koganty, K. R. Kopecky, *Photobiophys. Photobiophys.* 12 (1986) 295.

## Das Diels-Alder-Dimer von 6-Hydroxy-2,6-dimethylcyclohexa-2,4-dienon, ein ungewöhnlicher Metabolit beim bakteriellen Abbau von 2,6-Xylenol\*\*

Von Helmut Kneifel, Carmen Poszich-Buscher, Susanne Rittich und Eberhard Breitmaier\*

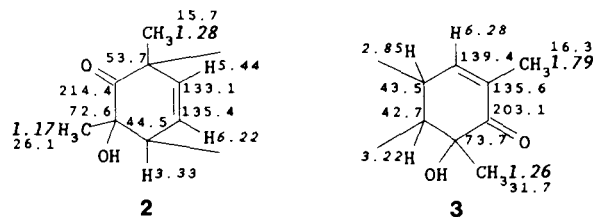
Die Wege des mikrobiellen Abbaus der meisten Phenole, die z. B. in den mit Altlasten verseuchten Böden ehemaliger Kokereien vorkommen, sind gut bekannt<sup>[1]</sup>. Lediglich 2,6-Xylenol **1** galt lange als biologisch nicht abbaubar; erst 1987 wurde ein möglicher Abbaupfad vorgeschlagen<sup>[2, 3]</sup>. Die Besonderheit von **1** im Vergleich zu anderen Phenolen ist, daß seine beiden zur OH-Gruppe *ortho*-ständigen Methyl-Gruppen die *ortho*-Hydroxylierung des aromatischen Rings blockieren.



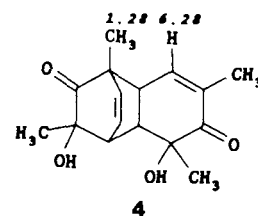
Ein völliger Abbau von 2,6-Xylenol **1** über eine Hydroxylierung in 3- oder 4-Stellung mit nachfolgender Ringspaltung gelingt mit einer Mischkultur, die neben Pseudomonaden weitere noch nicht abschließend identifizierte Bakterien enthält. Vermehrt man jedoch diese Mischkultur über einen längeren Zeitraum auf einem Mischsubstrat aus Kresol-Isomeren und Phenol und setzt während der logarithmischen Wachstumsphase bei hoher Biomasse-Konzentration **1** als alleinige C- und Energiequelle zu, so reichert sich im Kulturmedium neben den Oxidationsprodukten 2,6-Dimethylhydrochinon, 2,6-Dimethyl-1,4-benzochinon und 2-Hydroxy-3,5-dimethyl-1,4-benzochinon ein neues Stoffwechselprodukt an. Dieser dead-end-Metabolit läßt sich mit Essigsäureethylester extrahieren und durch präparative reversed-phase HPLC reinigen (Kapazitätsfaktor  $k' = 2.8$  bei HPLC an ODS-1 mit Acetonitril/0.1proz. wäßriger Phosphorsäure 35/65 als Elutionsmittel). Das Produkt absorbiert stark im UV ( $\lambda_{\text{max}} = 242, 308 \text{ nm}$ ,  $\lg \epsilon_{\text{max}} = 3.84, 2.38$ ); das GC-MS-

Spektrum des Trimethylsilyl-Derivates zeigt Peaks bei  $m/z$  210 ( $M^+$ ), 195, 180, 167, 75 und 73 (100%).

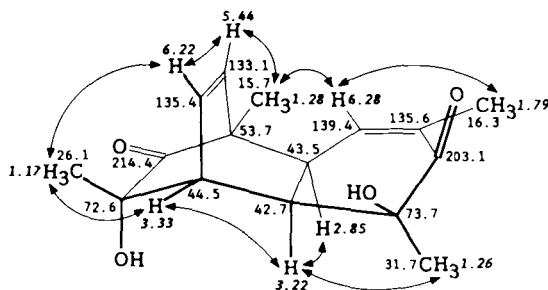
Die Strukturaufklärung gelang mit 2 mg Substanz durch  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Methoden. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Metaboliten zeigt 16 Signale, obwohl aus dem Massenspektrum des Trimethylsilyl-Derivates  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$  als Metabolit-Summenformel folgte. Aus  $\text{H,H-COSY}$ -,  $\text{C,H-COSY}$ - und  $\text{C,H-COLOC}$ -Experimenten können die Teilstrukturen **2** und **3** abgelesen werden ( $\delta(^1\text{H})$  kursiv,  $\delta(^{13}\text{C})$  steil in den Formeln).



Die Verknüpfung der Fragmente **2** und **3** ist auf zwei Arten möglich; verwirklicht ist die Konstitution **4**, wie aus den



NOE-Differenzspektren folgt, die einen starken NOE zwischen den Methyl-Protonen von **2** bei  $\delta = 1.28$  und dem Alken-Proton von **3** bei  $\delta = 6.28$  zeigen (Schema 1).



Schema 1. NMR-spektroskopische Charakterisierung des 2,6-Xylenol-Oxidationsprodukts **4**. Die Pfeile verknüpfen die H-Atome, zwischen denen ein NOE auftritt.

Aus einem NOE zwischen dem Alken-Proton von **2** bei  $\delta = 6.22$  und den Methyl-Protonen von **2** bei  $\delta = 1.17$  ergibt sich als relative Konfiguration der zugehörigen Methyl-Gruppe *exo*. Die *exo*-Verknüpfung der Sechsringe folgt vor allem aus dem NOE zwischen den Methyl-Protonen von **3** bei  $\delta = 1.26$  und dem Brückenkopf-Proton von **3** bei  $\delta = 3.22$  sowie dem Fehlen von Effekten zwischen den Alkenyl-Protonenpaar mit  $\delta = 5.44/6.22$  (**2**) und dem Brückenkopf-Protonenpaar mit  $\delta = 2.85/3.22$  (**3**). Auch die zu der in Schema 1 gezeigten Struktur spiegelbildliche Struktur wäre möglich, da NMR-spektroskopisch Enantiomere in der Regel nicht unterschieden werden. Daß im Massenspektrum kein **4** entsprechender Peak auftritt, ist durch die Retro-Diels-Alder-Reaktion von **4** in der GC-MS-Apparatur zu erklären.

[\*] Prof. Dr. E. Breitmaier

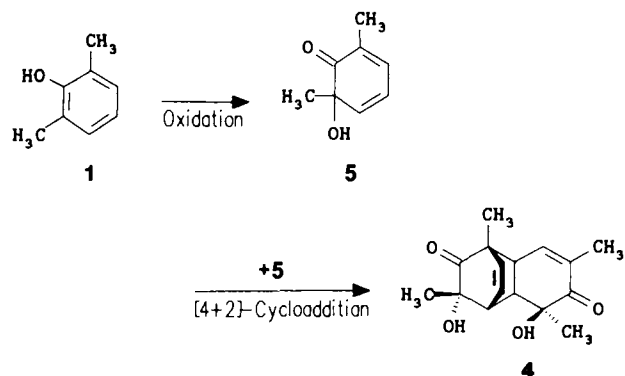
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, W-5300 Bonn 1

Prof. Dr. H. Kneifel, Dipl.-Biol. C. Poszich-Buscher, Dipl.-Biol. S. Rittich  
Institut für Biotechnologie 3, Forschungszentrum Jülich  
Postfach 1913, W-5170 Jülich

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Bundesminister für Forschung und Technologie und von der Firma Biodetox, Ahnsen, gefördert.

Der als *exo*-3,10-Dihydroxy-3,5,8,10-tetramethyltricyclo-[6.2.2.0<sup>2,7</sup>]dodeca-5,11-dien-4,9-dion zu bezeichnende Metabolit **4** ist bereits als Produkt der Oxidation von 2,6-Xylenol **1** mit Natriumperiodat beschrieben<sup>[4]</sup>. Als im Gegensatz zum Syntheseprodukt optisch aktiver Naturstoff ( $[\alpha]_D^{20} = -39.6$ ,  $c = 2.6$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) ist er jedoch neu, wie eine CAS-online-Recherche ergab. Metabolit und das nach<sup>[4]</sup> hergestellte authentische Präparat haben identische HPLC-Retentionszeiten, IR-, UV- und NMR-Spektren.

Der Metabolit **4** dürfte durch Diels-Alder-Dimerisierung des Cyclohexadienons **5**, das durch Oxidation aus **1** gebildet wird, entstanden sein. Die Methyl-Gruppen verhindern eine Tautomerisierung des Dienons **5** zu einem Brenzcatechin-Derivat.



Die Bildung eines 6-Hydroxy-2,4-cyclohexadienons wie **5** wurde bei biologischen Umwandlungen von Phenolen bisher nicht beobachtet. Da es zahlreiche natürlich vorkommende Phenole mit Substituenten in 2- und 6-Stellung gibt – besonders häufig sind Methoxy-Gruppen, z. B. in Syringasäure –, könnten *ortho*-Hydroxylierungen des Typs **1** → **5** von allgemeinerer Bedeutung sein.

Eingegangen am 17. September 1990 [Z 4182]

- [1] P. J. Chapman: *Degradation of Synthetic Organic Molecules in the Biosphere*, National Academy of Sciences, Washington D.C., USA 1972, S. 17; siehe auch H. G. Schlegel: *Allgemeine Mikrobiologie*, 6. Aufl., Thieme, Stuttgart 1985, S. 423 ff.
- [2] J. Evers, *Diplomarbeit*, Wuppertal 1987.
- [3] J. Evers, M. A. Rubio, H. J. Knackmuss, D. Freier-Schröder, *Appl. Environ. Microbiol.* **55** (1989) 2904.
- [4] E. Adler, J. Dahlen, G. Westin, *Acta Chem. Scand.* **14** (1960) 1580.

## Eine gemischtvalenter fünfkerniger Gold-Komplex mit einer linearen $\text{Au}_5^{\oplus}$ -Kette\*\*

Von Rafael Usón\*, Antonio Laguna, Mariano Laguna, Josefina Jiménez und Peter G. Jones\*

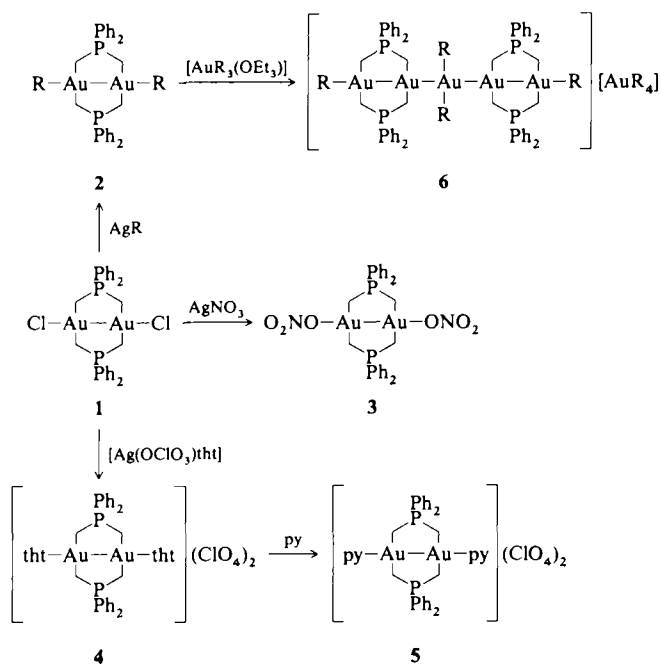
Vor wenigen Jahren berichteten wir über den  $\text{Au}_3$ -Komplex  $[\{\text{Au}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2\}_2\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^{[1]}$ , den ersten oligonu-

[\*] Prof. Dr. R. Usón, Dr. A. Laguna, Dr. M. Laguna, J. Jiménez  
Departamento de Química Inorgánica  
Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón  
Universidad de Zaragoza-C.S.I.C., E-50009 Zaragoza (Spanien)  
Prof. Dr. P. G. Jones  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
der Technischen Universität  
Hagenring 30, W-3300 Braunschweig

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Dirección General de Investigación Científica y Técnica (PB88-0075) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

clearen Gold-Komplex mit einer Gold(I)-Gold(III)-Bindung, die nicht durch kovalente Brückenliganden gestützt wird. Nun beschreiben wir die Synthese und Struktur eines fünfkernigen Gold-Komplexes mit einer linearen Kette aus Goldatomen in verschiedenen Oxidationsstufen, in der das zentrale Gold(I)-Zentrum mit zwei Gold(II)-Zentren ebenfalls ohne Unterstützung durch kovalent gebundene Brückenliganden verknüpft ist.

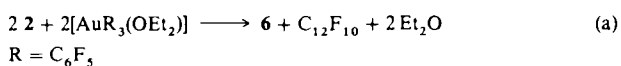
Als Ausgangsverbindung wurde der zweikernige, verbrückte Komplex **1** (Schema 1) eingesetzt, der als Vorstufe für kationische und neutrale zweikernige Gold(II)-Komplexe geeignet ist. **1** reagiert mit  $\text{Ag}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  und  $\text{AgNO}_3$  zu den neutralen Komplexen **2** (80 % Ausbeute) bzw. **3**<sup>[2]</sup>. Komplex **2** wurde bereits von Fackler et al.<sup>[3]</sup> auf andere Art in etwas niedrigerer Ausbeute (62 %) erhalten.



Schema 1. Umsetzungen ausgehend vom zweikernigen Gold(II)-Komplex **1**.  $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ ; tht = Tetrahydrothiophen.

Die Reaktion von **1** mit dem Komplex  $[\text{Ag}(\text{OCIO}_3)(\text{tht})]$  führt zum kationischen Komplex **4**. Da tht ein in Gold-Komplexen leicht austauschbarer Ligand ist, kann **4** als Vorstufe für andere kationische Gold(II)-Verbindungen wie **5**, das nach Zugabe von Pyridin gebildet wird, dienen. Die Komplexe **4** und **5** sind die ersten kationischen zweikernigen Gold(II)-Komplexe.

Die Umsetzung von **2** mit  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{OEt}_2)]$  in Dichlormethan im Verhältnis 1:1 führte zum fünfkernigen Komplex **6**, einer Verbindung mit überraschenden Merkmalen. In Gleichung (a) wird eine stöchiometrische Formulierung dieser Reaktion vorgeschlagen. Die Mutterlauge enthielt nach dem Auskristallisieren von **6** noch  $\text{C}_{12}\text{F}_{10}$  (nachgewiesen durch  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie) und einige nicht identifizierte Produkte.



Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **6** wurden in Form äquidimensionaler roter Prismen aus Dichlormethan/Petrolether gewonnen. Die Kristalle enthalten Lösungsmittel, weshalb sie unter inertem Öl gehandhabt wurden, um ein Zersetzen zu vermeiden. Die Struktur<sup>[4]</sup> des