

eine delokalisierte Beschreibung des Einzelelektrons im Sechsring im Sinne von **3** rechtfertigen. Die Spindichte ist am Zentrum C6a maximal, analog zum freien Pentadienylradikal. Ferner ist der Diederwinkel C1-C2-C2a-C6a deutlich

Tabelle 2. Strukturdaten für das Diradikal **3** und das Addukt **5** (Bindungslängen in Å, Winkel in Grad).

	<b>3</b>	<b>5</b>
C2a-C6a	1.418	1.523
C2a-C3	1.367	1.328
C3-C4	1.478	1.495
C4-C5	1.478	1.495
C5-C6	1.363	1.342
C6-C6a	1.407	1.480
C2-C2a	1.492	1.500
C1-C2	1.471	1.569
C1- <i>ipso</i> -C-Phenyl	1.408	1.478
C1-C6a	3.119	1.561
C1-C3	3.491	3.413
C1-C2-C2a-C6a	67.2	10.0
C5-C6-C6a-C2a	-0.1	31.5

niedriger als 90°, wodurch der C1-C6a-Abstand kürzer ist als C1-C3. Der Ringschluß zu **5** ist also in der reaktiven Zwischenstufe **3** bereits vorgezeichnet. In Tabelle 2 sind auch einige Strukturdaten für das Addukt **5** angegeben. Beide

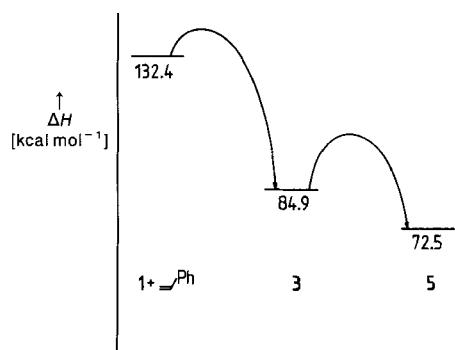


Abb. 2. Energiebilanz der [2 + 2]-Cycloaddition von **1** mit Styrol.

Ringe in **5** sind leicht gewellt. In Abbildung 2 ist schließlich die Enthalpiebilanz der [2 + 2]-Cycloaddition aufgezeichnet.

Eingegangen am 15. November 1991 [Z 5025]

#### CAS-Registry-Nummern:

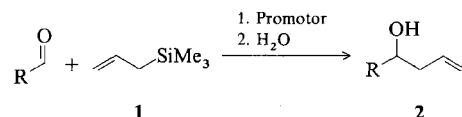
1, 124869-33-6; 2, 14847-23-5; 3, 139375-80-7; 5, 139244-61-4; H<sub>2</sub>C=CHPh, 100-42-5.

- [1] M. Christl, M. Braun, G. Müller, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 471; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, Nr. 5.
- [2] Übersichtsartikel über experimentelle und theoretische Untersuchungen gespannter cyclischer Cumulen: R. P. Johnson, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1111–1124.
- [3] R. O. Angus, M. W. Schmidt, R. P. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 532–537.
- [4] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902.
- [5] J. J. P. Stewart, F. J. Seiler Res. Lab. US Air Force Academy, CO 80840, 1990.
- [6] STARDENT 3040, EDV-Zentrum der Universität Graz.
- [7] R. Janoscheck, *Chem. Unserer Zeit* **1991**, *25*, 59–66.
- [8] M. Balci, W. M. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7607.
- [9] C. Wentrup, G. Gross, A. Maquestiau, R. Flamang, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 551; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 542.

## Silylierungsmittel-katalysierte Addition von Allyltrimethylsilan an Aldehyde: Me<sub>3</sub>SiB(OTf)<sub>4</sub>, ein äußerst wirksames Silylierungsreagens\*\*

Von Anthony P. Davis\* und Marcel Jaspars

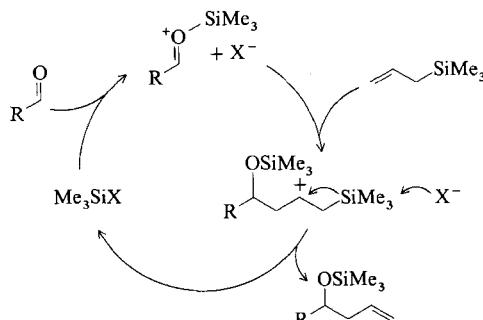
Die Addition von Allylsilanen wie **1** an Aldehyde (Schema 1) und Ketone<sup>[1]</sup> kann durch katalytische Mengen an Fluorid-Ionen, durch äquimolare Mengen an Lewis-Säuren oder durch katalytische Mengen der Supersäure H<sub>2</sub>OTf<sup>+</sup>B(OTf)<sub>4</sub><sup>-</sup> (Tf = CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>) induziert werden<sup>[2]</sup>. Im allgemeinen wird angenommen, daß Silylierungsmittel wie Me<sub>3</sub>SiOTf<sup>[3, 4]</sup> und Me<sub>3</sub>SiI<sup>[5–7]</sup> diese Addition nicht för-



Schema 1.

dern. Während einer mechanistischen Studie der Supersäure-katalysierten Variante haben wir erneut geprüft, ob eine Katalyse durch Me<sub>3</sub>SiX möglich ist, und dabei zwei Entdeckungen gemacht. Die erste, vielleicht weniger wichtige, ist, daß Me<sub>3</sub>SiOTf und vor allem Me<sub>3</sub>SiI um einiges aktiver sind als allgemein angenommen. Die zweite, bedeutendere Entdeckung ist ein neues Reagens, welches zurecht als „Supersilylierungsmittel“ beschrieben werden könnte. Es ist ein hervorragender Katalysator für Allylierungen und verspricht, für eine Vielzahl anderer Anwendungen in der organischen Synthese geeignet zu sein.

Die Ergebnisse einiger Umsetzungen mit Me<sub>3</sub>SiOTf und Me<sub>3</sub>SiI sind in den ersten drei Zeilen von Tabelle 1 aufgeführt. Bei Raumtemperatur, recht hohen Konzentrationen und ausreichend langen Reaktionszeiten sind beide in der Lage, die Addition zu katalysieren. Der plausibelste Mechanismus scheint der in Schema 2 dargestellte zu sein; die pri-



Schema 2.

mären Additionsprodukte **3** werden während der Aufarbeitung zu Homoallylkoholen **2** desilyliert. Ein Vergleich der Umsetzungen 2 und 3 in Tabelle 1 zeigt, daß Me<sub>3</sub>SiI wesentlich aktiver als Me<sub>3</sub>SiOTf ist und ein reineres Produkt liefert. Keiner der Katalysatoren ist jedoch präparativ von besonderem Nutzen, da die Ausbeuten aufgrund beträchtlicher Mengen unpolarer Nebenprodukte höchstens mäßig sind.

[\*] Dr. A. P. Davis, M. Jaspars  
Department of Chemistry  
Trinity College, IRL-Dublin 2 (Irland)

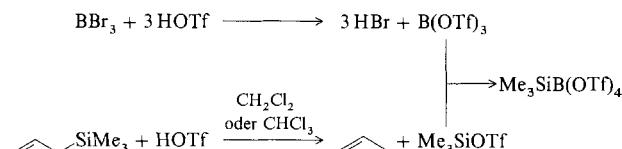
[\*\*] Diese Arbeit wurde zum Teil vom Science-Programm der Europäischen Gemeinschaft gefördert. Wir danken Dr. M. G. Orchard für hilfreiche Diskussionen.

Tabelle 1. Die  $\text{Me}_3\text{SiX}$ -katalysierte Addition von Allyltrimethylsilan 1 an Aldehyde zu Homoallylalkoholen 2 [a].

Nr.	Aldehyd	Promotor [b]	Reaktionszeit	Ausb. an 2 [%]
1	PhCHO	$\text{Me}_3\text{SiOTf}$ (20)	21 h	61 [c,d]
2	$\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{CHO}$	$\text{Me}_3\text{SiOTf}$ (20)	23 h	27 [c]
3	$\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{CHO}$	$\text{Me}_3\text{SiI}$ (20)	45 min	65 [e]
4	PhCHO	$\text{Me}_3\text{SiB}(\text{OTf})_4$ (1)	5 min	80
5	$\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{CHO}$	$\text{Me}_3\text{SiB}(\text{OTf})_4$ (0.2)	25 min	93 [f]
6	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{CHO}$	$\text{Me}_3\text{SiB}(\text{OTf})_4$ (1)	20 min	80 [g]
7	$c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{CHO}$	$\text{Me}_3\text{SiB}(\text{OTf})_4$ (1)	15 min	84

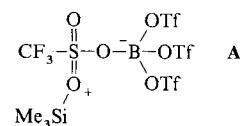
[a] Wenn nichts anderes angegeben, wurden die Reaktionen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur ausgeführt.  $[\text{RCHO}] = 0.5 \text{ M}$ ,  $[\text{I}] = 0.75 \text{ M}$ . Das primäre Additionsprodukt 3 wurde mit  $\text{MeOH}/\text{HCl}$  (aq) desilyliert und durch Flash-Chromatographie gereinigt. [b] Zahlenwerte in Klammern sind Promotormengen in Mol-%. [c] Desilylierende Aufarbeitung mit  $\text{NaHCO}_3$  (aq). [d] Dieses Experiment wurde kurz in Lit. [2] erwähnt. [e] Desilylierende Aufarbeitung mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (aq). [f] Experiment im präparativen Maßstab (siehe *Experimentelles*). [g] Die Desilylierung mit Ether/HCl (aq) gelang nur zum Teil. Die Ausbeuten beziehen sich auf eine ca. 4:1-Mischung von 2 und 3.

In den Umsetzungen 4–7 in Tabelle 1 wurde das neue Supersilylierungsmittel  $\text{Me}_3\text{SiB}(\text{OTf})_4$  eingesetzt. Dieses erhält man einfach durch Zugabe einer Dichlormethan- oder Chloroform-Lösung von  $\text{Me}_3\text{SiOTf}$  zu frisch hergestelltem  $\text{B}(\text{OTf})_3$ <sup>[10]</sup> (Schema 3). Diese exotherme Reaktion lieferte



Schema 3.

eine homogene, hellgelbe Lösung<sup>[11]</sup>. Das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Standard  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ) einer solchen Lösung zeigte ein einziges Resonanzsignal bei  $\delta = -3.17$  ( $W_{1/2} = 28 \text{ Hz}$ ). Sowohl die chemische Verschiebung als auch das scharfe Signal sind wie für das „kugelsymmetrische“ Anion  $\text{B}(\text{OTf})_4^-$  erwartet<sup>[12]</sup>. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , Standard  $\text{CHCl}_3$ ) enthielt ein Singulett bei  $\delta = 0.58$ , das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Standard  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) ein Singulett für C-Si bei  $\delta = 0.0$  ( $^1J_{\text{C},\text{Si}} = 54 \text{ Hz}$ ) und ein Quartett für C-F bei  $\delta = 118$  ( $^1J_{\text{C},\text{F}} = 318 \text{ Hz}$ ). Die genaue Struktur von  $\text{Me}_3\text{SiB}(\text{OTf})_4$  in diesen Lösungen ist noch unklar. Die zwei denkbaren Extremfälle wären ein Ionenpaar  $\text{Me}_3\text{Si}^+ \text{B}(\text{OTf})_4^-$ <sup>[13]</sup> oder eine kovalente Struktur A, in der die  $\text{SiMe}_3$ -Gruppe rasch zwischen den Sulfonyl-Sauerstoffatomen wandert, womit die ganz offensichtlich vorliegende Symmetrie in der  $\text{B}(\text{OTf})_4^-$ -Einheit aufrecht erhalten bleibt. Zur Zeit bevorzugen wir Strukturvorschlag A, da die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten nicht auf ungewöhnliche Bindungsverhältnisse hindeuten<sup>[14]</sup>.



Sieht man von der Struktur einmal ab, so zeigen die Umsetzungen in Tabelle 1 eindeutig, daß  $\text{Me}_3\text{SiB}(\text{OTf})_4$  eine sehr starke Quelle elektrophiler Silyleinheiten ist. Bei Raumtemperatur ist diese Substanz in der Lage, die Addition von Allyltrimethylsilan an eine Reihe einfacher Aldehyde mit bemerkenswerter Effizienz zu katalysieren. Die Reaktionen

verlaufen glatt und liefern nur Spuren der bereits erwähnten unpolaren Nebenprodukte. Besonders eindrucksvoll ist die Reaktion im präparativen Maßstab (siehe Nr. 5 in Tabelle 1 und *Experimentelles*), in der nur 0.2 Mol-% Katalysator eingesetzt und das Produkt in einer Ausbeute von 93% erhalten wurde. Trotz seiner Reaktivität ist dieses Reagens nicht besonders schwierig zu handhaben. Die Dichlormethan-Lösungen können bei  $-10^\circ\text{C}$  unter Argon mehrere Wochen aufbewahrt werden, ohne an Aktivität zu verlieren. Bedenkt man die vielen präparativen Anwendungen, die  $\text{Me}_3\text{SiOTf}$ <sup>[15]</sup> und  $\text{Me}_3\text{SiI}$ <sup>[16]</sup> gefunden haben, so ist die Wahrscheinlichkeit groß, daß  $\text{Me}_3\text{SiB}(\text{OTf})_4$  eine wertvolle Ergänzung des Instrumentariums des Syntheschemikers werden wird.

Wie bereits erwähnt, war die ursprüngliche Motivation für diese Arbeit unser Interesse am Mechanismus der durch die Supersäure  $\text{H}_2\text{OTf}^+ \text{B}(\text{OTf})_4^-$  katalysierten Addition von Allylsilanen an Aldehyde. Im Gegensatz zu unserem ersten Vorschlag (Katalyse durch „ $\text{H}^{+*}$ “)<sup>[2]</sup>, der immer noch richtig sein könnte, legt diese Studie die Reaktion der Supersäure mit Allyltrimethylsilan zu einem Supersilylierungsmittel der Reaktionsmischung nahe, was ebenfalls plausibel erscheint.

### Experimentelles

$\text{Me}_3\text{SiB}(\text{OTf})_4$ : Bei  $0^\circ\text{C}$  wurde Trifluormethansulfinsäure (531  $\mu\text{L}$ , 6 mmol) zu (über Al-Pulver destilliertem) Bortribromid (190  $\mu\text{L}$ , 2 mmol) gegeben. Nachdem die HBr-Entwicklung nachgelassen hatte, wurde der Kolben 1 h lang evakuiert, wobei  $\text{B}(\text{OTf})_3$  als zähflüssige gelbe Masse zurückblieb [10]. In einem separaten Kolben wurde eine Lösung von  $\text{Me}_3\text{SiOTf}$  durch Zugabe von Trifluormethansulfinsäure (177  $\mu\text{L}$ , 2 mmol) zu einer Lösung von Allyltrimethylsilan (320  $\mu\text{L}$ , 2 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 mL) hergestellt [17] und die entstandene Mischung 10 min stehengelassen. Bei Zugabe dieser Lösung zu  $\text{B}(\text{OTf})_3$  bei  $0^\circ\text{C}$  kam es zur Wärmeentwicklung und es entstand eine hellgelbe Lösung, die  $\text{Me}_3\text{SiB}(\text{OTf})_4$  enthält. NMR-Daten siehe Text.

2 [ $\text{R} = \text{Ph}(\text{CH}_2)_2$ ]: Die zuvor hergestellte Lösung von  $\text{Me}_3\text{SiB}(\text{OTf})_4$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (0.4 M, 25  $\mu\text{L}$ , 0.01 mmol) wurde zu einer Lösung von 3-Phenylpropanal (665  $\mu\text{L}$ , 5 mmol) und Allyltrimethylsilan (112 mL, 7 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) gegeben. Der Aldehyd hatte sich nach 25 min vollständig umgesetzt (DC-Analyse). Es wurden  $\text{MeOH}$  (1 mL) und Salzsäure (36%, 12 Tropfen) zugegeben. DC-Analyse zeigte, daß die Desilylierung nach 40 min vollständig war. Die Reaktionslösung wurde mit einer wäßrigen  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Abziehen des Lösungsmittels und anschließende Flash-Chromatographie ergab 1-Phenyl-5-hexen-3-ol (824 mg, 93%) [D. Seebach, R. Imwinkelried, G. Stucky, *Helv. Chim. Acta* 1987, 70, 448]. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.70$ – $2.05$  (m, 3 H;  $\text{OH} + \text{PhCH}_2$ ), 2.10– $2.37$  (m, 2 H;  $\text{CH}_2\text{CHOH}$ ), 2.62– $2.87$  (m, 2 H;  $\text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ ), 3.60– $3.72$  (m, 1 H;  $\text{HCOH}$ ), 5.05– $5.20$  (m, 2 H;  $\text{CH} = \text{CH}_2$ ), 5.70– $5.95$  (m, 1 H;  $\text{CH} = \text{CH}_2$ ), 7.08– $7.29$  (m, 5 H; Ph). 36 mg eines weniger polaren Nebenproduktes wurden ebenfalls isoliert.

Eingegangen am 31. Oktober 1991 [Z 5002]

CAS-Registry-Nummern:

- 1, 762-72-1; 2, R = Ph, 936-58-3; 2, R =  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2$ , 60340-28-5; 2, R =  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ , 40575-42-6; 2, R =  $c\text{-C}_6\text{H}_{11}$ , 69036-26-6; 3, R =  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ , 139462-61-6; A, 139462-62-7; PhCHO, 100-52-7;  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{CHO}$ , 104-53-0;  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{CHO}$ , 110-62-3;  $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{CHO}$ , 2043-61-0.

- [1] H. Sakurai, *Pure Appl. Chem.* 1982, 54, 1; I. Fleming, J. Dunoguès, R. Smithers, *Org. React. (NY)* 1989, 37, 57.
- [2] A. P. Davis, M. Jaspars, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 1176.
- [3] T. Tsunoda, M. Suzuki, R. Noyori, *Tetrahedron Lett.* 1980, 21, 71.
- [4] H. Sakurai, K. Sasaki, A. Hosomi, *Tetrahedron Lett.* 1981, 22, 745.
- [5] A. Mekhelfia, I. E. Markó, *Tetrahedron Lett.* 1991, 32, 4779.
- [6] In Lit. [3–5] wird explizit auf mißlungene Versuche, die Addition mit den entsprechenden Silylierungsmitteln zu katalysieren, hingewiesen. Im Gegensatz dazu stehen Umsetzungen, die leichter ablaufen, so wie beispielsweise die Reaktion von Allylsilanen mit Acetalen.
- [7] Silylierungsmittel sind in der Lage, die Addition stärkerer Nucleophile an Aldehyde zu katalysieren. So wurde berichtet, daß sowohl  $\text{Me}_3\text{SiOTf}$ <sup>[18]</sup> als auch die Kombination  $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{SnCl}_2$ <sup>[19]</sup> die Addition von Silylenolethern an konjugierte Aldehyde katalysieren, obwohl im ersteren Fall nur sehr niedrige Umsätze erzielt wurden.
- [8] S. Murata, M. Suzuki, R. Noyori, *Tetrahedron* 1988, 44, 4259.
- [9] N. Iwasawa, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* 1987, 463.
- [10] Herstellung von  $\text{B}(\text{OTf})_3$ : G. A. Olah, O. Farooq, S. M. F. Farnia, J. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 2560. Olah et al. haben die Wechselwir-

- kung von  $R_3SiOTf$  mit  $BCl_3$  und  $BBr_3$ ,  $^{11}B$ - und  $^{29}Si$ -NMR-spektroskopisch untersucht, jedoch, soweit uns bekannt, nicht über präparative Anwendungen dieser Mischungen berichtet: G. A. Olah, K. Laali, O. Farooq, *Organometallics* **1984**, *3*, 1337.
- [11]  $B(OTf)_3$  selbst ist in  $CH_2Cl_2$  oder  $CHCl_3$  nur wenig löslich.
- [12] Vergleiche  $\delta = -3.55$  ( $W_{1/2} = 53$  Hz) für  $H_2OTf^+B(OTf)_5$  in  $SO_2ClF$  bei  $-35^\circ C$ ; G. A. Olah, K. Laali, O. Farooq, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4591.
- [13] Nach Ergebnissen von Leitfähigkeitsmessungen in Dichlormethan ist Trimethylsilylperchlorat „schwach ionisch“: J. B. Lambert, J. A. McConnell, W. Schilf, W. J. Schultz, Jr., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 454.
- [14] Vergleiche  $Me_3SiOTf$   $\delta(H) = 0.50$ ,  $\delta(C) = 0.3$  ( $J(C,Si) = 60$  Hz);  $Me_3SiI$   $\delta(H) = 0.53$ ,  $\delta(C) = 6.5$  ( $J(C,Si) = 54$  Hz). Vor allem die Tatsache, daß  $J(C,Si)$  für  $Me_3SiB(OTf)_4$  den vorhergehenden Werten so ähnlich ist, legt nahe, daß die Hybridisierung des Siliciumatoms der in  $Me_3SiOTf$  und  $Me_3SiI$  gleicht: K. D. Summerhays, D. A. Deprez, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *118*, 19.
- [15] H. Ende, D. Domsch, H. Feger, U. Frick, A. Götz, H. H. Hergott, K. Hofmann, W. Kober, K. Krägeloh, T. Oesterle, W. Steppan, W. West, G. Simchen, *Synthesis* **1982**, 1.
- [16] G. A. Olah, S. C. Narang, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 2225.
- [17] T. Morita, Y. Okamoto, H. Sakurai, *Synthesis* **1981**, 745.

tisch, was in der Deacon-Reaktion zur Chlorerzeugung genutzt wird<sup>[4]</sup>.

Die äußeren Bedingungen der Beilstein-Probe erfüllen alle Voraussetzungen für eine PCDD/PCDF-Bildung: ausreichend hohe Verbrennungstemperaturen, chlorierte organische Verbindungen sowie die Gegenwart von Sauerstoff und Kupfer. Um diese Vermutung zu überprüfen, wurden insgesamt sieben Verbindungen untersucht: 2,4-Dichlor-, 2,4,6-Trichlor- und Pentachlorphenol (2,4-DCP), (2,4,6-TCP) bzw. (PCP) sowie Monochlorbenzol (MCB) als bekannte PCDD/PCDF-Vorstufen<sup>[3, 7]</sup>, Triphenylmethylchlorid (Trityl), Trichlorethylen (TRI) und Polyvinylchlorid (PVC), aus denen PCDD/PCDF nur durch eine sogenannte de-novo-Synthese entstehen können<sup>[3]</sup>.

Etwa 100 mg MCB und TRI wurden jeweils auf zehn Proben verteilt und entsprechend dem Beilstein-Test verbrannt. Hierfür wurde der Kupferdraht in die Substanzen in genau vorgewogenen Gläschchen getaucht und die Verbrennungsgase anschließend auf Glaswolle und Polyurethan(PU)-Schaum adsorbiert. In gleicher Weise behandelte man etwa 10 mg der chlorierten Phenole. Die exakten Substanzmengen wurden durch Rückwägung ermittelt. Bei PVC wurden 100 mg Polymer in kleine Stücke zerschnitten und in fünf Portionen verbrannt, wobei ausschließlich Glaswolle als Adsorbens diente. Die Adsorbentien wurden 8 h mit Toluol in der Soxhlet-Apparatur extrahiert. Nach Zugabe der  $^{13}C$ -markierten 2,3,7,8-substituierten PCDD/PCDF-Isomere, die zwischen vier und acht Chlorsubstituenten enthalten, erfolgte die Probenreinigung über eine alkalische Aluminiumoxidsäule nach Hagenmaier et al.<sup>[8]</sup>. Der Rückstand wurde, gelöst in 100  $\mu L$  Isooctan, mit Gaschromatograph (GC)/Massenspektrometer (MS)-Kopplung im SIM-Modus (selected ion monitoring) untersucht. Die vier- bis achtfach chlorierten PCDD/PCDF-Verbindungen wurden direkt über ihre korrespondierenden  $^{13}C$ -markierten internen Standards quantifiziert (Isotopenverdünnungs-Methode), während die Gehalte an ein- bis dreifach chlorierten PCDD/PCDF-Verbindungen über die Responsefaktoren von tetrachloriertem TeCDD/TeCDF berechnet wurden<sup>[9]</sup>.

Das Hauptanliegen unserer Untersuchungen war zu überprüfen, ob sich unter den Bedingungen der Beilstein-Probe, die einer typischen Verbrennung entsprechen, PCDD/PCDF bilden. Die exakten Bedingungen und damit die komplexen Reaktionen, die im Verlauf der Verbrennung stattfinden, sind von Experiment zu Experiment schwer reproduzierbar. So spielen Temperaturveränderungen je nach der Position des Kupferdrahtes innerhalb der Flamme sowie unterschiedlich lange Induktionsperioden in Abhängigkeit von der jeweiligen Substanz und der eingesetzten Menge eine wesentliche Rolle. Da darüber hinaus zahlreiche individuelle Varianten der Beilstein-Probe existieren, können unsere Ergebnisse lediglich Größenordnungen der PCDD/PCDF-Bildung liefern.

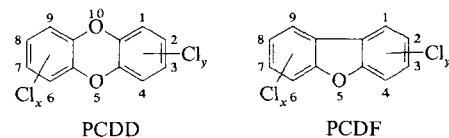
Die Temperatur innerhalb der Glaswolle erreichte bei unseren Experimenten in Abhängigkeit von der jeweiligen Versuchsdauer (10–30 s) Maxima zwischen 300 und 500 °C (Abb. 1). Sie fiel schnell ab, nachdem der Brenner nach jeder einzelnen Reaktion wieder entfernt wurde. Die Temperatur innerhalb des PU-Schaumes überstieg niemals 40 °C, die der schwach entleuchteten Brennerflamme lag zwischen 700 und 900 °C. Ein katalysierender Einfluß für die PCDD/PCDF-Bildung durch die Oberfläche der Glaswolle oder anderer anorganischer Adsorbentien kann grundsätzlich nicht ausgeschlossen werden; die Probenahme für die sich anschließende GC/MS-Untersuchung ist jedoch Stand der Technik für die Erzeugung und analytische Charakterisierung gasförmiger Verbrennungsprodukte und wurde bereits in vergleichbarer Form in anderen Arbeitskreisen angewendet<sup>[10–12]</sup>.

## Die Beilstein-Probe: Eine unbeabsichtigte Dioxin-Quelle in Routine- und Forschungslaboreien?

Von Barbara M. Scholz-Böttcher, Müfit Bahadir\* und Henning Hopf

1872 stellte F. Beilstein sein inzwischen klassisches Experiment als einfachen Test auf Halogene in organischen Verbindungen vor<sup>[1]</sup>, die beim Verbrennen der Substanz auf Kupferdraht als flüchtige Kupferhalogenide an der Grünfärbung der Flamme nachgewiesen werden können. Trotz bestehender Zweifel an der Spezifität<sup>[2]</sup> wird die Beilstein-Probe als schneller Screening-Test – vor allem auf Chlorid – noch häufig angewendet.

Die Verbrennung chlorierter organischer Verbindungen ist vermutlich eine wesentliche Quelle für Dibenzo-*p*-dioxine und -furane (PCDD bzw. PCDF)<sup>[3]</sup>, die aufgrund von präformierten Strukturen der Edukte und einer katalysierten de-novo-Synthese während der Verbrennung gebildet werden (Schema 1). Es ist inzwischen unumstritten, daß Spuren von Kupfer(II)-chlorid die Synthese von PCDD und PCDF



Schema 1. Strukturen der polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF).  $x = 1-4$ ,  $y = 0-4$ .

bei thermischen Prozessen stark katalysieren. Dies wurde durch Modellexperimente mit synthetischen Matrizes und auch mit Flugasche aus Müllverbrennungsanlagen bestätigt<sup>[4–6]</sup>. Das Temperatuoptimum für die PCDD/PCDF-Bildung liegt bei 300 °C. Aromatische Strukturen, die durch nicht vollständige Verbrennung entstehen, können durch Chlorradikale, aber auch durch freies Halogen, chloriert werden. Bei thermischer Aktivierung setzt  $CuCl_2$  direkt Chlor frei. Der Luftsauerstoff wirkt darüber hinaus katalytisch,

[\*] Prof. Dr. M. Bahadir, Dr. B. M. Scholz-Böttcher

Institut für Ökologische Chemie und Abfallanalytik der Technischen Universität  
Hagenring 30, D-3300 Braunschweig

Prof. Dr. H. Hopf

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig