

- 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 (Triptyl), 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.

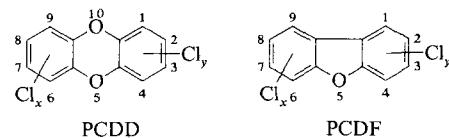
Die Temperatur innerhalb der Glaswolle erreichte bei unseren Experimenten in Abhängigkeit von der jeweiligen Versuchsdauer (10–30 s) Maxima zwischen 300 und 500 °C (Abb. 1). Sie fiel schnell ab, nachdem der Brenner nach jeder einzelnen Reaktion wieder entfernt wurde. Die Temperatur innerhalb des PU-Schaumes 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

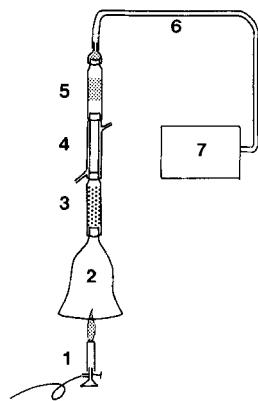


Abb. 1. Verwendete Apparatur zur Durchführung der Beilstein-Probe. Bunnenbrenner (1), Trichter (2), Rohr mit Glaswolle gefüllt (3), Wasserkühler (4), Rohr mit PU-Schaum gefüllt (5), PVC-Schlauch (6), Pumpe (7).

Die Beilstein-Probe führte bei allen untersuchten Verbindungen zur Bildung von PCDD/PCDF (Tabelle 1). Die Toxizitätsäquivalente (TEQ), bezogen auf 2,3,7,8-TeCDD, wurden unter Verwendung der vom Bundesgesundheitsamt vorgeschlagenen Toxizitätsfaktoren berechnet.

Tabelle 1. PCDD/PCDF-Konzentrationen in den Verbrennungsgasen der Beilstein-Probe [ng pro g Testsubstanz]. Summenzeichen kennzeichnen die Gesamtkonzentration der Furane/Dioxine mit angegebenem Substitutionsgrad. Die mit 2,3,7,8 bezeichneten Zeilen beziehen sich auf die entsprechenden 2,3,7,8-chlorsubstituierten Verbindungen der voranstehenden Zeile. Cl<sub>4</sub>–Cl<sub>8</sub> bedeutet Gesamtkonzentration der Cl<sub>4</sub>- bis Cl<sub>8</sub>-substituierten Verbindungen.

Furane Dioxine	PCP	2,4,6- TCP	2,4- DCP	MBC	Trityl	TRI	PVC
[a]	[ng g <sup>-1</sup> ]						
Σ MoCDF	—	—	10	—	162	—	—
Σ DiCDF	—	550	143	300	285	31	—
Σ TrCDF	—	1 638	8 638	90	223	—	—
Σ TeCDF	70	7 344	2 076	148	254	2	7
2,3,7,8	—	47	—	3	—	—	+
Σ PeCDF	9	1 206	686	41	62	3	15
2,3,7,8	—	85	151	16	17	5	14
Σ HxCDF	1 026	475	24	49	—	72	44
2,3,7,8	410	371	—	14	—	30	44
Σ HpCDF	6 341	1 097	381	28	77	474	121
2,3,7,8	4 438	975	276	11	39	345	79
OcCDF	141	688	152	20	—	544	93
Σ Cl <sub>4</sub> –Cl <sub>8</sub>	7 587	10 810	3 319	286	392	1 095	279
Σ PCDF	7 587	12 998	4 109	676	1 062	1 126	279
Σ MoCDD	—	—	—	—	—	—	—
Σ DiCDD	—	25	419	—	—	—	—
Σ TrCDD	—	1 813	1 209	12	—	—	—
Σ TeCDD	114	58 813	1 848	111	—	—	2
2,3,7,8	—	—	—	—	—	—	—
Σ PeCDD	333	6 963	324	168	—	—	—
2,3,7,8	123	16	—	52	—	—	—
Σ HxCDD	2 649	6 050	371	491	—	—	7
2,3,7,8	1 118	144	29	126	—	—	7
Σ HpCDD	61 565	3 100	1 524	391	—	27	43
2,3,7,8	31 405	2 158	1 095	204	—	15	21
OcCDD	270 730	14 369	26 325	145	169	79	56
Cl <sub>4</sub> –Cl <sub>8</sub>	335 091	89 295	30 419	1 306	169	107	108
Σ PCDD	335 091	91 133	32 047	1 318	169	107	108
TEQ	852	915	111	31.5	5.2	8.2	7.5

[a] Mo = mono, Di = di, Tr = tri, Te = tetra, Pe = penta, Hx = hexa, Hp = hepta, Oc = octa.

Chlorierte Phenole sind bekannte Vorstufen von PCDD/PCDF. In den Verbrennungsgasen von PCP und 2,4,6-TCP überwogen die direkten Kondensationsprodukte OcCDD bzw. TeCDD. 2,3,7,8-TeCDD konnte in keinem der Fälle

nachgewiesen werden. Bei 2,4,6-TCP und 2,4-DCP wurden deutlich höher chlorierte PCDD/PCDF-Isomere erhalten, als es der intermolekularen Kondensation entspricht. Dies läßt sich durch eine Kupfer-katalysierte Aufchlorierung erklären. Bei 2,4-DCP dominierte nicht die Bildung des direkten Kondensationsprodukts, sondern von OcCDD. Eine untergeordnete Ursache kann zusätzlich eine nicht vollständige Adsorption von ein- und zweifach chlorierten PCDD/PCDF sein, die aufgrund der vergleichsweise hohen Dampfdrücke dieser Isomere nicht auszuschließen ist<sup>[17]</sup>. Die Bildung aller PCDD/PCDF mit Ausnahme von MoCDD/MoCDF und DiCDD ließ sich aus MCB beobachten. Die gebildeten Mengen sind eine Größenordnung unterhalb derjenigen, die aus den Chlorphenolen entstanden. Dies könnte auf den zusätzlich notwendigen Einbau von Sauerstoff in das Molekül zurückzuführen sein. Aus Trityl, TRI und PVC entstanden während der Beilstein-Probe überwiegend PCDF-Kongeneren durch de-novo-Synthese. Da das direkte Kondensationsprodukt aus drei Trichlorethylenmolekülen Hexachlorbenzol ist, liegt hierin vermutlich die Ursache für den dominierenden Anteil höher chlorierter PCDD/PCDF in den Verbrennungsgasen von TRI.

Die Diskussion, ob bei der Verbrennung von Polyvinylchlorid PCDD/PCDF gebildet werden, verläuft kontrovers. Während einerseits der Einfluß von PVC auf die Konzentration von PCDD/PCDF in Verbrennungsgasen verneint wird<sup>[13]</sup>, konnte andererseits gezeigt werden, daß diese Verbindungen bei der oxidativen Verbrennung von PVC durch Wechselwirkungen zwischen Kohlenwasserstoffen und HCl, beides gebildete Verbrennungsprodukte, entstehen<sup>[14]</sup>. Bei der Beilstein-Probe dient PVC sowohl als Quelle für organische Verbindungen als auch für Chlorspezies, so daß eine Kupfer-katalysierte PCDD/PCDF-Bildung stattfindet.

Zusammenfassend zeigen unsere Untersuchungen, daß unter den Bedingungen der Beilstein-Probe mit einer PCDD/PCDF-Bildung gerechnet werden muß. Sie ist sowohl auf präformierte Strukturen der Edukte als auch auf eine stattfindende de-novo-Synthese zurückzuführen. Es wurden Gesamtgehalte von 0.4–340 µg PCDD/PCDF und 5–915 ng TEQ pro Gramm untersuchter Substanz bestimmt. In keinem Fall konnte 2,3,7,8-TeCDD selbst nachgewiesen werden. Hauptgrund hierfür ist vor allem das Substitutionsmuster der untersuchten Verbindungen. Der Einsatz von 2,4,5-TCP hätte mit Sicherheit zu einer hohen Ausbeute an 2,3,7,8-TeCDD/TeCDF und zu entsprechend hohen TEQs geführt, was wir in unserem Labor vermeiden wollten.

Basierend auf dem heutigen Stand der Wissenschaft liegen die nationalen ADI-Werte (acceptable daily intake) für 2,3,7,8-TeCDD TEQ zwischen 1 und 10 pg pro kg Körpergewicht, entsprechend 70–700 pg für einen Erwachsenen. Je nach verwendetem Kupferträger (z.B. einem Kupferdraht oder -pfennig) werden für eine Beilstein-Probe etwa 1–5 mg einer unbekannten Verbindung eingesetzt. Bei der Verwendung von 5 mg 2,4,6-TCP werden mehr als 4500 pg 2,3,7,8-TeCDD TEQ freigesetzt. Diese Berechnung verdeutlicht, daß je nach verwandelter Substanz bereits eine einzige Beilstein-Probe den täglichen Toleranzwert deutlich überschreiten kann. Zusätzlich muß mit einer Langzeitakkumulation z.B. an Staubpartikeln in Forschungs- und Lehrlaboratorien gerechnet werden.

Als Ergebnis unserer Untersuchungen schlagen wir vor, die Beilstein-Probe auf Halogene in der täglichen Laborroutine zu ersetzen<sup>[15]</sup> oder nur unter einem Abzug durchzuführen, der mit einem Aktivkohlefilter und einer UV-Lampe zu Dekontaminationszwecken ausgestattet ist, falls ein Verzicht auf diesen Test nicht möglich ist.

Eingegangen am 2. Oktober 1991 [Z 4949]

CAS-Registry-Nummern:

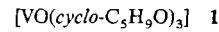
$\Sigma$  MoCDF, 42934-53-2;  $\Sigma$  DiCDF, 43047-99-0;  $\Sigma$  TrCDF, 43048-00-6;  $\Sigma$  TeCDF, 30402-14-3; 2,3,7,8-TeCDF, 51207-31-9;  $\Sigma$  PeCDF, 30402-15-4; 2,3,7,8-PeCDF, 114464-92-5;  $\Sigma$  HxCDF, 55684-94-1; 2,3,7,8-HxCDF, 114464-90-3;  $\Sigma$  HpCDF, 38998-75-3; 2,3,7,8-HpCDF, 114464-91-4; OcCDF, 39001-02-0;  $\Sigma$  MoCDD, 35656-51-0;  $\Sigma$  DiCDD, 64501-00-4;  $\Sigma$  TrCDD, 69760-96-9;  $\Sigma$  TeCDD, 41903-57-5; 2,3,7,8-TeCDD, 1746-01-6;  $\Sigma$  PeCDD, 36088-22-9; 2,3,7,8-PeCDD, 40321-76-4;  $\Sigma$  HxCDD, 34465-46-8; 2,3,7,8-HxCDD, 132642-81-0;  $\Sigma$  HpCDD, 37871-00-4; 2,3,7,8-HpCDD, 35822-46-9; OcCDD, 3268-87-9; 2,4-Dichlorphenol, 120-83-2; 2,4,6-Trichlorphenol, 88-06-2; Pentachlorphenol, 87-86-5; Monochlorbenzol, 108-90-7; Triphenylmethylichlorid, 76-83-5; Trichlorethylen, 79-01-6; Polyvinylchlorid, 9002-86-2.

- [1] F. Beilstein, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1872**, 5, 620–621.  
[2] A. Keller, *Nature* **1951**, 167, 907–908.  
[3] O. Hutzinger, H. Fiedler, *VDI Berichte: Dioxin; Eine technische Herausforderung Vol. 634* (Hrsg.: VDI-Kommission Reinhaltung der Luft), VDI, Düsseldorf, **1987**, S. 17–35.  
[4] H. Hagenmaier, H. Brunner, R. Haag, M. Kraft, *VDI Berichte DIOXIN*, VDI, Düsseldorf, **1987**, S. 557–584.  
[5] L. Stieglitz, H. Vogg, *Formation and Decomposition of Polychlorodibenzodioxins and -furans in Municipal Waste Incineration*, Vol. KfK 4379, Kernforschungszentrum Karlsruhe, **1988**.  
[6] K. Jay, L. Stieglitz, *Chemosphere* **1991**, 22, 987–996.  
[7] *Sachstand Dioxine, UBA-Berichte 5/85* (Hrsg.: Umweltbundesamt), Erich Schmidt Verlag, Berlin, **1985**.  
[8] H. Hagenmaier, H. Brunner, R. Haag, H.-J. Kunzendorf, M. Kraft, K. Tichaczek, U. Weberruß, *VDI Berichte DIOXIN*, Düsseldorf, **1987**, S. 61–89.  
[9] Experimentelle und analytische Details werden an anderer Stelle publiziert.  
[10] E. S. Lahaniatis, D. Bieniek, L. Vollmer, F. Korte, *Chemosphere* **1981**, 8, 935–943.  
[11] E. S. Lahaniatis, E. Clausen, D. Bieniek, F. Korte, *Chemosphere* **1985**, 14, 233–238.  
[12] W. Merz, H.-J. Neu, M. Kuck, K. Winkler, S. Gorbach, H. Muffer, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1986**, 325, 449–460.  
[13] K.-G. Malle, *GIT Fachz. Lab.* **1991**, 35, 757–765.  
[14] A. B. J. Oudhuis, P. J. J. Tromp, K. Olie, J. A. Moulijn, *10th international meeting DIOXIN 90, short papers, Combustion, Pulp & Paper, Soil, Remedial action, Destruction, General topics Vol. 3* (Hrsg.: O. Hutzinger, H. Fiedler), ECO-INFORMA, Bayreuth, **1990**, S. 303–306.  
[15] Die vorliegende Untersuchung wurde durch H. Hopf angeregt, dem bei der Demonstration der Beilstein-Probe in der Grundvorlesung „Organische Chemie“ auffiel, daß bei diesem Test nahezu ideale Bedingungen für die Bildung von „Dioxinen“ vorliegen.

Vanadat inhibiert, wobei die Inhibition von Ribonuclease A<sup>[4]</sup> und T<sub>1</sub><sup>[5]</sup> gut untersucht ist. Die Spaltung (oder Knüpfung) der Phosphoesterbindung in RNA verläuft über einen pentavalenten, trigonal-bipyramidalen Zwischenzustand<sup>[6]</sup>. Vanadatester können kompetitiv zu Phosphatestern als Substrat von Enzymen aufgenommen werden<sup>[3]</sup> und blockieren somit deren Funktion. Solche Vanadatester-Enzymkomplexe, die stabile Analoga des Übergangszustandes der Phosphorylierungsreaktion sind, konnten mit systematischen <sup>51</sup>V-NMR-Untersuchungen nachgewiesen<sup>[7]</sup>, jedoch noch nicht isoliert werden. Wir haben nun zu deren näherer Charakterisierung modellhafte Untersuchungen mit Cyclopentanol durchgeführt<sup>[8]</sup>, die zeigen, daß Vanadatester im Gegensatz zu Phosphatestern pentakoordiniert vorliegen können.

Vanadat(v) bildet mit Cyclopentanol (ROH) in wäßrigem Medium <sup>51</sup>V-NMR-spektroskopisch identifizierbare Ester. Die Hauptkomponente der Produkte bei physiologischem pH-Wert ist ein Ester der Zusammensetzung [HVO<sub>3</sub>(OR)]<sup>-</sup> mit einer Bildungskonstante von  $K = 0.13(2) \text{ M}^{-1}$ <sup>[9]</sup>.

In nichtwässrigen Systemen, in denen die Kondensationsreaktion von Monovanadat zu Oligovanadaten als Konkurrenzreaktion entfällt, ist die Bildungstendenz für Vanadatester gegenüber derjenigen von Phosphat abgeleiteter Ester deutlich ausgeprägt. Der Vanadatester **1**, hergestellt aus



VOCl<sub>3</sub> und cyclo-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>OH<sup>[10]</sup>, zeigt im <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum bei Konzentrationen über 100 mM ein Signal ( $\delta = -616$ ); bei kleineren Konzentrationen kommt ein zweites Signal ( $\delta = -623$ ) hinzu, das mit abnehmender Gesamtkonzentration zunehmend an Intensität gewinnt (Abb. 1). Wir

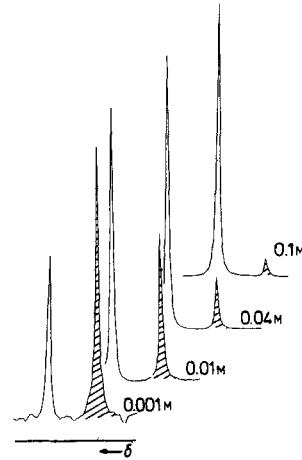


Abb. 1. <sup>51</sup>V-NMR-Spektren (94.7 MHz) von  $[\text{VO}(\text{cyclo-C}_5\text{H}_9\text{O})_3]$  **1** in CDCl<sub>3</sub>, zeigen für vier Konzentrationen  $c$  die durch Gleichung (a) beschriebene Gleichgewichtslage. Das Signal bei höherem Magnetfeld ( $\delta^{(51)\text{V}} = -623$ ; schraffiert) entspricht dem Monomer, das bei  $\delta = -616$  dem Dimer. Ein 2D-EXSY(Exchange Spectroscopy)-Experiment beweist, daß hier tatsächlich der in Gleichung (a) formulierte chemische Austausch erfolgt.

## Tris(cyclopentanolato)oxovanadium(V): Ein Modell für den Übergangszustand der enzymatischen Phosphoesterspaltung \*\*

Von Frank Hillerns, Falk Olbrich, Ulrich Behrens  
und Dieter Rehder \*

Professor Reinhard Nast zum 80. Geburtstag gewidmet

Alkoxo-oxovanadium(Verbindungen (Vanadatester) sind in jüngster Zeit – einerseits aufgrund ihres Potentials für die Erzeugung dünner Metalloxid- und -carbidschichten aus der Dampfphase<sup>[1]</sup>, andererseits aufgrund der biologischen Bedeutung der Vanadiumesterbindung – in den Blickpunkt des allgemeinen Interesses gerückt. Diese esterartige Bindung von Vanadat(v) (H<sub>2</sub>VO<sub>4</sub><sup>-</sup>) wird beispielsweise im Zusammenhang mit Vanadat-abhängigen Haloperoxidasen aus marinem Braunalgen<sup>[2]</sup> und der Wechselwirkung von Vanadat mit Phosphat-metabolisierenden Enzymen und deren Substraten diskutiert<sup>[3]</sup>. Einige dieser Enzyme werden durch

[\*] Prof. Dr. D. Rehder, Dipl.-Chem. F. Hillerns, Dipl.-Chem. F. Olbrich, Prof. Dr. U. Behrens  
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Martin-Luther-King-Platz 6, W-2000 Hamburg 13

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

haben früher schon aus der Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit von  $\delta^{(51)\text{V}}$  anderer Vanadatester geschlossen, daß mindestens zwei Spezies in Austauschgleichgewichten vorliegen [Gl. (a)]<sup>[8b, 11]</sup>. Mit R = cyclo-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub> ist nun der Austausch bereits bei Raumtemperatur so langsam, daß