

## Vollständige Niedertemperaturverbrennung von Methan über Mn-, Co- oder Fe-stabilisiertem $\text{ZrO}_2$ \*\*

Vasant R. Choudhary\*, Balu S. Uphade,  
Suryakant G. Pataskar und Alive Keshavaraja

Die Konzentration von Methan in der Atmosphäre steigt<sup>[1]</sup>. Methan ruft einen viel stärkeren Treibhauseffekt hervor als Kohlendioxid. Deshalb ist die Beseitigung der Methanemissionen aus Erdgasmotoren und Kraftwerken und auch die der Erdöl- und petrochemischen Industrien durch vollständige Verbrennung zu Kohlendioxid dringend nötig. Methan ist der inerte Kohlenwasserstoff, und daher ist seine oxidative Vernichtung durch vollständige Verbrennung bei niedriger Temperatur (aus ökonomischen Gründen unter 600 °C) schwierig. Bei der Niedertemperaturverbrennung von leichten Kohlenwasserstoffen<sup>[2–4]</sup> oder Methan<sup>[5–10]</sup> zeigen Edelmetallkatalysatoren eine hohe Aktivität. Allerdings stehen einer breiten Verwendung dieser Katalysatoren zur Beseitigung von Methanemissionen die Seltenheit und die hohen Kosten der Edelmetalle entgegen. Man ist daher bestrebt, Edelmetallkatalysatoren durch gemischte Metalloxidkatalysatoren mit Perowskit- $\text{ABO}_3$ -Struktur<sup>[11–18]</sup> (A = La oder anderes Seltenerdmetall, mit oder ohne teilweise Substitution durch Erdalkalimetalle, B = Übergangsmetall, z.B. Mn, Fe, Co, Ni) zu ersetzen. Wir zeigen hier, daß Mn-, Co- oder Fe-stabilisierte  $\text{ZrO}_2$ (kubisch)-Katalysatoren bei geringer Temperatur eine viel höhere Methanverbrennungsaktivität haben als die zuvor erwähnten Perowskit-Katalysatoren und daß ihre Aktivität etwa der der Edelmetallkatalysatoren entspricht. Wir zeigen außerdem, daß durch Einlagerung des Übergangsmetalls in die Struktur von  $\text{ZrO}_2$  nicht nur dessen kubische (Fluorit-)Form stabilisiert wird, sondern daß auch die Reaktivität des Gittersauerstoffs erhöht wird, was zur vollständigen Verbrennung von Methan bei niedriger Temperatur genutzt werden kann (Abb. 1).

Die Übergangsmetalle, insbesondere Mn, Co, Fe, Ni, Cu und Cr, werden in einer Konzentration von 20 Mol-% in die Struktur von Zirkoniumdioxid eingelagert. Mn-stabilisiertes  $\text{ZrO}_2$  hat die höchste katalytische Aktivität. Sie ist viel größer als die von Mn-imprägniertem  $\text{ZrO}_2$  mit einem Mn/Zr-Verhältnis von 0.25; letzteres ist ein Gemisch aus  $\text{MnO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$ (monoklin). Mn-imprägniertes  $\text{ZrO}_2$  mit einem viel geringeren Mn/Zr-Verhältnis (0.05) und reines  $\text{MnO}_2$  (d.h. Mn/Zr =  $\infty$ ) wiesen bei 500 °C ebenfalls eine viel geringere Methanverbrennungsaktivität auf (Methanumsatz: 26.3 bzw. 9.6%). Der Mn-stabilisierte  $\text{ZrO}_2$ -Katalysator zeigt nach 50 h Einsatz bei 500 °C für die Methanverbrennung keinen Aktivitätsabfall.

Wird reines Methan bei 500 °C in Abwesenheit von freiem  $\text{O}_2$  über Mn-stabilisiertes  $\text{ZrO}_2$  gepulst, so wird beim ersten Puls ein hoher Anteil an Methan zu Kohlendioxid oxidiert (Abb. 2 oben). Der Umsatz verringert sich allerdings mit steigender Pulszahl und fällt bis zum 45. Puls auf einen sehr geringen Wert ab. Der anfänglich hohe Umsatz wird aber nach der Reoxidation des deaktivierten Katalysators durch Luft (30 min bei 500 °C) wieder erreicht. Dies zeigt klar die Beteiligung von Gittersauerstoff des Katalysators bei der Methanverbrennung und

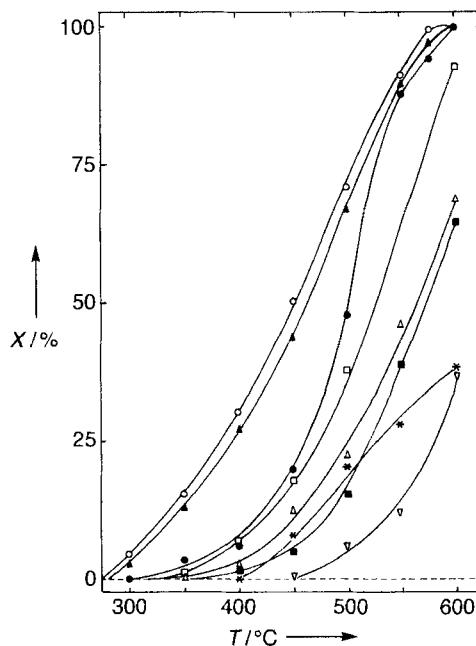


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit des Methanumsatzes bei der vollständigen Verbrennung über Mn-stabilisiertem  $\text{ZrO}_2$  (○), Co-stabilisiertem  $\text{ZrO}_2$  (●), Fe-stabilisiertem  $\text{ZrO}_2$  (▲), Cr-stabilisiertem  $\text{ZrO}_2$  (■), Cu-stabilisiertem  $\text{ZrO}_2$  (◇), Ni-stabilisiertem  $\text{ZrO}_2$  (△), Mn-imprägniertem  $\text{ZrO}_2$  (\*) und reinem  $\text{ZrO}_2$  (▽) [Zufuhr = 1 Mol-%  $\text{CH}_4$  in Luft, (GHSV = 51 000  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ].

bestätigt außerdem, daß der katalytischen Methanverbrennung ein Redoxmechanismus zugrundeliegt. Der während der ersten Pulse nach der Reoxidation beobachtete etwas höhere Umsatz kann chemisorbiertem Sauerstoff auf dem Katalysator und/oder einer teilweisen Reduktion des frischen Katalysators während der Lagerung vor dem Einsatz zugeschrieben werden.

In Abbildung 2 unten wird die Reaktivität des Gittersauerstoffs von Mn-stabilisiertem  $\text{ZrO}_2$ -, Mn-imprägniertem  $\text{ZrO}_2$ - (Mn/Zr = 0.25) und reinen  $\text{ZrO}_2$ -Katalysatoren bei der Methanverbrennung verglichen. Dazu wurde Methan (in Abwesenheit von freiem  $\text{O}_2$ ) bei mehreren Temperaturen über die Katalysatoren gepulst. Der Methanumsatz über Mn-stabilisiertem  $\text{ZrO}_2$  ist verglichen mit dem über den beiden anderen Katalysatoren sehr hoch. Die Reaktivität des Gittersauerstoffs des  $\text{ZrO}_2$ -Katalysators kann also durch Mn-Dotierung, die außerdem die kubische Phase stabilisiert, deutlich erhöht werden. Unsere Untersuchungen der temperaturprogrammierten Reaktion von reinem Methan (in Abwesenheit von freiem  $\text{O}_2$ ) über den Katalysatoren ergaben außerdem, daß die Reaktivität des Gittersauerstoffs aller Übergangsmetall-stabilisierten  $\text{ZrO}_2$ -Katalysatoren viel höher ist als die von reinem  $\text{ZrO}_2$  und in der Größenordnung der beobachteten Methanverbrennungsaktivität (in Gegenwart von freiem  $\text{O}_2$ ) dieser Katalysatoren liegt. Diese Beobachtungen zeigen, daß die hohe katalytische Aktivität bei der Methanverbrennung der hohen Reaktivität des Gittersauerstoffs des Katalysators zuzuschreiben ist.

In Tabelle 1 wird die Methanverbrennungsaktivität von Mn-, Co- und Fe-stabilisierten  $\text{ZrO}_2$ -Katalysatoren mit der von Katalysatoren mit Perowskitstruktur (die für hohe Methanverbrennungsaktivität bekannt sind) und der von Edelmetallkatalysatoren bei gleicher Gasgeschwindigkeit (GHSV) verglichen. Der Vergleich macht deutlich, daß die stabilisierten  $\text{ZrO}_2$ -Katalysatoren eine viel höhere Aktivität als die Katalysatoren mit Perowskitstruktur haben; sie ähnelt der von Edelmetallkatalysatoren. Die stabilisierten  $\text{ZrO}_2$ -Katalysatoren, insbesondere

\* Dr. V. R. Choudhary, B. S. Uphade, S. G. Pataskar, A. Keshavaraja  
Chemical Engineering Division  
National Chemical Laboratory  
Pune – 411008 (Indien)  
Telefax: Int. + 212/333941  
E-mail: vrc@ncl.ernet.in

\*\* Diese Arbeit wurde vom Council of Scientific and Industrial Research, New Delhi, gefördert (Senior Research Fellowship für B.S.U. und A.K.).

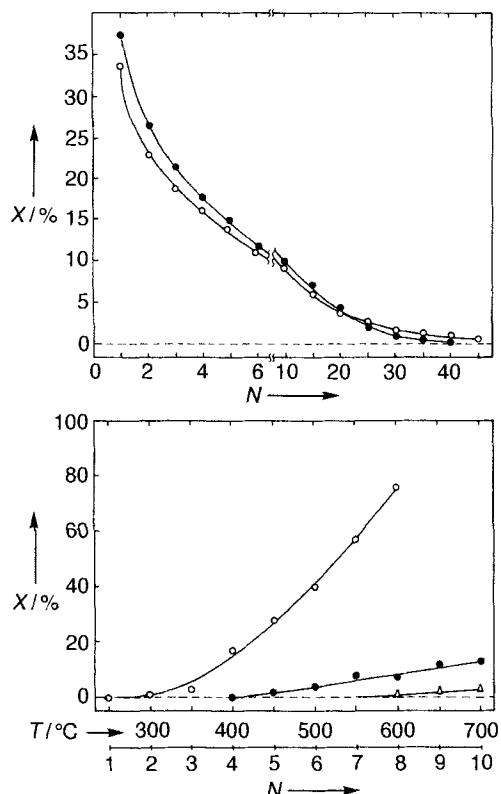


Abb. 2. Oben: Abhängigkeit des Methanumsatzes  $X$  von der Pulszahl  $N$  beim Pulsen von Methan (in Abwesenheit von freiem  $O_2$ ) bei  $500^\circ\text{C}$  über frisches, Mn-stabilisiertes  $\text{ZrO}_2$  (○) und deaktiviertes, Mn-stabilisiertes  $\text{ZrO}_2$  nach Reoxidation durch Luft bei  $500^\circ\text{C}$  (●) [Puls:  $0.2 \text{ cm}^3$  reines Methan, Trägergas: He ( $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ), Katalysatormenge:  $0.1 \text{ g}$ ]. Unten: Temperaturabhängigkeit des Methanumsatzes beim Pulsen von Methan (in Abwesenheit von freiem  $O_2$ ) über Mn-stabilisiertes  $\text{ZrO}_2$  (○), Mn-imprägniertes  $\text{ZrO}_2$  (●) und reines  $\text{ZrO}_2$  (Δ) [Katalysatormenge:  $0.1 \text{ g}$ , Puls:  $0.2 \text{ cm}^3$  reines Methan, Trägergas: He ( $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ )].

Tabelle 1. Vergleich von Mn-, Co- und Fe-stabilisierten  $\text{ZrO}_2$ (kubisch)-Katalysatoren mit Perowskitstruktur und Edelmetallkatalysatoren bei der vollständigen Verbrennung von Methan ( $\text{GHSV} = 51000 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ).

Katalysator	Oberfläche [ $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ ]	$T [^\circ\text{C}]$ für 50% Umsatz	$T [^\circ\text{C}]$ für 90% Umsatz
$\text{LaNiO}_3$	4.5	793	>> 800
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_3$	3.5	620	740
$\text{LaCoO}_3$	2.4	633	750
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$	2.2	637	753
$\text{LaMnO}_3$	3.2	693	793
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	5.9	670	760
$\text{LaFeO}_3$	6.8	617	713
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$	5.3	610	712
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$	3.5	660	775
$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1 Gew.-% Pt) [7]	—	545	650
$\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1 Gew.-% Pd) [7]	—	400	445
Fe-stabilisiertes $\text{ZrO}_2$	102	503	557
Co-stabilisiertes $\text{ZrO}_2$	98	464	550
Mn-stabilisiertes $\text{ZrO}_2$	105	450	545

Mn- und Co-stabilisierte  $\text{ZrO}_2$ -Katalysatoren, eignen sich demnach sehr gut als Katalysatoren zur Niedertemperaturverbrennung von Methan und damit zur Beseitigung von Methanemissionen. Die hohe Methanverbrennungsaktivität dieser Katalysatoren bei geringer Temperatur ist der hohen Reaktivität ihres Gittersauerstoffs und der hohen Beweglichkeit des Sauerstoffs in stabilisiertem  $\text{ZrO}_2$  zuzuschreiben, die den Redoxprozeß bei

der katalytischen Methanverbrennung erleichtern. Das Mn-dotierte  $\text{ZrO}_2$  in seiner kubischen Form ist bis  $700^\circ\text{C}$  stabil<sup>[19]</sup>.

Die Erhöhung der Reaktivität von Gittersauerstoff bei der Stabilisierung von  $\text{ZrO}_2$  durch Mn oder andere Übergangsmetalle kann ihre Ursache in der Erzeugung von Gitterdefekten haben. Diese führen zur Bildung von niedrig koordinierten Gittersauerstoff- und Übergangsmetallzentren auf der Katalysatoroberfläche. Sie erhöhen außerdem die Beweglichkeit von Sauerstoff sowohl auf der Oberfläche als auch im Inneren des Katalysators.

### Experimentelles

Die Übergangsmetall- (Cr, Mn, Fe, Co, Ni oder Cu) stabilisierten  $\text{ZrO}_2$ (kubisch)-Katalysatoren wurden wie folgt hergestellt: Mischen von wässrigen Lösungen von Zirconiumnitrat und einem der Übergangsmetallnitrate (Molverhältnis Übergangsmetall/Zr = 0.25), gemeinsames Ausfällen der Metallhydroxide aus der Lösung mit wäbrigem Tetramethylammoniumhydroxid (25proz.) unter heftigem Rühren bei  $30^\circ\text{C}$ , pH 8, Waschen (mit entionisiertem Wasser), Trocknen des erhaltenen Niederschlags (2 h bei  $110^\circ\text{C}$ ), 8 h Calcinen an Luft bei  $500^\circ\text{C}$  und zum Schluß 1 h bei  $600^\circ\text{C}$ . Die Stabilisierung von Übergangsmetall-dotierten  $\text{ZrO}_2$ -Katalysatoren in ihrer kubischen Form wird durch Vergleich ihrer Netzebenenabstände  $d$  bestätigt ( $d = 2.96(\text{vs}), 2.56(\text{m}), 1.81(\text{vs}), 1.54(\text{vs}), 1.48(\text{w}), 1.28(\text{w}), 1.17(\text{w})$  und  $1.15(\text{w})$  (vs = sehr stark, m = mittel und w = schwach)), die durch Röntgenbeugung (XRD) erhalten wurden. Die Stabilisierung von  $\text{ZrO}_2$  in kubischer Form durch Dotierung mit Mn [19], Fe [20, 21] oder Co [22] ist bekannt. Der reine  $\text{ZrO}_2$ -Katalysator wurde wie zuvor beschrieben hergestellt, allerdings ohne Zusatz einer Übergangsmetallverbindung. Mn-imprägniertes  $\text{ZrO}_2$  ( $\text{Mn}/\text{Zr} = 0.25$  und 0.05) wurde durch Imprägnieren von  $\text{ZrO}_2$  mit  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  nach dem Incipient-wetness-Verfahren und anschließendes Calcinen wie zuvor beschrieben hergestellt. Die Katalysatoren mit Perowskitstruktur (Tabelle 1), die zu Vergleichszwecken dienten, wurden durch gemeinsames Ausfällen der entsprechenden Metallcarbonate, 4 h Zersetzen bei  $500^\circ\text{C}$ , Pulverisieren und Pelletieren und zuletzt 6 h Calcinen an Luft bei  $900^\circ\text{C}$  hergestellt. Die Perowskitstruktur der Katalysatoren wurde durch Röntgenbeugung bestätigt. Die Methanverbrennungsaktivität aller Katalysatoren wurde bei mehreren Temperaturen bei Atmosphärendruck in einem kontinuierlichen Festbett-Mikroreaktor aus Quarz (I.D. 10 mm) gemessen. Der Reaktor enthält 0.1 g Katalysator (22–30 mesh, Teilchengröße), die einheitlich mit 0.4 g inerten  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Teilchen (22–30 mesh) vermischt waren. 1 Mol-% Methan in Luft wurde mit einer Gasgeschwindigkeit von  $51000 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$  (gemessen bei  $0^\circ\text{C}$  und 1 atm) zugeführt. Die Reaktionstemperatur wurde mit einem Chromel-Alumel-Thermoelement im Katalysatortbett gemessen. Die Produkte wurden (nach Kondensieren des Wassers aus dem Produktstrom bei  $0^\circ\text{C}$ ) mit einem Gaschromatographen mit On-line-Detektion unter Verwendung von Molekularsieb- und Spheroarbsäulen analysiert. Die Pulsreaktion von Methan über dem Katalysator in Abwesenheit von freiem  $O_2$  wurde in einem Quarz-Pulsmikroreaktor, der an einen Gaschromatographen angeschlossen war [23], unter Verwendung von He als Trägergas durchgeführt. Bei allen Methanumwandlungen wurde kein Kohlenmonoxid gebildet, was eine unvollständige Oxidation von Methan ausschließt.

Eingegangen am 5. Februar,  
veränderte Fassung am 7. Juni 1996 [Z 8788]

**Stichworte:** Katalyse • Methanverbrennung • Oxidationen • Perowskite • Zirconiumverbindungen

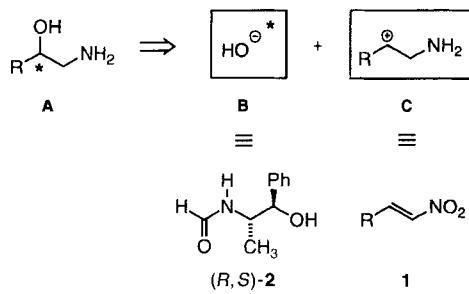
- [1] R. E. Dickinson, R. J. Cicerone, *Nature* **1986**, *319*, 109–115.
- [2] R. B. Anderson, K. C. Stein, J. J. Freenan, L. J. E. Hofer, *Ind. Eng. Chem.* **1961**, *53*, 809–812.
- [3] C. Cullis, D. Keene, D. L. Trimm, *J. Catal.* **1970**, *19*, 378–385.
- [4] K. R. Thampi, J. Kiwi, M. Graztel, *Catal. Lett.* **1990**, *4*, 49–53.
- [5] T. R. Baldwin, R. Burch, *Appl. Catal.* **1990**, *66*, 337–358.
- [6] T. R. Baldwin, R. Burch, *Appl. Catal.* **1990**, *66*, 359–381.
- [7] N. Mouaddib, C. Feumi-Jantou, E. Garbowski, M. Primet, *Appl. Catal. A* **1992**, *87*, 129–144.
- [8] Y. Mizushima, M. Hori, *Appl. Catal. A* **1992**, *88*, 137–148.
- [9] Y. Li, J. N. Armor, *Appl. Catal. B* **1994**, *3*, 275–282.
- [10] T. Ishihara, H. Sumi, Y. Takita, *Chem. Lett.* **1994**, 1499–1502.
- [11] L. G. Tejada, J. L. G. Fierro, J. M. D. Tascon, *Adv. Catal.* **1989**, *36*, 237–328.
- [12] T. Seiyama, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1992**, *34*, 281–300.
- [13] H. Arai, T. Yamada, K. Eguchi, T. Seiyama, *Appl. Catal.* **1986**, *26*, 265–276.
- [14] H. M. Zhang, Y. Teraoka, N. Yamazoe, *Catal. Today* **1989**, *6*, 155–162.

- [15] J. G. McCarty, H. Wise, *Catal. Today* **1990**, *8*, 231–248.
  - [16] B. de Collongue, E. Garbowski, M. Primet, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, *87*, 2493–2499.
  - [17] P. E. Marti, A. Baiker, *Catal. Lett.* **1994**, *26*, 71–84.
  - [18] P. E. Marti, M. Maciejewski, A. Baiker, *Appl. Catal. B* **1994**, *4*, 225–235.
  - [19] A. Keshavaraja, A. V. Ramaswamy, *J. Mater. Res.* **1994**, *9*, 837–840.
  - [20] S. Davison, R. Kershaw, K. Dwight and A. Wold, *J. Solid State Chem.* **1988**, *73*, 45–51.
  - [21] I. B. Inwang, F. Chyad, I. J. McColm, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 1209–1213.
  - [22] P. Wu, R. Kershaw, K. Dwight, A. Wold, *Mater. Res. Bull.* **1988**, *23*, 475–480.
  - [23] V. R. Choudhary, V. H. Rane, *J. Catal.* **1992**, *135*, 310–316.

## Enantioselektive Synthese von vicinalen Aminoalkoholen durch Oxa-Michael-Addition\*\*

Dieter Enders\*, Andreas Haertwig, Gerhard Raabe  
und Jan Runsink

Enantiomerenreine 1,2-Aminoalkohole **A** sind charakteristische strukturelle Einheiten vieler Natur- und Wirkstoffe und spielen als chirale Synthesebausteine, Auxiliare und als Liganden bei Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen eine bedeutende Rolle<sup>[1]</sup>. Sie können aus Aminosäuren (aus dem chiral pool), durch Racematspaltung oder durch asymmetrische Synthese hergestellt werden. In der Literatur wurden zahlreiche dia-stereo- und enantioselektive Synthesen beschrieben, die z. B. durch Knüpfung der C-C<sup>[2]</sup> oder der C-N-Bindung<sup>[3]</sup>, durch Aminohydroxylierung<sup>[4]</sup> oder indirekt durch Hydroborierung von Enaminen<sup>[5]</sup> zu vicinalen Aminoalkoholen führen. Eine alternative retrosynthetische Analyse führt unter C-O-Bindungsspaltung zu einem Hydroxid-Synthon **B** und einem  $\beta$ -Aminokation-Synthon **C**. Die Oxa-Michael-Addition<sup>[6, 7]</sup> eines chiralen Hydroxid-Syntheseäquivalents mit abspaltbarer Hilfsgruppe, z.B.  $(-)(1R,2S)$ -*N*-Formylnorephedrin (*R,S*)-**2**, an (*E*)-Nitroalkene **1** (Äquivalente für **C**) sollte daher einen neuen, enantioselektiven Zugang zu den Titelverbindungen **A** eröffnen.

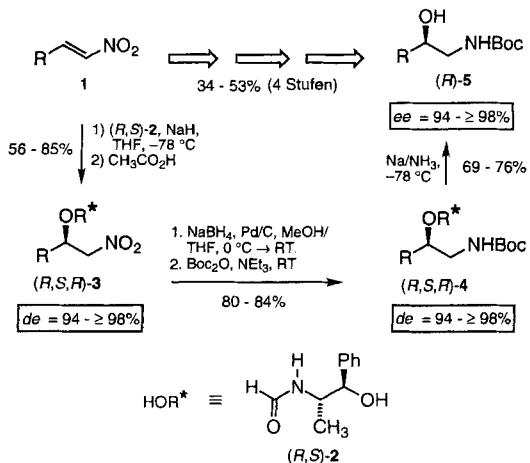


Die Oxä-Michael-Addition wurde bereits 1878 von F. Loydl in seiner Arbeit über die Herstellung von Äpfelsäure aus Fumarsäure veröffentlicht<sup>[8]</sup>, also fünf Jahre vor der Entdeckung der eigentlichen Michael-Reaktion durch Komnenos sowie Claisen.

und Crisma (weitere frühe Arbeiten siehe Lit.<sup>[19]</sup>). Später wurde versucht, diese Reaktion diastereo- und enantioselektiv durchzuführen<sup>[10]</sup>. Verfahren zur intermolekularen Oxa-Michael-Addition mit Chiralitätsinformation im Acceptor<sup>[11]</sup> sowie einige enzymatische Varianten<sup>[12]</sup> stehen bereits zur Verfügung. Diastereoselektive intramolekulare Oxa-Michael-Additionen finden insbesondere in der Naturstoffsynthese Anwendung<sup>[13]</sup>. Unseres Wissens ist die enantioselektive intermolekulare Oxa-Michael-Addition mit wieder abspaltbarer Chiralitätsinformation im sauerstoffhaltigen Nucleophil noch nicht beschrieben worden.

Es ist uns gelungen, durch Verwendung eines enantiomerenreinen Alkoholats unter hoher asymmetrischer Induktion vicinale Aminoalkohole in guten Gesamtausbeuten herzustellen.

Aus  $(-)(1R,2S)$ -*N*-Formylnorephedrin ( $R,S$ )-**2**<sup>[14]</sup> erhält man mit Natriumhydrid das Alkoholat, das bei  $-78^{\circ}\text{C}$  hoch diastereoselektiv ( $de = 93$  bis  $\geq 98\%$ ) und in guten Ausbeuten (60–87%) mit den (*E*)-Nitroalkenen **1a–e** zu den Nitroethern **3a–e** reagiert (Tabelle 1, Schema 1). Durch Flash-Chromatographie erhält man die nahezu diastereomerenreinen Produkte ( $R,S,R$ )-**3a–e** ( $de = 96$  bis  $\geq 98\%$ ).



Schema 1. Enantioselektive Synthese von 1,2-Aminoalkoholen (5).

Tabelle 1. Ausbeuten, Diastereomerenüberschüsse und Drehwerte der Nitroether  $(R,S,R)$ -3.

$(R,S,R)\text{-}3$	R	Ausb. [a] [%]	<i>dc</i> [a, b] [%]	$[\alpha]_D^{24}$ (c, $\text{CHCl}_3$ )
<b>a</b>	Me	60 (56)	94 ( $\geq 96$ )	-128.8 (1.1)
<b>b</b>	Et	75 (72)	93 (97)	-136.3 (1.1)
<b>c</b>	<i>i</i> Pr	87 (84)	96 ( $\geq 98$ )	-130.5 (1.0)
<b>d</b>	<i>t</i> Bu	67 [c]	$\geq 98$ [c]	-106.6 (1.5)
<b>e</b>	<i>c</i> Hex	85 [c]	94 [c]	-155.1 (1.1)

[a] In Klammern: nach säulenchromatographischer Diastereomerentrennung ( $\text{SiO}_2$ , Ether oder Ether/Hexan 2/1 bis 1/1). [b] Die *de*-Werte wurden  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt (3a,  $\epsilon$  300 MHz; 3b–d 500 MHz). [c] Nach säulenchromatographischer Reinigung ( $\text{SiO}_2$ , Ether/Hexan 3/1); Diastereomerentrennung war bei 3e nicht möglich.

Durch Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren beider Diastereomere – NOE-Messungen, Kopplungskonstanten und Ringstromeffekte – lassen sich jeweils eine Vorzugskonformation in Lösung und damit die relative und absolute Konfiguration des neu gebildeten Stereozentrums bestimmen: in den Hauptdiastereomeren zu *R* und in den Unterschlußdiastereomeren zu *S*. Bestätigung findet dieses Ergebnis durch eine Kristallstrukturanalyse von (*R,S,R*)-3b (Abb. 1)<sup>11,51</sup>.

[\*] Prof. Dr. D. Enders, Dipl.-Chem. A. Haertwig, Dr. G. Raabe, Dr. J. Runsink  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
Professor-Pirlet-Straße 1, D-52074 Aachen  
Telefax: Int. + 241/8888127  
E-mail: Enders@WTH-Aachen.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Preis und Sonderforschungsbereich 380) und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken den Firmen Degussa AG, BASF AG, Bayer AG und Hoechst AG für Chemikalienspenden.