

- Chem.* **1997**, *109*, 1335–1337; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1280–1282.
- [3] Für neuere Fortschritte auf dem Gebiet der Festphasen-Oligosaccharidsynthese siehe z.B.: a) G. H. Veeneman, S. Notemans, R. M. J. Liskamp, G. A. van der Marel, J. H. van Boom, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 6695–6698; b) S. P. Douglas, D. M. Whitfield, J. J. Krepinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5095–5097; c) D. M. Whitfield, S. P. Douglas, J. J. Krepinsky, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 6795–6798; d) S. J. Danishefsky, K. F. McClure, J. T. Randolph, R. B. Ruggeri, *Science* **1993**, *260*, 1307–1309; e) J. T. Randolph, S. J. Danishefsky, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1538; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1470–1473; f) M. Schulster, P. Wang, J. C. Paulson, C.-H. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1135–1136; g) L. Yan, C. M. Taylor, R. Goodnow, Jr., D. Kahne, *ibid.* **1994**, *116*, 6593–6594; h) S. P. Douglas, D. M. Whitfield, J. J. Krepinsky, *ibid.* **1995**, *117*, 2116–2117; i) J. T. Randolph, K. F. McClure, S. J. Danishefsky, *ibid.* **1995**, *117*, 5712–5719; j) J. Rademann, R. R. Schmidt, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 3989–3990; k) M. Adinolfi, G. Barone, L. De Napoli, A. Iadonisi, G. Piccialli, *ibid.* **1996**, *37*, 5007–5010; l) Y. Ito, O. Kanie, T. Ogawa, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2691–2693; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2510–2512; m) K. C. Nicolaou, N. Winssinger, J. Pastor, F. DeRoose, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 449–450; n) L. O. Kononov, Y. Ito, T. Ogawa, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1599–1602; o) R. Rodebaugh, B. Fraser-Reid, H. M. Geysen, *ibid.* **1997**, *38*, 7653–7656.
- [4] a) G. J. Boons, T. Zhu, *Synlett* **1997**, *7*, 809–811; b) G. J. Boons, S. Bowers, D. M. Coe, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3773–3776; c) T. Zhu, G. J. Boons, *ibid.* **1998**, *39*, 2187–2190.
- [5] E. Bayer, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 117–133; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 113–129.
- [6] A. Demchenko, T. Stauch, G. J. Boons, *Synlett* **1997**, *7*, 818–820.
- [7] a) G. H. Veeneman, S. H. van Leeuwen, J. H. van Boom, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 1331–1334; b) P. Konraslton, U. E. Udodong, B. Fraser-Reid, *ibid.* **1990**, *31*, 4313–4316.
- [8] G. J. Boons, G. H. Castle, J. A. Calse, P. Crice, S. V. Ley, C. Pinel, *Synlett* **1993**, *12*, 913–914.
- [9] a) Die Menge des gebundenen Glycins wurde photometrisch über die Menge des mit Piperidin/DMF freigesetzten Fmoc-Chromophors bestimmt. b) Der Verlauf der Kupplungsreaktion wurde anhand des Kaiser-Tests verfolgt; für Einzelheiten siehe: Novabiochem, *Catalog & Peptide Synthesis Handbook* 97/98.
- [10] a) D. Tanner, P. Somfai, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 4395–4406; b) M. Miyashita, A. Yoshikoshi, P. A. Grieco, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 3772–3774.
- [11] K. F. Bernady, M. B. Floyd, J. Poletto, M. J. Weiss, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 1438–1447.
- [12] Alle Saccharide der Substanzbibliothek wurden als Einzelverbindungen hergestellt; jedes Trisaccharid wurde als Anomerengemisch mit $\alpha:\beta = 1:1-2:1$ gebildet.
- [13] Erwartetes Produktverhältnis Gal:Glc:Man = 1:1:0.25, gef.: 1:0.9:0.25.

Verringerung des NO_x-Gehalts in Abgasen aus Magermixmotoren durch NO₂-Reduktion an silberhaltigen Zeolithkatalysatoren**

Johan A. Martens,* Anne Cauvel, Agna Francis, Chris Hermans, François Jayat, Marc Remy, Michael Keung, Jan Lievens und Pierre A. Jacobs

Benzin- und Dieselmotoren, die Treibstoffe in denen in Gegenwart von Luft im Überschuß verbrannt werden, sind heutzutage die bedeutendsten Fahrzeugmotoren,^[1] doch sind die Emissionen an Stickstoffoxiden (NO_x = NO + NO₂) unvermeidbar hoch.^[2] Obwohl die katalytische, selektive NO_x-Reduktion mit Kohlenwasserstoffen im Abgas oder im Brennstoff unter oxidierenden Bedingungen (Lean DeNO_x) intensiv untersucht wurde,^[3–7] stehen dem Durchbruch dieser interessanten Technologie die niedrigen Aktivitäten, der schmale Temperaturbereich und die ungenügende Beständigkeit der Katalysatoren entgegen.^[8] Wir berichten hier darüber, daß durch den partiellen Austausch von Protonen gegen Silberionen erhaltene Zeolithe einzigartige Redoxsysteme sind, die die bekannten Katalysatoren zur NO₂-Reduktion übertreffen, ohne deren Nachteile aufweisen. In Gegenwart von Sauerstoff im Überschuß sind Silberionen die einzigen Übergangsmetallionen, die sich nicht vom Zeolith ablösen,^[9] so daß die Katalysatorstabilität ausschließlich von der Dampfstabilität des H-Zeoliths abhängt. Das Zeolithgerüst, dessen Brønsted-Acidität sowie das spezifische, durch den Zeolith bedingte Redoxverhalten der Silberionen sind die drei Hauptfunktionen des Katalysators, die bei der Stickstoffbildung zusammenspielen. Dabei werden die Stickstoffatome von NO₂-Molekülen über intermediäre Nitro-, Amino- und Diazoniumverbindungen zusammengeführt.

Unterhalb von 400 °C sind Silberkatalysatoren zur Reduktion von NO in Abgasen aus Magermixmotoren recht inaktiv, wenn keine sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffe als Reduktionsmittel zugesetzt werden.^[10] Bei der Reduktion von NO mit Kohlenwasserstoffen weisen Silberzeolithe gegenüber Kupfer- und Cobaltzeolithen keine Vorteile auf.^[11] Wir verwendeten eine synthetische Gasmischung, die zur Nachahmung der realen Abgaszusammensetzung als NO_x-Komponente NO₂ enthielt, und setzten diese an einem Festbettkatalysator bei hohem Gasstrom um. In Abbildung 1 sind die an Übergangsmetallionen-beladenen Ferrierit(FER)- und Mordenit(MOR)-Zeolithen erhaltenen Kurven der Reduktionen von NO_x zu N₂ bei verschiedenen Temperaturen gezeigt. Bei allen Temperaturen sind die Silberzeolithe superaktiv. Der Ag/H-FER-Katalysator setzt zwischen 250 und 450 °C sogar mehr als 60 % NO_x zu N₂ um.

[*] Prof. Dr. Ir. J. A. Martens, Dr. A. Cauvel, Dr. A. Francis, Ir. C. Hermans, Dr. Ir. F. Jayat, Dr. M. Remy, Dr. M. Keung, Dr. Ir. J. Lievens, Prof. Dr. Ir. P. A. Jacobs
 Departement Interfasechemie
 Centrum voor Oppervlaktechemie en Katalyse, KU Leuven
 Kardinaal Mercierlaan 92, B-3001 Heverlee (Belgien)
 Fax: (+32)16321998
 E-mail: johan.martens@agr.kuleuven.ac.be

[**] Diese Arbeit wurde von der Europäischen Union im Rahmen der Brite-Euram-Projekte LeaNO_xI und II sowie Didtreat unterstützt. A. C. und F. J. danken der Europäischen Union für TMR-Stipendien.

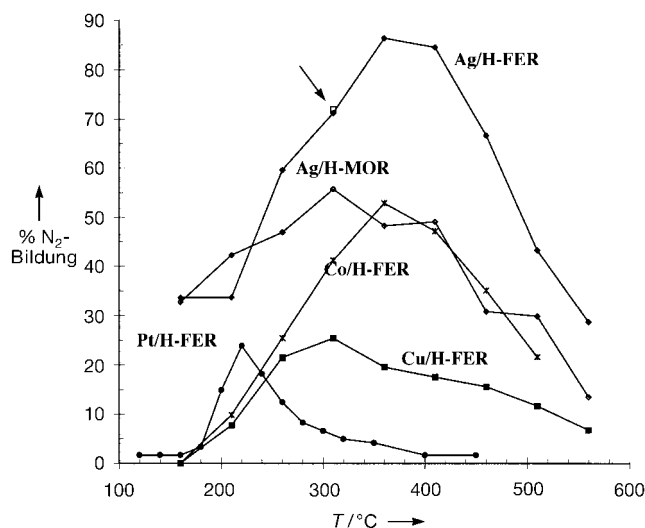
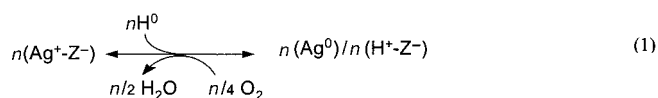


Abb. 1. Stickstoffbildung an H-MOR- und H-FER-Zeolithen, die mit 5 Gew.-% Silber-, Kupfer- und Cobaltionen oder mit 1 Gew.-% Platinionen beladen waren, in Abhängigkeit von der Temperatur. Der Pfeil markiert in der Kurve des Ag/H-FER-Zeoliths eine Probe, die man bei 560 °C in 24 h unter sonst normalen Reaktionsbedingungen schnell altern ließ.

Viele mit Übergangsmetallionen beladene Zeolithe – Cu-ZSM-5^[2, 3, 7] und Co-ZSM-5^[5, 6] sind dafür repräsentativ – werden bei Verwendung als DeNOx-Katalysatoren für Magermixmotoren bei Anwesenheit von Wasserdampf deaktiviert, da sich das Übergangsmetalloxid von der Zeolithphase ablöst.^[12] Beim Ag/H-FER-Katalysator wurde unterhalb von 600 °C kein Aktivitätsverlust festgestellt (Abb. 1). Nach 16 h kontinuierlichen Betriebs bei 660 °C lag die Aktivität bei 80 % der Ausgangsaktivität, wobei der aktivitätsbestimmende Faktor die hydrothermale Stabilität der Brønsted-Säurezentren des Zeoliths ist. Auch in Gegenwart von 150 ppm Schwefeldioxid behält der Ag/H-Zeolith seine ausgezeichneten DeNOx-Eigenschaften. Unter Reduktionsbedingungen entstehen kein Silbernitrat oder ähnliche Verbindungen, und die Massenbilanz für Stickstoff wies keinen Stickstoffunterschuss aus. Auch durch In-situ-IR-Messungen konnte dies nicht nachgewiesen werden (kein Spektrum enthielt eine Bande bei 1385 cm⁻¹).

Da in Zeolithen vorhandene Silberionen nur wenig zu Hydrolysereaktionen neigen und Silberoxidteilchen thermisch instabil sind, ist diese bemerkenswerte Katalysatorstabilität eine einzigartige Eigenschaft von Silberzeolithen. Unabhängig von der Position und dem Sintergrad der Silbercluster, die sich während der Reduktion bilden, läßt sich der Zeolith durch Oxidieren in seine ursprüngliche Form überführen [Gl. (1)].



Der Mechanismus der DeNOx-Reaktion wurde unter Verwendung einiger organischer Verbindungen als Reduktionsmittel untersucht. Bei 250 °C nimmt die Reduktionsgeschwindigkeit an Ag/H-MOR-Zeolith in der folgenden Reihenfolge ab: Propen (55 %) > Nitropropan, Cyclopenta-

non, Octan (45 %) >> Propan, Essigsäure, Kohlenmonoxid (5 %). Die aktiveren Reduktionsmittel weisen in Gegenwart von Sauerstoff eine höhere Neigung zu radikalvermittelten Oxidationen auf.^[13] Dies wird in Abbildung 2 verdeutlicht, der entnommen werden kann, daß deutliche Aktivitätszunahmen beim schrittweisen Erhöhen der Temperatur erreicht werden. Dies liegt nicht an Speichereffekten (spontane

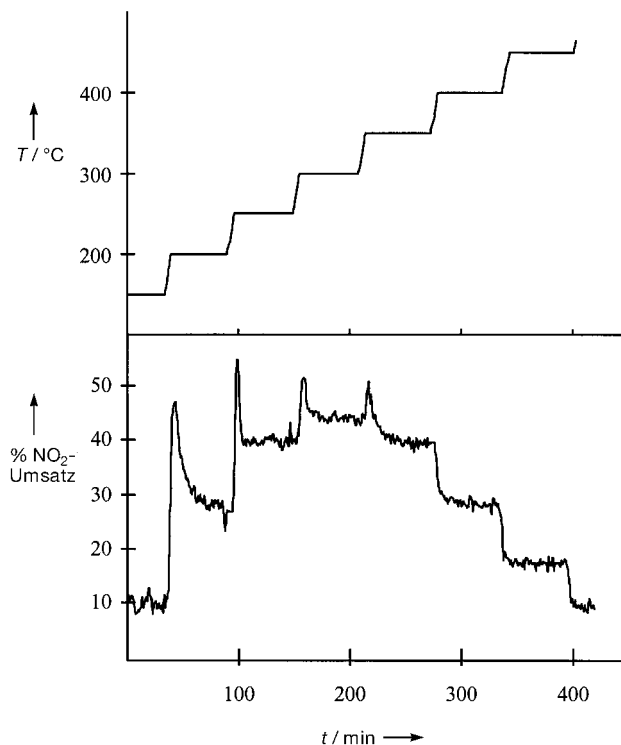


Abb. 2. Stickstoffbildung an Ag/H-MOR-Zeolith unter schrittweiser Erhöhung der Temperatur (8 °C min⁻¹).

Umsetzung im Katalysator angehäufter NO_x-Mengen bei höherer Temperatur), da die NO_x-Umwandlung und die N₂-Bildung, die unabhängig voneinander bestimmt wurden, miteinander übereinstimmen. Dies war mit Zeolithkatalysatoren wie MOR, ZSM-5 und FER reproduzierbar, wenn NO₂ im Abgas enthalten war, was darauf hinweist, daß unabhängig von der Art des zum Ladungsausgleich im Zeolith vorhandenen Metallions (Cu, Co, Pt, Ce, Na) und unabhängig vom verwendeten Kohlenwasserstoff eine durch den Zeolith ausgelöste Radikalreaktion stattfindet. Unterhalb von 300 °C reagiert NO₂ nicht in Abwesenheit von Propen und Propen nicht in Abwesenheit von NO₂, was eine Reaktion beider Verbindungen miteinander nahelegt.

Vorreduzierter Ag/H-MOR-Zeolith katalysiert unterhalb von 270 °C in Abwesenheit von organischen Verbindungen die Umwandlung des Abgases nicht. Wird Propen zugegeben, so durchläuft die Umwandlung ein Maximum und erreicht erst danach einen stationären Zustand. Dieses Experiment lehrt, daß metallisches Silber in Abwesenheit von Alkenen NO₂ nicht reduzieren kann, obwohl es am Mechanismus beteiligt ist, und es legt die Vermutung nahe, daß die Zusammenführung der Stickstoffatome bei der DeNOx-Reaktion über eine organische Nitrospezies verläuft und nicht über eine NO-Disproportionierung^[14] an den Metall-

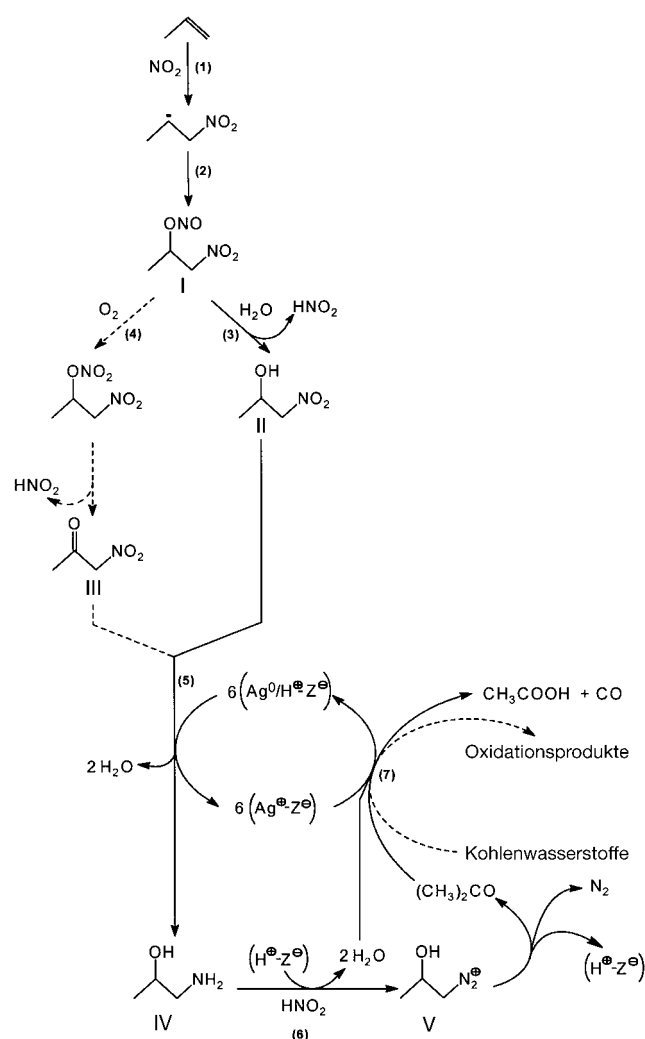
ionen. Bei 220 °C durchgeführte Experimente gaben weitere Hinweise auf die tatsächlich vorliegenden Intermediate: 1) Die geringere Reaktivität von H-MOR nimmt bis zu der von Ag/H-MOR zu, wenn Nitropropan als Reduktionsmittel z. B. durch Propylamin ersetzt wird. 2) Ein mit Ammoniumionen ausgetauschter Mordenit weist sehr gute DeNO_x-Aktivitäten auf, bis alle Ammoniumionen verbraucht sind.

Das Optimieren der Abgaszusammensetzungen ermöglichte es, die Produktstöchiometrien bei niedrigen Reaktionstemperaturen (unter 200 °C) zu bestimmen. Pro gebildetem N₂-Molekül wird ein CO-Molekül erhalten, und mit einem Propenmolekül können zwei NO₂-Moleküle reduziert werden. Nahezu gleiche Mengen an Essigsäure, Stickstoff und Kohlenmonoxid wurden neben Spuren an Aceton nachgewiesen. Demzufolge kann man die Gesamtbilanz gemäß Gleichung (2) formulieren. Bei höheren Reaktionstemperaturen werden alle Intermediate vollständig oxidiert. Der



Katalysator ist in Abwesenheit von Wasser und/oder Sauerstoff aktiv, am aktivsten ist er aber in Gegenwart typischer Konzentrationen dieser Verbindungen.

In Schema 1 ist ein Mechanismus der NO₂-Reduktion mit Propen gezeigt, der mit allen experimentellen Ergebnissen in



Schema 1. Postulierter Reaktionsmechanismus der NO₂-Reduktion mit Propen an Ag/H-Zeolithen.

Einklang ist. Der erste Schritt (1, 2; erste Katalysatorfunktion) ist eine zeolithkatalysierte radikalische Nitro-Nitrosooxy-Addition^[15] von zwei NO₂-Molekülen an das Alken.^[16] Diese Reaktion ist bereits mit Ce-ZSM-5 als Katalysator bekannt.^[17] β-Nitropropylnitrat **I** kann dann mit Wasser (3) zu β-Hydroxynitropropan **II** und salpetriger Säure reagieren.^[18] Die Nitrogruppe wird danach vom reduzierten Katalysator zu β-Hydroxypropylamin **IV** reduziert (5, zweite Katalysatorfunktion). An Brønsted-Säurezentren des Zeoliths reagieren Amine mit salpetriger Säure zu instabilen Diazoniumsalzen **V** (6, dritte Katalysatorfunktion),^[19] die schnell zu Stickstoff, Kohlenmonoxid und Essigsäure, dem typischen Autoxidationsprodukt von Aceton, zerfallen (7). Nach demselben Mechanismus verläuft die Reaktion vermutlich an sauren Zeolithen, wobei die katalytische Funktion von Silber weniger effizient von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen übernommen werden. Dieses Reaktionsschema gilt auch für gesättigte Kohlenwasserstoffe mit labil gebundenen Wasserstoffatomen.

Da NO in Abgasen von Magermixmotoren den Hauptanteil der NO_x-Komponenten ausmacht, könnte das nun vorhandene Wissen für ein duales Katalysatorsystem technisch angewendet werden.^[20] An einem Oxidationskatalysator wie Pt-ZSM-5 könnte NO_x aus dem Abgas von Magermixmotoren zu NO₂ umgesetzt werden, das anschließend an einem Ag/H-Zeolith zu Stickstoff umgesetzt wird. Dazu muß nur eine ausreichende Menge an Reduktionsmittel zwischen den beiden Katalysatoren in den Gasstrom eingeführt werden.

Experimentelles

Bei dem in Abbildung 1 gezeigten Experiment bestand das synthetische Abgas aus 400 ppm NO₂, 350 ppm Propen, 350 ppm CO, 10 % CO₂, 10 % O₂ und 12 % H₂O. Das Trägergas war Helium. Die auf das Volumen bezogene Raum-Zeit-Ausbeute (volume hour space velocity, VHSV) sowie die auf das Gewicht bezogene Raum-Zeit-Ausbeute (weight hour space velocity, WHSV) betrugen 160 000 bzw. 320 000 h⁻¹. NO, N₂O und NO₂ wurden mit Chemolumineszenz- und IR-Detektoren nachgewiesen. Die N₂-Konzentration wurde gaschromatographisch bestimmt.

Bei dem in Abbildung 2 gezeigten Experiment bestand das synthetische Abgas aus 450 ppm NO₂, 50 ppm NO, 175 ppm Propen, 175 ppm Propan, 350 ppm CO, 10 % CO₂, 6 % O₂ und 12 % Wasser. Das Trägergas war Helium. Die VHSV betrug 60 000 h⁻¹.

Eingegangen am 12. Januar 1998 [Z11356]

Stichwörter: Heterogene Katalyse • Reduktionen • Silber • Stickstoffoxide • Zeolithe

- [1] K. C. Taylor, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1993**, 35, 457–481.
- [2] M. Shelef, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 209–225.
- [3] S. Sato, Y. Yu-u, H. Yahiro, N. Mizuno, M. Iwamoto, *Appl. Catal.* **1991**, 70, L1–L5.
- [4] H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki, T. Ito, M. Tabata, *Appl. Catal.* **1990**, 64, L1–L4.
- [5] Y. Li, T. L. Slager, J. N. Armor, *J. Catal.* **1994**, 150, 388–399.
- [6] D. B. Lukyanov, E. A. Lombardo, G. A. Sill, J. L. d'Itri, W. K. Hall, *J. Catal.* **1996**, 163, 447–456.
- [7] J. L. d'Itri, W. M. H. Sachtler, *Catal. Lett.* **1992**, 15, 289–295.
- [8] H. Hamada, *Catal. Surv.* **1997**, 1, 53–60.
- [9] a) P. A. Jacobs, J. B. Uytterhoeven, H. K. Beyer, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1977**, 73, 1755–1762; b) P. A. Jacobs, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1986**, 29, 357–414.

- [10] a) M. Iwamoto, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *84*, 1395–1410; b) T. Miyadera, *Appl. Catal. B* **1993**, *2*, 199–205.
- [11] a) K. Masuda, K. Tsujimura, K. Shinoda, T. Kato, *Appl. Catal. B* **1996**, *8*, 33–40; b) N. Aoyama, K. Yoshida, A. Abe, T. Miyadera, *Catal. Lett.* **1997**, *43*, 249–253.
- [12] K. C. C. Kharas, H. J. Robota, D. J. Liu, *Appl. Catal. B* **1993**, *2*, 225–237.
- [13] R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, New York, **1981**.
- [14] R. Burch, P. J. Millington, A. P. Walker, *Appl. Catal. B* **1994**, *4*, 65–94.
- [15] a) H. Shechter, J. J. Gardikes, A. H. Pagano, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5420–5423; b) H. Shechter, J. J. Gardikes, T. S. Cantrell, G. V. D. Tiers, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3005–3014.
- [16] P. Noble, Jr., F. G. Borgardt, W. L. Reed, *Chem. Rev.* **1964**, *64*, 19–57.
- [17] C. Yokoyama, M. Misono, *J. Catal.* **1994**, *150*, 9–17.
- [18] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 3. Aufl., Wiley, New York, **1985**, S. 739–740.
- [19] R. T. Morrisson, N. R. Boyd, *Organic Chemistry*, 3. Aufl., Allyn and Bacon, Boston, **1973**, S. 763–767.
- [20] M. Iwamoto, A. M. Hernandez, T. Zengyo, *Chem. Commun.* **1997**, 37–38.

Bestimmung der Orientierung entfernter interatomarer Vektoren in einer metallorganischen Verbindung aus kreuzkorrelierter Relaxation von Kernspins**

Bernd Reif, Henning Steinhagen, Bernd Junker, Michael Reggeline und Christian Griesinger*

Professor Richard R. Ernst zum 65. Geburtstag gewidmet

Durch die Bestimmung von Projektionswinkeln zwischen heteronuclearen Vektoren mit Hilfe von Relaxationsgeschwindigkeiten von Doppelquanten(DQ)- und Nullquanten(ZQ)-Kohärenzen ist es kürzlich gelungen, einen neuen strukturelevanten Parameter zugänglich zu machen.^[1] Der Relaxationsmechanismus beruht dabei auf der Kreuzkorrelation zweier individueller dipolarer Kopplungstensen. Derartige Projektionswinkel-Restraints können auch durch die Messung von Relaxationsgeschwindigkeiten von DQ- und ZQ-Kohärenzen erhalten werden, die durch Kreuzkorrelation eines dipolaren Kopplungstensors mit einem chemischen Verschiebungstensor hervorgerufen werden.^[2, 3] Anwendun-

gen dieser Methode konzentrierten sich bisher auf vollständig ¹³C/¹⁵N-markierte Biomakromoleküle. Wir zeigen hier durch Vergleich mit einer Kristallstruktur, daß Winkel zwischen H-H- und C-H-Vektoren, die 7 Å voneinander entfernt sind, mit einer Präzision von wenigen Grad bestimmt werden können. Darüber hinaus beschreiben wir, daß die Messung zweier solcher Relaxationsgeschwindigkeiten die Lagebestimmung eines Vektors im Bezugssystem der anderen beiden Vektoren ermöglicht. Aus Gründen der Empfindlichkeit der NMR-Experimente wurde das untersuchte Molekül partiell ¹³C-markiert. Die Genauigkeit sowohl bezüglich systematischer als auch statistischer Fehler der in diesem Beitrag beschriebenen Messung wird in einer zukünftigen Publikation dazu verwendet werden, weitreichende Strukturinformationen über ein nichtkristallines Schlüsselintermediat einer asymmetrischen Katalyse zu erhalten.

In zwei Paaren von Kernen (A¹-A² und B¹-B²) können die Geschwindigkeiten der kreuzkorrelierten Relaxation $\Gamma_{A^1 A^2, B^1 B^2}^{\chi}$ von DQ- und ZQ-Kohärenzen zwischen den Kernen A¹ und B¹ gemessen werden, wenn es erstens möglich ist, zwischen diesen Kernen DQ- und ZQ-Kohärenzen anzuregen, zweitens die skalare Kopplung sowohl zwischen A¹ und A² als auch zwischen B¹ und B² aufgelöst ist und drittens die Hauptquelle der Relaxation für A¹ (B¹) die dipolare Kopplung zu A² (B²) ist. Identifiziert man die Kerne A¹, A², B¹ und B² gemäß Tabelle 1 und Abbildung 1 als (A¹, A²) = (H²⁶, H²⁵) oder (H²³, H²⁴) und (B¹, B²) = (C³, H³), so sind für den η^3 -Allylpalladiumkomplex **1** diese drei Forderungen erfüllt. Dieser Komplex tritt als stabile Zwischenstufe in der Palladiumkomplex-katalysierten allylischen Substitution mit chiralen Phosphanyloxazolin-Liganden auf.^[4, 5]

Eine der oben genannten Geschwindigkeiten der kreuzkorrelierten Relaxation ($\Gamma_{H^{26}H^{25}, C^3H^3}^{\chi}$) wird durch die Kreuzkorrelation der dipolaren C³-H³- und H²⁵-H²⁶-Kopplungen hervorgerufen. Sie kann durch Messung der Relaxationsgeschwindigkeiten von DQ- und ZQ-Kohärenzen zwischen C³ und H²⁶ bestimmt werden und enthält Strukturinformationen gemäß Gleichung (1).

$$\Gamma_{H^{26}H^{25}, C^3H^3}^{\chi} = \frac{\gamma_{H^{26}}\gamma_{H^{25}}}{(r_{C^3H^3})^3} \frac{\gamma_{H^{26}}\gamma_{H^{25}}}{(r_{H^{26}H^{25}})^3} \left(\frac{\hbar\mu_0}{4\pi} \right)^2 P_2(\cos\theta_{H^{26}H^{25}, C^3H^3}) J(0) \quad (1)$$

mit $J(\omega) = \frac{2}{5} \frac{\tau_c}{1 + (\omega\tau_c)^2}$ und $P_2(x) = (3\cos^2 x - 1)/2$

Dabei steht γ_X für die magnetogyrischen Verhältnisse und $r_{X,Y}$ für die Abstände zwischen den Kernen (X, Y); $\theta_{H^{26}H^{25}, C^3H^3}(\theta_1)$ ist der Projektionswinkel zwischen den C³-H³- und H²⁵-H²⁶-Vektoren. Eine analoge Gleichung gilt für die kreuzkorrelierte Relaxation zwischen den C³-H³- und H²⁴-H²³-Vektoren. Ungeachtet des großen Abstandes (ca. 7 Å) zwischen den Vektoren können beide Projektionswinkel, θ_1 und $\theta_{H^{23}H^{24}, C^3H^3}(\theta_2)$, zur Festlegung der Orientierung des Allylfragmentes relativ zum aromatischen Ring (C²¹-C²⁶) herangezogen werden (Abb. 1).

Die Anregung der DQ- und ZQ-Kohärenzen zwischen H²⁶ (DQ/ZQ₁, Tabelle 1) oder H²³ und C³ (DQ/ZQ₂, Tabelle 1) gelingt durch kernvermittelten (relayed) Kohärenztransfer ausgehend von den Protonen H²⁶ bzw. H²³ über den ³¹P-Kern zum Kohlenstoffkern C³ (Abb. 2). Die für diesen Magnetisie-

[*] Prof. Dr. C. Griesinger, Dr. B. Reif, Dipl.-Chem. B. Junker, Priv.-Doz. Dr. M. Reggeline
Fachbereich Chemie der Universität
Marie-Curie-Straße 11, D-60439 Frankfurt/Main
Fax: (+49) 69-7982-9128
E-mail: cigr@krypton.org.chemie.uni-frankfurt.de (C.G.)
re@krypton.org.chemie.uni-frankfurt.de (M.R.)

Dr. H. Steinhagen
Insitut für Organische Chemie der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg

[**] Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der DFG (B.R. und B.J.) für ihre Unterstützung. H.S. dankt Herrn Prof. G. Helmchen, Universität Heidelberg, für finanzielle Unterstützung. Die Kristallstruktur von **1** wurde von Herrn Dr. F. Rominger, Universität Heidelberg, angefertigt. Wir danken für die langjährige Zusammenarbeit mit Dr. W. Berner und die Unterstützung dieser Arbeit durch Dr. T. Keller, Bruker, Karlsruhe. Alle Messungen wurden an der „Large Scale Facility for Biomolecular NMR at the University of Frankfurt“ durchgeführt.