

# Membran-Filtration mit hoher Trennleistung und minimalem Energiebedarf

Heinz B. Winzeler\*

**Abstract.** Membrane separation can be considered as a mature technology, and it is used on a large scale in many commercial applications. For its further penetration into the process and bio industries, advances in membranes and membrane process systems are still necessary. Although the availability of suitable membranes for a particular separation problem is the basis for successful application of membrane technology, the module design, especially the hydrodynamics in a module, and the economic arrangement of the membranes are at least of equal importance. Power demand in industrial membrane processes is often a decisive economic factor. The basic relations covering this aspect are discussed and a new multipurpose membrane separation module, which minimizes power demand and shear stress, is presented.

## 1. Einleitung

Während Membran-Prozesse in der Natur eine zentrale Rolle spielen – bei Stoffwechselvorgängen in lebenden Organismen erfolgen alle notwendigen Stofftrennungen mittels selektiver Membranen – haben diese in der Technik erst mit der Entwicklung leistungsfähiger synthetischer Membranen und Module seit etwa 20 Jahren Bedeutung erlangt. Membranverfahren für die Meerwasserentsalzung, zur Fraktionierung makromolekularer Lösungen und Sterilfiltration aber auch vielfältige Anwendungen in der Lebensmittelindustrie und zur Reinigung von Industrieabwässern haben ihre Zuverlässigkeit und Wirtschaftlichkeit bewiesen. Für das sog. 'downstream processing' in der Biotechnologie sind Membranschritte heute nicht mehr wegzudenken und werden erfolgreich bei Trennproblemen eingesetzt, die mit konventionellen Methoden nur schwer gelöst werden könnten. Sie bilden in zunehmendem Masse eine interessante Alternative zu herkömmlichen Trennverfahren, wie Verdampfung, Destillation, Extraktion, Kristallisation. Obwohl Änderungen des Aggregatzustandes bei der Anwendung von Membranen meist umgangen werden können, ist der Energieaufwand in Membran-Anlagen oft beachtlich und kann die Wirtschaftlichkeit entscheidend begrenzen. Diese Problematik wird im folgenden diskutiert, und es wird gezeigt, wie mit einem neuartigen Modultyp der Energiebedarf markant reduziert werden kann.

## 2. Arten von Membranverfahren

Das Prinzip der Membran-Filtration ist einfach: Durch Aufprägen einer trans-

membranen Triebkraft wie Konzentrations-, Druck- oder Spannungsdifferenz wird ein Stofftransport durch die Membrane erzwungen. Die praktische Anwendung ist hingegen mit einigen Problemen verbunden und erfordert beträchtlichen Entwicklungsaufwand, weshalb viele Verfahren erst im Labor- oder Pilotmaßstab verfügbar sind.

Die Membranverfahren können aufgrund der wirksamen Triebkräfte und der Aggregatzustände der Prozessströme unterschieden werden. Die Druckfiltration mit Membranen wird nach Trennbereichen in 1) Mikrofiltration (MF) zur Abtrennung von Partikeln und Kolloiden, 2) Ultrafiltration (UF) zur Abtrennung von Makromolekülen und 3) Umkehrosmose (RO, reverse osmosis) zur Rückhaltung von Salzen und niedermolekularen Stoffen eingeteilt [1]. Dabei sind die Grenzen zwischen diesen Verfahren fließend. Bei der Gaspermeation werden gasförmige und bei der Pervaporation flüssige Gemische aufgrund der unterschiedlichen Membranlöslichkeit und Permeation der Gas-, resp. Dampfbestandteile getrennt.

Zur erfolgreichen Lösung eines bestimmten Trennproblems mittels Membran-Technologie ist die Modulkonstruktion und insbesondere das hydrodynamische Verhalten aber zumindest ebenso wichtig, wie die Verfügbarkeit geeigneter Membranen. Bezüglich Membran-Werkstoffe und -Eigenschaften wird auf die rasch wachsende Literatur verwiesen [2–4].

## 3. Module

Das Modul ist zentraler Bestandteil in einer Membran-Anlage und dient der zweckmässigen Anordnung der Membranen und der Stromführung.

An die Modul-Konstruktion werden verschiedene Ansprüche gestellt, welche sich teilweise widersprechen: 1) hohe Packungsdichte und maximale Ausnutzung der Membranfläche; 2) einfache Konstruktion und günstige Herstellungskosten; 3) einfache Handhabung, resp. Reinigung und damit niedrige Arbeitskosten; 4) hohe Trennleistung, resp. -Wirksamkeit.

Vermehrt werden weitergehende Anforderungen gestellt, welche von vielen heute gängigen Modultypen noch nicht erfüllt werden können, wie Sterilisierbarkeit mit Dampf; einfacher Membranwechsel; schonende Abtrennung besonders schwerkraftempfindlicher Lösungen und disperser Gemische; minimaler Energieeintrag bei gleichzeitig hoher Trennleistung.

Je nach Einsatzzweck werden die Prioritäten unterschiedlich gesetzt und dementsprechend sind verschiedene Modultypen, wie Rohr-, Kapillar-, Hohlfaser-, Wickel- und Platten-Module erhältlich [5]. Fast allen gebräuchlichen Modulen ist gemeinsam, dass die Retentat-Flüssigkeit mit einer möglichst hohen Geschwindigkeit über die Membrane geführt wird, um der Konzentrationspolarisation zu begegnen ('crossflow'-Filtration).

## 4. Konzentrationspolarisation

Sobald Lösungsmittel durch eine Membrane hindurch permeiert, hat dies eine Überhöhung der Retentat-Konzentration auf der Anströmseite zur Folge (Fig. 1). Die konzentrierte Schicht nahe der Membran-Oberfläche bewirkt einen hydraulischen Widerstand, welcher den Permeat-Fluss zunehmend hemmt. Dieses Phänomen wird allgemein als Konzentrationspolarisation bezeichnet [6] [7]. Je höher der Permeat-Fluss ist, umso ausgeprägter tritt der Widerstand in dieser Grenzschicht in Erscheinung. Er wird mit der Bildung einer Gelschicht (Sättigung, Denaturierung), einer Grenzschicht (Diffusionsschicht), einer

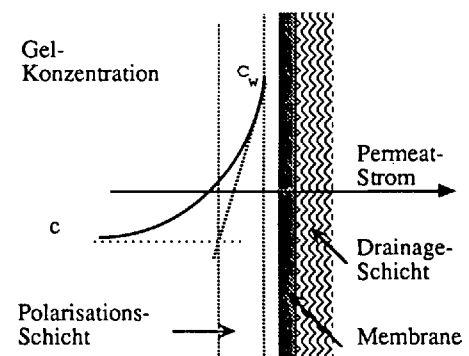


Fig. 1. Anströmseitige Polarisationsschicht an Membranen

\* Korrespondenz: Prof. Dr. H.B. Winzeler  
Verfahrenstechnisches Laboratorium  
Technikum Winterthur Ingenieurschule TWI  
CH-8401 Winterthur

Adsorptionsschicht oder dem Aufbau eines osmotischen Druckes an der Membran-Oberfläche erklärt [8]. Die Modellvorstellungen gehen von einem einzelnen oder einer Kombination von Widerständen aus und sagen alle eine Limitierung des Permeat-Flusses bei erhöhtem Druck voraus [9]. Durch eine Tangentialströmung entlang der Membran-Oberfläche kann diese Begrenzung wirksam beeinflusst werden.

**5. Abhängigkeit des Stofftransportes von den Prozessbedingungen**

Praktische Versuche mit Querstrom-Filtrationen lassen neben anderen zeitabhängigen Effekten, wie das sog. 'fouling', zwei generelle Trends beobachten (Fig. 2): 1) Mit der Erhöhung des Betriebsdruckes (transmembrane Druckdifferenz) erhöht sich der Permeatfluss anfänglich praktisch linear und flacht dann mit weiterer Druckerhöhung ab. 2) Eine Vergrößerung der Tangentialstromgeschwindigkeit bewirkt eine Zunahme des Permeat-Flusses. Auch dieser Effekt schwächt sich mit weiterer Geschwindigkeitserhöhung ab.

Der Zusammenhang zwischen Permeatstrom und Prozessparametern kann mit der modifizierten Darcy-Gleichung dargestellt werden:

$$J = \frac{\Delta p - \Delta \pi}{\mu \cdot (R_M + R_S)} [L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}] \quad (1)$$

Hierin bedeuten:

- J = flächenbezogener Permeatfluss [m · s<sup>-1</sup>] resp. [L · m<sup>-2</sup> · h<sup>-1</sup>]
- Δp = transmembrane Druckdifferenz [Pa]
- Δπ = osmotische Druckdifferenz über Membrane [Pa]
- μ = dynamische Viskosität [Pa · s]
- R<sub>M</sub> = Strömungswiderstand innerhalb der Membrane [m<sup>-1</sup>]
- R<sub>S</sub> = Widerstand in der Deckschicht auf der Membrane [m<sup>-1</sup>]

Die transmembrane Druckdifferenz wird gelegentlich als Betriebsdruck bezeichnet (genaue Verhältnisse s. Fig. 3). Der osmotische Druck wird durch die Aufkonzentrierung an rückgehaltenem Stoff an der Membran-Oberfläche gebildet und vermindert die wirksame Triebkraft. In der Regel ist er vernachlässigbar. Der dem Permeat-Fluss entgegenwirkende Membranwiderstand kann mit einem Porenflussmodell beschrieben werden und ist membran- und stoffabhängig (Einfluss von Viskosität, resp. Temperatur). Demgegenüber kann der Widerstand in der Diffusionsgrenzschicht durch die technischen Betriebsbedingungen wesentlich beeinflusst werden. Dies trifft für die meisten Membran-Verfahren, wie z. B. Dialyse, Ultrafiltration, Umkehrosmose und Pervaporation zu.

Neben der transmembranen Druckdifferenz als treibender Kraft bestimmen aufgrund der eingangs gemachten Beobachtungen die Strömungsverhältnisse den Stofftransport im Filter-Modul und damit die Wirtschaftlichkeit eines Membran-Verfahrens. Der Stoffübergangskoeffizient β für den Permeat-Strom kann als Funktion

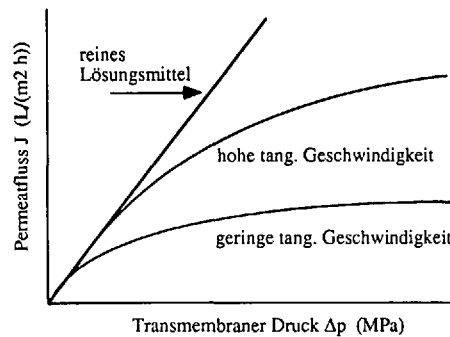


Fig. 2. Permeat-Fluss in Abhängigkeit von Betriebsdruck und der Tangentialgeschwindigkeit des Retentat-Stromes

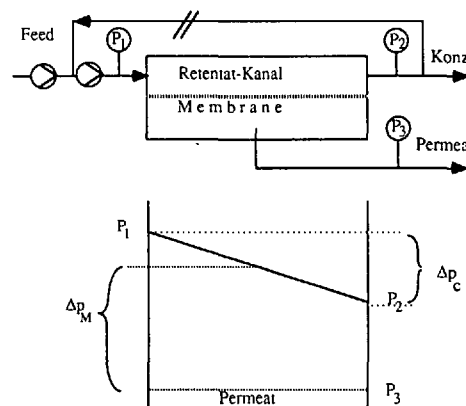


Fig. 3. Druckverhältnisse in einem Tangentialstrommodul. Δp<sub>M</sub> = mittlere transmembrane Druckdifferenz; Δp<sub>c</sub> = Reibungsdruckverlust im Retentat-Kanal.

von Stoffwerten und des Strömungszustandes mit dimensionslosen Funktionen nach Sherwood beschrieben werden:

$$Sh = a \cdot Re^b \cdot Sc^c \cdot \left(\frac{d_h}{l}\right)^d \quad (2)$$

Symbolverzeichnis:

$$Sh = \text{Sherwood-Zahl} = \frac{\beta \cdot d_h}{D} \quad (3)$$

$$Re = \text{Reynolds-Zahl} = \frac{v_t \cdot d_h \cdot \rho}{\eta} \quad (4)$$

$$Sc = \text{Schmidt-Zahl} = \frac{\eta}{\rho \cdot D} \quad (5)$$

- β = Stoffübergangskoeffizient [m · s<sup>-1</sup>]
- d<sub>h</sub> = hydraul. Durchmesser [m]
- D = Diffusionskoeffizient [m<sup>2</sup> · s<sup>-1</sup>]
- v<sub>t</sub> = tang. Strömungsgeschw. [m · s<sup>-1</sup>]
- ρ = Dichte [kg · m<sup>-3</sup>]
- η = dyn. Viskosität [Pa · kg · m<sup>-1</sup> · s<sup>-1</sup>]

Der Exponent der Re-Zahl bei Ultrafiltrationsmoduln wurde eingehend untersucht [10] und bewegt sich für turbulente Strömungen um 0,75... 1. Demgegenüber fällt der Einfluss der Stoffdaten weniger ins Gewicht. Der Stofftransport nimmt aber

auch mit dem hydraulischen Durchmesser d<sub>h</sub> zu.

Theoretische Stofftransportmodelle nach Gl. 2 bestätigen die praktische Erfahrung, wonach die in der Re-Zahl enthaltene Tangentialgeschwindigkeit des Retentates einen unmittelbaren Einfluss auf den Stofftransport hat. Andererseits lässt sich damit der Einfluss der Konzentration der primärseitigen Lösung nicht beschreiben, obwohl dieser für die Bildung der Polarisationschicht und damit den Widerstand zweifellos bedeutend ist. Modelle, die diesen Einfluss berücksichtigen, werden z. B. in [9] erwähnt, sie sind aber für die praktische Anwendung nur begrenzt tauglich. Zudem wird der transmembrane Permeat-Strom von der Tangentialgeschwindigkeit unabhängig, sobald eine Gel-Schicht gebildet wird, was aus der genannten Gl. 2 ebenfalls nicht hervorgeht.

In den meisten Modellvorgaben wird von der Annahme turbulenter Strömung ausgegangen. Aufgrund von Vergleichsmessungen bei verschiedenen Modul-Fabrikaten bei üblichen Betriebsbedingungen wird aber bezweifelt, ob sich in den meist dünnen Flachkanälen überhaupt volle Turbulenz ausbilden kann [11]. Druckverlustmessungen weisen mit einer Abhängigkeit des Druckverlustes von der Re-Zahl mit einem Exponenten von meist < 0,5 eher auf Strömungsbedingungen im laminaren bis Übergangsbereich hin [12]. Die Strömungsverhältnisse entlang der Membran-Oberfläche sind in technischen Moduln in der Regel sehr heterogen und einer Modellierung schwer zugänglich. Die anfangs gemachten Beobachtungen beschreiben die Besonderheiten bei Querstrom-Filtrationen wenigstens qualitativ. Vergleichende Messungen mit realen Gemischen sind jedoch für brauchbare Resultate bis auf weiteres unerlässlich.

**6. Druckverhältnisse und Leistungsbedarf beim Tangentialstrom-Membranmodul**

Man ist aufgrund der besprochenen Zusammenhänge versucht, mit der Erhöhung der tangentialen Fließgeschwindigkeit den Permeat-Fluss und damit die Ausnutzung von Membran-Fläche zu verbessern. Dem stehen aber gleich zwei Nachteile gegenüber:

- a) Der Reibungsdruckverlust im Retentat-Kanal nimmt bei turbulenter Strömung bekanntlich mit der Geschwindigkeit im Quadrat zu Gl. 6, was zur Verminderung des wirksamen transmembranen Druckunterschiedes Δp<sub>M</sub> führt (vgl. Fig. 3).
- b) Die erforderliche Pumpenleistung für die Retentat-Förderung nimmt mit der Strömungsgeschwindigkeit mit der 3. Potenz zu.

$$\Delta p = \left( \frac{\lambda \cdot l}{d_h} + \Sigma \zeta \right) \frac{\rho \cdot v^2}{2} \quad (6)$$

Neben der Länge l bestimmen v. a. die Geometrie des Kanales sowie Umlenkun-

gen *etc.* mit dem Reibungsbeiwert  $\zeta$  den Strömungswiderstand.

Der hydraulische Energieeintrag durch die Umwälzung des Retentates mit Pumpen kann beträchtliche Werte erreichen und muss mit Wärmeaustauschern wieder abgeführt werden. Er kann mit zwei leicht messbaren Werten ermittelt werden und ergibt sich als Relativwert aus dem Produkt von Volumenstrom mal Druckverlust im Modul:

$$P_{hydr.} = V \cdot \Delta p_c \quad (7)$$

Für Vergleichszwecke ist dieser Leistungswert auf die eingesetzte Membran-Fläche zu beziehen:

$$P_{spez.} = P_{hydr.} / A_{Membr.} \quad (8)$$

Der Energieaufwand für die Pumpen erhöht sich umgekehrt proportional zu deren Wirkungsgrad.

Ebenso lässt sich der Permeat-Strom pro m<sup>2</sup> Membran-Fläche zum erforderlichen Leistungsaufwand in Beziehung setzen:

$$J_{spez.} = J / P_{hydr.} \quad [m^3 \text{ Permeat/kWh}] \quad (9)$$

Der optimale Betrieb richtet sich daher nach einer tangentialen Strömungsgeschwindigkeit, bei welcher keine zu hohen Druckverluste auftreten und andererseits aber die Konzentrationspolarisation wirksam kontrolliert wird. Dies kann mit der Wahl einer speziellen Stromführung erreicht werden, wie im folgenden Abschnitt dargestellt wird.

### 7. Membran-Modul mit hoher Permeat-Leistung bei minimalem Energiebedarf

Der Ultrafiltrationsfluss durch eine Membrane wird, wie dargelegt, im wesentlichen vom Rücktransport akkumulierter Gelöstsubstanz von der Membran-Oberfläche zurück in die Kernströmung bestimmt. Die Schergeschwindigkeit an der Membran-Oberfläche hat daher die wichtigste entpolarisierende Wirkung. Diese Tatsache führte zur Entwicklung von Rotationsfiltern, bei welchen zwischen zwei koaxialen Zylindern, von welchen der innere rotiert, hohe Schergefälle erzeugt werden können. Im gescherten Ringspalt bilden sich sekundäre geordnete Strömungsmuster, sog. *Taylor-Wirbel* aus, welche die Bildung einer Polarisationschicht sehr wirksam verhindern. Trotz sehr interessanter Ergebnisse im Vergleich zu konventionellen 'crossflow'-Filtern [13] ist der kommerzielle Erfolg dynamischer Druckfilter aus technischen und Kostengründen vorerst ausgeblieben.

Ein ähnlicher Effekt, aber ohne mechanisch bewegte Teile kann in einem ebenen Spiralkanal unter bestimmten Voraussetzungen erzeugt werden. Spiralfilter – nicht zu verwechseln mit dem gelegentlich ähnlich bezeichneten Wickelmodul ('spiral wound module') – sind an sich nicht neu und z. B. im altbewährten *Seitz-Eindickfilter* oder in einem Laborfilter von *Amicon*

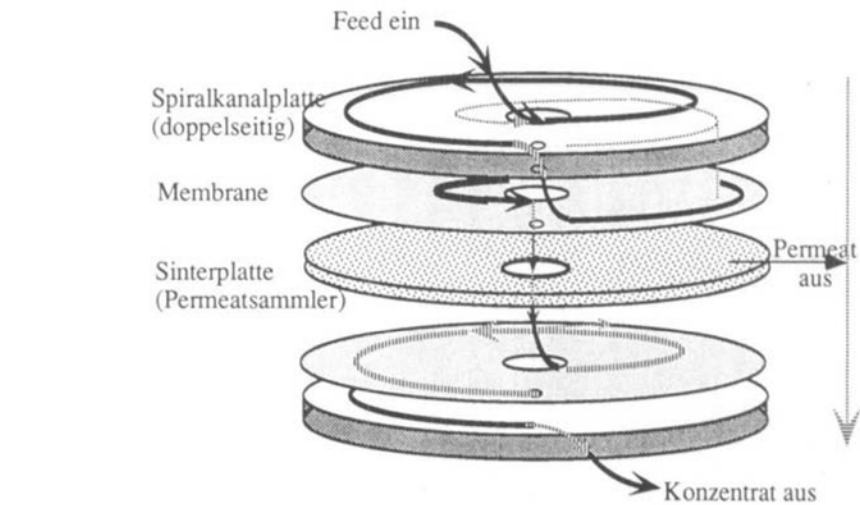


Fig. 4. Spiralplattenstapel mit Sinterplatten und Membranen

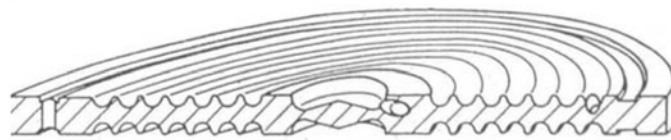


Fig. 5. Schnitt durch eine doppelseitige Spiralkanal-Platte

('thin-channel'-System), welches präparativen Zwecken im Kleinmaßstab dient, realisiert worden, allerdings ohne die genannten Möglichkeiten zu nutzen.

Die Führung des Konzentratstromes entlang der Membranfläche in einem spiralförmigen Kanal hat Vorteile, wie über die gesamte Membranfläche einheitliche tangentiale Strömungsgeschwindigkeit, optimale Nutzung der eingesetzten Membranfläche ohne Totzonen und hohe Tangentialgeschwindigkeit bei vergleichsweise geringem Volumenstrom.

Das neue Spiralfiltermodul, welches in Zusammenarbeit mit *Bioengineering AG*, CH-8363 Wald, entwickelt wurde, zeichnet sich durch glatte Spiralkanäle mit halbrundem Querschnitt aus, welche ohne scharfe Umlenkungen innerhalb des Membran-Stapels von Platte zu Platte führen (Fig. 4 und 5).

Diese Konstruktion weist entscheidende Vorteile auf: 1) Membranmaterial kann vom Anwender beliebig gewählt und mit variabler Fläche einfach ausgetauscht werden. 2) Der selbe Apparat eignet sich sowohl für die Mikrofiltration und Ultrafiltration, als auch für die Umkehrosmose. 3) Die *in situ* Sterilisation mit strömendem Dampf ist mit dafür geeigneten Membranen möglich.

Mit der gewählten Kanalgeometrie werden interessante hydraulische Besonderheiten erreicht [14]: 1) Durch die Zentrifugalwirkung wird eine sekundäre Wirbelströmung im gekrümmten Retentat-Kanal induziert, welche die Grenzschicht zusätzlich, ähnlich wie im Rotationsfilter, jedoch ohne bewegte Teile abbaut. 2) Verweilzeitmessungen weisen auf die kurzschlussfreie Pfropfströmung mit *Bodenstein-Zahlen*  $> 50 \text{ m}^{-1}$  hin [12]. 3) Dank geringer Druckverluste ist der flächenbezogene Ener-

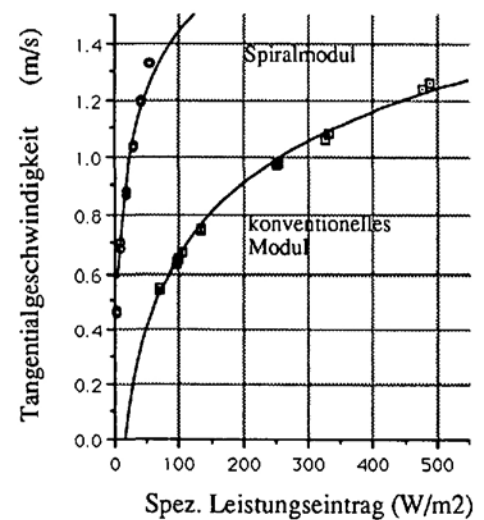


Fig. 6. Tangentialstromgeschwindigkeit als Funktion des spezifischen Leistungseintrags

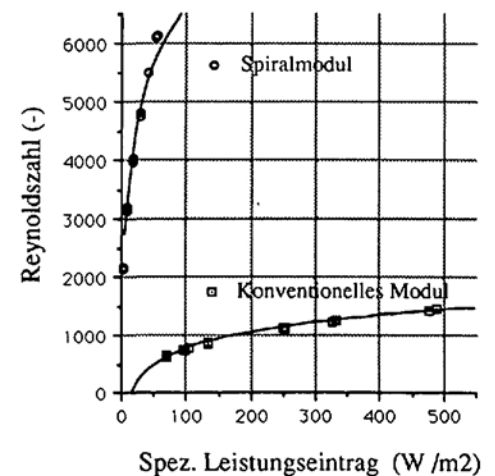


Fig. 7. Re-Zahl im Retentat-Kanal als Funktion des (Membran-)flächenbezogenen Leistungseintrags

geeintrag auch bei hohen *Reynolds*-Zahlen unvergleichlich geringer, als bei herkömmlichen Modulen (Fig. 6). 4) Mit dem relativ grossen Kanalquerschnitt (hydraulischer Durchmesser 4,6 mm) wird die sonst übliche Vorfiltration hinfällig.

Beim Vergleich von erreichbaren *Re*-Zahlen erscheint das neue Spiralmodul von *Bioengineering* noch weit vorteilhafter, was allerdings einer Relativierung bedarf (Fig. 7): Der Vergleich von *Re*-Zahlen wird aufgrund der kritischen Modellbetrachtungen nach Gl. 2 als fraglich beurteilt.

## 8. Diskussion

Mit rein hydraulischen Messungen lassen sich zuverlässige Vergleichsaussagen machen: Die auf den Leistungseintrag pro Membranflächeneinheit bezogenen Tangentialgeschwindigkeiten  $V_{\text{tang.}} = f(P_{\text{spez.}})$

oder die entsprechenden *Re*-Zahlen  $Re = f(P_{\text{spez.}})$  eignen sich gut als modulspezifische Kennwerte.

Demgegenüber sind die spezifischen Permeatleistungswerte ausgesprochen von der speziellen Trennaufgabe, d. h. vom eingesetzten Membran-Material und den Gemisch-Eigenschaften abhängig. Dennoch wurde der direkte Zusammenhang von Tangentialgeschwindigkeiten mit Stofftransportleistungen in verschiedenen realen Trennbeispielen erhärtet.

Beim Vergleich von *Re*-Zahlen sind allerdings Vorbehalte angebracht, da das *Sherwood*-Modell nach dem Gleichungstyp 2 für den Stofftransport an Membranen aus den vorgängig beobachteten Einschränkungen als nicht geeignet beurteilt wird.

Eingegangen am 7. Mai 1990

- [1] R. Rautenbach, R. Albrecht, 'Membrane Processes', John Wiley & Sons, New York, 1989, Chapt. 1.
- [2] A. S. Michaels, *ChemTech, March 1989*, 162.
- [3] P. M. Bungay, H. K. Lonsdale, M. N. de Pinho, 'Synthetic Membranes: Science, Engineering and Applications', NATO ASI Series, D. Reidel Publ. Co., Dordrecht, 1986.
- [4] M.-R. Kula, K. Schügerl, Ch. Wandrey, 'Technische Membranen in der Biotechnologie', GBF-Monogr., VCH Weinheim, 1986.
- [5] H. Strathmann, *Swiss Biotech 1989*, 7, Nr. 1, 13.
- [6] G. Jonsson, *Desalination 1984*, 51, 61.
- [7] M. C. Porter, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev. 1972*, 11, 234.
- [8] J. G. Wijmans, *J. Membr. Sci. 1985*, 22, 117.
- [9] A.-S. Jönsson, G. Trägårdh, *Chem. Eng. Process. 1990*, 27, 67.
- [10] V. Gekas, B. Hallström, *J. Membr. Sci. 1987*, 30, 153.
- [11] A. Kronenberg, Diplomarbeit, Abt. für Chemie, Technikum TWI Winterthur, 1989.
- [12] U. Moser, interner Laborbericht, TWI, Winterthur, 1989.
- [13] K. H. Kroner, V. Nissinen, H. Ziegler, *Bio/Technology 1987*, 5, 921.
- [14] H. B. Winzeler, 'IUoFST: Biotechnology and Food', Part 2, Hohenheim University, Stuttgart, 1989.

*Chimia* 44 (1990) 291-295  
© Schweiz. Chemiker-Verband; ISSN 0009-4293

# Die Geschichte einer Acetalisierung und die überraschende Dimerisierung eines 1,3-Dioxan-4-ons zu einem Zwölfring [2-(*tert*-Butyl)-6-(trifluoromethyl)-1,3-dioxan-4-on und 2,8-Di(*tert*-butyl)-6,12-bis(trifluoromethyl)-1,3,7,9-tetraoxacyclodecan-4,10-dion aus *rac*-, (*R*)- und (*S*)-4,4,4-Trifluoro-3-hydroxybutansäure und Pivalaldehyd]

Albert K. Beck, Markus Gautschi [1] und Dieter Seebach\*

**Abstract.** All possible forms of 2-(*tert*-butyl)-6-(trifluoromethyl)-1,3-dioxan-4-one (*rac*, *dextro*- and *laevorotatory* of *cis*- and *trans*-isomer 2, 3) are prepared and fully characterized. It is shown by DSC measurements that the racemic mixtures of both diastereoisomeric dioxanones crystallize as racemates and not as conglomerates. Preparation of the dioxanone, of which the *cis*-isomer 2 is thermodynamically favoured, from pivalaldehyde and trifluoro-hydroxy-butanoic acid is more straight-forward with the enantiomerically pure acid than with the racemic one: a poorly soluble, high-melting dimer 4 with a twelve-membered-ring structure, containing an (*R*)- and an (*S*)-molecule (*C<sub>s</sub>* symmetry), is readily formed, even in the solid state, under the influence of traces of acid.

Die aus 3-Hydroxybutan- oder -pentansäure und Pivalaldehyd zugänglichen 2-(*tert*-Butyl)-1,3-dioxan-4-one **A** und **B** haben sich als vielseitige Reagentien erwiesen [2]. Daher versuchten wir, Verbindungen vom gleichen Strukturtyp mit anderen Substituenten herzustellen. Als Edukte für die Halogen-Derivate **C** und **D** boten sich die Trifluoro- und die Trichloro-hydroxybutansäure an. Erstere ist durch  $\text{NaBH}_4$ -Reduktion [3] von Trifluoro-oxo-butansäure-ester [4], Verseifung [5] ( $\rightarrow$ *rac*-**1a**) und Enantiomerentrennung [6] mit 1-Phenylethylamin leicht in beiden Formen ((*R*)-**1** und (*S*)-**1**) zugänglich [6], letztere über eine katalytische enantioselektive (2 + 2)-Cycloaddition von Keten an Chloral [4] [7]. Hier soll zunächst über unsere Befunde bei der Umsetzung der Trifluoro-Säure mit Pivalaldehyd berichtet werden [8].

Zunächst verwendeten wir das Enantiomerengemisch der 4,4,4-Trifluoro-3-hydroxybutansäuren (*rac*-**1a**), unter der Annahme, dass optimierte Bedingungen für die Acetalisierung dann auf die beiden Enantiomeren übertragbar wären.

Nach früheren Erfahrungen [9] bei der Herstellung von Dioxanonen aus Aldehyden und 3-Hydroxybutansäure ist die Silyl-Methode nach *Noyori et al.* [10] für empfindliche Produkte am geeignetsten. Mit dem leicht zugänglichen Disilyl-Derivat *rac*-**1b** der Trifluoro-hydroxybutansäure bildete sich unter den im *Schema 1* angegebenen Bedingungen jedoch keine Spur Dioxanon **2** oder **3**. Selbst nach Erhitzen mit Pivalaldehyd oder dessen Dimethyl-

\* *Korrespondenz*: Prof. Dr. D. Seebach  
Laboratorium für Organische Chemie  
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich  
ETH-Zentrum, Universitätsstrasse 16  
CH-8092 Zürich