

Fortschritte bei der Chiralen Erkennung durch
 ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie
in Anwesenheit
chiraler Dirhodiumkomplexe

Vom Fachbereich Chemie der Universität Hannover
zur Erlangung des Grades

Doktorin der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation
von
Diplom-Chemikerin Claudia Meyer
geboren am 2.8.1967 in Uslar

Hannover 1999

Referent: Prof. H. Duddeck

Korreferent: Prof. H. Meyer

Tag der Promotion: 30.04.1999

Abstract

Meyer, Claudia

Fortschritte bei der Chiralen Erkennung durch ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie in Anwesenheit chiraler Dirhodiumkomplexe

Ziel der Arbeit ist es, die Methode der chiralen Erkennung durch ^1H -NMR-Spektroskopie mit chiralen Dirhodiumkomplexen auf weitere funktionelle Gruppen (Sulfide, Sulfoxide, Ketone) anzuwenden und sie auf ^{13}C -NMR-Spektroskopie zu erweitern. Dazu sollte die Löslichkeit der Dirhodiumkomplexe in CDCl_3 gesteigert werden. Außerdem sollte untersucht werden, ob andere Carbonsäuren als Mosher-Säure als Liganden in den Dirhodium-Komplexen eventuell noch bessere Ergebnisse hinsichtlich der Signaldispersion liefern.

Es wurden als weitere Liganden für die Dirhodiumkomplexe drei Carbonsäuren synthetisiert (**5b-5d**), die als Derivate der Mosher-Säure betrachtet werden können. Außerdem wurden noch drei weitere Carbonsäuren verwendet (Mandelsäure, *O*-Methylmandelsäure und 2-Brompropionsäure).

Die Methode der chiralen Erkennung durch ^1H -NMR-Spektroskopie mit chiralen Dirhodiumkomplexen wurde erfolgreich durch die oben genannten funktionellen Gruppen ergänzt.

Die neuen Dirhodiumkomplexe wurden mit schon bekannten funktionellen Gruppen auf ihre Fähigkeit zur chiralen Erkennung untersucht. Dabei ergaben sich mehrere Unterteilungen: die Substrate β -Pinen, Styroloxid und Menthon ergaben gute Ergebnisse mit den Komplexen **Rh3**, **Rh4**, **Rh5** und **Rh6**. Die Nitrile scheinen eine mittlere Position einzunehmen und zeigen mit beiden Gruppen der Komplexe annehmbare Dispersionen. Die schwefelhaltigen Substrate *sec*-Butylmethylsulfid und Phenylmethylsulfoxid ergeben sehr gute Dispersionen mit den Komplexen **Rh7** und **Rh8**. Der Dirhodiumkomplex **Rh9** schließt sich eher an **Rh7** und **Rh8** an, kann aber deren Ergebnisse nicht erreichen. Eine Erklärung für diese empirischen Einteilungen gibt das HSAB-Prinzip.

Durch Zugabe geringer Mengen polarer Additive (Aceton oder Methanol) zu den Komplexen konnte die Konzentration in der Probe derart erhöht werden, daß ^{13}C -NMR-Messungen mit befriedigendem Zeitaufwand möglich wurden. In den Ergebnissen der ^{13}C -NMR-Messungen werden die gleichen Tendenzen wie bei den ^1H -NMR-Messungen beobachtet.

Schlagwörter: NMR, Dirhodium-Komplexe, Chirale Erkennung

Abstract

Meyer, Claudia

Progress in Chiral Recognition by ^1H NMR and ^{13}C NMR Spectroscopy in Presence of Chiral Dirhodium Complexes

It is the aim of this work to apply the method of chiral recognition by ^1H NMR spectroscopy in the presence chiral dirhodium complexes to new functional groups (sulfides, sulfoxides, and ketones) and to extend it to ^{13}C NMR spectroscopy. Moreover, carboxylic acids other than Mosher's acid were used as ligands in dirhodium complexes. It was examined if this yields better signal dispersions.

Three optically pure new carboxylic acids were synthesized as new ligands for the dirhodium complexes (**5b-5d**), which can be considered as Mosher's acid derivatives. Moreover, three other carboxylic acids were used in the same way (mandelic acid, *O*-methylmandelic acid and 2-bromopropionic acid). The method of chiral recognition by ^1H NMR spectroscopy with chiral dirhodium complexes was complemented successfully by the aforementioned functional groups.

The ability of chiral recognition of the new dirhodium complexes was examined with well-known functional groups. Some subdivisions were found: the substrates β -pinene, styrene oxide and menthone gave good results with the complexes **Rh3**, **Rh4**, **Rh5** and **Rh6**. The sulfur-containing substrates *sec*-butylmethylsulfide and phenylmethylsulfoxide show pronounced dispersions with the complexes **Rh7** and **Rh8**. The nitriles adopted a position between the two groups of complexes and show acceptable dispersions with both. The dirhodium complex **Rh9** seems to belong to the group of **Rh7** and **Rh8**, but it was not able to match their results. The HSAB principle may give an explanation for this empiric divisions.

The concentration of the complexes in a sample could be increased by addition of small amounts of polar additives (acetone or methanol). Now, ^{13}C NMR measurements were possible in a reasonable time. The results of ^{13}C NMR measurements showed the same tendencies as the ^1H NMR measurements.

Key words: NMR, dirhodium complexes, chiral recognition

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1994 bis März 1999 im Institut für Organische Chemie der Universität Hannover unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. H. Duddeck

durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. H. Duddeck danke ich an dieser Stelle für die Überlassung der interessanten Themenstellung und seine fortwährende freundliche Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Ich möchte mich hier bei den Mitarbeitern der Spektroskopie Abteilung für ihr großes persönliches Engagement bedanken, im besonderen bei Frau Monika Rettstadt und Frau Dagmar Körtje für die Messung der vielen NMR-Spektren.

Herrn Dr. E. Hofer danke ich für sein ständiges Interesse bei der Anfertigung der Arbeit und die vielen Diskussionen.

Mein Dank gilt ebenfalls Herrn Dr. G. Balzer für die Unterstützung bei ^{19}F -NMR-spektroskopischen Untersuchungen und Herrn Dr. R. Wartchow für die Röntgenstrukturanalysen und die Aufbereitung der zugehörigen Daten.

Des weiteren möchte ich mich bei meinen Kollegen für die gute Zusammenarbeit bedanken. Besonders erwähnt seinen hier die ehemaligen Mitarbeiter Dr. Klaudia Wypchlo, Dr. Ralf Jenken, Dr. Florian Röhr, Dr. Holger Hugo und Dr. Shahid Hameed, dem ich auch für die Überlassung der Nitrile 1 und 2 danken möchte. Außerdem danke ich den derzeitigen Mitarbeitern Dipl. Chem. Sven Rockitt, Dipl. Chem. Damian Magiera und Dr. Jorge Jios.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
1.1	Ziel der Arbeit	5
2	SYNTHESE VON CHIRALEN CARBONSÄUREN UND IHREN DIRHODIUMKOMPLEXEN	6
2.1	Synthese der Carbonsäuren	6
2.1.1	Allgemeines	7
2.1.2	Ketone (2)	7
2.1.3	Allylalkohol (3) und Allylether (4)	8
2.1.4	Säure (5)	8
2.2	Racematspaltung und Bestimmung der Absolutkonfiguration	9
2.3	Dirhodiumkomplexe	10
3	MEßLÖSUNGEN	11
3.1	Löslichkeiten und Konzentrationsverhältnisse	11
3.2	Meßlösungen, Beständigkeit und Regenerierung der Dirhodium-Komplexe	12
4	CHIRALE ERKENNUNG DURCH ¹H-NMR-SPEKTROSKOPIE	13
4.1	Messungen mit dem Dirhodiumkomplex Rh3 an neuen Verbindungsklassen	15
4.1.1	Sulfide (Thioether) mit Rh3	15
4.1.2	Sulfoxide mit Rh3	17
4.1.3	Ketone mit Rh3	19
4.2	Messungen mit dem Dirhodiumkomplex Rh3 und polaren Additiven	22
4.2.1	β-Pinen mit Rh3	22
4.2.2	Styroloxid mit Rh3	23
4.2.3	Menthon mit Rh3	24
4.2.4	Nitrile mit Rh3	25
4.2.5	Phenylmethylsulfoxid mit Rh3	29
4.2.6	sec-Butylmethylsulfid mit Rh3	30
4.3	Vergleich der Messungen mit dem Dirhodiumkomplex Rh3 mit und ohne Acetonzugabe	32
4.4	Weitere Dirhodium-Komplexe	38
4.5	Messungen mit dem Dirhodiumkomplex Rh4	39
4.5.1	β-Pinen mit Rh4	39
4.5.2	Styroloxid mit Rh4	41
4.5.3	Menthon mit Rh4	42
4.5.4	Nitrile mit Rh4	44
4.5.5	Phenylmethylsulfoxid mit Rh4	47
4.5.6	sec-Butylmethylsulfid mit Rh4	48
4.6	Messungen mit dem Dirhodiumkomplex Rh5	51
4.6.1	β-Pinen mit Rh5	51
4.6.2	Styroloxid mit Rh5	53
4.6.3	Menthon mit Rh5	55

4.6.4	2-Methyl-3-(4'-nitrophenyl)-propionitril (Nitril 2) mit Rh5	56
4.6.5	Phenylmethylsulfoxid mit Rh5	58
4.6.6	<i>sec</i> -Butylmethylsulfid mit Rh5	59
4.7	Messungen mit dem Dirhodiumkomplex Rh6	62
4.7.1	β -Pinen mit Rh6	62
4.7.2	2-Methyl-3-(4'-nitrophenyl)-propionitril (Nitril 2) mit Rh6	64
4.7.3	Phenylmethylsulfoxid mit Rh6	65
4.8	Messungen mit dem Dirhodiumkomplex Rh7	67
4.8.1	β -Pinen mit Rh7	67
4.8.2	Styroloxid mit Rh7	67
4.8.3	Menthon mit Rh7	67
4.8.4	Nitrile mit Rh7	68
4.8.5	Phenylmethylsulfoxid mit Rh7	69
4.8.6	<i>sec</i> -Butylmethylsulfid mit Rh7	71
4.9	Messungen mit dem Dirhodiumkomplex Rh8	74
4.9.1	Olefine, Ketone und Epoxide mit Rh8	74
4.9.2	2-Methyl-3-(4'-nitrophenyl)-prionitril (Nitril 2) mit Rh8	74
4.9.3	Phenylmethylsulfoxid mit Rh8	76
4.9.4	<i>sec</i> -Butymethylsulfid mit Rh8	78
4.10	Messungen mit dem Dirhodiumkomplex Rh9	80
4.10.1	Olefine, Ketone und Epoxide mit Rh9	80
4.10.2	2-Methyl-3-(4'-nitrophenyl)-prionitril (Nitril 2) mit Rh9	80
4.10.3	Phenylmethylsulfoxid mit Rh9	81
4.10.4	<i>sec</i> -Butylmethylsulfid mit Rh9	81
4.11	Vergleich der Ergebnisse aller Dirhodiumkomplexe mit ausgewählten Substraten in ¹H-NMR-Messungen mit polaren Additiven	83
5	CHIRALE ERKENNUNG DURCH ¹³C-NMR-SPEKTROSKOPIE	93
5.1	Messungen mit dem Dirhodiumkomplex Rh3	95
5.1.1	β -Pinen mit Rh3	95
5.1.2	Styroloxid mit Rh3	97
5.1.3	Menthon mit Rh3	98
5.1.4	2-(4'-Nitrophenyl)-propionitril (Nitril 1) mit Rh3	99
5.1.5	2-Methyl-3-(4'-nitrophenyl)-propionitril (Nitril 2) mit Rh3	100
5.1.6	Phenylmethylsulfoxid mit Rh3	101
5.1.7	<i>sec</i> -Butylmethylsulfid mit Rh3	102
5.2	Messungen mit dem Dirhodiumkomplex Rh4	103
5.2.1	β -Pinen mit Rh4	103
5.2.2	Styroloxid mit Rh4	105
5.2.3	Menthon mit Rh4	106
5.2.4	2-(4'-Nitrophenyl) propionitril (Nitril 1) mit Rh4	107
5.2.5	2-Methyl-3-(4'-nitrophenyl)-propionitril (Nitril 2) mit Rh4	108
5.2.6	Phenylmethylsulfoxid mit Rh4	109
5.2.7	<i>sec</i> -Butylmethylsulfid mit Rh4	110
5.3	Messungen mit dem Dirhodiumkomplex Rh5	111
5.3.1	β -Pinen mit Rh5	111
5.3.2	Styroloxid mit Rh5	112
5.3.3	Menthon mit Rh5	113
5.3.4	2-Methyl-3-(4'-nitrophenyl)-propionitril (Nitril 2) mit Rh5	114
5.3.5	Phenylmethylsulfoxid mit Rh5	114
5.3.6	<i>sec</i> -Butylmethylsulfid mit Rh5	115

5.4	Messungen mit dem Dirhodiumkomplex Rh7	116
5.4.1	β-Pinen mit Rh7	116
5.4.2	Styroloxid und Menthon mit Rh7	116
5.4.3	Nitrile mit Rh7	117
5.4.4	Phenylmethylsulfoxid mit Rh7	118
5.4.5	<i>sec</i> -Butylmethylsulfid mit Rh7	119
5.5	Messungen mit dem Dirhodiumkomplex Rh8	120
5.5.1	β-Pinen, Styroloxid und Menthon mit Rh8	120
5.5.2	2-Methyl-3-(4'-nitrophenyl)-propionitril (Nitril 2) mit Rh8	121
5.5.3	Phenylmethylsulfoxid mit Rh8	122
5.5.4	<i>sec</i> -Butylmethylsulfid mit Rh8	123
5.6	Messungen mit dem Dirhodiumkomplex Rh9	124
5.6.1	β-Pinen, Menthon und Styroloxid mit Rh9	124
5.6.2	2-Methyl-3-(4'-nitrophenyl)-propionitril mit Rh9	124
5.6.3	Phenylmethylsulfoxid mit Rh9	125
5.6.4	<i>sec</i> -Butylmethylsulfid mit Rh9	125
5.7	Vergleich der Ergebnisse aller Dirhodiumkomplexe mit ausgewählten Substraten in den ¹³C-NMR-Messungen mit polaren Additiven	126
6	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	131
7	EXPERIMENTELLER TEIL	134
7.1	Verwendete Geräte, Materialien und Methoden	134
7.1.1	Kernresonanzspektroskopie (NMR)	134
7.1.2	Infrarotspektroskopie (IR)	134
7.1.3	Massenspektrometrie (MS)	135
7.1.4	Elementaranalysen (C H N)	135
7.1.5	Röntgenstrukturanalysen	135
7.1.6	Ozonolyse	135
7.1.7	Drehwertbestimmung	135
7.1.8	Chromatographie	135
7.1.9	Lösungsmittel, Reagenzien und Substrate	136
7.1.10	Allgemeines zu den Reaktionen	136
7.2	Synthesevorschriften	137
7.2.1	Darstellung der Ketone (2)	137
7.2.2	Allylalkohole (3)	138
7.2.3	Allylether (4)	138
7.2.4	Carbonsäuren (5)	139
7.2.5	Ethylester der Carbonsäuren	139
7.2.6	Darstellung der Dirhodiumkomplexe	139
7.2.7	Wiedergewinnung der Dirhodiumkomplexe und Substrate	140
7.2.8	Probenvorbereitung	141
7.3	Spektroskopische Daten der Verbindungen	142
7.3.1	Carbonsäure (5b)	142
7.3.2	Carbonsäure (5d)	151
7.3.3	Carbonsäure (5c)	159
7.3.4	Spektren der Dirhodiumkomplexe	171
7.3.5	Daten der Röntgenstrukturanalyse von Phenylmethylsulfoxid mit Rh3	177
8	LITERATURVERZEICHNIS	187

Abkürzungen

Rh1	$[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$ = Dirhodiumtetraacetat (II)
Rh2	$[\text{Na}_4\text{Rh}_2(\text{CO}_3)_4]$ = Natriumdirhodiumcarbonat
Rh3	$[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3\text{CF}_3)_4]$ = Tetrakis- μ -(R-(+)-methoxytrifluormethyl-phenylacetato)-dirhodium (II)
Rh4	$[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_3\text{FOCH}_3)\text{OCH}_3\text{CF}_3)_4]$ = Tetrakis- μ -(R-(+)-methoxytrifluormethyl-(3-fluor-4-methoxy)-phenylacetato)-dirhodium (II)
Rh5	$[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)\text{OCH}_3\text{CF}_3)_4]$ = Tetrakis- μ -(R-(+)-methoxytrifluormethyl-(4-methoxy)-phenylacetato)-dirhodium (II)
Rh6	$[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{F}_5)\text{OCH}_3\text{CF}_3)_4]$ = Tetrakis- μ -(S-(-)-methoxytrifluormethyl-pentafluorphenylacetato)-dirhodium (II)
Rh7	$[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)\text{OCH}_3\text{CF}_3)_4]$ = Tetrakis- μ -(S-(+)- α -methoxy-phenylacetato)-dirhodium (II)
Rh8	$\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCHOHC}_6\text{H}_5)_4]$ = Tetrakis- μ -(R-(-)-2-hydroxy-phenylacetato)-dirhodium (II)
Rh9	$\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCHBrCH}_3)_4]$ = Tetrakis- μ -(S-(-)-2-brompropionato)-dirhodium (II)
GB	Gaussian broadening factors
LB	Line broadening factors
CDA	Chirales Derivatisierungsreagenz
CSA	Chirales Solvatationsreagenz
CLSR	Chirales Lanthanid-Verschiebungsreagenz
δ	chemische Verschiebung [ppm]
$\Delta\delta$	Differenz der chemischen Verschiebung zur Originalverschiebung ohne Komplex [ppm]
$\Delta\nu$	Differenz der Verschiebungen der beiden Enantiomerensignale unter Komplexeinfluß, Dispersion [Hz]
TFA	Trifluoressigsäure
TFA-Ester	Trifluoressigsäure-Ethylester
MTB-Ether	Methyl- <i>t</i> -butyl-ether
K/S	molares Konzentrationsverhältnis Komplex zu Substrat

1 Einleitung

Heute werden in der organischen Chemie und Pharmazie viele Naturstoffe, deren Derivate oder andere strukturell komplexe Moleküle mit biologischer Wirksamkeit synthetisiert. Sehr oft handelt es sich hierbei um chirale Substanzen, die wenigstens ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten.

Nachdem erkannt wurde, daß Enantiomere der gleichen Verbindung unterschiedliche pharmakologische Eigenschaften haben können, wurde es seit den siebziger Jahren zunehmend wichtig, enantiomerenreine Verbindungen zu erhalten. Dabei spielte die Racematenspaltung zunächst eine vorherrschende Rolle. Seit den achtziger Jahren jedoch wurden mehr und mehr Synthesemethoden entwickelt, bei denen ein Enantiomer überwiegend oder im Idealfall sogar ausschließlich erhalten wird^{1,2}.

Der Erfolg solcher Synthesen hängt aber von Methoden zur Bestimmung der Enantiomerenreinheit ab (chirale Erkennung). Dazu gibt es heute verschiedene Verfahren:

- NMR-Spektroskopie mit chiralen Hilfssubstanzen³
- GC mit chiraler stationärer Phase⁴
- Drehwertmessungen und ggf. CD-Spektroskopie⁵

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich ausschließlich mit der ersteren Methodik, der kernmagnetischen Resonanzspektroskopie (NMR). Da die NMR-Spektroskopie eine achirale Methode ist, muß zusätzlich zum untersuchten Substrat ein chiraler Hilfsstoff zugegeben werden. Dabei spielt die Affinität der im Substratmolekül enthaltenen funktionellen Gruppen zu den chiralen Hilfsstoffen die zentrale Rolle, denn nicht alle funktionellen Gruppen können mit den jeweiligen chiralen Hilfsmolekülen Addukte bilden. Die Moleküle von Substrat und Hilfsreagenz bilden dabei Stoß-, An- oder Einlagerungskomplexe. Dadurch erfahren die Atome eine andere Umgebung. Die Atome des Substrates werden durch das Hilfsreagenz entschirmt oder abgeschirmt, die Signale werden im NMR-Spektrum verschoben.

In diesen Verfahren wird die Tatsache genutzt, daß die Enantiomere eines Racemates oder eines anderen Enantiomerengemisches (S, S') mit einer anderen geeigneten enantiomerenreinen Verbindung (A, CSA oder CDA) ein Diastereomerenpaar [AS] und [AS'] mit verschiedenen physikalischen Eigenschaften ergeben. Wichtig sind hier die Unterschiede der NMR-relevanten Eigenschaften und in der Stabilität der Diastereomeren.

Es gibt folgende Methoden:

- Chirale Derivatisierungs-Reagenzien (chiral derivatizing agent, CDA), z.B. Mosher-Säure⁶ und Mandelsäure⁷.

Hier werden die Diastereomere vor der Messung synthetisch dargestellt. Die Bindungen zwischen Substrat und chiralem Hilfsreagenz sind demnach kovalent und damit intramolekular. Dazu braucht man ein Substrat, das eine funktionelle Gruppe trägt, die eine geeignete Reaktion – vorzugsweise Veresterung oder Amidbildung – eingehen kann, und ein passendes enantiomerenreines CDA-Reagenz. Oft werden chirale Säuren verwendet. Durch diese Einschränkungen sind viele chirale Substrate für diese Methode nicht geeignet. Andererseits ist diese Methode die einzige, die Möglichkeiten zur Aufklärung der absoluten Konfiguration des Substrates durch NMR-Spektroskopie bietet⁸. Beispiele sind Mosher-Säure (MTPA)⁶ und Mandelsäure⁷.

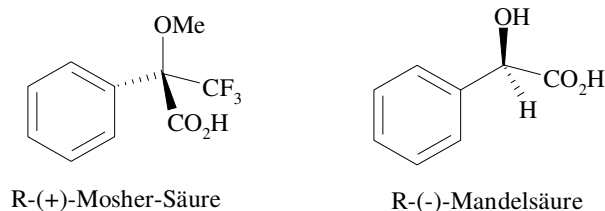
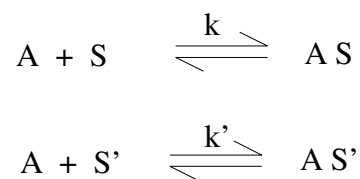


Abb. 1: Chirale Derivatisierungsreagenzien

- Chirale Solvatations-Reagenzien (chiral solvating agent, CSA⁹), z.B. Pirkles Reagenz



Mit den zugehörigen Gleichgewichtskonstanten K und K' .

Handelt es sich um in der NMR-Zeit-Skala schnelle dynamische Prozesse, beobachtet man für die beiden Gleichgewichte jeweils einen Mittelwert aller Zustände. Die chemischen Verschiebungen (δ) zweier vormals enantiotoper Atome können sich dabei unterscheiden. Auch die Geschwindigkeitskonstanten (k und k') können sich unterscheiden. Dadurch werden die Gleichgewichte der dynamischen Prozesse beeinflusst. Es sind auch weitere Vorgänge denkbar. So könnten die diastereomeren Addukte auch miteinander interagieren. Insgesamt ist die beobachtete Nichtäquivalenz eine Funktion der Differenz der Spektren der diastereomeren

Addukte und der unkomplexierten Enantiomere und deren relativer Häufigkeit (Konzentration und Gleichgewichtskonstanten). Die maximale Nichtäquivalenz ergibt sich aus der allgemeinen Formel^{9a}:

$$\Delta\delta = [AS]/[S] \delta_{AS} - [AS']/[S'] \delta_{AS'}$$

Im Falle der CSA gibt man die Hilfsverbindung, die mit dem Substrat ein kurzlebiges Addukt bilden kann, vor der Messung in das NMR-Röhrchen. Die diastereomeren Interaktionen der beiden Substanzen sind in diesem Fall schnell in Bezug auf die NMR-Zeit-Skala. Substrat und Hilfsreagenz ergeben dann ein Diastereomerenpaar, das mit den genannten Gleichgewichten beschrieben werden kann. In diese Rubrik gehören auch die Lanthanid-Verschiebungsreagenzien (CLSR)^{10,11} und die der chiralen Dirhodiumkomplexe^{12,17} (siehe unten). Es werden unterschiedliche Verbindungen als CSA's verwendet, Carbonsäuren, Cyclodextrine, auch Kronenether und andere. Perfluoralkylarylcarbinole und -amine wurden von Pirkle⁹ et al. untersucht.

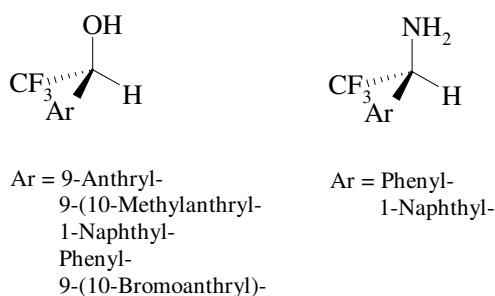


Abb. 2: Perfluoralkylarylcarbinole und -amine

Auch Temperatur, Lösungsmittel und Konzentration der Reagenzien beeinflussen die Differenz der chemischen Verschiebungen der Signale der Enantiomeren im NMR-Spektrum. Diese ist aber im allgemeinen nicht besonders groß⁹.

Die Chiralen Lanthanid-Verschiebungsreagenzien (chiral lanthanide shift reagent, CLSR)^{10,11} sind als eine Untergruppe der CSA zu betrachten. Diese Reagenzien bestehen aus einem Komplex aus β -Diketonen und dreiwertigen Lanthanidionen. Verwendet werden verschiedene Lanthanidionen, z.B. Eu^{3+} , Yb^{3+} und Pr^{3+} . Die β -Diketone sind meist Derivate des Camphers. Die CLSR sind alle paramagnetisch, was im NMR-Spektrum eine Signalverbreiterung bedingt.

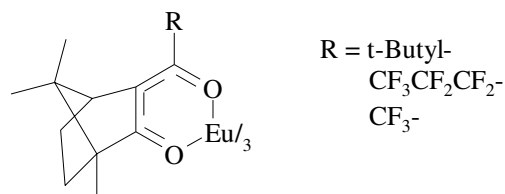


Abb. 3: Chirale Europium Verschiebungsreagenzien

Eine neue Methode wurde 1994 von K. Wypchlo in ihrer Dissertation^{12,13,14} vorgestellt. Es ist bekannt, daß Dirhodiumtetracarboxylate in der Lage sind, an den axialen Positionen Liganden mit Sauerstoff, Stickstoff sowie Olefine zu binden^{15,16}. Als Beispiele seien Röntgenstrukturanalysen das Dirhodiumtetraacetats mit Wasser¹⁵ (Abb. 4) und mit Caryophyllen¹⁶ (Abb. 4) angeführt.

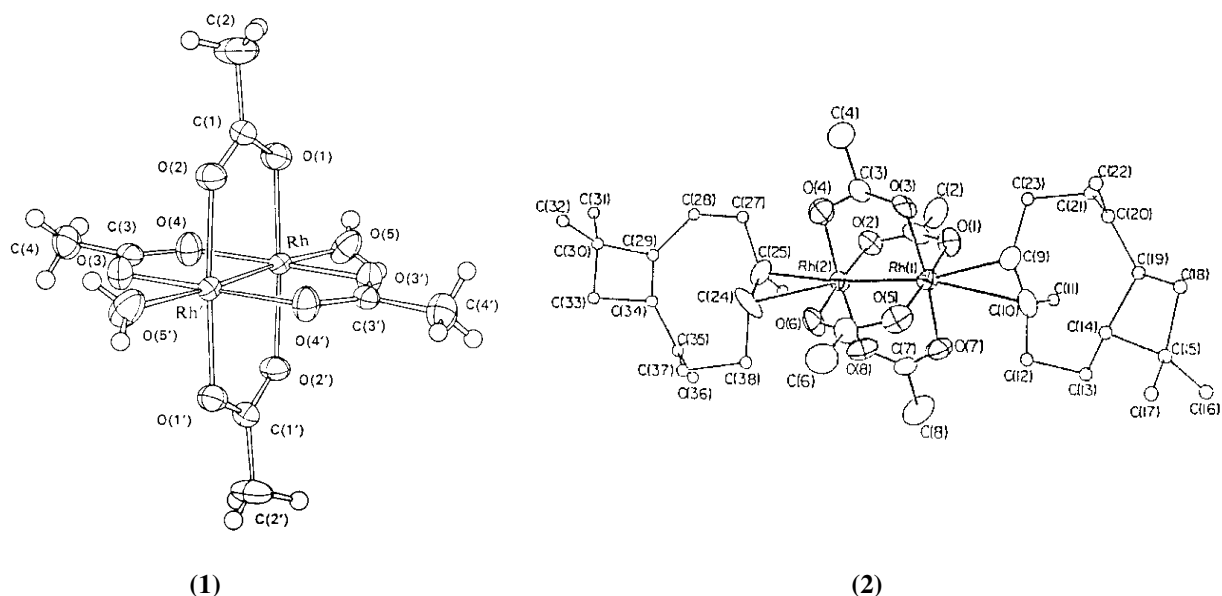


Abb. 4: Dirhodiumtetraacetat mit Wasser (1) mit Caryophyllen (2)

Werden die Acetate durch chirale Carboxylate ersetzt, entstehen chirale Dirhodiumkomplexe, auch diese gehören zu den CSA. Wypchlo et al. wählten die Mosher-Säure (MTPA). Mit diesem Komplex [Rh₂(MTPA)₄] lassen sich verschiedene funktionelle Gruppen bearbeiten, bei denen CLSR keine oder nur wenig befriedigende Ergebnisse zeigen, nämlich Olefine und Epoxide. Später wurde diese Methode von S. Hameed¹⁷ auf Nitrile, Selenide und Iodide^{18,19,20} erweitert. Ein Handicap dieser Methode bestand immer noch in der Tatsache der relativ geringen Löslichkeit der Dirhodiumkomplexe in dem Standard-Lösungsmittel Chloroform.

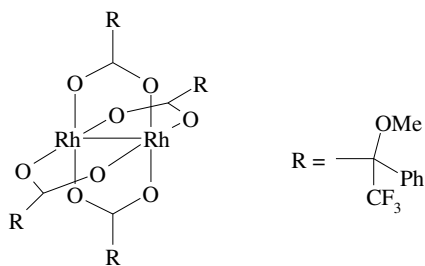


Abb. 5: Dirhodium-Komplex mit MTPA, Rh3

1.1 Ziel der Arbeit

In der vorliegenden Arbeit sollen weitere funktionelle Gruppen (Sulfide, Sulfoxide, Ketone) sowie die Frage untersucht werden, ob andere als die Moshersäure in den Dirhodiumkomplexen eventuell noch bessere Ergebnisse hinsichtlich der Signaldispersion liefern. Vor allem sollte aber auch nach Möglichkeiten gesucht werden, die Löslichkeit der Komplexe zu steigern. Dieses sollte auch die Messung von ¹³C-NMR-Spektren mit sinnvollem Zeitaufwand ermöglichen.

2 Synthese von chiralen Carbonsäuren und ihren Dirhodiumkomplexen

2.1 Synthese der Carbonsäuren

Als Komplexliganden wurden Carbonsäuren ausgewählt, die als Derivate der Moshersäure aufgefaßt werden können. Die Säuren wurden analog zu einer verbesserten Synthesevorschrift für Moshersäure von J.M. Chong und R. Loewith²¹ dargestellt. Da dieser Syntheseweg von Trifluoracetophenon ausgeht, mußte noch ein Schritt zur Darstellung der gewünschten Derivate dieser Verbindung vorangestellt werden^{22,23,24}.

Es ergibt sich für alle Carbonsäuren der folgende Syntheseweg:

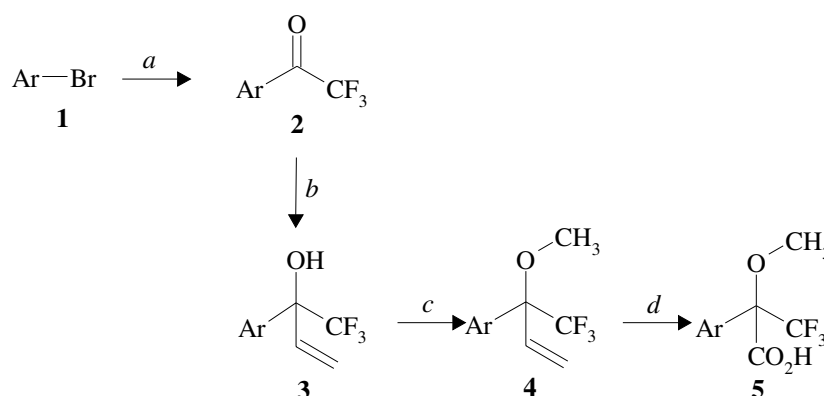


Abb. 6: Der Syntheseweg zu den Carbonsäuren

a.) 1.) Mg, THF, 2. TFA-Ester, -78°C, THF; b.) Vinylmagnesiumbromid 1M in THF, -78°C, THF; c.) NaH, MeI, THF, 45-50°C, d.) 1.) O₃, Aceton, -78°C, 2.) Jones-Reagenz, RT.

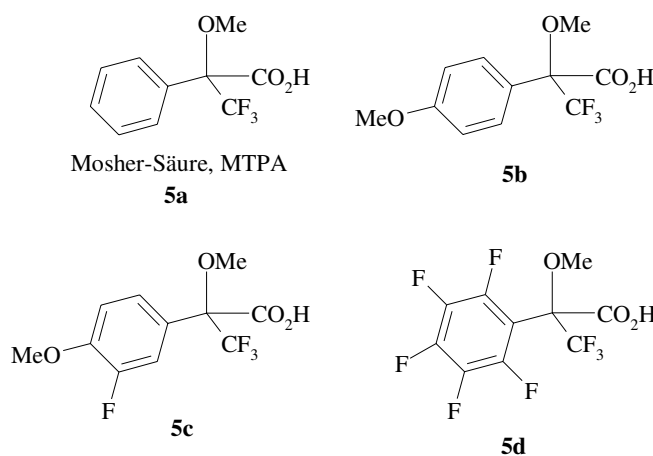


Abb. 7: Mosher-Säure (5a) und die neusynthetisierten Carbonsäuren (5b-5d)

2.1.1 Allgemeines

In diesen Säuren wurde im Vergleich zu Moshersäure der Aromat variiert, d.h. mit Substituenten versehen, weil von ihnen Veränderungen hinsichtlich der Signalverschiebung und der Fähigkeit zur chiralen Erkennung erwartet wurde.

Fluor wurde ausgewählt, weil es den Vorteil hat, in einem ^1H -NMR-Spektrum keine Signale aufzuweisen; eventuelle Aufspaltungen durch Kopplungen halten sich in den vorliegenden Molekülen in Grenzen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist der Effekt der Aufspaltung durch Kopplungen nicht zu vernachlässigen (ca. 250 Hz bei $^1J_{\text{CF}}$), aber die Signale sind gut zu identifizieren. In den folgenden Abschnitten werden die einzelnen Schritte der Synthese beschrieben. Die einzelnen Vorstufen zu **5d** und die Carbonsäure **5d** selbst erwiesen sich aufgrund des hohen Fluorgehalts als schwierig darstellbar und problematisch zu reinigen, daher wurde nach einigen Versuchen das Octafluoroacetophenon (**2d**) käuflich erworben. Es entstanden mehrere Nebenprodukte, die sich zum Teil nicht von der gewünschten Substanz abtrennen ließen.

2.1.2 Ketone (2)

Zur Darstellung der Ketone wurden insgesamt drei Varianten einer inversen Grignard-Reaktion durchgeführt. In jedem Fall wurde das jeweilige Arylbromid mit Magnesiumspänen in absolutiertem THF zum Grignard-Reagenz umgesetzt.

In der ersten Variante wurde das Grignard-Reagenz mit Trifluoressigsäure (TFA) umgesetzt. Abgesehen davon, daß man drei Moläquivalente Grignard-Reagenz²² für TFA braucht, waren die Ausbeuten sehr gering. Für die zweite und bevorzugte Variante wurde statt TFA ihr Ethylester²⁴ verwendet. Hierbei sind nur äquimolare Mengen an Grignard-Reagenz nötig. Günstiger ist es, wenn man 1,5 Moläquivalente an TFA-Ester vorlegt. Bei der dritten Variante wird aus dem TFA-Ester mit *N,O*-Dimethylhydroxylamine hydrochlorid („Weinrebamin“) zunächst ein „Weinrebamid“^{25,32,33} hergestellt, das man dann wie in der zweiten Variante äquimolar mit dem Grignard-Reagenz umsetzt. Diese Umsetzung läuft sehr glatt ab, ist aber in diesem Fall wegen der benötigten großen Menge an Keton etwas umständlich, da der TFA-Ester selber erst mit einer Grignard-Reaktion in das Amid umgewandelt werden muß. Von Versuchen TFA-Säurechlorid zu Weinrebamid³² umzusetzen, wurde Abstand genommen. Die Ausbeuten der verschiedenen Varianten sind im Experimentellen Teil erwähnt.

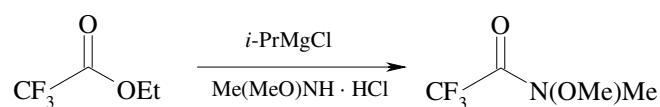


Abb. 8: Umwandlung des TFA-Esters in ein Weinrebamid

Der z.T. in großen Anteilen als Nebenprodukt anfallende sekundäre Alkohol kann mit Jones-Reagenz²¹, das auch im letzten Schritt der Synthese verwendet wird, zum Keton oxidiert werden.

2.1.3 Allylalkohol (3) und Allylether (4)

Es wurde die Synthesemethode nach Chong und Loewith²¹ gewählt. Man setzt das Keton in einer inversen Grignard-Reaktion mit einer 1M THF-Lösung von Vinylmagnesiumbromid (Aldrich) um. Die Reaktion wurde aber bei -78°C und nicht bei 0°C durchgeführt.

Der Allylalkohol (3) wird mit MeI und NaH umgesetzt. Beide Produkte werden säulenchromatographisch mit einem Diethylether/Petrolethergemisch gereinigt.

2.1.4 Säure (5)

Abschluß der Synthese nach Chong und Loewith²¹ bildet eine Ozonolyse. Der Allylether wird in Aceton bei -78°C mit gasförmigem Ozon umgesetzt. Es folgt eine *in-situ*-Oxidation mit Jones-Reagenz. Man erhält die racemischen Säuren, die dann einer Racematspaltung unterworfen werden.

2.2 Racematspaltung und Bestimmung der Absolutkonfiguration

Da die Säuren bedingt durch den Syntheseweg racemisch vorliegen, müssen sie mit einer Racematspaltung in ihre Enantiomere getrennt werden. Einer Arbeit von Dull, Mosher et al²⁶ folgend wurde R-(+)-Phenylethylamin zur Trennung der racemischen Säuren verwendet. Die Überprüfung der Enantiomerenreinheit wurde mit dem Ethylester der jeweiligen Säure in Anwesenheit von Eu(hfc)₃ in NMR-Messungen durchgeführt. Dazu wurde einmal der racemische und dann der enantiomerenreine Ester vermessen. Bei letzteren war jeweils kein zweites Enantiomer im NMR-Spektrum nachzuweisen. Von Säure **5d** war zu wenig enantiomerenreines Material gewonnen worden, um auch die oben beschriebene Überprüfung der Enantiomerenreinheit mit Eu(hfc)₃ in NMR-Messungen durchzuführen.

Erneut mit R-(+)-Phenylethylamin aus Ethanol auskristallisiert, wurden Röntgenstrukturanalysen²⁷ der reinen Enantiomere zur Bestimmung der Absolutkonfiguration durchgeführt. Für die chirale Erkennung ist es von Nutzen, wenn man die Absolutkonfiguration der chiralen Hilfssubstanz kennt, auch wenn keine Rückschlüsse auf die Absolutkonfiguration des zu untersuchenden Substrates erwartet werden können. Die Absolutkonfigurationen der Carbonsäuren **5b-5d** sind in Abb. 9 dargestellt.

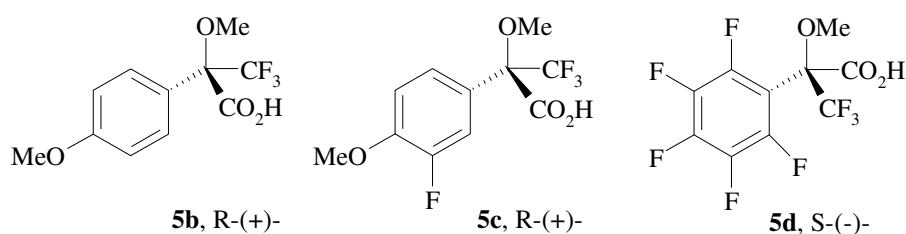
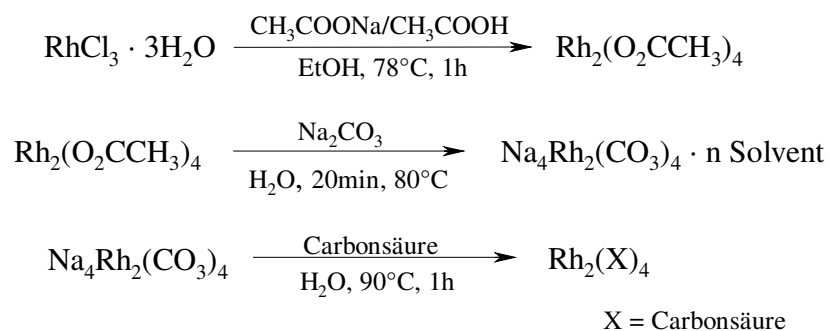


Abb. 9: Die Absolutkonfigurationen der Carbonsäuren 5b-5d

2.3 Dirhodiumkomplexe

Dargestellt wurden die Komplexe aus Dirhodiumtetracarboxylat²⁸ (**Rh2**). Dazu wird erst Dirhodiumtetraacetat^{29,30} (**Rh1**) aus Rhodiumtrichlorid synthetisiert. Man erhält in 89%iger Ausbeute ein blauvioletttes Addukt der Zusammensetzung $\text{Na}_4\text{Rh}_2(\text{CO}_3)_4$ (**Rh2**). Aus diesem Carbonat lassen sich alle Dirhodiumkomplexe leicht herstellen.



Die Spektren zur Charakterisierung der Komplexe finden sich im experimentellen Teil dieser Arbeit.

Verwendet wurden neben MTPA und den neu synthetisierten Säuren **5b**, **5c** und **5d** auch andere kommerzielle erhältliche, wie Mandelsäure, α -Methoxypropionsäure und 2-Brompropionsäure. Diese Auswahl wurde getroffen, um auch Liganden ohne Fluoratome und ohne aromatischen Ring einsetzen zu können. Da die Säure **5d** schwierig rein zu erhalten war, konnte von dem Dirhodium-Komplex (**Rh6**) nur eine sehr geringe Menge synthetisiert werden.

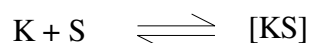
Ein Komplex mit einem Naphthylrest (2(6-Methoxy-2-naphthyl)-propionsäure) war praktisch unlöslich und wurde nicht weiter untersucht.

3 Meßlösungen

3.1 Löslichkeiten und Konzentrationsverhältnisse

Zu Beginn der Untersuchungen war zu erwarten, daß sich nur aprotische Lösungsmittel wie z.B. CDCl_3 für die Untersuchungen zur chiralen Erkennung von Substratmolekülen in Gegenwart chiraler enantiomerenreiner Dirhodiumkomplexe eignen, weil sie nicht wie die Substratmoleküle Addukte mit den Komplexen bilden.

Die Verhältnisse von Komplex zu Substrat (K/S) wurden an die bisherigen Erfahrungen^{12,17} angelehnt, wobei erwähnt werden muß, daß die Löslichkeit der Dirhodiumkomplexe in CDCl_3 i.a. gering ist – vom Dirhodiumkomplex mit MTPA erreicht man eine ca. 4 mmolare Lösung in CDCl_3 . Die besten Ergebnisse wurden i.a. bei einer möglichst großen Konzentration an Dirhodiumkomplex beobachtet, weil das Gleichgewicht



dadurch auf die Seite des Adduktes verschoben wird. Es wurden dementsprechend Verhältnisse K/S zwischen 1:0.25 und 1:10 gewählt. Bei K/S 1:0.25, d.h. dem höchsten verwendeten Komplexüberschuß, bedeutet das im allgemeinen eine Substratmenge von ca. 1 mg auf 0.7 ml CDCl_3 . Dies läßt ^1H -NMR-Messungen noch sinnvoll zu, für die geplanten ^{13}C -NMR-Messungen sind diese Konzentrationen aber zu niedrig. Daher wurden auch bei ^1H -NMR-Messungen Verhältnisse K/S um 1:10 untersucht (ca. 10 mg Substrat), um einen Vergleich mit späteren ^{13}C -NMR-Messungen zu ermöglichen.

Das Konzentrationsproblem vereinfachte sich durch geringe Zusätze polarer Verbindungen (Aceton oder Methanol), da dann die Dirhodiumkomplexe erheblich besser löslich sind und demzufolge auch die Substratkonzentration erhöht werden konnte. Für die ^{13}C -NMR-Spektren wurden Verhältnisse von 1:5 bis 1:10 verwendet, wobei im Gegensatz zu den Eingangs erwähnten Erwartungen erstaunlich gute Dispersionen an ^{13}C -Signalen gefunden werden konnten.

3.2 Meßlösungen, Beständigkeit und Regenerierung der Dirhodium-Komplexe

Für alle Messungen mit polaren Additiven wurden 10 mg des jeweiligen Dirhodium-Komplexes in CDCl_3 mit der gewählten Menge polaren Additivs gelöst. Die Substrate wurden nur in CDCl_3 gelöst. Dazu wurden je ca. 50 mg Substrat eingewogen und in einem 2 ml Meßkolben gelöst. Dabei wurden bei der Einwaage für die in beiden Enantiomeren verfügbaren Substrate ein Enantiomerenverhältnis von 1:2 angestrebt (s. Abschnitt 7.2.8). Für die Messungen wurde dann das berechnete Volumen der Substratlösung in die Dirhodium-Komplex-Lösung gegeben, um die gewählten K/S-Verhältnisse zu erhalten.

Messungen, bei denen im Verlauf einer Woche eine Probe mit Dirhodiumkomplexen wiederholt mit verschiedenen Substratkonzentrationen vermessen wurden, ergaben keine Zersetzungshinweise an den Komplex- oder den Substratsignalen. Die Meßlösungen wurden daher für den Zeitraum einer Woche als stabil angesehen.

Es erschien von vornherein wünschenswert, die Komplexe mehrfach verwenden zu können. Daher mußte eine Methode gefunden werden, die Komplexe wieder aufzureinigen, so daß sie den Ansprüchen für eine erneute Messung genügen. Nach mehreren Versuchen wurde folgender Weg beschritten:

Die Dirhodiumkomplexe wurden in Methanol gelöst und säulenchromatographisch mit geeigneten Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen von den Substraten getrennt. Auf diese Weise kann man auch einige der Substrate zurückerhalten. Eine nähere Beschreibung ist im Experimentellen Teil (Abschnitt 7.2.7) zu finden. **Rh5** ist auf diese Weise allerdings nicht zurückzugewinnen.

4 Chirale Erkennung durch ^1H -NMR-Spektroskopie

Chirale Erkennung kann bei der ^1H -NMR-Messung von Substraten in Gegenwart chiraler Dirhodium-Komplexe^{12,17} beobachtet werden. Im folgenden werden zunächst die Ergebnisse nach Komplexen geordnet vorgestellt und Messungen mit neuen chiralen Substraten bisher noch nicht untersuchter Verbindungsklassen beschrieben. Außerdem werden die Auswirkungen der Zugabe polarer Additive diskutiert. Danach werden die Wirkungen der verschiedenen Dirhodiumkomplexe auf ausgewählte Substrate verglichen.

Die Messungen wurden als Konzentrationsreihen mit Verhältnissen Komplex/Substrat (K/S) zwischen 1:0.25 und 1:20 bei 400 MHz (s. Abschnitt 7.1.1) aufgenommen. Da die größtmöglichen Dispersionen bei Verhältnissen K/S zwischen 1:0.25 und 1:1 auftreten, wurden hauptsächlich in diesem Bereich Meßpunkte aufgenommen. Die Messungen wurden nach zwei Vorgehensweisen durchgeführt, abhängig von der Menge verfügbaren Dirhodium-Komplexes: entweder wurden alle Lösungen einer Meßreihe zugleich vorbereitet und nacheinander vermessen, wobei die Messung mit der höchsten Substratkonzentration als letzte vermessen wurde – von dieser Probe wurde anschließend jeweils ein ^{13}C -NMR-Spektrum gemessen; oder es wurde eine Lösung mit der geringsten Substratkonzentration angesetzt, diese gemessen und Substrat zugegeben usw. bis die letzte Substrateinwaage erreicht war. Aus technischen und zeitlichen Gründen dauerte eine solche Meßreihe dann insgesamt ca. eine Woche. Versuche ergaben, daß dieses Vorgehen mit der anderen Methode äquivalent ist. Die angegebenen Verhältnisse K/S wurden aus den Integralen der Spektren mit der bei dieser Methode möglichen Genauigkeit bestimmt. Messungen mit Verhältnissen K/S bis 1:10 oder höher ergeben sich aus dem Bestreben, für ^{13}C -NMR-Messungen eine genügende Menge an Substrat zu erreichen. Die Ergebnisse werden in Tabellen und graphisch dokumentiert. In den Tabellen werden auch die Formeln der Substrate, mit einer Absolutkonfiguration, abgebildet; im Fall nichtracemischer Enantiomerenverhältnisse wird das Bild des im Überschuß zugegebenen Enantiomers dargestellt. Die Bezeichnungen „Enantiomer“ oder Enantiomere“ für Signale im Zusammenhang mit Messungen in Anwesenheit eines chiralen Dirhodiumkomplexes werden für die Signale der diastereomeren Addukte aus Substrat und Dirhodiumkomplex verwendet.

Es wurden folgende Abkürzungen verwendet:

$\delta_{+\text{Rh}}$ ist die chemische Verschiebung des Substrates nach Zugabe des Komplexes, $\Delta\delta$ gibt die Differenz der chemischen Verschiebung des Substrates mit Komplex ($\delta_{+\text{Rh}}$) und der chemischen Verschiebung des Substrates ohne Komplex (δ) an. $\Delta\nu$ (in Hz) ist die Differenz der

Position der entsprechenden Signale der beiden Enantiomere des Substrates (Dispersion). Zur besseren Übersicht wurden die beiden Enantiomere in den Tabellen, sofern ihre Absolutkonfigurationen bekannt waren, gekennzeichnet. Wenn möglich wurden die Einwaagen der Enantiomeren der Substrate mit den Integralen der Signale verglichen (s. Abschnitt 7.2.8). Bei den racemisch vorliegenden Substraten war eine Zuordnung der Signale zu ihren Absolutkonfigurationen nicht möglich. Tieffeldverschiebungen¹ werden als positiv angegeben und Hochfeldverschiebungen¹ als negativ.

In Fällen, in denen die Messung mit den Dirhodium-Komplexen unter Zugabe von Aceton- d_6 oder Methanol- d_4 erfolgte, wurde zur Bestimmung der δ -Werte der Substrate in Abwesenheit der Dirhodium-Komplexe genauso verfahren. Dabei stellte sich heraus, daß geringfügig andere δ -Werte als bei Messungen ohne Aceton- d_6 und Methanol- d_4 resultierten. Die so gewonnenen δ -Werte wurden als Referenzwerte benutzt.

¹ Eine „Tieffeldverschiebung“ eines Signals bedeutet eine Erhöhung der Resonanzfrequenz. Bei der „Hochfeldverschiebung“ ist es eine entsprechende Erniedrigung.

4.1 Messungen mit dem Dirhodiumkomplex **Rh3** an neuen Verbindungsklassen

In früheren Arbeiten wurde gezeigt, daß Olefine¹², Epoxide¹² und Nitrile¹⁷ geeignete funktionelle Gruppen sind, die mit dem chiralem Dirhodiumkomplex **Rh3** in Bezug auf chirale Erkennung durch NMR-Spektroskopie untersucht werden können. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse von Messungen mit **Rh3** mit einigen Substraten aufgeführt, die funktionelle Gruppen enthalten, welche bisher noch nicht untersucht worden waren. Als Ligand für diesen Dirhodium-Komplex wurde hier R-(+)- α,α,α -Methoxytrifluormethylphenyllessigsäure verwendet. Für eine Probe wurden ca. 4 mg (3.5 μmol) Dirhodiumkomplex in 0.7 ml CDCl_3 gelöst.

4.1.1 Sulfide (Thioether) mit **Rh3**

Als Beispielsubstanz wurde das kommerziell erhältliche *sec*-Butylmethylsulfid gewählt. Die Verbindung ist chiral, aber nur racemisch verfügbar.

Es wurde eine Meßreihe mit K/S 1:7.1, 1:4.8, 1:2.4, 1:1.2 und 1:0.69 aufgenommen. Die Signale des Sulfids sind bei den Konzentrationsverhältnissen 1:7.1 und 1:4.8 bis auf die von H-3 sehr breit, was die Bestimmung und Zuordnung der Signale fast verhindert. Dies ist vermutlich auf Koaleszenzverhalten zurückzuführen.

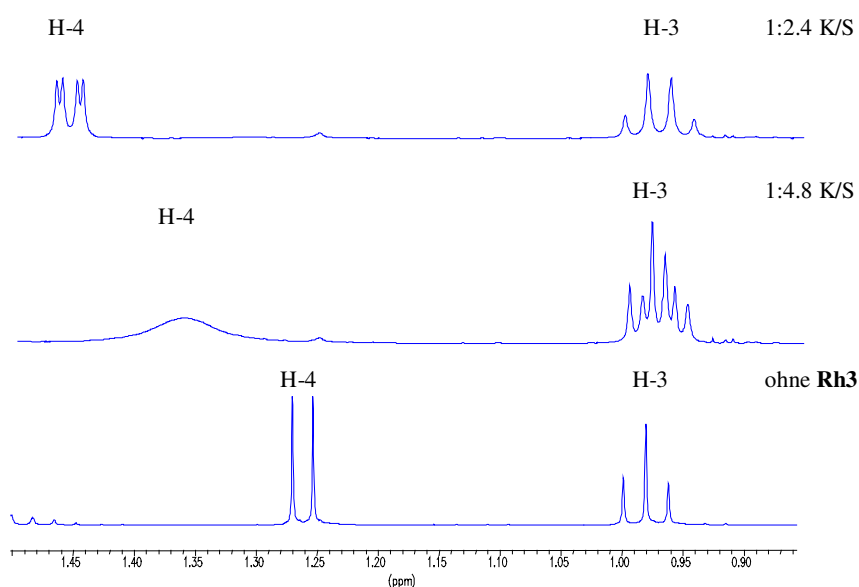
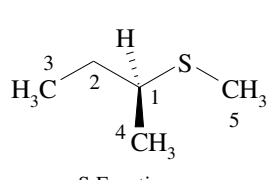


Abb. 10: Die Aufspaltung der Signale von H-3 und H-4 von *sec*-Butylmethylsulfid bei K/S 1:2.4, 1.4.8 und ohne **Rh3**

Abb. 10 soll diese Beobachtungen anhand der Signale von H-4 und H-3 bei den Verhältnissen K/S 1:2.4 und 1:4.8 im Vergleich zu den Signalen ohne **Rh3** veranschaulichen. Mit Sulfiden färbt sich der grüne Komplex bei hohen Substratkonzentrationen rot, was auf eine Komplexierung durch den Schwefel schließen läßt³¹. Trotz der z.T. extremen Signalverbreiterung sind deutliche Verschiebungen und auch Dispersion zu beobachten. Die Dispersion durchläuft ein Maximum und nimmt dann mit steigender Substratkonzentration wieder ab. Hier kann man beobachten, daß Signale von relativ weit vom Komplexierungszentrum entfernten Protonen die größten $\Delta\nu$ -Werte zeigen, während die dem Komplexierungszentrum am nächsten am weitesten verschoben werden. Beispiele dafür sind hier die Methylgruppensignale des *sec*-Butylteils (H-3 und H-4) des Sulfids, diese zeigen maximale Dispersionen von 7.7 Hz (H-3) und 2.0 Hz (H-4). Größere Verschiebungen zeigen die Protonensignale nahe dem Schwefel mit $\Delta\delta = 0.68$ (H-1) und 0.38 (H-5), sowie 0.33 (H-2).

Die maximalen Effekte an Verschiebungen und Trennungen in Enantiomere sind für die verschiedenen Protonensignale nicht immer bei den gleichen Verhältnissen K/S zu beobachten, s. Tabelle 4-1.

Tabelle 4-1: Maximale $\Delta\delta$ - und $\Delta\nu$ -Werte für *sec*-Butylmethylsulfid mit **Rh3**

Chirale Verbindung			Zugabe von Rh3			
<i>sec</i> -Butylmethylsulfid		δ [ppm]	$\delta_{+\text{Rh}}$ [ppm]	$\Delta\delta = \delta_{+\text{Rh}} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]	K/S
 <p>S-Enantiomer</p>	H-1	2.60	3.28	0.67	-	1:1.2
	H-2	1.62	2.07	0.45	-	1:1.2
	H-2'	1.50	1.83	0.33	-	1:1.2
	H-3	0.98	0.97	-0.01	7.7	1:2.4
	H-4	1.26	1.46	0.20	2.0	1:2.4
	H-5	2.06	2.44	0.38	-	1:2.4

In der folgenden Abbildung (Abb. 11) werden die Änderungen der chemischen Verschiebungen einiger ausgewählter Protonensignale von *sec*-Butylmethylsulfid in Abhängigkeit von K/S graphisch dargestellt. Man erkennt eine starke Veränderung der $\Delta\delta$ -Werte mit zunehmender Substratkonzentration. Bei geringen Mengen Substrat ändern sich die $\Delta\delta$ -Werte kaum noch.

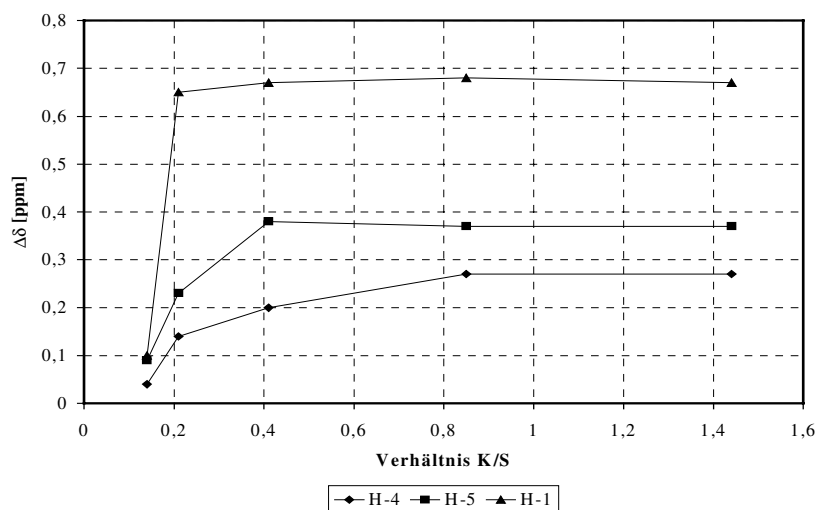


Abb. 11: *sec*-Butylmethylsulfid mit Rh3, Änderung der chemischen Verschiebung mit K/S, $\Delta\delta$

Die nächste Abbildung (Abb. 12) zeigt die Dispersion des Protons H-3 in Abhängigkeit von K/S. Hier sieht man deutlich das Maximum der Dispersion des Signals von H-3 bei K/S 1:2.4 (0.42). Mit abnehmender Substratkonzentration verringert sich der $\Delta\nu$ -Wert zu geringeren Werten als bei den Verhältnissen K/S 1:4.8 (0.21) und 1:7.1 (0.14).

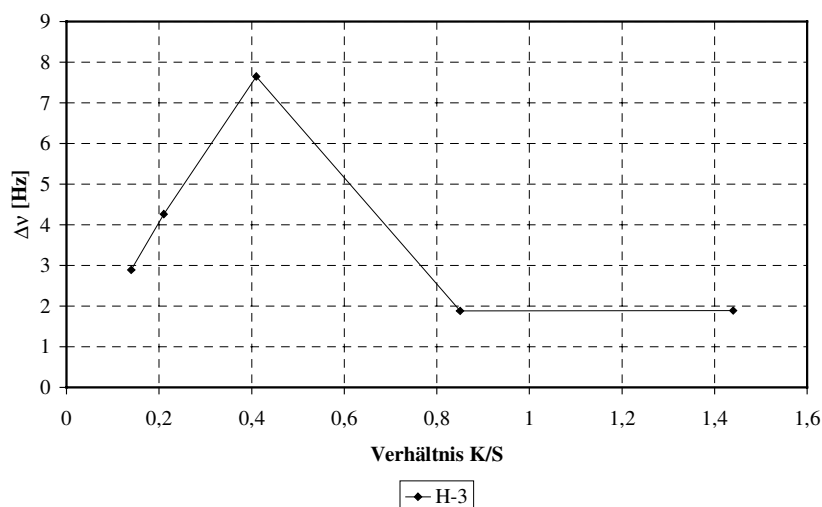


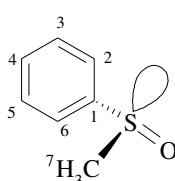
Abb. 12: *sec*-Butylmethylsulfid mit Rh3, Änderung der Dispersion mit K/S, $\Delta\nu$

4.1.2 Sulfoxide mit Rh3

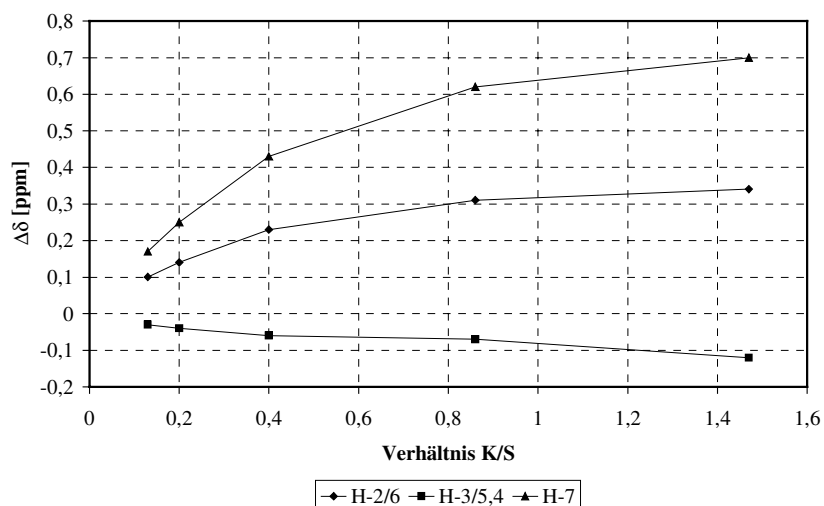
Eine andere neue Verbindungsklasse enthält ebenfalls Schwefel und wurde ausgewählt, weil unsymmetrisch substituierte Sulfoxide chiral sind; das Schwefelatom ist dann ein Chiralitätszentrum. Allerdings sind sie bis auf einige Ausnahmen nicht enantiomerenrein erhältlich. So wurde als Beispiel racemisches Phenylmethylsulfoxid verwendet. Auch in diesem Fall ergibt sich eine deutliche Rotfärbung des Komplexes bei ausreichender Zugabe von Substrat^{15,31},

was auf Komplexierung durch den Schwefel und nicht durch den Sauerstoff schließen läßt. Es wurden Messungen mit K/S 1:7.7, 1:5, 1:2.5, 1:1.2 und 1:0.68 durchgeführt. Es ergeben sich $\Delta\delta$ -Werte bis zu 0.7 ppm. Die Protonen H-3/5,4 werden abgeschirmt, $\Delta\delta = -0.12$ bei K/S 1:0.68 (1.47). Dispersion ist nur an den aromatischen Protonensignalen H-2/6 zu erkennen. Der $\Delta\nu$ -Wert ist bei K/S 1:0.68 (1.47) mit 18.6 Hz am größten.

Tabelle 4-2: Maximale $\Delta\delta$ - und $\Delta\nu$ -Werte für Phenylmethylsulfoxid mit **Rh3**

Chirale Verbindung			Zugabe von Rh3			
Phenylmethylsulfoxid		δ [ppm]	$\delta_{+\text{Rh}}$ [ppm]	$\Delta\delta = \delta_{+\text{Rh}} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]	K/S
 R-Enantiomer	H-3/5,4	7.52	7.40	-0.12	-	1:0.68
	H-2/6	7.65	7.99	0.34	18.6	1:0.68
	H-7	2.73	3.43	0.70	-	1:0.68

In Abb. 13 wird das Verhalten der $\Delta\delta$ -Werte aller Protonensignale dargestellt. Man erkennt die sich mit K/S verstärkende Abschirmung der Protonen H-3/5,4 mit abnehmender Substratkonzentration. Die anderen Signale (H-2/6 und H-7) werden zu höheren Frequenzen verschoben.

Abb. 13: Phenylmethylsulfoxid mit Rh3, Änderung der chemischen Verschiebung mit K/S, $\Delta\delta$

Die Signale der Protonen H-2/6 überlagern einander bei Meßpunkten mit K/S 1:5 und 1:7.7 zu einem nicht auswertbaren Multipllett, so daß hier keine $\Delta\nu$ -Werte bestimmt werden konnten. Abb. 14 zeigt die $\Delta\nu$ -Werte für die übrigen drei Meßpunkte.

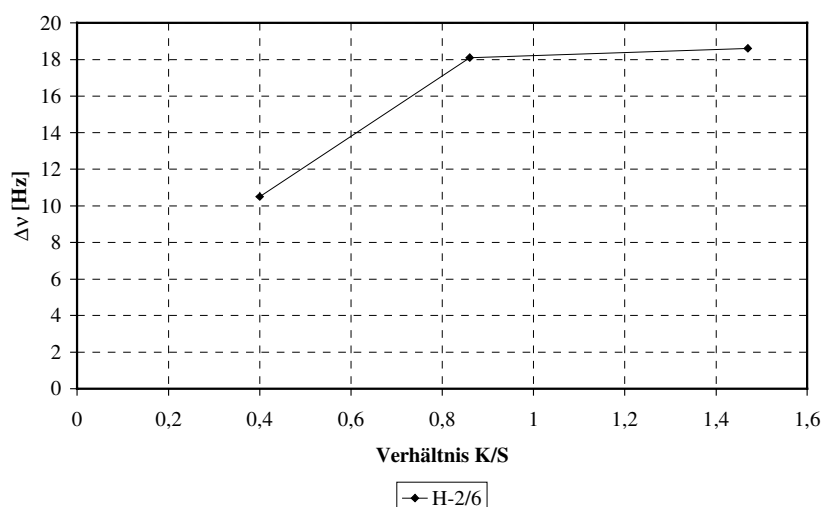


Abb. 14: Phenylmethylsulfoxid mit Rh3, Änderung der Dispersion mit K/S, $\Delta\nu$

4.1.3 Ketone mit Rh3

Da bisher Ketone nur in multifunktionellen Verbindungen zusammen mit Olefinfunktionen¹² untersucht wurden, soll jetzt auch die Ketofunktion allein betrachtet werden. Als Beispielsubstanz wurde Menthon gewählt, da es über drei Methylgruppen verfügt, an denen die Dispersion beobachtet werden könnte. Der Komplex zeigt nach Zugabe von Menthon eine schwache Farbveränderung von grün zu grünblau, wie es bei Sauerstofffunktionen allgemein beobachtet werden kann.

Wie bei den anderen neu untersuchten funktionellen Gruppen wurde eine Reihe von K/S 1:6.3, 1:4.2, 1:1.4, 1:1 und 1:0.5.1 gemessen. Bei einigen Messungen kommt es wieder zu Signalverbreiterungen. Es kommt z.T. zu erheblichen Signalüberlagerungen, wodurch eine Interpretation bei einigen Signalen unmöglich wird. Bei den Signalverbreiterungen sind erwartungsgemäß besonders die Signale der Protonen neben der Komplexierungsstelle betroffen. Eventuell vorhandene Dispersionen sind bei den Überlagerungen nicht erkennbar. Allerdings zeigt das Signal der Methylgruppe H-7 schon bei einer Konzentration K/S 1:6.3 eine Trennung $\Delta\nu = 2.8$ Hz. Das Signal von H-10 zeigt eine beginnende Trennung in Form einer Schulter. Leider werden bei geringeren Konzentrationen von Substrat die Methylsignale immer mehr ineinandergeschoben, so daß eine sichere Zuordnung und Auswertung schwierig ist. Bei K/S 1:1.4, 1:1 und 1:0.51 überlappen sich die drei Methylgruppen (H-7, H-9 und H-10), so daß ein komplexes Multiplett entsteht; das jedoch mit Hilfe von „Resolution Enhancement“ interpretierbar wird.

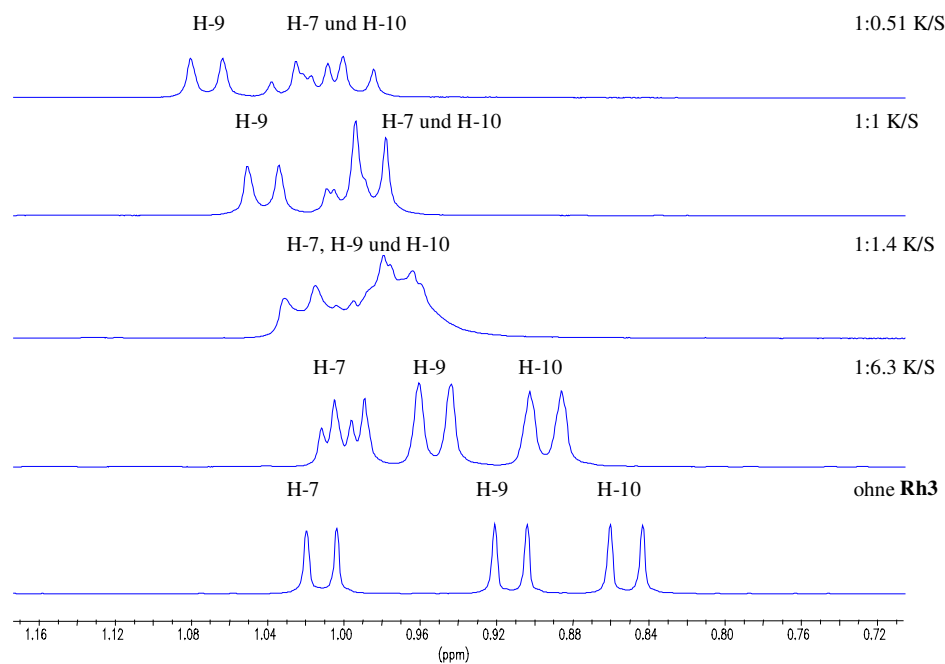
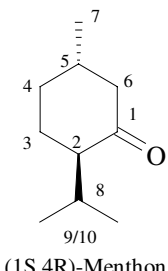


Abb. 15: Das Verhalten der Protonen H-7, H-9 und H-10 von Menthon mit und ohne Rh3 ohne („Resolution Enhancement“)

Die Schwierigkeiten mit den Signalen der Methylprotonen wird anhand der Abb. 15 dargestellt. Bei dieser Meßreihe wurde ein Gemisch beider Enantiomere im Verhältnis (1R,4S)- zu (1S,4R)-Menthon von ca. 1:2 verwendet. Aus den Integralen im Spektrum K/S 1:0.51 (1.96) ergab sich ein entsprechendes Verhältnis (s. Kapitel 7.2.8).

Tabelle 4-3: Maximale $\Delta\delta$ - und $\Delta\nu$ -Werte für Menthon mit **Rh3**

Chirale Verbindung		Zugabe von Rh3					
Menthon		δ [ppm]	Enantiomer	$\delta_{+\text{Rh}}$ [ppm]	$\Delta\delta = \delta_{+\text{Rh}} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]	K/S
 (1S,4R)-Menthon	H-6	2.35		3.33	0.97	-	1:0.51
	H-7	1.01	1R,4S	0.95	-0.06	6.6	1:0.51
	H-7	1.01	1S,4R	0.93	-0.08	6.6	1:0.51
	H-9	0.91		1.01	0.10	-	1:0.51
	H-10	0.85	1R,4S	0.97	0.12	4.9	1:0.51
	H-10	0.85	1S,4R	0.95	0.10	4.9	1:0.51

In der Abb. 16 wird die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung ($\Delta\delta$) von K/S am Beispiel einiger ausgewählter Signale dargestellt. Man erkennt, daß H-7 mit steigender Komplexkonzentration zunehmend abgeschirmt wird. Während H-6 am weitesten entschirmt wird.

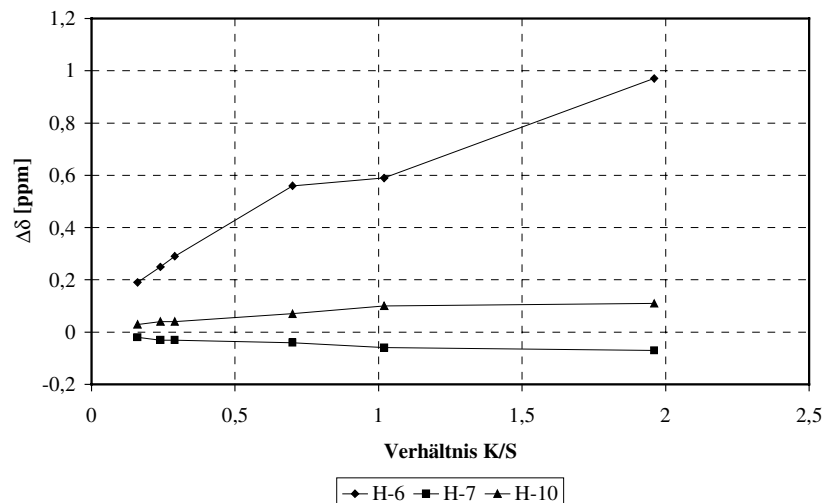


Abb. 16: Menthon mit Rh3, Änderungen der chemischen Verschiebung mit K/S, $\Delta\delta$

In der Abb. 17 wird die Dispersion ($\Delta\nu$) in Abhängigkeit von K/S dargestellt. Die $\Delta\nu$ -Werte der Protonen H-7 und H-10 konnten für K/S 1:1.4 (0.88) allerdings wegen Überlagerungen nicht ermittelt werden und werden daher im Diagramm nicht abgebildet. Man kann anhand des Diagramms sehen, daß die Dispersion mit steigender Komplexkonzentration größer wird.

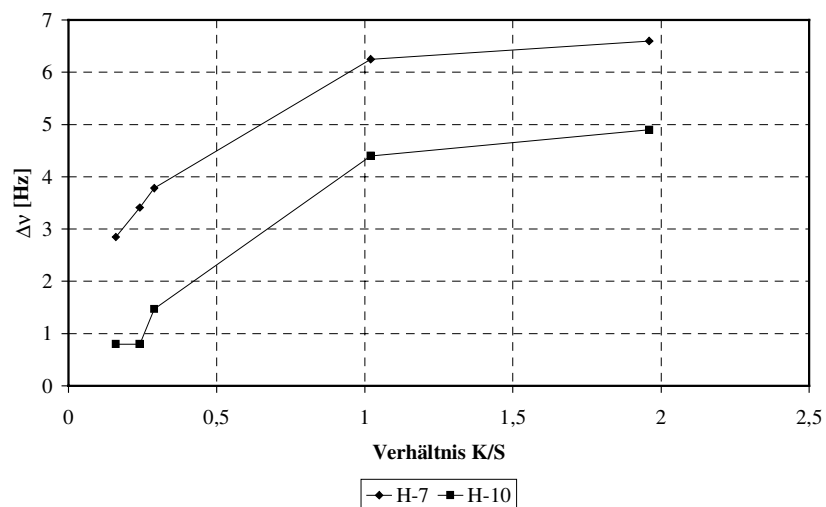


Abb. 17: Menthon mit Rh3, Änderung der Dispersion mit K/S, $\Delta\nu$

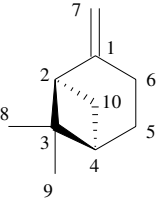
4.2 Messungen mit dem Dirhodiumkomplex Rh3 und polaren Additiven

Polare Additive wie Aceton und Methanol sind einerseits als Lösungsvermittler für die schwerlöslichen Dirhodiumkomplexe nützlich, stellen jedoch prinzipiell eine konkurrierende funktionelle Gruppe um die Bindung an die Dirhodiumkomplexe dar. Um die Auswirkungen der Zugabe von polaren Additiven zu untersuchen, wurden mit **Rh3** einige ausgewählte Substrate vermessen. Die allgemeinen Bedingungen wurden anfangs erwähnt (s. Abschnitt 4). In diesem Fall wurden 10 mg Dirhodiumkomplex (8.79 μmol) in 0.7 ml CDCl₃ mit 10.5 μl Aceton-d₆ (0.14 mmol) gelöst und dazu unterschiedliche Substratmengen zugegeben.

4.2.1 β-Pinen mit Rh3

Als Beispiel für ein Olefin wurde β-Pinen gewählt. Die Meßreihe umfaßte die Verhältnisse K/S 1:0.25, 1:0.48, 1:1.1, 1:1.9 und 1:6. Die Signale der Protonen H-7a und H-7b sind am weitesten verschoben, aber auch sehr breit. Eine Trennung in Enantiomere zeigt nur das Signal von H-10_{endo}. Die größte Trennung beträgt 16.7 Hz bei K/S 1:0.25 (4.0). Einige Ergebnisse sind in Tabelle 4-4 aufgelistet.

Tabelle 4-4: Maximale Δδ- und Δν-Werte für β-Pinen mit **Rh3**

Chirale Verbindung		Zugabe von Rh3					
β-Pinen		δ [ppm]	Enantiomer	δ _{+Rh} [ppm]	Δδ = δ _{+Rh} - δ [ppm]	Δν [Hz]	K/S
 (1R,5R)-Pinen	H-2	2.45		2.57	0.12	-	1:0.25
	H-7a	4.62		4.99	0.37	-	1:0.25
	H-7b	4.55		4.92	0.37	-	1:0.25
	H-10 _{endo}	1.42	1S,5S	1.49	0.07	16.7	1:0.25
	H-10 _{endo}	1.42	1R,5R	1.45	0.03	16.7	1:0.25

Die Diagramme zeigen die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung und der Dispersion vom Verhältnis K/S. Die Δδ-Werte sind bei allen Protonensignalen nicht besonders groß und ändern sich mit steigendem Verhältnis K/S wenig. Am stärksten werden die Protonen der olefinischen Methylengruppe (H-7a und H-7b) verschoben (Abb. 18). Die Veränderung mit K/S verläuft bei allen Protonen ähnlich, so sinken die Δδ-Werte mit steigender Substratkonzentration gleichförmig ab.

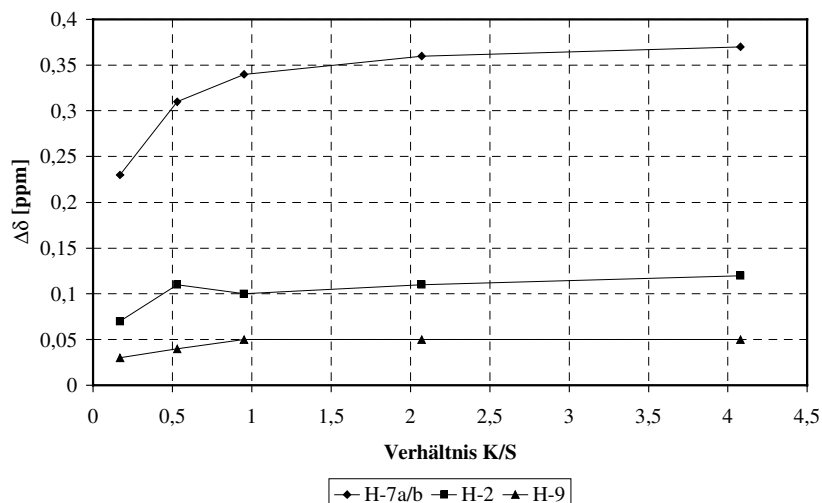


Abb. 18: β -Pinen mit Rh3, Änderung der chemischen Verschiebung mit K/S, $\Delta\delta$

Das Signal des Protons $\text{H-10}_{\text{endo}}$ zeigt einen starken Anstieg in der Dispersion, der sich dann aber mit größerer Menge Komplex nicht mehr wesentlich ändert (Abb. 19). Aus den Integralen der Signale für $\text{H-10}_{\text{endo}}$ konnte das eingewogene Enantiomerenverhältnis ermittelt werden, es entspricht der Einwaage (s. Abschnitt 7.2.8).

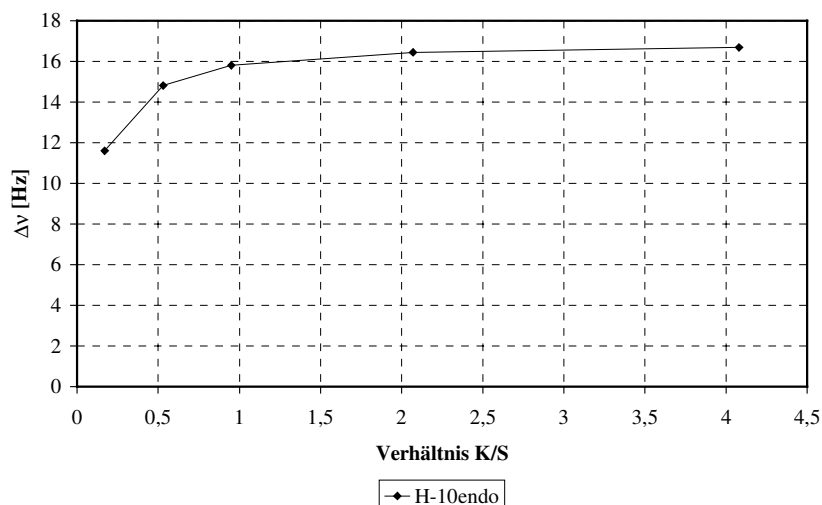


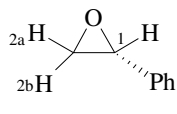
Abb. 19: β -Pinen mit Rh3, Änderung der Dispersion mit K/S, $\Delta\nu$

4.2.2 Styroloxid mit Rh3

Als Beispiel für ein Epoxid erschien Styroloxid geeignet. Messungen wurden mit K/S 1:0.23, 1:0.53, 1:1.1, 1:1.9 und 1:6.3 durchgeführt. Es sind keine großen Verschiebungen sichtbar, die $\Delta\delta$ -Werte bleiben unter 0.1 ppm. Auftrennungen in Enantiomere zeigen die beiden Signale H-2a und H-2b, wobei H-2a teilweise mit dem weiteren diastereomeren Methoxysignalen des Komplexes überlappt. Am Signal des Protons H-2b wurde aus dem Spektrum für K/S 1:0.23

(4.35) das Verhältnis der Enantiomere anhand der Integrale bestimmt, es entspricht der Einwage (s. Abschnitt 7.2.8). Ausgewählte Werte sind in Tabelle 4-5 aufgeführt.

Tabelle 4-5: Maximale $\Delta\delta$ - und $\Delta\nu$ -Werte für Styroloxid mit **Rh3**

Chirale Verbindung			Zugabe von Rh3				
Styroloxid		δ [ppm]	Enantiomer	δ_{+Rh} [ppm]	$\Delta\delta = \delta_{+Rh} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]	K/S
 R-(+)-Styroloxid	H-1	3.87		3.93	0.06	-	1:0.23
	H-2a	3.15	S	3.22	0.07	3.5	1:0.23
	H-2a	3.15	R	3.23	0.08	3.5	1:0.23
	H-2b	2.81	S	2.88	0.07	3.4	1:0.23
	H-2b	2.81	R	2.89	0.08	3.4	1:0.23

Die Verschiebungen der Protonensignale durch den Komplex sind nicht so signifikant, daher wurde auf eine Graphik verzichtet. Die Dispersion in Abhängigkeit vom Verhältnis K/S wird anhand der beiden Protonen H-2a und H-2b dargestellt (Abb. 20). Die beiden Signale zeigen ein ähnliches Verhalten und auch ähnliche $\Delta\nu$ -Werte.

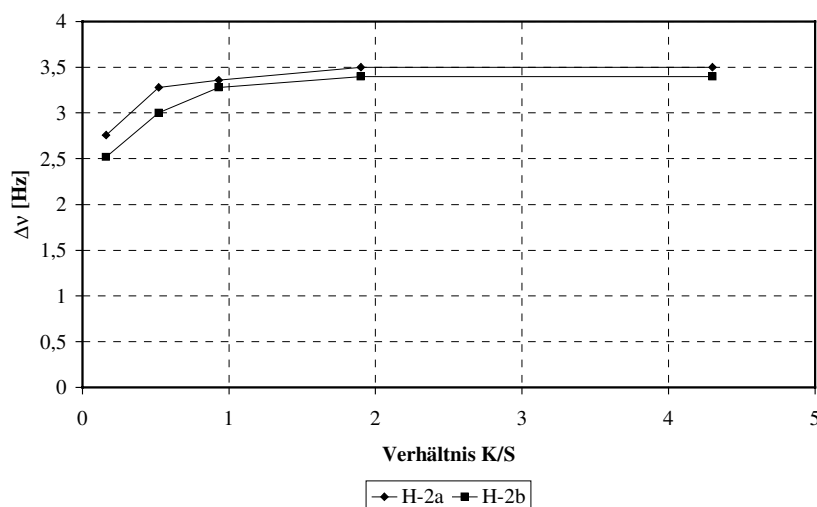
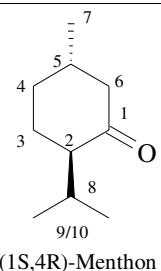


Abb. 20: Styroloxid mit Rh3, Änderung der Dispersion mit K/S, $\Delta\nu$

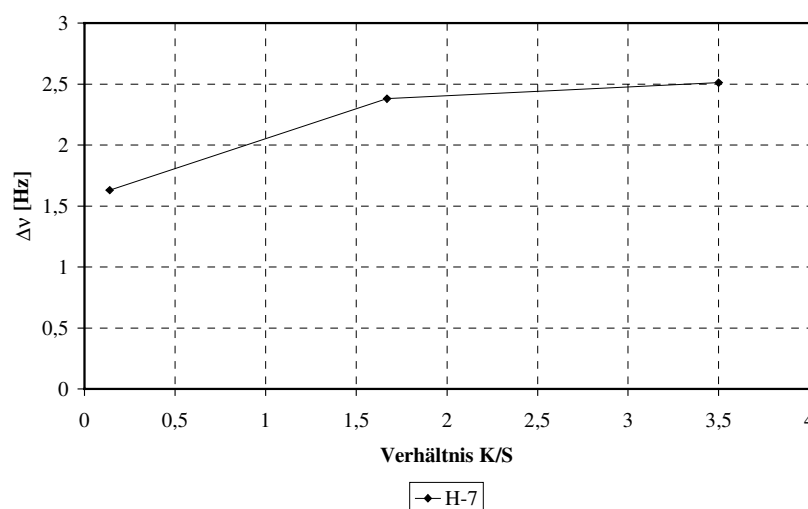
4.2.3 Menthon mit Rh3

Von Menthon wurden die Verhältnisse K/S 1:0.29, 1:0.6 und 1:7.1 vermessen. Einige Protonen überlagern sich, die drei Methylgruppen (H-7, H-9 und H-10) in diesem Fall aber nicht (s. Abschnitt 4.1.3). Das Signal von H-7 zeigt bei geringer Verschiebung zu niedrigen Frequenzen eine Dispersion. Nach Bearbeitung des FID mit „Resolution Enhancement“ (LB -0.3; GB 20%) ergab sich ein Verhältnis der Enantiomere von 0.53, ermittelt aus den Integralen der Signale von H-7 (s. Abschnitt 7.2.8). Einzelne Werte sind in Tabelle 4-6 aufgeführt.

Tabelle 4-6: Maximale $\Delta\delta$ - und $\Delta\nu$ -Werte für Menthon mit **Rh3**

Chirale Verbindung			Zugabe von Rh3				
Menthon		δ [ppm]	Enantiomer	$\delta_{+\text{Rh}}$ [ppm]	$\Delta\delta = \delta_{+\text{Rh}} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]	K/S
 (1S,4R)-Menthon	H-6	2.35		2.51	0.16	-	1:0.29
	H-7	1.01	1R,4S	0.99	-0.02	2.5	1:0.29
	H-7	1.01	1S,4R	0.98	-0.03	2.5	1:0.29
	H-9	0.91		0.93	0.02	-	1:0.29
	H-10	0.85		0.87	0.02	-	1:0.29

Obwohl hier nur drei Meßpunkte aufgenommen wurden, ist erkennbar, daß sich auch Menthon in das Verhalten der anderen Substrate einfügt. Da nur die Signale von H-6 $\Delta\delta$ -Werte über 0.1 ppm zeigen und alle anderen deutlich darunterbleiben oder Überlappungen zeigen, wurde auf eine Graphik der $\Delta\delta$ -Werte verzichtet. Abb. 21 zeigt die $\Delta\nu$ -Werte von H-7, abhängig von K/S.

Abb. 21: Menthon mit Rh3, Änderung der Dispersion mit K/S, $\Delta\nu$

4.2.4 Nitrile mit Rh3

Die Signale der Nitrile¹⁷ 2-(4'-Nitrophenyl)-propionitril (Nitril 1) und 2-Methyl-3-(4'-nitrophenyl)-propionitril (Nitril 2) verhalten sich unterschiedlich nach Zugabe von **Rh3**, abhängig von der Lage der funktionellen Gruppe im Molekül. Je weiter die CN-Gruppe vom 4'-Nitroaromaten entfernt ist, desto kleiner werden die $\Delta\nu$ -Werte an den aromatischen Protonensignalen. Außerdem wurde bei bisherigen Messungen¹⁷ beobachtet, daß bei Nitril 1 das Signal der Protonen H-5/7 die größeren $\Delta\nu$ -Werte zeigt, während bei Nitril 2 das Signal der Protonen H-4/8 die größeren $\Delta\nu$ -Werte der aromatischen Protonen aufweist. Beide Nitrile

liegen als Racemate vor. Daher sind keine Angaben der Dispersion in Bezug auf die Absolutkonfigurationen der Enantiomere möglich.

4.2.4.1 2-(4'-Nitrophenyl)propionitril (Nitril 1)

Die Meßreihe wurde mit K/S 1:0.31, 1:0.55, 1:1.1, 1:2.2 und 1:6.3 durchgeführt. Verschiebungen der Signale durch den Dirhodiumkomplex zeigen alle Protonen, Dispersion ist aber nur an den Aromatensignalen zu beobachten. Die Beeinflussung der aromatischen Protonensignale durch **Rh3** wird in Abb. 22 dargestellt.

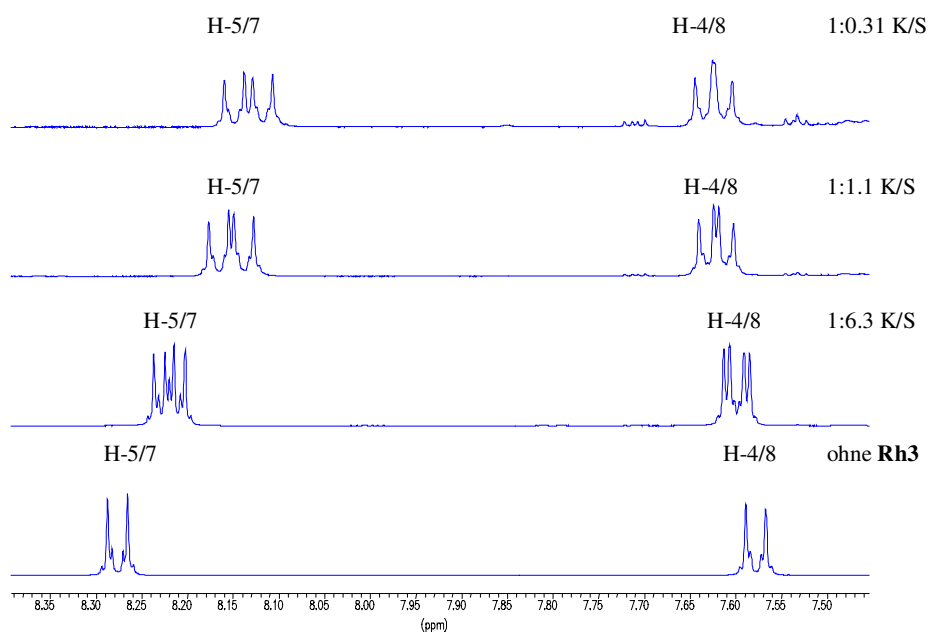
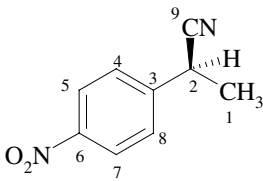


Abb. 22: Die aromatischen Protonensignale von Nitril 1 mit und ohne **Rh3**

Die Protonen in *ortho*-Stellung zur Nitrogruppe (H-5/7) werden dabei abgeschirmt. Ihr Signal zeigt die größte Dispersion von $\Delta\nu = 12.4$ Hz. Die aromatischen Protonen *meta* zur Nitrogruppe (H-4/8) zeigen die geringsten $\Delta\delta$ -Werte (bis 0.05 ppm). Ausgewählte Werte finden sich in Tabelle 4-7.

Tabelle 4-7: Maximale $\Delta\delta$ - und $\Delta\nu$ -Werte für Nitril 1 mit **Rh3**

Chirale Verbindung		Zugabe von Rh3				
Nitril 1		δ [ppm]	δ_{+Rh} [ppm]	$\Delta\delta = \delta_{+Rh} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]	K/S
 <p>S-Enantiomer</p>	H-1	1.71	1.82	0.11	-	1:0.31
	H-2	4.06	4.34	0.28	-	1:0.31
	H-4/8	7.58	7.63	0.05	7.5	1:0.31
	H-5/7	8.28	8.13	-0.15	12.4	1:0.31

Die beobachteten $\Delta\nu$ -Werte stehen im Gegensatz zu den bisherigen Ergebnissen in Messungen ohne polares Additiv. Die Abb. 23 zeigt die Veränderung der chemischen Verschiebung mit sich änderndem K/S. Die Protonen H-5/7 sind abgeschirmt, im Gegensatz zu allen anderen Signalen. H-2 wird als Proton neben der Komplexierungsstelle am meisten beeinflusst, $\Delta\delta = 0.3$. Abgesehen davon ist die Änderung der $\Delta\delta$ -Werte bei den Signalen ähnlich.

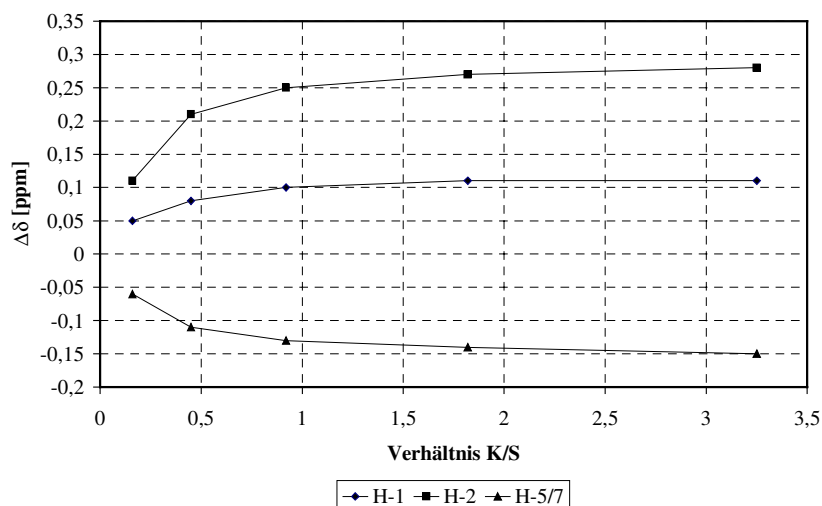


Abb. 23: Nitril 1 mit Rh3, Änderung der chemischen Verschiebung mit K/S, $\Delta\delta$

Die Dispersion (Abb. 24) der Signale der aromatischen Protonen zeigen wieder einen gleichförmigen Anstieg mit steigendem Verhältnis K/S, wobei H-5/7 im Vergleich zu H-4/8 die größeren $\Delta\nu$ -Werte zeigt.

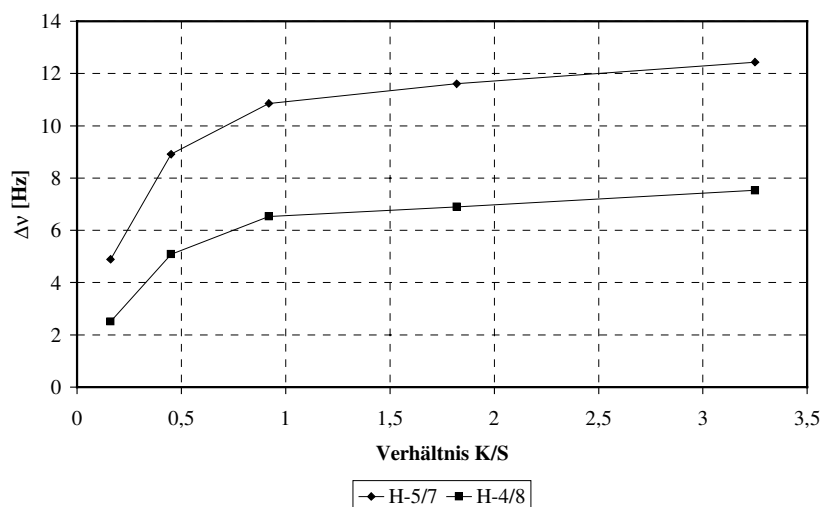
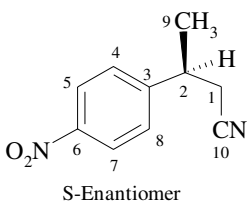


Abb. 24: Nitril 1 mit Rh3, Änderung der Dispersion mit K/S, $\Delta\nu$

4.2.4.2 2-Methyl-3-(4'-nitrophenyl)-propionitril (Nitril 2)

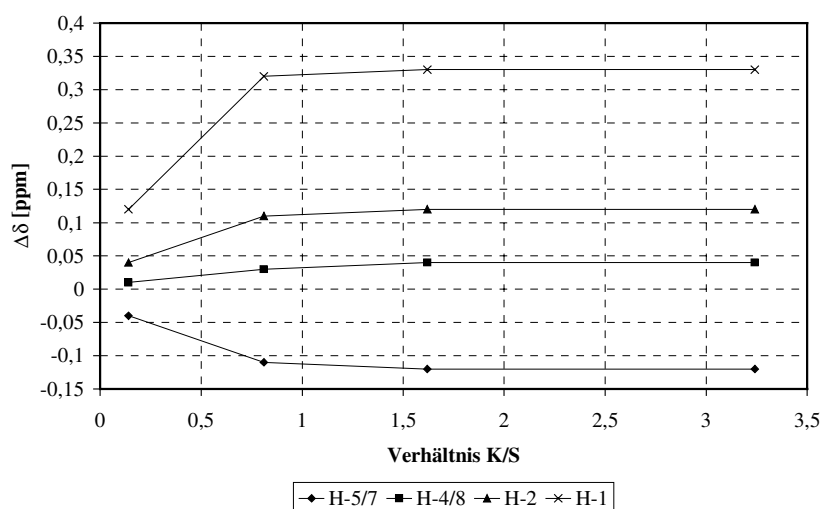
Die Messung umfaßte Verhältnisse K/S 1:0.31, 1:0.62, 1:1.2 und 1:7.1. Die Signale zeigen abhängig vom Abstand der Protonen von der Nitrilgruppe unterschiedlich starke Beeinflussung durch den Komplex. Die aromatischen Protonen H-5/7 werden abgeschirmt, wie bei Nitril 1. Die Signale von Proton H-1 werden am weitesten verschoben, erfahren aber die geringste Dispersion. Im Gegensatz zu den Messungen ohne Aceton-Zusatz zeigt das Signal von H-5/7 die größte Dispersion, nicht das von H-4/8. Ansonsten gelten die schon erwähnten Anmerkungen. In Tabelle 4-8 sind einige Ergebnisse aufgelistet.

Tabelle 4-8: Maximale $\Delta\delta$ - und $\Delta\nu$ -Werte für Nitril 2 mit Rh3

Chirale Verbindung		Zugabe von Rh3				
Nitril 2		δ [ppm]	$\delta_{+\text{Rh}}$ [ppm]	$\Delta\delta = \delta_{+\text{Rh}} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]	K/S
 S-Enantiomer	H-1	2.67	3.00	0.33	2.8	1:0.62
	H-2	3.32	3.44	0.12	-	1:0.31
	H-4/8	7.46	7.50	0.04	3.9	1:0.31
	H-5/7	8.23	8.11	-0.12	4.9	1:0.31
	H-9	1.51	1.56	0.06	6.0	1:0.31

Die Dispersionen der Protonensignale sind insgesamt geringer als für Nitril 1. So erreicht das Signal für H-5/7 nur ein $\Delta\nu = 4.9$ Hz, die größte Auftrennung zeigt H-9 mit $\Delta\nu = 6$ Hz. Die $\Delta\delta$ -Werte der beiden Nitrile sind aber vergleichbar.

Wieder ändern sich die $\Delta\delta$ -Werte erst stark mit ansteigender Komplexkonzentration, bleiben dann aber fast gleich, wie Abb. 25 zeigt.

Abb. 25: Nitril 2 mit Rh3, Änderung der chemischen Verschiebung mit K/S, $\Delta\delta$

Die Veränderung der Dispersion in Abhängigkeit von K/S zeigt Abb. 26 an den Protonensignalen H-1, H-9, H-5/7 und H-4/8. Für H-1 konnte der $\Delta\nu$ -Werte für K/S 1:0.31 (3.23) aufgrund von Überlagerungen nicht bestimmt werden.

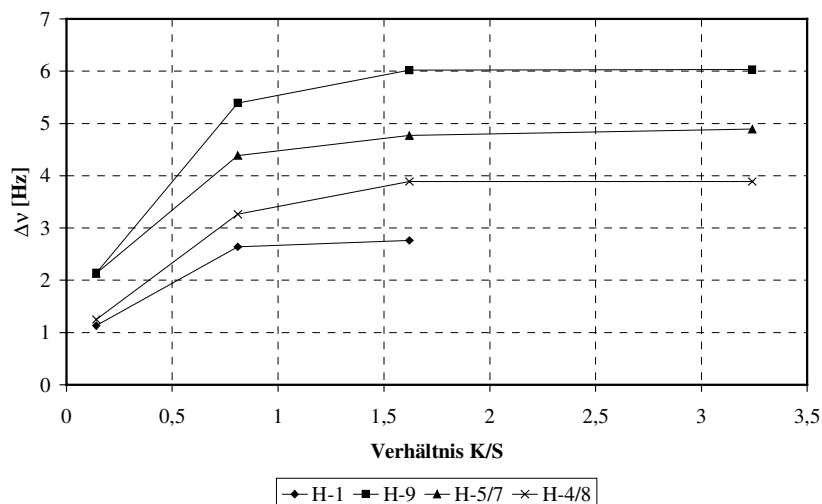
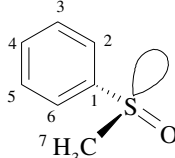


Abb. 26: Nitрил 2 mit Rh3, Änderung der Dispersion mit K/S, $\Delta\nu$

4.2.5 Phenylmethyloxid mit Rh3

Das Sulfoxid liegt racemisch vor und ergab nur bei sehr geringen Substratkonzentrationen auswertbare Ergebnisse. Das Methylsignal des Sulfoxids ist dagegen nur bei hohen Substratkonzentrationen identifizierbar (K/S 1:6.3). Bei allen anderen Konzentrationen wird es vom Methoxysignal des Dirhodiumkomplexes überlagert. Die Ergebnisse werden dennoch in Tabelle 4-9 aufgeführt, hauptsächlich, um sie später mit den Ergebnissen von **Rh8** vergleichen zu können. Die aromatischen Protonensignale zeigen eine deutliche Veränderung ihrer Form und sind verschoben. Eine Dispersion ist nur an den Signalen H-2/6 zu beobachten.

Tabelle 4-9: Maximale $\Delta\delta$ - und $\Delta\nu$ -Werte für Phenylmethyloxid mit **Rh3**

Chirale Verbindung			Zugabe von Rh3			
Phenylmethyloxid		δ [ppm]	δ_{+Rh} [ppm]	$\Delta\delta = \delta_{+Rh} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]	K/S
 R-Enantiomer	H-3/5,4	7.53	7.45	-0.08	-	1:0.33
	H-2/6	7.66	7.95	0.29	15.2	1:0.33
	H-7	2.73	2.90	0.17	-	1:6.3

Auf eine graphische Darstellung der Ergebnisse wurde verzichtet.

4.2.6 *sec*-Butylmethylsulfid mit Rh3

Das Sulfid wurde mit **Rh3** K/S von 1:0.23, 1:0.43, 1:0.89 und 1:8.1 vermessen. H-1 wird mit bis zu $\Delta\delta = 0.64$ am weitesten verschoben. H-3 wird dagegen nur um $\Delta\delta = 0.11$ verschoben, alle anderen Werte liegen dazwischen. Dispersion zeigen die Protonen H-3 und H-4. Auch in diesem Fall (s. Abschnitt 4.1.1) zeigen sich die größten Werte für $\Delta\delta$ und $\Delta\nu$ nicht bei der geringsten Substratkonzentration, sondern in diesem Fall bei K/S 1:0.89 (1.12). Einige ausgewählte Werte sind in Tabelle 4-10 aufgeführt.

Tabelle 4-10: Maximale $\Delta\delta$ - und $\Delta\nu$ -Werte für *sec*-Butylmethylsulfid mit **Rh3**

Chirale Verbindung			Zugabe von Rh3			
<i>sec</i> -Butylmethylsulfid		δ [ppm]	$\delta_{+\text{Rh}}$ [ppm]	$\Delta\delta = \delta_{+\text{Rh}} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]	K/S
<p>S-Enantiomer</p>	H-1	2.61	3.26	0.65	-	1:0.89
	H-2	1.62	2.06	0.44	-	1:0.43
	H-2'	1.50	1.82	0.32	-	1:0.43
	H-3	0.98	1.09	0.11	4.65	1:0.89
	H-4	1.26	1.51	0.25	1.38	1:0.89
	H-5	2.07	2.44	0.37	-	1:0.89

Bei K/S 1:8.1 sind die Signale sehr breit und zum Teil überlagert, so daß die Interpretation des Spektrums sich fast nur auf die Integration stützt. Mit steigender Komplexkonzentration ändern sich die $\Delta\delta$ -Werte anfangs stark (bis K/S 1:0.89 (1.12)), dann aber kaum noch. Die Signale von H-2 und H-5 werden am stärksten beeinflusst.

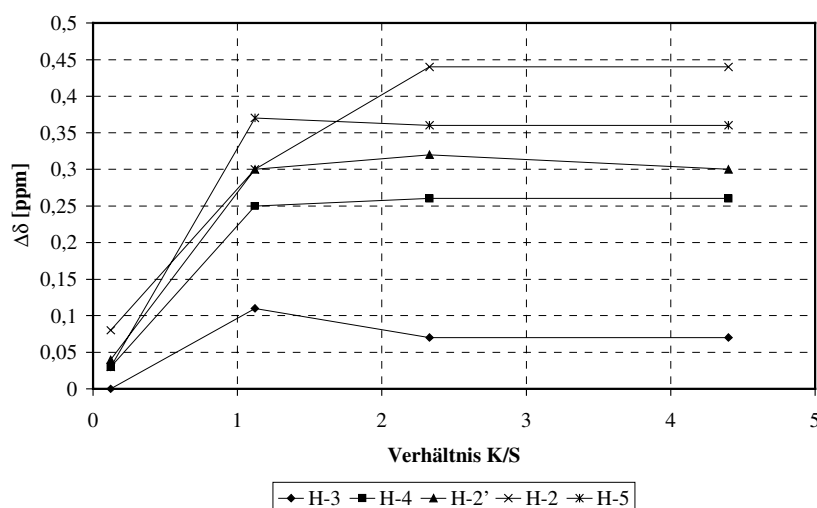


Abb. 27: *sec*-Butylmethylsulfid mit Rh3, Änderung der chemischen Verschiebung mit K/S, $\Delta\delta$

Am Beispiel von H-3 und H-4 wird in Abb. 28 das Verhalten der Dispersion dargestellt. Der $\Delta\nu$ -Wert für H-4 bei 1:8.1 konnte nicht bestimmt werden, da das Signal dort sehr breit war.

Auch in diesem Fall ist ein Maximum für die $\Delta\nu$ -Werte von H-3 vorhanden (K/S 1:0.89 (1.12)).

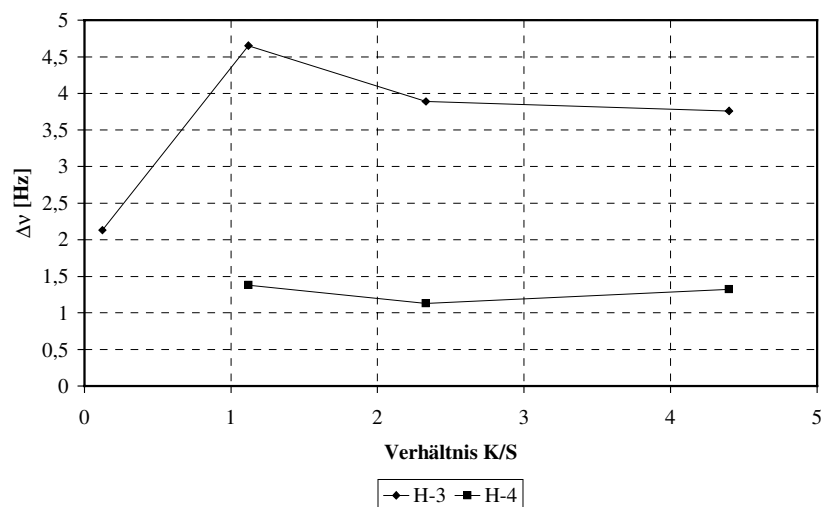


Abb. 28: *sec*-Butylmethylsulfid mit Rh3, Änderung der Dispersion mit K/S, $\Delta\nu$

4.3 Vergleich der Messungen mit dem Dirhodiumkomplex **Rh3** mit und ohne Acetonzugabe

Anhand des folgenden Vergleichs kann die unmittelbare Auswirkung der polaren Zusätze aufgezeigt werden. Die Zugabe von Aceton- d_6 bewirkt eine Abnahme der $\Delta\delta$ -Werte und auch der chiralen Erkennung, erkennbar an der geringeren Dispersion $\Delta\nu$, durch den Komplex **Rh3**. Aber die größere Menge an Dirhodium-Komplex in einer Probe bewirkt eine deutliche Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses. Man kann ohne Aceton- d_6 keine Messungen mit K/S kleiner als 1:0.5 durchführen, mit Acetonzugabe sind aber auch noch Messungen unter diesem Verhältnis möglich. Als Beispiel sollen hier β -Pinen, Menthon, Styroloxid, Nitrile, Phenylmethylsulfoxid und sec-Butylmethylsulfid dienen. Die entsprechenden Vergleichsmessungen wurden mit **Rh3** ohne Acetonzugabe unter denselben Bedingungen wie die Messungen mit Acetonzugabe durchgeführt. β -Pinen¹², Styroloxid¹² und Nitril 1¹⁷ und Nitril 2¹⁷ sind schon früher mit **Rh3** ohne Additive vermessen worden. Diese Ergebnisse werden daher hier nicht nochmals im Einzelnen aufgeführt. Um jedoch exakte vergleichbare Versuchsbedingungen zu gewährleisten wurden sie nochmals mit dem für diese Arbeit hergestellten Dirhodiumkomplex vermessen. Wesentliche Änderungen gegenüber den früheren Meßreihen ergaben sich nicht. Es werden die erwähnten Vor- und Nachteile deutlich. In den Diagrammen sind Protonen aus den Messungen mit Acetonzugabe mit einem Stern (*) gekennzeichnet.

Am Beispiel β -Pinen sieht man oben die erwähnten Auswirkungen der Acetonzugabe. Man erhält in der gleichen Meßzeit rauschärmere Spektren und kann auch das Verhältnis K/S erhöhen. Jedoch nimmt die Dispersion ($\Delta\nu$) erheblich ab. So erhält man für das Proton $\text{H-10}_{\text{endo}}$ (K/S ca. 1:0.5) ohne Aceton eine Aufspaltung von 55.5 Hz, jedoch nur 16.4 Hz mit Aceton-Zugabe. Das Signal bei $\delta = 0.72$ zeigt ohne Acetonzugabe eine Dispersion von $\Delta\nu = 2$ Hz (K/S ca. 1:2 (0.5)), die mit Acetonzugabe aber nicht mehr auftritt. Es kann also Information auch völlig verloren gehen. Vergleich der Dispersion anhand $\text{H-10}_{\text{endo}}$ wird in Abb. 29 dargestellt.

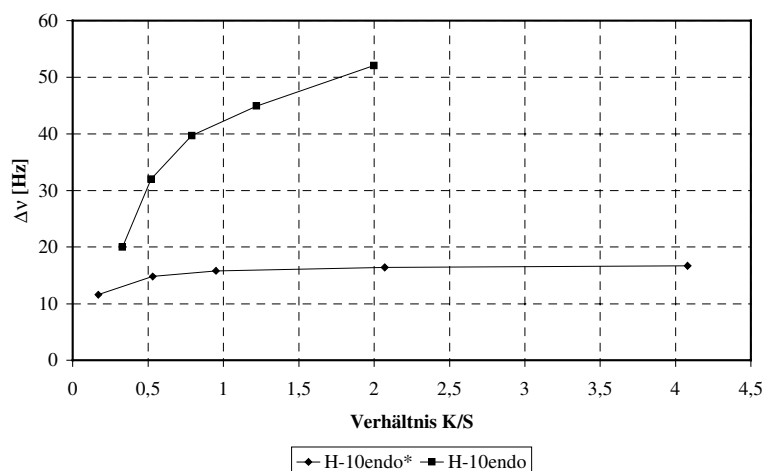


Abb. 29: β -Pinen mit Rh3, Vergleich der Dispersion an H-10_{endo} mit (*) und ohne Aceton

Die Veränderung der Verschiebungsinformation kann unterschiedlich stark ausfallen, wie die Abb. 30 zeigt. Das grundsätzliche Verhalten von Dirhodium-Komplex zu Substrat ändert sich aber durch eine Zugabe von Aceton- d_6 nicht. Bei steigender Menge Dirhodium-Komplex relativ zu Substrat vergrößern sich Verschiebung und Dispersion.

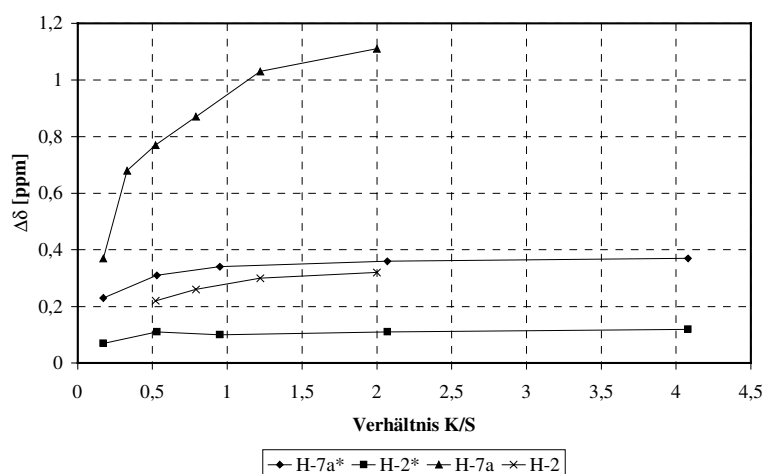


Abb. 30: β -Pinen mit Rh3, Vergleich der Änderung der chemischen Verschiebung an H-7a und H-2 mit (*) und ohne Aceton

Die eventuell erhebliche Verringerung der $\Delta\delta$ - und $\Delta\nu$ -Werte kann aber in manchen Fällen durchaus positiv sein. So ergeben die Methylsignale (H-7, H-9 und H-10) des Menthons ohne Additiv durch die Abschirmung der Protonen H-7 ein unübersichtliches Multipllett, das mit Aceton- d_6 durch die geringeren Verschiebungen und Auftrennungen interpretierbar wird. Aceton- d_6 ermöglicht auch eine Messung des Verhältnisses K/S ca. 1:0.25 (4.0) bei dem durch „Resolution Enhancement“ das Integralverhältnis der Enantiomere von Menthon an H-7 bestimmt werden kann; es entspricht der Einwaage (s. Abschnitt 7.2.8). Die Abb. 31 soll die Unterschiede verdeutlichen.

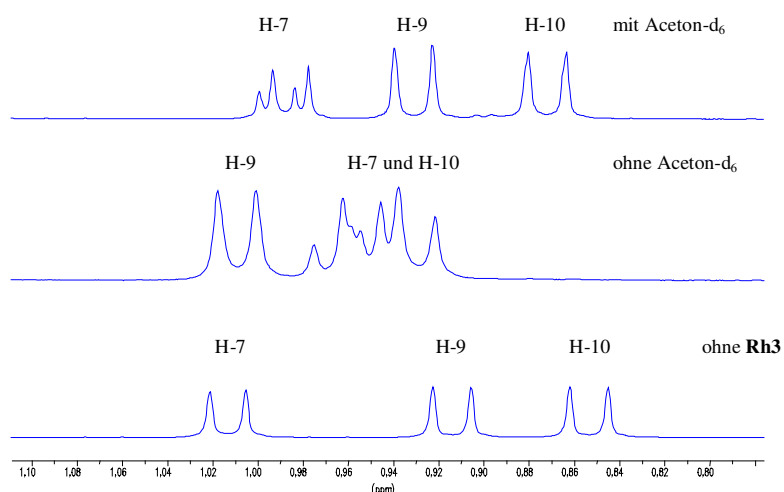


Abb. 31: Menthon mit Rh3 K/S 1:0.5, Signale der Methylgruppen H-7, H-9 und H-10

Bei Styroloxid ohne Aceton zeigen die Protonen H-2a und H-2b eine Dispersion bis zu 9 Hz (K/S 1:1.2 (0.83)) und Verschiebungen von ca. $\Delta\delta$ 0.3. Die Enantiomerensignale überlagern sich zu schwierig auswertbaren Multipletts. Mit Aceton erreichen die Verschiebungen höchstens $\Delta\delta$ -Werte von 0.1. Auch die Dispersion wird deutlich geringer, die $\Delta\nu$ -Werte liegen bei 3.5 Hz für die Protonen H-2a und H-2b (K/S 1:0.23 (4.35)). Außerdem überlagern sich Substrat- und Komplexsignale im Bereich des Methoxysignals des Komplexes. Eine Überprüfung des Enantiomerenverhältnisses ist unter diesen Bedingungen bei beiden Methoden nicht möglich.

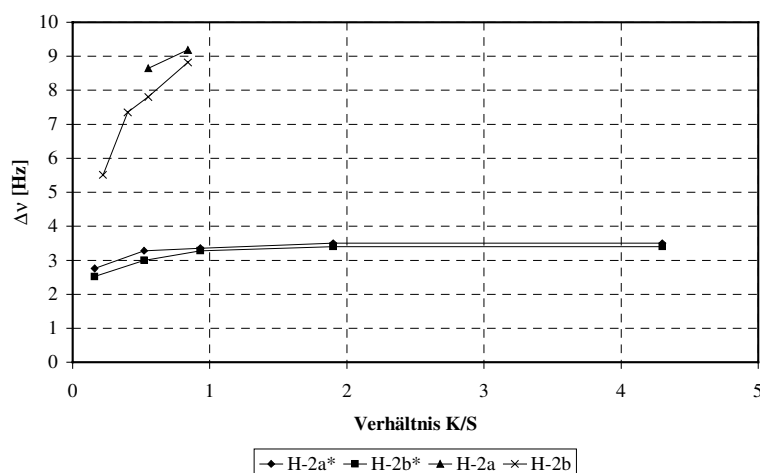


Abb. 32: Styroloxid mit Rh3, Vergleich der Dispersion an H-2a und H-2b mit (*) und ohne Aceton

Bei 2-(4'-Nitrophenyl)propionitril (Nitril 1) sind die Auswirkungen der Acetonzugabe nicht stark. So unterscheiden sich im Durchschnitt die $\Delta\delta$ -Werte nur um 0,04 und die Dispersionen um 3-5 Hz.

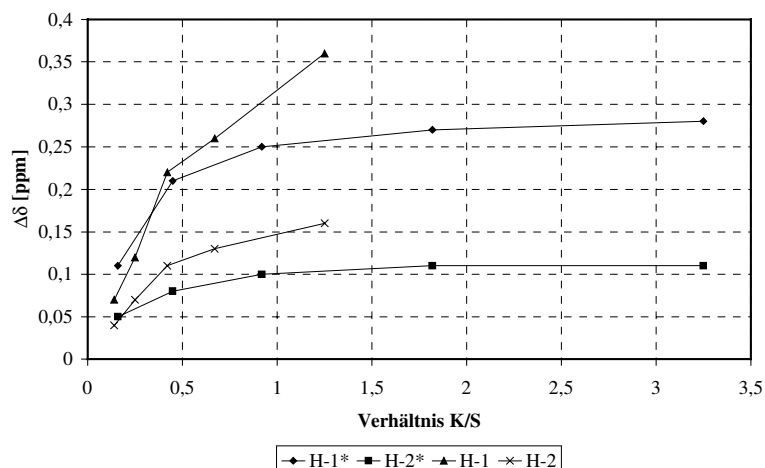


Abb. 33: Nitril 1 mit Rh3, Vergleich der Änderung der chemischen Verschiebung an H-1 und H-2 mit (*) und ohne Aceton

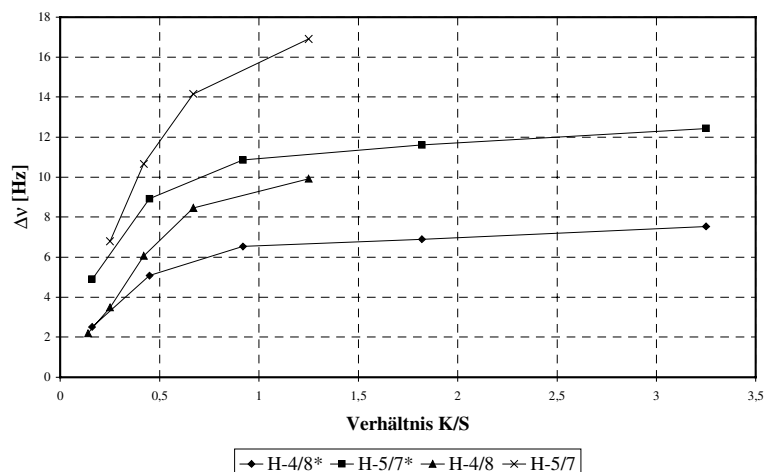


Abb. 34: Nitril 1 mit Rh3, Vergleich der Dispersion an H-4/8 und H-5/7 mit (*) und ohne Aceton

Bei 2-Methyl-3-(4'-nitrophenyl)-propionitril (Nitril 2). H-1 ist schwierig auszuwerten, da es im Bereich des Methoxysignals des Komplexes liegt. Ohne Acetonzugabe sind die $\Delta\delta$ -Werte etwas größer. Die Unterschiede sind aber nicht wesentlich wie die Abb. 35 zeigt. Als Beispiele werden die Änderungen der chemischen Verschiebungen der Signale H-1, H-4/8 und H-5/7 abgebildet.

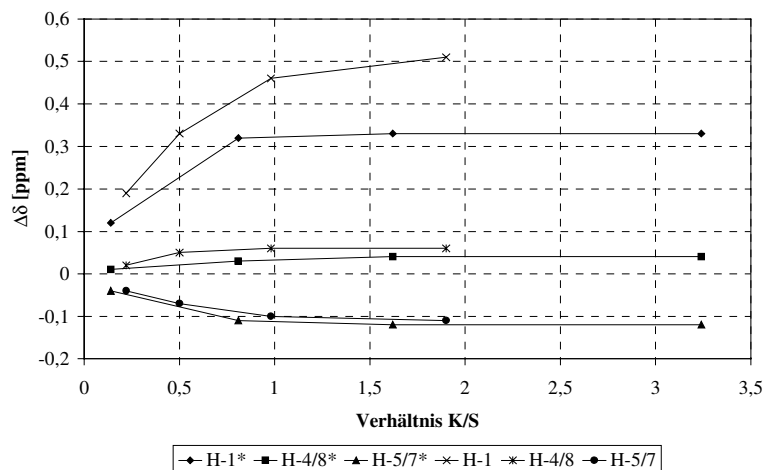


Abb. 35: Nitril 2 mit Rh3, Vergleich der Änderung der chemischen Verschiebung an H-1, H-4/8 und H-5/7 mit (*) und ohne Aceton

Größere Unterschiede ergeben sich im Verhalten der Dispersion der Signale, besonders bei den aromatischen Protonen. Während ohne Aceton das Signal von H-4/8 die größten Dispersions bei den aromatischen Protonen zeigt, ist es mit Aceton das Signal H-5/7. Letzteres weist ohne Aceton sogar nur relativ geringe $\Delta\nu$ -Werte auf. Dagegen zeigen die Dispersions von H-9 mit oder ohne Aceton kaum Unterschiede.

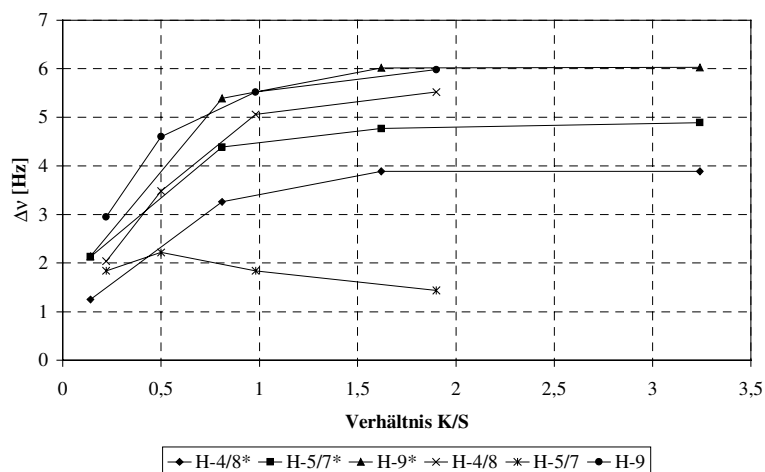


Abb. 36: Nitril 2 mit Rh3, Vergleich der Dispersion an H-4/8, H-5/7 und H-9 mit (*) und ohne Aceton

Im Fall des Sulfids sind die Unterschiede auch nicht so erheblich. Ohne Acetonzusatz zeigen die Signale H-3 und H-4 Dispersion von $\Delta\nu = 7.7$ Hz und 2.0 Hz (K/S 1:2.4). Mit Acetonzusatz ergeben sich für diese Protonen $\Delta\nu$ -Werte von 4.7 Hz und 1.4 Hz (K/S 1:0.89 (1.12)). Die Verschiebungen der Signale werden durch den Acetonzusatz kaum verändert.

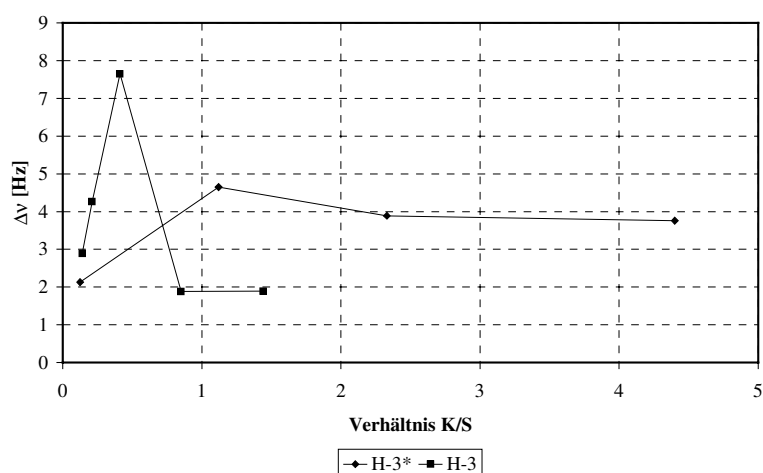


Abb. 37: *sec*-Butylmethylsulfid mit Rh3, Vergleich der Dispersion an H-3 mit (*) und ohne Aceton

Phenylmethylsulfoxid zeigt nur an den *ortho*-Protonen des Aromaten Dispersion; ohne Aceton beträgt der $\Delta\nu$ -Wert 18.6 Hz (K/S 1:0.68 (1.47)), mit Aceton ist $\Delta\nu = 14.4$ Hz (K/S 1:0.6 (1.67)). Mit Acetonzugabe überlagern sich das Methylsignal des Substrates und das Methoxysignal des Komplexes. Die Verschiebungen durch den Komplex sind gleichförmig, aber ohne Aceton doch zum Teil erheblich größer.

Es war möglich von **Rh3** und Phenylmethylsulfoxid dunkelviolette Kristalle zu erhalten, deren Qualität für eine Röntgenstrukturanalyse ausreichten. Damit wurde die Bindung des Sulfoxids durch den Schwefel im Kristall bestätigt (s. Abb. 38).

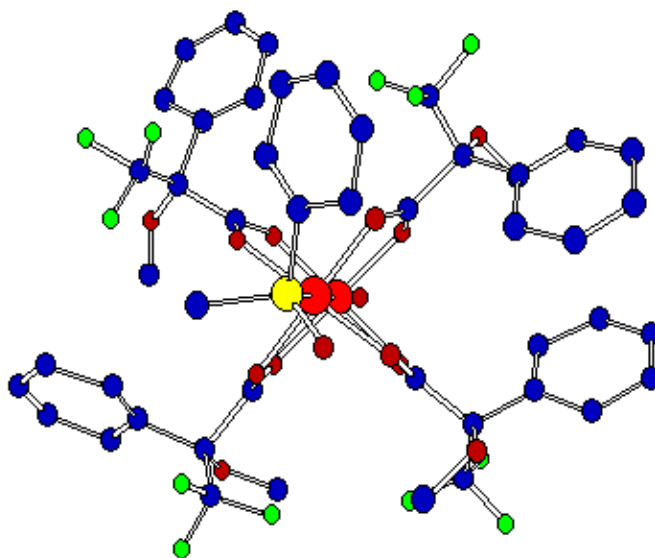


Abb. 38: Phenylmethylsulfoxid mit Rh3 im Kristall

4.4 Weitere Dirhodium-Komplexe

In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse der Messungen der neu dargestellten Dirhodium-Komplexe **Rh4** bis **Rh9** mit einigen ausgewählten Substraten geschildert. Die Abb. 39 zeigt zur Veranschaulichung alle Säuren, die als Liganden der Dirhodiumkomplexe **Rh4** bis **Rh9** verwendet wurden mit der jeweiligen Absolutkonfiguration.

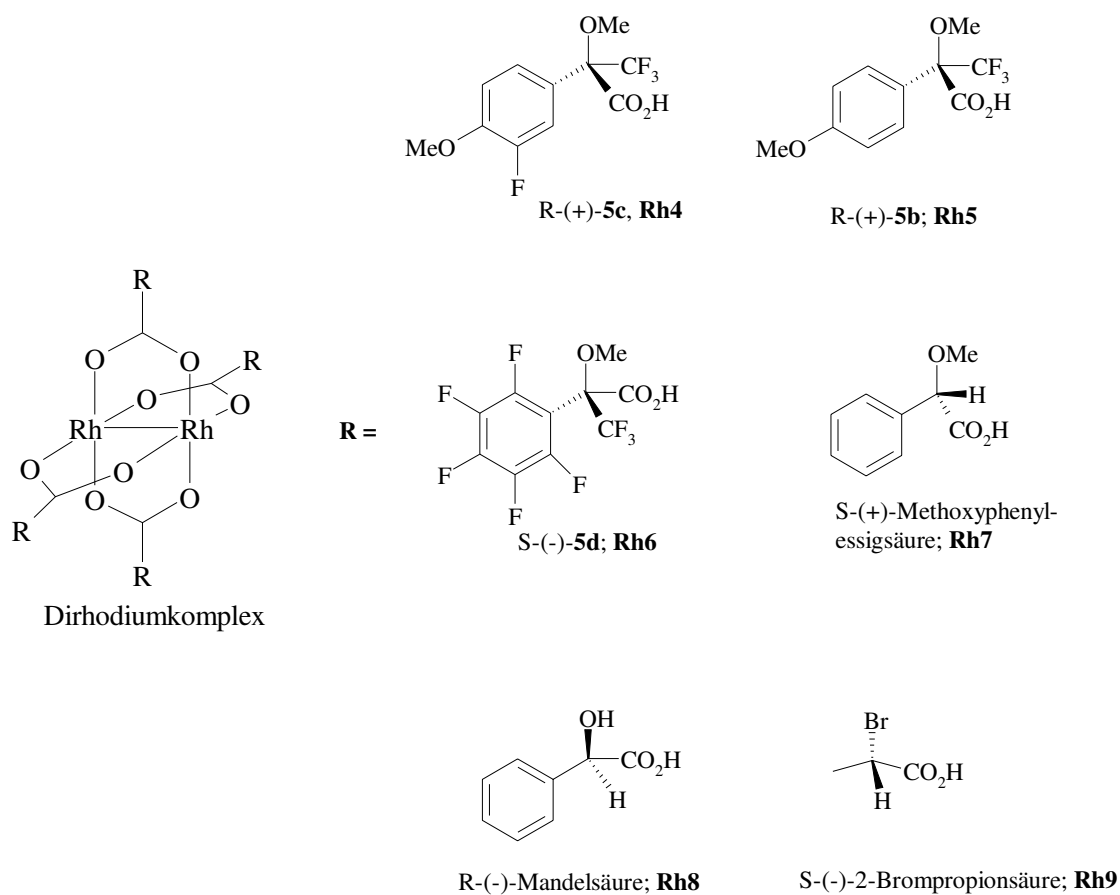


Abb. 39: Alle Liganden der Dirhodiumkomplexe Rh4 bis Rh9

4.5 Messungen mit dem Dirhodiumkomplex Rh4

Der Komplex ist nur mit Aceton- d_6 als polarem Additiv in ausreichender Menge in CDCl_3 löslich. Der Ligand ist eine neusynthetisierte Carbonsäure (R-(+)- α,α,α -Methoxy-trifluor-methyl-(3-fluor-4-methoxy)phenyllessigsäure, **5c**). Das Verhalten des Komplexes schließt sich an das von **Rh3** an, ergibt aber größere Dispersionen und Verschiebungen. Es wurden jedoch 10 mg Dirhodiumkomplex (7.52 μmol) in 0.7 ml CDCl_3 mit 10.5 μl Aceton- d_6 (0.14 mmol) hergestellt und mit entsprechenden Substratmengen vermessen.

4.5.1 β -Pinen mit Rh4

Aufgrund der relativ großen Dispersion wurde bei diesem Olefin auf das Verhältnis K/S 1:0.25 verzichtet. Die Meßpunkte waren K/S 1:0.43, 1:0.88, 1:1.9, 1:3.3 und 1:5.6. Es ergeben sich bei diesem Substrat einige Überlagerungen, die das genaue Verfolgen der Signalveränderungen erschwert, aber die interessanten Signale - $\text{H-10}_{\text{endo}}$ (s. Abb. 40) und die beiden Methylgruppen - waren wie bei **Rh3** gut voneinander getrennt.

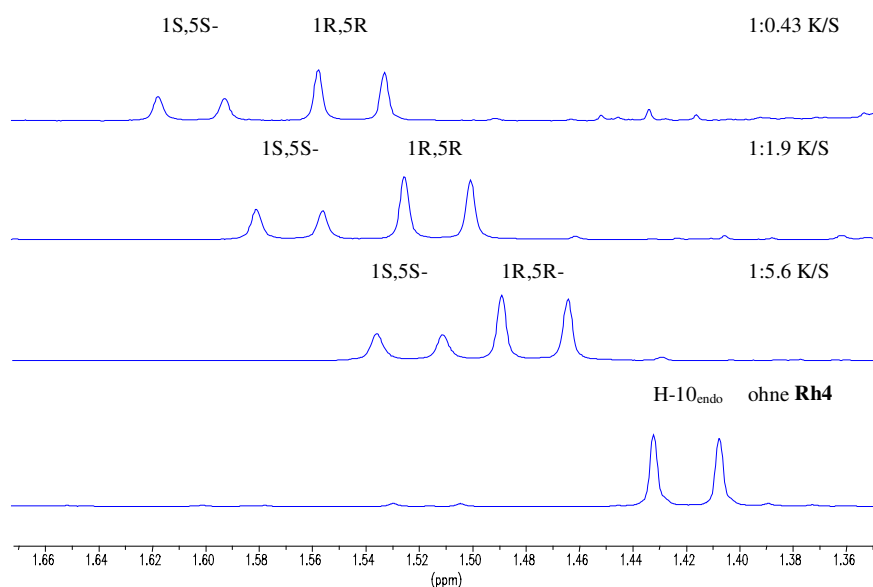
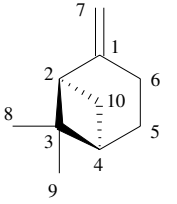


Abb. 40: Die Dispersion und Verschiebung des Signals von $\text{H-10}_{\text{endo}}$ von β -Pinen mit Rh4; im Vergleich ohne Rh4

Die Signale der olefinischen Methylengruppe (H-7a und H-7b) werden am weitesten verschoben und zeigen auch jeweils eine Auftrennung in Enantiomere, aber da die Signale aufgrund von Austauscheffekten sehr breit sind, ist die Auswertung vage. Abgesehen davon überlagern

sich die Signale der Enantiomere von H-7a und H-7b. Einige Daten der Messung K/S 1:0.43 sind in Tabelle 4-11 aufgeführt.

Tabelle 4-11: Maximale $\Delta\delta$ - und $\Delta\nu$ -Werte für β -Pinen mit **Rh4**

Chirale Verbindung		Zugabe von Rh4					
β -Pinen		δ [ppm]	Enantiomer	δ_{+Rh} [ppm]	$\Delta\delta = \delta_{+Rh} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]	K/S
 (1R,5R)-Pinen	H-2	2.45		2.55	0.10	-	1:0.43
	H-7a	4.62		4.94	0.32	30.9	1:0.43
	H-7b	4.55		4.87	0.32	27.6	1:0.43
	H-10 _{endo}	1.42	1S,5S	1.52	0.10	24.1	1:0.43
	H-10 _{endo}	1.42	1R,5R	1.46	0.04	24.1	1:0.43
	H-9	0.72	1S,5S	0.78	0.06	5.0	1:0.43
	H-9	0.72	1R,5R	0.77	0.05	5.0	1:0.43

Es war möglich, für alle Meßpunkte das Verhältnis von (1S,5S)- zu (1R,5R)-Enantiomer anhand des Signals von H-10_{endo} in guter Übereinstimmung mit der Einwaage zu bestimmen, s. Abschnitt 7.2.8. Die aus den Spektren ermittelten Werte lagen zwischen 0.52 bis 0.54. Bei K/S 0.43 war es möglich, auch für das Signal von H-9 das Enantiomerenverhältnis aus dem Spektrum zu ermitteln, es betrug 0.52. „Resolution Enhancement“ war zur Bestimmung nicht notwendig. Da nur die Signale von H-7a und H-7b eine Verschiebung von $\Delta\delta = 0.3$ erfahren, werden in Abb. 41 nur diese berücksichtigt.

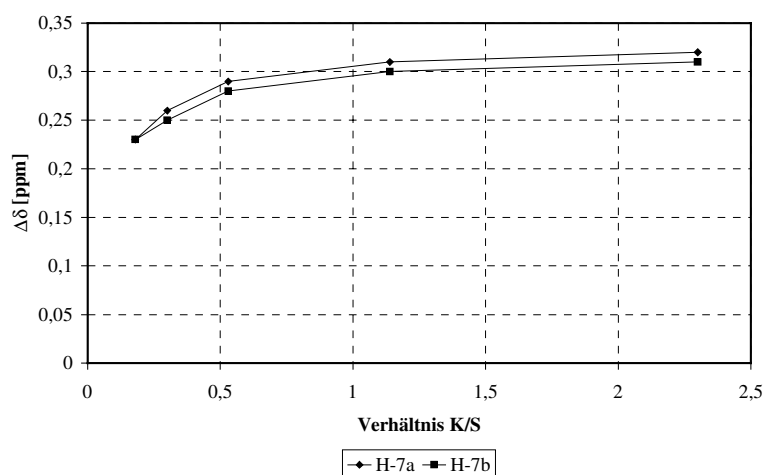


Abb. 41: β -Pinen mit Rh4, Änderung der chemischen Verschiebung mit K/S, $\Delta\delta$

Für das Verhalten der Dispersion werden die $\Delta\nu$ -Werte von H-10_{endo} und H-9 graphisch dargestellt (Abb. 42). Die Signale zeigen ein etwas unterschiedliches Verhalten: H-10_{endo} wird bei steigender Komplexmenge stark und zunehmend aufgespalten, während H-9 ohne größere Veränderungen bei Werten um $\Delta\nu = 4$ Hz bleibt.

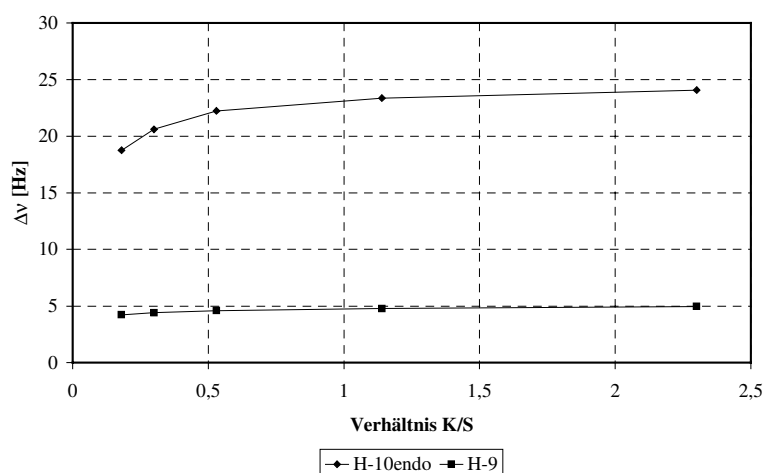


Abb. 42: β -Pinen mit Rh4, Änderung der Dispersion mit K/S, $\Delta\nu$

4.5.2 Styroloxid mit Rh4

Als Beispiel für ein Epoxid wurde wieder Styroloxid gewählt. Gemessen wurden Verhältnisse K/S 1:0.29, 1:0.67, 1:1.1, 1:2.6, 1:5 und 1:8.3. Die Verschiebungen der Signale sind nicht sehr groß, sie bleiben bei $\Delta\delta = 0.04$, allerdings werden die Protonen abgeschirmt.

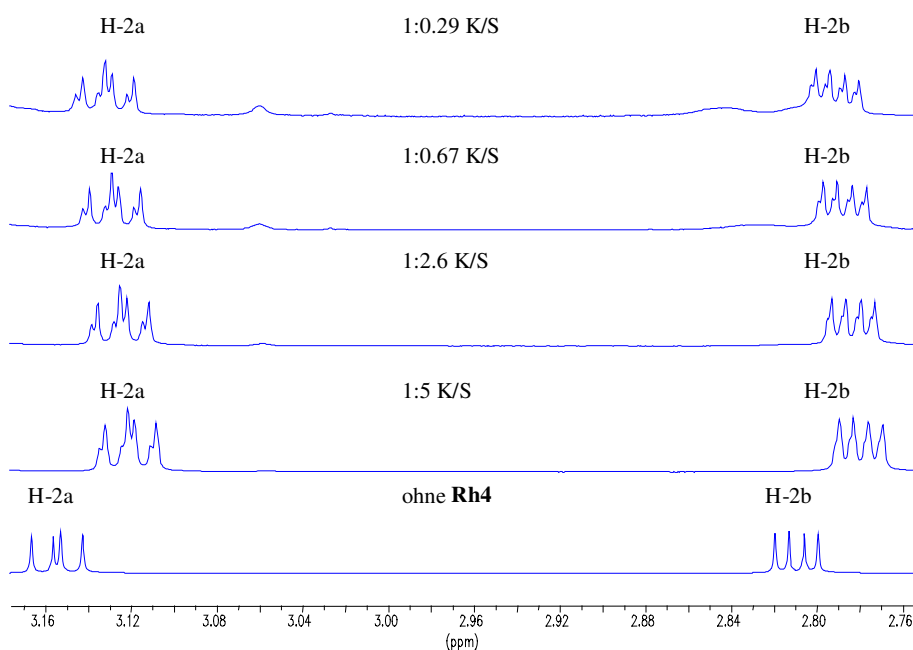
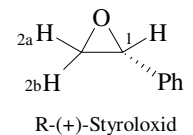


Abb. 43: Dispersion und Verschiebung der Signale von H-2a und H-2b von Styroloxid mit und ohne Rh4

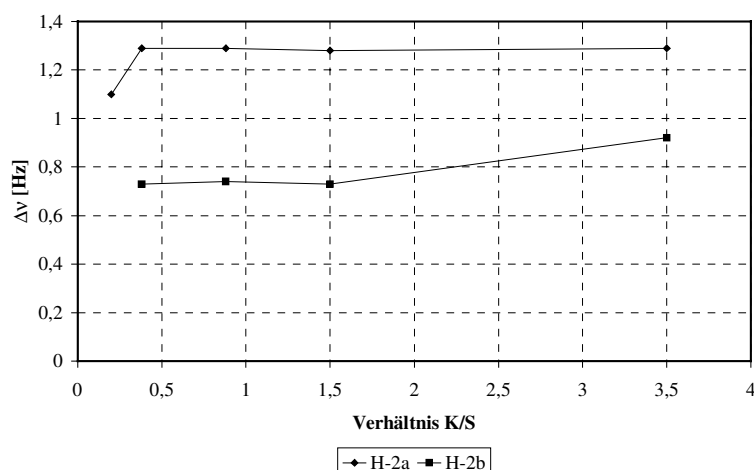
Dispersion zeigen die Signale der Protonen H-2a und H-2b, s. auch Abb. 43. Die $\Delta\nu$ -Werte betragen für H-2a nur etwas mehr als 1 Hz. Nach Bearbeitung des FID mit „Resolution

Enhancement“ wurde das Enantiomerenverhältnis aus den Integralen des Signals für H-2b bestimmt, der Wert ergab sich zu 0.42 (LB -0.5 , GB 40%), s. Abschnitt 7.2.8. Einige Werte werden in Tabelle 4-12 aufgeführt.

Tabelle 4-12: Maximale $\Delta\delta$ - und $\Delta\nu$ -Werte für Styroloxid mit **Rh4**

Chirale Verbindung			Zugabe von Rh4				
Styroloxid		δ [ppm]	Enantiomer	$\delta_{+\text{Rh}}$ [ppm]	$\Delta\delta = \delta_{+\text{Rh}} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]	K/S
 R-(+)-Styroloxid	H-1	3.87		3.83	-0.05	-	1:0.29
	H-2a	3.15	S	3.13	-0.02	1.3	1:0.29
	H-2a	3.15	R	3.13	-0.02	1.3	1:0.29
	H-2b	2.81	S	2.79	-0.02	0.9	1:0.29
	H-2b	2.81	R	2.79	-0.02	0.9	1:0.29

Das Diagramm (Abb. 44) zeigt die Veränderung der Dispersion mit K/S an den Protonen H-2a und H-2b.

Abb. 44: Styroloxid mit Rh4, Änderung der Dispersion mit K/S, $\Delta\nu$

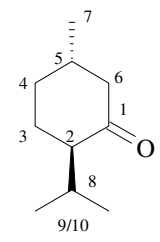
Auf eine Darstellung der Änderung der chemischen Verschiebung mit K/S wurde verzichtet.

4.5.3 Menthon mit Rh4

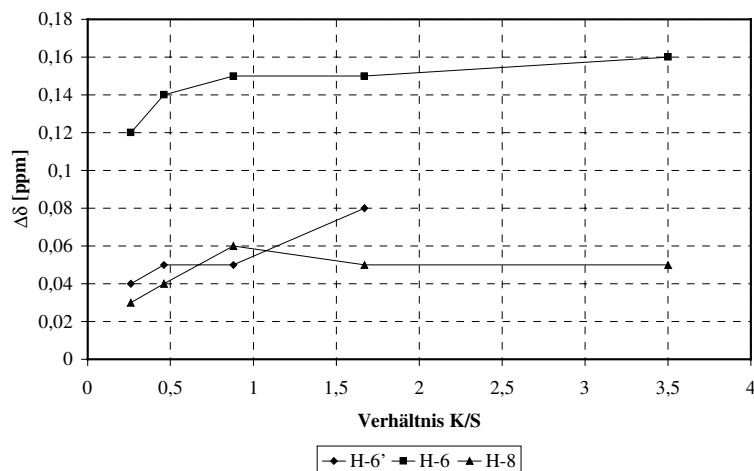
Auch Menthon wurde mit dem Dirhodium-Komplex **Rh4** in einer Meßreihe mit K/S von 1:0.29, 1:0.6, 1:1.1, 1:2.2, 1:3.8 bis 1:6.3 behandelt. Es zeigt sich ein ähnliches Verhalten wie bei **Rh3**. Die $\Delta\delta$ -Werte sind nicht groß und auch nur ein Signal (H-7) zeigt Dispersion. Auch hier gibt es wieder einige Überlagerungen von Signalen, aber die signifikanten sind auswertbar. Das Signal eines der beiden Protonen H-6 mit $\delta = 2.35$, neben der Komplexbildungsstelle, zeigt als einziges Signal $\Delta\delta$ -Werte bis zu 0.16. Alle anderen erreichen $\Delta\delta$ -Werte um 0.05. Das Signal von H-2 überlappt mit dem von H-4 und bei steigender Komplexkonzentration auch

mit anderen, wodurch eine Auswertung unmöglich wird. Einige ausgewählte Werte sind in Tabelle 4-13 aufgeführt.

Tabelle 4-13: Maximale $\Delta\delta$ - und $\Delta\nu$ -Werte für Menthon mit **Rh4**

Chirale Verbindung		Zugabe von Rh4					
Menthon		δ [ppm]	Enantiomer	$\delta_{+\text{Rh}}$ [ppm]	$\Delta\delta = \delta_{+\text{Rh}} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]	K/S
 (1S,4R)-Menthon	H-6	2.35		2.51	0.16	-	1:0.25
	H-7	1.01	1S,4R	1.0	-0.01	1.6	1:0.25
	H-7	1.01	1R,4S	1.0	-0.01	1.6	1:0.25
	H-9	0.91		0.94	0.03	-	1:0.25
	H-10	0.85		0.88	0.03	-	1:0.25

Die Abb. 45 zeigt die Signale der beiden Protonen H-6/6' und H-8. Die Protonen H-6/6' sind der Carbonylgruppe benachbart, aber nur ein Proton wird (H-6, $\delta = 2.35$) stark verschoben, das andere wie auch H-8 wird nicht bis 0.1 ppm verschoben.

Abb. 45: Menthon mit Rh4, Änderung der chemischen Verschiebung mit K/S, $\Delta\delta$

Die Abb. 46 zeigt das Verhalten der $\Delta\nu$ -Werte des Protonensignals von H-7. Das Verhältnis der Enantiomere ließ sich nach Bearbeitung des FID mit „Resolution Enhancement“ (GB 60%, LB -0.7) in Übereinstimmung mit der Einwaage aus den Integralen des Protons H-7 ermitteln (s. Abschnitt 7.2.8).

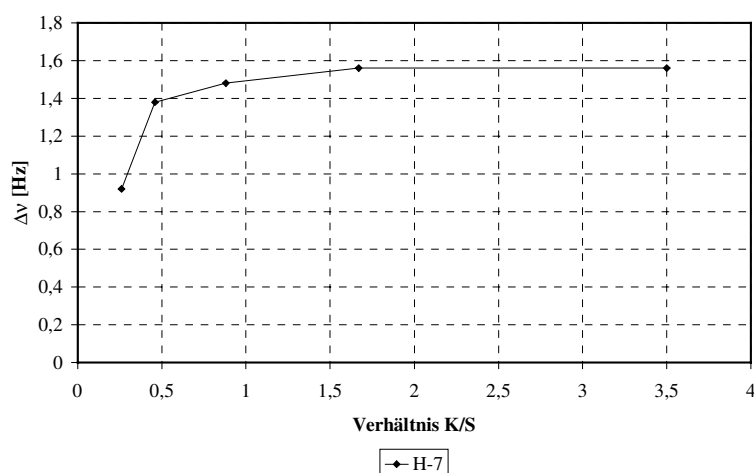


Abb. 46: Menthon mit Rh4, Änderung der Dispersion mit K/S, $\Delta\nu$

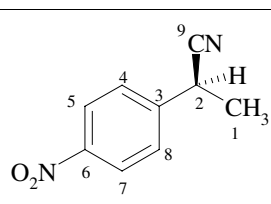
4.5.4 Nitrile mit Rh4

Auch hier wurden wieder die zwei Vertreter dieser Verbindungsklasse mit Dirhodium-Komplex vermessen.

4.5.4.1 2-(4'-Nitrophenyl)-propionitril (Nitril 1)

Das racemisch vorliegende Nitril wurde mit Verhältnissen K/S von 1:0.28, 1:0.53, 1:1.1, 1:2.1, 1:4.2 und 1:5.9 vermessen. Alle Signale erfahren durch den Dirhodiumkomplex **Rh4** eine Verschiebung. Die Größe der $\Delta\delta$ -Werte sind abhängig von der Entfernung zum Komplexierungs-zentrum (CN). Das Signal von H-2 wird dabei am meisten beeinflusst. Die Protonen H-5/7 werden abgeschirmt. Die $\Delta\delta$ -Werte sind in diesem Fall etwas größer als bei den bisher behandelten Substraten. Eine Dispersion zeigen alle Signale, wenn auch unterschiedlich stark und z.T. durch Überlagerungen verdeckt (H-1). Die größten $\Delta\nu$ -Werte finden sich am Signal für H-5/7 mit bis zu 15 Hz. Einige Ergebnisse werden in Tabelle 4-14 dargestellt.

Tabelle 4-14: Maximale $\Delta\delta$ - und $\Delta\nu$ -Werte für Nitril 1 mit **Rh4**

Chirale Verbindung		Zugabe von Rh4				
Nitril 1		δ [ppm]	$\delta_{+\text{Rh}}$ [ppm]	$\Delta\delta = \delta_{+\text{Rh}} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]	K/S
 <p>S-Enantiomer</p>	H-1	1.71	1.86	0.15	1.8	1:0.53
	H-2	4.08	4.39	0.33	-	1:0.28
	H-4/8	7.59	7.68	0.10	4.4	1:0.28
	H-5/7	8.27	8.20	-0.08	15.1	1:0.28

Die Abb. 47 zeigt die $\Delta\delta$ -Werte aller Signale bei verschiedenen Verhältnissen K/S.

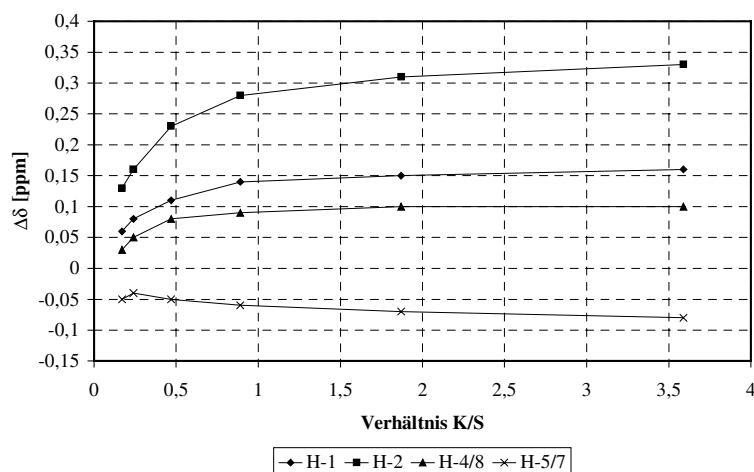


Abb. 47: Nitril 1 mit Rh4, Änderung der chemischen Verschiebung mit K/S, $\Delta\delta$

Abb. 48 zeigt die Abhängigkeit der Dispersion von K/S. Die Dispersion von H-2 nimmt mit zunehmender Komplexkonzentration ab, anders als die der anderen Signale.

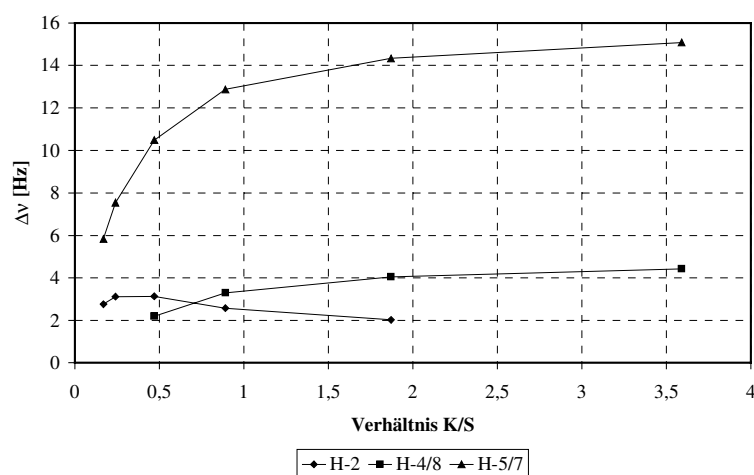


Abb. 48: Nitril 1 mit Rh4, Änderung der Dispersion mit K/S, $\Delta\nu$

4.5.4.2 2-Methyl-3-(4ⁿ-nitrophenyl)-propionitril (Nitril 2)

Es wurde auch das racemische Nitril 2 mit **Rh4** vermessen (K/S 1:0.27, 1:0.54, 1:1.1, 1:2.3, 1:4.8, 1:5.6). In diesem Fall zeigen drei Protonensignale eine Dispersion in Enantiomere, H-1, H-5/7 und H-9. Die Abb. 49 zeigt beispielhaft den Ausschnitt ausgewählter Spektren für H-9.

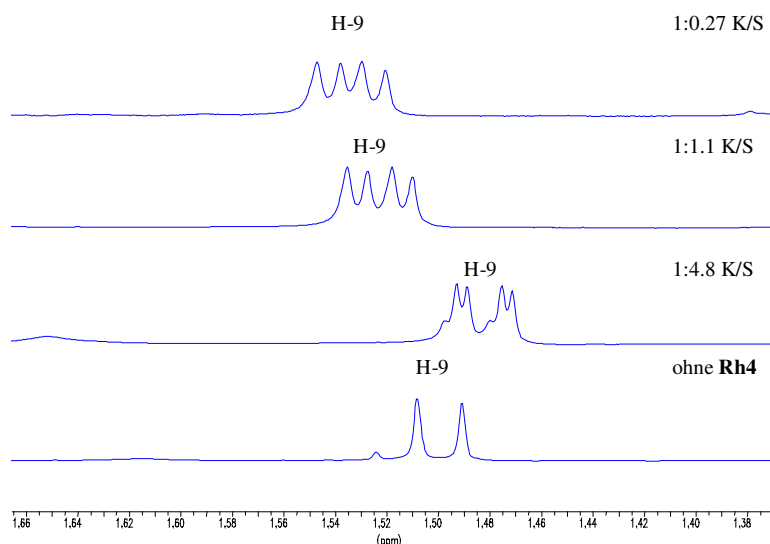


Abb. 49: Dispersion und Verschiebung des Signals von H-9 von Nitril 2 mit und ohne Rh4

Die aromatischen Protonensignale von H-4/8 werden nicht verschoben und auch nicht aufgetrennt. Die Protonen H-5/7 werden abgeschirmt und zeigen mit $\Delta\nu = 5.9$ Hz eine geringere Dispersion als die entsprechenden Signale von Nitril 1. Dies sind die größten $\Delta\nu$ -Werte in diesem Beispiel. H-1 neben der Nitrilgruppe zeigt die größten $\Delta\delta$ -Werte. Einige Werte werden in Tabelle 4-15 vorgestellt.

Tabelle 4-15: Maximale $\Delta\delta$ - und $\Delta\nu$ -Werte für Nitril 2 mit **Rh4**

Chirale Verbindung		Zugabe von Rh4				
Nitril 2		δ [ppm]	δ_{+Rh} [ppm]	$\Delta\delta = \delta_{+Rh} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]	K/S
<p>S-Enantiomer</p>	H-1	2.67	2.98	0.30	5.0	1:0.25
	H-2	3.32	3.41	0.09	-	1:0.25
	H-4/8	7.46	7.47	0.01	-	1:0.25
	H-5/7	8.23	8.10	-0.13	5.9	1:0.25
	H-9	1.51	1.53	0.03	3.7	1:0.25

Die Abbildungen (Abb. 50 und Abb. 51) zeigen das Verhalten der chemischen Verschiebung und der Dispersion in Abhängigkeit von K/S. Die stärkste Veränderung zeigt H-1, während

die anderen Protonen weniger starke Veränderung der $\Delta\delta$ -Werte aufweisen. Die Werte ändern sich bei hohen Konzentrationen kaum noch.

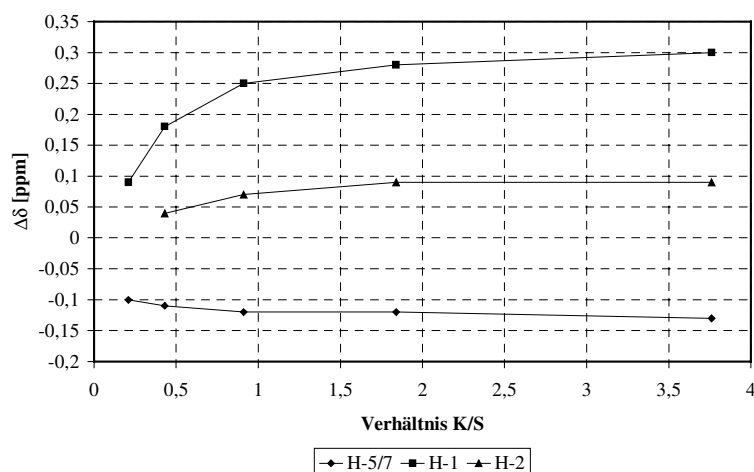


Abb. 50: Nitril 2 mit Rh4, Änderung der chemischen Verschiebung mit K/S, $\Delta\delta$

Die Änderung der Dispersion verläuft für alle Protonen gleichmäßig ansteigend mit K/S.

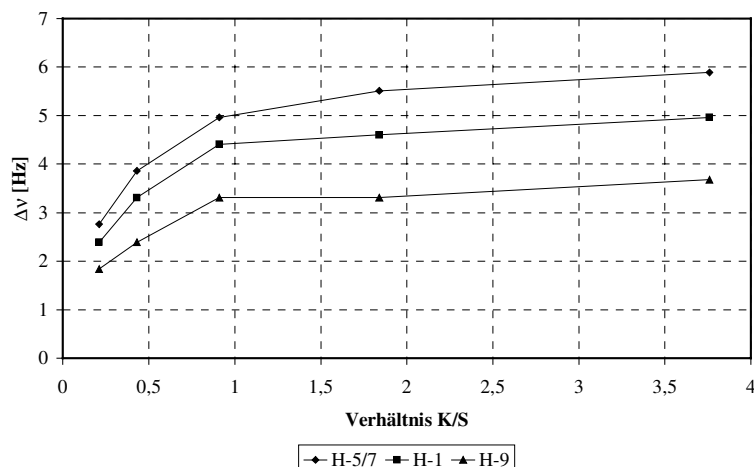


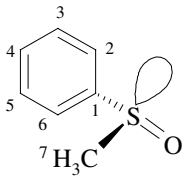
Abb. 51: Nitril 2 mit Rh4, Änderung der Dispersion mit K/S, $\Delta\nu$

4.5.5 Phenylmethylsulfoxid mit Rh4

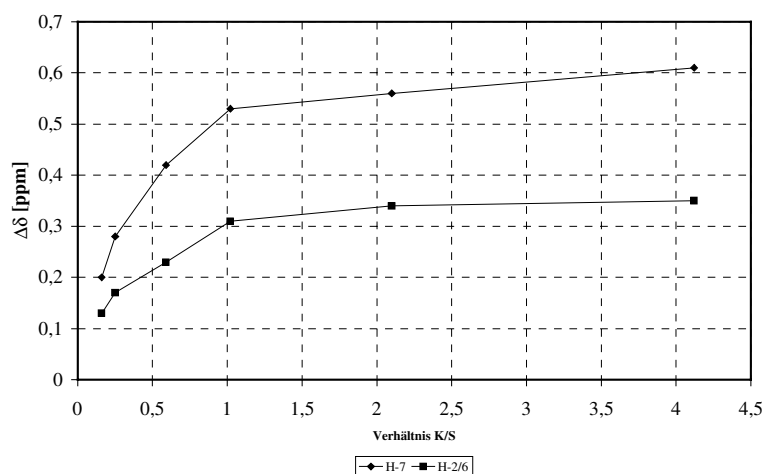
Das racemische Sulfoxid wurde mit den K/S 1:0,24, 1:0,48, 1:0,98, 1:1,7, 1:4 und 1:6,3 vermessen. Die $\Delta\delta$ -Werte sind recht groß. Allerdings werden nur die Signale der aromatischen *ortho*-Protonen (H-2/6) und der Methylgruppe (H-7) verschoben. Letztere wird leider bei zwei Meßpunkten (K/S = 1:0,48 und 1:0,98) von einer Methoxygruppe des Dirhodium-Komplexes verdeckt, so daß die Dispersion, die dieses Signal zeigt, hier nicht bestimmt werden kann. So wurde auch der Meßpunkt K/S 1:0,24 mathematisch bestimmt („Deconvolution“), da er sich gut in das Verhalten des Substrates eingliedert, wurde er berücksichtigt. Damit

ergeben sich die Werte für die Methylgruppe bei 1:0.24 zu $\Delta\delta = 0.61$ und $\Delta\nu = 8.2$ Hz. Für das Signal der *ortho*-Protonen findet sich eine Verschiebung $\Delta\delta = 0.35$. Das Signal, das die *para*- und die *meta*-Protonen darstellt (H-3/5,4), wird durch den Dirhodium-Komplex nicht beeinflusst.

Tabelle 4-16: Maximale $\Delta\delta$ - und $\Delta\nu$ -Werte für Phenylmethylsulfoxid mit **Rh4**

Chirale Verbindung		Zugabe von Rh4				
Phenylmethylsulfoxid		δ [ppm]	$\delta_{+\text{Rh}}$ [ppm]	$\Delta\delta = \delta_{+\text{Rh}} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]	K/S
 R-Enantiomer	H-3/5,4	7.53	7.53	-	-	1:0.24
	H-2/6	7.66	8.01	0.35	-	1:0.24
	H-7	2.73	3.34	0.61	8.2	1:0.24

Die Abb. 52 zeigt die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von K/S für die Signale von H-7 und H-2/6.

Abb. 52: Phenylmethylsulfoxid mit Rh4, Änderung der chemischen Verschiebung mit K/S, $\Delta\delta$

Aufgrund der Überlagerungen wurde die Änderung Dispersion von H-7 nicht graphisch dargestellt.

4.5.6 *sec*-Butylmethylsulfid mit Rh4

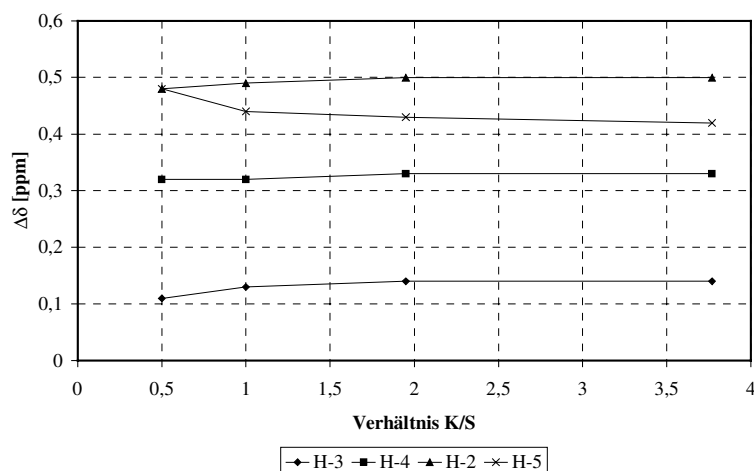
Das Sulfid zeigt sich wieder in sehr breiten, z.T. nicht auswertbaren Signalen. Die Konzentrationen K/S der Messung waren 1:0.27, 1:0.51, 1:1, 1:2, 1:5 und 1:7.7. Mit abnehmender Substratkonzentration werden die Signale allerdings deutlicher. Trotzdem finden sich aber auch Überlagerungen mit Signalen des Komplexes und weiterhin breite Substratsignale, vor allen von Protonen nahe des Schwefelatoms. Wo Auswertungen möglich sind werden ver-

hältnismäßig große $\Delta\delta$ -Werte (bis 0.5 ppm) erreicht und für die Signale von H-3 und H-4 wird Dispersion beobachtet. Diese zeigt übereinstimmend bei K/S 1:0.51 $\Delta\nu$ -Werte von 5.3 Hz für H-3 und 5.5 Hz für H-4. Die Dispersion zeigt auch in diesem Fall wieder ein Maximum, das nicht bei der geringsten Substratkonzentration auftritt, s. Tabelle 4-17.

Tabelle 4-17: Maximale $\Delta\delta$ - und $\Delta\nu$ -Werte für *sec*-Butylmethylsulfid mit **Rh4**

Chirale Verbindung		Zugabe von Rh4				
<i>sec</i> -Butylmethylsulfid		δ [ppm]	$\delta_{+\text{Rh}}$ [ppm]	$\Delta\delta = \delta_{+\text{Rh}} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]	K/S
<p>S-Enantiomer</p>	H-1	2.61	3.36	0.75	-	1:2
	H-2	1.62	2.10	0.48	-	1:2
	H-2'	1.50	1.85	0.35	-	1:2
	H-3	0.98	1.09	0.11	5.3	1:2
	H-4	1.26	1.58	0.32	5.5	1:2
	H-5	2.07	2.55	0.48	-	1:2

Die Abb. 53 zeigt die Veränderung der $\Delta\delta$ -Werte mit K/S. Die Werte sind relativ hoch, verändern sich aber kaum mit zunehmender Komplexkonzentration.

Abb. 53: *sec*-Butylmethylsulfid mit Rh4, Änderung der chemischen Verschiebung mit K/S, $\Delta\delta$

Die Abb. 54 zeigt das Verhalten der Dispersion der Protonen H-3 und H-4. Die maximalen $\Delta\nu$ -Werte erscheinen hier bei der höchsten dargestellten Substratkonzentration. Bei noch höheren Mengen an Substrat (ab K/S 1:5) konnte keine Dispersion mehr festgestellt werden.

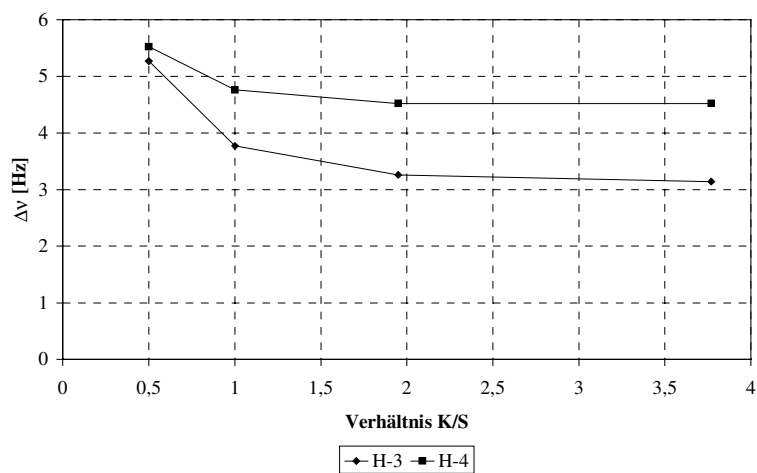


Abb. 54: *sec*-Butylmethylsulfid mit Rh4, Änderung der Dispersion mit K/S, Δv

4.6 Messungen mit dem Dirhodiumkomplex Rh5

Rh5 ist der Dirhodiumkomplex mit R-(+)- α,α,α -Methoxytrifluormethyl-(4-methoxy)-phenyllessigsäure (**5b**) als Ligand, für die sich aus der Röntgenstrukturanalyse und der Drehwertbestimmung das R-(+)-Enantiomer ergibt. Dieser Komplex war auch nur mit Acetonzugabe in ausreichender Menge in CDCl_3 löslich. Für eine Messung wurden jeweils 10 mg Dirhodiumkomplex (7.95 μmol) in 0.7 ml CDCl_3 mit 10.5 μl Aceton- d_6 (0.14 mmol) gelöst und mit der entsprechenden Substratmenge versehen. Im Allgemeinen wurden Konzentrationen K/S von 1:0.25 bis 1:6 oder 1:8 aufgenommen.

4.6.1 β -Pinen mit Rh5

Es wurden drei Meßpunkte mit K/S 1:0.29, 1:0.47 und 1:6.7 aufgenommen. Die Verschiebungen sind an den Signalen der Komplexierungsstelle (H-7a und H-7b) am größten mit $\Delta\delta = 0.3$ ppm und werden mit zunehmendem Abstand geringer, die $\Delta\delta$ -Werte liegen dann unter 0.1. Auftrennung in Enantiomere sind wie bei **Rh4** an zwei Signalen zu beobachten (H-10_{endo} und H-9) und auch an den Signalen der olefinischen Methylengruppe (H-7a und H-7b).

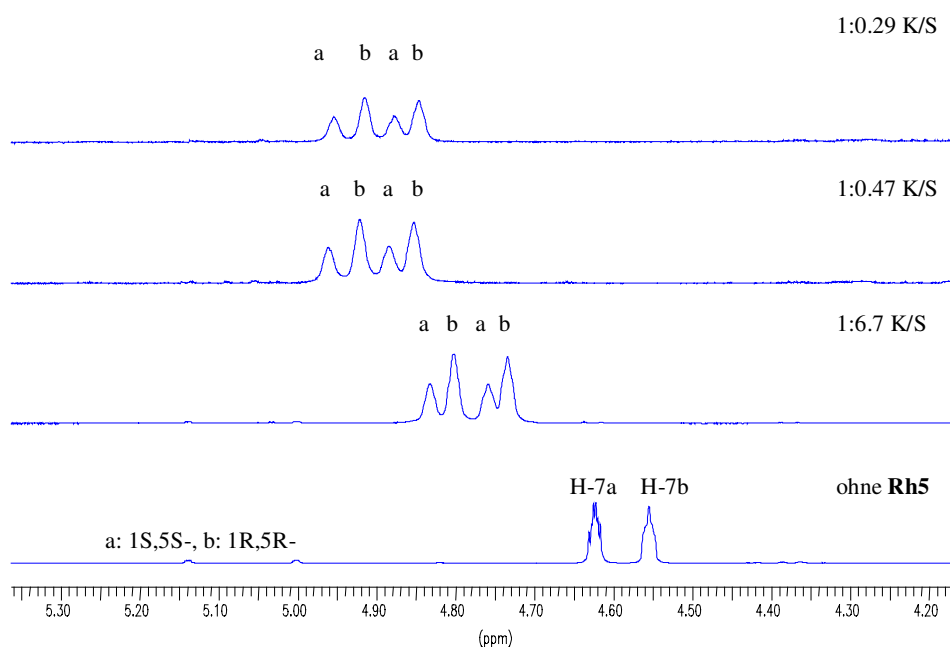
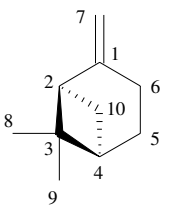


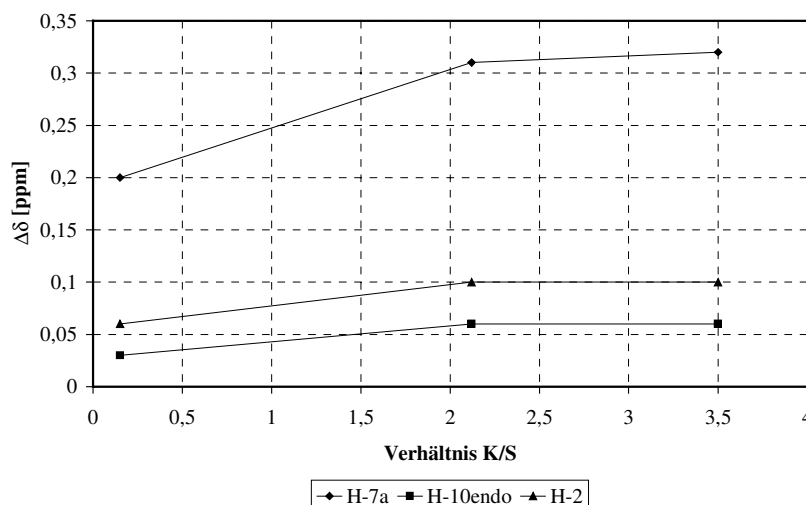
Abb. 55: Verschiebung und Dispersion der Signale der Protonen H-7a und H-7b von β -Pinen mit und ohne Rh5, a: 1S,5S-, b: 1R,5R-

Da die Signale aber sehr breit sind, werden diese Werte kritisch betrachtet (s. Abb. 55); trotzdem werden die $\Delta\nu$ -Werte in Tabelle 4-18 aufgeführt. Die maximalen Werte werden für dieses Substrat bei K/S = 1:0.47 beobachtet und nicht, wie erwartet, bei K/S = 1:0.29.

Tabelle 4-18: Maximale $\Delta\delta$ - und $\Delta\nu$ -Werte für β -Pinen mit **Rh5**

Chirale Verbindung		Zugabe von Rh5					
β -Pinen		δ [ppm]	Enantiomer	δ_{+Rh} [ppm]	$\Delta\delta = \delta_{+Rh} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]	K/S
 (1R,5R)-Pinen	H-2	2.45		2.55	0.10	-	1:0.47
	H-7a	4.62	1S,5S	4.95	0.33	15.9	1:0.47
	H-7a	4.62	1R,5R	4.91	0.29	15.9	1:0.47
	H-7b	4.55	1S,5S	4.88	0.33	12.7	1:0.47
	H-7b	4.55	1R,5R	4.84	0.29	12.7	1:0.47
	H-10 _{endo}	1.42	1S,5S	1.50	0.08	17.0	1:0.47
	H-10 _{endo}	1.42	1R,5R	1.46	0.04	17.0	1:0.47
	H-9	0.72	1S,5S	0.77	0.05	2.3	1:0.47
	H-9	0.72	1R,5R	0.76	0.04	2.3	1:0.47

In diesem Fall sind die Enantiomere von H-7a und H-7b nicht überlagert. Anhand der getrennten Integrale von H-7b und H-10_{endo} konnte jeweils in Übereinstimmung mit der Einwaage das Enantiomerenverhältnis bestimmt werden, s. Abschnitt 7.2.8. Die Diagramme (Abb. 56 und Abb. 57) zeigen das Verhalten der $\Delta\delta$ - und $\Delta\nu$ -Werte in Abhängigkeit vom Verhältnis K/S. Das Verhalten der chemischen Verschiebung wird am Beispiel von H-7a, H-10_{endo} sowie H-2 veranschaulicht. Man erkennt deutliche Unterschiede zwischen den Protonen nah am Komplexierungszentrum (H-7a) und denen, die weiter davon entfernt sind.

Abb. 56: β -Pinen mit Rh5, Änderung der chemischen Verschiebung mit K/S, $\Delta\delta$

Die Veränderung der Dispersion mit K/S wird anhand der Protonen H-7a, H-7b, H-10_{endo} und H-9 dargestellt (Abb. 57). Das Verhalten der Werte ist ähnlich. Wegen der starken Verbreiterung der Signale sind die Werte von H-7a und H-7b kritisch zu betrachten.

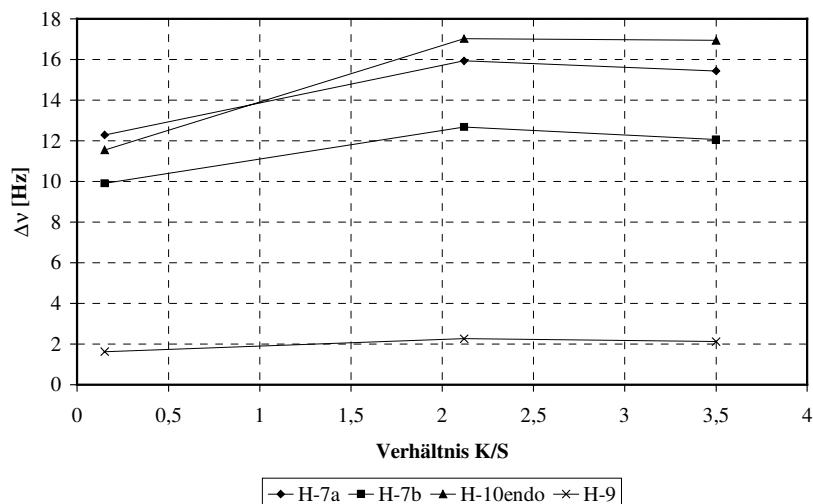
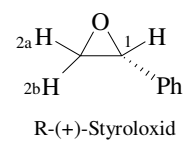


Abb. 57: β-Pinen mit Rh5, Änderung der Dispersion mit K/S, Δν

4.6.2 Styroloxid mit Rh5

Styroloxid zeigt mit **Rh5** keine großen Verschiebungen und Dispersionen, K/S 1:0.28, 1:0.47, 1:1.1 und 1:6.3. Das Signal von H-1 ist etwas verbreitert. Die Werte werden in Tabelle 4-19 für die geringste Substratmenge aufgeführt. Graphisch dargestellt werden nur die Dispersionen, wieder abhängig vom Verhältnis K/S (Abb. 58 und Abb. 59).

Tabelle 4-19 Maximale Δδ- und Δν-Werte für Styroloxid mit **Rh5**

Chirale Verbindung			Zugabe von Rh5				
Styroloxid		δ [ppm]	Enantiomer	δ _{+Rh} [ppm]	Δδ = δ _{+Rh} - δ [ppm]	Δν [Hz]	K/S
 R-(+)-Styroloxid	H-1	3.87		3.93	0.06	-	1:0.28
	H-2a	3.15	S	3.21	0.06	1.44	1:0.28
	H-2a	3.15	R	3.22	0.07	1.44	1:0.28
	H-2b	2.81	S	2.88	0.07	1.13	1:0.28
	H-2b	2.81	R	2.87	0.06	1.13	1:0.28

Das Enantiomerenverhältnis wurde nach Bearbeitung des FID mit „Resolution Enhancement“ (LB -0.4, GB 40%) aus den Integralen für das Signale H-2b in Übereinstimmung mit der Einwaage berechnet (s. Abschnitt 7.2.8). Die folgende Abb. 58 zeigt das Signal für H-2b ausgewählter Spektren. Eine Spur zeigt das Signal nach Bearbeitung des FID mit „Resolution Enhancement“.

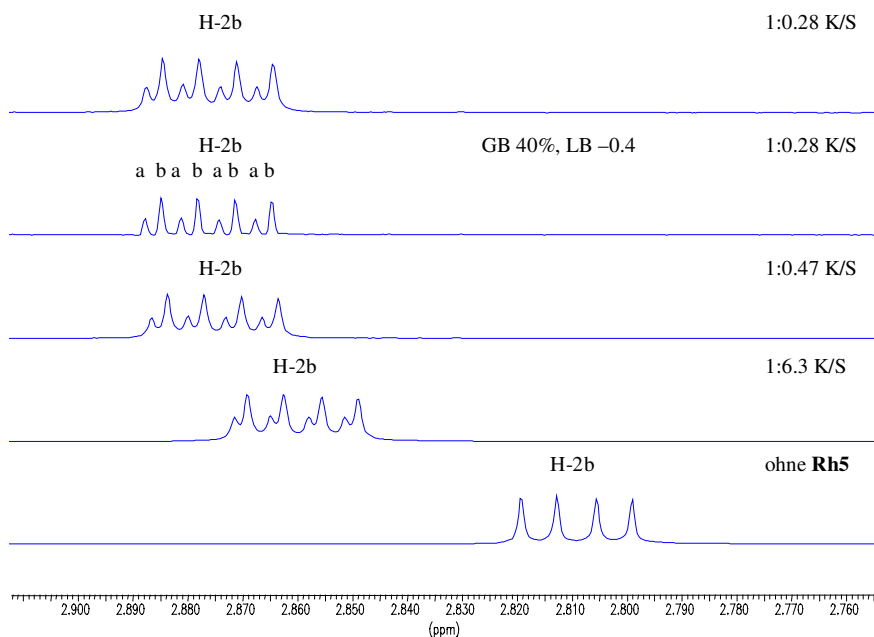


Abb. 58: Verschiebung und Dispersion der Signale von H-2b von Styroloxid mit und ohne Rh5; und „Resolution Enhancement“; a: S-, b: R-

Die Abb. 59 zeigt die Dispersion an den Protonen H-2a und H-2b in Abhängigkeit von K/S. Es ergibt sich übliche Anstieg der $\Delta\nu$ -Werte mit Komplexzugabe. Mit weiterer Erhöhung der Komplexkonzentration ändern sich die Werte aber nicht mehr.

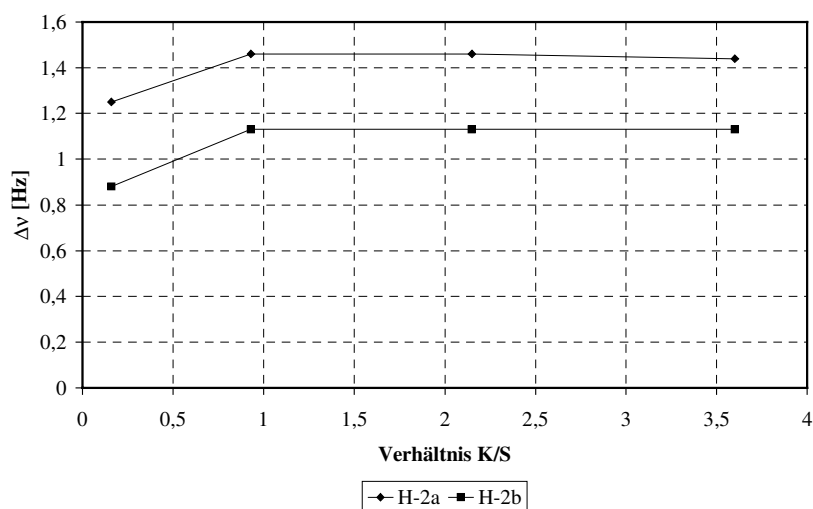
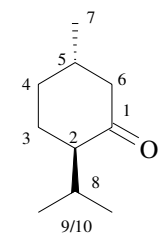


Abb. 59: Styroloxid mit Rh5, Änderung der Dispersion mit K/S, $\Delta\nu$

4.6.3 Menthon mit Rh5

Die Konzentrationen K/S waren 1:0.30, 1:0.63, 1:1.3 und 1:10. Die Beeinflussung durch den Dirhodiumkomplex ist nicht stark. Wie Tabelle 4-20 zu entnehmen ist, wird nur das Signal des Protons H-6 bei $\delta = 2.35$ bis zu $\Delta\delta = 0.15$ verschoben. Ansonsten ergeben sich keine $\Delta\delta$ -Werte über 0.05. Das Signal für H-7 zeigt eine Dispersion von $\Delta\nu = 1.8$ Hz. Die Signale der Protonen sind kaum verbreitert. Nach Bearbeitung des FID mit „Resolution Enhancement“ (GB 30 %, LB -0.5) konnte das Enantiomerenverhältnis an den Integralen des Signals H-7 in Übereinstimmung mit der Einwaage bestimmt werden, s. Abschnitt 7.2.8.

Tabelle 4-20: Maximale $\Delta\delta$ - und $\Delta\nu$ -Werte für Menthon mit **Rh5**

Chirale Verbindung		Zugabe von Rh5					
Menthon		δ [ppm]	Enantiomer	$\delta_{+\text{Rh}}$ [ppm]	$\Delta\delta = \delta_{+\text{Rh}} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]	K/S
 (1S,4R)-Menthon	H-6	2.35		2.50	0.15	-	1:0.30
	H-7	1.01	1S,4R	0.99	-0.02	1.8	1:0.30
	H-7	1.01	1R,4S	0.99	-0.02	1.8	1:0.30
	H-9	0.91		0.93	0.02	-	1:0.30
	H-8	2.14		2.18	0.04	-	1:0.30
	H-10	0.85		0.87	0.02	-	1:0.30

Die beiden folgenden Abbildungen (Abb. 60 und Abb. 61) zeigen das Verhalten einiger ausgewählter Protonen mit sich änderndem K/S. Das Verhalten und auch die Werte sind denen mit **Rh4** recht ähnlich (s. Abschnitt 4.5.3).

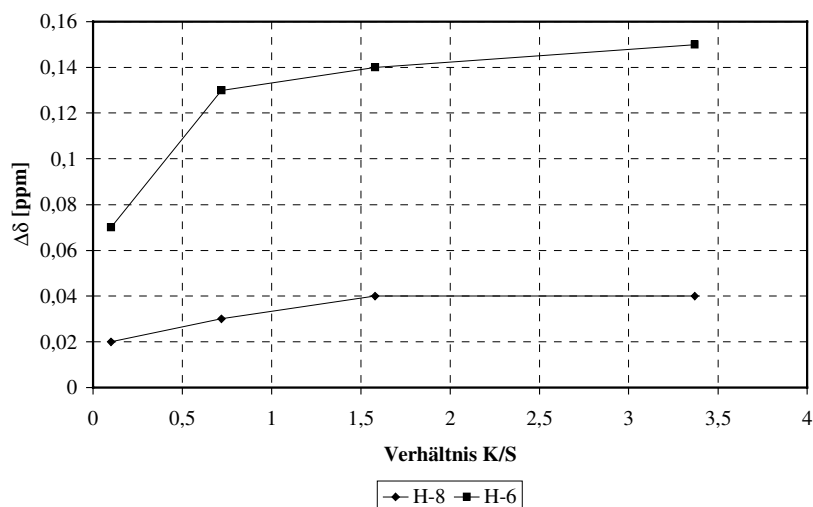


Abb. 60: Menthon mit Rh5, Änderung der chemischen Verschiebung mit K/S, $\Delta\delta$

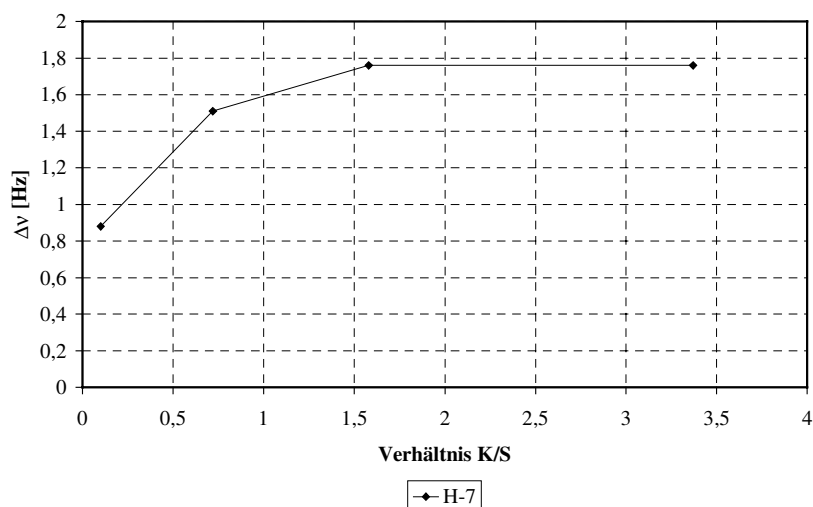


Abb. 61: Menthon mit Rh5, Änderung der Dispersion mit K/S, $\Delta\nu$

4.6.4 2-Methyl-3-(4'-nitrophenyl)-propionitril (Nitril 2) mit Rh5

Es wurde auch das racemische Nitril 2 mit **Rh5** vermessen, K/S 1:0.53, 1:1.3, 1:2.6 und 1:9.1. Alle Protonensignale werden verschoben, wobei die aromatischen Protonen H-5/7 abgeschirmt werden. Die $\Delta\delta$ -Werte variieren zwischen -0.09 und 0.33 . Bis auf H-2 zeigen auch alle Signale Dispersion.

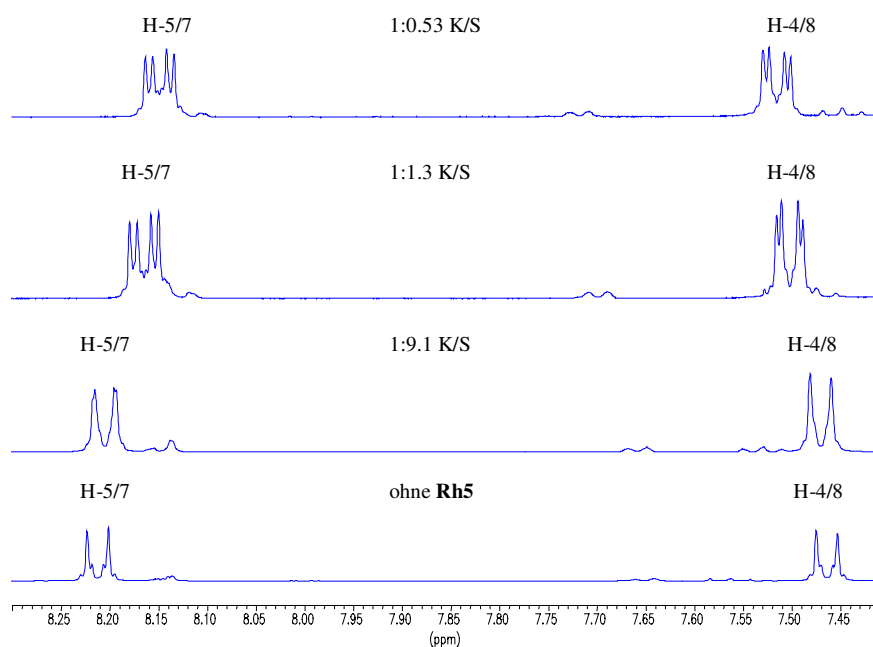


Abb. 62: Dispersion und Verschiebung der Signale der Protonen H-5/7 und H-4/8 von Nitril 2 mit und ohne Rh5

Die obige Abb. 62 zeigt die Beeinflussung der Signale von H-5/7 und H-4/8 durch den Dirhodiumkomplex **Rh5**. Die Werte für maximale Dispersionen und Verschiebungen sind der Tabelle 4-21 zu entnehmen. Die Signale sind kaum verbreitert. Es gibt auch keine störenden Überlagerungen mit Komplexsignalen.

Tabelle 4-21: Maximale $\Delta\delta$ - und $\Delta\nu$ -Werte für Nitril2 mit **Rh5**

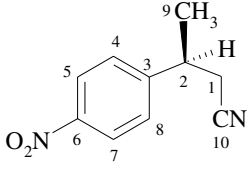
Chirale Verbindung		Zugabe von Rh5				
Nitril 2		δ [ppm]	δ_{+Rh} [ppm]	$\Delta\delta = \delta_{+Rh} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]	K/S
 S-Enantiomer	H-1	2.67	3.01	0.33	6.3	1:0.53
	H-2	3.32	3.44	0.12	-	1:0.53
	H-4/8	7.46	7.52	0.06	2.6	1:0.53
	H-5/7	8.23	8.15	-0.09	3.1	1:0.53
	H-9	1.51	1.57	0.07	5.0	1:0.53

Abb. 63 zeigt das Verhalten der $\Delta\delta$ -Werte in Abhängigkeit von K/S für alle Protonensignale. H-1, dem Komplexierungszentrum am nächsten, wird am stärksten beeinflusst. Mit Ausnahme von Signal für H-5/7 verhalten sich die anderen Signale sehr ähnlich.

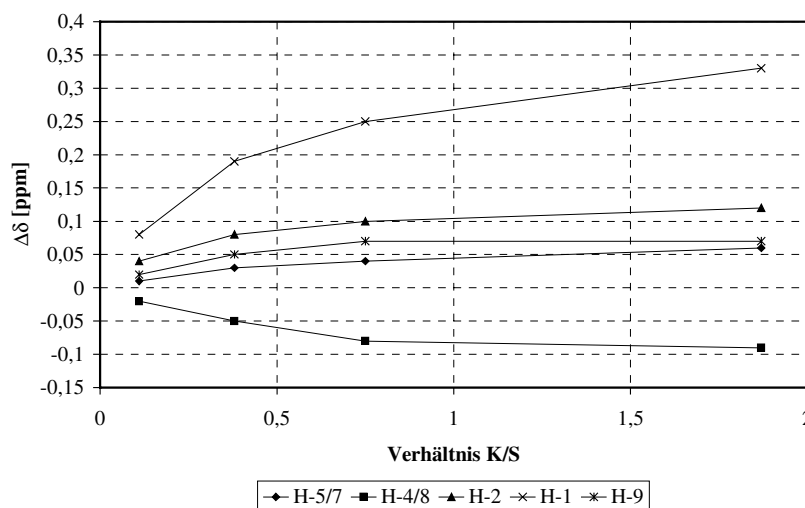
Abb. 63: Nitril 2 mit **Rh5**, Änderung der chemischen Verschiebung mit K/S, $\Delta\delta$

Abb. 64 veranschaulicht die Veränderung der Dispersion mit K/S. Es wurden alle Signale mit Dispersion berücksichtigt. Für H-4/8 und H-5/7 konnten bei K/S 1:9.1 (0.53) allerdings keine $\Delta\nu$ -Werte festgestellt werden.

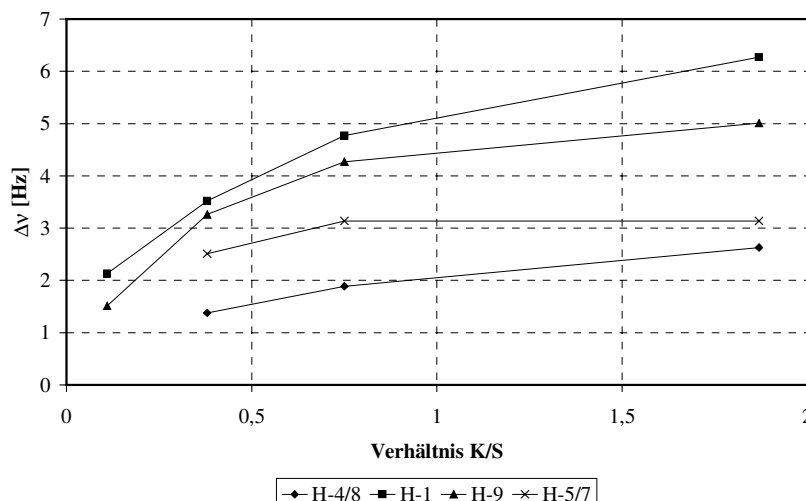
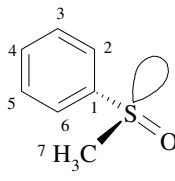


Abb. 64: Nitril 2 mit Rh5, Änderung der Dispersion mit K/S, Δv

4.6.5 Phenylmethylsulfoxid mit Rh5

Die Signale sind etwas breit und die Methylgruppe (H-7) wird im Laufe der Messung von einer Methoxygruppe des Komplexes überlagert. Die Signale der aromatischen Protonen verhalten sich unterschiedlich, die *meta*- und *para*-Protonen (H-3/5,4) werden abgeschirmt, während die *ortho*-Protonen (H-2/6) entschirmt werden, wie die Protonen der Methylgruppe. Die Methylgruppe und die Protonen H-2/6 zeigen Dispersion. Die Konzentrationen K/S waren 1:0.32, 1:0.59, 1:1.2 und 1:8.3. Die Ergebnisse der Messung K/S 1:0.32 werden in Tabelle 4-22 aufgelistet.

Tabelle 4-22: Maximale Δδ- und Δv-Werte für Phenylmethylsulfoxid mit Rh5

Chirale Verbindung		Zugabe von Rh5				
Phenylmethylsulfoxid		δ [ppm]	δ _{+Rh} [ppm]	Δδ = δ _{+Rh} - δ [ppm]	Δv [Hz]	K/S
 R-Enantiomer	H-3/5,4	7.53	7.48	-0.05	-	1:0.32
	H-2/6	7.66	7.99	0.33	7.0	1:0.32
	H-7	2.73	3.31	0.58	4.5	1:0.32

Die Graphen zeigen das Verhalten des Substrates abhängig von vom Verhältnis K/S anhand ausgewählter Protonensignale. Abb. 65 zeigt die Abhängigkeit der Δδ-Werte von K/S für H-7 und H-2/6, während Abb. 66 dies für die Dispersion an Proton H-7 darstellt.

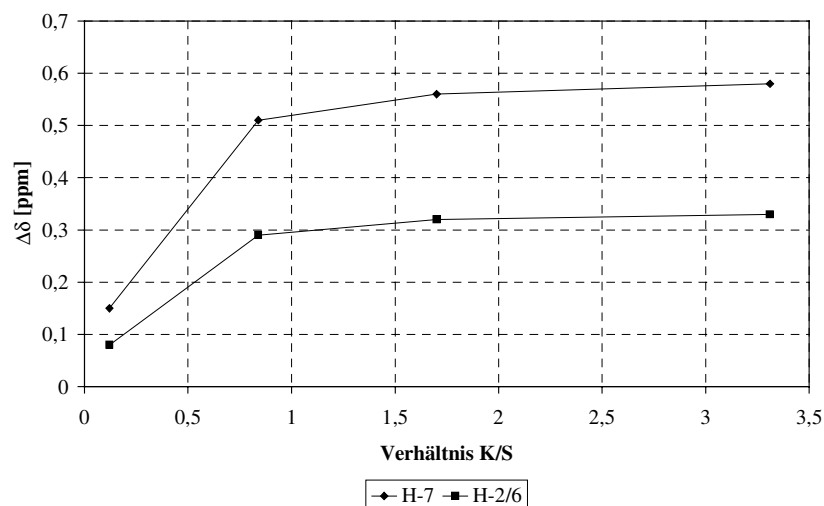


Abb. 65: Phenylmethylsulfoxid mit Rh5, Änderung der chemischen Verschiebung mit K/S, $\Delta\delta$

In Abb. 66 wird die Dispersion für H-7 beschrieben. H-2/6 wurde nicht berücksichtigt, da nur bei K/S 1:0.32 der $\Delta\nu$ -Wert bestimmt werden konnte.

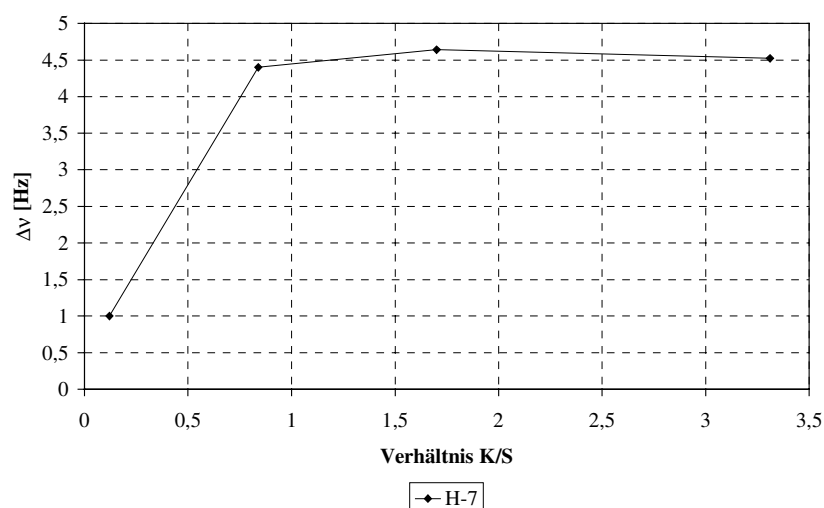


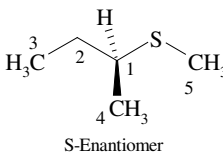
Abb. 66: Phenylmethylsulfoxid mit Rh5, Änderung der Dispersion mit K/S, $\Delta\nu$

4.6.6 *sec*-Butylmethylsulfid mit Rh5

Das racemische Sulfid wurde mit **Rh5** in den Konzentrationen K/S 1:0.28, 1:0.60, 1:1.1, 1:2.1 und 1:7.1 vermessen. Bei der Messung K/S 1:7.1 waren die Signale extrem verbreitert, so daß die Zuordnung nicht möglich war. Bei den anderen Meßpunkten sind die Signale der Atome bis auf das von H-1 nicht wesentlich verbreitert. Allerdings wird dieses Signal von einem Methoxysignal des Dirhodium-Komplexes bei einigen Meßpunkten überlagert. Die maximalen $\Delta\delta$ -Werte ergeben sich für die Signale der einzelnen Protonen nicht alle bei derselben K/S, s. Tabelle 4-23. Die Protonen H-3 und H-4 zeigen Dispersion. Die maximalen $\Delta\nu$ -Werte sind

hier bei der Konzentration K/S 1:2.1 zu finden. Sie betragen 7.2 Hz für H-3 und 3.8 Hz für H-4.

Tabelle 4-23: Maximale $\Delta\delta$ - und $\Delta\nu$ -Werte für *sec*-Butylmethylsulfid mit **Rh5**

Chirale Verbindung		Zugabe von Rh5				
<i>sec</i> -Butylmethylsulfid		δ [ppm]	$\delta_{+\text{Rh}}$ [ppm]	$\Delta\delta = \delta_{+\text{Rh}} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]	K/S
 <p>S-Enantiomer</p>	H-1	2.61	3.30	0.69	-	1:2.1
	H-2	1.62	2.09	0.48	-	1:0.28
	H-2'	1.50	1.81	0.31	-	1:1.1
	H-3	0.98	1.02	0.04	7.2	1:2.1
	H-4	1.26	1.51	0.25	3.8	1:2.1
	H-5	2.07	2.49	0.42	-	1:2.1

Die Änderung der chemischen Verschiebung mit K/S zeigt Abb. 67. Bis auf H-1 werden alle Protonen erfaßt, wobei die Messung für K/S 1:0.28 nur durch H-3 repräsentiert wird. Die anderen Signale konnten aufgrund starker Verbreiterung und Überlagerungen nicht zugeordnet werden. Auch in diesem Fall ist das Verhalten dem mit **Rh4** ähnlich.

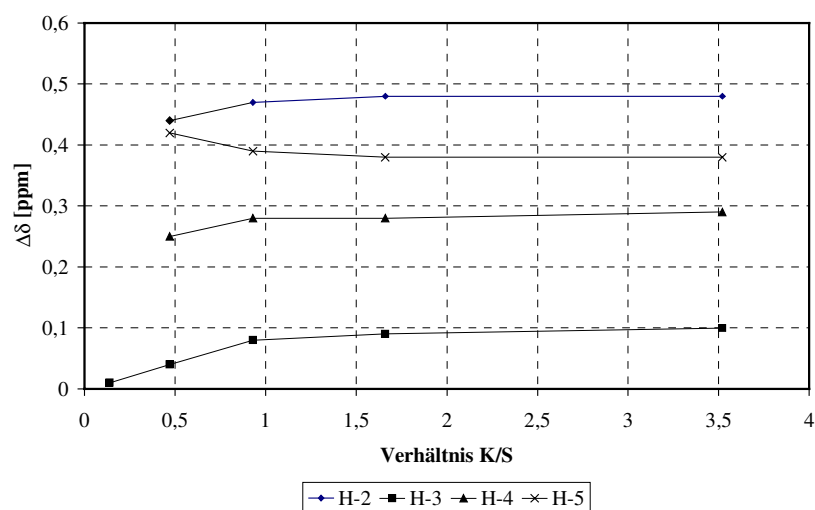
Abb. 67: *sec*-Butylmethylsulfid mit Rh5, Änderung der chemischen Verschiebung mit K/S, $\Delta\delta$

Abb. 68 zeigt das Maximum der Dispersion bei ca. 1:2 K/S, leider ließ sich der $\Delta\nu$ -Wert von H-4 bei dem Meßpunkt mit der höchsten Substratkonzentration (K/S 1:7.1) nicht ermitteln.

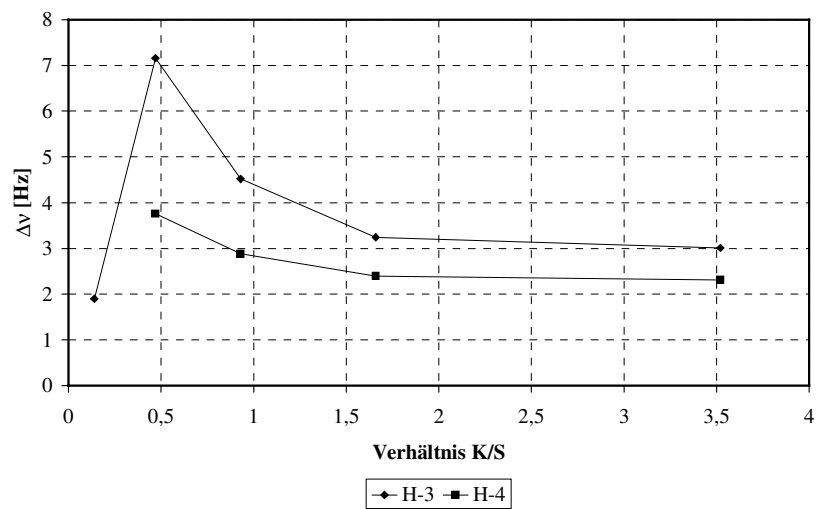


Abb. 68: *sec*-Butylmethylsulfid mit Rh5, Änderung der Dispersion mit K/S, $\Delta\nu$

4.7 Messungen mit dem Dirhodiumkomplex Rh6

Dieser Komplex wurde mit der Säure R-(+)- α,α,α -Methoxytrifluormethyl(pentafluor)-phenyllessigsäure, **5d**, dargestellt. Da es sich als schwierig erwies, die Säure **5d** in ausreichenden Mengen rein herzustellen (s. Abschnitt 2.1.1), war es nicht möglich größere Mengen des Dirhodiumkomplexes **Rh6** zu synthetisieren. Aus diesem Grund wurden nur drei exemplarische Messungen durchgeführt. Da der Komplex nicht in der üblichen Weise getrocknet werden konnte - er erwies sich als empfindlich gegenüber Temperaturen um 100°C - hatte der verwendete Dirhodiumkomplex nicht dieselbe Qualität wie die anderen. Der Dirhodiumkomplex **Rh6** ist in diesem Fall wahrscheinlich ein Gemisch aus Dirhodiumkomplexen mit vier Säuren **5d** sowie mit drei Säuren **5d** und einem Carbonat als Liganden. Aufgrund dieser Überlegungen sind die folgenden Ausführungen halbquantitativ zu sehen. Es wurden ca. 5 mg (3.34 μ mol) Dirhodiumkomplex, 5 μ l Aceton und 0.7 ml CDCl₃ gelöst und die entsprechenden Substratmengen zugegeben.

4.7.1 β -Pinen mit Rh6

Als Beispielverbindung wurde β -Pinen gewählt. Das Verhältnis der Enantiomere konnte nicht aus dem Spektrum berechnet werden (s. Abschnitt 7.2.8). Die Verhältnisse K/S der Messungen waren ca. 1:0.16, 1:0.32, 1:0.71, 1:1.4 und 1:4.4.

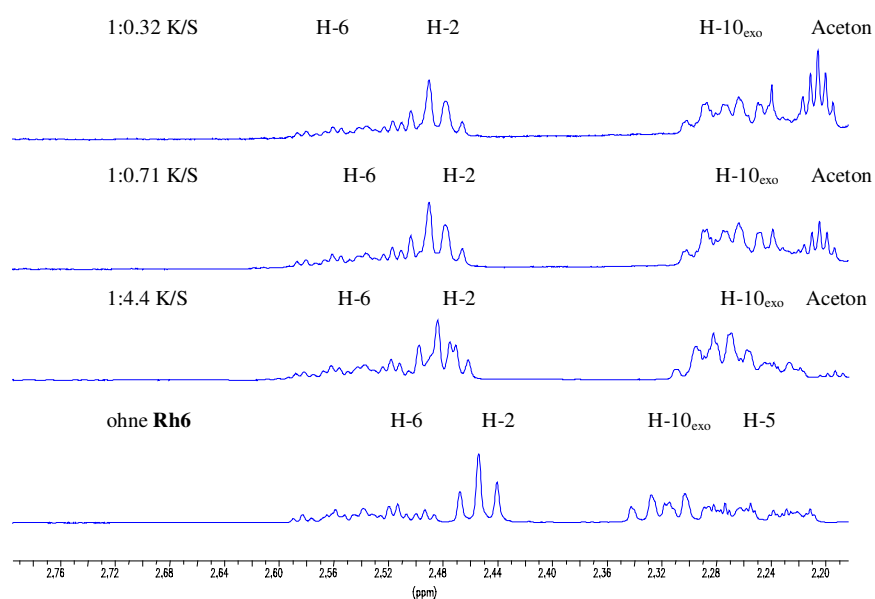
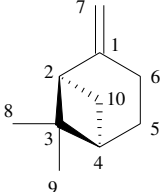


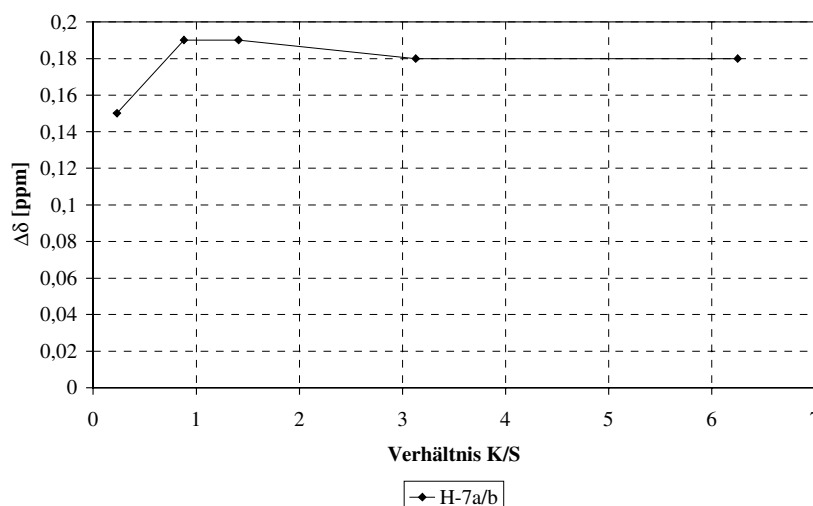
Abb. 69: Verschiebung und Dispersion der Signale H-6, H-2 und H-10_{exo} von β -Pinen mit und ohne Rh6

Dispersion zeigten die Signale der Atome H-7a (12 Hz), H-7b (8 Hz) und H-8 (2 Hz). Im Gegensatz zu den bisherigen Dirhodiumkomplexen (**Rh3**, **Rh4** und **Rh5**) ergab **Rh6** keine Dispersion an H-10_{endo}. Am Signal von H-2 ist auch Dispersion zu beobachten (s. Abb. 69). Die Verschiebungen durch den Komplex sind nicht groß, die $\Delta\delta$ -Werte übersteigen 0.20 nicht. Das Signal H-10_{exo} wird durch den Komplex zu hohem Feld verschoben. Die Tabelle 4-24 zeigt die maximalen $\Delta\delta$ - und $\Delta\nu$ -Werte ausgewählter Signale.

Tabelle 4-24: Maximale $\Delta\delta$ - und $\Delta\nu$ -Werte für β -Pinen mit **Rh6**

Chirale Verbindung		Zugabe von Rh6					
β -Pinen		δ [ppm]	Enantiomer	δ_{+Rh} [ppm]	$\Delta\delta = \delta_{+Rh} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]	K/S
 (1R,5R)-Pinen	H-2	2.45		2.49	0.04	4.8	1:0.16
	H-7a	4.62	1S,5S	4.82	0.20	12.8	1:0.16
	H-7a	4.62	1R,5R	4.79	0.17	12.8	1:0.16
	H-7b	4.55	1S,5S	4.74	0.19	8.0	1:0.16
	H-7b	4.55	1R,5R	4.72	0.17	8.0	1:0.16
	H-10 _{exo}	2.32		2.28	-0.04	-	1:0.16
	H-8	1.23	1R,5R	1.24	0.01	2.0	1:0.16
	H-8	1.23	1S,5S	1.23	-	2.0	1:0.16

Die folgende Abb. 70 zeigt die Verschiebung der Protonensignale H-7a und H-7b. Da beide Signale dieselben $\Delta\delta$ -Werte aufweisen, ergibt sich nur ein Graph.

Abb. 70: β -Pinen mit **Rh6**, Änderung der chemischen Verschiebung von H-7a/b mit K/S, $\Delta\delta$

Die Änderung der Dispersion der Protonen H-7a, H-7b und H-8 mit K/S wird in der folgenden Abb. 71 dargestellt.

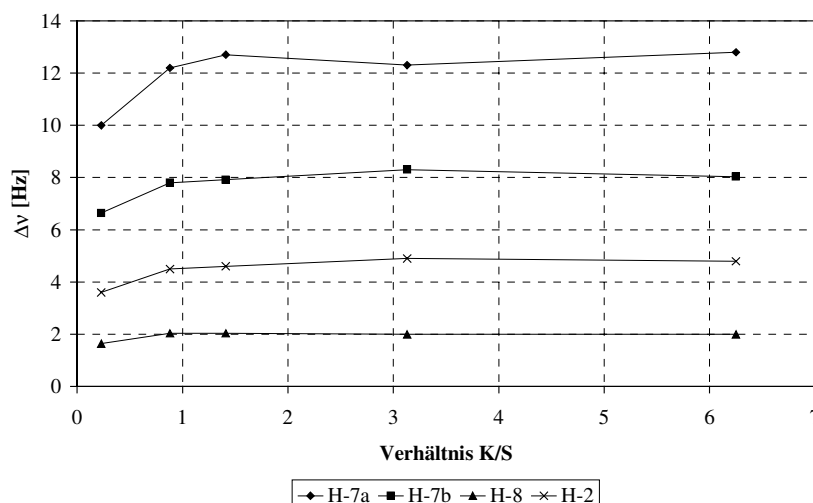


Abb. 71: β -Pinen mit Rh6, Änderung der Dispersion H-7a, H-7b und H-8 mit K/S, $\Delta\nu$

4.7.2 2-Methyl-3-(4'-nitrophenyl)-propionitril (Nitril 2) mit Rh6

Das Substrat lag racemisch vor. Die Messung wurde mit den Verhältnissen K/S 1:0.18, 1:0.39, 1:0.86, 1:3.5 und 1:7.3 durchgeführt. Das Signal von H-2 wird bei allen Meßpunkten vom Methoxysignal des Komplexes überlagert und ist daher nicht auswertbar. Das Signal von H-4/8 wird nicht vom Dirhodiumkomplex beeinflusst. Die größte Verschiebung weist das Signal von H-1 auf ($\Delta\delta = 0.15$). Dispersion zeigen die Signal von H-1, H-9 und H-5/7. Ausgewählte Werte für $\Delta\delta$ und $\Delta\nu$ sind in Tabelle 4-25 zu finden.

Tabelle 4-25: Maximale $\Delta\delta$ - und $\Delta\nu$ -Werte für Nitril 2 mit Rh6

Chirale Verbindung			Zugabe von Rh6			
Nitril 2		δ [ppm]	δ_{+Rh} [ppm]	$\Delta\delta = \delta_{+Rh} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]	K/S
<p>S-Enantiomer</p>	H-1	2.67	2.82	0.15	3.2	1:0.39
	H-4/8	7.46	7.47	0.01	-	1:0.18
	H-5/7	8.23	8.22	-0.01	1.3	1:0.18
	H-9	1.51	1.52	0.01	0.6	1:0.18

Die folgende Abb. 72 zeigt die Änderung der Dispersion mit K/S an den Protonensignalen H-1, H-5/7 und H-9.

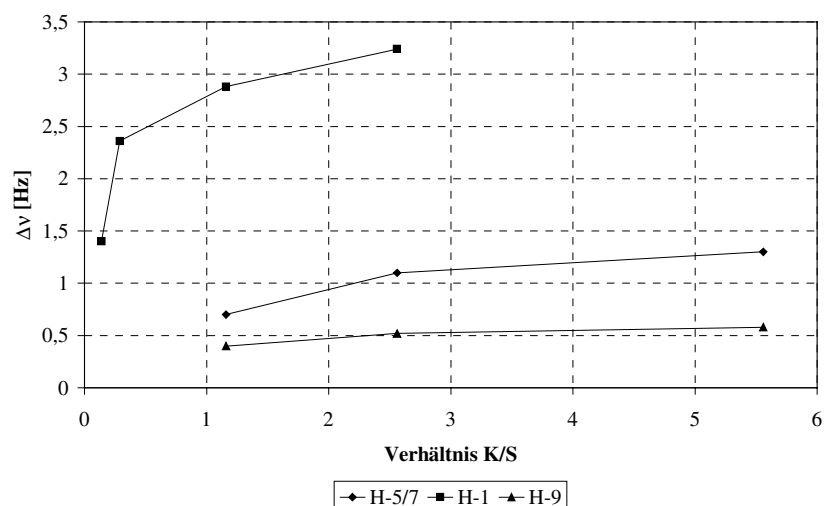
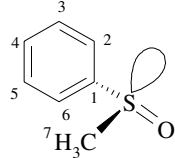


Abb. 72: Nitril 2 mit Rh6, Änderung der Dispersion mit K/S, Δν

4.7.3 Phenylmethylsulfoxid mit Rh6

Das racemische Sulfoxid wurde mit den Verhältnissen K/S 1:0.21, 1:0.33, 1:0.75, 1:1.5 und 1:4.6 vermessen. Das Signal der Methylgruppe H-7 wird dabei unter das Methoxysignal des Dirhodiumkomplexes verschoben ($\Delta\delta$ ca. 0.5); Dispersion konnte aufgrund der Überlagerung nicht beobachtet werden. Das Signal der Protonen H-3/5,4 wird zu hohen Frequenzen verschoben ($\Delta\delta = -0.1$). Das Signal von H-2/6 erscheint triplettartig, was als Dispersion interpretiert wurde ($\Delta\nu = 7.6$ Hz). Die Protonen H-2/6 werden entschirmt ($\Delta\delta = 0.11$). Die Werte sind in Tabelle 4-26 aufgeführt.

Tabelle 4-26: Maximale $\Delta\delta$ - und $\Delta\nu$ -Werte für Phenylmethylsulfoxid mit Rh6

Chirale Verbindung			Zugabe von Rh6			
Phenylmethylsulfoxid		δ [ppm]	δ_{+Rh} [ppm]	$\Delta\delta = \delta_{+Rh} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]	K/S
 R-Enantiomer	H-3/5,4	7.53	7.44	-0.10	-	1:0.21
	H-2/6	7.66	7.77	0.11	7.6	1:0.21
	H-7	2.73	ca. 3.3	ca. 0.5	-	1:0.21

Die Abb. 73 zeigt die Veränderung der chemischen Verschiebung mit K/S. Das Verhalten der aromatischen Protonensignale ist nahezu gegensätzlich. Die Abb. 74 stellt das Verhalten der Dispersion der Protonensignale H-2/6 mit K/S dar.

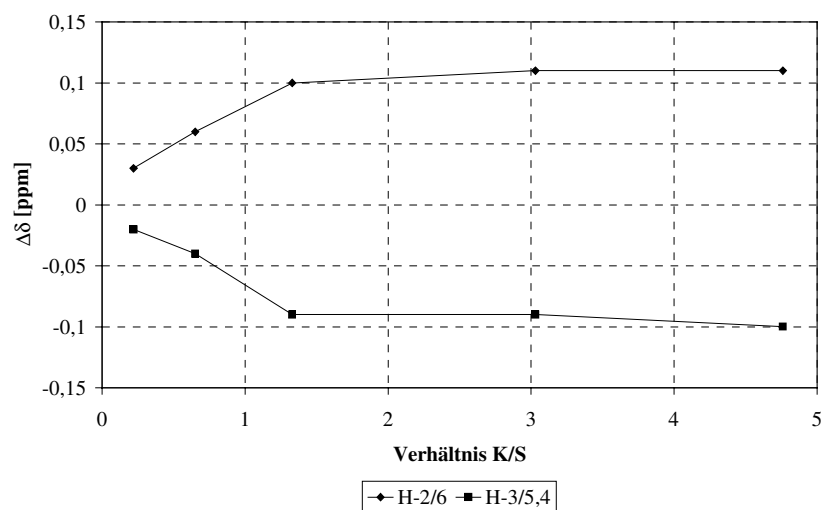


Abb. 73: Phenylmethylsulfoxid mit Rh6, Änderung der chemischen Verschiebung mit K/S, $\Delta\delta$

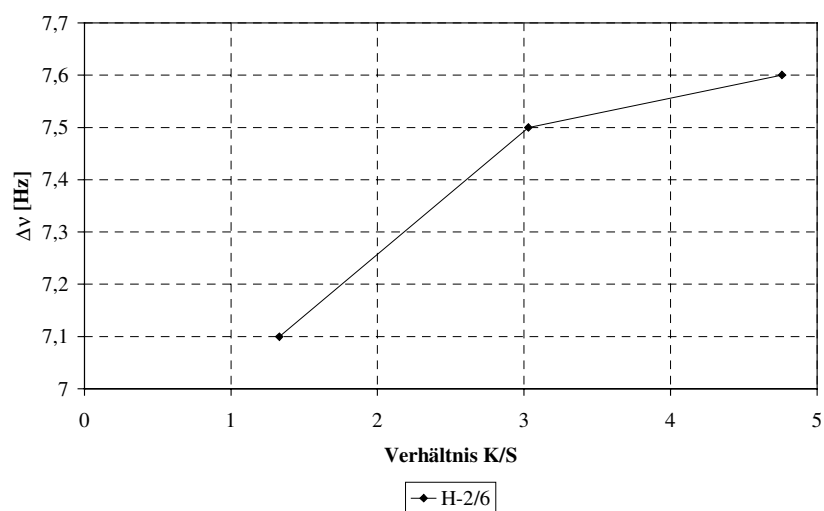


Abb. 74: Phenylmethylsulfoxid mit Rh6, Änderung der Dispersion mit K/S, $\Delta\nu$

4.8 Messungen mit den Dirhodiumkomplex **Rh7**

Dieser Komplex wurde mit S-(+)- α -Methoxyphenylessigsäure synthetisiert, er war nur mit Hilfe von Methanol- d_4 in ausreichender Menge in CDCl_3 löslich. So machte dieser Komplex einen Wechsel des polaren Additivs nötig. Die Werte für $\Delta\delta$ und $\Delta\nu$ fallen allgemein geringer aus, wahrscheinlich ist die höhere Affinität des Methanols gegenüber Aceton an die Komplexbildungsstelle dafür verantwortlich. Es wurden 10 mg Dirhodiumkomplex (0.165 mmol) in 0.7 ml CDCl_3 mit 10.5 μl Methanol- d_4 (0.26 mmol) für eine Messung gelöst und mit den berechneten Substratmengen vermessen.

4.8.1 β -Pinen mit **Rh7**

Gemessen wurden Verhältnisse K/S von 1:0.24, 1:0.49, 1:1, 1:2.3, 1:4 und 1:5. Es ergaben sich weder Verschiebungen durch den Dirhodiumkomplex, noch Dispersionen. Das Signal von $\text{H-10}_{\text{endo}}$ erscheint nur etwas verbreitert. In diesem Fall ist die Affinität der Doppelbindung wahrscheinlich zu schwach, um mit dem Methanol erfolgreich zu konkurrieren. Auf Tabelle und Diagramme wurde verzichtet.

4.8.2 Styroloxid mit **Rh7**

Vermessen wurden Verhältnisse K/S von 1:0.26, 1:0.52, 1:1 und 1:4. Die Signale der Protonen wurden durch den Dirhodiumkomplex **Rh7** kaum verschoben ($\Delta\delta = 0.04$). Die Signale von H-2a und H-2b wurden in Enantiomere getrennt, aber die Dispersion betrug nur bis zu $\Delta\nu = 0.6$ Hz. In den Spektren zeigte sich die Dispersion nur in Form von „Schultern“ an den Signalen, daher wurden die FIDs mit „Resolution Enhancement“ (GB 30 %, LB -0.3) bearbeitet, um die $\Delta\nu$ -Werte zu erhalten. Da sich die $\Delta\delta$ - und $\Delta\nu$ -Werte mit zunehmender Konzentration an Dirhodium-Komplex kaum ändern, wurde auf graphische Darstellung und Tabelle verzichtet.

4.8.3 Menthon mit **Rh7**

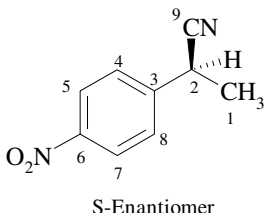
Für Menthon gilt dasselbe wie für β -Pinen. Auch in diesem Fall wurden keinerlei Verschiebungen oder Dispersionen durch den Dirhodium-Komplex **Rh7** beobachtet. Die Meßpunkte wurden mit K/S 1:0.33, 1:0.63, 1:1.1 und 1:5.3 aufgenommen. Auch hier wurde auf Tabelle und Diagramme verzichtet.

4.8.4 Nitrile mit Rh7

4.8.4.1 2-(4'-Nitrophenyl)-propionitril (Nitril 1)

Das racemische Nitril 1 wurde in einer Meßreihe K/S 1:0.26, 1:0.53, 1:0.91, 1:2 und 1:4.5 vermessen. Auch hier sind die Verschiebungen und die Dispersion durch den Dirhodium-Komplex **Rh7** deutlich geringer als bei den anderen Dirhodium-Komplexen. Es werden aber dieselben Tendenzen wie bei den anderen Komplexen sichtbar. Eine Veränderung des Signals H-4/8 konnte nicht im Hinblick auf eine Dispersion ausgewertet werden.

Tabelle 4-27: Maximale $\Delta\delta$ - und $\Delta\nu$ -Werte für Nitril 1 mit **Rh7**

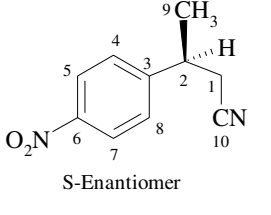
Chirale Verbindung			Zugabe von Rh7			
Nitril 1		δ [ppm]	δ_{+Rh} [ppm]	$\Delta\delta = \delta_{+Rh} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]	K/S
 <p>S-Enantiomer</p>	H-1	1.71	1.75	0.04	0.5	1:0.25
	H-2	4.08	4.14	0.07	-	1:0.25
	H-4/8	7.59	7.61	0.04	-	1:0.25
	H-5/7	8.27	8.26	-0.02	-	1:0.25

Auf eine graphische Darstellung wird hier verzichtet, da sich die Werte für $\Delta\delta$ und $\Delta\nu$ mit K/S praktisch nicht verändern. $\Delta\delta$ ändert sich nur um ca. 0.02.

4.8.4.2 2-Methyl-3-(4'-nitrophenyl)-propionitril (Nitril 2)

Auch für dieses Nitril gilt das oben genannte. Gemessen wurden Meßpunkte mit K/S 1:0.26, 1:0.51, 1:1.1 und 1:4.5. Das Proton H-5/7 wird abgeschirmt. Das Signal zeigt eine Verschiebung von $\Delta\delta = -0.03$ und auch eine Dispersion $\Delta\nu = 2.3$ Hz für K/S 1. Die anderen Signale werden kaum verschoben und sind z.T. etwas verbreitert. Maximale Werte für Verschiebung und Dispersion sind in Tabelle 4-28 aufgeführt.

Tabelle 4-28: Maximale $\Delta\delta$ - und $\Delta\nu$ -Werte für Nitril 2 mit **Rh7**

Chirale Verbindung			Zugabe von Rh7			
Nitril 2		δ [ppm]	δ_{+Rh} [ppm]	$\Delta\delta = \delta_{+Rh} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]	K/S
 <p>S-Enantiomer</p>	H-1	2.67	2.76	0.09	-	1:0.25
	H-2	3.32	3.37	0.05	-	1:0.25
	H-4/8	7.46	7.47	0.01	-	1:0.25
	H-5/7	8.23	8.20	-0.03	2.2	1:0.25
	H-9	1.51	1.53	0.03	-	1:0.25

Die Änderung der $\Delta\delta$ -Werte erschien nicht groß genug für eine Darstellung der Abhängigkeit von K/S. So wird in Abb. 75 die Abhängigkeit der Dispersion anhand der Protonen H-5/7 graphisch dargestellt.

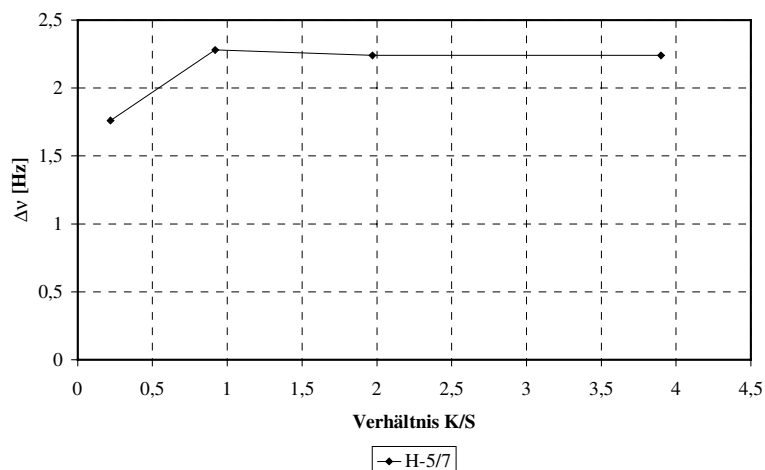


Abb. 75: Nitril 2 mit Rh7, Änderung der Dispersion mit K/S, $\Delta\nu$

4.8.5 Phenylmethylsulfoxid mit Rh7

Im Vergleich mit den anderen Substraten ergeben sich für die schwefelhaltigen Verbindungen deutliche Effekte. Das racemische Substrat wurde für Verhältnisse K/S von 1:0.26, 1:0.47, 1:1.1, 1:2.1 und 1:6.3 vermessen. Das Methylsignal erfährt eine Dispersion. Leider ergeben sich in diesem Bereich Überlagerungen durch ein Komplexsignal. Daher kann der $\Delta\nu$ -Wert nicht genau bestimmt werden; mit „Deconvolution“ ergab sich eine Dispersion von 5.1 Hz bei K/S 1:0.5. Die Verschiebungen im Bereich der aromatischen Signale sind abhängig von der Stellung zum Substituenten. Die *ortho*-Protonensignale (H-2/6) werden um $\Delta\delta = 0.08$ verschoben und zeigen eine Dispersion von $\Delta\nu = 8.0$ Hz. Die *meta*- und das *para*-Protonensignal (H-3/5,4) werden praktisch nicht verschoben. Das Signal der Methylgruppe wird um $\Delta\delta = 0.13$ verschoben.

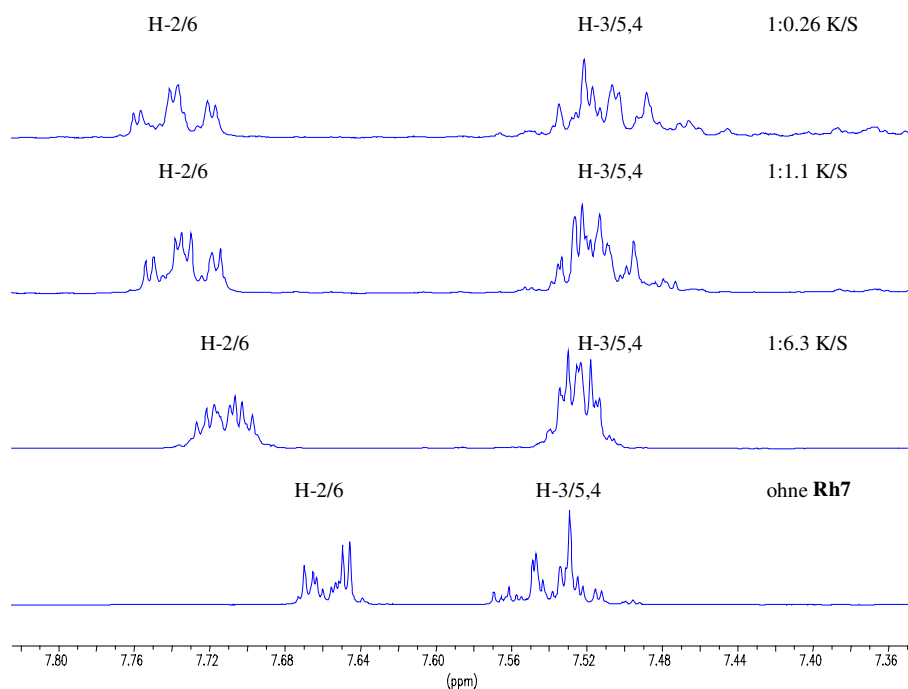
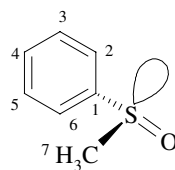


Abb. 76: Verschiebung und Dispersion der aromatischen Protonensignale von Phenylmethylsulfoxid mit und ohne Rh7

Die Abb. 76 zeigt die Beeinflussung der aromatischen Protonensignale durch den Dirhodiumkomplex **Rh7**. Die maximalen Werte für $\Delta\delta$ und $\Delta\nu$ sind in Tabelle 4-29 aufgeführt.

Tabelle 4-29: Maximale $\Delta\delta$ - und $\Delta\nu$ -Werte für Phenylmethylsulfoxid mit **Rh7**

Chirale Verbindung			Zugabe von Rh7			
Phenylmethylsulfoxid		δ [ppm]	$\delta_{+\text{Rh}}$ [ppm]	$\Delta\delta = \delta_{+\text{Rh}} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]	K/S
 R-Enantiomer	H-3/5,4	7.53	7.52	-0.01	-	1:0.25
	H-2/6	7.65	7.73	0.08	8.0	1:0.25
	H-7	2.74	2.87	0.13	5.1	1:0.5

Eine Variation in der Verschiebung zeigt nur das Signal für H-7, alle anderen $\Delta\delta$ -Werte ändern sich nicht mehr im Bereich der vermessenen K/S. Daher stellt die Abb. 77 nur das Verhalten der Methylgruppe dar.

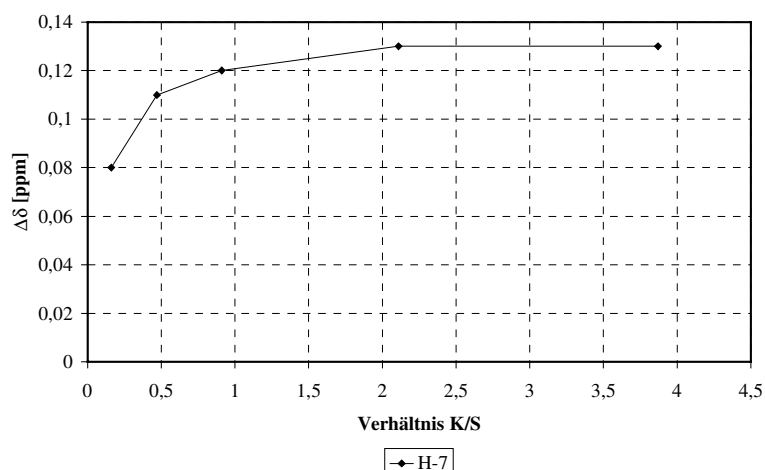


Abb. 77: Phenylmethylsulfoxid mit Rh7, Änderung der chemischen Verschiebung mit K/S, $\Delta\delta$

Die Dispersion wird an H-7 und H-2/6 in Abb. 78 dargestellt. Für H-7 konnte der $\Delta\nu$ -Wert für K/S 1:0.26 (3.85) nicht bestimmt werden. Für K/S 1:6.3 (0.16) konnte für beide Signale keine Dispersion beobachtet werden.

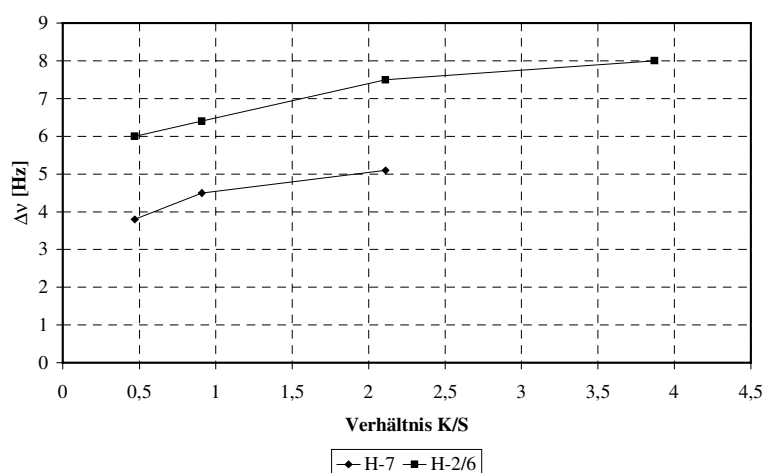


Abb. 78: Phenylmethylsulfoxid mit Rh7, Änderung der Dispersion mit K/S, $\Delta\nu$

4.8.6 *sec*-Butylmethylsulfid mit Rh7

Das racemische Sulfid wurde in Verhältnissen K/S 1:0.25, 1:0.5, 1:1.1 und 1:6.3 vermessen. Es ergeben sich unterschiedlich große Verschiebungen durch den Dirhodium-Komplex ($\Delta\delta$ von 0.1 bis 0.57). Die Signale von H-3 und H-4 zeigen Dispersion, wobei das Signal von H-4 $\Delta\nu$ -Werte bis 17.7 Hz aufweist (s. Abb. 79).

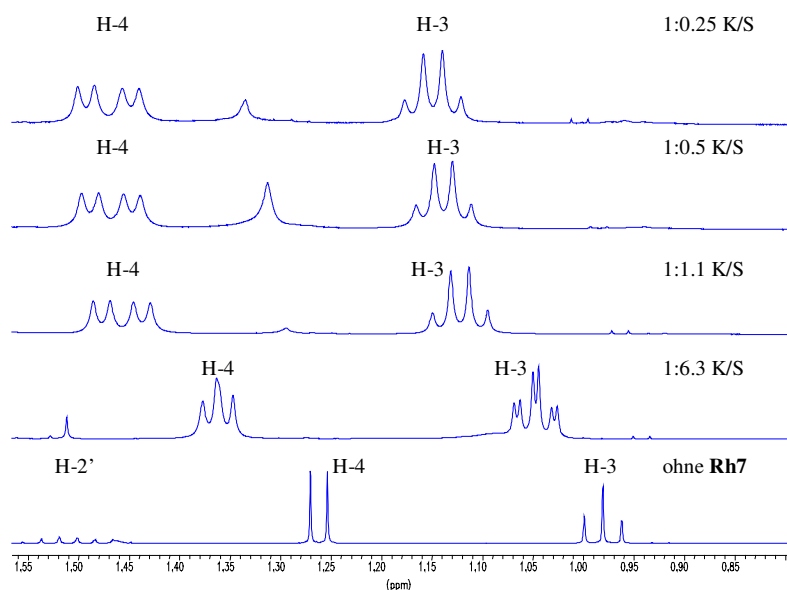


Abb. 79: Dispersion und Verschiebung der Protonensignale von H-3 und H-4 von *sec*-Butylmethylsulfid mit und ohne Rh7

Die Signale der Protonen H-2, H-5 und H-1 sind bei allen Messungen sehr breit und überlagern sich in einigen Messungen mit anderen Signalen. In diesem Fall ergeben sich im Gegensatz zu den Messungen mit den anderen Dirhodiumkomplexen die größten Dispersionen bei den geringsten Substratmengen (K/S 1:0.25). Ausgewählte Daten sind in Tabelle 4-30 aufgeführt.

Tabelle 4-30: Maximale $\Delta\delta$ - und $\Delta\nu$ -Werte für *sec*-Butylmethylsulfid mit Rh7

Chirale Verbindung		Zugabe von Rh7				
<i>sec</i> -Butylmethylsulfid		δ [ppm]	$\delta_{+\text{Rh}}$ [ppm]	$\Delta\delta = \delta_{+\text{Rh}} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]	K/S
<p>S-Enantiomer</p>	H-1	2.61	3.18	0.57	-	1:1
	H-2	1.62	2.09	0.47	-	1:1
	H-2'	1.50	2.02	0.52	-	1:1
	H-3	0.98	1.07	0.09	7.4	1:0.25
	H-4	1.26	1.39	0.13	17.7	1:0.25
	H-5	2.07	2.33	0.26	-	1:1

Hier ergibt sich ein Maximum auch für die $\Delta\delta$ -Werte (K/S 1:1.1, 0.91), wie die Abb. 80 zeigt.

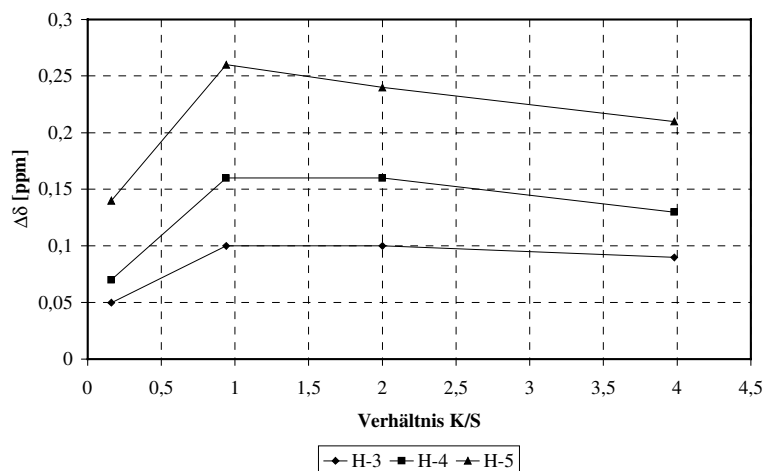


Abb. 80: *sec*-Butylmethylsulfid mit Rh7, Änderung der chemischen Verschiebung mit K/S, $\Delta\delta$

In diesem Fall ergibt sich im Gegensatz zu den Messungen mit anderen Dirhodium-Komplexen kein Maximum in den $\Delta\nu$ -Werten. Die Dispersion steigt nach starkem Anstieg mit der geringsten Komplexmenge nach weiterer Komplexzugabe langsam weiter an (s. Abb. 81).

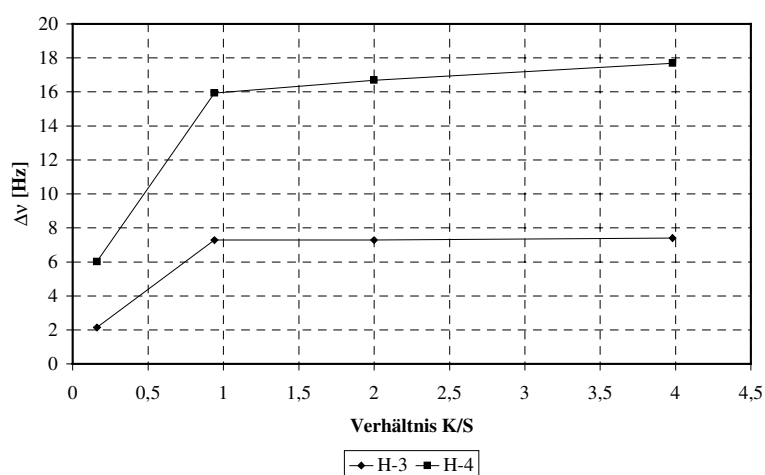


Abb. 81: *sec*-Butylmethylsulfid mit Rh7, Änderung der Dispersion mit K/S, $\Delta\nu$

4.9 Messungen mit dem Dirhodiumkomplex **Rh8**

Dieser Dirhodium-Komplex mit R-(-)-Mandelsäure als Liganden ließ sich nur mit Zugabe von 20 μl Methanol- d_4 in CDCl_3 lösen. In einer Probe wurden daher 10 mg **Rh8** (0.0123 mmol), 0.7 ml CDCl_3 und 20 μl Methanol- d_4 (0.493 mmol) gelöst und unterschiedliche Substratmengen zugegeben. Der Komplex zeigte die Eigenschaft bei weniger stark komplexierenden Substraten eine Art Gel zu bilden, wodurch die Messung beeinträchtigt werden konnte.

Aufgrund der großen Menge Methanol wurde für die Olefine und die sauerstofftragenden funktionellen Gruppen keine signifikanten Verschiebungen und keine Dispersionen erwartet und auch nicht gefunden. Daher werden die Beispielsubstrate dieser Verbindungsklassen gemeinsam in einem Abschnitt diskutiert.

4.9.1 Olefine, Ketone und Epoxide mit **Rh8**

Für das Olefin β -Pinen ergaben sich weder Dispersionen noch Verschiebungen der Signale durch den Dirhodium-Komplex. Die Messung wurde mit Verhältnissen K/S von 1:0.40, 1:0.8, 1:1.5 und 1:7.5 durchgeführt. Auch das Keton Menthon zeigt keinerlei Beeinflussung der Protonensignale durch den Dirhodium-Komplex **Rh8** (K/S 1:0.30, 1:0.64, 1:3 und 1:9), dasselbe gilt auch für Styroloxid (K/S 1:0.29, 1:0.53, 1:1.1 und 1:6.3). Möglicherweise ist die Bindung des Methanol- d_4 für diese Substrate zu stark, so daß die notwendige Menge an polarem Zusatz zu groß ist, als daß die Substrate freie Komplexierungsstellen zur Verfügung hätten.

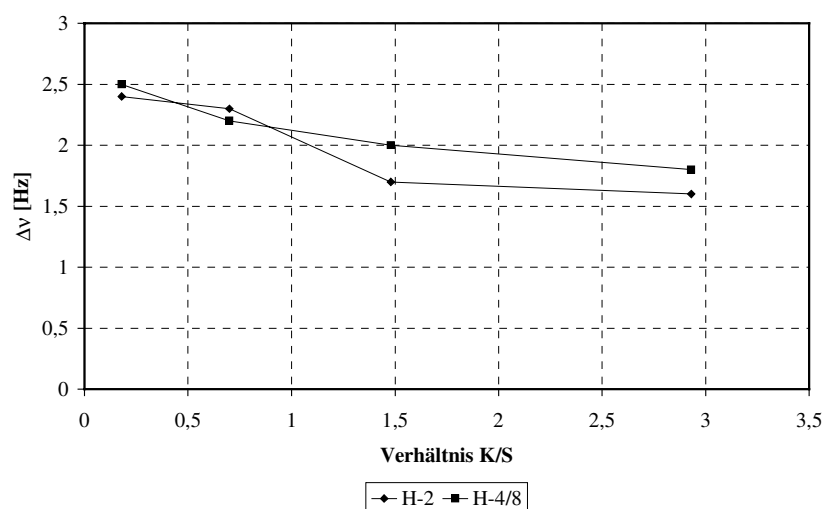
4.9.2 2-Methyl-3-(4'-nitrophenyl)-propionitril (Nitril 2) mit **Rh8**

Es wurde das racemische Nitril 2 als Beispielsubstanz mit dem Dirhodium-Komplex **Rh8** vermessen. Es wurden Konzentrationen K/S von 1:0.34, 1:0.68, 1:1.4 und 1:5.6 vermessen. Die $\Delta\delta$ -Werte sind sehr gering und übersteigen ± 0.03 nicht, sie liegen damit innerhalb der Fehlergrenzen. Allerdings wird eine geringe aber deutliche meßbare Dispersion für die Signale der Protonen H-2 mit $\Delta\nu = 2.4$ Hz und H-5/7 mit $\Delta\nu = 2.5$ Hz gefunden. Die maximale Dispersion ergibt sich für die Konzentration K/S 1:5.6. Im Gegensatz zu den Messungen mit den anderen Dirhodiumkomplexen, die die maximalen Dispersionen bei K/S 1:0.34 zeigen. Eventuell ergibt sich dieses Verhalten aus den Löslichkeitsproblemen des Komplexes.

Tabelle 4-31: Maximale $\Delta\delta$ - und $\Delta\nu$ -Werte für Nitril 2 mit Rh8

Chirale Verbindung		Zugabe von Rh8				
Nitril 2		δ [ppm]	$\delta_{+\text{Rh}}$ [ppm]	$\Delta\delta = \delta_{+\text{Rh}} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]	K/S
<p>S-Enantiomer</p>	H-1	2.67	2.67	-		1:5.6
	H-2	3.32	3.31	-0.01	2.4	1:5.6
	H-4/8	7.46	7.42	-0.04	2.5	1:5.6
	H-5/7	8.23	8.20	-0.03	-	1:5.6
	H-9	1.51	1.48	-0.03	-	1:5.6

Die Abb. 82 zeigt das Verhalten der Dispersion mit K/S. mit steigender Komplexkonzentration nimmt die Dispersion ab.

Abb. 82: Nitril 2 mit Rh8, Änderung der Dispersion mit K/S, $\Delta\nu$

4.9.3 Phenylmethyloxid mit Rh8

Die Messung wurde mit Konzentrationen K/S 1:0.26, 1:0.56, 1:1.1 und 1:5.9 durchgeführt. Bei allen Meßpunkten zeigen die Signale der Protonen H-7 und H-2/6 Dispersion. Die sehr große Dispersion der Signale H-2/6, $\Delta\nu$ -Werte um 50 Hz, wurde auch durch die Integration aller Signale des Sulfoxids im Verhältnis zueinander bestätigt. Ab K/S 1:1.1 nähert sich das eine Enantiomerensignal der Protonen H-2/6 immer mehr den Signalen der anderen aromatischen Protonen der Sulfoxids, bis sich die Signale zum Teil überlagern. Eine Auswertung war aber möglich (s. Abb. 83).

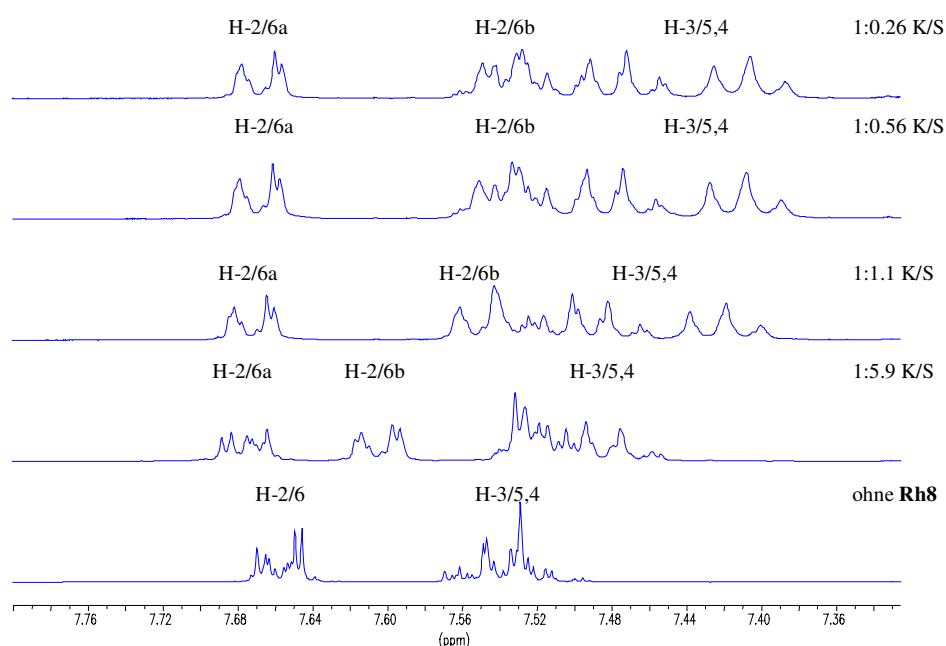
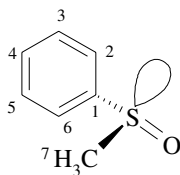


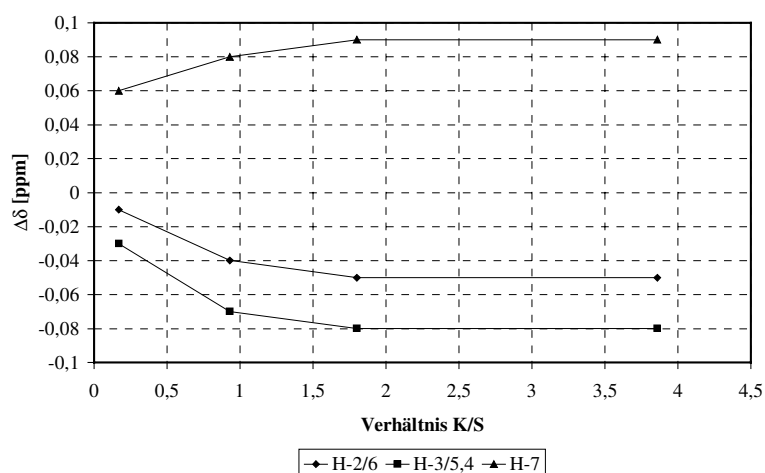
Abb. 83: Dispersion der aromatischen Protonensignale von Phenylmethyloxid mit und ohne Rh8
H-2/6a und H-2/6b sollen die beiden enantiomeren Signale aufzeigen

Die Signale erscheinen kaum verbreitert. Die Dispersion der Signale von H-7 bewegen sich um $\Delta\nu = 21$ Hz. Die Verschiebungen durch den Dirhodiumkomplex **Rh8** sind nicht groß und erreichen $\Delta\delta$ -Werte von 0.1 nicht. Die aromatischen Protonen werden alle abgeschirmt. Die Protonen der Methylgruppe H-7 werden entschirmt, $\Delta\delta = 0.09$. Einige Werte sind in Tabelle 4-32 aufgeführt.

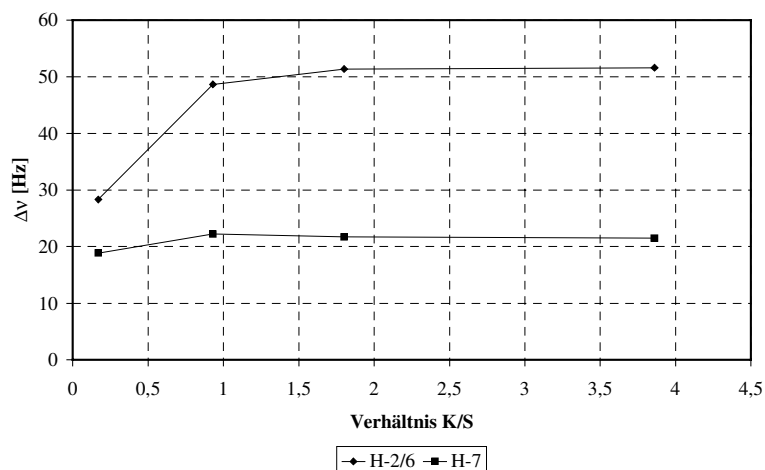
Tabelle 4-32: Maximale $\Delta\delta$ - und $\Delta\nu$ -Werte für Phenylmethylsulfoxid mit **Rh8**

Chirale Verbindung			Zugabe von Rh8			
Phenylmethylsulfoxid		δ [ppm]	$\delta_{+\text{Rh}}$ [ppm]	$\Delta\delta = \delta_{+\text{Rh}} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]	K/S
 R-Enantiomer	H-3/5,4	7.53	7.45	-0.08	-	1:0.56
	H-2/6a	7.65	7.67	0.02	48.7	1:1.1
	H-2/6b	7.65	7.55	-0.10	48.7	1:1.1
	H-7	2.74	2.83	0.09	22.2	1:1.1

Die Abb. 84 zeigt das Verhalten aller Protonensignale mit zunehmender Komplexkonzentration.

Abb. 84: Phenylmethylsulfoxid mit Rh8, Änderung der chemischen Verschiebung mit K/S, $\Delta\delta$

Die Dispersion an den Signalen H-7 und H-2/6 ist ungewöhnlich groß. Die Änderung mit zunehmender Komplexkonzentration verläuft aber durchaus analog zu dem des Phenylmethylsulfoxids mit anderen Dirhodiumkomplexen, wie Abb. 85 zu entnehmen ist.

Abb. 85: Phenylmethylsulfoxid mit Rh8, Änderung der Dispersion mit K/S, $\Delta\nu$

Die ungewöhnlich großen Dispersionen könnten erklärt werden, wenn eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Sauerstoff des Sulfoxids und dem Proton einer Hydroxy-Gruppe am Komplex postuliert wird. Dadurch würde eine Adduktkonformation mit **Rh8** bevorzugt. Zur Veranschaulichung der ersten Annahme soll Abb. 86 dienen.

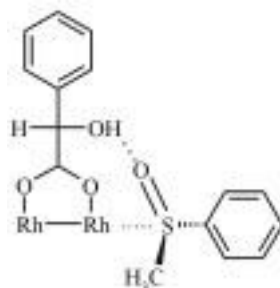


Abb. 86: Rh8 mit Phenylmethylsulfoxid, vermutete Fixierung durch eine Wasserstoffbrücke

4.9.4 *sec*-Butylmethylsulfid mit Rh8

Das racemische Sulfid wurde mit Verhältnissen K/S von 1:0.19, 1:0.45, 1:1.1 und 1:5.6 vermessen. Einige Signale werden abgeschirmt und einige entschirmt. Die $\Delta\delta$ -Werte erreichen für die abgeschirmten Protonen -0.22 und für die entschirmt 0.5 . Bis auf die Signale für H-2 zeigen alle Signale Dispersion, auch die Signale von H-1. Die Dispersion für H-1 ist ungewöhnlich groß mit $\Delta\nu = 58.6$ Hz, allerdings handelt es sich hierbei um schwierig zuzuordnende extrem verbreiterte Signale. Die anderen Signale weisen auch recht große $\Delta\nu$ -Werte von bis zu 36.5 Hz auf. Die maximalen Werte sind der Tabelle 4-33 zu entnehmen.

Tabelle 4-33: Maximale $\Delta\delta$ - und $\Delta\nu$ -Werte für *sec*-Butylmethylsulfid mit **Rh8**

Chirale Verbindung		Zugabe von Rh8				
<i>sec</i> -Butylmethylsulfid		δ [ppm]	$\delta_{+\text{Rh}}$ [ppm]	$\Delta\delta = \delta_{+\text{Rh}} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]	K/S
<p>S-Enantiomer</p>	H-1	2.61	3.01	0.40	58.6	1:0.19
	H-2	1.62	1.82	0.20	-	1:0.19
	H-2'	1.50	1.37	-0.13	-	1:0.19
	H-3	0.98	0.76	-0.22	28.3	1:0.19
	H-4	1.26	1.07	-0.19	36.5	1:0.19
	H-5	2.07	2.19	0.12	17.6	1:0.19

Bei diesem Substrat zeigt sich ein Maximum in den $\Delta\delta$ -Werte einiger Protonensignale bei K/S 1:1.1 (0.91). Die abgeschirmten Protonen zeigen dieses Verhalten nicht.

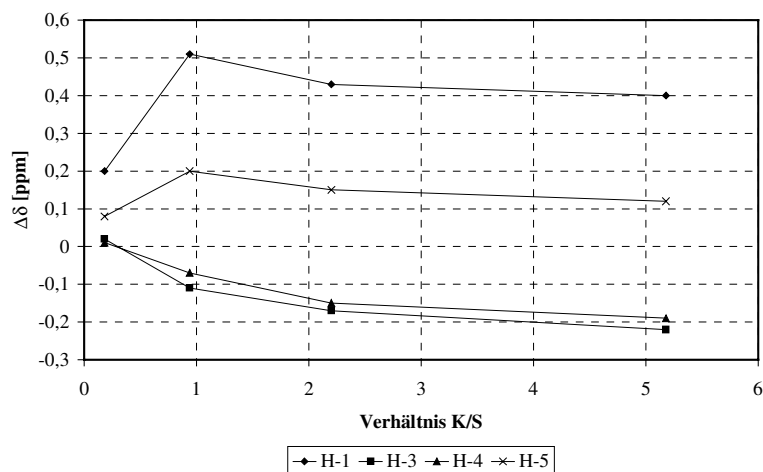


Abb. 87: *sec*-Butylmethylsulfid mit Rh8, Änderung der chemischen Verschiebung mit K/S, $\Delta\delta$

Das andere Diagramm (Abb. 88) zeigt die Dispersion. Die $\Delta\nu$ -Werte steigen stark an und der Wert bei 1:0.19 (5.26) scheint nach Verlauf der Graphen nicht der maximal erreichbare Wert zu sein.

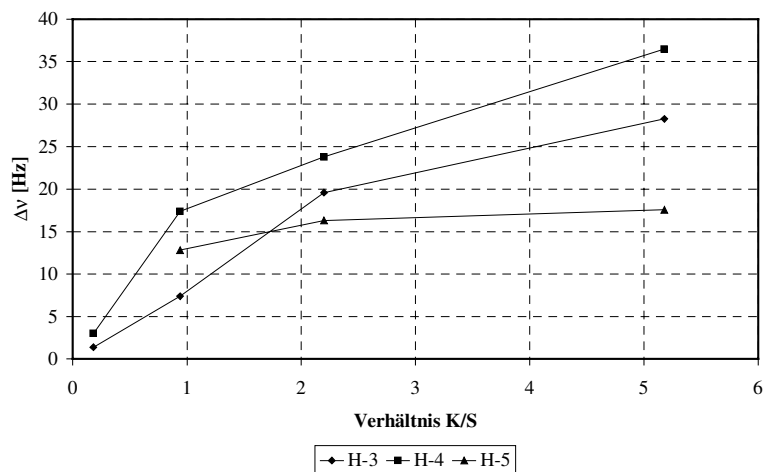


Abb. 88: *sec*-Butylmethylsulfid mit Rh8, Änderung der chemischen Verschiebung mit K/S, $\Delta\nu$

4.10 Messungen mit dem Dirhodiumkomplex Rh9

Dieser Dirhodium-Komplex ist der Komplex ohne aromatische Gruppe und auch ohne Fluor. Die Säure ist in diesem Fall S-(-)-2-Brompropionsäure. Es wurden 10 mg **Rh9** (0.0123 mmol) in 0.7 ml CDCl₃ mit 10.5 µl Methanol-d₄ (0.259 mmol) gelöst und die entsprechenden Mengen Substrat zugegeben. Auch dieser Komplex zeigt wie **Rh8** keine Beeinflussung von Olefinen oder sauerstofftragenden Funktionen.

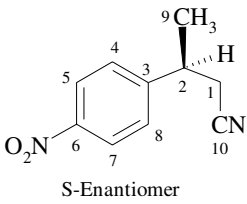
4.10.1 Olefine, Ketone und Epoxide mit Rh9

β-Pinen zeigte mit **Rh9** weder Verschiebungen noch Dispersion. Die Verhältnisse K/S waren 1:0.22, 1:0.43, 1:0.88 und 1:4.2. Auch Menthon wurde nicht beeinflusst, lediglich das Signal bei δ = 2.35 (eines der beiden H-6) wird um Δδ = 0.02 verschoben. Die Verhältnisse K/S waren 1:0.31, 1:0.60, 1:1.4 und 1:4.3. Styroloxid zeigt unabhängig von K/S (1:0.23, 1:0.49, 1:1, 1:4 und 1:7.7) eine Verschiebung um Δδ = 0.02 – die Werte liegen damit innerhalb der Fehlergrenzen -, aber keinerlei Dispersion. Da das Signal von H-2a bei der Konzentration K/S 1:4 eine Schulter zeigte, wurde eine Messung K/S 1:7.7 durchgeführt. Für das Signal H-2a ergab sich dann eine Dispersion Δν = 0.6 Hz.

4.10.2 2-Methyl-3-(4'-nitrophenyl)-propionitril (Nitril 2) mit Rh9

Das racemische Nitril 2 wurde in Konzentrationen K/S von 1:0.20, 1:0.44, 1:0.83 und 1:3.6 mit dem Dirhodium-Komplex **Rh9** vermessen. Die Signale zeigen unterschiedliche Verschiebungen. Die Δδ-Werte liegen zwischen 0.01 für H-5/7 und 0.25 für H-1. Eine Dispersion ist nur an H-9 zu beobachten mit Δν = 0.6 Hz. Dieser Wert ergibt sich als ein Maximum bei K/S 1:1. Die Signale für H-4/8 und H-1 sind verbreitert, zeigen aber keine Dispersion.

Tabelle 4-34: Maximale Δδ- und Δν-Werte für Nitril 2 mit **Rh9**

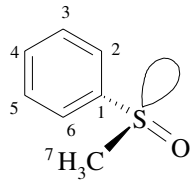
Chirale Verbindung		Zugabe von Rh9				
Nitril 2		δ [ppm]	δ _{+Rh} [ppm]	Δδ = δ _{+Rh} - δ [ppm]	Δν [Hz]	K/S
 <p>S-Enantiomer</p>	H-1	2.67	2.91	0.25	-	1:0.20
	H-2	3.32	3.48	0.16	-	1:0.20
	H-4/8	7.46	7.55	0.09	-	1:0.20
	H-5/7	8.23	8.24	0.01	-	1:0.20
	H-9	1.51	1.61	0.10	0.6	1:0.83

Aufgrund der geringen Änderung der $\Delta\delta$ - und $\Delta\nu$ -Werte wurde auf graphische Darstellungen derselben verzichtet.

4.10.3 Phenylmethylsulfoxid mit Rh9

Das racemische Sulfoxid wurde mit dem Dirhodium-Komplex **Rh9** in Konzentrationen K/S von 1:0.27, 1:0.55, 1:1 und 1:4.8 vermessen. Alle Protonen werden entschirmt. Die Signale von H-3/5,4 werden dabei am wenigsten beeinflusst, $\Delta\delta = 0.04$. Die Signale für H-7 werden um $\Delta\delta = 0.4$ verschoben. Das Signal der Methylgruppe erfährt eine Dispersion von $\Delta\nu = 2.1$ Hz. Alle Signale sind verbreitert und die Signale der aromatischen Protonen zeigen eine zunehmende Veränderung, die allerdings wegen der Komplexität der Signale nicht ausgewertet werden kann.

Tabelle 4-35: Maximale $\Delta\delta$ - und $\Delta\nu$ -Werte für Phenylmethylsulfoxid mit **Rh9**

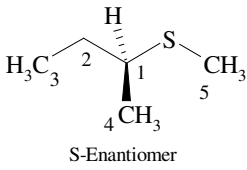
Chirale Verbindung			Zugabe von Rh9			
Phenylmethylsulfoxid		δ [ppm]	δ_{+Rh} [ppm]	$\Delta\delta = \delta_{+Rh} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]	K/S
 <p>R-Enantiomer</p>	H-3,4,5	7.53	7.57	0.04	-	1:0.27
	H-2/6	7.65	7.94	0.29	-	1:0.27
	H-7	2.74	3.14	0.40	2.1	1:0.27

Aufgrund der geringen Änderung der $\Delta\delta$ - und $\Delta\nu$ -Werte wurde auf graphische Darstellungen derselben verzichtet.

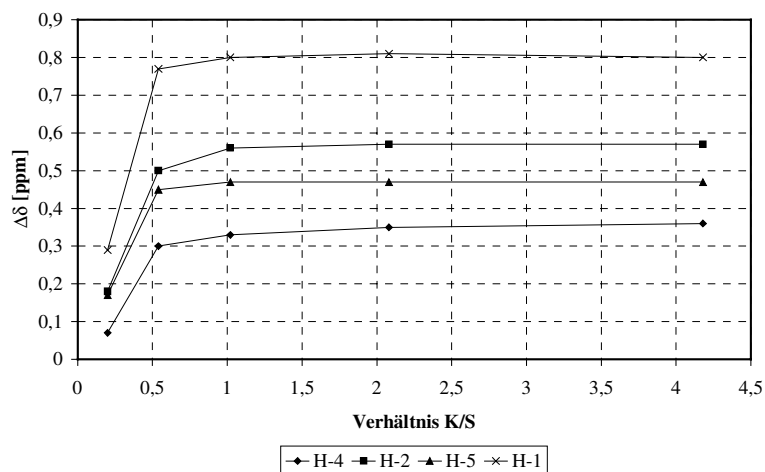
4.10.4 *sec*-Butylmethylsulfid mit Rh9

Das racemische Sulfid wurde mit dem Dirhodiumkomplex **Rh9** in Konzentrationen K/S von 1:0.24, 1:0.48, 1:0.98, 1:1.9 und 1:5 vermessen. Es ergeben sich verhältnismäßig starke Verschiebungen $\Delta\delta$ -Werte bis zu 0.8, wobei die Protonen entschirmt werden. Die $\Delta\delta$ -Werte nehmen mit zunehmendem Abstand der Protonen vom Schwefelatom ab und mit zunehmender Konzentration des Dirhodiumkomplexes zu. Eine Dispersion konnte nicht eindeutig erkannt werden. Das Signal des Protons H-2 scheint eine Dispersion, $\Delta\delta = 2.1$ Hz, zu zeigen. Da das Signal ein Sextett ist, ist die Interpretation problematisch.

Tabelle 4-36: Maximale $\Delta\delta$ - und $\Delta\nu$ -Werte für *sec*-Butylmethylsulfid mit **Rh9**

Chirale Verbindung			Zugabe von Rh9			
<i>sec</i> -Butylmethylsulfid		δ [ppm]	$\delta_{+\text{Rh}}$ [ppm]	$\Delta\delta = \delta_{+\text{Rh}} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]	K/S
 <p>S-Enantiomer</p>	H-1	2.61	3.41	0.80	-	1:0.25
	H-2	1.62	2.19	0.57	?	1:0.25
	H-2'	1.50	1.91	0.41	-	1:0.25
	H-3	0.98	1.17	0.19	-	1:0.25
	H-4	1.26	1.62	0.36	-	1:0.25
	H-5	2.07	2.54	0.47	-	1:0.25

Die Abb. 89 zeigt die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung $\Delta\delta$ von K/S. Es ergibt sich ein Verhalten wie bei den anderen Komplexen.

Abb. 89: *sec*-Butylmethylsulfid mit Rh9, Änderung der chemischen Verschiebung mit K/S, $\Delta\delta$

4.11 Vergleich der Ergebnisse aller Dirhodiumkomplexe mit ausgewählten Substraten in $^1\text{H-NMR}$ -Messungen mit polaren Additiven

Alle Dirhodium-Komplexe (**Rh3** - **Rh9**) zeigen die gleichen Farbreaktionen auf Substratzugabe. Sauerstofffunktionen - Epoxide, Ketone, Alkohole - zeigen mit steigender Substratkonzentration eine zunehmende Blaufärbung der zuvor grünen Dirhodium-Komplexe. Olefine ändern die Farbe der Dirhodium-Komplexe nicht. Nitrile verändern die Farbe der Komplexe zu violett, und die schwefelhaltigen Verbindungen zeigen eine Farbveränderung zu rot, was auf eine Komplexierung am Schwefel schließen läßt^{15,31}.

Die Dirhodium-Komplexe waren nur mit geringen Mengen polarer Zusätze ausreichend in CDCl_3 löslich. Dabei wurden mit den Komplexen **Rh3**, **Rh4** und **Rh5** mit 10.5 μl Aceton- d_6 gute Ergebnisse erzielt. Da von **Rh6** nur geringe Mengen verfügbar waren und dennoch etwas Aceton zugesetzt werden mußte, wurden 5 μl zugeben. Die anderen Komplexe – **Rh7**, **Rh8** und **Rh9** - waren nicht mit vertretbaren Mengen Acetonzusatz in CDCl_3 löslich, so daß auf Methanol- d_4 ausgewichen werden mußte. Die Komplexe **Rh7** und **Rh9** waren mit 10.5 μl Methanol- d_4 gut in CDCl_3 löslich, für **Rh8** mußte die Menge auf 20 μl erhöht werden.

Die größten Werte für $\Delta\delta$ und $\Delta\nu$ ergeben sich erwartungsgemäß bei den geringsten Substratkonzentrationen gegenüber den Dirhodiumkomplexen. Nur *sec*-Butylmethylsulfid macht dabei eine Ausnahme und zeigt die größten Werte bei höheren Substratkonzentrationen (siehe unten).

Die Beeinflussung der Substrate durch die Komplexe ist allerdings sehr unterschiedlich. β -Pinen, Styroloxid und Menthon zeigen bei Messungen mit Dirhodiumkomplexen, die mit Methanol- d_4 als polarem Zusatz (**Rh7**, **Rh8**, **Rh9**) durchgeführt werden mußten, kaum Verschiebungen und Dispersionen. Nur **Rh7** und **Rh9** konnten mit Styroloxid eine geringe Dispersion erreichen. Mit den anderen Komplexen - **Rh3**, **Rh4** und **Rh5** - jedoch, die mit Aceton- d_6 als polarem Zusatz gelöst wurden, zeigten diese drei Substrate deutlich größere Dispersion. Diese zeigen sich immer an denselben Protonensignalen. **Rh6** konnte nur mit β -Pinen untersucht werden. Die Ergebnisse mit **Rh6** unterscheiden sich von denen der anderen Dirhodiumkomplexe. So ergeben sich keine Dispersionen an H-10_{endo} und H-9, sondern an H-8 und an H-2. Zum besseren Überblick werden die Ergebnisse der drei Dirhodiumkomplexen **Rh3**, **Rh4** und **Rh5** mit den drei Substraten in Tabelle 4-37 dargestellt.

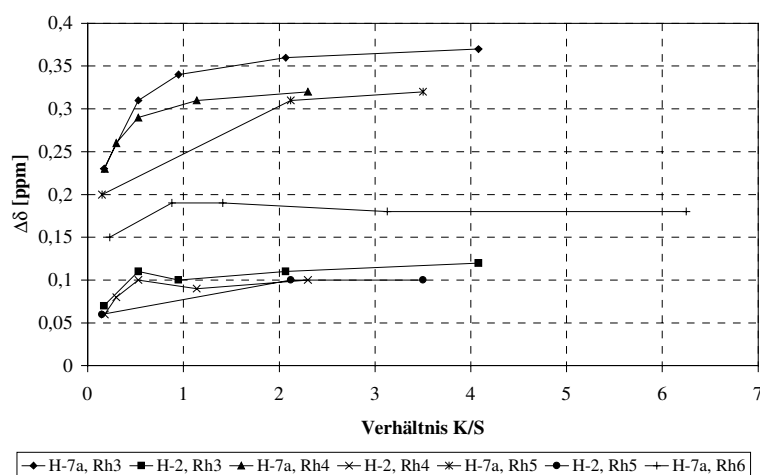
Tabelle 4-37: $\Delta\nu$ -Werte für β -Pinen, Menthon und Styroloxid mit **Rh3**, **Rh4** und **Rh5**

Komplex	β -Pinen, $\Delta\nu$ [Hz]		Menthon, $\Delta\nu$ [Hz]	Styroloxid, $\Delta\nu$ [Hz]	
	H-10 _{endo}	H-9	H-7	H-2a	H-2b
Rh3 (K/S)	16.4 (1:0.48)	-	2.5 (1:0.29)	3.5 (1:0.24)	3.4 (1:0.24)
Rh4 (K/S)	24.1 (1:0.44)	5.0 (1:0.44)	1.6 (1:0.29)	1.3 (1:0.29)	0.9 (1:0.29)
Rh5 (K/S)	17.0 (1:0.47)	2.3 (1:0.47)	1.8 (1:0.28)	1.4 (1:0.28)	1.3 (1:0.28)

Die Komplexe zeigen eine unterschiedliche Wirkung auf die Substrate, so daß keiner der drei Dirhodiumkomplexe als optimales Reagenz für alle drei Substrate erscheint. **Rh4** erreicht die größte Dispersion bei β -Pinen. **Rh3** zeigt bei Menthon und Styroloxid die besseren Ergebnisse.

Anhand des Verhaltens von β -Pinen mit den Komplexen **Rh3**, **Rh4**, **Rh5** und **Rh6** soll die Veränderung der chemischen Verschiebung (H-7a und H-2) und der Dispersion (H-10_{endo} bzw. H-8) mit K/S im Diagramm verglichen werden (Abb. 90 und Abb. 91). Auch die Signale von H-7a und H-7b zeigen Dispersion, die Werte werden hier aber nicht noch einmal aufgeführt.

Da das Verhalten von β -Pinen, Menthon und Styroloxid ähnlich ist, wird auf die graphische Darstellung der anderen beiden Substrate verzichtet.

Abb. 90: β -Pinen mit **Rh3**, **Rh4**, **Rh5** und **Rh6**, Änderung der chemischen Verschiebung mit K/S, $\Delta\delta$

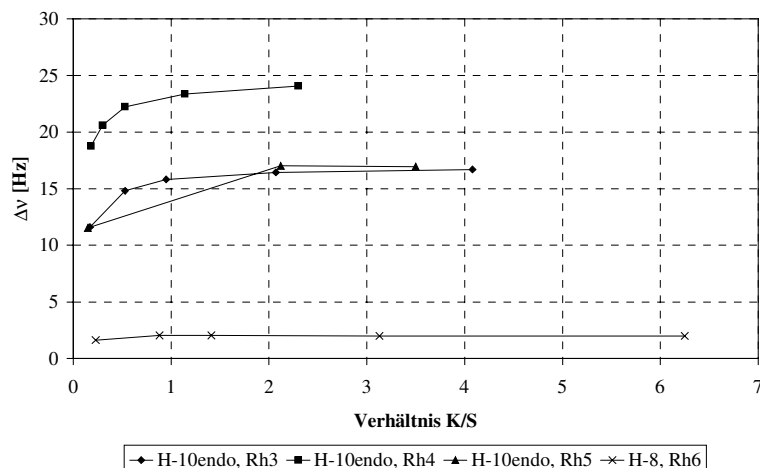


Abb. 91: β -Pinen mit Rh3, Rh4, Rh5 und Rh6, Änderung der Dispersion mit K/S, $\Delta\nu$

Auch 2-Methyl-3-(4²-nitrophenyl)-propionitril (Nitril 2) zeigt mit den verschiedenen Dirhodiumkomplexen unterschiedliches Verhalten. Wieder kann man die Dirhodiumkomplexe in Gruppen einteilen. **Rh6** erreicht die Werte von **Rh3**, **Rh4** und **Rh5** nicht. Allerdings zeigen auch die anderen drei - **Rh7**, **Rh8** und **Rh9** – Dispersionen an zumindest einem Protonensignal. Trotz der Löslichkeitsprobleme bei **Rh5** zeigt der Komplex mit Nitril 2 relativ große Dispersionen, die mit denen von **Rh4** und **Rh3** durchaus vergleichbar sind. Mit **Rh3**, **Rh4** und **Rh5** zeigt jeweils ein anderes Signal den größten $\Delta\nu$ -Wert.

Tabelle 4-38: Dirhodiumkomplexe mit Nitril 2, $\Delta\nu$ -Werte

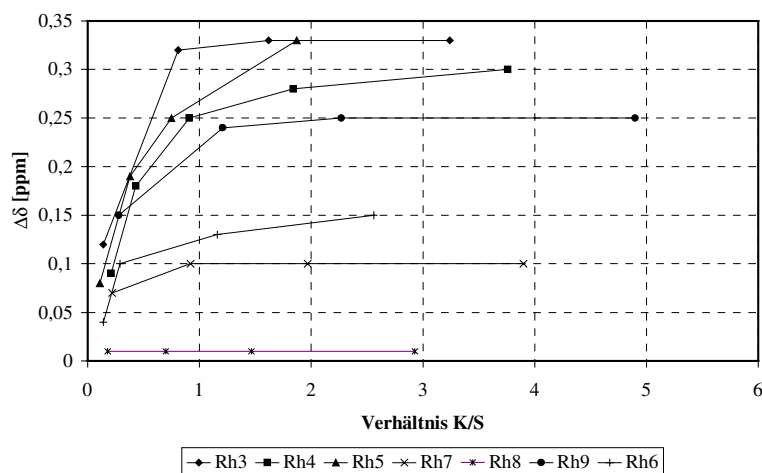
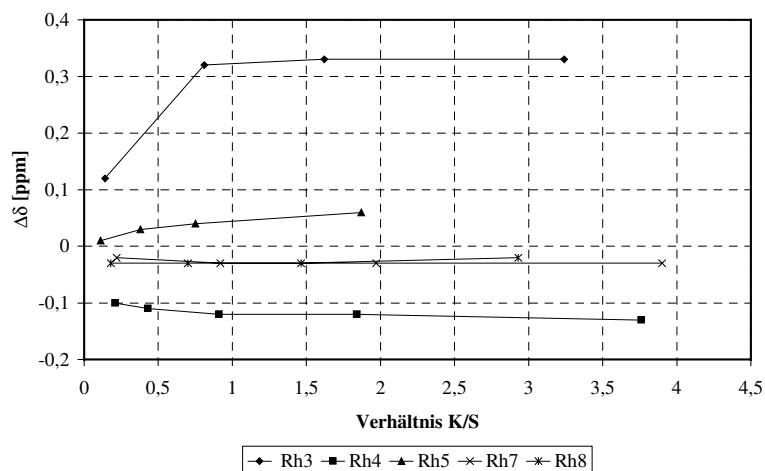
Nitril 2 (K/S)	Rh3 (1:0.31)	Rh4 (1:0.27)	Rh5 (1:0.53)	Rh6 (1:0.39)	Rh7 (1:0.26)	Rh8 (1:0.34)	Rh9 (1:0.20)
H-1	2.8	5.0	6.3	3.2	-	-	-
H-2	-	-	-	-	-	2.4	-
H-4/8	3.9	-	2.6	-	-	2.5	-
H-5/7	4.9	5.9	3.1	1.1	2.2	-	-
H-9	6.0	3.7	5.0	0.5	-	-	0.6

Die Verschiebungen durch die Komplexe **Rh3**, **Rh4** und **Rh5** (mit Aceton) erscheinen gleichförmig und ähnlich. Starke Unterschiede erscheinen bei den Komplexen **Rh7**, **Rh8** und **Rh9** (mit Methanol), wobei **Rh9** die größten $\Delta\delta$ -Werte an Nitril 2 zeigt. Das Verhalten von Nitril 2 mit den verschiedenen Komplexen wird graphisch dargestellt.

Tabelle 4-39: Dirhodiumkomplexe mit Nitril 2, $\Delta\delta$ -Werte

Nitril 2 (K/S)	Rh3 (1:0.31)	Rh4 (1:0.27)	Rh5 (1:0.53)	Rh6 (1:0.39)	Rh7 (1:0.26)	Rh8 (1:0.34)	Rh9 (1:0.20)
H-1	0.33	0.30	0.33	0.15	0.09	-	0.25
H-2	0.12	0.09	0.12	0.02	0.05	-0.01	0.16
H-5/7	-0.12	-0.13	-0.09	-0.01	-0.03	-0.03	0.01
H-9	0.06	0.03	0.07	0.02	0.03	-0.03	0.10

Da sich hier einige Unterschiede im Verhalten einiger Protonensignale von Nitril 2 mit den Komplexen ergeben, werden wegen der besseren Übersicht mehrere Diagramme zu $\Delta\delta$ und $\Delta\nu$ abgebildet. Die ersten beiden Diagramme zeigen das Verhalten der $\Delta\delta$ -Werte der Protonen H-1 (Abb. 92) und H-5/7 (Abb. 93) in Abhängigkeit von K/S.

Abb. 92: Nitril 2, Änderung der $\Delta\delta$ -Werte des Protonensignals H-1 mit K/SAbb. 93: Nitril 2, Änderung der $\Delta\delta$ -Werte des Protonensignals H-5/7 mit K/S

Die folgenden Abbildungen zeigen die Veränderung der Dispersionen der Protonensignale H-1 (Abb. 94) und H-5/7 (Abb. 95).

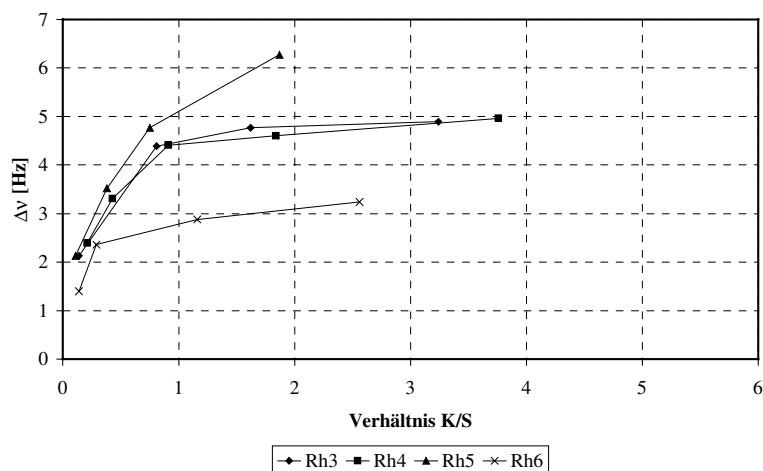


Abb. 94: Nitril **2**, Änderung der $\Delta\nu$ -Werte des Protonensignals H-1 mit K/S

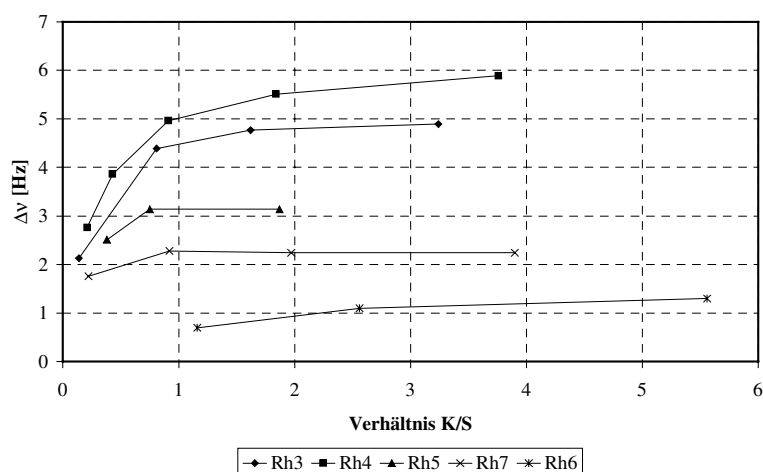


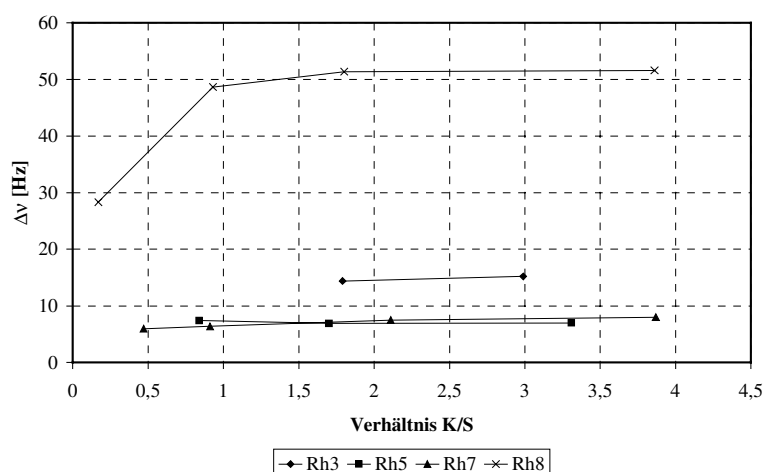
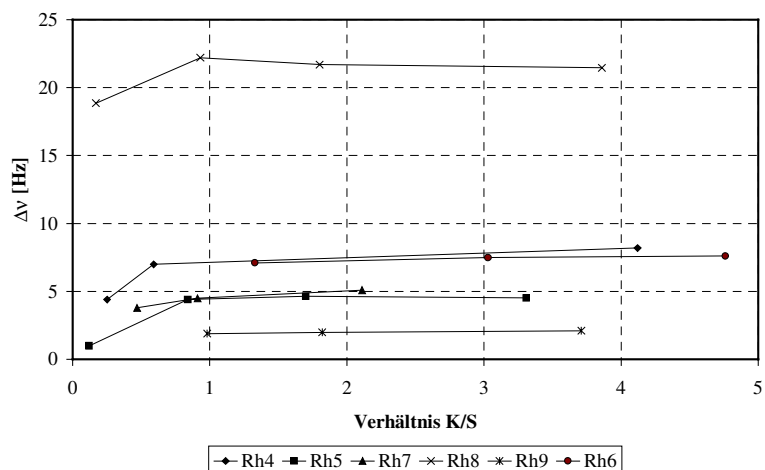
Abb. 95: Nitril **2**, Änderung der $\Delta\nu$ -Werte des Protonensignals H-5/7 mit K/S

Auch die beiden schwefelhaltigen Substrate zeigen mit den verschiedenen Dirhodiumkomplexen unterschiedliches Verhalten. Zuerst wird Phenylmethylsulfoxid diskutiert. Die Signale der *ortho*-Protonen zeigen mit verschiedenen Komplexen unterschiedliches Verhalten. Leider ergaben sich mit einigen Komplexen Überlagerungen der Methylsignale mit Komplexsignalen, wodurch eine Auswertung erschwert wird. Bei jedem Komplex ist Dispersion erkennbar. Bei den Komplexen **Rh5**, **Rh7** und **Rh8** zeigen die Signale der Methylgruppe und die *ortho*-Aromatensignale Dispersion. Mit **Rh3** und **Rh6** zeigen nur die Protonensignale von H-2/6, mit **Rh4** und **Rh9** nur die Signale von H-7 Dispersion. Das Signal von H-3/5,4 zeigt zwar in einigen Fällen deutliche Veränderungen auf, konnte aber aufgrund seiner Komplexität nicht ausgewertet werden.

Tabelle 4-40: Dirrhodiumkomplexe mit Phenylmethylsulfoxid, $\Delta\nu$ -Werte

Phenylmethylsulfoxid (K/S)	Rh3 (1:0.33)	Rh4 (1:0.24)	Rh5 (1:0.32)	Rh6 (1:0.21)	Rh7 (1:0.47)	Rh8 (1:0.56)	Rh9 (1:0.27)
H-2/6	15.2	-	7.0	7.6	7.5	51.3	-
H-7	-	8.2	4.5	-	5.1	21.7	2.1

Die folgenden Diagramme zeigen die Änderung der Protonensignale H-2/6 (Abb. 96) und H-7 (Abb. 97) mit K/S für verschiedene Dirrhodiumkomplexe.

Abb. 96: Phenylmethylsulfoxid, Änderung der $\Delta\nu$ -Werte des Protonensignals H-2/6 mit K/SAbb. 97: Phenylmethylsulfoxid, Änderung der $\Delta\nu$ -Werte des Protonensignals H-7 mit K/S

Rh8 erreicht außerordentlich große Dispersionen an beiden Signalen. Ein Grund dafür könnte in der Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke zwischen den OH-Gruppen der Mandelat-Liganden des Komplexes mit der S=O-Gruppe des Sulfoxids liegen (Abb. 86); bei allen anderen Komplexen ist dies nicht möglich. Die Wasserstoffbrücke führt zu einer konfor-

mativen Fixierung des Sulfoxidmoleküls im Komplex, so daß höhere Diskriminierungen für die diastereomeren Komplexe zu erwarten sind.

Im Vergleich der Dirhodiumkomplexe kommt es auch bei den Verschiebungen der Signale von Phenylmethylsulfoxid zu Unterschieden. Die *meta*- und *para*-Protonen des Substrates werden meist abgeschirmt. Die Signale der Methylgruppe und der *ortho*-Protonen werden relativ stark paramagnetisch verschoben. Auch bei den Verschiebungen unterscheiden sich die Ergebnisse des Komplexes **Rh8** von denen der anderen Komplexe, was ebenfalls auf eine konformative Fixierung hindeutet.

Tabelle 4-41 Dirhodiumkomplexe mit Phenylmethylsulfoxid, $\Delta\delta$ -Werte

Phenylmethylsulfoxid (K/S)	Rh3 (1:0.33)	Rh4 (1:0.24)	Rh5 (1:0.32)	Rh6 (1:0.21)	Rh7 (1:0.47)	Rh8 (1:0.56)	Rh9 (1:0.27)
H-2/6	0.29	0.35	0.33	0.11	0.08	-0.05	0.29
H-3/5,4	-0.08	-	-0.05	-0.1	-0.01	-0.08	0.04
H-7	0.17	0.61	0.58	ca. 0.55	0.13	0.09	0.40

Die folgenden Abbildungen zeigen die $\Delta\delta$ -Werte der Protonensignale von H-2/6 (Abb. 98) und H-7 (Abb. 99) mit verschiedenen Dirhodiumkomplexe.

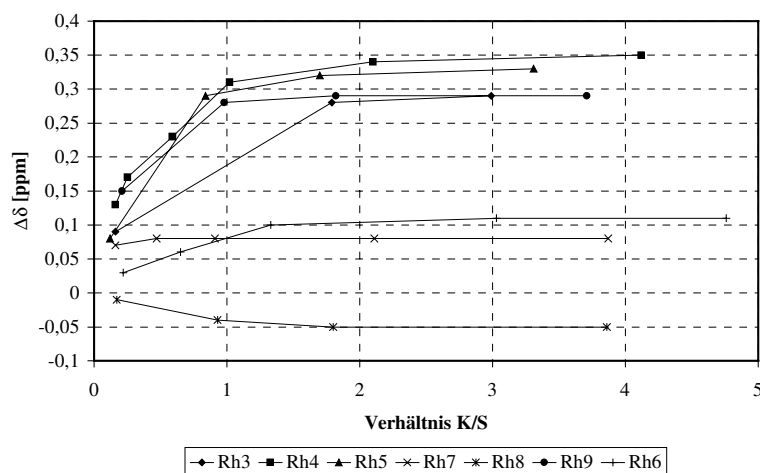


Abb. 98: Phenylmethylsulfoxid, Änderung der $\Delta\delta$ -Werte des Protonensignals H-2/6 mit K/S

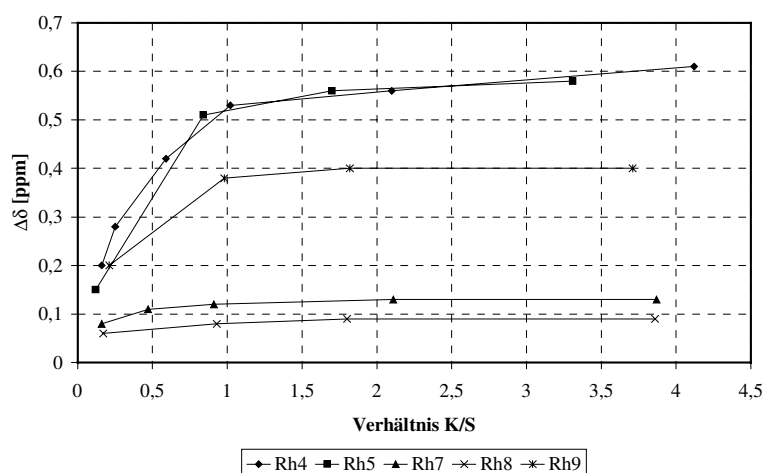


Abb. 99: Phenylmethylsulfoxid, Änderung der $\Delta\delta$ -Werte des Protonensignals H-2/6 mit K/S

Als letztes soll die Wirkung der Dirhodium-Komplexe in Messungen mit *sec*-Butylmethylsulfid verglichen werden. Das Substrat tendiert zu stark verbreiterten Signalen bei hohen Substratkonzentrationen (K/S z.B. 1:6). Davon besonders betroffen sind die Signale der Protonen H-1 und H-5 direkt neben dem komplexierten Schwefelatom. Bei geringeren Substratkonzentrationen wird das Problem allerdings weniger gravierend, so daß die Spektren ausgewertet werden können. Relativ groß sind die Dispersionen, die durch den Dirhodiumkomplex **Rh8** hervorgerufen werden. Hier tritt ein ähnlicher, wenn auch weniger stark ausgeprägter Effekt wie bei den Sulfoxiden auf (s. Tabelle 4-42). Auch hier ist eine Wasserstoffbrücke zu den n-Orbitalen des leicht zu polarisierenden Schwefelatoms denkbar. Etwas geringere $\Delta\nu$ -Werte erreicht der Komplex **Rh7**. Mit **Rh9** zeigt das Sulfid keine Dispersion. Die maximal beobachteten $\Delta\nu$ -Werte für die einzelnen Dirhodiumkomplexe sind in Tabelle 4-42 aufgeführt.

Tabelle 4-42 Dirhodiumkomplexe mit *sec*-Butylmethylsulfid, $\Delta\nu$ -Werte

<i>sec</i> -Butylmethylsulfid (K/S)	Rh3 (1:0.89)	Rh4 (1:2)	Rh5 (1:2.1)	Rh7 (1:0.25)	Rh8 (1:0.19)	Rh9 (1:0.24)
H-3	4.7	5.3	7.2	7.4	28.3	-
H-4	1.4	5.5	3.8	17.7	36.5	-
H-5	-	-	-	-	17.6	-

Die folgenden Graphiken zeigen das Verhalten der Protonensignale H-3 (Abb. 100) und H-4 (Abb. 101). Besonders deutlich wird die Wirkung von **Rh8** auf dieses Substrat.

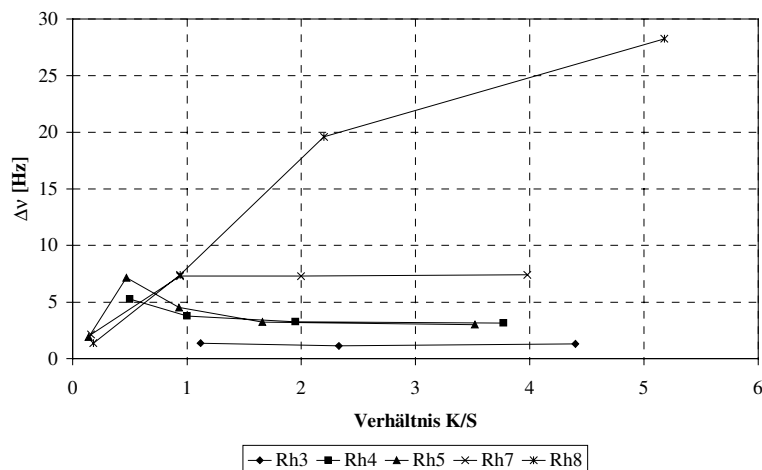


Abb. 100: *sec*-Butylmethylsulfid, Änderung der $\Delta\nu$ -Werte des Protonensignals H-3 mit K/S

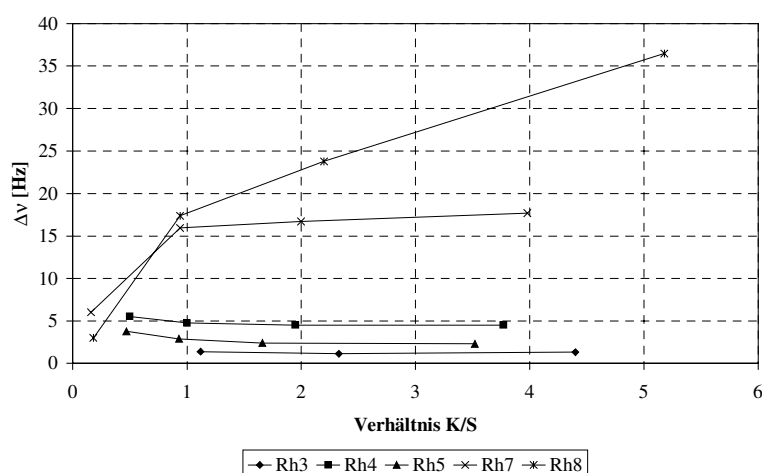


Abb. 101: *sec*-Butylmethylsulfid, Änderung der $\Delta\nu$ -Werte des Protonensignals H-4 mit K/S

Das Substrat weist für die Dirhodiumkomplexe zum Teil erhebliche Signalverschiebungen auf, die i.a. größer sind als bei anderen Substraten. Interessant sind dabei die Abschirmungen der Protonen durch den Komplex **Rh8**, im Gegensatz zu den Entschirmungen der Protonen durch die anderen Komplexe (vergleiche Sulfoxide und **Rh8**).

Tabelle 4-43 Dirhodiumkomplexe mit *sec*-Butylmethylsulfid, $\Delta\delta$ -Werte

<i>sec</i> -Butylmethylsulfid (K/S)	Rh3 (1:0.89)	Rh4 (1:2)	Rh5 (1:2.1)	Rh7 (1:0.25)	Rh8 (1:0.19)	Rh9 (1:0.24)
H-1	0.65	0.75	0.69	0.57	0.40	0.80
H-2 ($\delta = 1.50$)	0.44	0.48	0.25	0.47	-0.13	0.57
H-2' ($\delta = 1.62$)	0.32	0.35	0.44	0.52	0.20	0.41
H-3	0.11	0.11	0.04	0.09	-0.22	0.19
H-4	0.25	0.32	0.25	0.13	-0.19	0.36
H-5	0.37	0.48	0.42	0.26	0.12	0.47

Die Abb. 102 zeigt die Veränderung der $\Delta\delta$ -Werte von H-3 mit K/S für verschiedene Dirhodiumkomplexe. Auch diese Darstellung unterstreicht die besondere Beeinflussung durch **Rh8**.

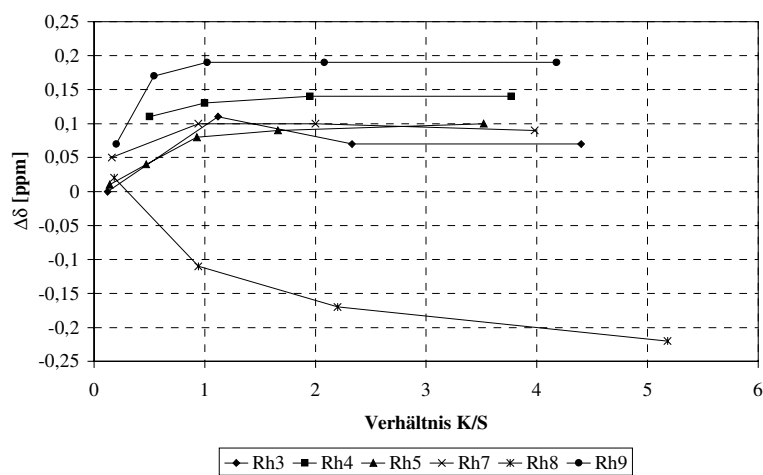


Abb. 102: *sec*-Butylmethylsulfid, Änderung der $\Delta\delta$ -Werte des Protonensignals H-3 mit K/S

5 Chirale Erkennung durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie

Alle Dirhodium-Komplexe sind i.a. nicht genügend in CDCl_3 löslich, um ^{13}C -NMR-Spektroskopie mit ihnen zu betreiben. Daher wurde der Versuch unternommen, ihre Löslichkeit durch Zugabe geringer Mengen Aceton- d_6 und Methanol- d_4 zu verbessern. Dies war so erfolgreich, so daß nunmehr ^1H -breitbandentkoppelte ^{13}C -NMR-Spektren bei 100 MHz (s. Abschnitt 7.1.1) mit vertretbarem Zeitaufwand (ca. fünf Stunden) aufgenommen werden konnten. Um ausreichende Mengen an Substrat unter den gegebenen Bedingungen in einer Probe zu erhalten, wurden Konzentrationsverhältnisse K/S 1:4 bis 1:8, in Ausnahmefällen sogar 1:16 gemessen. Die Bestrebungen gingen dahin, möglichst 7-10 mg Substrat in einer Probe zu erreichen. Bei den racemisch vorliegenden Substraten war keine Zuordnung der Absolutkonfiguration zu den Enantiomerensignalen möglich. Für die Substrate, von denen beide Enantiomere verfügbar waren, wurden die Enantiomere in einem Verhältnis 1:2 eingewogen (s. Abschnitt 7.2.8). Die angegebenen Verhältnisse K/S sind aus den Integralen der entsprechenden Protonenspektren mit der bei dieser Methode möglichen Genauigkeit berechnet. Die begrenzten Mengen an Komplex verhinderten weitergehende Experimente. Es wurden immer ca. 10 mg der Komplexe pro Probe gelöst.

Die Experimente werden hier nun kurz nach Komplexen sortiert vorgestellt, und im Anschluß wird die Leistungsfähigkeit der Dirhodium-Komplexe miteinander verglichen.

In den meisten Fällen sind die Verschiebungen $\Delta\delta$ nicht groß und erreichen selten 1 ppm. Auch die $\Delta\nu$ sind wenig signifikant und betragen - wenn überhaupt - oft nur wenige Hz. Darüber hinaus sind die Signale der komplexierten Atome oder auch noch deren benachbarte Atome mehr oder weniger stark verbreitert.

In den Tabellen gelten folgende Abkürzungen und Ausdrücke:

$\delta_{+\text{Rh}}$ ist die chemische Verschiebung des Substrates nach Zugabe des Komplexes, $\Delta\delta$ gibt die Differenz der chemischen Verschiebung des Substrates mit Komplex ($\delta_{+\text{Rh}}$) und der chemischen Verschiebung des Substrates ohne Komplex (δ). $\Delta\nu$ gibt die Differenz der entsprechenden Signale der beiden Enantiomere des Substrates in Hz an. Zur besseren Übersicht wurden die beiden Enantiomere in den Tabellen, sofern sie bekannt waren und getrennt wurden, gekennzeichnet. Wenn möglich wurden die Einwaagen der Enantiomere der Substrate mit den Integralen der Signale verglichen (Integralverhältnis, I), s. Kapitel 7.2.8. Dabei wurde angenommen, daß die Integrale eines gegebenen Atoms verschiedener Enantiomere auch im ^{13}C -NMR-Spektrum in ihren Relaxationszeiten und den NOE-Signalüberhöhungen vergleichbar sind. Verschiebungen zu größeren Frequenzen werden als positiv angegeben und Ver-

schiebungen zu kleineren Frequenzen als negativ. Versuchsweise wurde bei einigen Messungen "Resolution Enhancement" angewendet.

Die Substrate wurden alle auch ohne Zugabe von Dirhodium-Komplex mit den polaren Zusätzen vermessen. Dazu wurden ca. 10 mg des reinen Substrates in 0.7 ml CDCl_3 mit 10.5 μl oder 20 μl des Zusatzes für die Messung gelöst. Die so gewonnenen δ -Werte wurden als Referenzwerte benutzt. Die exakte Zuordnung der Substratome wurden bei höheren Konzentrationen mittels NMR-Messungen ohne polare Zusätze erhalten. Aus den Referenzspektren wurden auch die Halbwertsbreiten $\omega_{1/2}$ in Hz für die Signale der Kohlenstoffatome bestimmt. Diese wurden mit den Halbwertsbreiten der Signale aus den Messungen mit Dirhodiumkomplexen verglichen. Es wurden nur Werte für $\omega_{1/2}$ in den Tabellen berücksichtigt, die gegenüber den Referenzwerten ungefähr verdoppelt waren. Die Daten von Kohlenstoffatomen, deren Signale keine Dispersion aufweisen und um weniger als $\Delta\delta = 0.05$ verschoben werden, wurden in den Tabellen im allgemeinen nicht berücksichtigt.

Diese Messungen wurden jeweils nur für mit einem Meßpunkt durchgeführt, also nur bei einem Verhältnis K/S. Daher kann bei den Messungen ohne positive Ergebnisse nicht ausgeschlossen werden, daß bei anderen Verhältnissen K/S dennoch Dispersion erreicht werden können. Weiterführende Messungen wurden nicht durchgeführt.

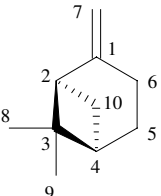
5.1 Messungen mit dem Dirhodiumkomplex Rh3

Als erstes werden die Ergebnisse mit **Rh3** diskutiert. In einer Probe waren ca. 10 mg **Rh3** (8.79 μmol) in 0.7 ml CDCl_3 mit 10.5 μl Aceton- d_6 (0.14 mmol) gelöst.

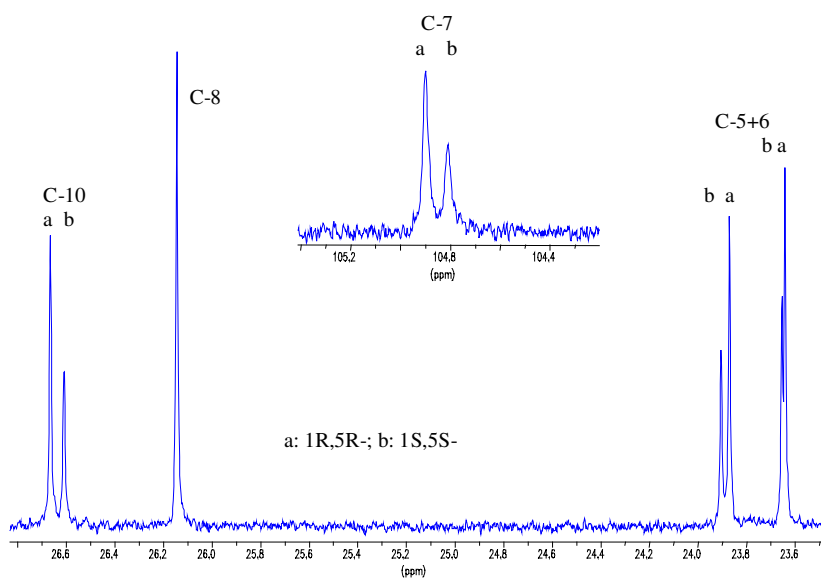
5.1.1 β -Pinen mit Rh3

Als Beispiel für ein Olefin wurde β -Pinen gewählt, das Verhältnis K/S war 1:6. Dies Substrat zeigte die bisher größten $\Delta\nu$ -Werte. Das Kohlenstoffatom C-1 ist ein sehr breites Signal ($\omega_{1/2}$ ca. 5 Hz) und zeigt die größte Verschiebung, aber keine Trennung in Enantiomere. Die Methylengruppe C-7 ist ähnlich weit verschoben und zeigt Dispersion, $\Delta\nu = 9.0$ Hz. Das Signal ist aber verbreitert ($\omega_{1/2}$ um 2.5 Hz). Die Methylengruppe C-10 zeigt eine Auftrennung von 5.8 Hz und auch C-3 zeigt eine Dispersion von 4.0 Hz. Die Atome C-5 und C-6 sind durch den Komplex getrennt worden, sie werden verschieden stark verschoben und auch verschieden aufgetrennt. Eine Zuordnung wäre aber spekulativ. Die Halbwertsbreiten der anderen Signale sind nicht wesentlich verändert. Die Integralverhältnisse der Atome C-3 und C-10 konnten ohne Resolution Enhancement ermittelt werden. Das Enantiomerenverhältnis (s. Abschnitt 7.2.8) war 1:2 ((1S,5S)- zu (1R,5R)-Enantiomer, 0.50). An den Signalen von C-3 und C-10 wurden die Enantiomerenverhältnisse bestimmt zu 0.60 und 0.55. Bemerkenswert ist, daß bei den in Enantiomere getrennten Signale der Atome C-7 und C-10 jeweils das (1R,5R)-Enantiomer gegenüber dem (1S,5S)-Enantiomer entschirmt ist, im Gegensatz zu den anderen Trennungen, bei denen das (1S,5S)-Enantiomer entschirmt wird. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5-1 aufgelistet.

Tabelle 5-1: β -Pinen mit Rh3

Chirale Verbindung			Zugabe von Rh3			
β -Pinen		δ [ppm]	Enantiomer	δ_{+Rh} [ppm] ($\omega_{1/2}$ [Hz])	$\Delta\delta = \delta_{+Rh} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]
 (1R,5R)-Pinen	C-1	152.36		154.07 (ca. 5)	1.71	
	C-2	51.78		52.00	0.22	
	C-3	40.65	1S,5S	40.92	0.27	4.0
		40.65	1R,5R	40.88	0.23	4.0
	C-4	40.42	1S,5S	40.38 (1.8)	-0.04	1.0
		40.42	1R,5R	40.37 (1.8)	-0.05	1.0
	C-5+6	23.58	1S,5S	23.90	0.32	3.5
		23.58	1R,5R	23.87	0.29	3.5
		23.57	1S,5S	23.65	0.08	1.3
	C-7	105.89	1R,5R	104.89 (2.3)	-1.00	9.0
		105.89	1S,5S	104.80 (2.5)	-1.09	9.0
	C-8	26.10		26.14	0.04	-
	C-10	26.97	1R,5R	26.67	-0.30	5.8
		26.97	1S,5S	26.61	-0.36	5.8

Die Abb. 103 zeigt Ausschnitte aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum. Dargestellt sind die Signale C-7 (kleines Bild), C-5+6, C-8 und C-10 als Beispiele.

Abb. 103: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum von β -Pinen mit Rh3

5.1.2 Styroloxid mit Rh3

Das Verhältnis R- zu S-Enantiomer in dieser Messung betrug nach Einwaage 1:2.3 (0.44) (s. Abschnitt 7.2.8); das Verhältnis K/S war 1:6.3. Das Verhältnis der Enantiomere wurde anhand mehrerer Signale berechnet, die Werte sind in Tabelle 5-2 aufgeführt. Dazu wurde der FID mit „Resolution Enhancement“ (GB 30 %, LB -0.1) bearbeitet.

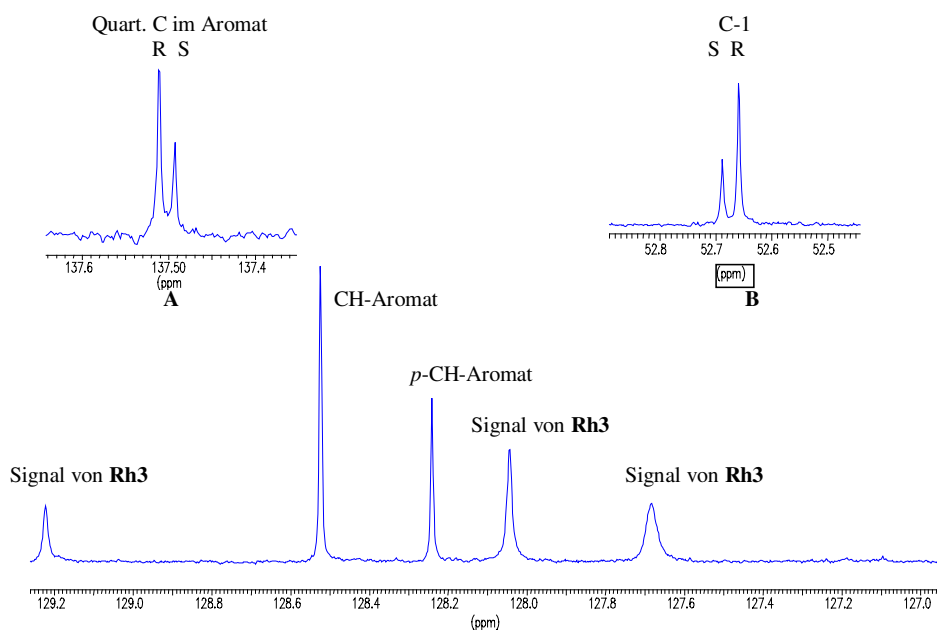
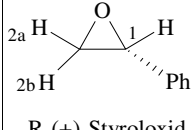


Abb. 104: Ausschnitte aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum Styroloxid mit Rh3

Man stellt fest, daß die Trennung nicht gleichförmig ist. So wird das Kohlenstoffatom des R-Enantiomeren gegenüber dem S-Enantiomeren in zwei Fällen entschirmt und in einem Fall abgeschirmt. Das Signal von C-1 zeigt die größte Dispersion von $\Delta\nu = 2.9$ Hz. Die Abb. 104 zeigt Ausschnitte aus dem Spektrum. Die kleinen Abbildungen stellen das Signal für das substituierte Kohlenstoffatom im Aromaten (**A**) und C-1 (**B**) dar. Der große Ausschnitt zeigt einen Teil des aromatischen Bereichs des Spektrum. Die Werte im einzelnen sind der Tabelle 5-2 zu entnehmen.

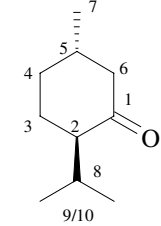
Tabelle 5-2: Styroloxid mit **Rh3**

Chirale Verbindung			Zugabe von Rh3				
Styroloxid		δ [ppm]	Enantiomer	$\delta_{+\text{Rh}}$ [ppm]	$\Delta\delta = \delta_{+\text{Rh}} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]	I
 R-(+)-Styroloxid	C-1	52.37	S	52.66	0.29	2.9	0.5
	C-1	52.37	R	52.69	0.32	2.9	0.5
	C-2	51.23		51.37	0.14	-	
	Aromat:						
	C	137.60	S	137.51	-0.09	1.9	0.49
	C	137.60	R	137.49	-0.11	1.9	0.49
	CH	125.50	S	125.59	0.09	1.0	0.46
	CH	125.50	R	125.60	0.10	1.0	0.46

5.1.3 Menthon mit Rh3

Als Beispiel für ein Keton diene Menthon. Das Verhältnis von (1R,4S)- zu (1S,4R)-Enantiomer war ca. 1:2 (0.51) (s. Abschnitt 7.2.8). Das Verhältnis K/S betrug 1:7.1. Das Signal von C-1 ist stark verbreitert ($\omega_{1/2}$ 3.5 Hz), zeigt aber auch Dispersion, eine Identifizierung der Enantiomere war an C-1 nicht möglich. Die experimentelle Überprüfung des Enantiomerenverhältnisses, an den Signalen von C-3 mit 0.54, konnte erst nach „Resolution Enhancement“ durchgeführt werden (GB 50 %, LB -0.2). Dabei wurden auch Dispersionen an C-5, C-6 und C-10 erkennbar. Die maximale Dispersion bei diesem Substrat war $\Delta\nu = 1.2$ Hz (abgesehen von C-1). Die $\Delta\delta$ -Werte waren nicht größer als 0.14, nur C-1 zeigte eine Verschiebung von $\Delta\delta = 1$. Die Signale der Atome sind alle geringfügig verbreitert. Die Werte für $\Delta\delta$ und $\Delta\nu$ sind in Tabelle 5-3 aufgelistet.

Tabelle 5-3: Menthon mit **Rh3**

Chirale Verbindung			Zugabe von Rh3			
Menthon		δ [ppm]	Enantiomer	$\delta_{+\text{Rh}}$ [ppm] ($\omega_{1/2}$ [Hz])	$\Delta\delta = \delta_{+\text{Rh}} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]
 (1S,4R)-Menthon	C-1	212.51		213.55 (3.5)	1.04	5.2
	C-2	55.91		56.03	0.12	-
	C-3	33.94	1S,4R	33.95	0.01	1.2
	C-3	33.94	1R,4S	33.93	-0.01	1.2
	C-4	27.88	1S,4R	27.96	0.08	1.0
	C-4	27.88	1R,4S	27.95	0.07	1.0
	C-5	35.50		35.50 (1.4)	-	0.6
	C-6	50.89		50.76 (1.1)	-0.13	0.6
	C-7	22.31		22.24	-0.07	-
	C-8	25.90		26.04	0.14	-
C-9	21.24		21.16	-0.08	-	
C-10	18.71		18.74	0.03	0.6	

5.1.4 2-(4'-Nitrophenyl)-propionitril (Nitril 1) mit Rh3

In diesem Fall wurde eine Konzentration K/S 1:6.3 gemessen. Die Werte für $\Delta\delta$ und $\Delta\nu$ sind nicht groß. Hier sind zwar die $\Delta\delta$ -Werte noch geringer als bei Phenylmethylsulfoxid (siehe unten), aber die Dispersion ist bei mehreren Signalen zu beobachten, auch bei fast allen aromatischen Kohlenstoffatomen.

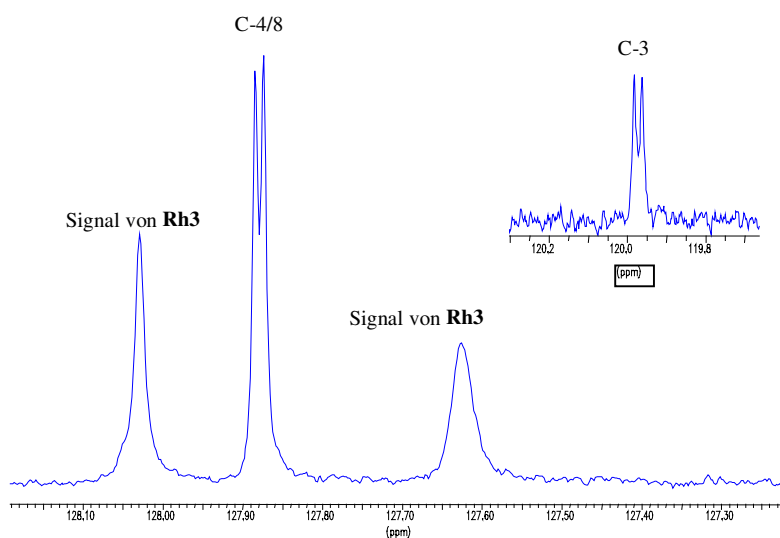
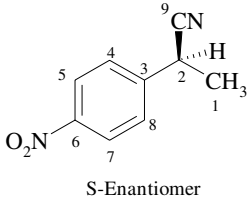


Abb. 105: Ausschnitte aus dem Spektrum von Nitril 1 mit Rh3

Dabei erreicht nur das Signal von C-3 eine Dispersion von fast 2 Hz, alle anderen $\Delta\nu$ -Werte bleiben darunter. Die Abb. 105 zeigt einen Ausschnitt aus dem Spektrum (C-3, kleines Bild, und C-4/8). Einige Signale erscheinen etwas verbreitert, C-9 hat auch im Referenzspektrum einen $\omega_{1/2}$ -Wert von ca. 2 Hz. Das Atom C-2 wird am weitesten entschirmt ($\Delta\delta = 0.25$), dagegen sind die Atome C-3 und C-6 - die beiden substituierten Atome im Aromaten - in demselben Maße abgeschirmt. Die einzelnen Werte sind in Tabelle 5-4 zusammengefasst.

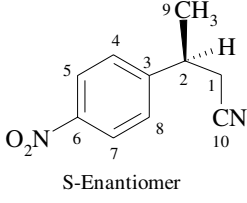
Tabelle 5-4: 2-(4'-Nitrophenyl)-propionitril mit **Rh3**

Chirale Verbindung			Zugabe von Rh3		
Nitril 1		δ [ppm]	$\delta_{+\text{Rh}}$ [ppm] ($\omega_{1/2}$ [Hz])	$\Delta\delta = \delta_{+\text{Rh}} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]
 <p>S-Enantiomer</p>	C-2	31.18	31.43 (2.0)	0.25	1.0
	C-3	120.26	119.97	-0.29	1.9
	C-4/8	127.88	127.88 (1.8)	-	1.2
	C-6	143.99	143.76 (1.3)	-0.23	0.8
	C-9	147.74	147.80	0.06	-

5.1.5 2-Methyl-3-(4'-nitrophenyl)-propionitril (Nitril 2) mit Rh3

Die Konzentration K/S betrug 1:7.1. Das Substrat lag racemisch vor. Die Atome C-3, C-9 und C-10 werden abgeschirmt. Die anderen Atome werden entschirmt. Die $\Delta\delta$ -Werte für C-1, C-3 und C-9 sind relativ groß - Tabelle 5-5. Bis auf die Signale von C-5/7 und C-6 zeigen alle Dispersion. Die Dispersionen bleiben unter 2 Hz. Die meisten Signale sind nur unbedeutend verbreitert.

Tabelle 5-5: 2-Methyl-3-(4'-nitrophenyl)-propionitril mit **Rh3**

Chirale Verbindung			Zugabe von Rh3		
Nitril 2		δ [ppm]	$\delta_{+\text{Rh}}$ [ppm] ($\omega_{1/2}$ [Hz])	$\Delta\delta = \delta_{+\text{Rh}} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]
 <p>S-Enantiomer</p>	C-1	25.94	26.31 (2.4)	0.33	1.9
	C-3	117.71	117.26	-0.45	0.8
	C-4/8	127.71	127.75	0.04	1.5
	C-6	147.28	147.32 (1.4)	0.04	-
	C-9	20.47	20.24	-0.23	1.7
	C-10	150.25	150.10	-0.15	1.2

Die Abb. 106 zeigt einige Signale aus dem Spektrum von Nitril **2** mit **Rh3**. Dargestellt sind die Signale vom Kohlenstoffatom der Nitrilgruppe, C-10 (**A**), C-4/8 (**B**) und die von C-1 und C-9, großer Ausschnitt.

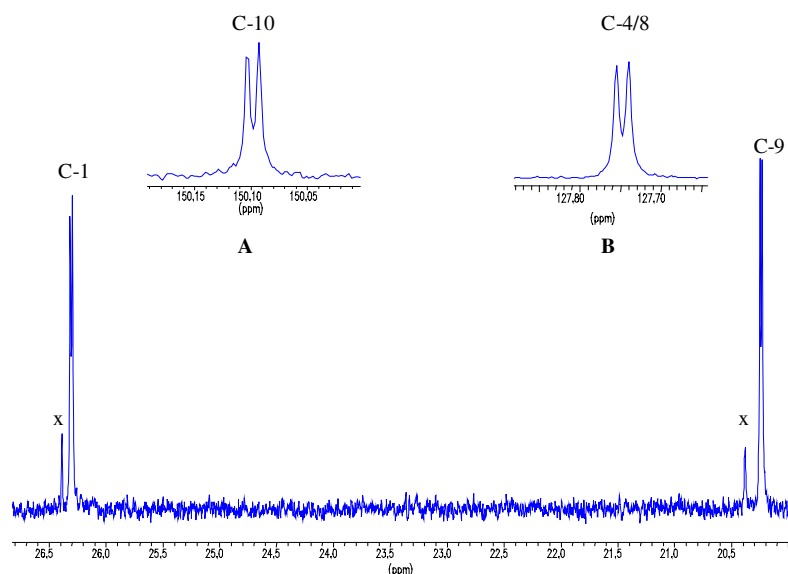


Abb. 106: Ausschnitte aus dem Spektrum von Nitril **2** mit **Rh3**
(x = Verunreinigung im Substrat)

5.1.6 Phenylmethylsulfoxid mit **Rh3**

Das Verhältnis K/S bei dieser Messung betrug 1:6.3. Die Atome neben der Komplexbildungsstelle sind in diesem Fall verbreitert (s. $\omega_{1/2}$); besonders stark betroffen ist das Kohlenstoffatom C-1, so daß die beobachtete Enantiomerentrennung nicht unbedingt aussagekräftig ist. Dies Atom wird relativ stark abgeschirmt ($\Delta\delta -0.8$). Auch das Atom C-7 ist abgeschirmt, der $\Delta\delta$ -Wert beträgt -0.46 . Die anderen Atome sind entschirmt. C-2/6 erreicht einen $\Delta\delta$ -Wert von 0.4. Dispersion zeigen die Signale der aromatischen Atome C-1, C-2/6 und die Methylgruppe C-7. Die einzelnen Werte sind in der Tabelle 5-6 aufgeführt.

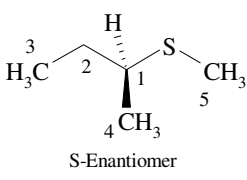
Tabelle 5-6: Phenylmethylsulfoxid mit **Rh3**

Chirale Verbindung			Zugabe von Rh3		
Phenylmethylsulfoxid		δ [ppm]	$\delta_{+\text{Rh}}$ [ppm] ($\omega_{1/2}$ [Hz])	$\Delta\delta = \delta_{+\text{Rh}} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]
 R-Enantiomer	C-1	145.70	144.90 (5.4)	-0.80	3.7
	C-2/6	123.49	123.89 (1.5)	0.40	-
	C-3/5	129.37	129.32 (1.5)	0.05	0.6
	C-4	131.05	131.13	0.08	-
	C-7	43.98	43.52 (1.6)	-0.46	2.3

5.1.7 *sec*-Butylmethylsulfid mit Rh3

Das Verhältnis K/S bei dieser Messung betrug 1:8.1. Das Substrat war racemisch. Es konnte keine Dispersionen beobachtet werden, wahrscheinlich aufgrund der verbreiterten Signale. Sie sind bis auf C-3 alle sehr breit und von Rauschen bedeckt, so daß die Halbwertsbreiten nicht exakt bestimmt werden können, sie liegen über 20 Hz. Die Verschiebungen sind nicht sehr groß und einige Atome werden abgeschirmt. Am wenigsten beeinflusst wird das Signal von C-3. Die Werte im einzelnen sind der Tabelle 5-7 zu entnehmen.

Tabelle 5-7: *sec*-Butylmethylsulfid mit **Rh3**

Chirale Verbindung			Zugabe von Rh3		
<i>sec</i> -Butylmethylsulfid		δ [ppm]	$\delta_{+\text{Rh}}$ [ppm] ($\omega_{1/2}$ [Hz])	$\Delta\delta = \delta_{+\text{Rh}} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]
	C-1	42.92	43.16	0.24	-
	C-2	29.18	28.92	-0.26	-
	C-3	11.49	11.42 (3.0)	-0.07	-
	C-4	20.25	20.10	-0.15	-
	C-5	13.13	13.35	0.22	-

5.2 Messungen mit dem Dirhodiumkomplex Rh4

Hier handelt es sich um einen Komplex mit einer neu synthetisierten Säure, **5c**. Die Verschiebungen der Substratsignale sind auch hier nicht besonders groß, wie auch die meisten der $\Delta\nu$ -Werte. In einer Probe befanden sich ca. 10 mg (7.52 μmol), gelöst in 0.7 ml CDCl_3 mit 10.5 μl Aceton (0.14 mmol und der entsprechenden Substratmenge).

5.2.1 β -Pinen mit Rh4

In diesem Fall wurde das ^{13}C -NMR-Spektrum mit einem Verhältnis K/S 1:5.6 gemessen. Das Enantiomerenverhältnis (s Abschnitt 7.2.8) war 1:2 ((1S,5S)- zu (1R,5R)-Enantiomer, 0.50). Bei dieser Messung waren die Verschiebungen ($\Delta\delta$) nicht groß. Es wurden $\Delta\nu$ -Werte zwischen 3 Hz und 30 Hz erreicht. Die beiden Signale der Doppelbindung, C-1 und C-7, unterscheiden sich recht stark. Das quartäre Kohlenstoffatom C-1 ist sehr breit ($\omega_{1/2}$ ca. 4 Hz) und die Signale der Enantiomere sind stark von Rauschen bedeckt, wogegen das Signal der Methylengruppe ein relativ scharfes Signal ergibt ($\omega_{1/2}$ 3.9 Hz), das sicherer ausgewertet werden konnte.

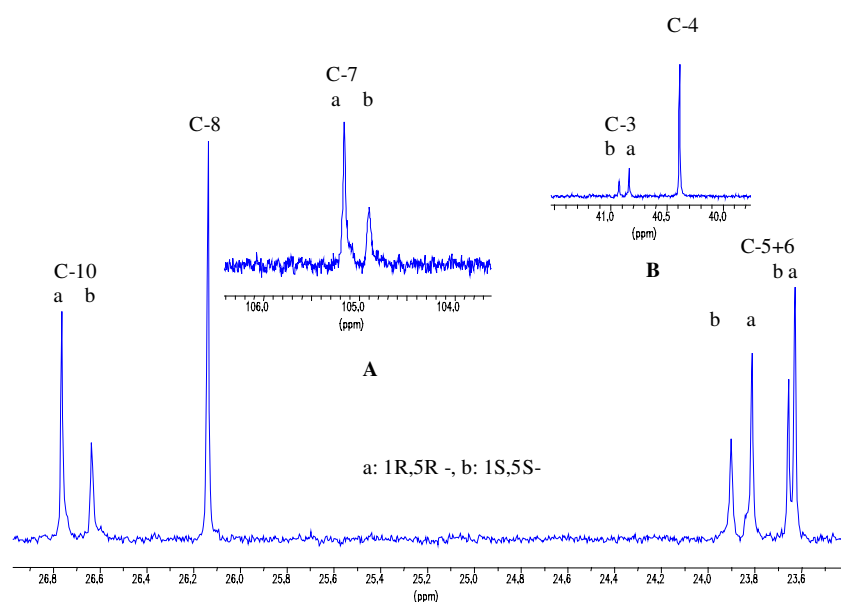
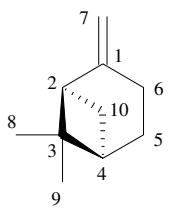


Abb. 107: Ausschnitte aus dem Spektrum von β -Pinen mit Rh4

Die Abb. 107 zeigt Ausschnitte aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum. Der große Ausschnitt zeigt die Signale von C-5+6, C-8 und C-10. Die anderen beiden Ausschnitte veranschaulichen die Wirkung von **Rh4** auf C-7 (**A**) und C-3 und C-4 (**B**). Der FID wurde sowohl mit LB 0.3 als auch ohne LB gerechnet. Die Signale von C-1 sind nur mit LB 0.3 erkennbar, während die

Aufspaltung des Signals von C-3 nur ohne LB erkennbar wird. Die Ergebnisse im einzelnen sind wieder der Tabelle 5-8 aufgeführt. Die Integralverhältnisse wurden dem Spektrum aus der Berechnung ohne LB entnommen.

Tabelle 5-8: β -Pinen mit **Rh4**

Chirale Verbindung		Zugabe von Rh4					
β -Pinen		δ [ppm]	Enantiomer	$\delta_{+\text{Rh}}$ [ppm] ($\omega_{1/2}$ [Hz])	$\Delta\delta = \delta_{+\text{Rh}} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]	I
 (1R,5R)-Pinen	C-1	152.36	1S,5S	153.97 (ca. 4)	1.61	29.7	
	C-1	152.36	1R,5R	153.66 (ca. 4)	1.30	29.7	
	C-2	51.78	1S,5S	51.89	0.20	2.8	
	C-2	51.78	1R,5R	51.95	0.17	2.8	
	C-3	40.65	1S,5S	40.93	0.28	9.2	0.63
	C-3	40.65	1R,5R	40.83	0.18	9.2	0.63
	C-4	40.42	1S,5S	40.39 (1.3)	-0.03	0.8	
	C-4	40.42	1R,5R	40.38 (1.3)	-0.04	0.8	
	C-5+6	23.58	1S,5S	23.90	0.32	9.2	0.62
		23.58	1R,5R	23.81	0.23	9.2	0.62
		23.57	1S,5S	23.65	0.08	2.8	
		23.57	1R,5R	23.63	0.06	2.8	
	C-7	105.89	1R,5R	105.15 (3.9)	-0.74	26.5	0.53
	C-7	105.89	1S,5S	104.89 (3.9)	-1.00	26.5	0.53
C-8	26.10		26.14	0.04	-		
C-10	26.97	1R,5R	26.76	-0.21	12.9	0.52	
	26.97	1S,5S	26.62	-0.35	12.9	0.52	

5.2.2 Styroloxid mit Rh4

Styroloxid wurde mit Rh4 in einer Konzentration K/S 1:8.3 vermessen. Das Verhältnis der Enantiomere konnte an den Signalen von C-3, nach Behandlung des FID mit „Resolution Enhancement“ (GB 50 %, LB -0.7), berechnet werden, es beträgt ca. 1:2 (0.51) (s. Abschnitt 7.2.8). Das quartäre Kohlenstoffatom im Aromaten wird abgeschirmt, $\Delta\delta = -0.09$. Das Signal erscheint geringfügig verbreitert und zeigt etwas Dispersion ($\Delta\nu = 0.6$ Hz).

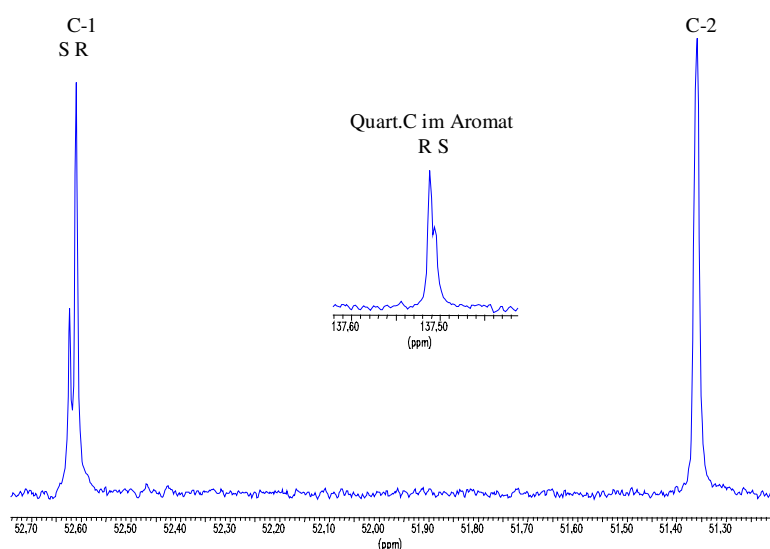


Abb. 108: Ausschnitte aus dem Spektrum von Styroloxid mit Rh4

Abb. 108 illustriert die Daten aus der Tabelle 5-9 beispielhaft mit den Signalen der Atome C-1, C-2 und C-3 (kleines Bild). Die größte Verschiebung zeigen die Signale von C-1 und C-2 (s. Tabelle 5-9). Nur C-1 zeigt noch Dispersion, $\Delta\nu = 1.3$ Hz. Die Signale sind nur unwesentlich verbreitert.

Tabelle 5-9: Styroloxid mit Rh4

Chirale Verbindung			Zugabe von Rh4			
Styroloxid		δ [ppm]	Enantiomer	δ_{+Rh} [ppm] ($\omega_{1/2}$ [Hz])	$\Delta\delta = \delta_{+Rh} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]
 R-(+)-Styroloxid	C-1	52.37	S	52.62	0.25	1.3
	C-1	52.37	R	52.61	0.24	1.3
	C-2	51.23		51.36	0.13	-
	Aromat: C	137.60	S	137.51 (1.3)	-0.09	0.6
	C	137.60	R	137.51 (1.3)	-0.09	0.6
	CH	125.50		125.57	0.07	-

5.2.3 Menthon mit Rh4

Vom Verhältnis K/S 1:6.3 wurde ein ^{13}C -NMR-Spektrum gemessen. Das Signal des Kohlenstoffatoms der Carbonylgruppe ist stark verbreitert und erscheint als von Rauschen bedecktes Dublett ($\omega_{1/2}$ 11 Hz). Daher ist der $\Delta\nu$ -Wert von 4.3 Hz unsicher. Das Signal von C-1 ist als einziges stark verschoben ($\Delta\delta = 1.01$). Die Verschiebungen der anderen Signale sind eher unwesentlich ($\Delta\delta < \pm 0.2$) und liegen innerhalb der Fehlergrenzen, auch die $\Delta\nu$ -Werte sind eher klein.

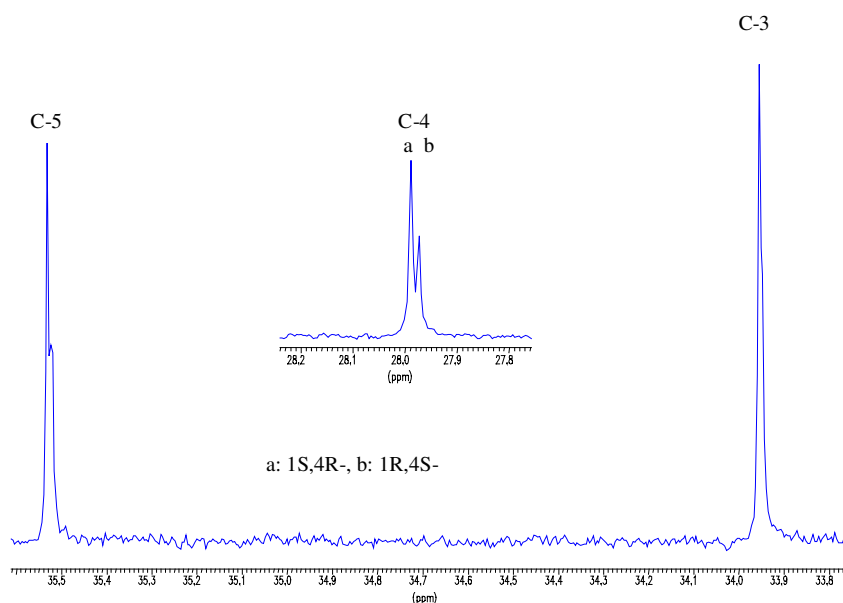
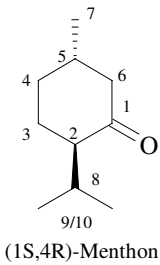


Abb. 109: Ausschnitte aus dem Spektrum von Menthon mit Rh4

Die Abb. 109 zeigt Ausschnitte aus dem Spektrum, als Beispiele wurden die Signale der Atome C-3 und C-5, sowie C-4 (kleines Bild) ausgewählt. Um das Verhältnis der Enantiomere zu bestimmen wurde „Resolution Enhancement“ durchgeführt (GB 50 %, LB -0.2). Das Enantiomerenverhältnis konnte an den Signalen von C-4 berechnet werden, es beträgt ca. 1:1.64 (0.61) (s. Abschnitt 7.2.8). Nach der mathematischen Behandlung waren auch die Enantiomerensignale der Atome C-3 und C-5 getrennt worden. Die Ergebnisse im einzelnen sind in Tabelle 5-10 angegeben.

Tabelle 5-10: Menthon mit **Rh4**

Chirale Verbindung			Zugabe von Rh4			
Menthon		δ [ppm]	Enantiomer	δ_{+Rh} [ppm] ($\omega_{1/2}$ [Hz])	$\Delta\delta = \delta_{+Rh} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]
 (1S,4R)-Menthon	C-1	212.51		213.52 (11.5)	1.01	4.3
	C-2	55.91		56.04	0.13	-
	C-3	33.94	1S,4R	33.96	0.02	0.8
	C-3	33.94	1R,4S	33.95	0.01	0.8
	C-4	27.88	1S,4R	27.99	0.11	1.6
	C-4	27.88	1R,4S	27.97	0.09	1.6
	C-5	35.34	1S,4R	35.53	0.19	1.2
	C-5	35.34	1R,4S	35.52	0.18	1.2
	C-6	50.89		50.78	-0.11	-
	C-7	22.31		22.25	-0.06	-
	C-8	25.90		26.05 (1.4)	0.15	-
	C-9	21.24		21.16	0.08	-

5.2.4 2-(4'-Nitrophenyl)-propionitril (Nitril 1) mit Rh4

Das racemische Nitril 1 wurde in einer Konzentration K/S = 1:5.9 vermessen. Die Atome C-3 und C-6 werden abgeschirmt, alle anderen entschirmt. Die $\Delta\delta$ -Werte übersteigen nicht ± 0.25 . Dispersion zeigen die Signale von C-1, C-2 und C-3. Wobei C-1 den größten $\Delta\nu$ -Wert von 4.6 Hz erreicht. Die Abb. 110 zeigt Ausschnitte aus dem Spektrum mit C-1, C-2 und C-3.

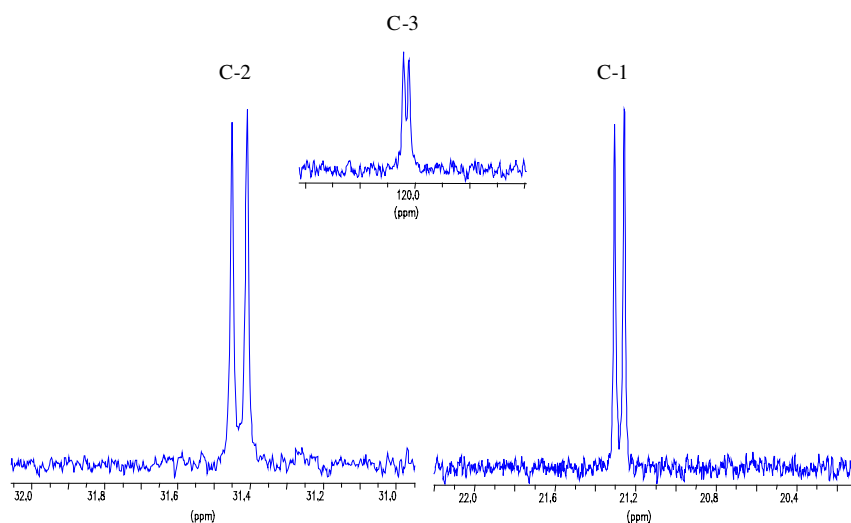
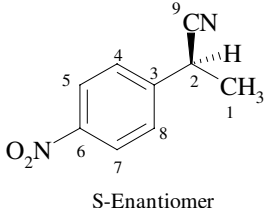


Abb. 110: Ausschnitte aus dem Spektrum von Nitril 1 mit Rh4

Das Signal von C-9 als Komplexierungszentrum oder Kohlenstoffatom direkt daneben ist gegenüber dem Referenzspektrum nicht verbreitert ($\omega_{1/2} = 2.2 \text{ Hz} = \text{Referenz}$). Die anderen Signale zeigen nur geringfügige Verbreiterung.

Tabelle 5-11: 2-(4'-Nitrophenyl)-propionitril mit Rh4

Chirale Verbindung			Zugabe von Rh4		
Nitril 1		δ [ppm]	$\delta_{+\text{Rh}}$ [ppm] ($\omega_{1/2}$ [Hz])	$\Delta\delta = \delta_{+\text{Rh}} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]
 S-Enantiomer	C-1	21.26	21.28	0.02	4.6
	C-2	31.18	31.43	0.25	4.2
	C-3	120.26	120.03	-0.13	1.9
	C-6	143.99	143.76	-0.23	-
	C-9	147.74	147.83	0.09	-

5.2.5 2-Methyl-3-(4'-nitrophenyl)-propionitril (Nitril 2) mit Rh4

Das racemische Nitril 2 wurde in eine Konzentration 1:5.6 vermessen. Einige Atome sind abgeschirmt und einige entschirmt. Die Abb. 111 zeigt in Ausschnitten aus dem Spektrum die Signale der Atome C-2, C-9 und C-4/8.

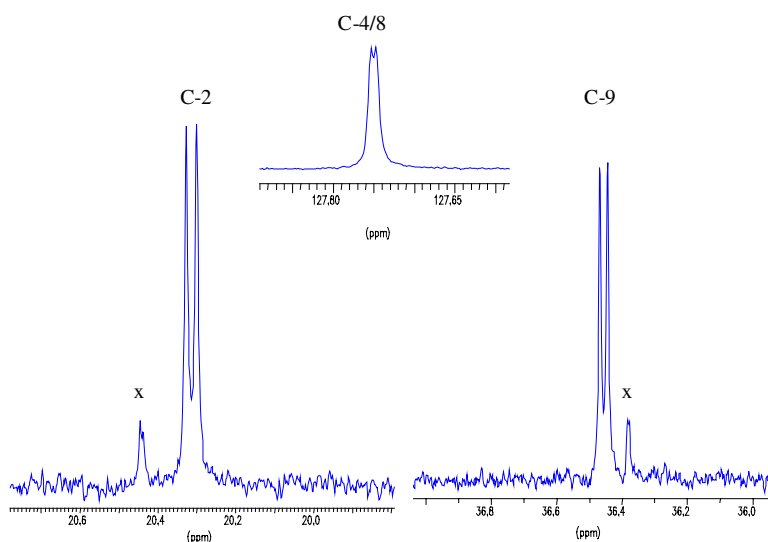
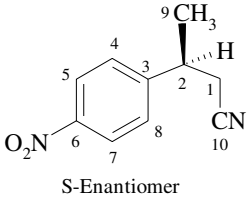


Abb. 111: Ausschnitte aus dem Spektrum von Nitril 2 mit Rh4

(x = Verunreinigungen aus dem Substrat)

Einige Signale sind gegenüber dem Referenzspektrum verbreitert (s. Tabelle 5-12). Dispersion zeigen mehrere Signale, die größten $\Delta\nu$ -Werte zeigen die Signale von C-2 und C-9 mit 2.5 Hz und 2.7 Hz. Die größte Verschiebung zeigen C-3 ($\Delta\delta = -0.42$) und C-1 ($\Delta\delta = 0.33$).

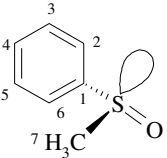
Tabelle 5-12: 2-Methyl-3-(4'-nitrophenyl)-propionitril mit **Rh4**

Chirale Verbindung			Zugabe von Rh4		
Nitril 2		δ [ppm]	$\delta_{+\text{Rh}}$ [ppm] ($\omega_{1/2}$ [Hz])	$\Delta\delta = \delta_{+\text{Rh}} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]
 S-Enantiomer	C-1	25.94	26.27	0.33	-
	C-2	36.45	36.41	-0.04	2.5
	C-3	117.71	117.29 (2.0)	-0.42	0.8
	C-4/8	127.71	127.75 (1.5)	0.04	0.6
	C-6	147.28	147.39	0.11	-
	C-9	20.47	20.31	-0.16	2.7
	C-10	150.25	150.12 (1.3)	-0.13	0.8

5.2.6 Phenylmethylsulfoxid mit Rh4

In diesem Fall wurde das Spektrum wieder von einem Verhältnis K/S 1:6.3 gemessen. Da das Substrat racemisch vorlag, konnte die Absolutkonfiguration nicht zugeordnet werden. Bemerkenswerterweise wurden die beiden Kohlenstoffatome C-1 und C-7 (s. Abschnitt 5.1.6) recht weit abgeschirmt. Darüber hinaus sind alle Signale gegenüber dem Referenzspektrum verbreitert. Nur an C-7 ist eine Dispersion zu beobachten. Auf „Resolution Enhancement“ wurde verzichtet, da keine Überprüfung eines Integralverhältnisses angezeigt war. Die einzelnen Ergebnisse sind Tabelle 5-13 zu entnehmen.

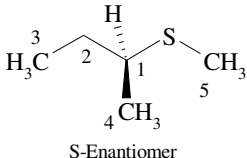
Tabelle 5-13 Phenylmethylsulfoxid mit **Rh4**

Chirale Verbindung			Zugabe von Rh4		
Phenylmethylsulfoxid		δ [ppm]	$\delta_{+\text{Rh}}$ [ppm] ($\omega_{1/2}$ [Hz])	$\Delta\delta = \delta_{+\text{Rh}} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]
 R-Enantiomer	C-1	145.73	144.85 (3.5)	-0.88	-
	C-2/6	123.47	123.88 (1.4)	0.41	-
	C-3/5	129.35	129.40 (1.6)	0.05	-
	C-4	131.02	131.21 (1.8)	0.19	-
	C-7	43.96	43.54 (3.6)	-0.42	1.6
	C-7	43.96	43.52 (3.6)	-0.44	1.6

5.2.7 *sec*-Butylmethylsulfid mit Rh4

Es wurde eine Messung mit K/S 1:7.7 durchgeführt. Die Signale sind sehr breit und mit Rauschen bedeckt, daher sind die Halbwertsbreiten nicht exakt bestimmbar, sie liegen im Bereich von 20 Hz. Dispersionen können nicht beobachtet werden, vielleicht aufgrund der großen Halbwertsbreiten. Einige Atome werden abgeschirmt. Die Atome C-1 und C-5 neben dem Komplexierungszentrum werden entschirmt. Nur das Signal von C-3 ist wieder relativ wenig beeinflusst.

Tabelle 5-14: *sec*-Butylmethylsulfid mit Rh4

Chirale Verbindung			Zugabe von Rh4		
<i>sec</i> -Butylmethylsulfid		δ [ppm]	$\delta_{+\text{Rh}}$ [ppm] ($\omega_{1/2}$ [Hz])	$\Delta\delta = \delta_{+\text{Rh}} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]
 <p>S-Enantiomer</p>	C-1	42.92	43.20	0.28	-
	C-2	29.18	28.93	-0.25	-
	C-3	11.49	11.44 (2.2)	-0.05	-
	C-4	20.25	19.97	-0.28	-
	C-5	13.13	13.50	0.37	-

5.3 Messungen mit dem Dirhodiumkomplex Rh5

Rh5 ist der Dirhodiumkomplex mit R-(+)-Methoxytrifluormethyl(4-methoxy)-phenyllessigsäure (**5b**) als Ligand. Dieser Komplex war auch nur mit Acetonzugabe in ausreichender Menge in CDCl_3 löslich. Es wurden jeweils 10 mg Dirhodiumkomplex (7.95 μmol) in 0.7 ml CDCl_3 mit 10.5 μl Aceton- d_6 (0.14 mmol) in einer Probe gelöst und mit Substrat versehen. Die Effekte, die von diesem Komplex hervorgerufen werden liegen in ihren Werten zwischen denen von **Rh3** und **Rh4**. **Rh5** bildet damit eine Gruppe mit **Rh3** und **Rh4** wie in den ^1H -NMR-Messungen.

5.3.1 β -Pinen mit Rh5

Es herrschten die gleichen Bedingungen wie bei der Messung des Substrates mit **Rh4**, K/S 6.7. Die $\Delta\nu$ -Werte sind allerdings geringer. Die Signale der Atome C-1 und C-7 sind breit und mit Rauschen bedeckt. Die Abb. 112 veranschaulicht das Verhalten der Signale C-1 (**A**), C-7 (**B**) und im großen Ausschnitt C-5+6, C-8 und C-10.

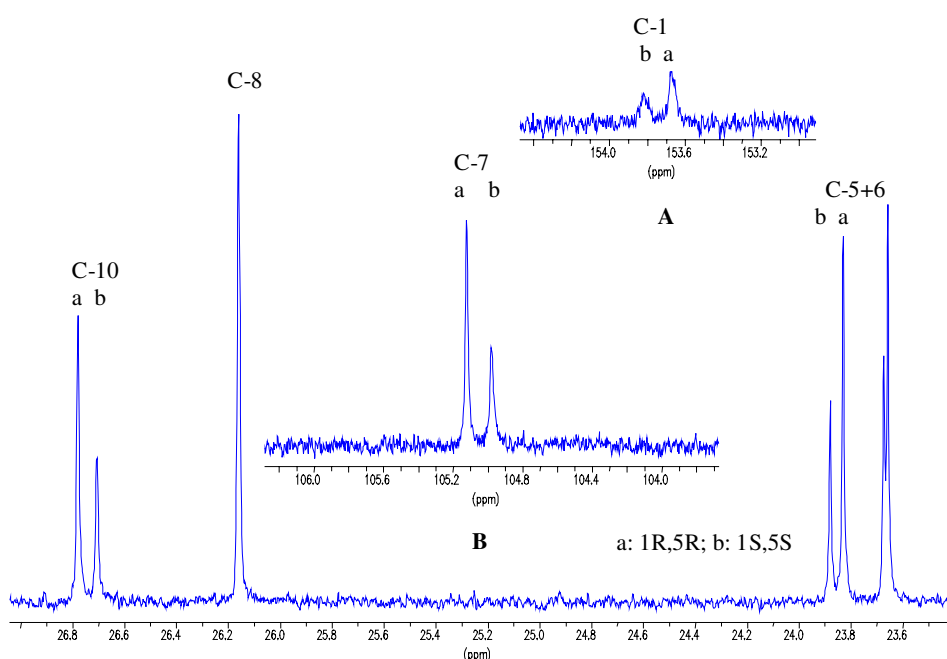
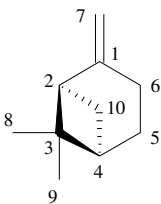


Abb. 112: Ausschnitte aus dem Spektrum β -Pinen mit Rh5

Außer C-1 und C-7 sind auch einige andere Signale etwas verbreitert. Der FID wurde zur Ermittlung der chemischen Verschiebung und Dispersion ohne LB-Wert fourier-transformiert. An einigen Signalen konnte das Enantiomerenverhältnis berechnet werden (s. Abschnitt 7.2.8). Die Atome C-7 und C-10 werden abgeschirmt, alle anderen entschirmt. Die Atome

C-1 und C-7 werden am weitesten verschoben, $\Delta\delta$ um 1.0. Dispersion zeigen alle Signale bis auf die der Atome C-8 und C-9. Die größten $\Delta\nu$ -Werte zeigen C-1, C-7 und C-10. Die Werte im einzelnen sind in Tabelle 5-15 aufgeführt.

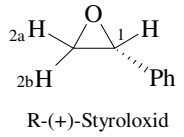
Tabelle 5-15: β -Pinen mit **Rh5**

Chirale Verbindung			Zugabe von Rh5				
β -Pinen		δ [ppm]	Enantiomer	δ_{+Rh} [ppm] ($\omega_{1/2}$ [Hz])	$\Delta\delta = \delta_{+Rh} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]	I
 (1R,5R)-Pinen	C-1	152.36	1S,5S	153.82 (3.4)	1.46	15.1	
	C-1	152.36	1R,5R	153.68 (3.4)	1.32	15.1	
	C-2	51.78	1S,5S	52.02 (2.2)	0.24	1.0	
	C-2	51.78	1R,5R	52.01 (2.2)	0.23	1.0	
	C-3	40.65	1S,5S	40.89	0.24	5.2	0.63
	C-3	40.65	1R,5R	40.84	0.19	5.2	0.63
	C-4	40.42	1S,5S	40.45 (1.5)	0.03	0.6	
	C-4	40.42	1R,5R	40.44 (1.5)	0.02	0.6	
	C-5+6	23.58	1S,5S	23.88	0.30	5.2	0.55
		23.58	1R,5R	23.83	0.25	5.2	0.55
		23.57	1S,5S	23.67	0.10	1.5	
		23.57	1R,5R	23.66	0.09	1.5	
	C-7	105.89	1R,5R	105.12 (1.7)	-0.77	14.4	0.52
	C-7	105.89	1S,5S	104.98 (2.3)	-0.91	14.4	0.52
	C-8	26.10		26.16	0.06	-	
	C-10	26.97	1R,5R	26.78 (1.1)	-0.19	7.5	0.57
C-10	26.97	1S,5S	26.71 (1.3)	-0.26	7.5	0.57	

5.3.2 Styroloxid mit Rh5

Styroloxid wurde mit K/S 1:6.3 vermessen. Das quartäre Kohlenstoffatom im Aromaten wird im Gegensatz zu den anderen Atomen abgeschirmt. Die Signale von C-1 und C-2 werden am weitesten verschoben, die $\Delta\delta$ -Werte bleiben aber unter 0.3. Dispersion konnte an C-1 und dem quartären Kohlenstoffatom im Aromaten beobachtet werden. Anhand der Signale von C-1 konnte das Enantiomerenverhältnis berechnet werden, der Wert beträgt 0.45 (s. Abschnitt 7.2.8). Der FID wurde dazu mit „Resolution Enhancement“ bearbeitet (GB 30 %, LB -0.3). Die beobachteten Dispersionen sind nicht groß. Einige Werte für $\Delta\delta$ und $\Delta\nu$ sind in Tabelle 5-16 aufgeführt.

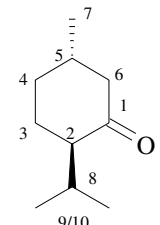
Tabelle 5-16: Styroloxid mit **Rh5**

Chirale Verbindung			Zugabe von Rh5				
Styroloxid		δ [ppm]	Enantiomer	$\delta_{+\text{Rh}}$ [ppm] ($\omega_{1/2}$ [Hz])	$\Delta\delta = \delta_{+\text{Rh}} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]	
 R-(+)-Styroloxid	C-1	52.37	S	52.65 (2.1)	0.28	1.2	
	C-1	52.37	R	52.64	0.27	1.2	
	C-2	51.23		51.36 (1.4)	0.13	-	
	Aromat:						
	C	137.60	S	137.51	-0.09	0.8	
	C	137.60	R	137.52 (1.6)	-0.08	0.8	
	CH	125.50		125.58	0.08	-	

5.3.3 Menthon mit Rh5

Das Verhältnis K/S betrug 1:10 in der Messung. Das Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe (C-1) ist breit und von Rauschen bedeckt ($\omega_{1/2}$ 5.4 Hz). Dispersion ist nur an C-4 zu beobachten, der $\Delta\nu$ -Wert ist mit 0.8 Hz gering. Die Trennung reicht zur Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses nicht aus. Die Atome C-6, C-7 und C-9 sind abgeschirmt. Die Signale sind bis auf C-1 nicht wesentlich verbreitert. Die Werte der Messung sind Tabelle 5-17 zu entnehmen.

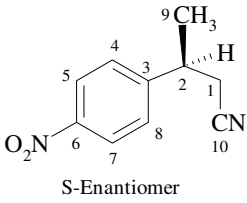
Tabelle 5-17: Menthon mit **Rh5**

Chirale Verbindung			Zugabe von Rh5			
Menthon		δ [ppm]	Enantiomer	$\delta_{+\text{Rh}}$ [ppm] ($\omega_{1/2}$ [Hz])	$\Delta\delta = \delta_{+\text{Rh}} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]
 (1S,4R)-Menthon	C-1	212.51		213.16 (5.4)	0.65	-
	C-2	55.91		55.99	0.08	-
	C-4	27.88	1S,4R	27.94 (1.5)	0.06	0.8
	C-4	27.88	1R,4S	27.93 (1.5)	0.05	0.8
	C-5	35.50		35.50	-	-
	C-6	50.89		50.81	-0.08	-
	C-7	22.31		22.27	-0.04	-
	C-8	25.90		25.99	0.09	-
	C-9	21.24		21.19	-0.05	-

5.3.4 2-Methyl-3-(4'-nitrophenyl)-propionitril (Nitril 2) mit Rh5

Die Messung wurde mit einem Verhältnis K/S 1:9.1 durchgeführt. Die Signale von C-1 und C-3 werden am stärksten verschoben, $\Delta\delta$ -Werte zwischen 0.28 und -0.38 werden beobachtet. Dispersion ist an den Signalen der Atome C-1, C-2, C-4/8 und C-10 zu beobachten, allerdings erreichen die $\Delta\nu$ -Werte höchstens 1.5 Hz. Die Signale von C-1 und C-2 sind etwas breiter als im Referenzspektrum. Die einzelnen Werte sind der Tabelle 5-18 zu entnehmen.

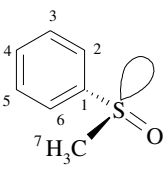
Tabelle 5-18: 2-Methyl-3-(4'-nitrophenyl)-propionitril mit Rh5

Chirale Verbindung			Zugabe von Rh5		
Nitril 2		δ [ppm]	δ_{+Rh} [ppm] ($\omega_{1/2}$ [Hz])	$\Delta\delta = \delta_{+Rh} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]
 <p>S-Enantiomer</p>	C-1	25.94	26.22 (2.6)	0.28	1.3
	C-2	36.45	36.43 (2.1)	-0.02	1.4
	C-3	117.71	117.33	-0.38	-
	C-4/8	127.71	127.76	0.05	1.5
	C-6	147.28	147.34	0.06	-
	C-9	20.47	20.30	-0.17	-
	C-10	150.25	150.17	-0.08	1.4

5.3.5 Phenylmethyloxid mit Rh5

Das Verhältnis K/S betrug 1:8.3. Die Verschiebungen der Atome unterscheiden sich stark. Die Atome C-1, C-3/5 und C-7 werden abgeschirmt. Die größten $\Delta\delta$ -Werte erreichen die Signale der Atome C-1, C-2/6 und C-7. Dispersion zeigt nur das Signal von C-2/6. Die Signale sind alle etwas verbreitert. Am stärksten betroffen sind die Signale von C-1 und C-2/6. Die Werte im einzelnen sind Tabelle 5-19 zu entnehmen.

Tabelle 5-19: Phenylmethyloxid mit Rh5

Chirale Verbindung			Zugabe von Rh5		
Phenylmethyloxid		δ [ppm]	δ_{+Rh} [ppm] ($\omega_{1/2}$ [Hz])	$\Delta\delta = \delta_{+Rh} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]
 <p>R-Enantiomer</p>	C-1	145.70	145.10 (2.8)	-0.60	-
	C-2/6	123.49	123.84 (2.0)	0.35	1.2
	C-4	131.05	131.13	0.08	-
	C-7	43.98	43.65	-0.33	-

5.3.6 *sec*-Butylmethylsulfid mit Rh5

Die Messung wurde mit K/S 1:7.1 durchgeführt. Die Signale waren bis auf das von C-3 erheblich verbreitert und mit Rauschen bedeckt, so daß bei einigen auch die Halbwertsbreiten ($\omega_{1/2}$) bei C-1 und C-4 nicht mehr ermittelt werden konnten. Atome wurden sowohl abgeschirmt als auch entschirmt. Die $\Delta\delta$ -Werte waren nicht größer als ± 0.38 . Dispersion konnte an keinem Signal festgestellt werden. Die Werte werden in Tabelle 5-20 aufgeführt.

Tabelle 5-20: *sec*-Butylmethylsulfid mit Rh5

Chirale Verbindung			Zugabe von Rh5		
<i>sec</i> -Butylmethylsulfid		δ [ppm]	$\delta_{+\text{Rh}}$ [ppm] ($\omega_{1/2}$ [Hz])	$\Delta\delta = \delta_{+\text{Rh}} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]
<p>S-Enantiomer</p>	C-1	42.92	43.27	0.35	-
	C-2	29.18	28.80 (12)	-0.38	-
	C-3	11.49	11.43 (2.2)	-0.06	-
	C-4	20.25	20.00	-0.25	-
	C-5	13.13	13.43 (26)	0.30	-

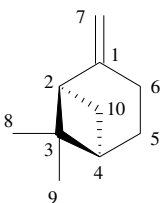
5.4 Messungen mit dem Dirhodiumkomplex Rh7

Dieser Dirhodium-Komplex konnte nur unter Zugabe von Methanol- d_4 als polarem Additiv in ausreichender Menge in CDCl_3 gelöst werden. Es wurden 10 mg Dirhodiumkomplex in 0.7 ml CDCl_3 mit Zusatz von 10.5 μl Methanol- d_4 pro Probe gelöst und die entsprechende Menge an Substrat zugegeben.

5.4.1 β -Pinen mit Rh7

Die Messung erfolgte mit der Konzentration K/S 1:5. Die Signale sind kaum verbreitert. Die Verschiebungen der Signale sind gering, nur das Signal von C-7 wird um $\Delta\delta = -0.15$ verschoben. Alle Atome bis auf C-1 werden abgeschirmt. Geringe Dispersionen zeigen die Signale von C-1, C-7 und C-10. Die Dispersionen erreichen 2 Hz nicht. Nach Bearbeitung des FID mit „Resolution Enhancement“ (GB 30 %, LB -0.2) konnte an den Signalen von C-7 ein Enantiomerenverhältnis von 0.52 bestimmt werden (s. Abschnitt 7.2.8). Die Werte im einzelnen sind in Tabelle 5-21 aufgeführt.

Tabelle 5-21: β -Pinen mit Rh7

Chirale Verbindung			Zugabe von Rh7			
β -Pinen		δ [ppm]	Enantiomer	$\delta_{+\text{Rh}}$ [ppm] ($\omega_{1/2}$ [Hz])	$\Delta\delta = \delta_{+\text{Rh}} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]
 (1R,5R)-Pinen	C-1	152.40	1S,5S	152.45 (1.7)	0.05	1.2
	C-1	152.40	1R,5R	152.46 (1.7)	0.06	1.2
	C-7	105.88	1R,5R	105.73	-0.15	1.6
	C-7	105.88	1S,5S	105.75	-0.13	1.6
	C-9	21.84		21.78	-0.06	-
	C-10	26.97	1R,5R	26.91 (1.7)	-0.06	1.2
	C-10	26.97	1S,5S	26.92 (1.7)	-0.05	1.2

5.4.2 Styroloxid und Menthon mit Rh7

Die Messung mit Styroloxid wurde bei K/S 1:4 durchgeführt. Es ergeben sich keine Signalverbreiterungen. Die Signale sind nur minimal verschoben und zeigen keine Dispersionen. Der Dirhodium-Komplex scheint dieses Epoxid zumindest unter diesen Bedingungen nicht zu beeinflussen. Auf eine tabellarische Auflistung der ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten wurde daher verzichtet.

Das Verhältnis K/S der Messung mit Menthon betrug 1:5.3. Es ergibt sich dasselbe Bild wie bei Styroloxid. Menthon wird von **Rh7** kaum beeinflusst und zeigt keine Dispersion. Lediglich das Signal von C-1 wird um $\Delta\delta = -0.07$ zu hohen Frequenzen verschoben, dieses Signal weist eine Halbwertsbreite von $\omega_{1/2} = 3.2$ Hz auf. Auch hier wurde auf eine Tabelle verzichtet.

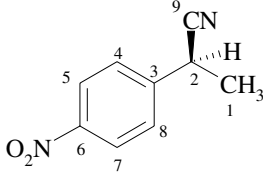
5.4.3 Nitrile mit Rh7

In diesem Fall konnten beide Nitrile mit **Rh7** vermessen werden.

5.4.3.1 2-(4'-Nitrophenyl)-propionitril (Nitril 1) mit Rh7

Die Messung wurde mit K/S 1:4.5 durchgeführt. Die Signale wurden durch den Komplex nicht verbreitert. Sie werden bis zu $\Delta\delta = -0.26$ verschoben. Alle Atome werden abgeschirmt, nur C-2 nicht. Dispersion zeigt keines der Signale. Die Werte sind in der Tabelle 5-22 aufgeführt.

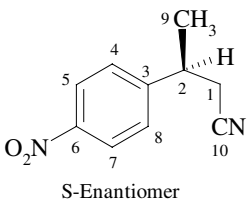
Tabelle 5-22: 2-(4'-Nitrophenyl)-propionitril mit **Rh7**

Chirale Verbindung		Zugabe von Rh7			
Nitril 1		δ [ppm]	$\delta_{+\text{Rh}}$ [ppm]	$\Delta\delta = \delta_{+\text{Rh}} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]
 <p>S-Enantiomer</p>	C-1	21.25	21.14	-0.11	-
	C-2	31.19	31.26	0.07	-
	C-3	120.27	120.01	-0.26	-
	C-5/7	124.49	124.42	-0.07	-
	C-6	143.98	143.84	-0.14	-

5.4.3.2 2-Methyl-3-(4'-nitrophenyl)-propionitril (Nitril 2) mit Rh7

Das Verhältnis K/S betrug 1:4.5 bei dieser Messung. Die Signale wurden kaum verbreitert. Es werden wieder einige Atome abgeschirmt und einige entschirmt. Die Signale von C-1 und C-2 zeigen Dispersion, wenn auch nur von $\Delta\nu = 0.6$ Hz und 1.3 Hz. Es ergeben sich also durchaus Unterschiede zwischen den beiden Nitrilen. Die Werte im einzelnen sind der Tabelle 5-23 zu entnehmen.

Tabelle 5-23: 2-Methyl-3-(4'-nitrophenyl)-propionitril mit **Rh7**

Chirale Verbindung		Zugabe von Rh7			
Nitril 2		δ [ppm]	$\delta_{+\text{Rh}}$ [ppm] ($\omega_{1/2}$ [Hz])	$\Delta\delta = \delta_{+\text{Rh}} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]
 <p>S-Enantiomer</p>	C-1	25.94	26.23 (1.9)	0.29	0.6
	C-2	36.46	36.45	-0.01	1.3
	C-3	117.73	117.45	-0.28	-
	C-9	20.47	20.33	-0.16	-
	C-10	150.25	150.19	-0.06	-

5.4.4 Phenylmethylsulfoxid mit Rh7

Die Messung wurde bei K/S 1:6.3 durchgeführt. Dieses Substrat unterscheidet sich in seinem Verhalten im ^{13}C -NMR-Spektrum mit **Rh7** völlig von den bisher vorgestellten. Die Signale sind nicht verbreitert. Die Ausschnitte der Abb. 113 zeigen die Signale, die Dispersion durch den Einfluß von **Rh7** aufweisen: C-1 (**A**), C-7 (**B**), C-3/5 (**C**) und C-2/6 (**D**).

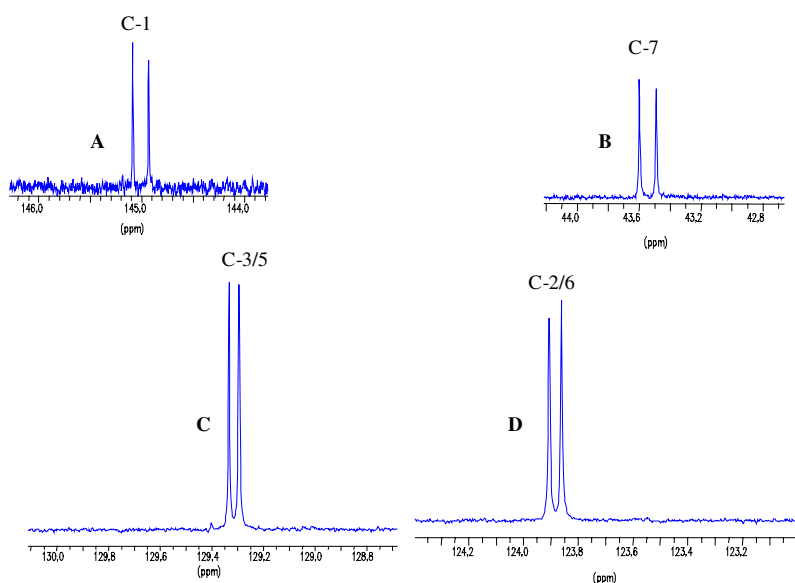
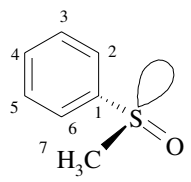


Abb. 113: Ausschnitte aus dem Spektrum von Phenylmethylsulfoxid mit Rh7

Es werden Atome abgeschirmt und entschirmt. Die $\Delta\delta$ -Werte liegen zwischen -0.53 und 0.35 . C-4 und C-3/5 erfahren die geringste Verschiebung mit $\Delta\delta$ von -0.02 und -0.1 . Nur das Signal von C-4 zeigt keine Dispersion. Den geringsten $\Delta\nu$ -Wert zeigt das Signal von C-3/5 mit 3.8 Hz, den größten $\Delta\nu$ -Wert zeigt C-1 mit 15.5 Hz. Die Werte im einzelnen sind in Tabelle 5-24 aufgeführt.

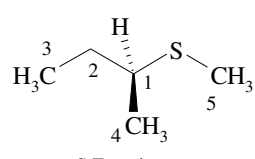
Tabelle 5-24: Phenylmethylsulfoxid **Rh7**

Chirale Verbindung			Zugabe von Rh7		
Phenylmethylsulfoxid		δ [ppm]	$\delta_{+\text{Rh}}$ [ppm]	$\Delta\delta = \delta_{+\text{Rh}} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]
 R-Enantiomer	C-1	145.46	145.09	-0.37	15.5
	C-1	145.46	144.93	-0.53	15.5
	C-2/6	123.55	123.90	0.35	4.4
	C-2/6	123.55	123.86	0.31	4.4
	C-3/5	129.43	129.33	-0.10	3.8
	C-3/5	129.43	129.29	-0.14	3.8
	C-7	43.86	43.60	-0.26	10.9
	C-7	43.86	43.49	-0.37	10.9

5.4.5 *sec*-Butylmethylsulfid mit Rh7

Das Verhältnis K/S betrug bei dieser Messung 1:6.3. Die Signale sind auch hier wieder verbreitert wie bei den Messungen mit anderen Dirhodiumkomplexen, aber nicht so stark, wie Tabelle 5-25 zu entnehmen ist. Die Verschiebungen der Signale erreichen im Fall von C-4 einen $\Delta\delta$ -Wert von -1.01 . Dispersion konnte allerdings an keinem der Signale beobachtet werden.

Tabelle 5-25: *sec*-Butylmethylsulfid mit **Rh7**

Chirale Verbindung			Zugabe von Rh7		
<i>sec</i> -Butylmethylsulfid		δ [ppm]	$\delta_{+\text{Rh}}$ [ppm] ($\omega_{1/2}$ [Hz])	$\Delta\delta = \delta_{+\text{Rh}} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]
 S-Enantiomer	C-1	42.95	43.52 (6.8)	0.56	-
	C-2	29.20	28.67 (5.5)	-0.53	-
	C-3	11.49	11.49 (2.5)	-	-
	C-4	20.25	19.24 (10.4)	-1.01	-
	C-5	13.12	13.43 (4.2)	0.32	-

5.5 Messungen mit dem Dirhodiumkomplex **Rh8**

Der Komplex war nicht in ausreichender Menge in CDCl_3 löslich, so daß auch hier ein polarer Zusatz notwendig war. Zudem reichten $10.5\ \mu\text{l}$ Methanol- d_4 nicht aus, daher wurden $20\ \mu\text{l}$ Methanol- d_4 pro Probe zugegeben. Bei weniger stark komplexierenden Substraten kam es manchmal zu geleeartigen Aggregaten im NMR-Röhrchen. Es wurden $10\ \text{mg}$ **Rh8** ($12.34\ \mu\text{mol}$) in $0.7\ \text{ml}$ CDCl_3 und $20\ \mu\text{l}$ Methanol- d_4 ($0.493\ \text{mmol}$) gelöst und Substrat zugegeben.

5.5.1 β -Pinen, Styroloxid und Menthon mit **Rh8**

β -Pinen wurde kaum von **Rh8** beeinflusst. Die Messung wurde mit K/S 1:7.5 durchgeführt. Die $\Delta\delta$ -Werte werden nicht größer als 0.07. Dispersion konnte nicht beobachtet werden. Auch eine deutliche Vergrößerung der Halbwertsbreiten ergab sich nicht.

Bei Styroloxid konnte eine Beeinflussung durch den Dirhodiumkomplex nicht nachgewiesen werden. Die Messung wurde mit K/S 1:1:6.3 durchgeführt. Es ergaben sich keine Verschiebungen mit $\Delta\delta$ -Werten über 0.04, kaum Verbreiterung der Signale und keinerlei Dispersion.

Menthon wurde bei K/S 1:9 vermessen. Es ergeben sich keinerlei Verschiebungen oder Dispersionen, aber die Signale sind etwas verbreitert.

Auf eine tabellarische Darstellung der Daten wurde in diesen drei Fällen verzichtet.

5.5.2 2-Methyl-3-(4'-nitrophenyl)-propionitril (Nitril 2) mit Rh8

Die Messung wurde bei 1:5.6 K/S durchgeführt. Einige Signale sind verbreitert. Es werden Atome entschirmt und abgeschirmt, die $\Delta\delta$ -Werte werden nicht größer als ± 0.14 . Die Signale von drei Atomen zeigen Dispersion (s. Abb. 114): C-2 (B), C-3 (A) und C-9.

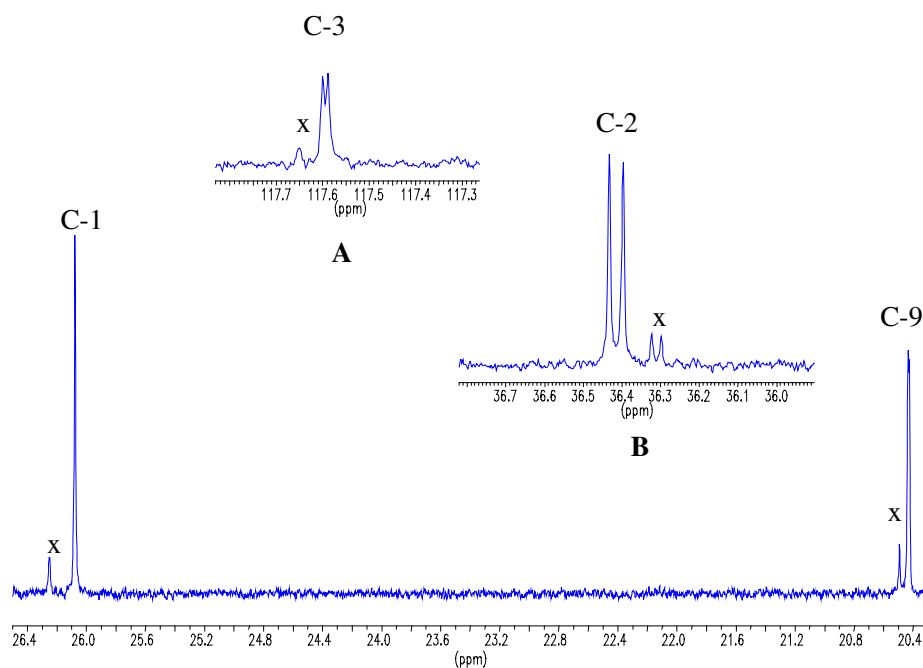


Abb. 114: Ausschnitte aus dem Spektrum von Nitril 2 mit Rh8

Die Werte im einzelnen sind der Tabelle 5-26 zu entnehmen.

Tabelle 5-26: 2-Methyl-3-(4'-nitrophenyl)-propionitril mit Rh8

Chirale Verbindung			Zugabe von Rh8		
Nitril 2		δ [ppm]	δ_{+Rh} [ppm] ($\omega_{1/2}$ [Hz])	$\Delta\delta = \delta_{+Rh} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]
<p>S-Enantiomer</p>	C-1	25.94	26.08	0.14	-
	C-2	36.46	36.43	-0.03	3.6
	C-2	36.46	36.40	-0.06	3.6
	C-3	117.73	117.60 (2.2)	-0.13	1.2
	C-4/8	127.78	127.72	-0.06	-
	C-5/7	20.47	20.43 (1.8)	-0.04	0.6
	C-10	150.25	150.21	-0.04	-

5.5.3 Phenylmethylsulfoxid mit Rh8

Das Verhältnis K/S betrug 1:5.9. Einige Signale wurden verbreitert (s. $\omega_{1/2}$ in Tabelle 5-27). Die Verschiebungen sind zum Teil erheblich für einen Dirhodiumkomplex. Einige Atome werden abgeschirmt und einige entschirmt. Die Abb. 115 zeigt die Signale von C-7 (kleines Bild) und von C-3/5 und C-2/6.

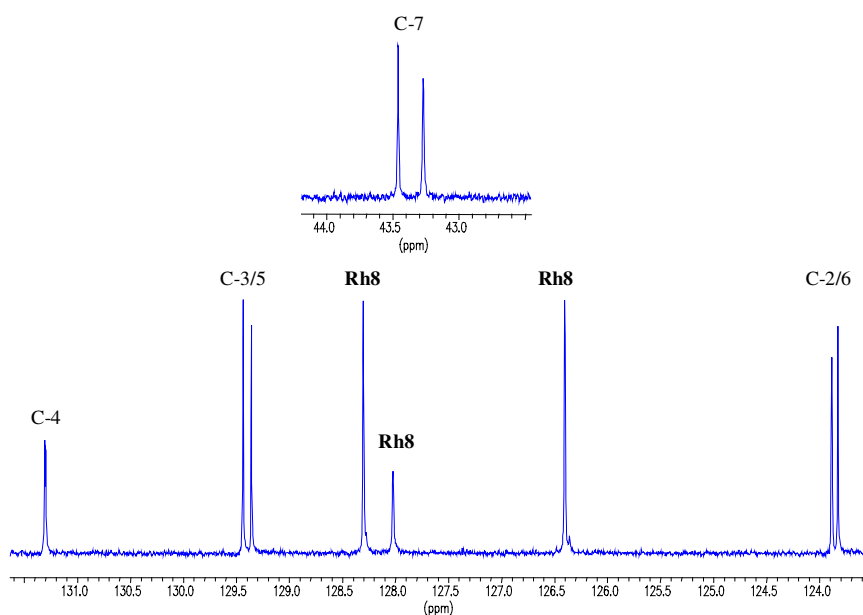
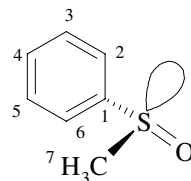


Abb. 115: Ausschnitte aus dem Spektrum von Phenylmethylsulfoxid mit Rh8

Alle Signale zeigen Dispersion. Dabei zeigen die Signale von C-1 und C-7, neben dem Komplexierungszentrum, die größten $\Delta\nu$ -Werte. Das Signal des Atoms C-4 zeigt den kleinsten $\Delta\nu$ -Wert. Die Werte für $\Delta\nu$ und $\Delta\delta$ sind in Tabelle 5-27 aufgeführt.

Tabelle 5-27: Phenylmethylsulfoxid mit Rh8

Chirale Verbindung		Zugabe von Rh8			
Phenylmethylsulfoxid		δ [ppm]	$\delta_{+\text{Rh}}$ [ppm] ($\omega_{1/2}$ [Hz])	$\Delta\delta = \delta_{+\text{Rh}} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]
 R-Enantiomer	C-1	145.46	144.66 (2.4)	-0.80	45.3
	C-1	145.46	144.21 (5.6)	-1.25	45.3
	C-2/6	123.55	123.89	0.34	5.8
	C-2/6	123.55	123.83	0.28	5.8
	C-3/5	129.43	129.44	-0.01	8.6
	C-3/5	129.43	129.36	-0.07	8.6
	C-4	131.15	131.31 (2.3)	0.16	1.2
	C-7	43.86	43.46	-0.40	19.4
	C-7	43.86	43.27	-0.59	19.4

5.5.4 *sec*-Butylmethylsulfid mit Rh8

Die Messung wurde bei K/S 1:5.6 durchgeführt. Wieder ergeben sich sehr große Halbwertsbreiten ($\omega_{1/2}$) für das Sulfid, allerdings sind sie nicht so groß wie bei anderen Komplexen. Die Abb. 116 zeigt die Signale der Atome C-1 bis C-5, wobei C-5 und C-3 in **A** zusehen sind. Man kann hier die deutlich erkennen, wie breit die Signale sind.

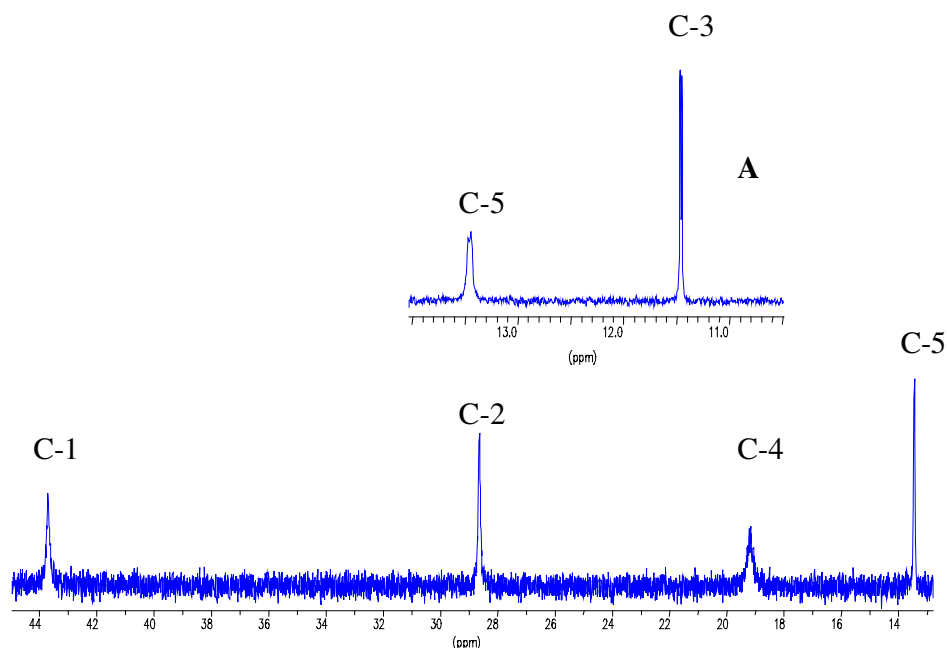


Abb. 116: Ausschnitte aus dem Spektrum *sec*-Butylmethylsulfid mit Rh8

Auch die Verschiebungen sind sehr groß ähnlich wie bei Phenylmethylsulfoxid (s. Abschnitt 5.5.3). In diesem Fall ergeben sich auch Dispersionen bei den Signalen der Atome C-3 und C-5. Die Werte im einzelnen sind in der Tabelle 5-28 aufgeführt.

Tabelle 5-28: *sec*-Butylmethylsulfid mit Rh8

Chirale Verbindung			Zugabe von Rh8		
<i>sec</i> -Butylmethylsulfid		δ [ppm]	$\delta_{+\text{Rh}}$ [ppm] ($\omega_{1/2}$ [Hz])	$\Delta\delta = \delta_{+\text{Rh}} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]
<p>S-Enantiomer</p>	C-1	42.95	43.70 (12.4)	0.75	-
	C-2	29.20	28.63 (7.2)	-0.43	-
	C-3	11.49	11.46	-0.03	1.7
	C-4	20.25	19.19 (14.0)	-1.06	-
	C-5	13.12	13.44 (5.7)	0.32	1.9

5.6 Messungen mit dem Dirhodiumkomplex Rh9

Rh9 war der Dirhodium-Komplex ohne aromatische Gruppe und auch ohne Fluor. Der Ligand ist in diesem Fall S-(-)-2-Brompropionsäure. Es wurden jeweils 10 mg **Rh9** (12.3 μmol) in 0.7 ml CDCl_3 mit 10.5 μl Methanol- d_4 (0.259 mmol) gelöst und Substrat zugegeben.

5.6.1 β -Pinen, Menthon und Styroloxid mit Rh9

β -Pinen wurde mit K/S 1:4.2 vermessen. Die Halbwertsbreiten werden kaum beeinflusst. Dispersion konnte an keinem Signal beobachtet werden. Allerdings werden die Signal C-1 um $\Delta\delta = 0.24$ und C-7 um $\Delta\delta = -0.16$ verschoben. Alle anderen Signale werden kaum verschoben.

Menthon wurde mit dem Verhältnis K/S 1:4.3 vermessen. Nur das Signal von C-1 wird etwas verschoben $\Delta\delta = 0.08$. Die Halbwertsbreiten werden kaum beeinflusst und Dispersionen ergeben sich keine.

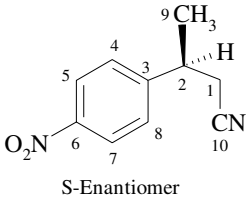
Die Messung mit Styroloxid wurde mit K/S 1:7.7 durchgeführt. Auch hier ergibt sich keine signifikante Beeinflussung durch den Dirhodiumkomplex.

Auf eine tabellarische Darstellung wurde verzichtet.

5.6.2 2-Methyl-3-(4'-nitrophenyl)-propionitril mit Rh9

Die Messung wurde bei K/S 1:3.6 durchgeführt. Es ergeben sich kaum verbreiterte Signale. Die Atome C-3, C-9 und C-10 werden abgeschirmt. Das Signal von C-1 wird am weitesten verschoben, $\Delta\delta = 0.49$. Die Signale von fünf Atomen zeigen Dispersion. Der größte $\Delta\nu$ -Wert wird bei C-9 beobachtet. Einzelne Werte sind der Tabelle 5-29 zu entnehmen.

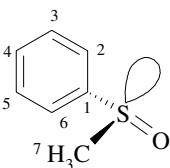
Tabelle 5-29: 2-Methyl-3-(4'-nitrophenyl)-propionitril mit **Rh9**

Chirale Verbindung		Zugabe von Rh9			
Nitril 2		δ [ppm]	$\delta_{+\text{Rh}}$ [ppm] ($\omega_{1/2}$ [Hz])	$\Delta\delta = \delta_{+\text{Rh}} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]
 <p>S-Enantiomer</p>	C-1	25.94	26.43	0.49	1.2
	C-3	117.73	117.36	-0.37	0.8
	C-4/8	127.78	127.85 (1.6)	0.07	0.6
	C-6	147.30	147.37	0.07	-
	C-9	20.47	20.36 (2.4)	-0.11	1.5
	C-10	150.25	150.10	-0.15	1.2

5.6.3 Phenylmethylsulfoxid mit Rh9

Die Messung wurde mit K/S 1:4.8 durchgeführt. Einige Signale sind verbreitert. Auch hier ergeben sich höhere Verschiebungen (vgl. Messungen mit anderen Komplexen). Wieder sind Atome abgeschirmt oder entschirmt. Dispersionen sind an allen Signalen zu beobachten, allerdings sind sie nicht besonders groß. Der größte Wert beträgt 2.7 Hz für C-7. Die Werte im einzelnen sind Tabelle 5-30 zu entnehmen.

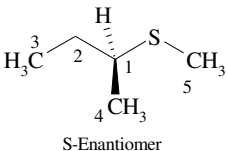
Tabelle 5-30: Phenylmethylsulfoxid mit **Rh9**

Chirale Verbindung			Zugabe von Rh9		
Phenylmethylsulfoxid		δ [ppm]	$\delta_{+\text{Rh}}$ [ppm] ($\omega_{1/2}$ [Hz])	$\Delta\delta = \delta_{+\text{Rh}} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]
 R-Enantiomer	C-1	145.46	144.72 (4.4)	-0.74	2.5
	C-2/6	123.55	124.08	0.53	2.1
	C-3/5	129.43	129.34 (1.9)	-0.09	1.0
	C-4	131.15	131.19	0.04	1.9
	C-7	43.86	43.42	-0.44	2.7

5.6.4 *sec*-Butylmethylsulfid mit Rh9

Die Messung wurde bei K/S 1:5 durchgeführt. Es ergeben sich wieder breite Signale. Die Verschiebungen sind auch mit **Rh9** relativ groß. Dabei werden die Atome C-2 und C-4 abgeschirmt, C-4 zeigt mit $\Delta\delta = -0.62$ die größte Verschiebung. Dispersionen sind keine zu beobachten. Die Werte sind in Tabelle 5-31 aufgeführt.

Tabelle 5-31: *sec*-Butylmethylsulfid mit **Rh9**

Chirale Verbindung			Zugabe von Rh9		
<i>sec</i> -Butylmethylsulfid		δ [ppm]	$\delta_{+\text{Rh}}$ [ppm] ($\omega_{1/2}$ [Hz])	$\Delta\delta = \delta_{+\text{Rh}} - \delta$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]
 S-Enantiomer	C-1	42.95	43.50 (8.6)	0.60	-
	C-2	29.20	28.73 (7.0)	-0.47	-
	C-4	20.25	19.36 (14.9)	-0.62	-
	C-5	13.12	13.42 (3.5)	0.30	-

5.7 Vergleich der Ergebnisse aller Dirhodiumkomplexe mit ausgewählten Substraten in den ^{13}C -NMR-Messungen mit polaren Additiven

Die Dirhodiumkomplexe lassen sich nach verschiedenen Kriterien mehrfach in zwei Gruppen einteilen. Die Kriterien sind die Löslichkeit und das Verhalten gegenüber den Substraten, die man in die Gruppen β -Pinen, Styroloxid und Menthon, die Nitrile und die beiden schwefelhaltigen Substrate - Phenylmethylsulfoxid und *sec*-Butylmethylsulfid – einteilen kann. Das Löslichkeitsverhalten wurde schon in Abschnitt 3.1 behandelt, so daß es hier nicht wiederholt werden soll. Zuerst soll ein Überblick über die Messungen erarbeitet werden. In den ^{13}C -NMR-Messungen finden sich die Trends der ^1H -NMR-Messungen wieder. Die $\Delta\delta$ -Werte und $\Delta\nu$ -Werte werden zum Vergleich der Dirhodiumkomplexe in Tabellen angegeben.

Die Dirhodiumkomplexe werden im folgenden mit den einzelnen Substraten im Überblick dargestellt. Von **Rh6** konnten aufgrund der geringen Mengen an verfügbarem Komplex keine ^{13}C -NMR-Messungen durchgeführt werden.

Die Dirhodiumkomplexe **Rh8** und **Rh9** verursachen praktisch keine Verschiebung der Atome von β -Pinen und keine Dispersion. Die anderen Dirhodiumkomplexe erzeugen unterschiedliche Verschiebungen und Dispersionen der Signale. Das Enantiomerenverhältnis war in den Spektren mit **Rh3**, **Rh4** und **Rh5** anhand der getrennten Signale von C-7 ohne „Resolution Enhancement“ möglich, da die $\Delta\nu$ -Werte groß genug waren. Bei der Messung mit **Rh7** war dazu „Resolution Enhancement“ notwendig (GB 30 % , LB -0.2). Aus den Spektren der Messungen mit **Rh3**, **Rh4** und **Rh5** war die Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses auch an weiteren Signalen möglich (z.B. C-10). Einige Signale erreichen bei **Rh3**, **Rh4** und **Rh5** $\Delta\delta$ -Werte um 1, die Werte liegen bei anderen Signalen aber unter 0.05 und damit in den Fehlergrenzen einer ^{13}C -NMR-Messung. Die Atome C-7 und C-10 werden durch den Einfluß der Komplexe abgeschirmt. In der Messung mit **Rh7** werden die Signale kaum verschoben und auch die Dispersion bleiben unter 2 Hz. Damit lassen sich die Komplexe im wesentlichen in Gruppen einteilen wie in Abschnitt 4.11. Das Verhalten von β -Pinen schließt sich in der ^{13}C -NMR-Messung an das der ^1H -NMR-Messungen an. Ausgewählte Werte für $\Delta\delta$ und $\Delta\nu$ sind in Tabelle 5-32 aufgeführt.

Tabelle 5-32: Dirhodiumkomplexe mit β -Pinen, $\Delta\delta$ - und $\Delta\nu$ -Werte

β -Pinen	Rh3 (K/S 1:6)		Rh4 (K/S 1:5.6)		Rh5 (K/S 1:6.7)		Rh7 (K/S 1:5)	
	$\Delta\delta$	$\Delta\nu$	$\Delta\delta$	$\Delta\nu$	$\Delta\delta$	$\Delta\nu$	$\Delta\delta$	$\Delta\nu$
C-1	1.71	-	1.46	29.7	1.39	15.1	0.06	1.2
C-2	0.22	-	0.19	2.8	0.24	1.0	-	-
C-3	0.25	4.0	0.23	09.2	0.22	5.2	-0.03	-
C-4	-0.05	1.0	-0.04	0.8	0.03	0.6	-0.02	-
C-5/6	0.31	3.5	0.28	9.2	0.28	5.2	-0.02	-
C-5/6	0.08	1.3	0.07	2.8	0.10	1.5	-0.02	-
C-7	-1.04	9.0	-0.87	26.5	-0.84	14.4	-0.14	1.6
C-10	-0.33	5.8	-0.28	12.9	-0.23	7.5	-0.06	1.2

Für Styroloxid gelten ähnliche Aussagen wie für β -Pinen, allerdings sind die Werte für $\Delta\delta$ und $\Delta\nu$ geringer als beim Olefin. Die Signale von Styroloxid werden mit **Rh3**, **Rh4** und **Rh5** nicht so gut getrennt wie die von β -Pinen. Es war schwieriger, das Enantiomerenverhältnis anhand der getrennten Signale zu bestimmen; dazu war es nötig, den FID mit „Resolution Enhancement“ (GB 30-50 %, LB -0.1--0.7) zu bearbeiten. **Rh7** dient in der Tabelle 5-33 als Beispiel für die Dirhodiumkomplex-Gruppe **Rh7**, **Rh8** und **Rh9**. In diesen Fällen wurde das Substrat praktisch nicht beeinflusst. Auch in diesem Beispiel werden die Ähnlichkeiten mit den Tendenzen der ^1H -NMR-Messungen deutlich. Ausgewählte Werte werden in Tabelle 5-33 aufgeführt.

Tabelle 5-33: Dirhodiumkomplexe mit Styroloxid, $\Delta\delta$ - und $\Delta\nu$ -Werte

Styroloxid	Rh3 (K/S 1:6.3)		Rh4 (K/S 1:8.3)		Rh5 (K/S 1:6.3)		Rh7 (K/S 1:4)	
	$\Delta\delta$	$\Delta\nu$	$\Delta\delta$	$\Delta\nu$	$\Delta\delta$	$\Delta\nu$	$\Delta\delta$	$\Delta\nu$
C-1	0.31	2.9	0.25	1.3	0.28	1.2	0.01	-
C-2	0.14	-	0.13	-	0.13	-	-	-
Aromat:								-
C	-0.10	1.9	-0.09	0.6	-0.09	0.8	0.03	-
CH	0.10	1.0	0.07	-	0.08	-	0.01	-

Menthon zeigt eine noch geringere Beeinflussung durch die Dirhodiumkomplexe. Nur **Rh3** und **Rh4** zeigen Dispersionen über 1.0 Hz. Eine Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses war in den Messungen mit **Rh3** und **Rh4** anhand der Signale von C-3 oder C-4 nur mit Hilfe

von „Resolution Enhancement“ (GB 50 %, LB -0.02) möglich. Die Werte für $\Delta\delta$ und $\Delta\nu$ wurden wieder in Tabelle 5-34 aufgeführt.

Tabelle 5-34: Dirhodiumkomplexe mit Menthon, $\Delta\delta$ - und $\Delta\nu$ -Werte

Menthon	Rh3 (K/S 1:7.1)		Rh4 (K/S 1:6.3)		Rh5 (K/S 1:10)		Rh7 (K/S 1:5.3)	
	$\Delta\delta$	$\Delta\nu$	$\Delta\delta$	$\Delta\nu$	$\Delta\delta$	$\Delta\nu$	$\Delta\delta$	$\Delta\nu$
C-1	1.04	5.2	1.01	4.3	0.65	-	-0.07	-
C-2	0.12	-	0.13	-	0.08	-	0.01	-
C-3	-	1.2	0.02	0.8	0.01	-	-	-
C-4	0.08	1.0	0.10	1.6	0.06	0.8	0.01	-
C-5	-	0.6	0.19	1.2	-	-	-0.02	-
C-6	-0.13	0.6	-0.11	-	-0.08	-	-	-
C-8	0.14	-	0.15	-	0.09	-	0.01	-

Die bisher behandelten Substrate bilden wie in den ^1H -NMR-Messungen eine Gruppe. Die Tendenzen sind mit denen aus den ^1H -NMR-Messungen vergleichbar. Auch die Dirhodiumkomplexe teilen sich wieder in zwei Gruppen: eine mit **Rh3**, **Rh4** und **Rh5** und die andere mit **Rh7**, **Rh8** und **Rh9**.

2-Methyl-3-(4'-nitrophenyl)-propionitril (Nitril 2) wird von allen Dirhodiumkomplexen beeinflusst. Es zeigt sich im Vergleich ein vielfältiges Bild. Das Substrat scheint im Komplexbildungsvermögen eine Mittelstellung zwischen β -Pinen, Styroloxid und Menthon auf der einen und Phenylmethylsulfoxid und *sec*-Butylmethylsulfid auf der anderen Seite einzunehmen, da alle Komplexe sowohl Verschiebungen der Substratsignale als auch Dispersionen bewirken. Die Dirhodiumkomplexe lassen sich für dieses Beispiel nicht in Gruppen einteilen, wie bei den ersten drei Substraten. Die jeweiligen Enantiomere konnten nicht zugeordnet werden, da das Nitril 2 als Racemat vorlag. Wieder kann man übereinstimmende Tendenzen bei ^{13}C -NMR-Messungen und ^1H -NMR-Messungen beobachten. Die Werte für $\Delta\delta$ und $\Delta\nu$ sind der Übersicht wegen in zwei Tabellen aufgelistet (Tabelle 5-35 und Tabelle 5-36). Kein Komplex kann die Signale des Nitril 2 zu $\Delta\delta$ -Werten über ± 0.5 veranlassen. Viele Werte bleiben auch innerhalb der Fehlergrenzen; diese Signale sind praktisch nicht verschoben (C-5/7).

Tabelle 5-35: Dirhodiumkomplexe mit Nitril 2, ausgewählte $\Delta\delta$ -Werte

Nitril 2	Rh3 (K/S 1:7.1)	Rh4 (K/S 1:5.6)	Rh5 (K/S 1:9.1)	Rh7 (K/S 1:4.5)	Rh8 (K/S 1:5.6)	Rh9 (K/S 1:3.6)
C-1	0.33	0.33	0.28	0.29	0.14	0.49
C-3	-0.45	-0.42	-0.38	-0.28	-0.13	-0.37
C-4/8	0.04	0.04	0.05	0.01	-0.06	0.07
C-6	0.04	0.11	0.06	0.04	0.02	0.07
C-9	-0.23	-0.16	-0.17	-0.16	-0.04	-0.11
C-10	-0.15	-0.13	-0.08	-0.06	-0.04	-0.15

Die $\Delta\nu$ -Werte erreichen mit keinem der Dirhodiumkomplexe 5 Hz. Nur **Rh3** kann alle Signale zu Dispersion veranlassen, **Rh7** erreicht dies an Nitril 2 nur bei zwei Signalen.

Tabelle 5-36: Dirhodiumkomplexe mit Nitril 2, $\Delta\nu$ -Werte

Nitril 2	Rh3 (K/S 1:7.1)	Rh4 (K/S 1:5.6)	Rh5 (K/S 1:9.1)	Rh7 (K/S 1:4.5)	Rh8 (K/S 1:5.6)	Rh9 (K/S 1:3.6)
C-1	1.9	-	1.3	0.6	-	1.2
C-2	2.5	2.5	1.4	1.3	3.6	-
C-3	0.8	0.8	-	-	1.2	0.8
C-4/8	1.5	0.6	1.5	-	-	0.6
C-9	1.7	2.7	-	-	0.6	1.5
C-10	1.2	0.8	1.4	-	-	1.2

Phenylmethylsulfoxid ist eines der schwefelhaltigen Substrate. Dieses zeigt eine hohe Affinität zu **Rh8**. **Rh7** nimmt eine Mittelstellung ein und **Rh9** zeigt dieselben Tendenzen mit wesentlich geringeren Werten. **Rh3**, **Rh4** und **Rh5** scheinen in diesem Fall nicht die optimalen Komplexe zu sein. Die $\Delta\delta$ -Werte sind allerdings bei allen Komplexen recht groß (s. Tabelle 5-37).

Tabelle 5-37: Dirhodiumkomplexe mit Phenylmethylsulfoxid, $\Delta\delta$

Phenylmethylsulfoxid	Rh3 (K/S 1:6.3)	Rh4 (K/S 1:6.3)	Rh5 (K/S 1:8.3)	Rh7 (K/S 1:6.3)	Rh8 (K/S 1:5.9)	Rh9 (K/S 1:4.8)
C-1	-0.80	-0.88	-0.60	-0.45	-1.03	-0.74
C-2/6	0.40	0.41	0.35	0.33	0.31	0.53
C-3/5	0.05	0.05	-0.02	-0.12	-0.04	-0.09
C-4	0.08	0.19	0.08	-0.02	0.16	0.04
C-7	-0.46	-0.43	-0.33	-0.32	-0.50	-0.44

Bei den $\Delta\nu$ -Werten zeigen sich große Unterschiede zwischen den Komplexen. Während **Rh3** noch bei drei Signalen Dispersion bis 3.7 Hz (C-1) erreicht, können **Rh4** und **Rh5** nur jeweils ein Signal dazu veranlassen. Die $\Delta\nu$ -Werte bleiben dabei unter 2 Hz. Das Sulfoxid zeigt mit **Rh9** für alle Signale Dispersion, die Werte liegen zwischen 1-2.7 Hz. **Rh7** zeigt schon ungewöhnlich große $\Delta\nu$ -Werte, die von **Rh8** noch übertroffen werden (s. Tabelle 5-38).

Tabelle 5-38: Dirhodiumkomplexe mit Phenylmethylsulfoxid, $\Delta\nu$

Phenylmethylsulfoxid	Rh3 (K/S 1:6.3)	Rh4 (K/S 1:6.3)	Rh5 (K/S 1:8.3)	Rh7 (K/S 1:6.3)	Rh8 (K/S 1:5.9)	Rh9 (K/S 1:4.8)
C-1	3.7	-	-	15.5	45.3	2.5
C-2/6	-	-	1.2	4.4	5.8	2.1
C-3/5	0.6	-	-	3.8	8.6	1.0
C-4	-	-	-	-	1.2	1.9
C-7	2.3	1.6	-	10.9	19.4	2.7

Das Sulfid zeigt mit allen Komplexen sehr breite Signale, die bei den gewählten Verhältnissen K/S auch in den Protonenspektren sehr breit sind. Es ist daher möglich, daß dieses Phänomen bei anderen Konzentrationen K/S nicht so stark auftritt. Die Verschiebungen sind bei **Rh7**, **Rh8** und **Rh9** ungewöhnlich groß. Dispersionen treten nur bei **Rh8** auf. In diesem Fall zeigen die Atome C-3 und C-5 Dispersionen von 1.7 Hz und 1.9 Hz

Tabelle 5-39: Dirhodiumkomplexe mit *sec*-Butylmethylsulfid, $\Delta\delta$

<i>sec</i> -Butylmethylsulfid	Rh3 (K/S 1:8.1)	Rh4 (K/S 1:7.7)	Rh5 (K/S 1:7.1)	Rh7 (K/S 1:6.3)	Rh8 (K/S 1:5.6)	Rh9 (K/S 1:5)
C-1	0.24	0.28	0.35	0.56	0.75	0.60
C-2	-0.26	-0.25	-0.38	-0.53	-0.43	-0.47
C-3	-0.07	-0.05	-0.06	-	-0.03	0.01
C-4	-0.15	-0.28	-0.25	-1.01	-1.06	-0.62
C-5	0.22	0.37	0.30	0.32	0.32	0.30

6 Zusammenfassung und Ausblick

1. Zunächst wurden ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen zur chiralen Diskriminierung enantiomerer Verbindungen mit neuen funktionellen Gruppen in Anwesenheit des Moshersäure-Komplexes **Rh3** durchgeführt. Die Diskriminierung wird durch eine Aufspaltung der Protonensignale (Dispersion, $\Delta\nu$) erkannt. Diese Untersuchungen stellten eine Fortführung früherer Arbeiten dar^{12,13,14,17,18,19,20}.

Bei diesen funktionellen Gruppen handelte es sich um Sulfide, Sulfoxide und Ketone (s. Abschnitt 1.1). Es zeigte sich, daß auch bei diesen Substraten auswertbare Signaldispersionen beobachtet werden konnten; die etablierte Methode ist also auch hier anwendbar. Ebenso wie schon früher werden nur geringe Signalverschiebungen ($\Delta\delta$) beobachtet, was für die Spektrenauswertung im allgemeinen sehr günstig ist.

2. Im Falle der Sulfoxide erfolgt die Komplexierung über das Schwefel-^{15,31} und nicht über das Sauerstoffatom (Röntgenstruktur: **Rh3** mit Sulfoxid, s. Abschnitt 4.3). Dies zeigt, daß weiche Basen mit leicht polarisierbaren funktionellen Gruppen gute Komplexbildner für Dirhodiumkomplexe sind und erklärt zugleich, warum mit der Dirhodium-Methode funktionelle Gruppen untersucht werden können, bei denen die CLSR-Methode versagt. CLSR sind harte Säuren, wogegen die chiralen Dirhodium-Komplexe als weiche Säuren angesehen werden können (HSAB-Prinzip³⁵).
3. Es wurden neue chirale Carbonsäuren und deren Dirhodium-Komplexe synthetisiert (s. Abschnitt 2). Aus geeigneten Arylbromiden wurden die Trifluormethylarylketone (**2a-2d**) mit Hilfe einer Grignard-Reaktion dargestellt. Aus diesen wurden dann die Allylalkohole (**3a-3d**), die Allylether (**4a-4d**) und schließlich die Carbonsäuren (**5a-5d**) synthetisiert²¹. Die Carbonsäuren (**5a-5d**) wurden dann mit R-(+)-Phenylethylamin in ihre Enantiomere getrennt. Alle Produkte wurden mit den üblichen analytischen Methoden charakterisiert. Von den Carbonsäuren wurden darüber hinaus die optischen Drehungen bestimmt und auch Röntgenstrukturanalysen durchgeführt. Dazu wurden Salze der Carbonsäuren (**5a-5d**) mit R-(+)-Phenylethylamin als chiraler Hilfsbase zur Bestimmung der Absolutkonfiguration kristallisiert. Mit den enantiomerenreinen Carbonsäuren (**5a-5d**) wurden die Dirhodiumkomplexe (**Rh4**, **Rh5** und **Rh6**) aus dem Dirhodiumkomplex **Rh2** dargestellt^{28,29,30}. Auch die Komplexe wurden mit den üblichen Methoden charakterisiert.

4. Bei Lösungsversuchen (CDCl_3) mit denjenigen Dirhodium-Komplexen chiraler Säuren, die in dieser Arbeit erstmalig synthetisiert (s. 3.) wurden, zeigte sich, daß häufig eine befriedigende Konzentration für NMR-Messungen nicht erreicht werden konnte. Hier erwies sich die Zugabe geringer Mengen polarer Additive als sehr hilfreich. Während bei den Komplexen mit fluorhaltigen Carbonsäuren Aceton das Additiv der Wahl war, mußte bei den anderen auf das protische Methanol zurückgegriffen werden.

Obwohl die polaren Aceton- bzw. Methanolkoleküle eine größere Affinität zu Rhodium haben als alle hier diskutierten funktionellen Gruppen, konnte gezeigt werden, daß bei diesen geringen Konzentrationen (0.2 molar für Aceton- d_6 , 0.37 und 0.7 molar für Methanol- d_4) immer noch eine ausreichende Komplexierung der zu untersuchenden Substrate möglich ist.

Der größte Vorteil der polaren Additive ist jedoch, daß sie nunmehr erstmals Komplexkonzentration in CDCl_3 ermöglichen, die auch ^{13}C -NMR-Messungen mit vertretbarem Zeitaufwand und vernünftigem Signal/Rausch-Verhältnis erlauben.

5. Diese ^{13}C -NMR-Untersuchungen können wie folgt zusammengefaßt werden:

Vorteile des ^{13}C -Kerns und seiner NMR-Signale sind die oft höhere Dispersion (sowohl für $\Delta\nu$ als auch generell auf der δ -Skala) und die Tatsache, daß aufgrund der Singulettform der ^1H -entkoppelten ^{13}C -Signale eine viel geringere Gefahr der Signalüberlappung besteht.

6. Ein Vergleich der verschiedenen Dirhodium-Komplexe (s. Abschnitte 4.11 und 5.7) in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Experimenten zur chiralen Erkennung enantiomerer Substrate (Olefine, Epoxide, Ketone, Nitrile, Sulfoxide und Sulfide) ergibt folgende Resultate:

Es kann kein Dirhodium-Reagenz benannt werden, daß generell die besten Ergebnisse zeitigt. Allerdings kann festgestellt werden, daß bei einzelnen funktionellen Gruppen bestimmte Komplexe bessere Dispersionen zeigen als andere. Tendenziell ergeben die Komplexe **Rh3**, **Rh4**, **Rh5** und **Rh6** mit den Substraten β -Pinen, Styroloxid und Menthon die besseren Ergebnisse. Während **Rh7**, **Rh8** und **Rh9** die schwefelhaltigen Substrate zu größeren Dispersionen beeinflussen können. Die Nitrile scheinen eine mittlere Stellung einzunehmen.

Wie bereits oben erwähnt, liegt ein Nachteil der nichtfluorierten Komplexe (**Rh7**, **Rh8** und **Rh9**) in ihrer schlechten Löslichkeit, was jedoch durch Zugabe geringer Mengen Methanol zumindest teilweise behoben werden kann.

Besonders auffällig sind die extrem hohen Dispersionen bei Sulfoxiden und - in quantitativ geringerem Ausmaß - bei den Sulfiden, wenn der Mandelsäurekomplex (**Rh8**) Anwendung findet. Ebenso deutliche Effekte werden jedoch bei dem *O*-Methylmandelsäure-Komplex (**Rh7**) nicht beobachtet, was auf eine konformative Fixierung des Substrats (Sulfoxid bzw. Sulfid) durch Ausbildung einer Wasserstoffbrücke zwischen dem Sauerstoff des Sulfoxids bzw. dem Schwefelatom des Sulfids und der Hydroxygruppe der Mandelsäure schließen läßt. Ohne eine solche Fixierung ist mit dem Auftreten vieler verschiedener Konformationen während der Komplexbildung und damit verbunden mit einer "Verdünnung" der Dispersionseffekte zu rechnen (vgl. auch sekundäre Bindungseffekte bei der Pirkle-Methode⁹).

7. Ausblick:

Es hat sich gezeigt, daß die Fähigkeit des etablierten Mosher'säure-Komplexes **Rh3**^{15,17} durch weitere Substitution an den aromatischen Ringen nicht grundsätzlich, sondern nur in speziellen Fällen verbessert werden kann. Eine Fortsetzung der Untersuchungen in diese Richtung erscheint daher wenig erfolgversprechend.

Es konnten weitere funktionelle Gruppen gefunden werden, zu deren chiraler Erkennung Lanthaniden-Verschiebungsreagenzien wenig oder gar nicht geeignet sind, die aber mit den chiralen Dirhodium-Komplexen positive Ergebnisse zeigen. Zusätzliche Funktionalitäten, z.B. Phosphane etc., sind denkbar.

Durch Zugabe geringer Mengen polarer Verbindungen wie Aceton oder Methanol konnte die Löslichkeit einiger Komplexe auf ein befriedigendes Niveau gebracht werden, was sogar ¹³C-NMR-Messungen erlaubte. Diese Untersuchungen können aber hinsichtlich der relativen Konzentrationen und eventuell weiterer polarer Verbindungen sicherlich noch optimiert werden. Entsprechende Untersuchungen sind im Rahmen einer anderen Doktorarbeit im Gange.

Es bleibt zu überprüfen, ob quantitative Aussagen zu Enantiomerenverhältnissen nicht nur durch ¹H-, sondern auch durch ¹³C-NMR-Spektroskopie mit ihren höheren Signaldispersionen möglich sind.

Die sehr positiven Ergebnisse für die Wirkung des Mandelsäure-Komplexes bei schwefelhaltigen Substraten müssen an weiteren Beispielverbindungen überprüft werden. Insbesondere sollten zusätzliche experimentelle Hinweise auf die Existenz der Wasserstoffbrücke gesucht werden.

7 Experimenteller Teil

7.1 Verwendete Geräte, Materialien und Methoden

7.1.1 Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die NMR-Messungen wurden an einem AM-400- und einem AVANCE-400-Spektrometer der Firma Bruker durchgeführt. Die Feldstärke beträgt 9.4 Tesla, was folgenden Meßfrequenzen entspricht: ^1H -NMR – 400.1 MHz, ^{13}C -NMR - 100.6 MHz. Weitere verwendete Geräte waren ein WP-200 SY und ein AVANCE -200 der Firma Bruker. Die Messungen wurden in 5 mm-Röhrchen, deuteriertem Lösungsmittel und, wenn nicht anders beschrieben, mit Tetramethylsilan (TMS) als internem Standard durchgeführt.

Die Signalform wird mit Hilfe der Multiplizität der Signale durch folgende Abkürzungen beschrieben:

s = Singulett; d = Dublett; t = Triplett; q = Quartett; m = Multipllett; dd = Dublett von Dubletts; dt = Dublett von Triplett, usw.

Der Betrag der Kopplungskonstanten (J) ist in Hertz (Hz) mit einer Genauigkeit von 0.1 Hz angegeben.

Die ^{19}F -NMR-Spektren wurden an einem Bruker MSL-200 (188 MHz) aufgenommen. CFCl_3 wurde als interner Standard und CDCl_3 als Lösungsmittel verwendet. Alle NMR-Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen (δ) der Kerne wurden mit einer Genauigkeit von 0.01 ppm angegeben. Alle ^{13}C -NMR-Spektren wurden unter ^1H -Breitbandentkopplung aufgenommen. Zur Signalzuordnung dienten DEPT135-Experimente. Wenn notwendig wurden die Zuordnungen der Signale und/oder die Kopplungspartner durch zweidimensionale δ,δ -korrelierte-NMR-Spektroskopie bestimmt. Alle diese Spektren wurden an den oben genannten NMR-Spektrometern unter Verwendung von Software und Parametern der Firma Bruker gemessen.

7.1.2 Infrarotspektroskopie (IR)

Infrarotspektren wurden mit dem IFS 25 der Firma Bruker aufgenommen. Die Aufnahmetechniken – in Lösung mit Chloroform (CHCl_3), als kapillarer Film (Kap. Film) oder als Kaliumbromid-Preßling (KBr) - sind bei den Spektren jeweils angeführt. Die charakteristischen Schwingungen sind in cm^{-1} angegeben. Die Abkürzungen für die relative Größe der Bandenintensitäten sind wie folgt: s = stark; m = mittel; v = variierend; w = wenig intensiv.

7.1.3 Massenspektrometrie (MS)

Die Massenspektren wurden mit einem MAT 312 Spektrometer der Firma Finnigan (Ionisierungspotential 70 eV) oder einem Autospec der Firma VG gemessen. Die Spektren sind, wenn nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur gemessen. In Klammern sind jeweils die Intensitäten in Prozent zum Basispeak angegeben.

7.1.4 Elementaranalysen (C H N)

Die Elementaranalysen wurden mit dem Gerät Elementar Vario EL der Firma Elementar Analysengeräte GmbH gemessen.

7.1.5 Röntgenstrukturanalysen

Die Röntgenstrukturanalysen wurden mit einem Stoe IPDS Diffractometer durchgeführt. Die verwendete Software für die Messungen waren Stoe IPDS Software und SHELXL. Weitere verwendete Programme für Plot und Datenaufbereitung waren MOPLO und PLATON.

7.1.6 Ozonolyse

Für die Ozonolyse der Allylether wurde ein Labor Ozonisorator 301 der Sander Elektroapparatbau GmbH & Co. KG. zur Ozonherstellung benutzt. Das Ozon wurde durch Trockentürme geleitet und dann über ein Glasrohr in die Reaktionslösung eingeleitet.

7.1.7 Drehwertbestimmung

Zur Bestimmung der Drehwerte der Säuren **5b**, **5c** und **5d** wurde ein Perkin-Elmer Polarimeter 341 verwendet. Das Lösungsmittel war CHCl_3 .

7.1.8 Chromatographie

Für die analytische Dünnschichtchromatographie wurden Aluminium-Fertigplatten 60 F₂₅₄ mit einer Schichtdicke von 0.2 mm der Firma Merck verwendet. Die Detektion erfolgte mit Hilfe einer UV-Lampe bei 254 nm bzw. durch Eintauchen in eine Cer-(IV)-sulfat/Molybdato-phosphorsäure-Lösung und anschließendem Erhitzen auf ca. 160°C.

Säulenchromatographie wurde mit Kieselgel der Firma T.J. Baker, Korngröße 60-200 µm, bei schwachem Überdruck durchgeführt.

7.1.9 Lösungsmittel, Reagenzien und Substrate

Bei den verwendeten Lösungsmitteln handelte es sich, wenn nicht anders angegeben, um technische Produkte, die vor Gebrauch destilliert wurden. Falls notwendig wurden Lösungsmittel getrocknet und über aktiven Molekularsieben (3 oder 4 Å) oder Natriumdraht aufbewahrt. THF wurde jeweils frisch von Natrium/Benzophenon destilliert eingesetzt.

4-Bromanisol wurde bei Janssen, 4-Brom-2-fluoranisol bei Lancaster erworben. Von der Firma Aldrich wurden Pentafluorbrombenzol, Octafluoroacetophenon, *i*-Propylmagnesiumchlorid (2.0 M in THF) und Vinylmagnesiumbromid (1 M in THF) käuflich erworben. N,O-Dimethylhydroxylamin hydrochlorid wurde von Fluka bezogen. Das Jones-Reagenz für die Oxidationen wurde nach Literaturvorschrift²¹ hergestellt.

Die Substrate für die NMR-Messungen: (1R,5R)- und (1S,5S)-2(10)-Pinen (β -Pinen) und (1S,4R)-p-Menthan-3-on wurden bei Fluka, S-(-)-Styroxid bei Aldrich und *sec*-Butylmethylsulfid und Phenylmethylsulfoxid bei Lancaster erworben. Racemisches Styroxid war im Haus vorhanden und (1R,4S)-Menthon wurde durch Oxidation von (-)-Menthol hergestellt.

Die Liganden der Dirhodiumkomplexe **Rh7**, **Rh8** und **Rh9** wurden von folgenden Firmen bezogen: S-(+)- α -Methoxyphenylessigsäure und S-(-)-2-Brompropionsäure bei Fluka und R-(-)-Mandelsäure bei Merck-Schuchardt.

7.1.10 Allgemeines zu den Reaktionen

Da die einzelnen Substanzen immer nach denselben Vorschriften dargestellt wurden, werden hier die allgemeinen Synthesevorschriften vorgestellt. Die individuellen Verschiedenheiten der Derivate und der Eigenheiten der Synthesen werden in Abschnitt 2.1 erläutert.

Die Numerierung der Atome in den Verbindungen soll die NMR-Signalzuordnung erleichtern und entspricht daher nicht unbedingt den Nomenklaturregeln.

7.2 Synthesevorschriften

7.2.1 Darstellung der Ketone (2)

Sehr trockene Magnesiumspäne (100 mmol) werden in einem trockenen Mehrhalskolben mit Magnetrührstab in absolutiertem THF (60 ml) unter Schutzgas vorgelegt. Dann wird das Arylbromid (100 mmol) in absolutiertem THF (40 ml) zugetropft (gemäß der Vorgehensweise für die Darstellung eines Grignard-Reagenzes). Eventuell muß etwas Iod hinzugefügt werden. Bei empfindlichen Arylbromiden sollte die Temperatur möglichst niedrig sein, daher muß gegebenenfalls gekühlt werden. Dann rührt man ca. 1 Std. bei Raumtemperatur, bis sich die Magnesiumspäne aufgelöst haben.

Danach wird Trifluoressigsäureethylester (150 mmol) in absolutiertem THF (50 ml) in einem weiteren trockenen Kolben vorgelegt. Gemäß eines inversen Grignard wird nun das Grignard-Reagenz des ersten Schrittes zugetropft. Wenn möglich geschieht dies durch eine Fritte, um störende Feststoffe abzutrennen. Man rührt wieder ca. 2 Std. bei Raumtemperatur. Dann gibt man alles auf Eis und HCl. Man trennt die Phasen, extrahiert mit Diethylether und wäscht die organischen Phasen mit gesättigter Na₂CO₃ Lösung und gesättigter NaCl-Lösung, danach wird mit MgSO₄ getrocknet und mit Ether/Petrolether-Gemisch säulenchromatographisch aufgetrennt.

Ausbeuten als Durchschnittswerte:

Substanz	Keton 2	Keton 3	Keton 4	Literatur ²⁴
Gefunden [% v. H.]	33	43	50,3	68

Eine andere Möglichkeit das Keton darzustellen ist die Verwendung eines Weinrebamids^{25,32,33}.

Der TFA-Ester (50 mmol) und das N,O-Dimethylhydroxylamin hydrochlorid (77.5 mmol) werden in THF (75 ml) vorgelegt und unter Schutzgas auf -20°C gekühlt. Man gibt über 15 min eine Lösung von *i*-PrMgCl (75 ml, 2.0 M in THF) zu und hält dabei die Temperatur unter -5°C. Man rührt 20 min bei -10°C und gibt mit 20%ige wäßrige NH₄Cl dazu. Das Produkt wird mit MTB-Ether extrahiert und die organische Lösung mit Na₂SO₄ getrocknet. Man reinigt durch Säulenchromatographie (85-100%)

Danach folgt die Umsetzung des Weinrebamids mit Grignard-Reagenz in molaren Verhältnissen. Das Reagenz wie gewohnt in absolutem THF herstellen und bei -10°C rühren. dann das Amid in absolutem THF schnell zugeben. Man rührt 5 min bei Raumtemperatur und hydroly-

siert dann mit kalter KHSO_4 -Lösung. Die organische Phase wird mit Wasser und Salzwasser gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. Man filtriert und erhält nach Entfernen des Lösungsmittels ein Rohprodukt, das zwei Ketone und einen Alkohol in den Anteilen 94:2:4 enthält (94 % des gewünschten Ketones²⁵)

Dies Verfahren wurde versucht, ist aber auch nicht zufriedenstellend, wenn man größere Mengen Substanz (5-10 g) umsetzen möchte, da man viel zu große Mengen an *i*-PrMgCl benötigt.

Im Durchschnitt wurden 52 % v.H. als Ausbeute erreicht, in der Literatur wird eine Ausbeute von 87 % beschrieben.

7.2.2 Allylalkohole (3)

Das Keton (50 mmol) wird bei 0°C oder -78°C in absolutem THF (25 ml) in einem trockenen Kolben mit Magnetrührstab vorgelegt. Dann wird Vinylmagnesiumbromid (50 ml, 1.0 M in THF, 50 mmol) zutropft. Man läßt die Mischung auf Raumtemperatur wärmen und rührt über Nacht. Nach wäßriger Standardaufarbeitung wird das Produkt säulenchromatographisch gereinigt^{21,34}.

Ausbeuten als Durchschnittswerte:

Substanz	Allylalkohol 2	Allylalkohol 3	Allylalkohol 4	Literatur ²¹
Gefunden [% v. H.]	66	61	77	96

7.2.3 Allylether (4)

Man legt NaH (4.22 g einer 60 % Dispersion in Öl, 0.11 mol) in einem trockenen Kolben mit Magnetrührstab in absolutem THF (25 ml) mit MeI (13.1 ml, 0.21 mol) bei 45°C vor und tropft den Allylalkohol (50 mmol in 25 ml THF) bei einer Temperatur von 45-50°C langsam zu. Man erhitzt das ganze einige Zeit unter Rückfluß zum Sieden (15 Std.), die graue Suspension wird dabei weiß. Dann kühlt man auf 0°C und gibt tropfenweise Wasser zu. Man verdünnt mit Ether und wäscht mit gesättigter wäßriger NH_4Cl -Lösung und gesättigter wäßriger NaCl-Lösung. Nach dem Trocknen mit MgSO_4 wird das Produkt säulenchromatographisch gereinigt²¹.

Ausbeuten als Durchschnittswerte:

Substanz	Allylether 2	Allylether 3	Allylether 4	Literatur ²¹
Gefunden [% v. H.]	79	66	87	91

7.2.4 Carbonsäuren (5)

Ozon wird durch eine Lösung aus Allylether (100 mmol) und Aceton (500 ml) bei -78°C geleitet bis sich die Lösung graublau färbt (Überschuß an O_3). Dann leitet man Sauerstoff oder Stickstoff ein, bis der Ozonüberschuß ausgetrieben ist. Dann gibt man Jones-Reagenz (80 ml, 2,67 M Cr (VI), 214 mmol) zu und läßt die Mischung auf Raumtemperatur wärmen. Nach ca. 2 Std. gibt man tropfenweise 2-Propanol zu, um den Überschuß an Jones-Reagenz zu zerstören. Das Aceton wird im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mit Wasser und Diethylether aufgenommen und danach getrennt. Die organische Phase wird mit 1 M HCl gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet²¹.

Ausbeuten als Durchschnittswerte:

Substanz	Säure 2	Säure 3	Säure 4	Literatur ²¹
Gefunden [% v. H.]	91	60	89	94

7.2.5 Ethylester der Carbonsäuren

Die Säure (1 mmol) wird mit DCC (1 mmol), DMAP (0.1 mmol) und trockenem Ethanol (4 ml) mit Dichlormethan (10 ml) zusammengegeben und unter Schutzgas gerührt. Der Fortschritt der Reaktion wird durch Dünnschichtchromatographie überprüft. Wenn die Reaktion abgeschlossen ist, wird mit 1 N HCl (2 mal 25 ml) angesäuert. Die organische Phase wird mit wäßriger NaHCO_3 -Lösung und wäßriger NaCl-Lösung gewaschen. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt.

Ausbeute um 50 %.

7.2.6 Darstellung der Dirhodiumkomplexe

7.2.6.1 Dirhodiumtetraaceto-Komplex, **Rh1**

Unter Schutzgas werden 2.5 g $\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (9.49 mmol) mit 5 g Natriumacetat, 50 ml Eisessig und 50 ml absolutem Ethanol versetzt. Die Suspension wird 1 Std. unter Rühren zum Sieden unter Rückfluß erhitzt. Dabei verändert sich die Farbe von rotbraun zu dunkelgrün. Man läßt die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abkühlen und filtriert sie. Der Feststoff wird in ca. 300 ml kochendem Methanol gelöst und wiederum filtriert, um unlösliche Bestandteile abzutrennen. Die Lösung wird auf 200 ml eingedampft und über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt, um das Dirhodiumtetraacetat zur Kristallisation zu bringen. Die Kristalle werden gesammelt und die Lösung weiter eingedampft, um weitere Komplexkristalle daraus

zu gewinnen. Man erhält das Methanol-Addukt des Komplexes $\text{Rh}_2(\text{OCOCH}_3)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$. Das Methanol wird im Vakuum bei 45°C vertrieben. Man erhält reines Dirhodiumtetraacetat. Ausbeute: 72.4 % (Lit.:76 %)

7.2.6.2 Natriumrhodiumcarbonat, **Rh2**

500 mg (1.13 mmol) Dirhodiumtetraacetat werden in 20 ml 2 M Natriumcarbonat-Lösung für 20 min auf 80°C erhitzt. Dabei findet ein Farbwechsel von grün zu blau-violett statt. Nach dem Erkalten wird die Suspension filtriert. Das Filtrat wird mit kleinen eisgekühlten Mengen Wasser, Methanol und Diethylether gewaschen. Man trocknet die Substanz bei 50°C im Vakuum und erhält ein hellblau-violettes Pulver der Formel $\text{Na}_4\text{Rh}_2(\text{CO}_3)_4 \cdot 2 \frac{1}{2} \text{CH}_3\text{OH}$.

Ausbeute: 90 %

7.2.6.3 Allgemeine Synthesevorschrift für die anderen Dirhodiumkomplexe

200 mg **Rh2** (0.88 mmol) werden mit 7.04 mmol der entsprechenden Säure in 20 ml Wasser unter Schutzgas für 40 min auf 90°C erhitzt. Dabei wird die Suspension gerührt. Die Farbe ändert sich dabei vom Violett des **Rh2** zu blaugrün. Man läßt die Reaktionsmischung abkühlen und dekantiert die überstehende wäßrige Lösung ab. Wenn sich der Komplex als klebrige Masse an den Wänden des Reaktionsgefäßes niedergeschlagen hat. Der Komplex wird dann mit Methylchlorid, gegebenenfalls unter Zugabe von etwas Essigester, aufgenommen. Die Lösung wird mit 2 M Natriumcarbonat-Lösung und Wasser gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. Durch Säulenchromatographie wird der Komplex gereinigt (Methylchlorid/Essigester 9:1, eventuell mehr Essigester). Danach wird das Lösungsmittel mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt und der Komplex bei $100\text{-}130^\circ\text{C}$ im Vakuum getrocknet.

Ausbeuten im Durchschnitt:

Substanz	Rh3	Rh4	Rh5	Rh6	Rh7	Rh8	Rh9
Gefunden [% v. H.]	24	22.6	24	50	31.4	30.7	33.3

7.2.7 Wiedergewinnung der Dirhodiumkomplexe und Substrate

Die Meßlösungen einer Meßreihe werden vereinigt und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird mit Methanol aufgenommen und dann säulenchromatographisch mit einem geeigneten Lösungsmittelgemisch gereinigt. Bei den bisherigen Versuchen wurde ein Diethylether/Petrolether-Gemisch verwendet. Mit diesem konnten versuchsweise Nitril 2 und Menthon zurückgewonnen werden (ca. die Hälfte der in der Messung verwendeten Menge). Die Komplexe können entweder auch mit diesem Gemisch von der Säule gewaschen werden

oder man wechselt das Lösungsmittel zu Essigester/Dichlormethan. Mit dieser Methode ist es allerdings nicht möglich die Komplexe von Sulfoxiden zu trennen. Der Komplex mit Säure **5b** verändert nach der Reinigungsprozedur sein Lösungsverhalten und ist schwerer löslich als der neu synthetisierte. Die Methode der Wiedergewinnung ist nicht optimiert worden.

7.2.8 Probenvorbereitung

Die Komplexe wurden eingewogen, so daß pro Probe (0.7 ml) 10 mg Dirhodium-Komplex vorhanden waren. Es wurden wahlweise 5, 10 oder 25 ml Meßkolben verwendet. Das Volumen der polaren Zusätze war je nach Dirhodium-Komplex 10.5 µl Aceton-d₆, 10.5 µl Methanol-d₄ oder im Fall vom **Rh8** 20 µl Methanol-d₄ je 10 mg Komplex. Die polaren Zusätze wurden zum Komplex gegeben, bevor mit CDCl₃ aufgefüllt wurde. Als interner Standard kam noch etwas TMS in die Meßkolben. Wenn vom Dirhodium-Komplex nur sehr wenig verfügbar war, wurden nur 10 mg eingewogen für eine Meßreihe. Die Dirhodiumkomplexlösung wurde in NMR-Röhrchen gefüllt und die Substrate gemäß der errechneten Volumina für K/S = 1:0.25, 1:0.5 und 1:1, für die ¹³C-NMR-Spektren 1:4 bis 1:10, dazupipettiert. Die Substrate wurden je 50 mg in 2 ml Meßkolben eingewogen und mit CDCl₃ aufgefüllt. Substrate, die in beiden Enantiomeren oder auch ein Enantiomer und Racemat vorhanden waren, wurden im Enantiomerenverhältnis 1:2 eingewogen. Letztere Substrate im Einzelnen:

Menthon: 17.8 mg (1R,4S)-(-)- und 35.2 mg (1S,4R-(+)-) Verhältnis (-/+) = 0.51 (±)0.02

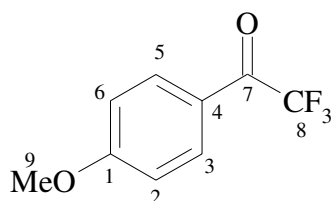
Styroloxid: 21.0 mg (S-(-)-) und 33.3 mg (Racemat) Verhältnis (+/-) = 0.44 (±)0.01

β-Pinen: 18.1 mg (1S,5S-(-)-) und 33.3 mg (1R,5R-(+)-) Verhältnis (-/+) = 0.50 (±)0.02

7.3 Spektroskopische Daten der Verbindungen

7.3.1 Carbonsäure (5b)

7.3.1.1 Keton (2b)



Summenformel: C₉H₇F₃O₂

Molekulargewicht: 204.15

HRMS: C₉H₇F₃O₂

204.039978 ber.

204.039814 gef.

Massenspektrum: m/z, (%), RT

204 (36, M⁺), 173 (1, M⁺-OCH₃), 135 (100, M⁺-CF₃), 107 (12, CH₃OC₆H₄), 92 (25, OC₆H₄), 77 (39, C₆H₅)

Infrarotspektrum (CHCl₃): [cm⁻¹]

ν = 3000, 2968, 2936, 2908, 2844 (OCH₃, w), 1704 (C=O, s), 1600, 1572, 1512 (Aromat), 1460, 1428, 1344 (COCH₃, m), 1316, 1272, 1244, 1196, 1168 (C-O und C-F, s), 1076, 1028, 940

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃/TMS)

δ = 3.80 (s, 3H, H-9), 6.85-7.03 (m, AA'BB', 2H, H-2/6), 7.2-7.35 (m, AA'BB', 2H, H-3/5)

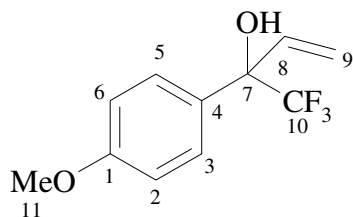
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃/TMS)

δ = 55.8 (C-9), 114.7 (C-2/6), 117.3 (q, ¹J_{CF} = 292.4 Hz, C-8), 123.0 (C-4), 132.9 (q, ⁴J_{CF} = 2.4 Hz, C-3/5), 165.8 (C-1), 179.1 (q, ²J_{CF} = 34.5 Hz, C-7)

Die Zuordnung der *ortho*- und *meta*-Kohlenstoffatomsignale im Aromaten erfolgte durch ein C,H-COSY-Experiment.

¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃/CFCl₃):

δ = -71.49 (s, 3F, CF₃)

7.3.1.2 Allylkohol (**3b**)Summenformel: $C_{11}H_{11}F_3O_2$

Molekulargewicht: 232.20

HRMS: $C_{11}H_{11}F_3O_2$

232.071114 ber.

232.071167 gef.

Massenspektrum: m/z (%), RT

232 (34, M^+), 205 (2, $M^+ - C_2H_3$), 163 (100, $M^+ - CF_3$), 135 (13, $CH_3OC_6H_4COH$), 121 (4), 107 (3, $CH_3OC_6H_5$), 92 (6), 91 (6), 77 (10), 65 (5)

Infrarotspektrum (Kap. Film): [cm^{-1}]

$\nu = 3456$ (OH, s), 2941, 2842, 2360, 1613, 1586, 1515, 1466, 1445, 1412 ($COCH_3$, v), 1303, 1255, 1164, 1117, 1072 (COC, COH und C-F, s), 832

 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3/TMS$)

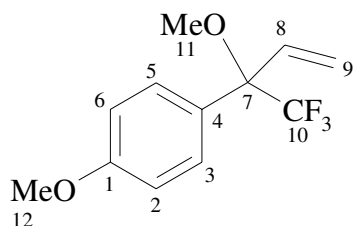
$\delta = 3.33$ (s, 1H, OH), 3.73 (s, 3H, H-11), 5.44 (d, $^3J_{HH} = 10.9$ Hz, 1H, H-9cis), 5.60 (d, $^3J_{HH} = 17.3$ Hz, H-9trans), 6.40 (ddd, $^3J_{HH} = 17.3$ Hz und 10.9 Hz, $^4J_{HF} = 1$ Hz, 1H, H-8), 6.86 (m, AA'BB', 2H, H-2/6), 7.48 (m, AA'BB', 2H, H-3/5)

 ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3/TMS$)

$\delta = 55.3$ (C-11), 77.0 (q, $^2J_{CF} = 32.1$ Hz, C-7), 113.7 (C-2/6), 118.3 (q, $^4J_{CF} = 0.8$ Hz, C-9), 125.2 (q, $^1J_{CF} = 285.5$ Hz, C-10), 128.3 (q, $^4J_{CF} = 1.6$ Hz, C-3/5), 129.5 (C-4), 135.7 (C-8), 159.8 (C-1)

Die Zuordnung der *ortho*- und *meta*-Kohlenstoffatomsignale im Aromat erfolgte durch ein C,H-COSY-Experiment.

 ^{19}F -NMR (188 MHz, $CDCl_3/CFCl_3$) $\delta = -79.48$ (s, 3F, CF_3)

7.3.1.3 Allylether (**4b**)Summenformel: C₁₂H₁₃F₃O₂

Molekulargewicht: 246.23

HRMS: C₁₂H₁₃F₃O₂

246.086765 ber.

246.087250 gef.

Massenspektrum: m/z (%), RT

246 (13, M⁺), 219 (2, M⁺-C₂H₃), 215 (4, M⁺-OCH₃), 177 (100, M⁺-CF₃), 151 (4, CH₃OC₂H₄-CHOCH₃), 146 (10, CH₃OC₂H₄C₃H₃), 145 (33), 135 (19, CH₃OC₂H₄CO), 121 (6), 115 (11), 107 (5, CH₃OC₂H₄), 92 (6, OC₂H₄), 91 (11), 77 (16), 65 (5)

Infrarotspektrum (Kap. Film): [cm⁻¹]

$\nu = 2928, 2841, 2053, 1613, 1584, 1514, 1466, 1444, 1379$ (COCH₃, ν), 1303, 1258, 1171, 1115, 1091, 1036 (COC und C-F, s), 832

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/TMS)

$\delta = 3.25$ (q, ⁵J_{HF} = 1 Hz, 3H, H-11), 3.78 (s, 3H, H-12), 5.56 (d, ³J_{HH} = 17.7 Hz, 1H, H-9_{trans}), 5.66 (d, ³J_{HH} = 11.0 Hz, 1H, H-9_{cis}), 6.10 (ddd, ³J_{HH} = 17.7 Hz und 11.0 Hz, ⁴J_{HF} = 1.4 Hz, 1H, H-8), 6.90 (m, AA'BB', 2H, H-2/6), 7.44 (m, AA'BB', 2H, H-3/5)

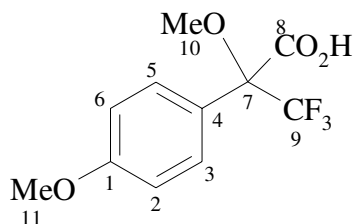
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃/TMS)

$\delta = 52.5$ (q, ⁴J_{CF} = 0.8 Hz, C-11), 55.2 (C-12), 82.4 (q, ²J_{CF} = 27.3 Hz, C-7), 113.8 (C-2/6), 122.1 (q, ⁴J_{CF} = 1.2 Hz, C-9), 126.3 (C-4), 125.2 (q, ¹J_{CF} = 286.7 Hz, C-10), 130.1 (q, ⁴J_{CF} = 1.2 Hz, C-3/5), 132.0 (q, ³J_{CF} = 0.8 Hz, C-8), 160.0 (C-1)

Die Zuordnung der *ortho*- und *meta*-Kohlenstoffatomsignale im Aromat erfolgte durch ein C,H-COSY-Experiment.

¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃/CFCl₃)

$\delta = -76.08$ (s, 3F, CF₃)

7.3.1.4 Carbonsäure (**5b**)Summenformel: C₁₁H₁₁F₃O₄

Molekulargewicht: 264.20

HRMS: C₁₁H₁₁F₃O₄

264.060944 ber.

264.060730 gem.

Massenspektrum: m/z (%), RT

264(13, M⁺), 233 (2, M⁺-OCH₃), 219 (100, M⁺-CO₂H), 205 (29), 195 (14, M⁺-CF₃), 188 (10, CH₃OC₂H₄CCF₃), 169 (4, CH₃OC₂H₄CCF₂), 157 (3, C₂H₄CCF₃), 135 (66, CH₃OC₂H₄CO), 122 (15), 119 (2, CH₃OC₂H₄C), 107 (6, CH₃OC₂H₄), 92 (8, OC₂H₄), 77 (9)

C H N-Elementaranalyse: C₁₁H₁₁O₄F₃ (264.2 g/mol)

C: ber.: 49.99%, gef.:50.39 %; H: ber.: 4.2%, gef.: 4.57%

Infrarotspektrum (Kap. Film): [cm⁻¹]

$\nu = 3464, 3188, 3084, 3044$ (Carbonsäure, s), 2956, 2844, 2612, 1732 (α -Halogen-Säure, s), 1612, 1512 (Aromat, m), 1464, 1304, 1260, 1168, 1108, 1016 (COC und C-F, s), 832

Drehwerte: $[\alpha] = \alpha / cd$

λ / nm	589 (Na-D)	578	546	436	365
$[\alpha] / \text{Grad} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{dag}^{-1}$	75	78	89	156	257

c = 1.45g/100ml Chloroform

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/TMS)

$\delta = 3.53$ (q, ⁵J_{HF} = 1 Hz, 3H, H-10), 3.83 (s, 3H, H-11), 6.95 (m, AA'BB', 2H, H-2/6), 7.50 (m, AA'BB', 2H, H-3/5), 11.00 (s, 1H, OH)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃/TMS)

$\delta = 55.4$ (C-10 und C-11), 84.2 (q, ²J_{CF} = 37.7 Hz, C-7), 114.1 (C-2/6), 122.9 (C-4), 123.4 (q, ¹J_{CF} = 308.3 Hz, C-10), 128.9 (C-3/5), 160.7 (C-1), 171.5 (C-8)

Die Zuordnung der *ortho*- und *meta*-Kohlenstoffatomsignale im Aromat erfolgte durch ein C,H-COSY-Experiment. So wurde auch die Überlagerung der Signale der Kohlenstoffatome der Methoxygruppen bestätigt.

^{19}F -NMR (188 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$)

$\delta = -71.98$ (s, 3F, CF_3)

Daten der Röntgenstrukturanalyse und Bild:

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt eine R-Konfiguration für Säure **5b**, relativ zu R-(+)-Phenylethylamin.

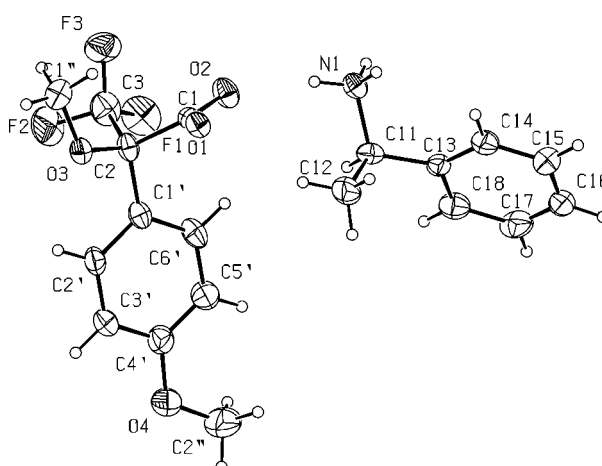


Abb. 117: Molekülstruktur von Carbonsäure **5b** mit R-(+)-Phenylethylamin im Kristall

Kristallographische Daten:

Formel	$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{F}_3\text{NO}_4$
Formel Gewicht	385.38
Kristallsystem	monoclin
Raumgruppe	$P 2_1$
a, b, c [Å]	12.269 (2), 6.522 (1), 12.581 (3)
α, β, γ [°]	90, 105.31 (2), 90
V [Å ³]	971.0 (3)
Z	2
D_{calc} [g/cm ³]	1.318
μ [cm ⁻¹]	1.1
T [K]	300
Radiation, λ [Å]	0.71073
R_1	0.0242
wR_2	0.0519

R_1 basiert auf F von 900 Reflexen mit $F_0 > 4 \sigma_F$, wR_2 basiert auf F^2 mit 3077 symmetrieunabhängigen Reflexen, Wasserstoffatome in geometrisch berechneten Positionen.

Die Daten des Phenylethylamins werden nicht aufgeführt.

Tabelle 7-1 Fraktionelle Atomkoordinaten und mittlere Temperaturfaktoren mit Ausnahme der Wasserstoffatome

Atom	x	y	z	U(eq) [Å ²]
F(1)	0.04653(19)	0.5304(5)	0.3034(3)	0.0983(15)
F(2)	-0.02064(19)	0.2377(5)	0.3296(2)	0.1093(15)
F(3)	0.0797(2)	0.4087(5)	0.4668(2)	0.0910(14)
O(1)	0.37292(19)	0.2703(4)	0.4396(2)	0.0461(11)
O(2)	0.2769(2)	0.5628(4)	0.4060(3)	0.0603(11)
O(3)	0.1802(2)	0.0478(5)	0.3842(2)	0.0563(12)
O(4)	0.1492(3)	0.1377(5)	-0.1103(3)	0.0900(19)
C(1)	0.2833(3)	0.3729(8)	0.4032(3)	0.0447(19)
C(1')	0.1673(3)	0.2290(8)	0.2216(4)	0.0466(18)
C(1'')	0.1875(3)	0.0137(7)	0.4986(3)	0.077(2)
C(2)	0.1764(3)	0.2493(7)	0.3457(4)	0.0459(17)
C(2')	0.1321(3)	0.0436(7)	0.1673(4)	0.055(2)
C(2'')	0.1791(4)	0.2978(9)	-0.1746(4)	0.111(3)
C(3)	0.0719(4)	0.3578(10)	0.3623(5)	0.076(3)
C(3')	0.1257(3)	0.0226(8)	0.0558(4)	0.063(2)
C(4')	0.1547(4)	0.1817(10)	-0.0026(5)	0.066(2)
C(5')	0.1875(4)	0.3662(9)	0.0482(4)	0.067(3)
C(6')	0.1938(3)	0.3881(8)	0.1602(4)	0.061(2)

U(eq) = 1/3 der Spur des orthogonalisierten U-Tensors

Bindungsabstände [Å]

F(1) - C(3)	1.338(7)	C(1') - C(2)	1.541(7)
F(2) - C(3)	1.351(6)	C(1') - C(2')	1.400(7)
F(3) - C(3)	1.335(7)	C(1') - C(6')	1.383(7)
O(1) - C(1)	1.265(5)	C(2) - C(3)	1.526(7)
O(2) - C(1)	1.242(6)	C(2) - C(3')	1.391(7)
O(3) - C(1'')	1.436(4)	C(3') - C(4')	1.372(8)
O(3) - C(2)	1.397(6)	C(4') - C(5')	1.372(9)
O(4) - C(2'')	1.427(6)	C(5') - C(6')	1.398(7)
O(4) - C(4')	1.369(7)	C(1'') - H(5)	0.960(6)
C(1) - C(2)	1.547(6)	C(1'') - H(6)	0.959(6)

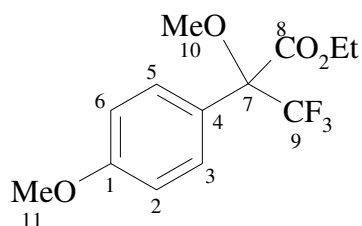
C(1'') - H(7)	0.960(6)	C(2'') - H(10)	0.960(8)
C(2') - H(1)	0.930(6)	C(3') - H(2)	0.930(7)
C(2'') - H(8)	0.959(7)	C(5') - H(3)	0.930(8)
C(2'') - H(9)	0.960(7)	C(6') - H(4)	0.930(7)

Bindungswinkel [°]

C(1'') - O(3) - C(2)	118.7(3)	C(3') - C(4') - C(5')	120.0(5)
C(2'') - O(4) - C(4')	117.1(4)	C(4') - C(5') - C(6')	119.4(5)
O(1) - C(1) - O(2)	124.9(4)	C(1') - C(6') - C(5')	121.9(5)
O(1) - C(1) - C(2)	116.2(4)	O(3) - C(1'') - H(5)	109.5(4)
O(2) - C(1) - C(2)	118.7(4)	O(3) - C(1'') - H(6)	109.5(4)
C(2) - C(1') - C(2')	119.9(4)	O(3) - C(1'') - H(7)	109.4(4)
C(2) - C(1') - C(6')	122.5(4)	H(5) - C(1'') - H(6)	109.5(5)
C(2') - C(1') - C(6')	117.6(4)	H(5) - C(1'') - H(7)	109.5(5)
O(3) - C(2) - C(1)	112.4(4)	H(6) - C(1'') - H(7)	109.5(5)
O(3) - C(2) - C(1')	104.9(4)	C(1') - C(2') - H(1)	119.8(6)
O(3) - C(2) - C(3)	109.9(4)	C(3') - C(2') - H(1)	119.8(6)
C(1) - C(2) - C(1')	110.1(3)	O(4) - C(2'') - H(8)	109.5(6)
C(1) - C(2) - C(3)	109.5(4)	O(4) - C(2'') - H(9)	109.4(5)
C(1') - C(2) - C(3)	109.9(4)	O(4) - C(2'') - H(10)	109.4(5)
C(1') - C(2') - C(3')	120.3(4)	H(8) - C(2'') - H(9)	109.5(7)
F(1) - C(3) - F(2)	105.4(4)	H(8) - C(2'') - H(10)	109.5(7)
F(1) - C(3) - F(3)	106.4(5)	H(9) - C(2'') - H(10)	109.5(7)
F(1) - C(3) - C(2)	113.3(4)	C(2') - C(3') - H(2)	119.6(6)
F(2) - C(3) - F(3)	106.3(4)	C(4') - C(3') - H(2)	119.6(6)
F(2) - C(3) - C(2)	111.0(5)	C(4') - C(5') - H(3)	120.3(6)
F(3) - C(3) - C(2)	113.9(4)	C(6') - C(5') - H(3)	120.3(6)
C(2') - C(3') - C(4')	120.8(5)	C(1') - C(6') - H(4)	119.1(6)
O(4) - C(4') - C(3')	114.8(5)	C(5') - C(6') - H(4)	119.1(6)
O(4) - C(4') - C(5')	125.2(5)		

Torsionswinkel [°]

C(1'') - O(3) - C(2) - C(3)	-61.2(5)	C(2') - C(1') - C(6') - C(5')	-0.8(6)
C(1'') - O(3) - C(2) - C(1)	61.0(4)	C(6') - C(1') - C(2) - C(3)	81.0(5)
C(1'') - O(3) - C(2) - C(1')	-179.3(3)	C(6') - C(1') - C(2) - C(1)	-39.6(5)
C(2'') - O(4) - C(4') - C(3')	-179.7(4)	O(3) - C(2) - C(3) - F(2)	-45.6(6)
C(2'') - O(4) - C(4') - C(5')	-0.6(7)	O(3) - C(2) - C(3) - F(1)	-164.0(4)
O(2) - C(1) - C(2) - C(1')	87.3(5)	C(1) - C(2) - C(3) - F(2)	-169.6(4)
O(2) - C(1) - C(2) - C(3)	-33.6(6)	O(3) - C(2) - C(3) - F(3)	74.3(6)
O(1) - C(1) - C(2) - C(3)	149.6(4)	C(1) - C(2) - C(3) - F(1)	72.1(6)
O(2) - C(1) - C(2) - O(3)	-156.1(4)	C(1') - C(2) - C(3) - F(2)	69.3(5)
O(1) - C(1) - C(2) - C(1')	-89.5(4)	C(1') - C(2) - C(3) - F(3)	-170.8(4)
O(1) - C(1) - C(2) - O(3)	27.1(5)	C(1) - C(2) - C(3) - F(3)	-49.7(6)
C(2') - C(1') - C(2) - C(1)	139.7(4)	C(1') - C(2) - C(3) - F(1)	-49.0(6)
C(2') - C(1') - C(2) - O(3)	18.5(5)	C(1') - C(2') - C(3') - C(4')	0.7(6)
C(6') - C(1') - C(2') - C(3')	0.7(6)	C(2') - C(3') - C(4') - C(5')	-1.8(7)
C(2') - C(1') - C(2) - C(3)	-99.6(5)	C(2') - C(3') - C(4') - O(4)	177.3(4)
C(2) - C(1') - C(2') - C(3')	-178.8(4)	O(4) - C(4') - C(5') - C(6')	-177.4(5)
C(6') - C(1') - C(2) - O(3)	-160.9(4)	C(3') - C(4') - C(5') - C(6')	1.7(8)
C(2) - C(1') - C(6') - C(5')	178.6(4)	C(4') - C(5') - C(6') - C(1')	-0.3(7)

7.3.1.5 Ethylester von **5b**Summenformel: C₁₃H₁₅F₃O₄

Molekulargewicht: 292.25

Massenspektrum: m/z (%), RT

292(7, M⁺), 219 (100, M⁺-CO₂CH₂CH₃), 188 (2, CH₃OC₂H₄CCF₃), 169 (2, CH₃OC₂H₄CCF₂),
157 (1, C₂H₄CCF₃), 135 (29, CH₃OC₂H₄CO), 107 (3, CH₃OC₂H₄), 92 (4, OC₂H₄), 77 (4)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/TMS)

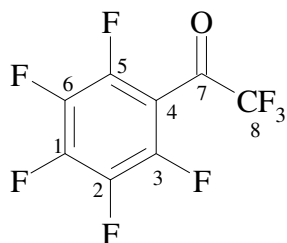
δ = 1.33 (t, ³J_{HH} = 7 Hz, 3H, CH₃ der Ethylgruppe), 3.53 (q, ⁴J_{HF} = 1 Hz, 3H, H-10), 3.83 (s, 3H, H-11), 4.38 (q, J_{HH} = 7 Hz, 2H, CH₂ der Ethylgruppe), 6.92 (m, AA'BB', 2H, H-2/6), 7.45 (m, AA'BB', 2H, H-3/5)

Bestimmung der Enantiomerenreinheit:

Der racemische Ester von Säure **5b** wurde in Gegenwart des chiralen Lanthanid-Verschiebungsreagenzes Eu(hfc)₃ vermessen. Dabei wurde eine Aufspaltung des Methoxysignals H-10 beobachtet. Bei Einsatz des nach Enantiomerenspaltung von **5b** mit R-(+)-Phenylethylamin erhaltenen Esters wurde im gleichen Experiments keine entsprechende Dispersion beobachtet. Dieser Ester ist also mindestens zu 98-99 % enantiomerenrein.

7.3.2 Carbonsäure (5d)

7.3.2.1 Keton (2d)



Summenformel: C₈F₈O₁

Molekulargewicht: 264.07

HRMS: C₈F₈O₁

263.982141 ber.

263.983276 gef.

Massenspektrum: m/z (%), RT

264 (8, M⁺), 195 (100, M⁺-CF₃), 176 (4, C₆F₄CO), 167 (48, C₆F₅), 148 (6, C₆F₄), 129 (2, C₆F₃), 117 (35, C₅F₃), 110 (1, C₆F₂), 98 (10, C₅F₂), 79 (5, C₅F)

Infrarotspektrum (Kap. Film): [cm⁻¹]

$\nu = 1748$ (C=O, s), 1652, 1524, 1504 (Aromat, s), 1340, 1284, 1220, 1176, 1136, 992

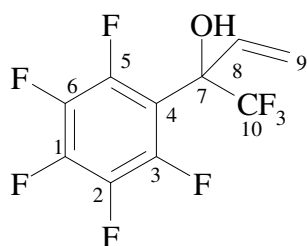
Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt erwartungsgemäß keine Protonensignale.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃/TMS)

$\delta = 109.0$ (tm, ²J_{CF} = 15.9 Hz, C-4), 115.2 (q, ¹J_{CF} = 289.5 Hz, C-8), 138.4 (dm, ¹J_{CF} = 257.4 Hz, Aromat), 145.3 (dm, ¹J_{CF} = 263.4 Hz, Aromat), 145.7 (dm, ¹J_{CF} = 259.8 Hz, Aromat), 176.7 (q, ²J_{CF} = 42.6 Hz, C-7)

¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃/CFCl₃)

$\delta = -77.61$ (t, J_{FF} = 10.2 Hz, 3F, CF₃), -137.5 (m, J_{FF} = 10.2 Hz, 2F, F an C-2 und C-6), -143.82 (tt, J_{FF} = 20.3 Hz, J_{FF} = 6.0 Hz, 1F, F an C-1), -158.73 (m, J_{FF} = 20.3 Hz, 2F, F an C-3 und C-5)

7.3.2.2 Allylkohol (**3d**)Summenformel: C₁₀H₄F₈O

Molekulargewicht: 292.13

HRMS: C₁₀H₄F₈O

292.013441ber.

292.010773gef.

Massenspektrum: m/z (%), RT

292 (4, M⁺), 235 (2), 223 (100, M⁺-CF₃), 205 (6), 195 (73, C₆F₅CO), 167 (17, C₆F₅), 148 (4, C₆F₄), 129 (2, C₆F₃), 117 (11, C₅F₃), 79 (1, C₅F)

Infrarotspektrum (Kap. Film): [cm⁻¹]

ν = 3628, 3604, 3504 (OH), 1652, 1528, 1496 (Aromat, C=C), 1416, 1308, 1276, 1192, 1160, 1124, 1012 (C-F, C-O), 984, 808

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/ TMS)

δ = 3.82 (s, 1H, OH), 5.62 (d, ³J_{HH} = 10.5 Hz, 1H, H-9cis), 5.83 (d, ³J_{HH} = 17.1 Hz, 1H, H-9trans), 6.61 (ddt, ³J_{HH} = 10.5 Hz und 17.1 Hz, J_{HF} = 4.8 Hz, 1H, H-8)

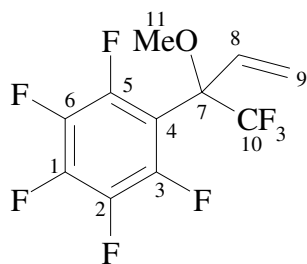
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃/TMS)

δ = 77.7 (qm, ²J_{CF} = 30.0 Hz, C-7), 112.7 (tm, ²J_{CF} = 11.7 Hz, C-4), 120.3 (C-9), 124.8 (q, ¹J_{CF} = 286.3 Hz, C-10), 133.6 (t, ³J_{CF} = 4.0 Hz, C-8), 138.7 (dm, ¹J_{CF} = 252.6 Hz, Aromat), 142.3 (dm, ¹J_{CF} = 251.8 Hz, Aromat), 146.6 (dm, ¹J_{CF} = 253 Hz, Aromat)

¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃/CFCl₃)

δ = -82.01 (d, J_{FF} = 8.9 Hz und 8.3 Hz, 3F, CF₃), -136.36 (m, J_{FF} = 8.9 Hz, J_{FF} = 4.5 Hz, 2F, F an C-2 und C-6), -151.86 (tt, J_{FF} = 21 Hz, J_{FF} = 4.5 Hz, 1F, F an C-1), -161.17 (m, J_{FF} = 21 Hz, 2F, F an C-3 und C-5)

7.3.2.3 Allylether (4d)

Summenformel: C₁₁H₆F₈O

Molekulargewicht: 306.15

HRMS: C₁₀H₆F₅O (Basispeak; 237 m/z)

237.033688 ber.

237.033688 gef.

Massenspektrum: m/z, (%), RT

306 (2, M⁺), 275 (5, M⁺-OCH₃), 255 (5), 237 (100, M⁺-CF₃), 207 (15), 206 (7, C₆F₅C₃H₃), 195 (26, C₆F₅CO), 187 (19), 181 (13), 167 (8, C₆F₅), 148 (2, C₆F₄), 117 (4, C₃F₃)

Infrarotspektrum (Kap. Film): [cm⁻¹]

$\nu = 2924, 2852$ (s), 1648, 1528 (Aromat, C=C, ν), 1408, 1376, 1308, 1272, 1044 (C-F, C-O), 948, 744

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/TMS)

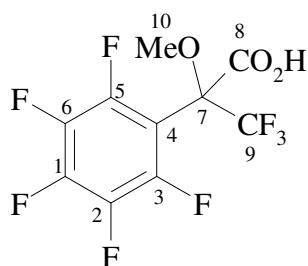
$\delta = 3.37$ (s, 1H, H-11), 5.58 (d, ³J_{HH} = 17.5 Hz, 1H, H-9_{trans}), 5.72 (d, ³J_{HH} = 11.0 Hz, 1H, H-9_{cis}), 6.18 (ddq, ³J_{HH} = 11.0 Hz, ³J_{HH} = 17.5 Hz, ⁴J_{HF} = 1 Hz, 1H, H-8)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃/TMS)

$\delta = 53.2$ (qm, ⁴J_{CF} = 1.2 Hz, C-11), 82.6 (qm, ²J_{CF} = 31.7 Hz, C-7), 109.9 (tm, ²J_{CF} = 11.2 Hz, C-4), 122.3 (q, ⁴J_{CF} = 1.2 Hz, C-9), 124.1 (qd, ¹J_{CF} = 287.5 Hz, J_{CF} = 0.8 Hz, C-10), 129.5 (t, ³J_{CF} = 3.6 Hz, C-8), 138.3 (dm, ¹J_{CF} = 252.6 Hz, Aromat), 141.9 (dm, ¹J_{CF} = 257.4 Hz, Aromat), 146.5 (dm, ¹J_{CF} = 256.6 Hz, Aromat)

¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃/CFCl₃)

$\delta = -77.13$ (dd, J_{FF} = 11.4 Hz, J_{FF} = 10.8 Hz, 3F, CF₃), -134.24 (m, 2F, F an C-2 und C-6), -151.74 (tt, J_{FF} = 21.6 Hz, J_{FF} = 5.1 Hz, 1F, F an C-1), -161.28 (m, J_{FF} = 21.6 Hz, 2F, F an C-3 und C-5)

7.3.2.4 Carbonsäure (**5d**)Summenformel: C₁₀H₄F₈O₃

Molekulargewicht: 324.12

HRMS: C₁₀H₄F₈O₃

324.002075 ber.

324.002075 gef.

Massenspektrum: m/z, (%), RT

324 (2, M⁺), 279 (46, M⁺-CO₂H), 265 (14), 260 (17, C₆F₅COCH₃CF₂), 248 (2, C₆F₅CF₃), 229 (9, C₆F₅COCH₃F), 210 (2, C₆F₅COCH₃), 195 (100, C₆F₅CO), 167 (18, C₆F₅), 148 (5, C₆F₄), 117 (10, C₅F₃)

C H N-Elementaranalyse: C₁₀H₄O₃F₈ (324.12 g/mol)

C: ber.: 37.04 %, gef.: 38.29 %; H: ber.: 1.24 %, gef.: 1.67 %

Infrarotspektrum (Kap. Film): [cm⁻¹]

ν = 3180, 3124, 2988, 2960, 2852, 2636, 1744 (C=O, s), 1656, 1528, 1496 (Aromat, C=C, v), 1400, 1372, 1296, 1276, 1212, 1188, 1140 (C-F, C-O), 988, 964, 744

Drehwerte: $[\alpha] = \alpha / cd$

λ / nm	589 (Na-D)	578	546	436	365
$[\alpha] / \text{Grad} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{dag}^{-1}$	-24	-25	-29	-49	-78

c = 1.5g/100ml Chloroform

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/TMS) δ = 8.34 (s, 1H, OH), 3.58 (d, ⁵J_{FH} = 0.6 Hz, 3H, OCH₃)¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃/TMS)

δ = 55.7 (qm, ⁴J_{CF} = 0.8 Hz, C-10), 82.0 (qm, ²J_{CF} = 31.7 Hz, C-7), 107.6 (tm, ²J_{CF} = 12.4 Hz, ³J_{CF} = 4.4 Hz, C-4), 122.7 (qd, ¹J_{CF} = 286.7 Hz, J_{CF} = 0.8 Hz, C-9), 138.1 (dm, ¹J_{CF} = 254.2 Hz, Aromat), 143.6 (dm, ¹J_{CF} = 258.2 Hz, Aromat), 147.3 (dm, ¹J_{CF} = 255.79 Hz, Aromat), 165.0 (C-8)

^{19}F -NMR (188 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$)

$\delta = -75.25$ (t, $J_{\text{FF}} = 11.4$ Hz, 3F, CF_3), -135.69 (m, $J_{\text{FF}} = 11.4$ Hz, 2F, F an C-2 und C-6), -149.98 (tt, $J_{\text{FF}} = 21.6$ Hz, 1F, F an C-1), -160.65 (m, $J_{\text{FF}} = 21.6$ Hz, 2F, 2F an C-3 und C-5)

Daten der Röntgenstrukturanalyse und Bild.

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt eine S-Konfiguration für Säure **5d**, relativ zu R-(+)-Phenylethylamin

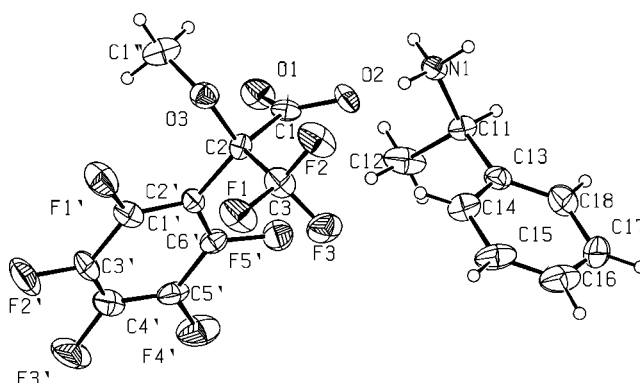


Abb. 118: Molekularstruktur Carbonsäure **5d** mit R-(+)-Phenylethylamin im Kristall

Kristallographische Daten:

Formel	$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{F}_8\text{NO}_3$
Formel Gewicht	445.3
Kristallsystem	monoclin
Raumgruppe	P 21
a, b, c [Å]	11.679 (2), 6.963 (1), 12.305 (3)
α , β , γ [°]	90, 106.36 (2), 90
V [Å ³]	958.6 (3)
Z	1
D_{calc} [g/cm ³]	1.543
μ [cm ⁻¹]	1.6
T [K]	300
Radiation, λ [Å]	0.71073
R1	0.0283
wR2	0.0436

R₁ basiert auf F von 868 Reflexen mit $F_0 > 4 \sigma_F$, wR₂ basiert auf F² mit 1315 symmetrieunabhängigen Reflexen, Wasserstoffatome in geometrisch berechneten Positionen.

Die Daten des Phenylethylamins werden nicht aufgeführt.

Tabelle 7-2 Fraktionelle Atomkoordinaten und mittlere Temperaturfaktoren mit Ausnahme der Wasserstoffatome

Atom	x	y	z	U(eq) [Å ²]
F(1)	0.2650(3)	0.6454(5)	0.0302(3)	0.0752(17)
F(1')	0.3477(3)	0.3125(6)	-0.0773(3)	0.0777(19)
F(2)	0.3801(3)	0.7534(5)	0.1863(3)	0.0776(17)
F(2')	0.1874(4)	0.0721(8)	-0.1994(4)	0.094(2)
F(3)	0.2166(3)	0.6083(6)	0.1885(4)	0.0722(18)
F(3')	0.0315(3)	-0.1094(7)	-0.1074(4)	0.097(2)
F(4')	0.0385(3)	-0.0390(6)	0.1125(4)	0.089(2)
F(5')	0.1950(3)	0.2059(5)	0.2374(3)	0.0613(14)
O(1)	0.4441(4)	0.1813(7)	0.3071(4)	0.0633(19)
O(2)	0.4279(3)	0.4806(6)	0.3622(3)	0.0515(18)
O(3)	0.4719(3)	0.4453(7)	0.1202(3)	0.0500(18)
C(1)	0.4176(4)	0.3509(11)	0.2887(5)	0.041(2)
C(1')	0.2823(5)	0.2641(9)	0.0893(5)	0.036(2)
C(1'')	0.5515(5)	0.2888(12)	0.1267(7)	0.087(4)
C(2)	0.3708(5)	0.4110(10)	0.1617(5)	0.033(3)
C(2')	0.2749(5)	0.2241(10)	-0.0221(5)	0.050(3)
C(3)	0.3082(6)	0.6032(11)	0.1419(6)	0.055(3)
C(3')	0.1905(6)	0.1015(10)	-0.0909(6)	0.053(3)
C(4')	0.1152(6)	0.0118(11)	-0.0463(7)	0.063(3)
C(5')	0.1153(5)	0.0467(10)	0.0634(7)	0.053(3)
C(6')	0.2007(5)	0.1702(9)	0.1303(5)	0.043(2)

U(eq) = 1/3 der Spur des orthogonalisierten U-Tensors

Bindungsabstände [Å]

F(1) - C(3)	1.354(8)	F(3) - C(3)	1.351(8)
F(1') - C(2')	1.376(7)	F(3') - C(4')	1.346(9)
F(2) - C(3)	1.354(8)	F(4') - C(5')	1.355(8)
F(2') - C(3')	1.341(9)	F(5') - C(6')	1.361(7)

O(1) - C(1)	1.225(9)	C(2') - C(3')	1.392(10)
O(2) - C(1)	1.259(8)	C(3') - C(4')	1.320(10)
O(3) - C(1'')	1.420(9)	C(4') - C(5')	1.371(11)
O(3) - C(2)	1.435(7)	C(5') - C(6')	1.393(9)
C(1) - C(2)	1.543(9)	C(1'') - H(1)	0.960(10)
C(1') - C(2')	1.377(8)	C(1'') - H(2)	0.961(11)
C(1') - C(6')	1.366(9)	C(1'') - H(3)	0.960(12)
C(2) - C(3)	1.511(10)		

Bindungswinkel [°]

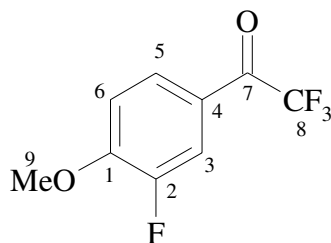
C(1'') - O(3) - C(2)	116.4(5)	F(2) - C(3) - C(2)	113.8(6)
O(1) - C(1) - O(2)	126.3(6)	F(3) - C(3) - C(2)	111.1(6)
O(1) - C(1) - C(2)	116.2(6)	F(2') - C(3') - C(2')	120.7(6)
O(2) - C(1) - C(2)	117.5(6)	F(2') - C(3') - C(4')	120.7(7)
C(2) - C(1') - C(2')	123.3(5)	C(2') - C(3') - C(4')	118.5(7)
C(2) - C(1') - C(6')	121.8(5)	F(3') - C(4') - C(3')	121.9(7)
C(2') - C(1') - C(6')	114.8(6)	F(3') - C(4') - C(5')	117.2(6)
O(3) - C(2) - C(1)	108.3(4)	C(3') - C(4') - C(5')	120.9(7)
O(3) - C(2) - C(1')	112.9(5)	F(4') - C(5') - C(4')	123.2(6)
O(3) - C(2) - C(3)	101.8(5)	F(4') - C(5') - C(6')	117.5(7)
C(1) - C(2) - C(1')	112.7(5)	C(4') - C(5') - C(6')	119.3(6)
C(1) - C(2) - C(3)	114.5(5)	F(5') - C(6') - C(1')	120.2(5)
C(1') - C(2) - C(3)	106.3(5)	F(5') - C(6') - C(5')	117.3(6)
F(1') - C(2') - C(1')	122.0(6)	C(1') - C(6') - C(5')	122.3(6)
F(1') - C(2') - C(3')	113.8(5)	O(3) - C(1'') - H(1)	109.5(9)
C(1') - C(2') - C(3')	124.1(6)	O(3) - C(1'') - H(2)	109.5(7)
F(1) - C(3) - F(2)	104.4(5)	O(3) - C(1'') - H(3)	109.5(8)
F(1) - C(3) - F(3)	108.4(6)	H(1) - C(1'') - H(2)	109.4(10)
F(1) - C(3) - C(2)	112.2(6)	H(1) - C(1'') - H(3)	109.4(9)
F(2) - C(3) - F(3)	106.5(6)	H(2) - C(1'') - H(3)	109.5(11)

Torsionswinkel [°]

C(1'') - O(3) - C(2) - C(3)	180.0(3)	C(1') - C(2') - C(3') - F(2')	178.8(6)
C(1'') - O(3) - C(2) - C(1)	59.0(7)	C(1') - C(2') - C(3') - C(4')	-2.6(11)
C(1'') - O(3) - C(2) - C(1')	-66.5(7)	F(2') - C(3') - C(4') - F(3')	-1.1(11)
O(1) - C(1) - C(2) - C(1')	42.5(7)	F(2') - C(3') - C(4') - C(5')	-177.7(7)
O(2) - C(1) - C(2) - C(1')	-139.5(5)	C(2') - C(3') - C(4') - F(3')	-179.7(6)
O(1) - C(1) - C(2) - C(3)	164.1(6)	C(2') - C(3') - C(4') - C(5')	3.7(11)
O(2) - C(1) - C(2) - O(3)	94.9(6)	F(3') - C(4') - C(5') - F(4')	2.1(10)
O(1) - C(1) - C(2) - O(3)	-83.1(7)	F(3') - C(4') - C(5') - C(6')	179.6(6)
O(2) - C(1) - C(2) - C(3)	-17.9(7)	C(3') - C(4') - C(5') - F(4')	178.8(7)
C(2') - C(1') - C(2) - C(3)	88.2(7)	C(3') - C(4') - C(5') - C(6')	-3.7(11)
C(6') - C(1') - C(2) - O(3)	160.7(6)	F(4') - C(5') - C(6') - F(5')	-4.6(9)
C(6') - C(1') - C(2) - C(3)	-88.5(7)	F(4') - C(5') - C(6') - C(1')	-179.9(9)
C(2) - C(1') - C(2') - F(1')	0.6(10)	C(4') - C(5') - C(6') - F(5')	177.8(6)
C(6') - C(1') - C(2) - C(1)	37.6(8)	C(4') - C(5') - C(6') - C(1')	2.4(10)
C(6') - C(1') - C(2') - F(1')	177.5(6)		
C(6') - C(1') - C(2') - C(3')	1.3(10)		
C(2) - C(1') - C(6') - F(5')	0.5(9)		
C(2) - C(1') - C(6') - C(5')	175.7(6)		
C(2') - C(1') - C(6') - F(5')	-176.5(5)		
C(2') - C(1') - C(6') - C(5')	-1.2(9)		
C(2) - C(1') - C(2') - C(3')	-175.6(6)		
C(2') - C(1') - C(2) - O(3)	-22.6(9)		
C(2') - C(1') - C(2) - C(1)	-145.6(6)		
O(3) - C(2) - C(3) - F(1)	65.9(6)		
O(3) - C(2) - C(3) - F(2)	-52.4(6)		
O(3) - C(2) - C(3) - F(3)	-172.6(5)		
C(1) - C(2) - C(3) - F(1)	-177.5(5)		
C(1) - C(2) - C(3) - F(2)	64.2(7)		
C(1) - C(2) - C(3) - F(3)	-56.0(7)		
C(1') - C(2) - C(3) - F(1)	-52.4(7)		
C(1') - C(2) - C(3) - F(2)	-170.8(5)		
C(1') - C(2) - C(3) - F(3)	69.1(7)		
F(1') - C(2') - C(3') - F(2')	2.3(9)		
F(1') - C(2') - C(3') - C(4')	-179.1(6)		

7.3.3 Carbonsäure (5c)

7.3.3.1 Keton (2c)



Summenformel: C₉H₆F₄O₂

Molekulargewicht: 222.14

HRMS: C₉H₆F₄O₂

222.030393 ber.

222.030472 gef.

Massenspektrum: m/z (%), RT

222 (19, M⁺), 153 (100, M⁺-CF₃), 138 (5), 125 (20, CH₃OC₆H₃F), 110 (19, OC₆H₃F), 95 (27), 82 (26), 77 (11)

Infrarotspektrum(KBr): [cm⁻¹]

ν = 3432, 3392, 3048, 2996, 2940(v), 1712 (C=O, s), 1612, 1516 (Aromat, s), 1444, 1336, 1292, 1260, 1208, 1180, 1160, 1124 (C-O-C, C-F, s), 852

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/TMS)

δ = 4.02 (s, 3H, H-9), 7.09 (dd, ³J_{HH} = 8.7 Hz, ⁴J_{HF} = 8.5 Hz, 1H, H-6), 7.77 (dm, ³J_{HF} = 11.5 Hz, ⁵J_{HH} = 2 Hz, ⁶J_{HH} = 0.6 Hz, 1H, H-3), 7.88 (dm, ³J_{HH} = 8.7 Hz, ⁵J_{HH} = 2 Hz, ⁵J_{HF} = 1.2 Hz, 1H, H-5)

NOE-Differenzexperiment:

Einstrahlung bei δ = 4.02 (H-9) ergibt ein Triplett bei δ = 7.09, was damit als das Signal von H-6 identifiziert wurde.

Selektives ¹H-Entkopplungs-Experiment:

Einstrahlung bei δ = 7.09 (H-6) verhindert die Kopplung (³J_{HH} = 8.7 Hz) mit dem Signal bei δ = 7.88, damit ist das Signal als H-5 identifiziert.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃/TMS)

δ = 56.6 (q, ¹J_{CH} = 146.2 Hz, C-9), 112.9 (dd, ¹J_{CH} = 163.0 Hz, ⁵J_{CF} = 2.0 Hz, C-6), 116.9 (dq, ¹J_{CF} = 291.1 Hz, ⁵J_{CF} = 1.2 Hz, C-8), 117.5 (dq, ¹J_{CH} = 157.4 Hz, ²J_{CF} = 18.7 Hz, ³J_{CH-5} = 6.5 Hz, ⁴J_{CH-6} = ⁴J_{CF} = 2.0 Hz, C-3), 123.0 (ddq, ³J_{CH-4} = 14.8 Hz, ³J_{CF} = 6.0 Hz, ²J_{CH-5} = 1.6 Hz, C-4), 128.4 (ddq, ¹J_{CH} = 165.0 Hz, ³J_{CH-3} = 6.8 Hz, ⁴J_{CF} = 2.8 Hz, C-5), 152.2 (ddd, ¹J_{CF} =

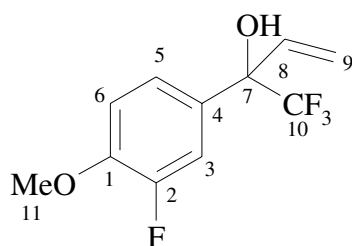
249.8 Hz, $^3J_{\text{CH-6}} = 8.4$ Hz, $^2J_{\text{CH-3}} = 6.0$ Hz, C-2), 154.3 (d, $^2J_{\text{CF}} = 10.8$ Hz, C-1), 178.5 (dq, $^2J_{\text{CF}} = 35.0$ Hz, $^4J_{\text{CF}} = 2.4$ Hz, C-7)

Die Bestimmung der aromatischen Kohlenstoffatome, sowie die Bestimmung der C,H-Kopplungskonstanten, erfolgte durch ein „Gated-decoupled“-Experiment.

Die Zuordnung der Kohlenstoffatomsignale im Aromat (C-3, C-4, C-5, C-6) erfolgte durch ein C,H-COSY-Experiment.

^{19}F -NMR (188 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$)

$\delta = -71.58$ (s, 3F, CF_3), -133.09 (dd, $^3J_{\text{FH}} = 11.4$ Hz, $^4J_{\text{FH}} = 7.6$ Hz, 1F, F an C-2)

7.3.3.2 Allylkohol (**3c**)Summenformel: C₁₁H₁₀F₄O₂

Molekulargewicht: 250.19

HRMS: C₁₁H₁₀F₄O₂

250.061693 ber.

250.062930 gef.

Massenspektrum: m/z (%), RT

250 (20, M⁺), 223 (2, M⁺-C₂H₃), 204 (4, CH₃OC₆H₃(F)COHCF₂), 181 (100, M⁺-CF₃), 154 (3, CH₃OC₆H₃(F)COH), 153 (29, CH₃OC₆H₃(F)CO), 135 (28), 125 (8, CH₃OC₆H₃F), 109 (11), 108 (11), 77 (23), 75 (12), 65 (14)

Infrarotspektrum (Kap. Film): [cm⁻¹]

ν = 3580, 3488 (OH, s), 3088, 3012, 2968, 2940, 2912, 2844 (ν), 1624, 1588 (Aromat, m), 1520 (s), 1464, 1444, 1432, 1312, 1272, 1224, 1172, 1120 (C-O-C, C-F, s), 884

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/TMS)

δ = 3.23 (s, 1H, OH), 3.87 (s, 3H, H-11), 5.49 (d, ³J_{HH} = 10.9 Hz, 1H, H-9_{cis}), 5.59 (d, ³J_{HH} = 17.3 Hz, 1H, H-9_{trans}), 6.35 (ddd, ³J_{HH} = 17.3 Hz und 10.9 Hz, ⁴J_{HF} = 0.9 Hz, 1H, H-8), 7.09 (dd, ⁴J_{HF} = ³J_{HH} = 8.6 Hz, 1H, H-6), 7.28 (dm, ³J_{HH} = 8.7 Hz, 1H, H-5), 7.34 (dm, ³J_{HF} = 12.6 Hz, ⁴J_{HH} = 2.2 Hz, 1H, H-3)

Selektives ¹H-Entkopplungs-Experiment:

Einstrahlung bei δ = 7.09 (H-6) verhindert die Kopplung (³J_{HH} = 8.7 Hz) mit dem Signal bei δ = 7.88, damit ist das Signal als H-5 identifiziert.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃/TMS)

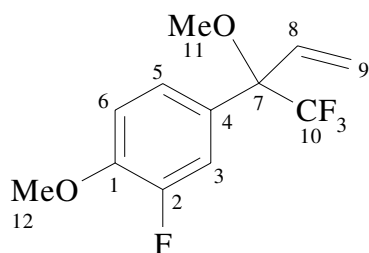
δ = 56.2 (q, ¹J_{CH} = 145.0 Hz, C-11), 76.8 (dq, ²J_{CF} = 29.3 Hz, ⁴J_{CF} = 1.6 Hz, C-7), 112.9 (dd, ¹J_{CH} = 160.2 Hz, ³J_{CF} = 2.0 Hz, C-6), 115.2 (m, ¹J_{CH} = 161.4 Hz, ²J_{CF} = 20.5 Hz, ³J_{CH-5} = 6.4 Hz, ⁴J_{CH-6} = ⁴J_{CF} = 1.6 Hz, C-3), 118.8 (dd, ¹J_{CH} = 157.8 Hz, ⁴J_{CF} = 0.8 Hz, C-9), 122.9 (m, ¹J_{CH} = 162.2 Hz, ³J_{CH-3} = 7.6 Hz, ⁴J_{CF} = 1.6 Hz, C-5), 124.8 (q, ¹J_{CF} = 285.9 Hz, C-10), 130.0 (d, ³J_{CF} = 6.0 Hz, C-4), 135.3 (ddd, ¹J_{CH} = 160.6 Hz, ²J_{CH-cis} = 3.2 Hz, ⁴J_{CF} = 0.8 Hz, C-8), 147.9 (d, ²J_{CF} = 10.4 Hz, ⁴J_{CF} = 2.4 Hz, C-1), 152.0 (m, ¹J_{CF} = 245.8 Hz, ³J_{CH-6} = 15.3 Hz, ²J_{CH-3} = 6.0 Hz, ⁴J_{CH-5} = 2.0 Hz, C-2)

Die Bestimmung der aromatischen Kohlenstoffatome, sowie die Bestimmung der C,H-Kopplungskonstanten, erfolgte durch ein „Gated-decoupled“-Experiment.

Die Zuordnung der Kohlenstoffatomsignale (C-3, 4, 5, 6 und 9) erfolgte durch ein C,H-COSY-Experiment.

^{19}F -NMR (188 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$)

$\delta = -79.55$ (s, 3F, CF_3), -134.93 (dd, $^3J_{\text{FH}} = 12.7$ Hz, $^4J_{\text{FH}} = 7.6$ Hz, 1F, F an C-2)

7.3.3.3 Allylether (**4c**)Summenformel: C₁₂H₁₂F₄O₂

Molekulargewicht: 264.22

HRMS: C₁₂H₁₂F₄O₂

264.077343ber.

264.077942gef.

Massenspektrum [m/z (%)]:

264 (11, M⁺), 249(3, M⁺-CH₃), 213 (4, M⁺-CF₂), 195 (100, M⁺-CF₃), 180 (9, CH₃OC₆H₃(F)-CO(C₂H₃)), 164 (12, 195-OCH₃), 153 (18, CH₃OC₆H₃(F)CO), 125 (5, CH₃OC₆H₃(F)), 95 (9), 77 (6), 65 (4)

Infrarotspektrum (Kap. Film): [cm⁻¹]

ν = 3084, 2944, 2916, 2844 (ν), 1620, 1588 (Aromat, m), 1516, 1464, 1444, 1428, 1368, 1312, 1272, 1232, 1172, 1128, 1096, 1028 (C-O-C, C-F, s), 884

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/TMS)

δ = 3.29 (q, ⁵J_{FH} = 0.8 Hz, 3H, H-11), 3.88 (s, 3H, H-12), 5.57 (d, ³J_{HH} = 17.6 Hz, 1H, H-9_{trans}), 5.71 (d, ³J_{HH} = 11.2 Hz, 1H, H-9_{cis}), 6.06 (ddq, ³J_{HH} = 17.6 Hz, 11.2 Hz, ⁴J_{HF} = 0.6 Hz, 1H, H-8), 6.97 (dd, ³J_{HH} = 8.6 Hz, ⁴J_{HF} = 8.7 Hz, 1H, H-6), 7.24 (dm, ³J_{HH} = 8.6 Hz, 1H, H-5), 7.28 (dm, ³J_{HF} = 12.2 Hz, ⁴J_{HH} = 2.2 Hz, 1H, H-3)

Selektives ¹H-Entkopplungs-Experiment:

Einstrahlung bei δ = 6.97 (H-6) verhindert die Kopplung (³J_{HH} = 8.6 Hz) mit dem Signal bei δ = 7.88, damit ist das Signal als H-5 identifiziert.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃/TMS)

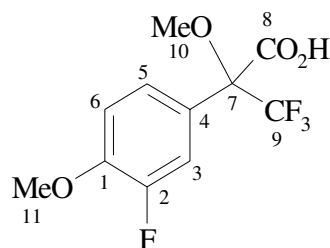
δ = 52.8 (q, ⁴J_{CF} = 1.2 Hz, C-11), 56.2 (s, C-12), 82.0 (dq, ²J_{CF} = 27.3 Hz, ⁴J_{CF} = 1.2 Hz, C-7), 112.8 (dd, ¹J_{CH} = 159.4 Hz, ³J_{CF} = 2.0 Hz, C-6), 116.7 (m, ¹J_{CH} = 162.2 Hz, ²J_{CF} = 20.5 Hz, ³J_{CH-5} = 8.3 Hz, ⁴J_{CH-6} = ⁴J_{CF} = 1.6 Hz, C-3), 122.7 (dd, ¹J_{CH} = 158.6 Hz, ⁵J_{CF} = 1.2 Hz, C-9), 124.7 (dq, ¹J_{CF} = 287.1 Hz, ⁴J_{CH-8} = 3.2 Hz, C-10), 124.8 (dm, ¹J_{CH} = 162.2 Hz, ⁴J_{CF} = 3.6 Hz, ⁴J_{CF} = 1.2 Hz, C-5), 127.4 (d, ³J_{CF} = 5.6 Hz, C-4), 131.5 (dd, ¹J_{CH} = 160.6 Hz, ²J_{CH-cis} = 3.2 Hz, C-8), 148.2 (d, ²J_{CF} = 10.4 Hz, C-1), 152.0 (m, ¹J_{CF} = 245.8 Hz, ³J_{CH-6} = 14.9 Hz, ²J_{CH-3} = 6.0 Hz, ⁴J_{CH-5} = 1.6 Hz, C-2)

Die Bestimmung der aromatischen Kohlenstoffatome, sowie die Bestimmung der C,H-Kopplungskonstanten, erfolgte durch ein „Gated-decoupled“-Experiment.

Die Zuordnung der Kohlenstoffatomsignale (C-3, C-4, C-5, C-6 und C-9) erfolgte durch ein C,H-COSY-Experiment.

^{19}F -NMR (188 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$)

$\delta = -75.95$ (s, 3F, CF_3), -135.16 (dd, $^3J_{\text{FH}} = 10.2$ Hz, $^4J_{\text{FH}} = 7.6$ Hz, 1F, F an C-2)

7.3.3.4 Carbonsäure (**5c**)Summenformel: C₁₁H₁₀F₄O₄

Molekulargewicht: 282.19

HRMS: C₁₁H₁₀F₄O₄

282.051522ber.

282.051575gef.

Massenspektrum [m/z (%)]:

282 (14, M⁺), 251 (2, M⁺-OCH₃), 237 (88, M⁺-CO₂H), 223 (39, 251-C=O), 213 (4, M⁺-CF₃), 187 (5, CH₃OC₆H₃(F)CFOCH₃), 169 (13, CH₃OC₆H₃(F)COCH₃), 154 (10, CH₃OC₆H₃(F)-COH), 153 (100, CH₃OC₆H₃(F)CO), 140 (26), 125 (14, CH₃OC₆H₃(F)), 95 (11), 77 (11)

C H N-Elementaranalyse:

C: ber.: 46.7 %, gef.: 47.29 %; H: ber.: 3.53 %, gef.: 4.15 %

Infrarotspektrum (Kap. Film): [cm⁻¹]

ν = 3496, 3468, 3432, 3196, 3180 (OH, Säure), 3092, 2952, 2848 (ν), 1736 (C=O), 1620, 1588 (Aromat, m), 1520, 1464, 1444, 1316, 1272, 1232, 1180, 1136, 1112, 1020 (C-O-C, C-F, s), 868, 812

Drehwert: $[\alpha] = \alpha / cd$

λ / nm	589 (Na-D)	578	546	436	365
$[\alpha] / \text{Grad} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{dag}^{-1}$	69	73	83	143	231

c = 1.45g/100ml Chloroform

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/TMS)

δ = 3.57 (q, ⁵J_{FH} = 1.1 Hz, 3H, H-10), 3.9 (s, 3H, H-11), 6.98 (dd, ³J_{HH} = ⁴J_{FH} = 8.6 Hz, 1H, H-6), 7.33 (dm, ³J_{HH} = 8.6 Hz, 1H, H-5), 7.37 (dm, ³J_{HF} = 12.5 Hz, ⁴J_{HH} = 2.2 Hz, 1H, H-3), 9.39 (s, 1H, H-8)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃/TMS)

δ = 55.5 (dq, ¹J_{CH} = 145.0 Hz, ⁴J_{CF} = 1.2 Hz, C-10), 56.3 (q, ¹J_{CH} = 145.4 Hz, C-11), 83.7 (q, ²J_{CF} = 28.1 Hz, C-7), 113.0 (dd, ¹J_{CH} = 161.8 Hz, ³J_{CF} = 2.4 Hz, C-6), 115.7 (m, ¹J_{CH} = 163.0 Hz, ²J_{CF} = 20.9 Hz, ³J_{CH-5} = 7.6 Hz, ⁴J_{CF} = 1.2 Hz, C-3), 123.2 (q, ¹J_{CF} = 288.7 Hz, C-9), 123.7

(m, $^1J_{CH} = 149.4$ Hz, $^4J_{CF} = 4.0$ Hz, $^4J_{CF} = 1.6$ Hz, C-5), 124.5 (d, $^3J_{CF} = 6.0$ Hz, C-4), 148.8 (d, $^2J_{CF} = 10.8$ Hz, C-1), 152.0 (m, $^1J_{CF} = 246.2$ Hz, $^3J_{CH-6} = 15.3$ Hz, $^2J_{CH-3} = 6.0$ Hz, $^4J_{CH-5} = 2.0$ Hz, C-2), 169.1 (s, C-8),

Die Bestimmung der aromatischen Kohlenstoffatome, sowie die Bestimmung der C,H-Kopplungskonstanten, erfolgte durch ein „Gated-decoupled“-Experiment.

Die Zuordnung der Kohlenstoffatomsignale (C-3, C-4, C-5, C-6 und C-9) erfolgte durch ein C,H-COSY-Experiment.

^{19}F -NMR (188 MHz, $CDCl_3/CFCl_3$)

$\delta = -72.04$ (s, 3F, CF_3), -134.08 (dd, $^3J_{FH} = 11.4$ Hz, $^4J_{FH} = 8.9$ Hz, 1F, F an C-2)

Daten der Röntgenstrukturanalyse und Bild.

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt eine S-Konfiguration für Säure **5c**, relativ zu R-(+)-Phenylethylamin.

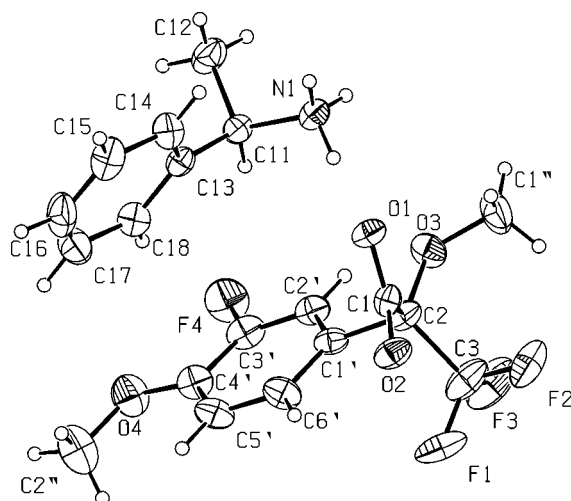


Abb. 119: Molekularstruktur Carbonsäure **5c** mit R-(+)-Phenylethylamin im Kristall

Kristallographische Daten:

Formel	$C_{19}H_{21}F_4NO_4$
Formel Gewicht	403.37
Kristallsystem	monoclin
Raumgruppe	P 21
a, b, c [Å]	12.181 (2), 6.589 (1), 12.627 (3)
α, β, γ [°]	90, 106.37 (2), 90
V [Å ³]	972.4 (3)
Z	2
D_{calc} [g/cm ³]	1.378

μ [cm ⁻¹]	1.2
T [K]	300
Radiation, λ [Å]	0.71073
R ₁	0.0325
WR ₂	0.0499

R₁ basiert auf F von 1362 Reflexen mit $F_0 > 4 \sigma_F$, wR₂ basiert auf F² mit 2976 symmetrieunabhängigen Reflexen, Wasserstoffatome in geometrisch berechneten Positionen.

Die Daten des Phenylethylamins werden nicht aufgeführt.

Tabelle 7-3 Fraktionelle Atomkoordinaten und mittlere Temperaturfaktoren mit Ausnahme der Wasserstoffatome

Atom	x	y	z	U(eq) [Å ²]
F(1)	0.04587(16)	0.9531(4)	0.2946(2)	0.1030(11)
F(2)	0.07684(17)	0.8278(4)	0.4585(2)	0.1009(13)
F(3)	-0.02411(14)	0.6629(5)	0.3173(2)	0.1204(10)
F(4)	0.11584(18)	0.2662(3)	0.00491(18)	0.0918(10)
O(1)	0.37223(15)	0.6842(3)	0.43863(16)	0.0495(8)
O(2)	0.27822(16)	0.9758(4)	0.4031(2)	0.0599(10)
O(3)	0.17682(16)	0.4687(4)	0.3774(2)	0.0602(10)
O(4)	0.1613(2)	0.5626(4)	-0.1123(3)	0.0807(11)
C(1)	0.2845(3)	0.7906(7)	0.3992(3)	0.0435(14)
C(1')	0.1693(2)	0.6508(6)	0.2162(3)	0.0467(15)
C(1'')	0.1832(3)	0.4333(7)	0.4908(3)	0.0870(19)
C(2)	0.1746(2)	0.6661(6)	0.3384(3)	0.0505(15)
C(2')	0.1412(2)	0.4631(6)	0.1632(3)	0.0534(15)
C(2'')	0.1824(3)	0.7257(8)	-0.1786(3)	0.106(2)
C(3)	0.0675(3)	0.7858(8)	0.3526(5)	0.083(2)
C(3')	0.1396(3)	0.4505(7)	0.0550(4)	0.0573(16)
C(4')	0.1630(3)	0.6046(7)	-0.0069(4)	0.0579(16)
C(5')	0.1885(3)	0.7896(7)	0.0454(4)	0.0675(16)
C(6')	0.1912(2)	0.8121(6)	0.1560(3)	0.0619(16)

U(eq) = 1/3 der Spur des orthogonalisierten U-Tensors

Bindungsabstände [Å]

F(1) - C(3)	1.308(6)	C(2') - C(3')	1.363(6)
F(2) - C(3)	1.339(6)	C(3') - C(4')	1.360(7)
F(3) - C(3)	1.349(5)	C(4') - C(5')	1.379(7)
F(4) - C(3')	1.362(5)	C(5') - C(6')	1.396(6)
O(1) - C(1)	1.258(5)	C(1'') - H(4)	0.960(6)
O(2) - C(1)	1.225(5)	C(1'') - H(5)	0.960(6)
O(3) - C(1'')	1.431(4)	C(1'') - H(6)	0.961(6)
O(3) - C(2)	1.388(5)	C(2') - H(1)	0.930(5)
O(4) - C(2'')	1.429(6)	C(2'') - H(7)	0.960(5)
O(4) - C(4')	1.354(6)	C(2'') - H(8)	0.960(6)
C(1) - C(2)	1.573(5)	C(2'') - H(9)	0.961(7)
C(1') - C(2)	1.529(5)	C(5') - H(2)	0.930(7)
C(1') - C(2')	1.402(5)	C(6') - H(3)	0.930(6)
C(1') - C(6')	1.376(5)		
C(2) - C(3)	1.577(5)		

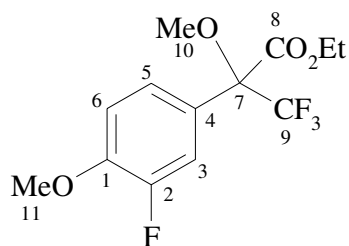
Bindungswinkel [°]

C(1'') - O(3) - C(2)	119.9(3)	F(1) - C(3) - C(2)	113.6(4)
C(2'') - O(4) - C(4')	117.8(3)	F(2) - C(3) - F(3)	106.5(4)
O(1) - C(1) - O(2)	126.5(4)	F(2) - C(3) - C(2)	112.1(4)
O(1) - C(1) - C(2)	114.4(4)	F(3) - C(3) - C(2)	107.2(4)
O(2) - C(1) - C(2)	119.0(3)	F(4) - C(3') - C(2')	117.4(4)
C(2) - C(1') - C(2')	118.4(3)	F(4) - C(3') - C(4')	116.8(4)
C(2) - C(1') - C(6')	123.2(3)	C(2') - C(3') - C(4')	125.8(4)
C(2') - C(1') - C(6')	118.5(3)	O(4) - C(4') - C(3')	117.7(4)
O(3) - C(2) - C(1)	112.7(3)	O(4) - C(4') - C(5')	126.2(4)
O(3) - C(2) - C(1')	106.7(3)	C(3') - C(4') - C(5')	116.1(4)
O(3) - C(2) - C(3)	111.2(3)	C(4') - C(5') - C(6')	120.8(4)
C(1) - C(2) - C(1')	108.4(3)	C(1') - C(6') - C(5')	121.2(4)
C(1) - C(2) - C(3)	107.5(3)	O(3) - C(1'') - H(4)	109.5(4)
C(1') - C(2) - C(3)	110.3(3)	O(3) - C(1'') - H(5)	109.4(4)
C(1') - C(2') - C(3')	117.7(4)	O(3) - C(1'') - H(6)	109.4(4)
F(1) - C(3) - F(2)	109.4(4)	H(4) - C(1'') - H(5)	109.5(5)
F(1) - C(3) - F(3)	107.7(4)	H(4) - C(1'') - H(6)	109.5(5)

H(5) - C(1'') - H(6)	109.5(5)	H(7) - C(2'') - H(9)	109.4(5)
C(1') - C(2') - H(1)	121.2(4)	H(8) - C(2'') - H(9)	109.5(6)
C(3') - C(2') - H(1)	121.1(5)	C(4') - C(5') - H(2)	119.6(6)
O(4) - C(2'') - H(7)	109.5(5)	C(6') - C(5') - H(2)	119.6(5)
O(4) - C(2'') - H(8)	109.5(4)	C(1') - C(6') - H(3)	119.4(4)
O(4) - C(2'') - H(9)	109.5(4)	C(5') - C(6') - H(3)	119.4(4)
H(7) - C(2'') - H(8)	109.5(5)		

Torsionswinkel [°]

C(1'') - O(3) - C(2) - C(3)	-60.4(4)	C(6') - C(1') - C(2') - C(3')	1.4(4)
C(1'') - O(3) - C(2) - C(1)	60.5(4)	O(3) - C(2) - C(3) - F(3)	-45.8(5)
C(1'') - O(3) - C(2) - C(1')	179.3(3)	C(1) - C(2) - C(3) - F(1)	71.5(5)
C(2'') - O(4) - C(4') - C(5')	-3.2(6)	C(1) - C(2) - C(3) - F(2)	-53.1(5)
C(2'') - O(4) - C(4') - C(3')	178.1(3)	C(1) - C(2) - C(3) - F(3)	-169.7(4)
O(1) - C(1) - C(2) - O(3)	26.4(4)	C(1') - C(2) - C(3) - F(1)	-46.4(5)
O(2) - C(1) - C(2) - C(1')	87.8(4)	C(1') - C(2) - C(3) - F(2)	-171.1(3)
O(1) - C(1) - C(2) - C(3)	149.4(3)	C(1') - C(2) - C(3) - F(3)	72.4(5)
O(2) - C(1) - C(2) - C(3)	-31.4(5)	O(3) - C(2) - C(3) - F(2)	70.7(4)
O(1) - C(1) - C(2) - C(1')	-91.5(4)	O(3) - C(2) - C(3) - F(1)	-164.6(4)
O(2) - C(1) - C(2) - O(3)	-154.3(3)	C(1') - C(2') - C(3') - C(4')	0.0(17)
C(2') - C(1') - C(2) - C(1)	136.2(3)	C(1') - C(2') - C(3') - F(4)	177.9(3)
C(2') - C(1') - C(2) - C(3)	-106.3(4)	F(4) - C(3') - C(4') - O(4)	-0.3(6)
C(2') - C(1') - C(2) - O(3)	14.6(3)	C(2') - C(3') - C(4') - C(5')	-1.2(6)
C(2) - C(1') - C(6') - C(5')	178.2(3)	F(4) - C(3') - C(4') - C(5')	-179.1(3)
C(2') - C(1') - C(6') - C(5')	-1.6(5)	C(2') - C(3') - C(4') - O(4)	177.7(3)
C(6') - C(1') - C(2) - O(3)	-165.2(3)	O(4) - C(4') - C(5') - C(6')	-177.8(4)
C(6') - C(1') - C(2) - C(1)	-43.5(4)	C(3') - C(4') - C(5') - C(6')	0.9(6)
C(6') - C(1') - C(2) - C(3)	73.9(4)	C(4') - C(5') - C(6') - C(1')	0.4(5)
C(2) - C(1') - C(2') - C(3')	-178.4(3)		

7.3.3.5 Ethylester von **5c**Summenformel: C₁₃H₁₄F₄O₄

Molekulargewicht: 310.24

Massenspektrum [m/z (%)]:

310 (1, M⁺), 237 (100, M⁺-CO₂CH₂CH₃), 241 (3, M⁺-CF₃), 222 (1, CH₃OC₄H₃(F)COCF₃), 206 (2, CH₃OC₄H₃(F)CCF₃), 187 (2, CH₃OC₄H₃(F)CCF₂), 169 (4, CH₃OC₄H₃(F)COCH₃), 153 (36, CH₃OC₄H₃(F)CO), 140 (13, CH₃OC₄H₃F), 126 (1, CH₃OC₄H₃(F)H), 125 (4, CH₃O-C₄H₃F), 94 (2, C₄H₃F)

Infrarotspektrum (Kap.Film): [cm⁻¹]

$\nu = 2984, 2940, 2818, 2116$ (v), 1748 (Ester, s), 1620, 1588, 1520 (Aromat, v), 1464, 1444, 1268, 1180, 1136, 1112, 1028 (C-O-C, C-F, s)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/TMS)

$\delta = 1.35$ (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 3H, CH₃ der Ethylgruppe), 3.55 (q, ⁵J_{FH} = 1.3 Hz, 3H, H-10), 3.91 (s, 3H, H-11), 4.39 (qm, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 2H, CH₂ der Ethylgruppe), 6.95 (dd, ³J_{HH} = ⁴J_{FH} = 8.6 Hz, 1H, H-6), 7.25 (dm, 1H, H-5), 7.32 (dm, ³J_{HF} = 12.5 Hz, ³J_{HH} = 2.2 Hz, 1H, H-3)

Bestimmung der Enantiomerenreinheit:

Der racemische Ester von Säure **5c** wurde in Gegenwart des chiralen Lanthanid-Verschiebungsreagenzes Eu(hfc)₃ vermessen. Dabei wurde eine Aufspaltung des Methoxysignals H-10 beobachtet. Bei Einsatz des nach Enantiomerenspaltung von **5c** mit R-(+)-Phenylethylamin erhaltenen Esters wurde im gleichen Experiments keine entsprechende Dispersion beobachtet. Dieser Ester ist also mindestens zu 98-99 % enantiomerenrein.

7.3.4 Spektren der Dirhodiumkomplexe

Auf die Spektren der Komplexe **Rh1** und **Rh2** wurde verzichtet, da sie hinreichend in der Literatur beschrieben worden sind.

7.3.4.1 Der Dirhodiumkomplex **Rh3**

Die R-(+)-Moshersäure (**5a**) für diesen Komplex wurde bei Fluka erworben und war über 99% enantiomerenrein.

Summenformel: $C_{40}H_{32}F_{12}O_{12}Rh_2$

Molmasse: 1138.48

FAB-Massenspektrum [m/z (%): 1138 (100%)

C,H,N-Elementaranalyse:

C: ber.: 42.20 %, gef.: 42.14 %; H: ber.: 2.83 %, gef.: 2.86 %

Infrarotspektrum (Kap. Film): [cm^{-1}]

$\nu = 3496, 3468, 3432, 3196, 3180$ (OH, Säure), 3092, 2952, 2848 (ν), 1736 (C=O), 1620, 1588 (Aromat, m), 1520, 1464, 1444, 1316, 1272, 1232, 1180, 1136, 1112, 1020 (C-O-C, C-F, s), 868, 812

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$ /TMS, 10.5 μl Aceton- d_6)

$\delta = 3.17$ (s, 12H, OCH_3), 7.30-7.10 (m, 12H, Aromat), 7.09 (m, 8H, Aromat)

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$ /TMS, 10.5 μl Aceton- d_6)

$\delta = 54.8$ (s, OCH_3), 84.3 (q, $^2J_{CF} = 27.8$ Hz, C, quartär), 122.8 (q, $^1J_{CF} = 288.1$ Hz, CF_3), 127.7 (s, Aromat), 128.0 (s, Aromat), 129.2 (s, Aromat), 131.8 (s, Aromat, subst.), 185.9 (s, CO_2H)

^{19}F -NMR (188 MHz, $CDCl_3$ /10.5 μl Aceton- d_6 / $CFCl_3$)

$\delta = -72.70$ (s, 3F, CF_3)

7.3.4.2 Der Dirhodiumkomplex **Rh4**

Rh4 ist der Dirhodiumkomplex mit Säure **5c** als Liganden.

Summenformel: $C_{44}H_{36}F_{16}O_{16}Rh_2$

Molmasse: 1330.54

FAB-Massenspektrum [m/z (%): 1330 (34)

C,H,N-Elementaranalyse:

C: ber.: 39.72 %, gef.: 40.04 %; H: ber.: 2.73 %, gef.: 2.75 %

Infrarotspektrum (KBr): [cm^{-1}]

$\nu = 3436$ (Wasser durch KBr), 3088, 2952, 2848, (ν), 1616, 1520 (C=O, Aromat), 1464, 1444, 1388, 1304, 1280, 1184, 1136, 1024 (C-O-C, C-F, s), 808

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3/TMS$, 10.5 μl Aceton- d_6)

$\delta = 3.32$ (s, 12H, OCH_3 , aliphatisch), 3.76 (s, 12H, OCH_3 , aromatisch), 6.44 (dd, $^3J_{HH} = ^4J_{FH} = 8.6$ Hz, 4H, H-6), 6.81 (dm, $^3J_{HH} = 8.6$ Hz, 4H, H-5), 7.11 (dm, $^4J_{HH} = 2.2$ Hz, $^3J_{HF} = 12.5$ Hz, 4H, H-3)

Die Zuordnung der Protonen wurde von der Numerierung von Säure **5c** übernommen.

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3/TMS$, 10.5 μl Aceton- d_6)

$\delta = 55.0$ (C-10), 55.8 (C-11), 83.4 (q, $^2J_{CF} = 30.2$ Hz, C-7), 112.0 (d, $^3J_{CF} = 1.7$ Hz, C-6), 115.3 (d, $^2J_{CF} = 21.3$ Hz, C-3), 122.6 (d, $^1J_{CF} = 288.3$ Hz, C-9), 123.6 (d, $^4J_{CF} = 3.1$ Hz, C-5), 124.4 (d, $^3J_{CF} = 16.5$ Hz, C-4), 148.2 (d, $^2J_{CF} = 10.7$ Hz, C-1), 151.4 (d, $^1J_{CF} = 245.4$ Hz, C-2), 185.6 (C-8)

^{19}F -NMR (188 MHz, $CDCl_3/10.5 \mu l$ Aceton- $d_6/CFCl_3$)

$\delta = -72.21$ (s, 3F, CF_3), -134.58 (dd, $^3J_{FH} = 12.7$ Hz, $^4J_{FH} = 10.2$ Hz, 1F, F an C-2)

7.3.4.3 Der Dirhodiumkomplex **Rh5**

Rh5 ist der Dirhodiumkomplex mit Säure **5b** als Liganden.

Summenformel: $C_{44}H_{40}F_{12}O_{16}Rh_2$

Molmasse: 1258.58

FAB-Massenspektrum [m/z (%): 1258 (14)

C,H,N-Elementaranalyse:

C: ber.: 41.99 %, gef.: 41.86 %; H: ber.: 3.20 %, gef.: 3.12 %

Infrarotspektrum (KBr): [cm^{-1}]

$\nu = 3440$ (Wasser durch KBr), 2996, 2952, 2844 (ν), 1612 (C=O, Aromat), 1512, 1464, 1444, 1388, 1304, 1260, 1164, 1108, 1020, 992(C-O-C, C-F, s), 816

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$ /TMS, 10.5 μ l Aceton- d_6)

$\delta = 3.25$ (s, 12H, OCH_3 , aliphatisch), 3.70 (s, 12H, OCH_3 , aromatisch), 6.55 (m, AA'BB', 8H, Aromat), 7.14 (m, AA'BB', 8H, Aromat)

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$ /TMS, 10.5 μ l Aceton- d_6)

$\delta = 54.7$ (s, C-10), 55.1 (s, C-11), 84.2 (q, $^2J_{CF} = 27.8$ Hz, C-7), 113.3 (s, C-2/6), 122.9 (q, $^1J_{CF} = 356.4$ Hz, C-9), 123.7 (s, C-4), 129.0 (s, C-3/5), 160.0 (s, C-1), 186.1 (s, C-8)

Zuordnung der Atome wie bei Säure **5c**

^{19}F -NMR (188 MHz, $CDCl_3$ /10.5 μ l Aceton- d_6 / $CFCl_3$)

$\delta = -72.78$ (s, 3F, CF_3)

7.3.4.4 Der Dirhodiumkomplex **Rh6**

Der Dirhodiumkomplex **Rh6** wurde mit der synthetisierten Säure **5d** dargestellt.

Summenformel: $C_{40}H_{12}F_{32}O_{12}Rh_2$

Molmasse: 1498.27

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3/TMS$, 5 μ l Aceton)

δ = 3.34 (s, 12 H, OCH_3 , aliphatisch)

^{19}F -NMR (188 MHz, $CDCl_3/CFCl_3$, 5 μ l Aceton)

δ = -75.43 (t, $J_{FF} = 10.2$ Hz, 3F, CF_3), -135.84 (m, 8F, F an C-2 und C-6), -150.85 (tt, 4F, F an C-1), -161.28 (m, 8F, F an C-3 und C-5)

7.3.4.5 Der Dirhodiumkomplex **Rh7**

Rh7 wurde mit S-(+)- α -Methoxyphenylethylsäure synthetisiert. Die Carbonsäure wurde bei Fluka erworben und war über 98% enantiomerenrein.

Summenformel: $C_{36}H_{36}O_{12}Rh_2$

Molmasse: 866.49

FAB-Massenspektrum [m/z (%]): 866 (100)

C,H,N-Elementaranalyse:

C: ber.: 49.90 %, gef.: 49.18 %; H: ber.: 4.19 %, gef.: 4.11 %

Infrarotspektrum (KBr): [cm^{-1}]

ν = 3440 (Wasser durch KBr), 3060, 3032, 2988, 2928, 2824 (ν), 1596 (C=O, Aromat), 1548, 1524, 1492, 1452, 1400, 1340, 1308, 1272, 1200, 1100, 1028 (C-O-C, s), 736, 696

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3/TMS , 10.5 μl Methanol- d_4)

$\delta = 2.87$ (s, 12H, OCH_3), 4.25 (s, 4H, CH), 7.15 (m, 20H, Aromat)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3/TMS , 10.5 μl Methanol- d_4)

$\delta = 57.1$ (OCH_3), 83.1 (Quart. C), 126.9 (2x Aromat CH), 128.2 (Aromat, *p*-CH), 128.4 (2x Aromat CH), 137.2 (Subst. Aromat C), 190.4 (CO_2H)

7.3.4.6 Der Dirhodiumkomplex **Rh8**

Die R-(-)-Mandelsäure für den Dirhodiumkomplex **Rh8** wurde bei Merck-Schuchardt erworben und hatte einen Drehwert $\alpha = (-153) - (-157)^\circ$ [$c = 2/\text{H}_2\text{O}$].

Summenformel: $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{O}_{12}\text{Rh}_2$

Molmasse: 810.38

FAB-Massenspektrum [m/z (%): 810 (20)

C,H,N-Elementaranalyse:

C: ber.: 47,43%, gef.: 45,995%; H: ber.: 3,48%, gef.: 3,545%

Infrarotspektrum (KBr): [cm^{-1}]

$\nu = 3416$ (OH, s), 3088, 3060, 3032, 2924, (w), 1600 (C=O, v), 1524 (Aromat), 1492, 1452, 1408, 1280, 1188, 1088, 1064 (C-O, v), 696

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3/TMS , 10.5 μl Methanol- d_4)

$\delta = 2.1$ (s, OH, zusammen Wasser aus Methanol), 4.76 (s, 4H, CH), 7.08 (m, 8H, Aromat), 7.21 (m, 12H, Aromat)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3/TMS , 10.5 μl Methanol- d_4)

$\delta = 73.8$ (CH-OH), 126.4 (Aromat, *m*-), 128.1 (Aromat, subst. C), 128.4 (Aromat *o*-), 139.1 (Aromat, *p*-), 192.0 (CO_2H)

7.3.4.7 Der Dirhodiumkomplex **Rh9**

Die S(-)-Brompropionsäure für den Dirhodiumkomplex **Rh9** wurde bei Fluka erworben und war über 99% enantiomerenrein.

Summenformel: $C_{12}H_{16}Br_4O_8Rh_2$

Molmasse: 813.68

FAB-Massenspektrum [m/z (%): 813 (15)

C,H,N-Elementaranalyse:

C: ber.: 17.71 %, gef.: 18.54 %; H: ber.: 1.98 %, gef.: 2.09 %

Infrarotspektrum (KBr): [cm^{-1}]

$\nu = 3440$ (Wasser durch KBr), 2984, 2924, 2872 (ν), 1600 (C=O, Aromat), 1448, 1400, 1372, 1292, 1068 (C-O-C, s), 704

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3/TMS$, 10.5 μl Methanol- d_4)

$\delta = 1.64$ (d, $^3J_{HH} = 6.9$, 12H, CH_3), 4.17 (q, $^3J_{HH} = 6.9$, 4H, CH)

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3/TMS$, 10.5 μl Methanol- d_4)

$\delta = 22.2$ (CH_3), 41.3 (CH), 189.8 (CO_2H)

7.3.5 Daten der Röntgenstrukturanalyse von Phenylmethylsulfoxid mit Rh₃

Das Bild zeigt die Numerierung der Atome, die Wasserstoffatome wurden nicht berücksichtigt. Die Werte im einzelnen sind auf den folgenden Seiten aufgelistet.

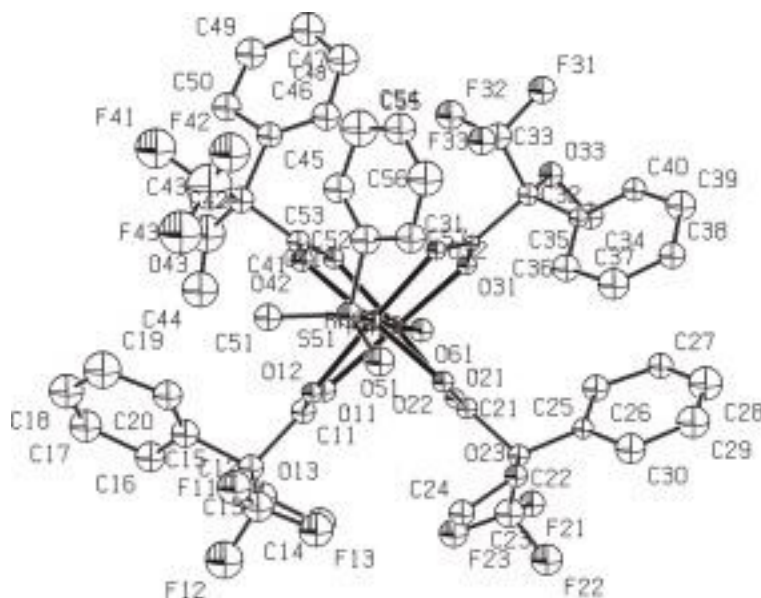


Abb. 120: Phenylmethylsulfoxid mit Rh₃ Komplexstruktur im Kristall

Kristallographische Daten:

Formel	C ₄₇ H ₄₂ F ₁₂ O ₁₄ Rh ₂ S
Formel Gewicht	1254.37
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	P 21 21 21 (No. 19)
a, b, c [Å]	12.482(1) 15.789(1) 25.897(2)
α, β, γ [°]	90, 90, 90
V [Å ³]	5103.7 (7)
Z	4
D _{calc} [g/cm ³]	1.633
μ [cm ⁻¹]	7.9
T [K]	300
Radiation, λ [Å]	0.71073
R ₁	0.0490
WR ₂	0.0822

R_1 basiert auf F von 3103 Reflexen mit $F_0 > 4 \sigma_F$, wR_2 basiert auf F^2 mit 3104 symmetrieunabhängigen Reflexen. Die Wasserstoffatome werden nicht berücksichtigt.

Tabelle 7-4: Fraktionelle Atomkoordinaten und mittlere Temperaturfaktoren mit Ausnahme der Wasserstoffatome

Atom	x	y	z	U(eq) [Å ²]
Rh (1)	0.48175(9)	0.00437(12)	0.30309(4)	0.0295(5)
Rh (2)	0.42543(11)	0.14534(10)	0.32536(5)	0.0287(5)
S (51)	0.3692(4)	0.2879(4)	0.34800(18)	0.0487(16)
F (11)	0.6910(10)	0.2375(9)	0.4419(4)	0.091(4)
F (12)	0.8397(11)	0.1739(9)	0.4490(5)	0.111(5)
F (13)	0.7808(9)	0.1955(8)	0.3735(5)	0.091(4)
F (21)	0.7812(7)	0.0558(7)	0.1917(4)	0.052(3)
F (22)	0.8423(8)	0.1793(7)	0.1822(4)	0.076(4)
F (23)	0.8087(7)	0.1327(7)	0.2582(4)	0.062(3)
F (31)	0.0411(8)	0.0711(7)	0.1838(4)	0.059(3)
F (32)	0.0956(8)	0.0361(7)	0.2588(4)	0.067(3)
F (33)	0.1014(7)	0.1650(7)	0.2353(3)	0.062(3)
F (41)	0.1625(10)	-0.0022(12)	0.5020(5)	0.126(5)
F (42)	0.1438(13)	0.0842(11)	0.4424(6)	0.123(6)
F (43)	0.2836(15)	0.0883(12)	0.4832(6)	0.147(7)
O (11)	0.5906(8)	0.0117(9)	0.3623(3)	0.041(3)
O (12)	0.5514(7)	0.1511(8)	0.3758(3)	0.033(3)
O (13)	0.7735(9)	0.0257(8)	0.4140(5)	0.060(4)
O (21)	0.5919(8)	0.0575(7)	0.2558(3)	0.027(3)
O (22)	0.5217(9)	0.1880(7)	0.2680(4)	0.035(3)
O (23)	0.6665(8)	0.2618(8)	0.2093(4)	0.040(3)
O (31)	0.3714(7)	0.0081(8)	0.2446(3)	0.028(3)
O (32)	0.3048(8)	0.1328(8)	0.2725(3)	0.029(3)
O (33)	0.2178(8)	-0.0134(8)	0.1744(4)	0.045(3)
O (41)	0.3728(8)	-0.0417(7)	0.3537(4)	0.033(3)
O (42)	0.3338(8)	0.0920(8)	0.3828(4)	0.040(4)
O (43)	0.3407(16)	-0.0834(11)	0.4582(7)	0.108(6)
O (51)	0.4297(9)	0.3627(8)	0.3242(4)	0.068(3)
O (61)	0.5305(8)	-0.1308(7)	0.2792(3)	0.042(3)

Atom	x	y	z	U(eq) [Å ²]
C (11)	0.6057(14)	0.0816(14)	0.3815(7)	0.046(6)
C (12)	0.7021(16)	0.0905(14)	0.4251(8)	0.050(6)
C (13)	0.7435(18)	0.1804(16)	0.4209(9)	0.071(7)
C (14)	0.8263(16)	0.0180(16)	0.3665(8)	0.080(7)
C (15)	0.6465(17)	0.0708(14)	0.4792(8)	0.060(6)
C (16)	0.7069(15)	0.0103(16)	0.5066(7)	0.070(6)
C (17)	0.6571(16)	-0.0084(17)	0.5598(7)	0.080(6)
C (18)	0.581(2)	0.0370(15)	0.5765(8)	0.091(8)
C (19)	0.523(2)	0.1014(16)	0.5482(9)	0.107(9)
C (20)	0.5633(16)	0.1191(13)	0.4946(7)	0.065(6)
C (21)	0.5852(14)	0.1365(13)	0.2474(5)	0.035(4)
C (22)	0.6585(12)	0.1729(11)	0.2051(6)	0.035(5)
C (23)	0.7740(16)	0.1318(16)	0.2118(8)	0.067(7)
C (24)	0.7194(14)	0.3014(13)	0.2548(7)	0.050(6)
C (25)	0.6188(12)	0.1501(13)	0.1513(5)	0.033(5)
C (26)	0.5716(17)	0.0729(13)	0.1390(7)	0.053(6)
C (27)	0.5392(14)	0.0530(12)	0.0852(7)	0.049(6)
C (28)	0.5522(18)	0.1139(16)	0.0493(8)	0.089(8)
C (29)	0.5957(18)	0.1917(16)	0.0611(8)	0.083(8)
C (30)	0.6330(16)	0.2208(15)	0.1135(8)	0.071(7)
C (31)	0.3122(12)	0.0709(11)	0.2414(6)	0.018(4)
C (32)	0.2272(13)	0.0695(12)	0.1949(7)	0.036(5)
C (33)	0.1196(16)	0.0823(15)	0.2202(8)	0.055(6)
C (34)	0.3023(15)	-0.0433(12)	0.1411(7)	0.052(6)
C (35)	0.2483(12)	0.1371(12)	0.1549(6)	0.030(5)
C (36)	0.3146(15)	0.2082(14)	0.1667(8)	0.058(6)
C (37)	0.3228(16)	0.2758(15)	0.1288(8)	0.077(7)
C (38)	0.2761(16)	0.2649(14)	0.0801(7)	0.055(6)
C (39)	0.2104(17)	0.1922(15)	0.0713(8)	0.069(7)
C (40)	0.2018(13)	0.1278(12)	0.1083(6)	0.041(5)
C (41)	0.3270(13)	0.0083(15)	0.3838(6)	0.039(5)
C (42)	0.2640(15)	-0.0291(14)	0.4306(7)	0.052(7)
C (43)	0.219(3)	0.036(3)	0.4583(15)	0.165(15)

Atom	x	y	z	U(eq) [Å ²]
C (44)	0.436(2)	-0.0719(16)	0.4637(9)	0.100(8)
C (45)	0.1672(15)	-0.0867(13)	0.4059(8)	0.049(6)
C (46)	0.1286(16)	-0.0687(14)	0.3595(8)	0.062(6)
C (47)	0.0473(15)	-0.1289(15)	0.3445(7)	0.077(7)
C (48)	0.0135(18)	-0.1952(15)	0.3720(8)	0.087(7)
C (49)	0.0612(18)	-0.2129(14)	0.4186(8)	0.074(7)
C (50)	0.1403(15)	-0.1620(14)	0.4397(7)	0.062(6)
C (51)	0.3681(15)	0.3029(13)	0.4155(7)	0.056(6)
C (52)	0.2305(16)	0.3056(14)	0.3346(8)	0.069(7)
C (53)	0.1577(17)	0.2465(15)	0.3555(7)	0.071(7)
C (54)	0.0452(19)	0.2667(17)	0.3391(9)	0.107(8)
C (55)	0.0253(16)	0.3336(14)	0.3069(8)	0.079(6)
C (56)	0.098(2)	0.3854(16)	0.2870(8)	0.098(8)
C (57)	0.2077(16)	0.3710(15)	0.2988(8)	0.071(6)

U(eq) = 1/3 der Spur des orthogonalisierten U-Tensors

Bindungsabstände [Å]

Rh(1) - Rh(2)	2.404(2)	F(13) - C(13)	1.33(3)
Rh(1) - O(11)	2.052(9)	F(21) - C(23)	1.31(3)
Rh(1) - O(21)	2.023(10)	F(22) - C(23)	1.37(2)
Rh(1) - O(31)	2.048(8)	F(23) - C(23)	1.28(2)
Rh(1) - O(41)	2.024(10)	F(31) - C(33)	1.37(2)
Rh(1) - O(61)	2.304(11)	F(32) - C(33)	1.27(2)
Rh(2) - S(51)	2.430(6)	F(33) - C(33)	1.38(3)
Rh(2) - O(12)	2.046(8)	F(41) - C(43)	1.46(4)
Rh(2) - O(22)	2.026(11)	F(42) - C(43)	1.28(4)
Rh(2) - O(32)	2.045(9)	F(43) - C(43)	1.32(5)
Rh(2) - O(42)	2.057(11)	O(11) - C(11)	1.23(3)
S(51) - O(51)	1.531(13)	O(12) - C(11)	1.30(2)
S(51) - C(51)	1.764(19)	O(13) - C(12)	1.39(2)
S(51) - C(52)	1.79(2)	C(28) - C(29)	1.38(3)
F(11) - C(13)	1.24(3)	C(29) - C(30)	1.51(3)
F(12) - C(13)	1.41(3)	C(31) - C(32)	1.61(2)

C(32) - C(33)	1.51(3)	C(15) - C(16)	1.41(3)
C(32) - C(35)	1.51(3)	C(15) - C(20)	1.35(3)
C(35) - C(36)	1.43(3)	C(16) - C(17)	1.54(3)
C(35) - C(40)	1.35(2)	C(17) - C(18)	1.27(3)
C(36) - C(37)	1.45(3)	C(18) - C(19)	1.45(3)
C(37) - C(38)	1.40(3)	C(19) - C(20)	1.50(3)
C(38) - C(39)	1.43(3)	C(21) - C(22)	1.54(2)
C(39) - C(40)	1.40(3)	C(22) - C(23)	1.59(3)
C(41) - C(42)	1.56(3)	C(22) - C(25)	1.52(2)
C(42) - C(43)	1.37(5)	C(25) - C(26)	1.39(3)
O(13) - C(14)	1.40(2)	C(25) - C(30)	1.50(3)
O(21) - C(21)	1.27(2)	C(26) - C(27)	1.48(3)
O(22) - C(21)	1.25(2)	C(27) - C(28)	1.35(3)
O(23) - C(22)	1.41(2)	C(42) - C(45)	1.64(3)
O(23) - C(24)	1.49(29)	C(45) - C(46)	1.33(3)
O(31) - C(31)	1.24(2)	C(45) - C(50)	1.51(3)
O(32) - C(31)	1.27(2)	C(46) - C(47)	1.44(3)
O(33) - C(32)	1.42(2)	C(47) - C(48)	1.33(3)
O(33) - C(34)	1.44(2)	C(48) - C(49)	1.37(3)
O(41) - C(41)	1.25(2)	C(49) - C(50)	1.39(3)
O(42) - C(41)	1.32(3)	C(52) - C(53)	1.41(3)
O(43) - C(42)	1.47(3)	C(52) - C(57)	1.42(3)
O(43) - C(44)	1.21(3)	C(53) - C(54)	1.50(3)
C(11) - C(12)	1.66(3)	C(54) - C(55)	1.37(3)
C(12) - C(13)	1.51(3)	C(55) - C(56)	1.33(3)
C(12) - C(15)	1.59(3)	C(56) - C(57)	1.42(3)

Bindungswinkel [°]

Rh(2) - Rh(1) - O(11)	87.8(4)	O(11) - Rh(1) - O(61)	94.5(4)
Rh(2) - Rh(1) - O(21)	87.7(3)	O(21) - Rh(1) - O(31)	89.9(4)
Rh(2) - Rh(1) - O(31)	87.4(3)	O(21) - Rh(1) - O(41)	176.0(4)
Rh(2) - Rh(1) - O(41)	88.9(3)	O(21) - Rh(1) - O(61)	92.4(4)
Rh(2) - Rh(1) - O(61)	177.7(2)	O(31) - Rh(1) - O(41)	92.1(4)
O(11) - Rh(1) - O(21)	88.8(4)	O(31) - Rh(1) - O(61)	90.3(4)
O(11) - Rh(1) - O(31)	175.1(5)	O(41) - Rh(1) - O(61)	91.1(4)
O(11) - Rh(1) - O(41)	88.9(4)	Rh(1) - Rh(2) - S(51)	179.78(13)

Rh(1) - Rh(2) - O(12)	88.3(3)	F(21) - C(23) - C(22)	113.1(16)
Rh(1) - Rh(2) - O(22)	87.6(3)	F(22) - C(23) - F(23)	108.0(16)
Rh(1) - Rh(2) - O(32)	88.0(3)	F(22) - C(23) - C(22)	106.2(16)
Rh(1) - Rh(2) - O(42)	87.5(3)	F(23) - C(23) - C(22)	113.9(16)
S(51) - Rh(2) - O(12)	91.5(4)	C(22) - C(25) - C(26)	123.7(15)
S(51) - Rh(2) - O(22)	92.3(3)	C(35) - C(40) - C(39)	120.0(18)
S(51) - Rh(2) - O(32)	92.2(4)	O(41) - C(41) - O(42)	126.1(15)
S(51) - Rh(2) - O(42)	92.5(4)	O(41) - C(41) - C(42)	118.5(19)
O(12) - Rh(2) - O(22)	89.9(4)	O(42) - C(41) - C(42)	115.1(15)
O(12) - Rh(2) - O(32)	176.1(5)	O(43) - C(42) - C(41)	105.7(15)
O(12) - Rh(2) - O(42)	89.1(4)	O(43) - C(42) - C(43)	117(2)
O(22) - Rh(2) - O(32)	88.7(4)	O(43) - C(42) - C(45)	110.2(17)
O(22) - Rh(2) - O(42)	175.1(5)	C(41) - C(42) - C(43)	109(2)
F(11) - C(13) - F(13)	117(2)	C(41) - C(42) - C(45)	106.1(14)
F(11) - C(13) - C(12)	118.0(19)	C(43) - C(42) - C(45)	108(2)
F(12) - C(13) - F(13)	101.0(16)	F(41) - C(43) - F(42)	98(3)
F(12) - C(13) - C(12)	100.7(18)	F(41) - C(43) - F(43)	100(3)
F(13) - C(13) - C(12)	110.6(19)	F(41) - C(43) - C(42)	107(3)
C(12) - C(15) - C(16)	110.0(17)	F(42) - C(43) - F(43)	103(3)
C(12) - C(15) - C(20)	119.0(18)	F(42) - C(43) - C(42)	125(3)
C(16) - C(15) - C(20)	130.3(19)	F(43) - C(43) - C(42)	118(3)
C(15) - C(16) - C(17)	111.4(18)	O(32) - Rh(2) - O(42)	92.0(4)
C(16) - C(17) - C(18)	120(2)	Rh(2) - S(51) - O(51)	118.4(5)
C(17) - C(18) - C(19)	127(2)	Rh(2) - S(51) - C(51)	111.5(7)
C(18) - C(19) - C(209)	116(2)	Rh(2) - S(51) - C(52)	112.2(8)
C(15) - C(20) - C(19)	115.2(19)	O(51) - S(51) - C(51)	107.4(8)
O(21) - C(21) - O(22)	127.3(15)	O(51) - S(51) - C(52)	106.2(9)
O(21) - C(21) - C(22)	116.7(14)	C(51) - S(51) - C(52)	99.4(9)
O(22) - C(21) - C(22)	115.9(16)	Rh(1) - O(11) - C(11)	117.1(12)
O(23) - C(22) - C(21)	111.0(13)	Rh(2) - O(12) - C(11)	115.9(11)
O(23) - C(22) - C(23)	109.5(14)	C(12) - O(13) - C(14)	123.3(16)
O(23) - C(22) - C(25)	109.2(14)	Rh(1) - O(21) - C(21)	117.8(10)
C(21) - C(22) - C(23)	108.0(14)	Rh(2) - O(22) - C(21)	118.1(11)
C(21) - C(22) - C(25)	111.7(13)	C(22) - O(23) - C(24)	120.7(13)
C(23) - C(22) - C(25)	107.4(14)	Rh(1) - O(31) - C(31)	118.3(10)
F(21) - C(23) - F(22)	103.7(15)	Rh(2) - O(32) - C(31)	116.5(10)
F(21) - C(23) - F(23)	111.1(19)	C(32) - O(33) - C(34)	117.8(13)

Rh(1) - O(41) - C(41)	119.0(12)	F(31) - C(33) - F(32)	107.3(16)
Rh(2) - O(42) - C(41)	117.3(10)	F(31) - C(33) - F(33)	101.5(15)
C(42) - O(43) - C(44)	128(2)	F(31) - C(33) - C(32)	108.7(16)
O(11) - C(11) - O(12)	129.4(16)	F(32) - C(33) - F(33)	106.3(16)
O(11) - C(11) - C(12)	117.7(17)	F(32) - C(33) - C(32)	118.3(18)
O(12) - C(11) - C(12)	112.7(16)	F(33) - C(33) - C(32)	113.3(17)
O(13) - C(12) - C(11)	105.2(16)	C(32) - C(35) - C(36)	120.7(15)
O(13) - C(12) - C(13)	117.2(17)	C(32) - C(35) - C(40)	117.5(16)
O(13) - C(12) - C(15)	108.5(17)	C(36) - C(35) - C(40)	121.8(17)
C(11) - C(12) - C(13)	106.2(17)	C(35) - C(36) - C(37)	118.3(17)
C(11) - C(12) - C(15)	105.4(15)	C(36) - C(37) - C(38)	119(2)
C(13) - C(12) - C(15)	113.2(18)	C(37) - C(38) - C(39)	118.8(19)
F(11) - C(13) - F(12)	106.1(18)	C(38) - C(39) - C(40)	121.2(18)
C(22) - C(25) - C(30)	112.6(16)	C(42) - C(45) - C(46)	120.1(18)
C(26) - C(25) - C(30)	123.7(15)	C(42) - C(45) - C(50)	111.9(16)
C(25) - C(26) - C(27)	121.1(16)	C(46) - C(45) - C(50)	127.7(19)
C(26) - C(27) - C(28)	117.6(18)	C(45) - C(46) - C(47)	111.0(19)
C(27) - C(28) - C(29)	122.1(19)	C(46) - C(47) - C(48)	126.5(18)
C(28) - C(29) - C(30)	126(2)	C(47) - C(48) - C(49)	119(2)
C(25) - C(30) - C(29)	109.0(18)	C(48) - C(49) - C(50)	122(2)
O(31) - C(31) - O(32)	128.1(14)	C(45) - C(50) - C(49)	112.7(17)
O(31) - C(31) - C(32)	115.7(14)	S(51) - C(52) - C(53)	116.5(16)
O(32) - C(31) - C(32)	116.0(14)	S(51) - C(52) - C(57)	115.8(15)
O(33) - C(32) - C(31)	110.4(14)	C(53) - C(52) - C(57)	127.2(19)
O(33) - C(32) - C(33)	102.3(14)	C(52) - C(53) - C(54)	110.7(19)
O(33) - C(32) - C(35)	114.2(14)	C(53) - C(54) - C(55)	120(2)
C(31) - C(32) - C(33)	105.1(14)	C(54) - C(55) - C(56)	126(2)
C(31) - C(32) - C(35)	112.9(14)	C(55) - C(56) - C(57)	118(2)
C(33) - C(32) - C(35)	111.0(15)	C(52) - C(57) - C(56)	116.8(19)

Torsionswinkel [°]

O(11) - Rh(1) - Rh(2) - O(12)	7.8(4)	O(21) - Rh(1) - Rh(2) - O(22)	8.9(4)
O(11) - Rh(1) - Rh(2) - O(22)	97.8(4)	O(21) - Rh(1) - Rh(2) - O(32)	97.7(4)
O(11) - Rh(1) - Rh(2) - O(32)	-173.4(4)	O(21) - Rh(1) - Rh(2) - O(42)	-170.2(4)
O(11) - Rh(1) - Rh(2) - O(42)	-81.3(4)	O(31) - Rh(1) - Rh(2) - O(12)	-171.0(4)
O(21) - Rh(1) - Rh(2) - O(12)	-81.0(4)	O(31) - Rh(1) - Rh(2) - O(22)	-81.1(4)

O(31) - Rh(1) - Rh(2) - O(32)	7.8(4)	O(12) - Rh(2) - S(51) - O(51)	78.9(6)
O(31) - Rh(1) - Rh(2) - O(42)	99.8(4)	Rh(1) - Rh(2) - O(32) - C(31)	-13.4(10)
O(41) - Rh(1) - Rh(2) - O(12)	96.8(4)	S(51) - Rh(2) - O(32) - C(31)	166.5(10)
O(41) - Rh(1) - Rh(2) - O(22)	-173.3(4)	O(22) - Rh(2) - O(32) - C(31)	74.3(11)
O(41) - Rh(1) - Rh(2) - O(32)	-84.4(4)	O(42) - Rh(2) - O(32) - C(31)	-100.8(11)
O(41) - Rh(1) - Rh(2) - O(42)	7.7(4)	O(22) - Rh(2) - S(51) - C(52)	113.2(8)
O(61) - Rh(1) - O(31) - C(31)	175.4(11)	O(32) - Rh(2) - S(51) - O(51)	-99.8(6)
O(61) - Rh(1) - O(41) - C(41)	171.9(11)	O(32) - Rh(2) - S(51) - C(51)	134.9(7)
O(61) - Rh(1) - O(21) - C(21)	167.4(10)	O(32) - Rh(2) - S(51) - C(52)	24.4(8)
O(11) - Rh(1) - O(41) - C(41)	77.4(12)	Rh(1) - Rh(2) - O(42) - C(41)	-7.4(10)
O(31) - Rh(1) - O(41) - C(41)	-97.7(11)	S(51) - Rh(2) - O(42) - C(41)	172.8(10)
Rh(2) - Rh(1) - O(41) - C(41)	-10.4(11)	O(12) - Rh(2) - O(42) - C(41)	-95.7(11)
O(41) - Rh(1) - O(31) - C(31)	84.3(11)	O(32) - Rh(2) - O(42) - C(41)	80.5(11)
O(21) - Rh(1) - O(11) - C(11)	75.5(12)	C(51) - S(51) - C(52) - C(57)	122.5(17)
O(61) - Rh(1) - O(11) - C(11)	167.8(11)	C(51) - S(51) - C(52) - C(53)	-65.3(18)
Rh(2) - Rh(1) - O(11) - C(11)	-12.3(11)	Rh(2) - S(51) - C(52) - C(53)	52.7(17)
O(21) - Rh(1) - O(31) - C(31)	-92.2(11)	O(51) - S(51) - C(52) - C(53)	-176.6(15)
O(41) - Rh(1) - O(11) - C(11)	101.2(12)	Rh(2) - S(51) - C(52) - C(57)	-119.5(16)
O(31) - Rh(1) - O(21) - C(21)	77.1(10)	O(51) - S(51) - C(52) - C(57)	11.2(19)
Rh(2) - Rh(1) - O(31) - C(31)	-4.5(10)	Rh(1) - O(11) - C(11) - C(12)	-173.8(11)
Rh(2) - Rh(1) - O(21) - C(21)	-10.3(10)	Rh(1) - O(11) - C(11) - O(12)	12(2)
O(11) - Rh(1) - O(21) - C(21)	-98.2(10)	Rh(2) - O(12) - C(11) - C(12)	-177.1(10)
O(22) - Rh(2) - S(51) - C(51)	-136.3(8)	Rh(2) - O(12) - C(11) - O(11)	-3(2)
O(42) - Rh(2) - S(51) - C(52)	-67.7(8)	C(14) - O(13) - C(12) - C(15)	172.1(16)
O(22) - Rh(2) - S(51) - O(51)	-11.0(6)	C(14) - O(13) - C(12) - C(11)	60(2)
O(42) - Rh(2) - S(51) - C(51)	42.8(8)	C(14) - O(13) - C(12) - C(13)	-58(2)
S(51) - Rh(2) - O(12) - C(11)	174.1(11)	Rh(1) - O(21) - C(21) - O(22)	5(2)
O(22) - Rh(2) - O(12) - C(11)	-93.6(11)	Rh(1) - O(21) - C(21) - C(22)	-170.9(10)
O(12) - Rh(2) - S(51) - C(52)	-156.9(8)	Rh(2) - O(22) - C(21) - O(21)	5(2)
O(42) - Rh(2) - S(51) - O(51)	168.1(6)	Rh(2) - O(22) - C(21) - C(22)	-178.4(10)
Rh(1) - Rh(2) - O(22) - C(21)	-10.3(11)	C(24) - O(23) - C(22) - C(25)	-170.4(12)
O(42) - Rh(2) - O(12) - C(11)	81.6(11)	C(24) - O(23) - C(22) - C(23)	-53.1(17)
O(12) - Rh(2) - O(22) - C(21)	78.0(11)	C(24) - O(23) - C(22) - C(21)	66.0(16)
O(32) - Rh(2) - O(22) - C(21)	-98.4(11)	Rh(1) - O(31) - C(31) - C(32)	-179.7(10)
S(51) - Rh(2) - O(22) - C(21)	169.5(11)	Rh(1) - O(31) - C(31) - O(32)	-6(2)
O(12) - Rh(2) - S(51) - C(51)	-46.3(7)	Rh(2) - O(32) - C(31) - O(31)	15(2)
Rh(1) - Rh(2) - O(12) - C(11)	-5.9(10)	Rh(2) - O(32) - C(31) - C(32)	-171.2(10)

C(34) - O(33) - C(32) - C(35)	52.0(18)	C(17) - C(18) - C(19) - C(20)	-4(4)
C(34) - O(33) - C(32) - C(31)	-76.6(17)	C(18) - C(19) - C(20) - C(15)	2(3)
C(34) - O(33) - C(32) - C(33)	172.0(14)	O(22) - C(21) - C(22) - C(23)	140.0(15)
Rh(1) - O(41) - C(41) - C(42)	-166.1(11)	O(21) - C(21) - C(22) - C(25)	74.6(18)
Rh(1) - O(41) - C(41) - O(42)	8(2)	O(22) - C(21) - C(22) - O(23)	20.0(19)
Rh(2) - O(42) - C(41) - C(42)	175.4(10)	O(22) - C(21) - C(22) - C(25)	-102.1(17)
Rh(2) - O(42) - C(41) - O(41)	2(2)	O(21) - C(21) - C(22) - O(23)	-163.3(12)
C(44) - O(43) - C(42) - C(41)	35(3)	O(21) - C(21) - C(22) - C(23)	-43.3(19)
C(44) - O(43) - C(42) - C(43)	-86(3)	O(23) - C(22) - C(23) - F(22)	-45.1(18)
C(44) - O(43) - C(42) - C(45)	149(2)	O(23) - C(22) - C(23) - F(23)	74(2)
O(12) - C(11) - C(12) - O(13)	-159.5(14)	C(21) - C(22) - C(25) - C(30)	141.7(15)
O(11) - C(11) - C(12) - O(13)	25(2)	O(23) - C(22) - C(23) - F(21)	-158.2(15)
O(12) - C(11) - C(12) - C(13)	-35(2)	O(23) - C(22) - C(25) - C(26)	-159.7(16)
O(11) - C(11) - C(12) - C(13)	150.2(17)	O(23) - C(22) - C(25) - C(30)	18.5(18)
O(11) - C(11) - C(12) - C(15)	-89.3(19)	C(21) - C(22) - C(25) - C(26)	-36(2)
O(12) - C(11) - C(12) - C(15)	85.8(19)	C(21) - C(22) - C(23) - F(23)	-47(2)
O(13) - C(12) - C(13) - F(11)	-163.3(18)	C(23) - C(22) - C(25) - C(26)	82(2)
C(11) - C(12) - C(15) - C(16)	130.1(19)	C(23) - C(22) - C(25) - C(30)	-100.1(18)
C(11) - C(12) - C(13) - F(12)	-165.6(15)	C(25) - C(22) - C(23) - F(23)	-167.9(17)
C(13) - C(12) - C(15) - C(16)	-114(2)	C(25) - C(22) - C(23) - F(21)	-40(2)
O(13) - C(12) - C(13) - F(12)	-48(2)	C(25) - C(22) - C(23) - F(22)	73.3(19)
O(13) - C(12) - C(13) - F(13)	58(2)	C(21) - C(22) - C(23) - F(22)	-166.1(14)
O(13) - C(12) - C(15) - C(20)	-171.0(18)	C(21) - C(22) - C(23) - F(21)	80.8(19)
C(15) - C(12) - C(13) - F(13)	-174.7(16)	C(22) - C(25) - C(26) - C(27)	-177.1(16)
C(11) - C(12) - C(13) - F(11)	80(2)	C(22) - C(25) - C(30) - C(29)	177.9(15)
C(13) - C(12) - C(15) - C(20)	57(3)	C(26) - C(25) - C(30) - C(29)	-4(3)
O(13) - C(12) - C(15) - C(16)	18(2)	C(30) - C(25) - C(26) - C(27)	5(3)
C(11) - C(12) - C(13) - F(13)	-59(2)	C(25) - C(26) - C(27) - C(28)	-3(3)
C(15) - C(12) - C(13) - F(12)	79(2)	C(26) - C(27) - C(28) - C(29)	1(3)
C(11) - C(12) - C(15) - C(20)	-59(2)	C(27) - C(28) - C(29) - C(30)	-1(4)
C(15) - C(12) - C(13) - F(11)	-36(3)	C(28) - C(29) - C(30) - C(25)	2(3)
C(20) - C(15) - C(16) - C(17)	8(3)	O(31) - C(31) - C(32) - O(33)	15.2(19)
C(12) - C(15) - C(20) - C(19)	-174.3(18)	O(32) - C(31) - C(32) - C(33)	-50(2)
C(12) - C(15) - C(16) - C(17)	178.4(18)	O(32) - C(31) - C(32) - C(35)	71.2(18)
C(16) - C(15) - C(20) - C(19)	-5(3)	O(32) - C(31) - C(32) - O(33)	-159.6(13)
C(15) - C(16) - C(17) - C(18)	-9(3)	O(31) - C(31) - C(32) - C(33)	124.8(16)
C(16) - C(17) - C(18) - C(19)	8(4)	O(31) - C(31) - C(32) - C(35)	-114.1(16)

C(31) - C(32) - C(33) - F(33)	75.6(18)	C(45) - C(42) - C(43) - F(42)	-48(4)
C(35) - C(32) - C(33) - F(32)	-172.2(17)	O(43) - C(42) - C(43) - F(42)	-173(3)
C(31) - C(32) - C(35) - C(40)	162.4(15)	O(43) - C(42) - C(43) - F(43)	52(4)
C(35) - C(32) - C(33) - F(31)	65(2)	C(41) - C(42) - C(43) - F(41)	-179.1(19)
O(33) - C(32) - C(33) - F(31)	-57.0(19)	C(41) - C(42) - C(43) - F(42)	67(4)
O(33) - C(32) - C(33) - F(33)	-169.0(14)	C(41) - C(42) - C(43) - F(43)	-67(4)
C(31) - C(32) - C(33) - F(31)	-172.4(15)	C(45) - C(42) - C(43) - F(41)	66(3)
C(31) - C(32) - C(33) - F(32)	-50(2)	C(43) - C(42) - C(45) - C(50)	-95(3)
C(33) - C(32) - C(35) - C(36)	99.7(19)	O(43) - C(42) - C(45) - C(50)	34(2)
C(33) - C(32) - C(35) - C(40)	-80(2)	C(45) - C(42) - C(43) - F(43)	177(3)
C(35) - C(32) - C(33) - F(33)	-47(2)	O(43) - C(42) - C(45) - C(46)	-140.8(19)
O(33) - C(32) - C(35) - C(36)	-145.3(16)	C(43) - C(42) - C(45) - C(46)	90(3)
O(33) - C(32) - C(35) - C(40)	35(2)	C(41) - C(42) - C(45) - C(46)	-27(2)
C(31) - C(32) - C(35) - C(36)	-18(2)	C(41) - C(42) - C(45) - C(50)	147.8(17)
O(33) - C(32) - C(33) - F(32)	66(2)	C(42) - C(45) - C(46) - C(47)	177.8(17)
C(40) - C(35) - C(36) - C(37)	6(3)	C(46) - C(45) - C(50) - C(49)	-4(3)
C(32) - C(35) - C(40) - C(39)	174.1(16)	C(50) - C(45) - C(46) - C(47)	4(3)
C(32) - C(35) - C(36) - C(37)	-173.4(16)	C(42) - C(45) - C(50) - C(49)	-178.0(17)
C(36) - C(35) - C(40) - C(39)	-5(3)	C(45) - C(46) - C(47) - C(48)	-1(3)
C(35) - C(36) - C(37) - C(38)	-7(3)	C(46) - C(47) - C(48) - C(49)	-3(4)
C(36) - C(37) - C(38) - C(39)	8(3)	C(47) - C(48) - C(49) - C(50)	3(3)
C(37) - C(38) - C(39) - C(40)	-7(3)	C(48) - C(49) - C(50) - C(45)	0(3)
C(38) - C(39) - C(40) - C(35)	6(3)	S(51) - C(52) - C(53) - C(54)	-177.2(16)
O(41) - C(41) - C(42) - O(43)	54(2)	C(57) - C(52) - C(53) - C(54)	-6(3)
O(41) - C(41) - C(42) - C(43)	-179(2)	S(51) - C(52) - C(57) - C(56)	179.1(16)
O(41) - C(41) - C(42) - C(45)	-62.6(19)	C(53) - C(52) - C(57) - C(56)	8(3)
O(42) - C(41) - C(42) - O(43)	-119.9(16)	C(52) - C(53) - C(54) - C(55)	2(3)
O(42) - C(41) - C(42) - C(43)	6(3)	C(53) - C(54) - C(55) - C(56)	1(4)
O(42) - C(41) - C(42) - C(45)	123.0(16)	C(54) - C(55) - C(56) - C(57)	1(4)
O(43) - C(42) - C(43) - F(41)	-60(3)	C(55) - C(56) - C(57) - C(52)	-5(3)

8 Literaturverzeichnis

1. H.J. Roth, C.E. Müller, G. Folkers, *Stereochemie & Arzneistoffe*, Wiss. Verlagsges., Stuttgart (1998).
2. K. C. Nicolaou, E. J. Sorensen, *Classics in Total Synthesis, Targets, Strategies, Methods*, VCH, Weinheim (1996).
3. D. Parker, *Chem. Rev.* **91** (1991), 1441.
4. V. Schurig, H.-P. Nowotny, *Angew. Chem.* **102** (1990), 969.
5. G. Snatzke, *Angew. Chem.* **91** (1979), 380.
6. J.A. Dale, D.L. Dull, H.S. Mosher, *J. Org. Chem.* **34**, (1969), 2543.
7. J.A. Dale, H.S. Mosher, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973), 512.
8. H. Hugo, *Versuche zur NMR-spektroskopischen Bestimmung der Absolut-Konfiguration von chiralen Alkoholen mit Hilfe der 3,3-Dimethyl-2-phenylselenyl-butansäure*, Dissertation, Universität Hannover (1996).
9. a) W.H. Pirkle, D.J. Hoover, *NMR Chiral Solvating Agents*, in: *Topics in Stereochemistry* (N.L. Allinger und E.L. Eliel, Hrsg.) Bd. 13, Interscience Publishers, a Division of John Wiley & Sons (1982), 263.
b) G.R. Weismann in „*Asymmetric Synthesis*“, Vol. 1, Academic Press (1983), 153
10. V. Schurig, *Kontakte* (Darmstadt), **2** (1985), 22.
11. G.R. Sullivan, *Chiral Lanthanide Shift Reagents* in: *Topics in Stereochemistry* (N.L. Allinger und E.L. Eliel, Hrsg.) Bd. 10, Interscience Publishers, a Division of John Wiley & Sons (1978), 287.
12. K. Wypchlo, *Dirhodiumkomplexe als Hilfsreagenzien in der ¹H-NMR-Spektroskopie – Chirale Erkennung von Olefinen und Epoxiden*, Dissertation, Universität Hannover (1994).
13. K. Wypchlo und H. Duddeck, *Tetrahedron:Asymm.* **5** (1994), 27.
14. K. Wypchlo und H. Duddeck, *Chirality* **9** (1997), 601.
15. F.A. Cotton, R.A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, 2nd Edition, Clarendon Press, Oxford (1993).
16. F.A. Cotton, L.R. Falvello, M. Gerards, G. Snatzke, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990), S. 8979.
17. S. Hameed, *Chiral Recognition of Nitriles, Selenides and Iodides by ¹H-NMR-Spectroscopy in Presence of a chiral Dirhodium Complex*, Dissertation, Quaid-i-Azam University, Pakistan (1997).

18. H. Duddeck, K. Wypchlo, C. Meyer, S. Hameed und R. Ahmad, *VI Encontro de Usuários de Ressonância Magnética Nuclear*, Rio de Janeiro, Brazil (1997), 481.
19. S. Hameed, R. Ahmad und H. Duddeck, *Heteroatom Chem.* **9** (1998), 471.
20. S. Hameed, R. Ahmad und H. Duddeck, *Magn. Reson. Chem.* **36** (1998), 47.
21. J.M. Chong, R. Loewith, *Synth. Comm.* **23** (1993), 2145-2150.
22. K.T. Dishart, R. Levine, *J. Am. Chem. Soc.*, **78** (1956), 2268-2270.
23. Nützel, K., *Organo-Magnesium-Verbindungen* in Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie* (Müller, E., Bayer, O., Hrsg.), Band 13/2a, Georg Thieme Verlag Stuttgart (1973), 47.
24. X. Creary, *J. Org. Chem.*, **52** (1987), 5026.
25. J.M. Williams, R.B. Jobson, N. Yasuda, G. Marchesini, U.-H. Dolling, E.J.J. Grabowski, *Tetrahedron Lett.* **36** (1995), 5461.
26. C. Aaron, D. Dull, J.L. Schmiegel, D. Jaeger, Y. Ohashi, H.S. Mosher, *J. Org. Chem.*, **32** (1967), 2797.
27. R. Boese, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, **37** (1989), 906.
28. G.H.P. Roos, M.A. McKervey, *Synth. Commun.*, **22** (1992), 1751.
29. G.A. Rempel, P. Legzdins, H. Smith, G. Wilkinson, *Inorg. Synth.* **13** (1972), 90.
30. G. Winkhaus, P. Ziegler, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **350** (1967), 51.
31. a) S.A. Johnson, H.R. Hunt, H.M. Neumann, *Inorg. Chem.* **2** (1963), 960.
b) F.A. Cotton, T.R. Felthouse, *Inorg. Chem.* **19** (1980), 2347
c) C.J. Simmons, A. Clearfield, Y. Sun, *Inorganica Chimica Acta*, **121** (1986), L3
32. M.P. Sibi, *Org. Prep. Proced. Int.* **25** (1993), 15.
33. S. Nahm, S.M. Weinreb, *Tetrahedron Letters*, **22** (1981), 3815.
34. P.G. Gassman, J.A. Ray, P.G. Wenthold, J.W. Mickelson, *J. Org. Chem.* **56** (1991), 5143.
35. F.A. Carey, R.J. Sundberg, *Organische Chemie*, (H.J. Schäfer, D. Hoppe, G. Erker, Hrsg.), VCH, Weinheim (1995), 276

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Claudia Meyer
Geburtsdatum und -ort	02.08.1967, Uslar
Eltern	Hermann und Waltraut Meyer, geb.Klietz
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch

Schulbildung

1974 - 1978	Grundschule Neuhaus im Solling in Neuhaus
1978 – 1980	Orientierungsstufe Liebigstraße in Holzminden
1980 – 1987	Gymnasium Wilhelmstraße in Holzminden mit Abschluß Abitur

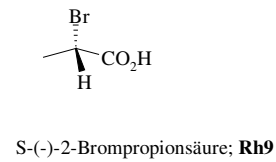
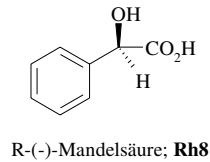
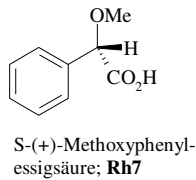
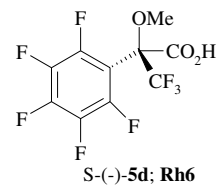
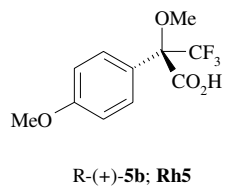
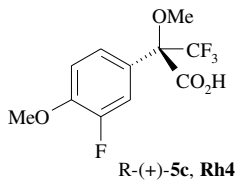
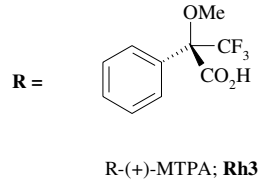
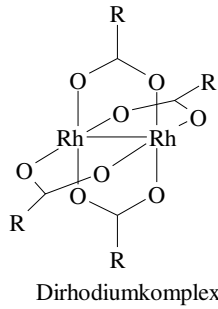
Hochschulausbildung

Oktober 1987	Aufnahme des Chemiestudiums an der Universität Hannover
Dezember 1989	Abschluß der Diplomvorprüfungen
April 1993	Abschluß der Diplomhauptprüfungen
April 1993-November 1993	Diplomarbeit am Institut für Organische Chemie unter Leitung von Prof. H. Duddeck
Dezember 1993	Abschluß des Chemiestudiums mit dem akademischen Grad „Diplom-Chemikerin“
Januar 1994	Beginn der Promotion unter Leitung von Prof. H. Duddeck am Institut für Organische Chemie

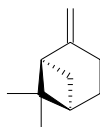
Berufliche Tätigkeit

Oktober 1994 - Oktober 1997	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Organische Chemie der Universität Hannover
April 1998 – März 1999	Wissenschaftliche Angestellte im Bereich Medizinische Chemie der Medizinischen Hochschule Hannover

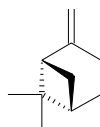
Liganden der Dirhodiumkomplexe Rh3 – Rh9



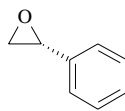
Substrate



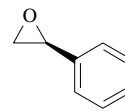
(1R,5R)-2(10)-Pinen
1R,5R-β-Pinen



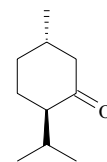
(1S,5S)-2(10)-Pinen
1S,5S-β-Pinen



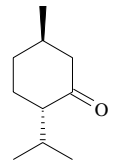
R-(+)-Styroloxid



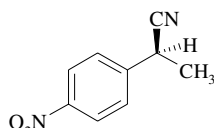
S-(-)-Styroloxid



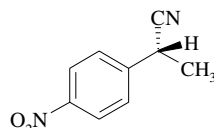
1S,4R-p-Menthan-3-on



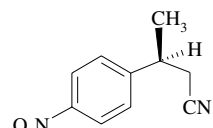
1R,4S-p-Menthan-3-on



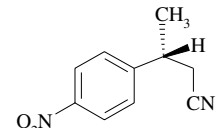
Nitril 1, S-Enantiomer



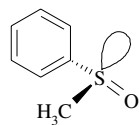
Nitril 1, R-Enantiomer



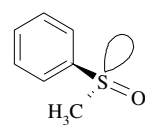
Nitril 2, S-Enantiomer



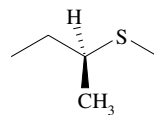
Nitril 2, R-Enantiomer



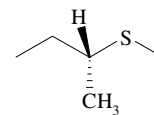
Phenylmethylsulfoxid
R-Enantiomer



Phenylmethylsulfoxid
S-Enantiomer



sec-Butylmethylsulfid
S-Enantiomer



sec-Butylmethylsulfid
R-Enantiomer