

CHIRALE ERKENNUNG
DIVERSER ORGANISCHER VERBINDUNGEN DURCH
MULTIKERNMAGNETISCHE RESONANZSPEKTROSKOPIE
IN GEGENWART VON DIRHODIUMKOMPLEXEN

Vom Fachbereich Chemie der
Universität Hannover
zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften
— Dr. rer. nat. —

genehmigte Dissertation

von

Diplom-Chemiker Sven Rockitt
geboren am 03.10.1968 in Celle

Hannover 2001

Referent: Prof. Dr. Helmut Duddeck

Korreferent: Prof. Dr. Hartmut Meyer

Tag der Promotion: 13.02.2001

Für Stephanie

KURZFASSUNG

ROCKITT, SVEN

Chirale Erkennung diverser organischer Verbindungen durch multikernmagnetische Resonanzspektroskopie in Gegenwart von Dirhodiumkomplexen

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der chiralen Erkennung durch Multikern-NMR-Spektroskopie in Gegenwart des chiralen Dirhodiumkomplexes (R)-(+)–Rh₂[MTPA]₄ (wobei MTPA ≡ α–Methoxy–α–trifluormethylphenylacetat; Anion der MOSHER–Säure).

Die Untersuchungen umfassen ¹H– und ¹³C–NMR–spektroskopische Messungen an Xanthinderivaten sowie ¹H–, ¹³C–, ³¹P– und ⁷⁷Se–NMR–spektroskopische Messungen an Phosphinothionaten, Phosphonothionaten sowie einem Dioxaphosphan. Anhand der Durchführung einer vollständigen Signalzuordnung zunächst der freien Substrate und des anschließenden Vergleichs der Signallagen und Signalaufspaltungen der diastereomeren (1 : 1)–Komplexe mit (R)-(+)–Rh₂[MTPA]₄ werden Rückschlüsse auf die vorliegenden Enantiomerenverhältnisse und den Komplexierungsmodus gezogen.

Eine detaillierte Interpretation der Signalverschiebungen durch Komplexierung ($\Delta\delta$) und Dispersionen ($\Delta\nu$; Signalverdopplungen aufgrund der Existenz diastereomerer Komplexe) legt nahe, daß in Lösung die Bindung der Xanthinderivate in erster Linie über das π –System entlang der (C-4)-(C-5)-Bindung des Imidazolrings erfolgt. Diese Annahme wird durch HOMO/LUMO–Betrachtungen untermauert sowie durch die Tatsache, daß die Dispersionen der diastereotopen Methylenprotonen sehr unterschiedlich ausfallen. Betrachtet man Kohlenstoffatome, welche sich nahe der Komplexierungsstelle befinden, so liegen die Signalverschiebungen bei 0,5 bis 1 ppm und werden zur Peripherie des Moleküls hin kleiner. Dispersionseffekte beobachtet man innerhalb des gesamten Moleküls.

Die Umsetzung zu diastereomeren (1 : 1)–Komplexen mit (R)-(+)–Rh₂[MTPA]₄ ist hinsichtlich Thiophosphanen die erste *direkte*, leicht und schnell durchführbare spektroskopische Methode zu deren chiraler Erkennung, welche eine *chemische* Transformation in ein diastereomeres System mit nachfolgender NMR–Untersuchung umgeht. Signalverschiebungen durch Komplexierung ($\Delta\delta$) sind zwar nur mäßig oder vernachlässigbar, in oft signifikanten Größenordnungen bewegen sich hingegen die Dispersionseffekte ($\Delta\nu$). Es wird ein tendenzieller Vergleich mit strukturverwandten Verbindungen durchgeführt. Auch im Falle dieser Verbindungen werden Enantiomerenverhältnisse sowie Komplexierungsmechanismus diskutiert.

Schlagworte: Chirale Erkennung; diastereomere Dirhodiumkomplexe; Xanthine; Phosphinothionate; Phosphonothionate; ¹H–, ¹³C–, ³¹P–, ⁷⁷Se–NMR; heteronukleare Kopplungskonstanten.

ABSTRACT

ROCKITT, SVEN

Chiral discrimination of various organic compounds by multinuclear magnetic resonance spectroscopy in the presence of dirhodium complexes

Chiral discrimination by multinuclear magnetic resonance spectroscopy can easily be implemented using the chiral dirhodium complex (R)-(+)–Rh₂[MTPA]₄ (where MTPA is α -Methoxy- α -trifluoromethylphenylacetate; anion of MOSHER'S acid).

The investigations cover ¹H and ¹³C NMR spectroscopic measurements of xanthine derivatives and ¹H, ¹³C, ³¹P and ⁷⁷Se NMR spectroscopic measurements of phosphinothionates, phosphonothionates, and a dioxaphosphinane as well. Having performed signal assignments of all NMR signals of the free substrates the comparison with the diastereomeric 1 : 1 complexes with (R)-(+)–Rh₂[MTPA]₄ delivers conclusions concerning the present enantiomeric ratios and complexation mode as well.

A detailed interpretation of complexation shifts ($\Delta\delta$) and signal dispersions ($\Delta\nu$; signal doublings due to the existence of diastereomeric complexes) suggests that in solution the complexation takes place via the π -system around the C-4/C-5 bond of the central imidazol ring. This assumption is based on HOMO/LUMO considerations and on the fact that diastereotopic dispersions for protons within methylene groups are very different. Signal shifts are in the range from 0.5 to 1 ppm for carbon atoms close to the binding site and fade away at the periphery of the molecule. Dispersions are spread all over the molecule.

To our best knowledge, the conversion of thiophosphanes to diastereomeric 1 : 1 complexes with (R)-(+)–Rh₂[MTPA]₄ is the first facile and *direct* spectroscopic method for chiral recognition of this class of compounds avoiding *chemical* transformation into diastereomeric systems with subsequent NMR observation. Whereas complexation shifts ($\Delta\delta$) are moderate or even negligible, significant signal dispersions ($\Delta\nu$) can be observed. Some trends in a series of structurally related compounds are demonstrated. Enantiomeric ratios and complexation mechanisms are discussed.

Keywords: Chiral recognition; diastereomeric dirhodium complexes; Xanthines; Phosphinothionates; Phosphonothionates; ¹H, ¹³C, ³¹P, ⁷⁷Se NMR; heteronuclear coupling constants.

VERÖFFENTLICHUNGEN

Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

Publikationen

S. ROCKITT, H. DUDDECK, A. DRABCZYNSKA, K. KIEC-KONONOWICZ:

Chiral discrimination of some annelated xanthine derivatives by the dirhodium method.

Eur. J. Org. Chem. **2000**, 3489–3496.

S. ROCKITT, H. DUDDECK, J. OMELANCZUK:

First direct discrimination of chiral phosphorus thionate (P=S) derivatives by multinuclear magnetic resonance spectroscopy in the presence of a chiral dirhodium complex.

Chirality **2001**, *13*, 214–223.

S. ROCKITT, R. WARTCHOW, H. DUDDECK, A. DRABCZYNSKA, K. KIEC-KONONOWICZ:

Modes of xanthine complexation to dirhodium tetrakis[(R)- α -methoxy- α -(trifluoromethyl)-phenylacetate] in solution and in the solid state.

Z. Naturforsch. **2001**, *56b*, 319–324.

Poster

K. WYPCHLO, S. HAMEED, R. AHMAD, C. MEYER, S. ROCKITT, H. DUDDECK:

NMR applications of dirhodium complexes for chiral recognition.

Polish–German Workshop on Organic Chemistry and Spectroscopy, Stare Jablonki, Poland

30. Mai – 03. Juni 1998.

H. DUDDECK, C. MEYER, S. ROCKITT:

Chiral dirhodium complexes – new auxiliaries for chiral recognition of mono- and multifunctional molecules by NMR spectroscopy.

11th International Symposium on Chiral Discrimination (ISCD '99), Chicago, 25. – 28. Juli 1999.

S. ROCKITT, D. MAGIERA, J. OMELANCZUK, H. DUDDECK:

Chiral discrimination of organophosphorus compounds by multinuclear magnetic resonance in the presence of a chiral dirhodium complex.

22. Diskussionstagung der GDCh–Fachgruppe Magnetische Resonanzspektroskopie, Regensburg, 27. – 30. September 2000.

DANKSAGUNG

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 1997 bis Januar 2001 im Institut für Organische Chemie der Universität Hannover unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. Helmut Duddeck

angefertigt.

An dieser Stelle möchte ich meinem Doktorvater Herrn Prof. Helmut Duddeck für die Überlassung dieses vielseitigen und interessanten Themas und für seine fortwährende freundliche Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit danken.

Herrn Prof. Dr. Hartmut Meyer danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Mein großer Dank gilt vielen netten Personen, ohne deren Hilfsbereitschaft diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre:

- Herrn Dr. Edgar Hofer für sein ständiges Interesse am Fortschreiten dieser Arbeit und die vielen gewinnbringenden Diskussionen, welche wir geführt haben;
- den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Spektroskopieabteilung, insbesondere Frau Dagmar Körtje, Frau Monika Rettstadt sowie Frau Christine Bartetzko, die mit ihrem persönlichen Engagement wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben;
- Herrn Dr. Rudolf Wartchow, Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover, für die Erstellung der ausgesprochen aufwendigen Röntgenstrukturanalysen sowie seine Bemühungen um die Beantwortung aller meiner diesbezüglichen Fragen;
- meinen ehemaligen Mitarbeitern Frau Dr. Claudia Meyer, Herrn Dr. Ralf Jenken und Herrn Dr. Jorge Jios für die gute Zusammenarbeit;
- Herrn Dipl.–Chem. Damian Magiera für die tolle Arbeitsatmosphäre im Labor und vor allem für seine unentwegte Hilfsbereitschaft in wirklich allen Belangen;
- Frau Annette Kandil für die Unterstützung seitens des Sekretariats;
- Herrn Dr. med. Jörn Lill für sein Sisyphus–Unterfangen, gegen meine häufigen Verletzungen anzukämpfen sowie
- meinem langjährigen Freund Thorsten Fischer für die vielen gemeinsamen Erlebnisse und seinen Beistand in allen denkbaren Lebenslagen.

Zu allertiefstem Dank bin ich aber meiner Verlobten Stephanie Mielke verpflichtet, die mir nicht nur bezüglich dieser Arbeit unermüdlich den Rücken gestärkt und freigehalten hat, sondern sich vor allem während einer schweren Erkrankung völlig selbstlos für mich aufgeopfert hat.

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertation selbständig durchgeführt und keine unerlaubte Hilfe in Anspruch genommen zu haben. Die aus fremden Quellen übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Hannover, im Januar 2001

ABKÜRZUNGEN

1D	Eindimensional
2D	Zweidimensional
[A] : [K]	molares Konzentrationsverhältnis zwischen polarem Additiv (Aceton-d ₆ , Methanol-d ₄ , Acetonitril-d ₃) und Dirhodium- Komplex Rh ₂ [MTPA] ₄
[A] : [L]	molares Konzentrationsverhältnis zwischen polarem Additiv und Ligand /Substrat
[K] : [L]	molares Konzentrationsverhältnis zwischen Dirhodium- Komplex Rh ₂ [MTPA] ₄ zu Ligand /Substrat
A	Additiv (Aceton-d ₆ , Methanol-d ₄ , Acetonitril-d ₃), eingesetzt zur Steigerung der Rh ₂ [MTPA] ₄ -Löslichkeit)
AM1	Austin Method 1, ein semiempirisches Näherungsverfahren
Ar	Aryl
ATR	attenuated total reflection
BB	Breitband -Entkopplung
br	breites Signal (im NMR-Spektrum)
CDA	chiral derivatizing agent (chirales Derivatisierungsreagenz)
CH-COSY	carbon-hydrogen correlation spectroscopy
CLSR	chiral lanthanoid shift reagent (chirales Lanthanoid-Verschiebungsreagenz)
COSY	correlated spectroscopy
CSA	chiral solvating agent (chirales Solvatationsreagenz)
d	Dublett
dd	Dublett von Dubletts
ddd	Dublett von Dubletts von Dubletts
ddq	Dublett von Dubletts von Quartetts
DEPT	distortionless enhancement by polarization transfer
dm	doppeltes Multiplett
DMF	<i>N,N</i> - Dimethylformamid
dq	Dublett von Quartetts
dt	Dublett von Tripletts
EA	Elementaranalyse
e. e.	enantiomeric excess (Enantiomerenüberschuß) = %(R) - %(S)
eq	Äquivalent
Et	Ethyl
FAB	fast atom bombardment
FID	free induction decay
fod	6,6,7,7,8,8,8- Heptafluor -2,2-dimethyl-3,5- octandionato

g	G ramm
gs	g radient– s electe d
GB	G aussian b roadening factor
HH–COSY	h ydrogen– h ydrogen c orrelation s pectroscopy
HMBC	h eteronuclear m ultiple– b ond c orrelation
HMQC	h eteronuclear m ultiple q uantum c oherence
HOMO	h ighest o ccupied m olecular o rbital
HRMS	h igh r esolution m ass s pectrometry (hochauflösende Massenspektrometrie)
HSAB	h ard and s oft a cids and b ases
HSQC	h eteronuclear s ingle q uantum c oherence
IR	I nfrarot(–spektrum/–spektroskopie)
L	L igand/Substrat
LB	line b roadening factor
Lm	L ösungsmittel
LUMO	lowest u noccupied m olecular o rbital
m	M ultiplett (im NMR–Spektrum) bzw. m ittlere Intensität (im IR–Spektrum)
<i>m</i>	<i>m</i> eta–Position im Phenylrest
M	M olarität
Me	M ethyl
MeOH	Methanol
min	M inute(n)
MO	M olekülorbital
MR	m agnetische R esonanz
MS	M assenspektrum bzw. M assenspektrometrie
MTPA	α – M ethoxy– α – t rifluormethylphenylacetat
MTPA–H	α –Methoxy– α –trifluormethylphenyllessigsäure; MOSHER’S Säure
NBA	N itrobenzylalkohol
n. d.	n icht d etektierbar
NMR	n uclear m agnetic r esonance
NOE	n uclear O verhauser e nhancement (Kern–Overhauser–Effekt)
NOESY	n uclear O verhauser e nhancement and Exchange s pectroscopy
NS	n umber of s cans (Zahl der Akkumulationen eines NMR–Experimentes)
<i>o</i>	<i>o</i> rtho–Position im Phenylrest
<i>p</i>	<i>p</i> ara–Position im Phenylrest
PE	P etrolether
PFT	p ulsed F ourier t ransformation
Ph	P henyl

ppm	p arts p er m illion
q	Q uartett
qa	q uasi a xial
qe	quasi ä quatorial
Rh *	Schreibweise für den Dirhodiumkomplex (R)-(+)-Rh ₂ [MTPA] ₄ in Formeln
RT	R aum t emperatur
s	S ingulett (im NMR-Spektrum) bzw. s tarke Intensität (im IR-Spektrum)
Sdp.	S iedepunkt
Smp.	S chmelzpunkt
S/N	s ignal to n oise (Verhältnis von Signalamplitude zu Rauschamplitude)
STO	S later T ype O rbital
STO-NG	S later T ype O rbital, ausgedrückt durch die Summe von N G auß-Orbitalen
t	T riplett
TMS	T etramethylsilan
UV	u ltraviolett
w	w enig intensiv
X-Ray-Diff.	Röntgenstrukturanalyse

SYMBOLE

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$	Beobachtung von ^1H -Resonanzen bei gleichzeitiger ^{31}P -Entkopplung
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	Beobachtung von ^{13}C -Resonanzen bei gleichzeitiger Protonenentkopplung
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	Beobachtung von ^{31}P -Resonanzen bei gleichzeitiger ^1H -Entkopplung
a	Längenangabe der Elementarzelle bei Röntgenstrukturdaten
α	Winkelangabe der Elementarzelle bei Röntgenstrukturdaten
$[\alpha]_d^\vartheta$	spezifische Drehung bei der Wellenlänge λ und der Meßtemperatur ϑ
b	Längenangabe der Elementarzelle bei Röntgenstrukturdaten
B_0	statisches Magnetfeld eines NMR-Spektrometers
β	Winkelangabe der Elementarzelle bei Röntgenstrukturdaten
c	Längenangabe der Elementarzelle bei Röntgenstrukturdaten
γ	Winkelangabe der Elementarzelle bei Röntgenstrukturdaten
δ	chemische Verschiebung [ppm], bezogen auf einen Standard (z. B. TMS)
$\Delta\delta$	Differenz der chemischen Verschiebung zur Originalverschiebung ohne Komplex [ppm]
e	Elementarladung ($1,6021892 \cdot 10^{-19}$ C)
$\Delta\nu$	Dispersion (Betrag der Differenz der Verschiebungen der Enantiomerensignale unter Komplexeinfluß) [Hz]
nJ	Spin-Spin Kopplungskonstante über n Bindungen [Hz]
nK	Zahl der Datenpunkte, der Speicherplätze ($1K = 2^{10} = 1024$)
λ	Wellenlänge
m	Masse
ν	Frequenz
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl [cm^{-1}]
r	Atomabstand
ρ	Dichte [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]
T	Tesla
T_1	Spin-Gitter- oder longitudinale Relaxationszeit
ϑ	Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]
Θ	Impulswinkel (NMR-Spektroskopie) bzw. Braggwinkel (Röntgenstrukturanalyse)
z	Ionenladung ($= n \cdot e$)

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	1
1.1	Die Bedeutung der Chiralität	1
1.2	Chirale Erkennung.....	2
1.2.1	Methoden zur Bestimmung der Absolutkonfiguration.....	2
1.2.2	Die anomale Röntgenbeugung	3
1.2.3	Kernresonanzspektroskopische Verfahren zur Bestimmung von Absolutkonfigurationen.....	3
1.2.4	Bestimmung von Enantiomerenverhältnissen durch NMR–Spektroskopie	11
1.2.4.1	Chirale Derivatisierungsreagenzien (CDA)	11
1.2.4.2	Chirale Solvationsreagenzien (CSA).....	11
1.2.4.3	Chirale Lanthanoid–Verschiebungsreagenzien (chiral lanthanoid shift reagents, CLSR)	13
2	AUFGABENSTELLUNG UND ZIELE DIESER ARBEIT	17
3	METHODISCHES.....	19
3.1	Das Säure–Base–Konzept nach LEWIS	19
3.2	Harte und weiche Säuren und Basen	20
3.3	Substrate und (R)–(+)-Rh ₂ [MTPA] ₄ vor dem Hintergrund des HSAB-Prinzips	22
3.4	Komplexierungsgleichgewichte	24
3.5	Variation der Konzentrationsverhältnisse in den Meßlösungen.....	24
3.5.1	Variation der Substratkonzentration.....	25
3.5.2	Polare Additive.....	27
4	MULTIKERN–MR–UNTERSUCHUNGEN VON CHIRALEN DIRHODIUMKOMPLEXEN MIT AXIAL GEBUNDENEN LIGANDEN: CHIRALE ERKENNUNG	39
4.1	Chirale Erkennung einiger anellierter Xanthinderivate durch die Dirhodiummethode....	39
4.1.1	Vorbemerkungen.....	39
4.1.2	Ergebnisse und Diskussion.....	40
4.1.2.1	Synthesen.....	40
4.1.2.2	1,3–Dimethyluracil 1 – ein Hilfsreagenz bei der Signalzuordnung der Xanthinderivate 4 – 6	40
4.1.2.3	NMR–Ergebnisse.....	42
4.1.2.4	Signalzuordnungen.....	47

4.1.2.5	Konformationsanalyse der <i>freien</i> Xanthinderivate 4 – 6	50
4.1.2.6	Komplexierungsverschiebungen ($\Delta\delta$)	51
4.1.2.7	Dispersionseffekte ($\Delta\nu$).....	52
4.1.2.8	Komplexierungsstellen und Bindungsmodi.....	56
4.1.3	Schlußfolgerung.....	58
4.2	Komplexierungsmodi von Xanthinen an (R)–(+)-Rh ₂ [MTPA] ₄ in Lösung und im Festkörper	60
4.2.1	Vorbemerkungen.....	60
4.2.2	Ergebnisse und Diskussion.....	60
4.2.3	Schlußfolgerung.....	67
4.3	Röntgenstrukturanalysen von (R)–(+)-Rh ₂ [MTPA] ₄ mit axialen Liganden	68
4.3.1	Röntgenstrukturanalyse von (R)–(+)-Rh ₂ [MTPA] ₄ [(R)–(+)- 3] ₂	68
4.3.2	Röntgenstrukturanalyse von (R)–(+)-Rh ₂ [MTPA] ₄ [DMF] ₂	75
4.4	Erste <i>direkte</i> Unterscheidung chiraler Phosphorthionate durch multikernmagnetische Resonanzspektroskopie in Gegenwart eines chiralen Dirhodiumkomplexes.....	77
4.4.1	Vorbemerkungen.....	77
4.4.2	Ergebnisse und Diskussion.....	78
4.4.2.1	Signalzuordnungen und NMR–Parameter der <i>freien</i> Substrate 7 – 15	78
4.4.2.2	Komplexierungsverschiebungen $\Delta\delta$	87
4.4.2.3	Dispersionseffekte $\Delta\nu$ und chirale Erkennung.....	89
4.5	⁷⁷ Se – Eine Sonde zur Bestimmung der Enantiomerenreinheit chiraler (P=Se)–Verbindungen?	97
5	ZUSAMMENFASSUNG	101
6	EXPERIMENTELLER TEIL.....	103
6.1	Beschreibung der verwendeten Geräte und Untersuchungsmethoden.....	103
6.1.1	Kernresonanzspektroskopie (NMR)	103
6.1.2	Infrarotspektroskopie (IR).....	104
6.1.3	Massenspektrometrie (MS, FAB–MS, HRMS)	105
6.1.4	Röntgenstrukturanalysen (X–Ray–Diff.)	105
6.1.5	Software	105
6.1.6	Elementaranalysen (EA).....	106
6.1.7	Bestimmung der spezifischen Drehung.....	106
6.1.8	Schmelzpunkte (Smp.).....	106
6.1.9	Ultraschall–Experimente.....	106

6.1.10	Präparative Säulenchromatographie	106
6.1.11	Analytische Dünnschichtchromatographie.....	106
6.2	Verwendete Chemikalien und deren Vorbehandlung	107
6.2.1	Organische Lösungsmittel und Synthesereagenzien	107
6.2.2	Anorganische Reagenzien.....	108
6.3	Synthesen der Dirhodiumkomplexe	109
6.3.1	Tetrakis- μ -(acetato)dirhodium(II), $[\text{Rh}_2(\text{OCOCH}_3)_4]$	109
6.3.2	Natriumdirhodiumcarbonat, $\text{Na}_4\text{Rh}_2(\text{CO}_3)_4$	110
6.3.3	Tetrakis- μ -[(R)-(+)– α -methoxy– α -trifluormethylphenylacetato]dirhodium(II), (R)-(+)– $\text{Rh}_2[\text{MTPA}]_4$	111
6.3.4	Probenvorbereitung	113
6.3.5	Wiedergewinnung von Substraten und Dirhodiumkomplexen.....	114
6.4	Spektroskopische Daten der <i>freien</i> Liganden und Substrate	115
6.4.1	(R)-(+)– α -Methoxy– α -trifluormethylphenyllessigsäure, (R)-(+)–MTPA–H.....	116
6.4.2	1,3-Dimethyluracil 1	117
6.4.3	1,3-Dimethyl-8-(1-phenyl-ethyl)-5,6,7,8-tetrahydro-1 <i>H</i> -1,3,4b,8,9- pentaaza-fluoren-2,4-dion 3	118
6.4.4	1,3,7-Trimethyl-6,7-dihydro-1 <i>H</i> -oxazolo[2,3- <i>f</i>]purin-2,4-dion 4a	119
6.4.5	7-Chlormethyl-1,3-dimethyl-6,7-dihydro-1 <i>H</i> -oxazolo[2,3- <i>f</i>]purin- 2,4-dion 4b	120
6.4.6	7-Ethyl-1,3-dimethyl-6,7-dihydro-1 <i>H</i> -oxazolo[2,3- <i>f</i>]purin-2,4-dion 4c	121
6.4.7	1,3-Dimethyl-8-phenyl-5,6-dihydro-1 <i>H</i> ,8 <i>H</i> -7-oxa-1,3,4b,9-tetraaza- fluoren-2,4-dion 5	122
6.4.8	1,3-Dimethyl-9-phenyl-6,7-dihydro-1 <i>H</i> ,5 <i>H</i> ,9 <i>H</i> -8-oxa-1,3,4b,10- tetraaza-benzo[<i>a</i>]azulen-2,4-dion 6	123
6.4.9	<i>Tert.</i> -Butylphenylphosphinofluoridthionat 7	124
6.4.10	<i>Tert.</i> -Butylphenylphosphinochloridthionat 8	125
6.4.11	<i>Tert.</i> -Butylphenylphosphinobromidthionat 9	126
6.4.12	<i>Tert.</i> -Butyl- <i>O</i> -methylphenylphosphinothionat 10	127
6.4.13	<i>O</i> -Ethyl-ethylphosphonochloridthionat 11	128
6.4.14	<i>O</i> -Ethyl- <i>O</i> -methyl-ethylphosphonothionat 12	129
6.4.15	<i>O</i> -Ethyl- <i>N,N</i> -diethyl-ethylphosphonoamidthionat 13	130
6.4.16	<i>O,S</i> -Diethyl-ethylphosphonodithionat 14	131
6.4.17	<i>Trans</i> -2-Chlor-4,6-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphinan-2-sulfid 15	132
6.4.18	(Methyl-propyl-phosphinoselenoyl)-benzol 16	133

7 ANHANG RÖNTGENSTRUKTURDATEN.....	135
7.1 Daten der Röntgenstrukturanalyse von (R)-(+)–Rh ₂ [MTPA] ₄ [(R)-(+)– 3] ₂	135
7.2 Daten der Röntgenstrukturanalyse von (R)-(+)–Rh ₂ [MTPA] ₄ [DMF] ₂	157
8 LITERATURVERZEICHNIS.....	173

LEBENS LAUF

MOLEKÜLVERZEICHNIS

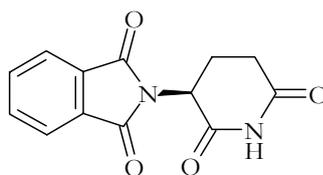
1 Einleitung

Die Kernresonanzspektroskopie hat sich bis heute zu einem unentbehrlichen Mittel zur Strukturaufklärung von Naturstoffen und Proteinen entwickelt. Und ihre Bedeutung wächst stetig, da anhand ein- und mehrdimensionaler NMR-spektroskopischer Methoden, deren Empfindlichkeit und Effektivität insbesondere im Rahmen der heutzutage etablierten *inversen* Meßtechnik immer gravierender und zeitsparender wird, eine Fülle von Informationen über Konfiguration und Konformation selbst kompliziertester Strukturen erlangt werden kann. Ebenso lassen sich Erkenntnisse hinsichtlich der Beweglichkeit von Molekülteilen gewinnen.

Die Anwendungsbreite des Kernresonanzphänomens erstreckt sich mittlerweile auf alle Gebiete der Chemie und Biochemie¹, auf die Physik, die Biologie² und auch auf die Medizin³.

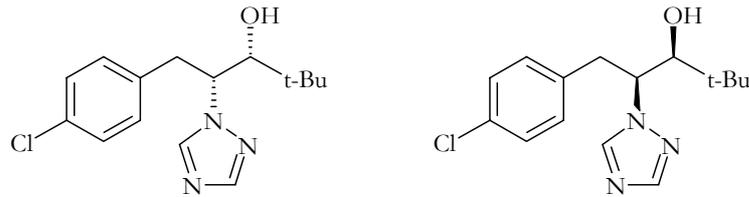
1.1 Die Bedeutung der Chiralität

Nicht selten ist es von entscheidender Bedeutung, biologisch und insbesondere pharmakologisch aktive Substanzen *enantiomerenrein* zu synthetisieren, wie sich anhand der „CONTERGAN[®]-Affäre“ drastisch belegen läßt. Das Schlafmittel CONTERGAN[®] enthielt als Wirkstoff Thalidomid (Schema 1-1), welches in zwei enantiomeren Formen vorkommt. Während das (*R*)-Enantiomer nur geringe Nebenwirkungen aufweist, ist das (*S*)-Enantiomer extrem teratogen⁴. Da aber letzteres als Nebenprodukt in dem Medikament enthalten war, kam es in den sechziger Jahren zu zahlreichen Mißbildungen am ungeborenen und geborenen Leben.



Schema 1-1. (*S*)-Thalidomid, teratogener Bestandteil des Schlafmittels CONTERGAN[®].

Ein weiteres Beispiel einer optisch aktiven Substanz, deren Enantiomere völlig unterschiedliche Wirkungen zeigen, ist Paclobutrazol (Schema 1-2), das in der (*R,R*)-Form ein Fungizid, in der (*S,S*)-Form ein Wachstumsregulator für Pflanzen darstellt, und das als Racemat *beide* Wirkungen zeigt.^{5,6}



Schema 1-2. (2*R*,3*R*)-Paclitaxel, fungizid (links) und (2*S*,3*S*)-Paclitaxel, wachstumsregulierend (rechts).

Beide Beispiele unterstreichen, daß enantiomere Moleküle differenziert auf ihre chirale Umgebung reagieren. Ihre Wechselwirkung mit dieser Umgebung, also beispielsweise dem Menschen oder einer Pflanze, kann *völlig* unterschiedliche Auswirkungen haben.

Ferner zeigen sie, wie wichtig die Kenntnis der genauen räumlichen Anordnung der Atome in einem Molekül oder gar einem Supramolekül ist.

1.2 Chirale Erkennung

1.2.1 Methoden zur Bestimmung der Absolutkonfiguration

Einen stichwortartigen Überblick über die Methoden zur Bestimmung der Absolutkonfiguration gibt die folgende Auflistung. Es sind dies:

- 1) Anomale Röntgenbeugung
- 2) Chemische Reaktion
 - a) Überführung in eine Verbindung mit bekannter Konfiguration
 - ohne Störung des chiralen Zentrums
 - mit *definierter* Störung des chiralen Zentrums
 - b) Korrelationsmethode, Homologieprinzip
 - Kinetische Racematspaltung nach A. HOREAU⁷
 - Biochemische Racematspaltung (enzymatic assay)⁸
- 3) Chromatographische Verfahren^{9,10}
 - a) Unter Verwendung von achiralen stationären Phasen
 - b) Unter Verwendung von chiralen stationären Phasen⁹
- 4) Chiroptische Verfahren
 - a) Polarimetrie
 - Superpositionsregel
 - Verschiebungsregel
 - b) Optische Rotationsdispersion (ORD)¹¹
 - c) Circular dichroismus (CD)¹¹
- 5) Kernresonanzspektroskopische Verfahren

Von den aufgeführten Methoden werden im folgenden lediglich die für die vorliegende Arbeit wichtigen Verfahren erläutert. Dies sind die anomale Röntgenbeugung (Kapitel 1.2.2, S. 3) sowie kernresonanzspektroskopische Verfahren (Kapitel 1.2.3, S. 3).

1.2.2 Die anomale Röntgenbeugung^{12, 13}

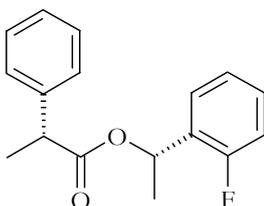
Die einzige Methode zur *direkten* Bestimmung der Absolutkonfiguration stellt die Röntgenstrukturanalyse dar. Sie wird daher in immer stärkerem Maße routinemäßig betrieben, zumal der Zeitaufwand zur Registrierung der Reflexe mittels automatischer Vierkreisdiffraktomer einerseits und zur Berechnung der Molekülgeometrie aus den Reflexen andererseits durch den Fortschritt der modernen Datenverarbeitung und Meßtechnik enorm verringert werden konnte. Dennoch ist dieser Zeitaufwand noch immer lang verglichen mit demjenigen der im folgenden beschriebenen NMR-spektroskopischen Methoden, zumindest wenn man einmal komplexere Experimente mit geringen Substanzmengen und die zur Spektreninterpretation benötigte Zeit außen vor läßt. Bezüglich der Röntgenstrukturanalyse ist inzwischen eine weitere Einschränkung überwunden worden, nämlich daß nunmehr der zu analysierende Kristall keine Schweratome mehr beinhalten muß. Dies wird durch den Einsatz von CuK_α -Strahlung anstatt der üblichen MoK_α -Strahlung ermöglicht, so daß bei Vorliegen eines röntgenographisch guten Einkristalls (d. h. $R_{\text{gt}} \leq 0,05$, vgl. Kapitel 1, S. 135), die Bestimmung der Absolutkonfiguration von Molekülen möglich ist, in denen die Atome nicht schwerer als Natrium sind. Statistische Methoden wie der HAMILTON-Test, ermöglichen gar die Aufweitung des eben Gesagten in der Hinsicht, daß kein schwereres Atom als Sauerstoff im Molekül vorhanden zu sein braucht.¹⁴ Nach wie vor besteht jedoch für den organischen Chemiker das größte Problem darin, aus der interessierenden Substanz einen geeigneten Einkristall zu züchten, fallen doch gerade in der organischen Chemie viele Substanzen als viskose Öle an. Daher existieren inzwischen in großen Chemieunternehmen Arbeitsgruppen, die sich speziell der Forschung nach immer neueren und besseren Kristallisationstechniken verschrieben haben.

1.2.3 Kernresonanzspektroskopische Verfahren zur Bestimmung von Absolutkonfigurationen¹⁵

Ebenso wie chromatographische Verfahren basieren kernresonanzspektroskopische Verfahren auf der Tatsache, daß zwei diastereomere Verbindungen bzw. zwei diastereomere Stoß-, An- oder Einlagerungskomplexe inhärent unterschiedliche physikalische Eigenschaften aufweisen, in diesem Fall die unterschiedliche chemische Verschiebung.

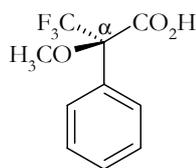
K. MISLOW und M. RABAN beschrieben bereits 1967 die der Beobachtung von NMR-Signalen von Stereoisomeren zugrundeliegenden Prinzipien.¹⁶ Die Betrachtung wurde 1972 von V. PRELOG und G. HELMCHEN um das Phänomen der Pseudoasymmetrie erweitert.¹⁷

Die im Jahre 1959 von D. J. CRAM *et al.* erwähnte Nichtäquivalenz der chemischen Verschiebung diastereotoper Kerne¹⁸ wird erstmalig 1965 von RABAN und MISLOW als Methode zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses verwendet¹⁹. Als Testsubstanz benutzten sie 2-Phenylpropansäure-1-(*o*-fluorphenyl)ethylester (Schema 1-3), dessen Diastereomerenverhältnis auch gaschromatographisch verifiziert wurde.



Schema 1-3. 2-Phenylpropansäure-1-(*o*-fluorphenyl)ethylester

Das von MISLOW/RABAN 1965^{16, 19} sowie H. GERLACH 1966²⁰ zur Untersuchung der Enantiomerenreinheit etablierte Verfahren basiert auf der Bildung von NMR-spektroskopisch unterscheidbaren Diastereomeren. Eine systematische Untersuchung dieses Verfahrens wurde 1968 von H. S. MOSHER und Mitarbeitern eingeleitet.²¹ Ein Jahr darauf präsentierte er das Reagenz α -Methoxy- α -trifluormethylphenylessigsäure (MTPA-H; weithin auch unter der Bezeichnung MOSHER'S Säure bekannt; Schema 1-4), das sich zur chiralen Erkennung von Aminen und Alkoholen eignet.²²

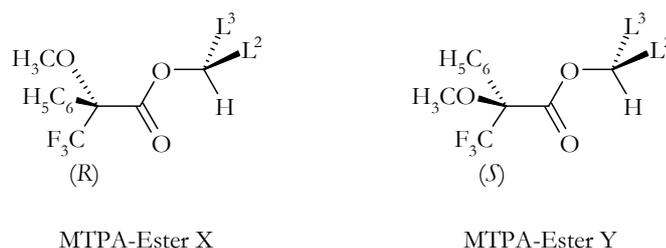


(R)-(+)-MTPA—H

Schema 1-4. (R)-(+)- α -Methoxy- α -trifluormethylphenylessigsäure (MOSHER'S Säure).

Zu diesem Zweck ist es vorteilhaft, daß das Reagenz erstens aufgrund des fehlenden α -Protons während einer Veresterungsreaktion nicht racemisieren kann, und daß es zweitens nur Gruppen mit wenigen, klar definierten NMR-Signalen wie die *direkt* an das chirale Zentrum gebundene Methoxygruppe und die Trifluormethylgruppe beinhaltet. Zudem bietet es die Option, ¹⁹F-NMR-Spektren zu messen. Dies kann in solchen Fällen der Überprüfung der Enantiomerenreinheit vorteilhaft sein, in denen die Protonenspektren sehr komplexe und/oder überlagerte Signale hervorbringen.

MOSHER und DALE publizierten im Jahre 1973 die Bestimmung der Absolutkonfiguration chiraler Alkohole durch eine empirisch abgeleitete Korrelation. Diese basiert auf der Beobachtung von chemischen Verschiebungsdifferenzen, welche die diastereomeren Mandelsäure-, O-Methylmandelsäure- und α -Methoxy- α -trifluormethylphenyllessigsäureester der untersuchten Alkohole erfahren.²³ Natürlich mußte MOSHER zur Aufstellung seiner Regeln von Säuren und Alkoholen *bekannt*er Konfiguration und optischer Reinheit ausgehen. Die weitere Vorgehensweise wird im folgenden kurz beschrieben, wobei die benutzten Bezeichnungen aus Schema 1-5 hervorgehen.



Schema 1-5. Zur Verdeutlichung der Bestimmung der Absolutkonfiguration chiraler Alkohole nach MOSHER.

„X“ sei der MTPA-Ester, in dem der *Säureteil* (R)-Konfiguration besitzt
und
„Y“ sei der MTPA-Ester, in dem der *Säureteil* (S)-Konfiguration besitzt.

Bezüglich der chemischen Verschiebungen der Substituenten L^2 und L^3 der sekundären Ester und Amide wird die Differenz

$$\Delta\delta_{XY} = \delta_X - \delta_Y$$

gebildet.

Die Zuordnungen von L^2 und L^3 werden nach den MOSHER²³ bekannten Konfigurationen der Alkohole und den in Schema 1-5 wiedergegebenen Konformationen getroffen. Im Falle der Mandelsäure- und O-Methylmandelsäureester liefert die obige Differenz $\Delta\delta_{XY}$ für den *größeren* Substituenten L^3 immer ein *negatives* Vorzeichen, hingegen für MTPA-Ester ein *positives* Vorzeichen. Für L^2 gilt das umgekehrte Vorzeichenverhältnis. Aufgrund der Tatsache, daß alle von MOSHER untersuchten Beispiele keine Ausnahme von diesem Vorzeichenverhalten zeigten, ging er auch für die Ester davon aus, daß deren konformatives Verhalten in der Regel so ist, daß eine Zuordnung von L^2 und L^3 nach Schema 1-5 möglich ist.

Geht man nun über zur Zuordnung der Substituenten L^2 und L^3 eines sekundären Alkohols mit *unbekannter* Absolutkonfiguration sollte man L^2 und L^3 mit den Substituenten der von

MOSHER verwendeten Alkohole vergleichen. Hierbei geht es um die Klärung, welcher Substituent der sterisch anspruchsvollere ist. Sind L^2 und L^3 auf diese Art zugeordnet, so kann die Differenz der chemischen Verschiebung ihrer Ester der (*R*)– und der (*S*)–Säure ($\Delta\delta_{XY}$) gebildet werden. Eine Konfiguration wie in obigem Schema liegt dann vor, wenn diese Differenz das gleiche Vorzeichen wie die entsprechenden Substituenten in der Tabelle haben; handelt es sich um umgekehrte Vorzeichen, so liegt auch die umgekehrte Konfiguration vor.

Es ist nicht immer einfach, eine Entscheidung über den sterischen Anspruch einer Gruppe zu treffen, z. B. beim Vergleich der *tert.*–Butyl– mit der Phenyl–, der Trifluormethyl– oder der Isobutylgruppe. Dies betreffend wies Mosher darauf hin, daß Alkohole, die sich von seinen Beispielen in ihrer chemischen Natur signifikant unterscheiden, zur Korrelation der Absolutkonfiguration zusätzliche unterstützende Beweise erfordern. Als „signifikante chemische Unterschiede“ verstehen sich dabei die Existenz chiraler Zentren, Heteroatome oder ungewöhnliche konformative Einschränkungen. Ein konformative Einschränkung liegt beispielsweise im Falle des (+)–Borneols vor.

PRELOG und HELMCHEN hatten MOSHER mitgeteilt,²³ daß sich die konformative Energiepotentialfläche von Amiden der Mandelsäure und der *O*–Methylmandelsäure komplizierter gestaltet als die der Ester.²⁴ Aus diesem Grund beschränkte MOSHER seine Regel auf Ester, obwohl die von ihm ebenfalls untersuchten Amide durchaus in das beschriebene Modell paßten.

Aus den Vorzeichen sowie aus dem temperaturabhängigen Betrag der Verschiebungsdifferenzen $\Delta\delta$ von L^2 , L^3 und der Substituenten der über zwanzig unterschiedlichen systematisch untersuchten Säuren sowie der geringen Verschiebungsdifferenz des α –Carbinolprotons folgerte MOSHER, daß die Hochfeldverschiebungⁱ von L^2 bzw. L^3 auf die magnetische Anisotropie des α –Phenylsubstituenten an der chiralen Säure zurückzuführen ist. Denn eine der beiden Gruppen L^2 oder L^3 steht im Zeitmittel bevorzugt dem aromatischen Ring gegenüber und wird durch diesen vom äußeren Magnetfeld abgeschirmt.

Die Diastereomerenverschiebungsdifferenz der CF_3 –Gruppe der MOSHER–Säure ist allerdings auf die magnetische Anisotropie der Carbonylgruppe zurückzuführen und basiert also auf der Tatsache, daß aufgrund der unterschiedlichen sterischen Hinderung zwischen Phenyl– und

ⁱ Es sei darauf hingewiesen, daß die Bezeichnungen „Hoch–“ und „Tiefeldverschiebung“ zwar noch immer weit verbreitet sind, daß sie aber vor dem Hintergrund der heutzutage verwendeten PFT–Technik eigentlich nicht korrekt sind. Den genannten Vokabeln sind besser die Umschreibungen „Verschiebung zu niedrigeren bzw. höheren Frequenzen“ oder – bezugnehmend auf die Auswirkungen auf die Kerne – die Begriffe „abgeschirmt“ bzw. „entschirmt“ vorzuziehen.

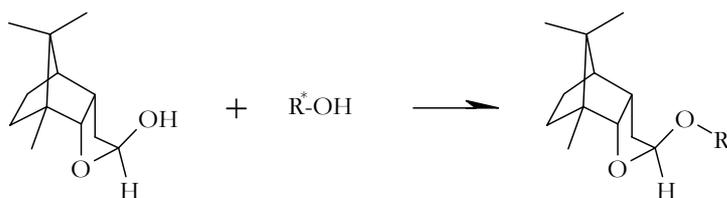
L²-/L³-Substituenten die Carbonyl- und Trifluormethylgruppe unterschiedlich stark aus ihrer koplanaren Lage gedrängt werden.

Die Theorie, daß die Anisotropie eines α -Arylsubstituenten im Säureteil der Ester für die Verschiebungsdifferenzen von L² und L³ verantwortlich ist, wird dadurch unterstützt, daß bei Nichtexistenz der Aryleinheit nur noch unsignifikante Verschiebungsdifferenzen vorherrschen. Im allgemeinen läßt sich eine Hochfeldverschiebung beobachten, obwohl auch eine Tieffeldverschiebung durch das in der Ebene des Benzolrings liegende Feld denkbar ist. Dieses Feld nimmt jedoch, wie schon 1958 theoretisch begründet wurde,²⁵ schneller mit der Entfernung ab.

1980 diskutierten S. W. HAIGH und R. B. MALLION die klassischen, halbklassischen und quantenmechanischen Theorien über den aromatischen „Ringstrom“ ausführlich und fanden in ihren Berechnungen tendenziell ähnliche Gegebenheiten.²⁶

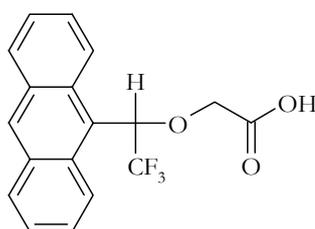
Diverse Forschergruppen verschrieben sich in den nachfolgenden Jahren der Untersuchung der verschiedenen Aspekte und Grenzen der MOSHER-Methode. S. YAMAGUCHI stellte 1983 eine erste Übersicht vor.²⁷ Er wandte mit Erfolg die von MOSHER initiierte Methode zur Vermessung der diastereomeren MTPA-Ester mit Verschiebungsreagenzien wie Eu(fod)₃ an, um die NMR-Signale komplizierter Strukturen zu separieren.²⁸ Es gelang ihm sogar, dieses Verfahren auf spirocyclische Alkohole²⁹ und auch Biarylderivate³⁰ anzuwenden. Selbst die mit der herkömmlichen MOSHER-Methode nicht durchführbare Korrelation von Bicyclen ließ sich unter Zuhilfenahme von Lanthanoid-Verschiebungsreagenzien wie Eu(fod)₃ durchführen.³¹ Neben der Tatsache daß es in Anwesenheit von Verschiebungsreagenzien zu einer Separierung der Signale kommt, ist der Erfolg dieser Methode darin begründet, daß Eu(fod)₃ durch die Komplexbildung des Esters an *beiden* Sauerstoffatomen die konformative Freiheit teilweise einschränkt.

In den 80er Jahren wurde das von MOSHER im Zusammenhang mit dessen MTPA-Estern (s. o.) beschriebene Problem der Heteroatome von CH. R. NOE für Nitrile, Alkine und Aldehyde unter der Bedingung, daß sich in den jeweiligen α -Positionen eine Hydroxygruppe befindet, auf raffinierte Art und Weise umgangen.³² NOE nutzte die Anisotropie der genannten Gruppen, um in dem nach ihm benannten Lactol, 1,10,10-Trimethyl-3-oxa-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan-4-ol (Schema 1-6, S. 8) nach der Reaktion mit dem optisch aktiven Alkohol unterschiedliche chemische Verschiebungsdifferenzen hervorzurufen. NOES Regeln dazu gelten bis heute ausnahmslos.



Schema 1-6. Umsetzung des NOE-Lactols mit optisch aktiven Alkoholen.

Wegen der wesentlich größeren Anisotropie versprach man sich von der Verwendung der 9-Anthryl- statt der Phenylgruppe eine bessere Separierung der Signale. Zur Verwirklichung hat W. H. PIRKLE das von ihm entwickelte 2,2,2-Trifluor-1-(9-anthryl)ethanol zu α -[1-(9-anthryl)-2,2,2-trifluorethoxy]essigsäure (ATEA, Schema 1-7) derivatisiert.³³



Schema 1-7. Das von PIRKLE entwickelte chirale Derivatisierungsreagenz α -[1-(9-Anthryl)-2,2,2-trifluorethoxy]essigsäure (ATEA).

ATEA kann mit primären Aminen, Alkoholen und Mercaptanen ohne asymmetrische Induktion umgesetzt werden.

Auf Grund der Tatsache, daß die resultierenden Derivate fast immer Verschiebungsdifferenzen zwischen den meisten diastereotopen Kernen (Entfernung bis zu zwölf Bindungen für die terminale Methylgruppe des 2-Octanols bzw. des 2-Aminooctans) zeigen, ist es bereits bei diesem Reagenz möglich, ein von H. KAKISAWA^{34,35,36} wiederentdecktes Prinzip zu verwenden, wonach zunächst so viele Diastereomerenverschiebungsdifferenzen $\Delta\delta$ wie nur möglich ausgewertet werden sollten. Anhand des $\Delta\delta$ -Vorzeichens läßt sich dann ein konformatives Modell der interessierenden Verbindung entwickeln. Auf diese Weise kann mit großer Zuverlässigkeit eine Konfigurationszuordnung getroffen werden.

KAKISAWAS Aussage und Artikel³⁴ läuteten eine neue Epoche in der Bestimmung der Absolutkonfiguration mittels CDA ein. Die sich bereits in den 80er Jahren abzeichnenden Tendenzen erlangten in den 90er Jahren eine weiter zunehmende Bedeutung, insbesondere:

- der Einsatz von Hochfeld-NMR-Geräten und „intelligenten“ Pulssequenzen
- Routine in der Vermessung von Heterokernen

Diese Entwicklungen werden im folgenden näher beschrieben.

Zur Bestimmung der Absolutkonfiguration mariner Terpenoide, deren chemische Struktur häufig sehr ungewöhnlich und bisweilen enantiomer zu der in terrestrischen Organismen gefundenen ist, verwendete KAKISAWA die MOSHER-Säure. Schon die hohe Auflösung eines 500 MHz-NMR-Gerätes ermöglichte es, auch die kleinsten diastereomeren Effekte, z. B. diejenigen, die sich über ein ganzes Cholestangerüst erstrecken, ^1H -NMR-spektroskopisch zu erfassen. Unter Zuhilfenahme der 2D-NMR-Spektroskopie ließ sich die Mehrzahl der Signale genau zuordnen, so daß aus dem Betrag der Diastereomerenverschiebungsdifferenz auf die Entfernung vom Phenylring der MTPA und mithin auf die Konformation geschlossen werden konnte. Dadurch bereiteten fortan weder Borneol noch kompliziertere Substanzen, wie die marinen Terpenoide, Probleme bei der Bestimmung von Konfiguration und Konformation, obwohl sie durchaus Konformationen aufweisen können, bei denen γ -, δ - oder ϵ -Substituenten dem Phenylring näher als die β -Substituenten sind.

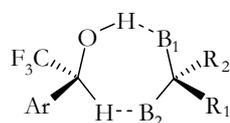
Empirische Regeln, wie die MOSHER-Regel, verlieren infolge des Fortschritts der Meßtechnik zunehmend an Bedeutung, da sie letztlich doch nur im Zusammenhang mit *weniger* komplexen Systemen einigermaßen verlässliche Aussagen hinsichtlich der Konformation und Konfiguration liefern können.

Die geringe Empfindlichkeit, welche der ^1H -Kern gegenüber Änderungen in seiner elektronischen Umgebung aufweist, schlägt sich in einem relativ kleinen chemischen Verschiebungsbereich nieder, der sich normalerweise im Bereich zwischen $\delta = -5$ bis $+17$ (relativ zu TMS) bewegt.

Von daher ist eine weitere sich abzeichnende Entwicklung die, daß diese Unzulänglichkeit des Protons nicht nur durch die Verwendung von Verschiebungsreagenzien und Hochfeld-NMR-Geräten, sondern in verstärktem Maße auch durch den Einsatz *empfindlicherer* Heterokerne als „Meßsonde“ kompensiert wird. Dabei bezieht sich die Klassifizierung „empfindlich“ zumindest auf den größeren chemischen Verschiebungsbereich gegenüber dem Proton. In den 80er Jahren wurde, unter anderem von NOE³², zur Bestimmung der Absolutkonfiguration die ^{13}C -NMR-Spektroskopie eingesetzt, da der ^{13}C -Kern mit einem chemischen Verschiebungsbereich von ca. 230 ppm empfindlich auf Änderungen seiner elektronischen Umgebung reagiert. Zur Bestimmung der Enantiomerenreinheit wurden auch andere Kerne, wie ^{15}N ³⁷ und ^{31}P ^{38,39} (Verschiebungsbereich ca. 1000 ppm)⁴⁰ genutzt. Heterokerne besitzen allgemein entscheidende Vorteile. Erstens kommen sie meist nur einmal in einem Molekül vor und liefern damit bei *einem* Diastereomerenpaar lediglich zwei Signale. Zweitens reagieren sie, wie erwähnt, wesentlich empfindli-

cher auf Änderungen ihrer elektronischen Umgebung, so daß eine Basislinientrennung die Regel ist. Bei Beachtung hinreichend langer T_1 -Relaxationszeiten (Spin-Gitter- oder longitudinale Relaxationszeiten) des jeweiligen Kerns, gibt die Integration der Signale das Diastereomerenverhältnis korrekt wieder. Ebenfalls perfekt geeignet zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses (e. e.) ist die ^{19}F -NMR-Spektroskopie; als alleinige Sonde zur Bestimmung der Absolutkonfiguration ist sie aber unzuverlässig.³⁴

Um die Absolutkonfiguration mit Hilfe chiraler Solvationsreagenzien (hierzu siehe auch folgender Abschnitt) bestimmen zu können, bedarf es einer *genauen* Kenntnis des Assoziationsmechanismus und natürlich der Absolutkonfiguration des CSA. Die allgemeine Bedingung zur chiralen Erkennung sind Drei-Punkt-Wechselwirkungen^{41, 42} („three points of interaction“). Die Herkunft der Nichtäquivalenz der chemischen Verschiebung kann meistens aus dem konformativen Verhalten der diastereomeren Solvate gefolgert werden und dieses dann die Bestimmung der Absolutkonfiguration ermöglichen. Für die weiter unten (Kapitel 1.2.4.2, S. 11) erwähnten Perfluoralkylarylcarbinole und -amine, Lactone und Ether gilt das von PIRKLE aufgestellte „dibasic solute model“.⁴¹ PIRKLE beschreibt darin, daß sowohl das Hydroxylproton als auch das Carbinylproton durch die CF_3 -Gruppe so acidifiziert werden, daß sie Wasserstoffbrückenbindungen eingehen (Schema 1-8).



Schema 1-8. Wasserstoffbrückenbindung in Perfluoralkylarylcarbinolen. Als aromatische Reste Ar finden Verwendung: a.) 9-Anthryl, b.) 9-(10-Methylanthryl), c.) 1-Naphthyl, d.) Phenyl, e.) 9-(10-Bromoanthryl).

Die erste Anwendung der CSA-Methode basierte auf dem Amin (R)-(+) - α -Naphthylethylamin (1968) zur Untersuchung von Alkylarylcarbinolen.⁴³ PIRKLE gelang es, auch hierfür eine schlüssige Erklärung von π -Wechselwirkungen der aromatischen Gruppen und Wasserstoffbrücken zwischen der Amino- und der Hydroxygruppe zu finden. Später wurde dieses Konzept jedoch revidiert. Eine Korrelation zwischen 1-Phenylethylamin und einer Reihe von α -substituierten Propionsäureamiden zeigten SNATZKE *et al.*⁴⁴

Insgesamt gilt es aber festzustellen, daß die Bestimmung von Absolutkonfigurationen über NMR-Messungen schwierig und problematisch bleibt, so daß in der vorliegenden Arbeit eine Beschränkung auf die Bestimmung von Enantiomerenüberschüssen erfolgt.

1.2.4 Bestimmung von Enantiomerenverhältnissen durch NMR-Spektroskopie

Zur Bestimmung von Enantiomerenverhältnissen haben sich folgende Verfahren in der NMR-Spektroskopie etabliert:

- 1) Chirale Derivatisierungsreagenzien (CDA)
- 2) Chirale Solvatationsreagenzien (CSA)
- 3) Chirale Lanthanoid-Verschiebungsreagenzien (chiral lanthanoid shift reagents, CLSR)

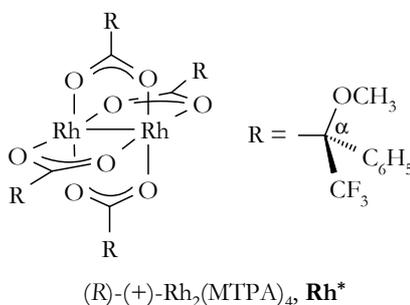
Die Beschreibung dieser Verfahren ist Thema der folgenden Kapitel.

1.2.4.1 Chirale Derivatisierungsreagenzien (CDA)

In Abschnitt 1.2.3 (S. 3) wurde bereits der Einsatz der NMR-Spektroskopie zur chiralen Erkennung am Beispiel der Methoden zur Bestimmung von Absolutkonfigurationen durch Derivatisierung beschrieben. Auf die Möglichkeiten dieser Derivate zur Bestimmung von Enantiomerenverhältnissen (enantiomeric excess, e. e.) wurde auch schon eingegangen. Dazu wurden neben den oben erwähnten Reagenzien auch noch andere entwickelt.⁴⁵

1.2.4.2 Chirale Solvatationsreagenzien (CSA)^{15, 41, 46, 47}

Bei chiralen Solvatationsreagenzien handelt es sich um Substanzen, welche einem chiralen Substrat/Liganden hinzugefügt werden, um die Bildung kurzlebiger Assoziate mit diesem zu provozieren und damit diastereomere Spezies zu generieren. *Ionische* Assoziate, wie beispielsweise Ammoniumcarboxylatsalze, werden mit zur Gruppe chiraler Solvatationsreagenzien gezählt. Metallchelate, wie die chiralen Lanthanoid-Verschiebungsreagenzien oder auch der in dieser Arbeit eingesetzte und erstmals durch K. WYPCHLO zum Zwecke der chiralen Erkennung verwendete, zweikernige Rhodiumkomplex $(R)-(+)-Rh_2[MTPA]_4$, **Rh***,^{48, 49, 50} bilden eine Untergruppe der chiralen Solvatationsreagenzien (Abschnitt 1.2.4.3, S. 13).



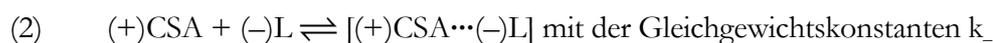
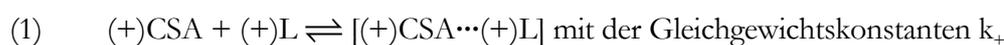
Schema 1-9. Der zweikernige Rhodiumkomplex $(R)-(+)-Rh_2[MTPA]_4$, **Rh***.

Als CSA finden unterschiedlichste Substanzen Verwendung. Genannt seien hier diverse Carbonsäuren, aber auch Kronenether, Cyclodextrine, Perfluoralkylarylcarbinole (Schema 1-8, S. 10),

–amine und andere. Auch die in Kapitel 4.4 (S. 77) im Zusammenhang mit den in dieser Arbeit behandelten Phosphorhationaten **7–15** genannte *tert.*–Butylphenylphosphinothiosäure [*t*-BuPhP(=O)SH] zählt zu den chiralen Solvatationsreagenzien.⁵¹

Das Substrat selbst kann ebenfalls als chirales Solvatationsreagenz fungieren, dann nämlich, wenn es sich um ein teilweise optisch angereichertes Substrat handelt und dieses mit sich selbst assoziiert. In diesem Fall kann es eine selbstinduzierte Anisochronie zeigen.⁵²

Es existieren verschiedene Ursachen für die Entstehung von Unterschieden in der chemischen Verschiebung eines Substrates/Liganden (\pm)L in Gegenwart eines chiralen Solvatationsreagens (beispielsweise (+)CSA). Zum einen werden in zwei reversiblen Gleichgewichten die diastereomeren Assoziate [(+)CSA \cdots (+)L] und [(+)CSA \cdots (-)L] gebildet. In Konkurrenz zu diesem Prozeß tritt die Assoziation des Lösungsmittels.



Magnetisch anisotrope Gruppen, wie z. B. Phenyl– und Carbonylgruppen haben in diesen diastereomeren Assoziaten [(+)CSA \cdots (+)L] und [(+)CSA \cdots (-)L] eine unterschiedliche relative Position zu anderen Substituenten. Daher bewirken sie durch Ab– bzw. Entschirmung verschiedene chemische Verschiebungen. Zum anderen führt der bezüglich der NMR–Zeitskala^{11 d.)} schnelle Austausch zwischen gebundenem und ungebundenem Substrat dazu, daß die tatsächlich registrierte Verschiebung (δ_{obs}) ein gewichteter Mittelwert aus den Signalen des assoziierten und nicht assoziierten Substrats ist. Dieser ergibt sich zu

$$(3) \quad \delta_{\text{obs}, (+)L} = p_+ \cdot \delta_{(+L)} + (1 - p_+) \cdot \delta_{[(+)CSA \cdots (+)L]}$$

$$(4) \quad \delta_{\text{obs}, (-)L} = p_- \cdot \delta_{(-)L} + (1 - p_-) \cdot \delta_{[(+)CSA \cdots (-)L]}$$

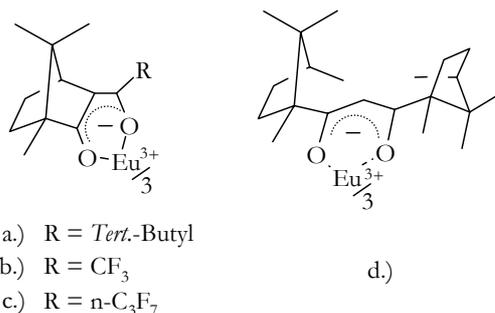
Die Gleichgewichtskonstanten k_+ bzw. k_- und die in der Lösung vorhandenen Konzentrationen an Substrat und CSA bestimmen die Anteile p_+ respektive p_- an nicht gebundenem Substrat (+)L bzw. (–)L. Somit folgt die beobachtete Differenz $\Delta\delta$ in der Verschiebung zu

$$(5) \quad \Delta\delta = p_+ \cdot (\delta_{(+L)} - \delta_{[(+)CSA \cdots (+)L]}) - p_- \cdot (\delta_{(-)L} - \delta_{[(+)CSA \cdots (-)L]})$$

Die Meßtemperatur und das verwendete Lösungsmittel sind für die Differenz $\Delta\delta$ maßgeblich. Unpolare und aprotische Lösungsmittel wie CDCl_3 , CD_2Cl_2 , CCl_4 , CS_2 und C_6D_6 finden aufgrund der Tatsache, daß *polare* Lösungsmittel mit den CSA-Molekülen konkurrieren, eher Verwendung, vgl. hierzu die Ausführungen des Kapitels 3.5.2 (S. 27). Zur Gewährleistung einer möglichst vollständigen Komplexierung beider Substratmoleküle, wird ein drei- bis fünffacher Überschuß an CSA verwendet. Der Unterschied zwischen k_+ und k_- wird somit unbedeutend.

1.2.4.3 Chirale Lanthanoid-Verschiebungsreagenzien (chiral lanthanoid shift reagents, CLSR)^{53, 54}

Als CLSR's werden *paramagnetische*, durch chirale Liganden komplexierte Eu^{3+} -, Yb^{3+} - oder Pr^{3+} -Ionen bezeichnet. Diese Klasse von Reagenzien kann ebenso wie die von uns entwickelten Dirhodiumkomplexe als eine spezielle Untergruppe der CSA angesehen werden. Zum Einsatz kommen im allgemeinen Komplexe der in Schema 1-10 exemplarisch für Europium gezeigten Strukturen.⁵⁵



Schema 1-10. Chirale Lanthanoid-Verschiebungsreagenzien:

- Tris[3-(*tert.*-butylhydroxymethylen)-*d*-campherato]europium(III) bzw. Tris[3-(pivaloyl)-*d*-campherato]europium(III), $\text{Eu}(\text{pvc})_3$;
- Tris[3-(trifluormethylhydroxymethylen)-*d*-campherato]europium(III), $\text{Eu}(\text{tfc})_3$;
- Tris[3-(heptafluorbutyryl)-*d*-campherato]europium(III), $\text{Eu}(\text{hfbc})_3$ oder $\text{Eu}(\text{hfc})_3$;
- Tris(*d,d*-dicampholylmethanato)europium(III), $\text{Eu}(\text{dcm})_3$.

Komplexe mit den Lanthanoid-Ionen Praseodym(III) und Ytterbium(III) werden in Form von $\text{Pr}(\text{tfc})_3$, $\text{Yb}(\text{tfc})_3$, $\text{Pr}(\text{hfbc})_3$ und $\text{Yb}(\text{hfbc})_3$ verwendet. Mit Praseodymkomplexen werden im Gegensatz zu Europiumkomplexen Hochfeldverschiebungen erreicht.

Die bei harten organischen Basen (vgl. Kapitel 3.2, S. 20) wie Alkoholen, Ketonen, Estern etc. bei Komplexierung mit Lanthanoid-Verschiebungsreagenzien beobachtbare beträchtliche Verschiebung der NMR-Signale ist auf den Paramagnetismus letzterer zurückzuführen.

Die beobachteten Veränderungen der chemischen Verschiebungen $\Delta\delta$ beim Zusatz paramagnetischer Reagenzien lassen sich in drei Anteile auftrennen:

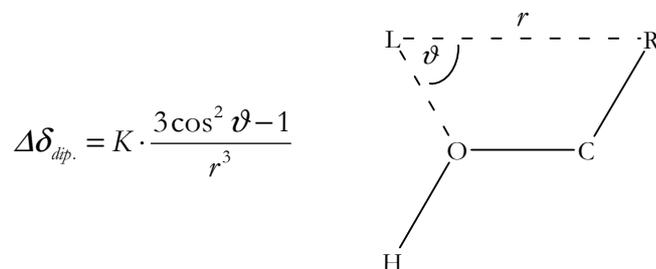
$$\Delta\delta = \Delta\delta_{\text{dia.}} + \Delta\delta_{\text{kon.}} + \Delta\delta_{\text{dip.}}$$

Der diamagnetische Verschiebungsanteil $\Delta\delta_{\text{dia}}$ beschreibt die Verschiebung durch Komplexbildung. Diese wird auch ohne paramagnetisches Reagenz beobachtet. Der Anteil ist klein im Vergleich zu den paramagnetisch induzierten Verschiebungen $\Delta\delta_{\text{kon}}$ und $\Delta\delta_{\text{dip}}$. Letztere, die auch als die FERMI-Kontakt- und die Pseudokontakt- oder Dipol-Wechselwirkung bezeichnet werden, werden im folgenden kurz beschrieben.⁵⁶

- 1.) **Die Fermi-Kontakt-Wechselwirkung $\Delta\delta_{\text{kon}}$:** Aufgrund der Kontaktwechselwirkung wird im Komplex Spindichte des ungepaarten Elektrons auf das Substratmolekül übertragen. Folgende Mechanismen werden dabei in der Literatur diskutiert:
 - a.) Unbesetzte Ligandenorbitale mit σ - oder π -Charakter werden mit ungepaarten Metall-d-Elektronen aufgefüllt. Durch die freie Spindichte im σ -/ π -System des Liganden werden die C-H-Bindungen derart polarisiert, daß entweder eine Abschirmung oder aber eine Entschirmung der Signale resultiert. Dieser Effekt ist überwiegend in den NMR-Spektren von Titan(III)- und Vanadium(III)-Komplexen zu beobachten.⁵⁷
 - b.) In nicht voll besetzte Metall-d-Orbitale werden Elektronen aus den höchsten besetzten Orbitalen (HOMO) der Liganden übertragen. Möglich ist dieser Übergangsmechanismus bei den Ionen der 3d-Metalle. Da hierbei ebenfalls positive Spindichte in den Ligandenorbitalen verbleibt, ist eine Unterscheidung zwischen diesem und dem unter a.) genannten Abläufen kaum möglich.

Ist der Abstand des Lanthanoid-Ions zum betrachteten Kern größer als zwei bis drei (C-C)-Bindungen, bleibt der FERMI-Kontakt-Term bei paramagnetischen Lanthanoid-Komplexen allgemein vernachlässigbar klein.⁵⁸

- 2.) **Die Pseudokontakt–Wechselwirkung $\Delta\delta_{\text{dip.}}$:** Sie erfolgt als *dipolare* Wechselwirkung durch den Raum und zwar zwischen magnetischem Moment des ungepaarten Lanthanoid–Elektrons und dem des beobachteten Kerns. Die MCCONNELL–ROBERTSON Gleichung gibt den Zusammenhang zwischen der durch die Dipol–Dipol–Wechselwirkung bewirkten Verschiebung $\Delta\delta_{\text{dip.}}$ und den geometrischen Parametern des Komplexes wieder:

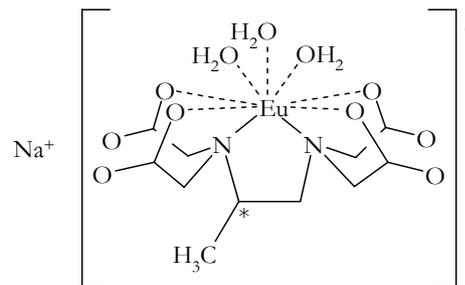


- Hierin bedeuten: $\Delta\delta_{\text{dip.}}$ = dipolarer Verschiebungsanteil, Pseudokontaktverschiebung
 K = komplexspezifische Konstante
 ϑ = Winkel, zwischen magnetischer Hauptachse des Komplexes und der Verbindungslinie des Kerns zum Zentralion
 r = Abstand des paramagnetischen Liganden L zum beobachteten Kern R (^1H oder ^{13}C)

Der beschriebene Verschiebungseffekt nimmt mit r^3 ab. $\Delta\delta_{\text{dip.}}$ ist für alle Kerne (^1H , ^{13}C) gleich groß und kann positiv oder negativ sein, je nachdem ob $(3 \cos^2 \vartheta - 1)$ größer oder kleiner Null ist.

Zusätzlich spielt es eine Rolle, ob eine Möglichkeit zur Konjugation von Doppelbindungen o. ä. besteht.⁵⁹ Überlagerte Peaks können aufgrund der unterschiedlich ausgeprägten Verschiebung auseinandergezogen und häufig erst dadurch interpretierbar gemacht werden.

In den Jahren um 1970 gab es zahlreiche Untersuchungen zur Möglichkeit der Konfigurationsbestimmung durch CLSR's. Aufgrund der vielen Faktoren, die für die Differenz in der chemischen Verschiebung verantwortlich sein können, bezweifelte man allerdings jegliche Zuordnung der absoluten Konfiguration durch CLSR–Daten. In den 80er Jahren fand man dann aber in speziellen Substanzgruppen wie z. B. β –Heteroarylanininderivaten⁶⁰ oder phenylsubstituierten Chalconepoxiden⁶¹ einige Korrelationen. K. KABUTO und Mitarbeitern gelang es, das in wässriger Lösung einsetzbare CLSR (R)– oder [(S)–1–Methyl–1,2–propandiamintetraacetato]–europium(III), Na[Eu(R– oder S–**pdt**a) (H₂O)₃] zu entwickeln, das zur Bestimmung der Absolutkonfiguration von α –Aminosäuren und α –Hydroxycarbonsäuren eingesetzt werden kann (Schema 1-11, S. 16).^{54, 62, 63, 64}



Schema 1-11. (*R*)- oder [*S*]-1-Methyl-1,2-propandiamintetraacetato]-europium(III), Na[Eu(*R*- oder *S*-pdta)(H₂O)₃]

Zur Verbesserung oder Ermöglichung der Bestimmung der Absolutkonfiguration in diastereomeren Derivaten können auch *achirale* Lanthanoid-Verschiebungsreagenzien (LSR) eingesetzt werden.

2 Aufgabenstellung und Ziele dieser Arbeit

Den Ausgangspunkt für die vorliegende Arbeit bilden zunächst die NMR-spektroskopischen Untersuchungen von C. MEYER.⁶⁵ Sie stellte fest, daß sich die Löslichkeit von Tetrakis- μ -[carboxylato]dirhodium(II)-Komplexen in Deuteriochloroform durch Zusatz geringer Mengen polarer Lösungsmittel (Additive) wie Aceton- d_6 und Methanol- d_4 in einem Maße steigern läßt, welches es mit *sinnvollem* Zeitaufwand gestattet, ^{13}C -NMR-spektroskopische Messungen von (1 : 1)-Addukten mit diversen Substraten zum Zwecke der Überprüfung ihrer Enantiomerenreinheit durchzuführen.

Diese zunächst rein qualitative Erkenntnis soll nun eine *quantitative* Basis erhalten. Hierzu wird im ersten Schritt die Substratkonzentration [L] im Verhältnis zur Komplexkonzentration [K] systematisch variiert, um so die Auswirkungen auf Komplexierungsverschiebungen $\Delta\delta$ sowie Signaldispersionen $\Delta\nu$ zu ermitteln.

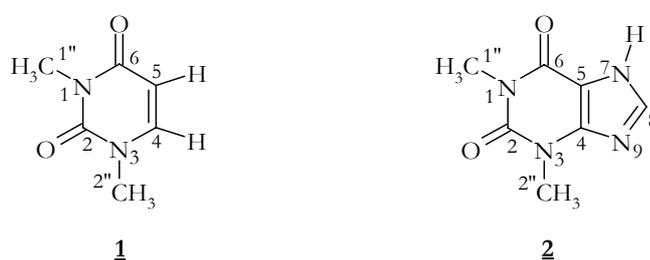
Andererseits ist die Beeinflussung der beiden letztgenannten NMR-Parameter durch Variation des Verhältnisses Substrat- zu Additivkonzentration in Gegenwart von (R)-(+)- $\text{Rh}_2[\text{MTPA}]_4$ zu überprüfen.

Es sind die jeweiligen Optimalbedingungen festzustellen, also mit welchen Konzentrationsverhältnissen sich die größten Komplexierungsverschiebungen $\Delta\delta$ sowie Signaldispersionen $\Delta\nu$ erzielen lassen. Als Randbedingung ist zusätzlich die Forderung nach einem akzeptablen Zeitaufwand zu erfüllen, damit im Anschluß die ^1H - und vor allem ^{13}C -spektroskopische Bestimmung der Enantiomerenreinheit der multifunktionellen Xanthinderivate **3** – **6** erfolgen kann.

Außerdem ist im Falle der Phosphorthionate **7** – **15** die Ermittlung der Enantiomerenreinheit nicht ausnahmslos an das Proton und den ^{13}C -Kern gebunden. Vielmehr sollen entsprechende Untersuchungen auf den ^{31}P -Kern dieser Verbindungen, und im Falle der (P=Se)-Verbindung **16** auf den ^{77}Se -Kern ausgedehnt werden.

3 Methodisches

Dieser Abschnitt soll einen allgemeinen Überblick hinsichtlich der Wechselwirkung zwischen dem hier verwendeten Dirhodiumkomplex (R)-(+)-Rh₂[MTPA]₄ und dem jeweiligen Substrat/Ligand (L) sowie ihrer Gleichgewichte in Lösung geben. Dieser Überblick ist für die Betrachtung der Bindungsmodi der Substrat-Komplex-Addukte von Wichtigkeit. Als Substrate werden dabei einerseits Abkömmlinge des 1,3-Dimethyluracils **1** bzw. Theophyllins **2** (Schema 3-1) und andererseits die Phosphorthionate **7**–**16** untersucht; hinsichtlich der Strukturen vgl. die Molekültafel am Ende dieser Arbeit sowie Schema 4-1 auf S. 40 bzw. Schema 4-12 auf S. 77).



Schema 3-1. Die Stammverbindungen der untersuchten Xanthinderivate **3**–**6**: 1,3-Dimethyluracil **1** bzw. Theophyllin **2**.

Für die folgende Diskussion ist es ausreichend, die in Schema 3-1 gezeigte Bezifferung der Positionen in den Xanthinderivaten vor Augen zu haben. Bezüglich der Bezifferung sei noch angemerkt, daß diese sich *nicht* in allen Fällen an den Konventionen der IUPAC orientiert, sondern unter dem Aspekt der Ergonomie im Hinblick auf die noch anstehenden Spektreninterpretationen optimiert/überarbeitet ist.

3.1 Das Säure-Base-Konzept nach LEWIS

Nach J. N. BRØNSTED und T. M. LOWRY sind Säuren Verbindungen, die Protonen abgeben (Protonendonatoren), und Basen Verbindungen, die Protonen aufnehmen können (Protonenakzeptoren).⁶⁶

G. N. LEWIS hingegen schlug 1923 ein *umfassenderes* Säure-Base-Konzept vor, welches unabhängig vom Proton ist.⁶⁷ Seiner Definition zufolge sind Säuren Elektronenpaarakzeptoren, d. h. Moleküle oder Ionen mit unvollständiger Edelgaskonfiguration (also gewissermaßen mit einer Elektronenlücke/Elektronenmangelverbindungen), die ein von einer LEWIS-Base zur Verfügung gestelltes Elektronenpaar aufnehmen und so mit dieser ein sogenanntes LEWIS-Addukt bilden können. Das Konzept beinhaltet also nicht nur BRØNSTED-Säuren, sondern auch Metallkationen, Metallatome, Komplexe mit ungesättigter Valenz (wie z. B. SnCl₄) und Neutalmoleküle mit Elektronenmangel. Hierzu gehören wichtige, katalytisch wirksame Verbindungen wie Bortrifluo-

rid, die Alkyl- und Arylverbindungen von Phosphor und Aluminium und vor allem die Halogenide von B, Al, P, Sb, As, Fe, Zn, Sn sowie die sogenannten Supersäuren.

Demgegenüber sind LEWIS-Basen Elektronenpaardonatoren, also Verbindungen, die ein freies Elektronenpaar für die Bindung mit einer LEWIS-Säure zur Verfügung stellen können (Elektronenüberschußverbindungen). Hierunter fallen Anionen und Neutralmoleküle mit einem freien Elektronenpaar (z. B. R_3N , CO). Sie leiten sich von den folgenden Nichtmetallelementen ab: C, N, P, As, O, S, Se, F, Cl, Br, I.

Eine LEWIS-Säure besitzt demnach elektrophile Eigenschaften, während eine LEWIS-Base nucleophilen Charakter hat. Demzufolge spielen LEWIS-Säuren bei vielen über Carbokationen verlaufenden organischen Reaktionen eine wichtige Rolle, z. B. bei Umlagerungen, Katalysen, Eliminierungen, bei der FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion, der ionisch initiierten Kettenpolymerisation und bei Alkylierungen von Carbonylverbindungen. Schließlich werden LEWIS-Säuren auch als NMR-Verschiebungsreagenzien eingesetzt, vgl. Kapitel 1.2.4.3 (S. 13); eine Anwendung auf die Problematik der vorliegenden Arbeit befindet sich in Kapitel 4.1.2.4 (S. 47).

Das Säure-Base-Konzept nach LEWIS erweitert die BRÖNSTEDSchen Säure-Base-Reaktionen um Umsetzungen, bei denen *nicht zwangsläufig* Ionen entstehen oder übertragen werden müssen, so wie es beispielsweise auch im Falle der Komplexbildungsreaktionen bzw. der Bildung von Addukten zwischen $(R)-(+)Rh_2[MTPA]_4$ und den in dieser Arbeit behandelten Substraten ist.

3.2 Harte und weiche Säuren und Basen

Im Jahre 1963 veröffentlichte R. G. PEARSON⁶⁸ ein empirisches Prinzip, wonach zwischen „harten“ (schwerer polarisierbaren) und „weichen“ (leichter polarisierbaren) LEWIS-Säuren und -Basen unterschieden wird, wobei vergleichsweise

*stabilere Säure-Base-Komplexe aus der Kombination von
harten Säuren und harten Basen bzw. von weichen Säuren und weichen Basen*

resultieren, während die Kombination von harten Säuren mit weichen Basen bzw. von weichen Säuren mit harten Basen weniger bevorzugt ist. („principle of hard and soft acids and bases“, HSAB-Prinzip). Die Bindung zwischen harten Säuren und Basen (z. B. $Ca^{2+}F_2^-$) hat dabei mehr *ionischen*, zwischen weichen Säuren und Basen (z. B. $I-Hg-I$) mehr *kovalenten* Charakter. Demzufolge verlaufen also die Reaktionen harter Säuren mit harten Basen *ladungskontrolliert*, während die weich-weich-Wechselwirkung *orbitalkontrolliert* abläuft.

Die Akzeptoratome der typischen harten Säuren weisen eine kleine räumliche Ausdehnung, hohe positive Ladung und keine nichtbindenden Elektronen in der Valenzschale auf, wogegen die Akzeptoratome der typischen weichen Säuren eine große räumliche Ausdehnung, kleine positive und freie Valenzelektronen (bevorzugt zehn äußere d-Elektronen) besitzen. Folglich rechnet man alle Kationen *mit* abgeschlossener s^2p^6 -Edelgasschale („A-Kationen“) zu den mehr oder weniger harten Säuren und alle Kationen *ohne* Edelgaskonfiguration („B-Kationen“) zu den mehr oder weniger weichen Säurenⁱ (Tabelle 3-1). Je größer und weniger positiv dabei ein Akzeptorion ist, desto geringer ist seine Härte bzw. desto größer ist seine Weichheit.

Tabelle 3-1. Harte und weiche LEWIS-Säuren und LEWIS-Basen.⁶⁹

Harte									
Säuren					Basen				
H ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	H ₂ O	HO ⁻	ROH	RO ⁻	F ⁻
Al ³⁺	Fe ³⁺	R-C ⁺ =O	-C ⁺ =NR		Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	
CO ₂	SO ₃	BR ₃	AlR ₃		CO ₃ ²⁻	ClO ₄ ⁻	NH ₃	RNH ₂	
Weiche									
Säuren					Basen				
Hg ²⁺	Ag ⁺	Cd ²⁺	Cu ⁺		R ₂ S	RS ⁻	I ⁻	SCN ⁻	
H ₃ C ⁺	Cl	I ₂	Br ₂		S ₂ O ₃ ²⁻	Br ⁻	R ₃ P	CN ⁻	
					CO	RN≡C ⁺ I ⁻	C ₂ H ₄	C ₆ H ₄	

Aber auch die *Liganden* eines Akzeptoratoms bestimmen naturgemäß dessen Härte bzw. Weichheit: je mehr negative Ladungsanteile die Liganden auf das LEWIS-saure Zentrum übertragen, desto kleiner wird dessen nach außen hin wirksame positive Ladung, was in einer Abnahme seiner Härte/Zunahme seiner Weichheit resultiert.

Die Donatoratome der Basen sind im allgemeinen um so härter, je kleiner, je elektronegativer und je höher oxidiert sie sind. Einige Beispiele harter und weicher LEWIS-Basen sind in Tabelle 3-1 aufgelistet.

Aufgrund der obigen Ausführungen ist festzuhalten, daß das HSAB-Prinzip die Vorhersage einer Vielzahl von Reaktionen ermöglicht, insbesondere in Fällen, in denen *ambidente* Nucleophile ins Reaktionsgeschehen eingreifen. Hier greift die sogenannte KORNBLUM-Regel⁷⁰, welche besagt, daß, wenn sich der Charakter einer Reaktion von S_N1 nach S_N2 ändert, das weniger elektrophile Element in einem ambidenten Nucleophil reaktionsbestimmend wird. So setzt sich bei-

ⁱ Zu den harten (und nicht zu den weichen) Säuren zählen die Lanthanoid- und Actinoid-Kationen, obwohl sie keine Edelgaskonfiguration haben (wegen der f-Elektronen in der äußersten Schale).

spielsweise das Cyanid-Ion in einer Reaktion unter S_N1 -Bedingungen zum Isonitril um, während das Nitril Produkt einer Umsetzung unter S_N2 -Bedingungen ist.

3.3 Substrate und (R)-(+)–Rh₂[MTPA]₄ vor dem Hintergrund des HSAB-Prinzips

Obwohl sie *keine* Edelgaskonfiguration haben (wegen der f-Elektronen in der äußersten Schale), zählen die Lanthoid- und Actinoid-Kationen zu den harten Säuren (und *nicht* zu den weichen). Dieser Befund ist hinsichtlich der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Substrate von Belang. Denn zum einen wird in Kapitel 4.1.2.4 (S. 47) eine Signalzuordnung der Xanthinderivate **3** – **6** unter Verwendung des Lanthanoid-Verschiebungsreagens Yb(**fod**)₃ (= Tris(6,6,7,7,8,8,8-heptafluor-2,2-dimethyl-3,5-octandionato)ytterbium (III)) bewerkstelligt. Und aufgrund bisher mit (chiralen) Lanthanoid-Verschiebungsreagenzien (CLSR) erfolgter Untersuchungen ist bekannt, daß die Koordination von Substraten an Lanthanoid-Metallkomplexe wie Yb(**fod**)₃ dem HSAB-Konzept nach R. G. PEARSON folgt. D. h. es kommt zu einer *ladungskontrollierten* Adduktbildung zwischen der *harten* LEWIS-Säure Yb(**fod**)₃ und den ebenfalls *harten* Carbonyl-Sauerstoffatomen der Substrate **3** – **6**. Dies hat zur Folge, daß die Carbonyl-C-Atome im NMR-Experiment die stärkste Entschirmung bei der Zugabe von Yb(**fod**)₃ erfahren und sich demzufolge aufgrund ihrer gegenüber den übrigen C-Atomen viel größeren Komplexierungsverschiebungen sicher zu erkennen geben.

Eine analoge Zuordnungsmöglichkeit ist mit dem Komplex (R)-(+)–Rh₂[MTPA]₄ nicht gegeben, da dieser eine eher *weiche* LEWIS-Säure darstellt und demzufolge eine Komplexierung nicht – oder zumindest nicht ausschließlich – über die Carbonyl-Sauerstoffatome von **3** – **6** erfolgt. Die in den durchgeführten Experimenten beobachtbaren Effekte deuten nämlich vielmehr auf eine Seitenkomplexierung („side-on“) der Xanthinderivate an die axialen Positionen des Dirhodiumkomplexes hin (Schema 3-2), welche über einen doppelten HOMO/LUMO-Kontakt vollzogen wird. Es handelt sich hierbei um eine



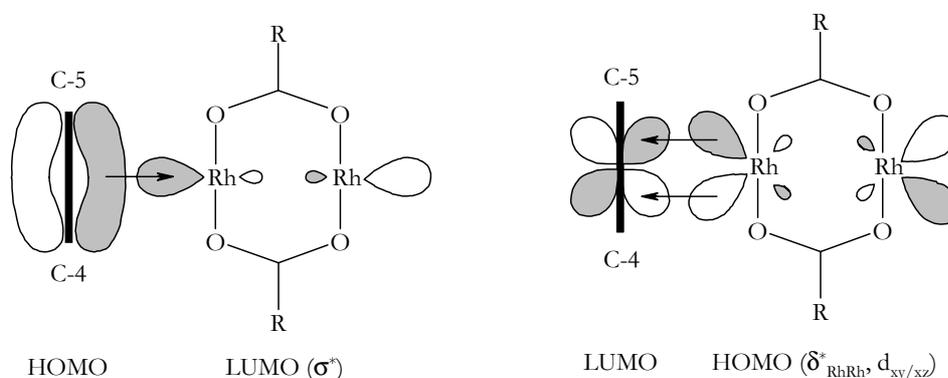
welche eine



in ein antibindendes π^* -Molekülorbital der Doppelbindung (C-4)=(C-5) miteinbezieht, vgl. Schema 3-2). Das bedeutet aber, daß die Adduktbildung zwischen (R)-(+)–Rh₂[MTPA]₄ und den

Substraten *orbitalkontrolliert* verläuft, ganz so, wie es das HSAB-Prinzip für weich-weich-Wechselwirkungen fordert.

Bei der von K. FUKUI⁷¹ propagierten Grenzorbital- oder HOMO/LUMO-Betrachtung, wird von den Grenzorbitalen (HOMO: **h**ighest **o**ccupied **m**olecular **o**rbital; LUMO: **l**owest **u**noccupied **m**olecular **o**rbital) der *ungestörten* Reaktanden ausgegangen, wie sie sich im allgemeinen anhand theoretischer Überlegungen (wie beispielsweise der Ligandenfeldtheorie) herleiten oder mittels *ab initio* oder *semiempirischer* Molekülorbitalverfahren berechnen lassen. Im letztgenannten Fall wird dann die HOMO/LUMO-Wechselwirkung mit Hilfe der Störungstheorie berücksichtigt. Es resultiert, daß es sich beim HOMO und LUMO von (R)-(+)–Rh₂[MTPA]₄ um das δ*– bzw. σ*–Orbital eines der beiden Rh–Atome handelt (Schema 3-2).^{72, 73}



Schema 3-2. Schematische Darstellung der „side-on“-Koordination (links) sowie der Rückbindung (rechts) der Xanthinderivate an (R)-(+)–Rh₂[MTPA]₄; lediglich zwei Carboxylatreste sind abgebildet.

Was derartige HOMO/LUMO-Betrachtungen einiger zu **7**–**14** strukturverwandter Phosphorthionate [wie z. B. BuPhP(=S)SH] anbelangt, so läßt sich bereits an dieser Stelle vorwegnehmen, daß es sich beim HOMO im wesentlichen um ein nichtbindendes Orbital des monovalenten Schwefelatom handelt und Orbitale der an Phosphor gebundenen Heteroatome in nur geringem Maße beigemischt sind. Demzufolge ist davon auszugehen, daß *in Lösung* das weiche Schwefelatom die bevorzugte Komplexbildungsstelle des jeweiligen Liganden (**7**–**14**) an (R)-(+)–Rh₂[MTPA]₄ ist. Wohl gerade deshalb hat sich diese Verbindungsklasse der chiralen Erkennung in Gegenwart der *harten* Lanthanoid-Verschiebungsreagenzien strikt entzogen.

Was jedoch eine tiefergehende Betrachtung der oben angerissenen Bindungsverhältnisse zwischen Dirhodiumkomplex und den verwendeten Substraten anbelangt, so muß an dieser Stelle auf die Kapitel 4.1.2.8 (S. 56), 4.2 (S. 60) sowie 4.4.2.3 (S. 89) verwiesen werden, da eine solche erst dort unter gleichzeitiger Bezugnahme auf die Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Un-

tersuchungen einen Sinn macht. Anderenfalls würde der Rahmen dieses Abschnitts gesprengt und die weiter unten dargestellten NMR–Ergebnisse allzu isoliert dastehen.

Ein weiteres Beispiel, das für den weichen Charakter von (R)–(+)-Rh₂[MTPA]₄ spricht und damit die Vorhersagbarkeit der Koordinationsstelle *ambidenter* Substrate an Dirhodiumtetracarboxylate untermauert, geht auf C. MEYER *et al.* zurück.⁷⁴ Sie zeigten, daß die Komplexierung von Methylphenylsulfoxid an (R)–(+)-Rh₂[MTPA]₄ im *festen* Zustand über das nichtbindende Orbital des Schwefelatoms erfolgt.

3.4 Komplexierungsgleichgewichte

Wie schon im Abschnitt 1.2.4.2 (S. 11) diskutiert, existiert zwischen den Substraten/Liganden L und dem Dirhodiumkomplex (R)–(+)-Rh₂[MTPA]₄, **Rh***, ein kinetisch instabiles Gleichgewicht:



Das bedeutet, daß sich im NMR–Spektrum lediglich *ein* Durchschnittsignal *und nicht* die komplexierte *neben* der freien Spezies detektieren läßt, da der Austauschprozeß ein bezüglich der NMR–Zeitskala *schneller* Prozeß ist, ganz analog wie im Falle der CLSR. Dies gilt für alle bisher untersuchten Substrate.

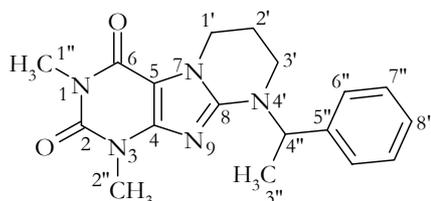
Die durch die Zugabe von (R)–(+)-Rh₂[MTPA]₄ erzeugte Signalverschiebung wird im folgenden als Komplexierungsverschiebung $\Delta\delta$ (in ppm) bezeichnet, wobei die enthaltene Differenzbildung derart erfolgt, daß von der chemischen Verschiebung eines Substratsignals *in Gegenwart* von (R)–(+)-Rh₂[MTPA]₄ diejenige des *freien* Substrats subtrahiert wird. Bei einer Aufspaltung von Signalen auf Grund der Existenz zweier diastereomerer Komplexe wird diese durch den Parameter Dispersion $\Delta\nu$ (in Hz) charakterisiert.

3.5 Variation der Konzentrationsverhältnisse in den Meßlösungen

Die folgenden Abschnitte 3.5.1 und 3.5.2 befassen sich mit der Untersuchung von Komplexierungsverschiebungen $\Delta\delta$ und Dispersionseffekten $\Delta\nu$ in Abhängigkeit zweier Parameter:

1. dem bestehenden Konzentrationsverhältnis (R)–(+)-Rh₂[MTPA]₄ zu Substrat, d. h. [K] : [L],
2. dem vorherrschenden Konzentrationsverhältnis zwischen verwendetem polarem Additiv und (R)–(+)-Rh₂[MTPA]₄ bzw. Substrat, also [A] : [K] bzw. [A] : [L].

Durchgeführt werden diese Untersuchungen anhand des in Schema 3-3 gezeigten Xanthinderivats **3** als Stellvertreter, denn die Durchführung der beschriebenen Experimente mit jedem einzelnen Substrat wäre hinsichtlich der erforderlichen Meßzeit zu aufwendig gewesen. Allein die an Verbindung **3** erfolgten NMR–spektroskopischen Experimente unter Variation der oben genannten Parameter haben mehrere Wochen intensiver Meßzeit beansprucht.

**3**

Schema 3-3. Struktur des Xanthinderivates **3**, anhand dessen beispielhaft die Abhängigkeit der Komplexierungsverschiebungen $\Delta\delta$ und Dispersionseffekte $\Delta\nu$ von den vorherrschenden Konzentrationsverhältnissen $[K] : [L]$ bzw. $[A] : [L]$ untersucht wird. Als polare Additive (A) werden Aceton- d_6 , Methanol- d_4 sowie Acetonitril- d_3 überprüft. Sie werden in kleinen, definierten Volumina zur Erhöhung der Löslichkeit von $(R)-(+) - Rh_2[MTPA]_4$ zugesetzt.

3.5.1 Variation der Substratkonzentration

Zur Überprüfung der Abhängigkeit von Komplexierungsverschiebungen $\Delta\delta$ und Dispersionseffekten $\Delta\nu$ vom jeweils zwischen dem Komplex $(R)-(+) - Rh_2[MTPA]_4$ und dem Substrat/Liganden vorliegenden Konzentrationsverhältnis

$$[K] : [L]$$

wird derart vorgegangen, daß einer gegebenen Substratmenge von **3** sukzessive definierte Mengen einer Maßlösung von $(R)-(+) - Rh_2[MTPA]_4$ in $CDCl_3$ zugefügt werden. D. h. das oben genannte Verhältnis wird nach und nach zugunsten von $(R)-(+) - Rh_2[MTPA]_4$ vergrößert. Einge- stellt werden Verhältnisse im Bereich von $[K] : [L] = 1 : 40$ bis hin zu $1 : 0,25$. Es werden jeweils die 1H -NMR-Spektren nach erfolgter Zugabe registriert. Die Messung der ^{13}C -NMR-Spektren unterblieb an dieser Stelle, da die erreichbaren Substratkonzentrationen zu gering waren. In Abbildung 3-1 sind die Meßergebnisse hinsichtlich der sich ergebenden Komplexierungsverschiebungen $\Delta\delta$ und in Abbildung 3-2 hinsichtlich der Signaldispersionen $\Delta\nu$ graphisch aufgetragen.

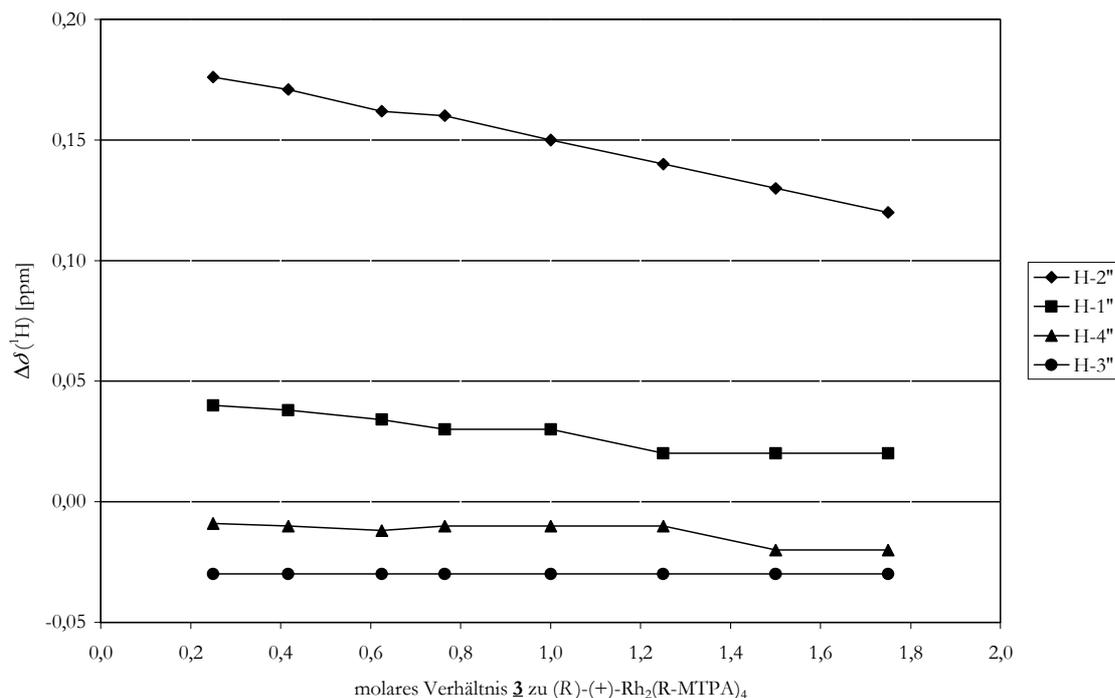


Abbildung 3-1. Entwicklung der Komplextierungsverschiebungen $\Delta\delta$ mit steigender Substratkonzentration ([L], Verbindung **3**) in einer Lösung mit (R)-(+)-Rh₂[MTPA]₄. Die Messungen erfolgten in CDCl₃ bei 500 MHz (¹H).

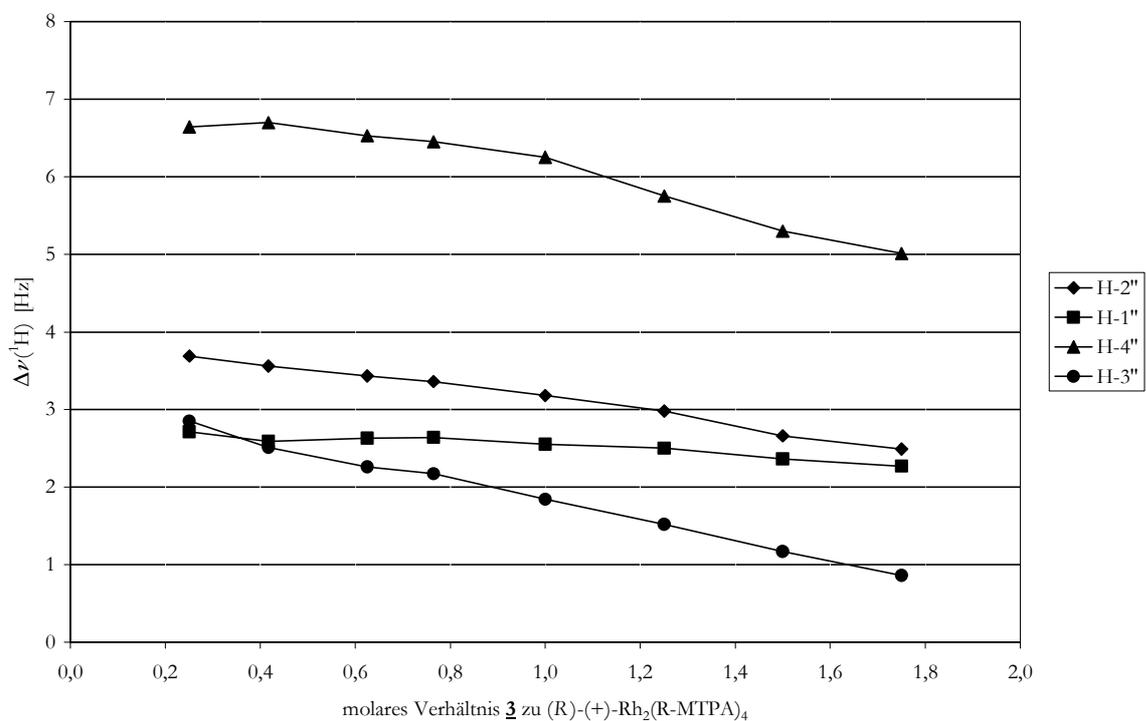


Abbildung 3-2. Entwicklung der Signaldispersionen $\Delta\nu$ mit steigender Substratkonzentration ([L], Verbindung **3**) in einer Lösung mit (R)-(+)-Rh₂[MTPA]₄. Die Messungen erfolgten in CDCl₃ bei 500 MHz (¹H).

Es zeigt sich, daß optimale $\Delta\delta$ - und $\Delta\nu$ -Werte bereits bei Stoffmengenverhältnissen von [K] : [L] = 1 : 1 erreicht werden. Eine darüber hinaus gehende Zugabe von (R)-(+)-Rh₂[MTPA]₄

(abgekürzt als **Rh**^{*}) – das entspricht einer Bewegung auf der Abszisse nach links – ist nicht nur wenig effektiv, sondern vermindert auch noch die Konzentration der maximal möglichen Substratmenge, d. h. verschlechtert das Signal–zu–Rausch–Verhältnis, was besonders im Hinblick auf die angestrebten ¹³C–NMR–spektroskopischen Messungen zu berücksichtigen ist. Hingegen bewirken höhere Substratkonzentrationen (entsprechend einer Bewegung in die positive Richtung der Abszisse) ein mehr oder minder schnelles Zusammenbrechen der beobachtbaren $\Delta\delta$ - und $\Delta\nu$ -Effekte, selbst wenn sich für die $\Delta\delta$ -Werte einiger der erfaßten Protonen eine gewisse Stagnation anzudeuten scheint.

Das Gesagte steht im Einklang mit der Annahme, daß das Gleichgewicht



kinetisch *instabil* ist, d. h. es erfolgt ein zur NMR–Zeitskala *schneller* Austausch,^{65, 80, 82} mit der Folge daß nur *gemittelte* Signale, nicht jedoch diejenigen der freien *neben* denen der komplexierten/gebundenen Spezies beobachtbar sind.

3.5.2 Polare Additive

In einer vorherigen Arbeit innerhalb dieses Projektes wurde *qualitativ* gezeigt, daß polare Zusätze erheblich zur Löslichkeitssteigerung von (R)–(+)-Rh₂[MTPA]₄ führen.⁶⁵ Dadurch war die Messung von ¹³C–Kernen mit verringertem Zeitaufwand überhaupt erst möglich geworden. Um die Effekte solcher Zusätze etwas genauer zu beleuchten, wurden die folgende Experimente am Beispiel eines typischen Substrats, nämlich **3** (Schema 3-3, S. 25), durchgeführt:

Zunächst sollte der Einfluß der Additive A – Verwendung fanden Aceton–d₆, Methanol–d₄ sowie Acetonitril–d₃ – auf die chemischen Verschiebungen des *freien* Substrats **3** (also in Abwesenheit von (R)–(+)-Rh₂[MTPA]₄) untersucht werden. Hierzu wurden die Signalverschiebungen Δ^i gemessen, die durch sich steigende Zugabe (in Mol relativ zu **3**) der Additive entstehen. Die Ergebnisse der mit den genannten Additiven in Gegenwart von *freiem* **3** durchgeführten Experimente sind in Abbildung 3-3 bis Abbildung 3-8 (S. 28ff.) graphisch dargestellt.

ⁱ Da es sich hier gewissermaßen um eine „Blindmessung“ handelt, also um eine solche, die *in Abwesenheit* von **Rh**^{*}, wird für die resultierenden Signalverschiebungen lediglich das Symbol Δ verwendet und nicht $\Delta\delta$. Letzteres bleibt Verschiebungseffekten vorbehalten, die sich *in Gegenwart* von **Rh**^{*} ergeben.

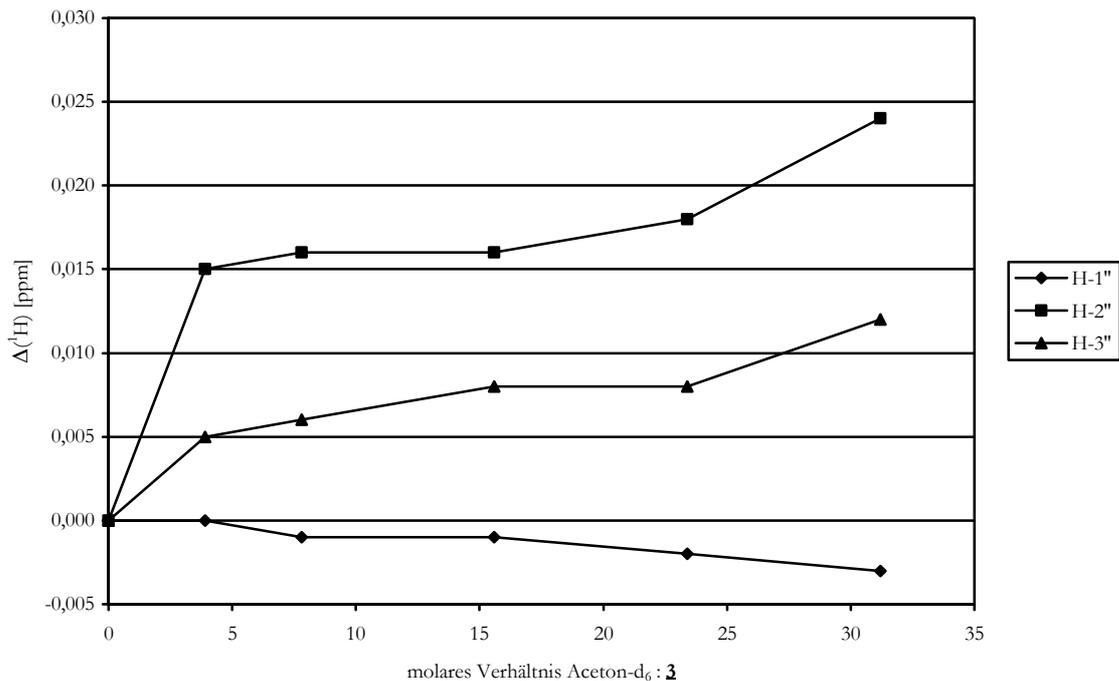


Abbildung 3-3. Darstellung des Einflusses Δ der Aceton- d_6 -Konzentration auf die chemische Verschiebung ausgewählter Protonen der *freien/unkomplexierten* Verbindung **3**. Aufgrund ihrer Komplexität/Überlappung werden die restlichen Protonen von **3** hier nicht berücksichtigt. Die Messungen erfolgten in CDCl_3 bei 400 MHz (^1H) unter Verwendung von 5,2 mg **3**.

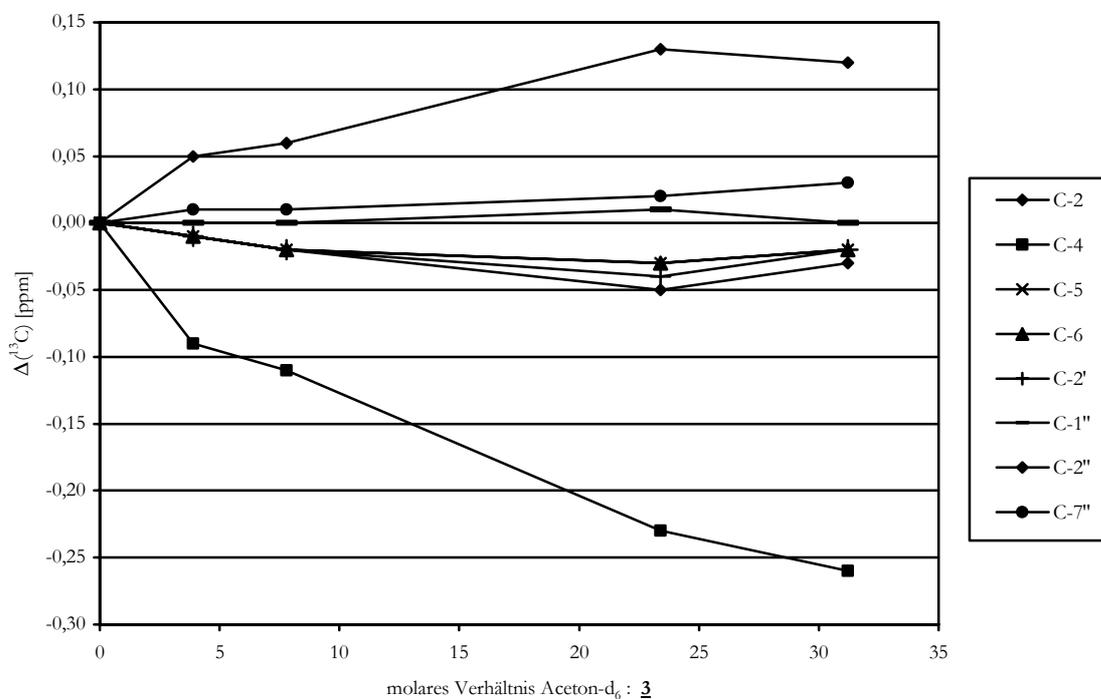


Abbildung 3-4. Darstellung des Einflusses Δ der Aceton- d_6 -Konzentration auf die chemische Verschiebung der Kohlenstoffatome der *freien/unkomplexierten* Verbindung **3**. Die Messungen erfolgten in CDCl_3 bei 100 MHz (^{13}C) unter Verwendung von 5,2 mg **3**.

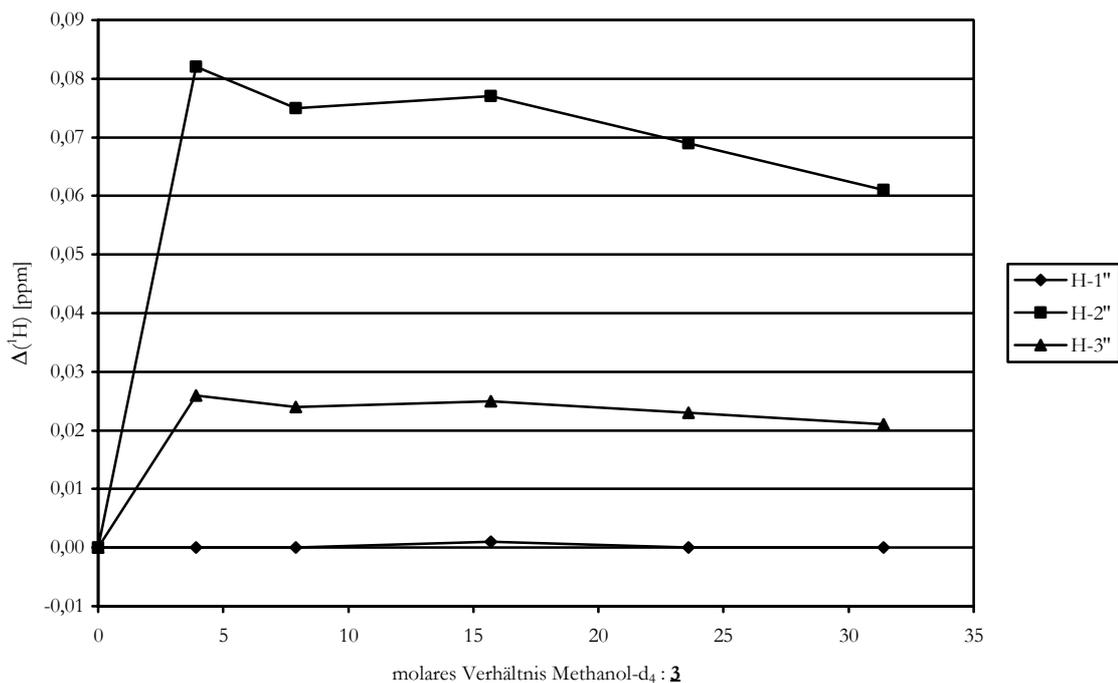


Abbildung 3-5. Darstellung des Einflusses Δ der Methanol- d_4 -Konzentration auf die chemische Verschiebung ausgewählter Protonen der *freien/unkomplexierten* Verbindung **3**. Aufgrund ihrer Komplexität/Überlappung werden die restlichen Protonen von **3** hier nicht berücksichtigt. Die Messungen erfolgten in CDCl_3 bei 400 MHz (^1H) unter Verwendung von 5,2 mg **3**.

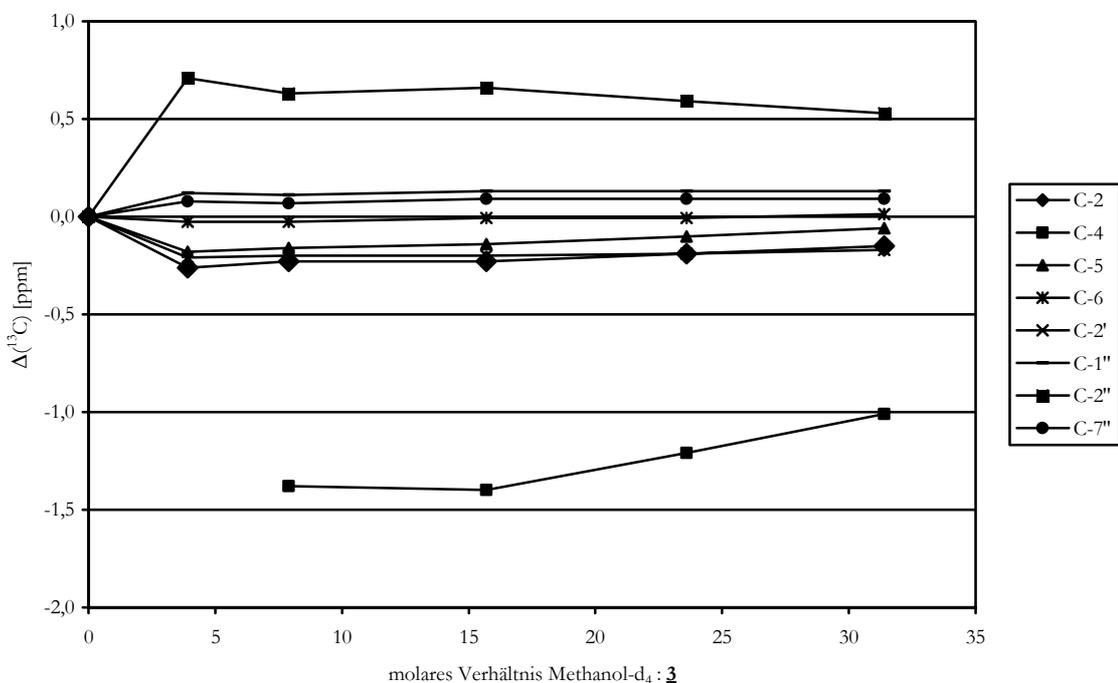


Abbildung 3-6. Darstellung des Einflusses Δ der Methanol- d_4 -Konzentration auf die chemische Verschiebung der Kohlenstoffatome der *freien/unkomplexierten* Verbindung **3**. Die Messungen erfolgten in CDCl_3 bei 100 MHz (^{13}C) unter Verwendung von 5,2 mg **3**.

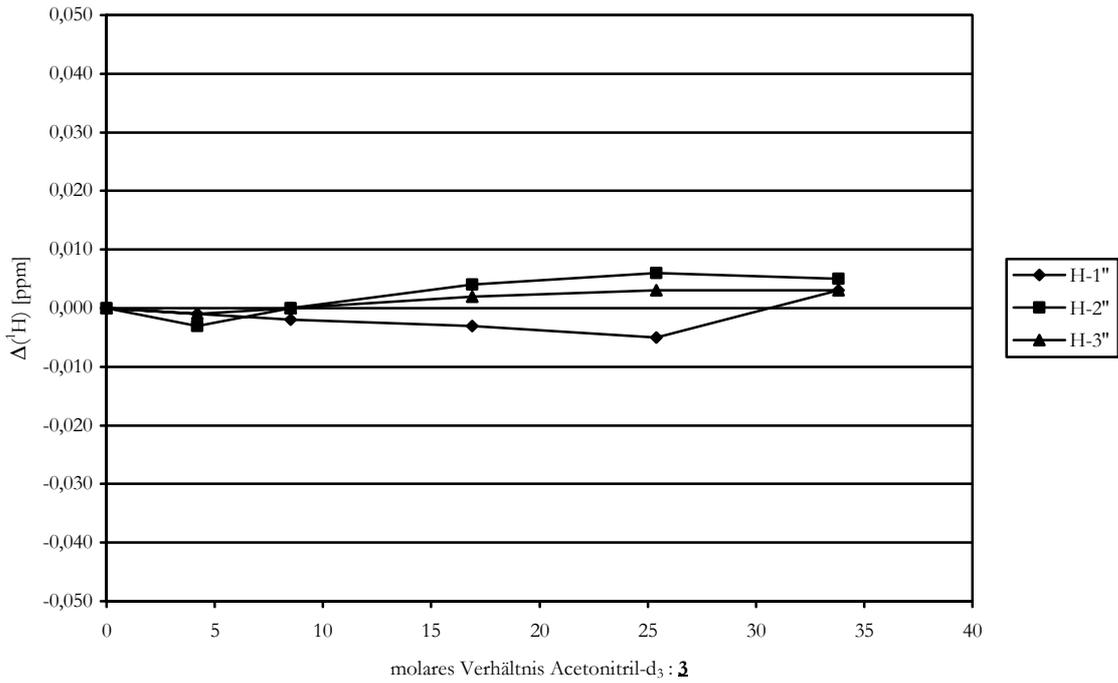


Abbildung 3-7. Darstellung des Einflusses Δ der Acetonitril- d_3 -Konzentration auf die chemische Verschiebung ausgewählter Protonen der *freien/unkomplexierten* Verbindung **3**. Aufgrund ihrer Komplexität/Überlappung werden die restlichen Protonen von **3** hier nicht berücksichtigt. Die Messungen erfolgten in $CDCl_3$ bei 400 MHz (1H) unter Verwendung von 5,2 mg **3**.

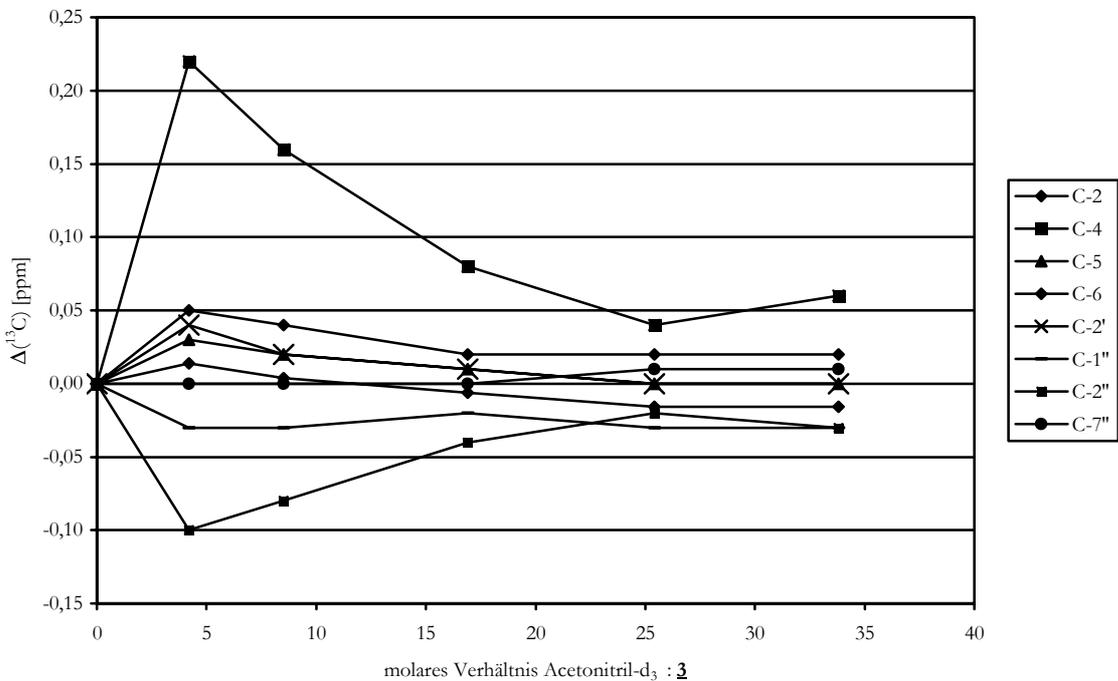
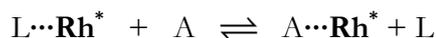


Abbildung 3-8. Darstellung des Einflusses Δ der Acetonitril- d_3 -Konzentration auf die chemische Verschiebung der Kohlenstoffatome der *freien/unkomplexierten* Verbindung **3**. Die Messungen erfolgten in $CDCl_3$ bei 100 MHz (^{13}C) unter Verwendung von 5,2 mg **3**.

In allen Fällen findet man leichte Veränderungen der chemischen Verschiebungen von *freiem* **3**, was zwanglos auf die Änderung der Suszeptibilität des Lösungsmittels durch Zugabe des Additivs zu CDCl_3 zurückgeführt werden kann. Wie im folgenden gezeigt, ist das Ausmaß dieser Veränderung aber deutlich geringer als die in Anwesenheit von $(R)\text{-(+)Rh}_2[\text{MTPA}]_4$ gemessenen $\Delta\delta$ - und $\Delta\nu$ -Werte; oft liegt eine ganze Größenordnung dazwischen. Man kann also in der nachfolgenden Diskussion davon ausgehen, daß signifikante Änderungen der $\Delta\delta$ - und $\Delta\nu$ -Werte durch Zugabe der Additive *und* $(R)\text{-(+)Rh}_2[\text{MTPA}]_4$ *praktisch ausschließlich* auf konkurrierende Komplexbildung zurückgeht:



(wobei L = Ligand/Substrat, hier **3**; A = Additiv)

Es kann festgehalten werden, daß alle drei Additive A gegenüber **3** (L) nur schlechte Konkurrenten bei der Komplexbildung an $(R)\text{-(+)Rh}_2[\text{MTPA}]_4$ sind. Im Falle von A = Aceton- d_6 (Abbildung 3-9 bis Abbildung 3-12, S. 32f.) und Acetonitril- d_3 (Abbildung 3-17 bis Abbildung 3-20, S. 36f.) findet man, daß die Komplexbildungsverschiebungen $\Delta\delta$ und Dispersionen $\Delta\nu$ bis zu einem Molverhältnis von $[\text{A}] : [\text{L}] = 10 : 1$ bis $20 : 1$ auf nur etwa die Hälfte absinken. Dies ist oft noch völlig ausreichend, um eine Bestimmung der Enantiomerenreinheit durchzuführen. Von höheren $[\text{A}] : [\text{L}]$ -Verhältnissen ist jedoch abzuraten. Dieses aus Sicht der Additive schlechte Komplexbildungsverhalten ist ein weiterer Hinweis auf die Richtigkeit der Interpretation, daß das HSAB-Prinzip für die Komplexbildung eines Liganden/Substrats als LEWIS-Base von entscheidender Bedeutung ist.

Methanol- d_4 (Abbildung 3-13 bis Abbildung 3-16, S. 34f.) führt im Gegensatz zu den anderen Additiven jedoch zu einem deutlich steileren Abfall der $\Delta\delta$ - und $\Delta\nu$ -Werte. Dies liegt sicherlich daran, daß diese Substanz protisch ist und somit Wasserstoffbrücken zu den Atomen von $(R)\text{-(+)Rh}_2[\text{MTPA}]_4$ ausbilden kann. Außerdem ist bekannt, daß Dirhodiumkomplexe mit protischen Verbindungen reagieren können, bis hin zum Zerfall der (Rh-Rh) -Bindung.

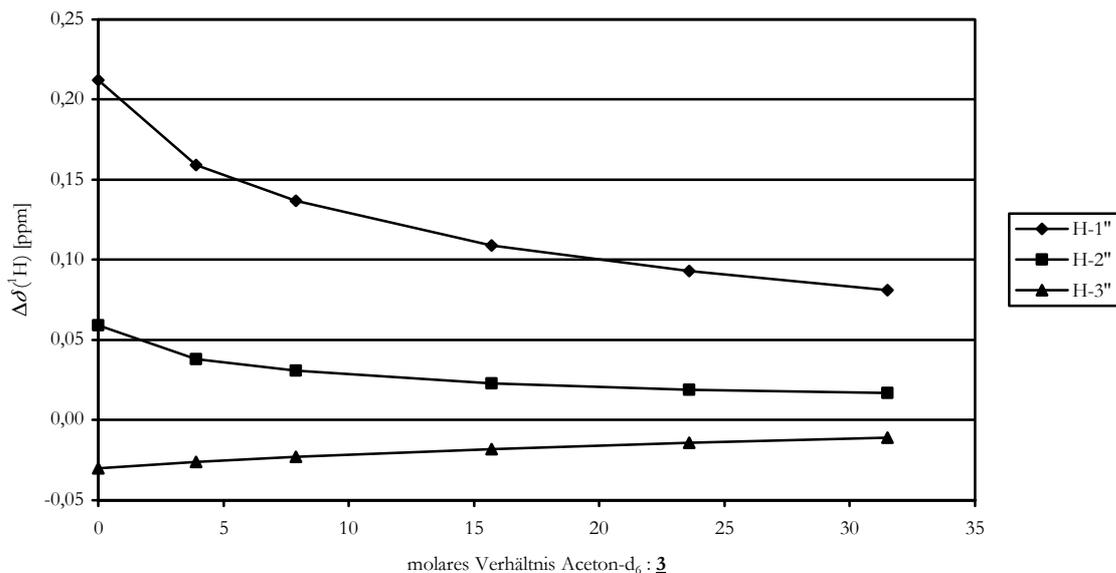


Abbildung 3-9. Komplexierungsverschiebungen $\Delta\delta$ ausgewählter Protonen der Verbindung **3** in Gegenwart einer äquimolaren Menge (R)-(+)–Rh₂[MTPA]₄ und Aceton-d₆ als polarem Additiv. Aufgrund ihrer Komplexität/Überlappung werden die restlichen Protonen von **3** hier nicht berücksichtigt. Die Messungen erfolgten in CDCl₃ bei 400 MHz (¹H) unter Verwendung von 5,2 mg **3**.

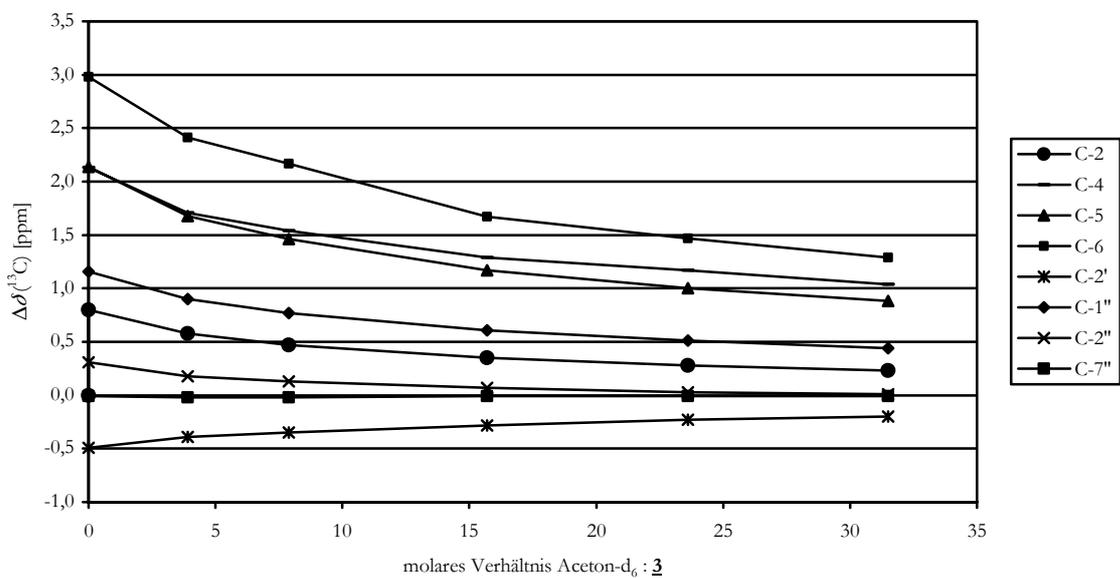


Abbildung 3-10. Komplexierungsverschiebungen $\Delta\delta$ ausgewählter Kohlenstoffatome der Verbindung **3** in Gegenwart einer äquimolaren Menge (R)-(+)–Rh₂[MTPA]₄ und Aceton-d₆ als polarem Additiv. Zur Wahrung der Übersichtlichkeit sind nicht alle C-Atome in der Abbildung erfasst. Die Messungen erfolgten in CDCl₃ bei 100 MHz (¹³C) unter Verwendung von 5,2 mg **3**.

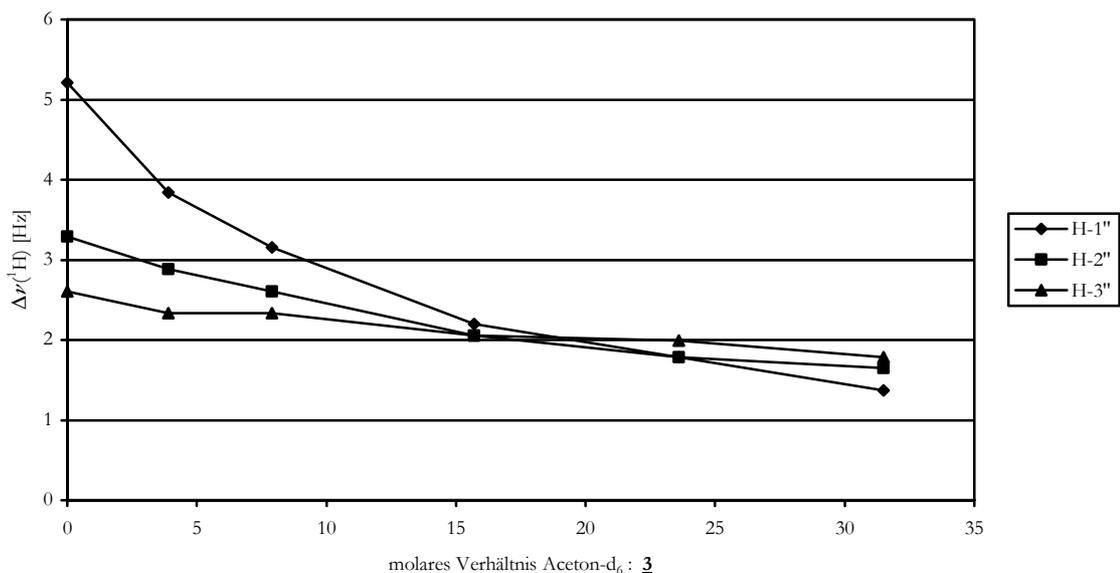


Abbildung 3-11. Dispersionseffekte $\Delta\nu$ ausgewählter Protonen der Verbindung **3** in Gegenwart einer äquimolaren Menge (R)-(+)-Rh₂[MTPA]₄ und Aceton-d₆ als polarem Additiv. Aufgrund ihrer Komplexität/Überlappung werden die restlichen Protonen von **3** hier nicht berücksichtigt. Die Messungen erfolgten in CDCl₃ bei 400 MHz (¹H) unter Verwendung von 5,2 mg **3**.

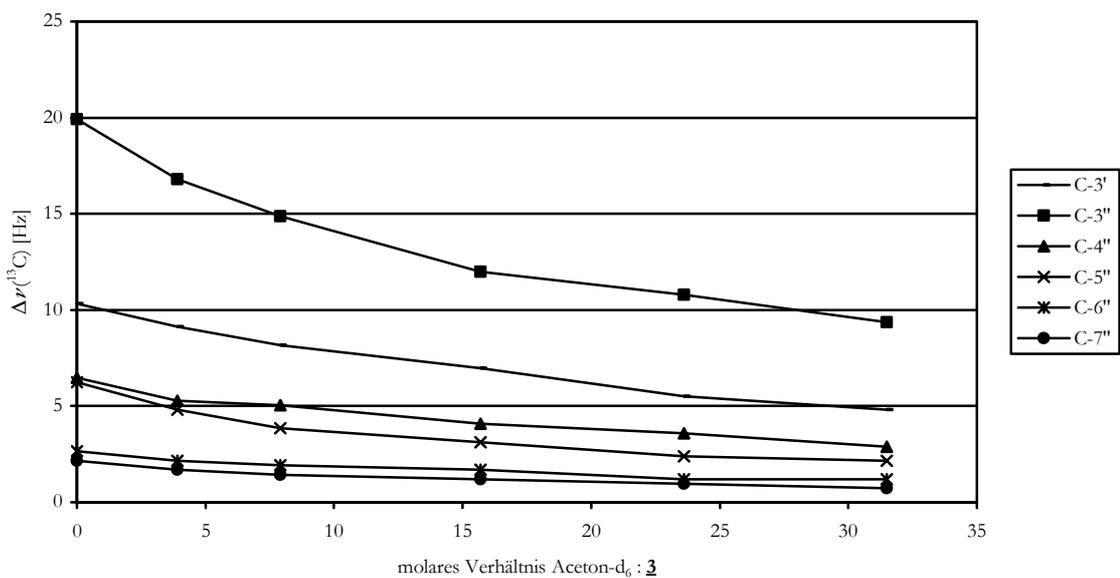


Abbildung 3-12. Dispersionseffekte $\Delta\nu$ ausgewählter Kohlenstoffatome der Verbindung **3** in Gegenwart einer äquimolaren Menge (R)-(+)-Rh₂[MTPA]₄ und Aceton-d₆ als polarem Additiv. Zur Wahrung der Übersichtlichkeit sind nicht alle C-Atome in der Abbildung erfaßt. Die Messungen erfolgten in CDCl₃ bei 100 MHz (¹³C) unter Verwendung von 5,2 mg **3**.

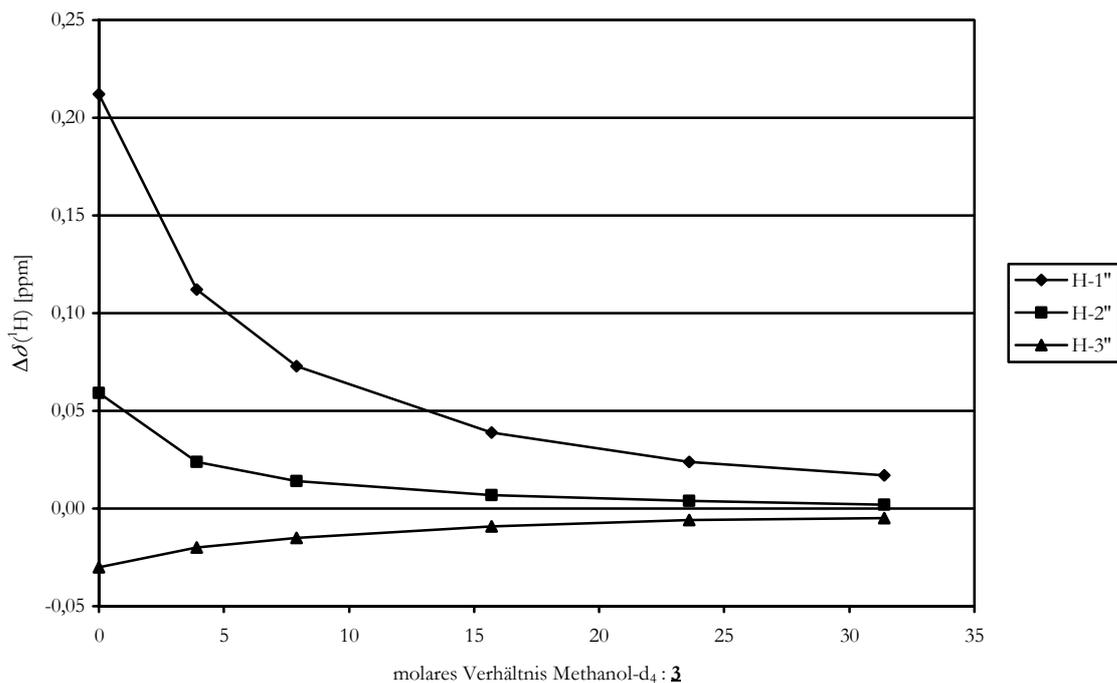


Abbildung 3-13. Komplexierungsverschiebungen $\Delta\delta$ ausgewählter Protonen der Verbindung **3** in Gegenwart einer äquimolaren Menge (R)-(+)-Rh₂[MTPA]₄ und Methanol-d₄ als polarem Additiv. Aufgrund ihrer Komplexität/Überlappung werden die restlichen Protonen von **3** hier nicht berücksichtigt. Die Messungen erfolgten in CDCl₃ bei 400 MHz (¹H) unter Verwendung von 5,2 mg **3**.

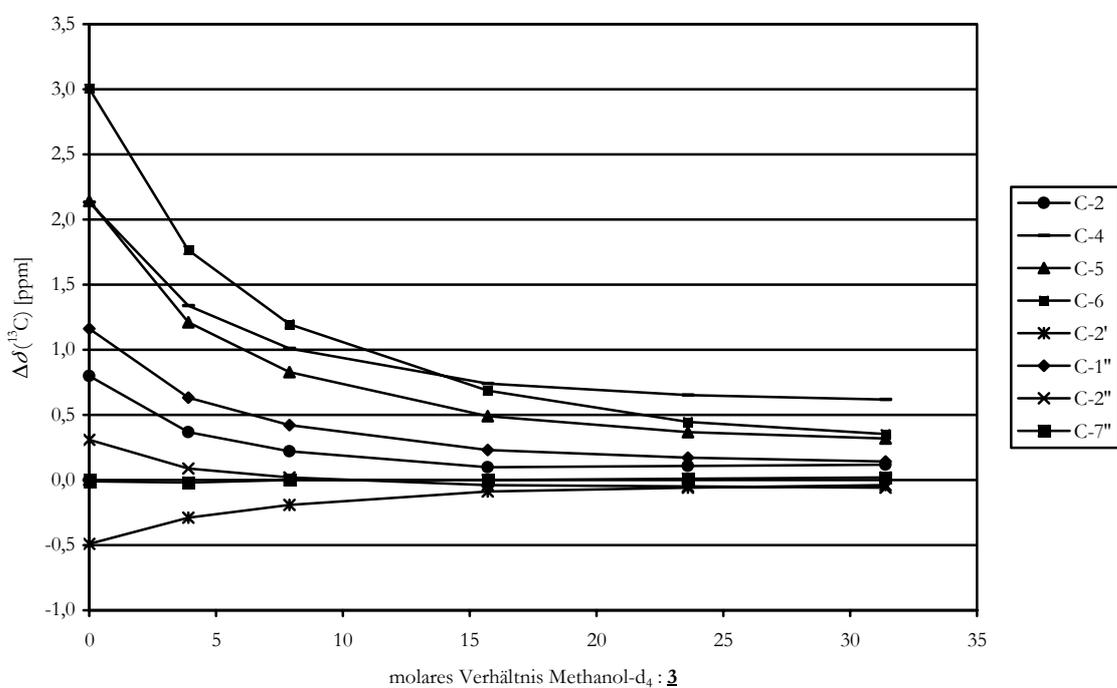


Abbildung 3-14. Komplexierungsverschiebungen $\Delta\delta$ ausgewählter Kohlenstoffatome der Verbindung **3** in Gegenwart einer äquimolaren Menge (R)-(+)-Rh₂[MTPA]₄ und Methanol-d₄ als polarem Additiv. Zur Wahrung der Übersichtlichkeit sind nicht alle C-Atome in der Abbildung erfasst. Die Messungen erfolgten in CDCl₃ bei 100 MHz (¹³C) unter Verwendung von 5,2 mg **3**.

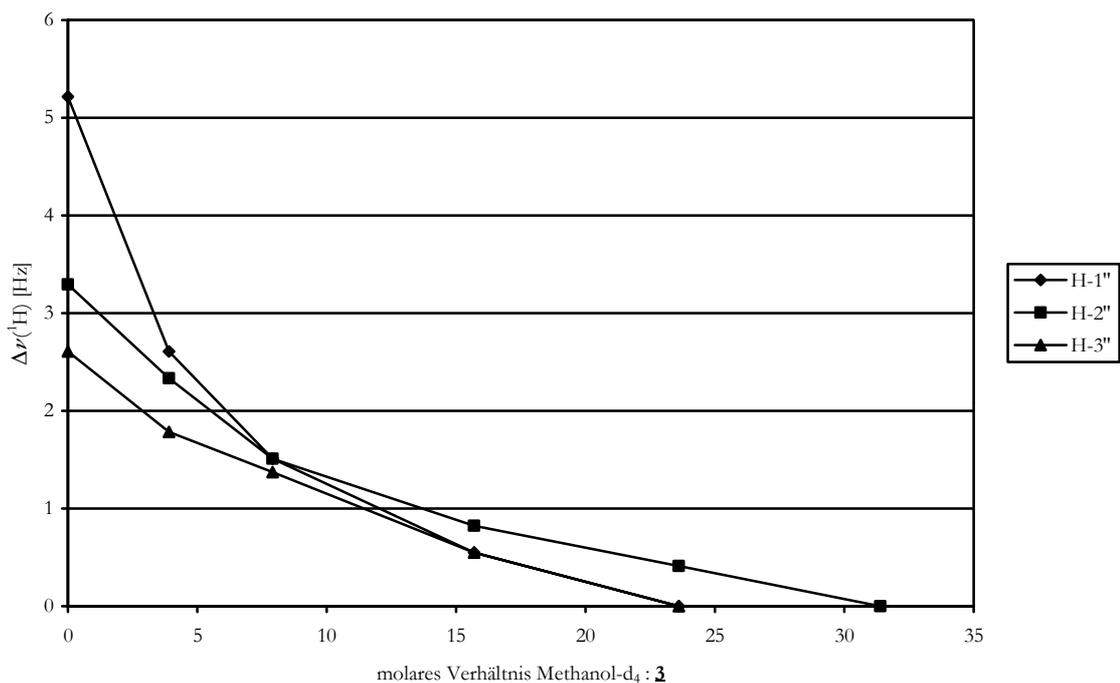


Abbildung 3-15. Dispersionseffekte $\Delta\nu$ ausgewählter Protonen der Verbindung **3** in Gegenwart einer äquimolaren Menge (R)-(+)-Rh₂[MTPA]₄ und Methanol- d_4 als polarem Additiv. Aufgrund ihrer Komplexität/Überlappung werden die restlichen Protonen von **3** hier nicht berücksichtigt. Die Messungen erfolgten in CDCl₃ bei 400 MHz (¹H) unter Verwendung von 5,2 mg **3**.

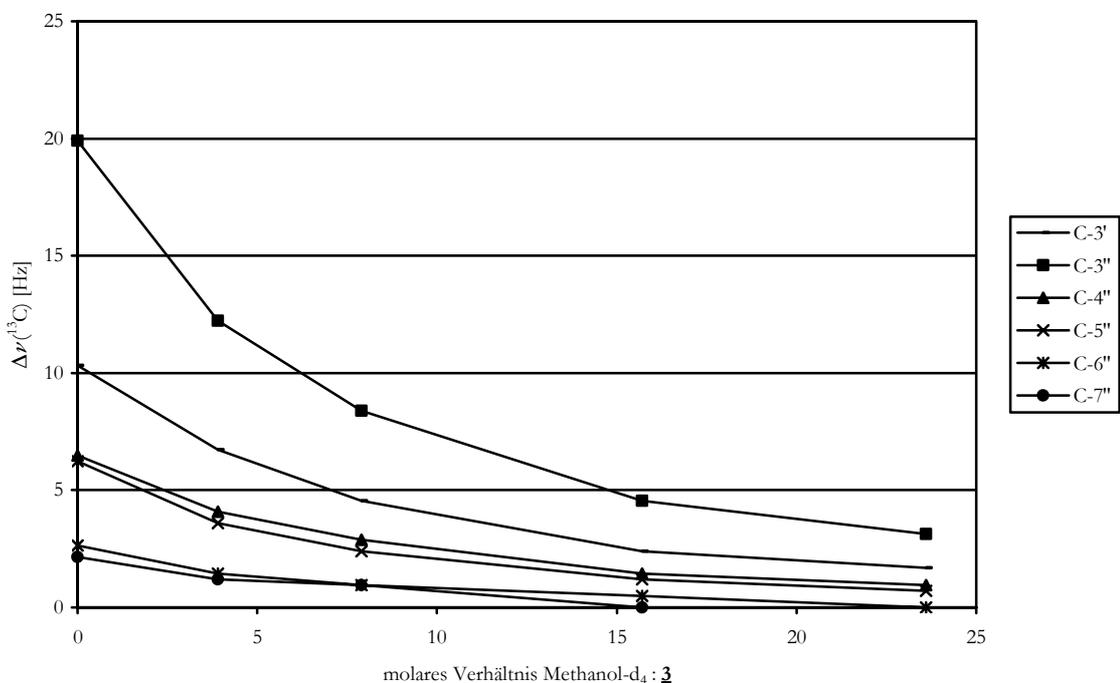


Abbildung 3-16. Dispersionseffekte $\Delta\nu$ ausgewählter Kohlenstoffatome der Verbindung **3** in Gegenwart einer äquimolaren Menge (R)-(+)-Rh₂[MTPA]₄ und Methanol- d_4 als polarem Additiv. Zur Wahrung der Übersichtlichkeit sind nicht alle C-Atome in der Abbildung erfasst. Die Messungen erfolgten in CDCl₃ bei 100 MHz (¹³C) unter Verwendung von 5,2 mg **3**.

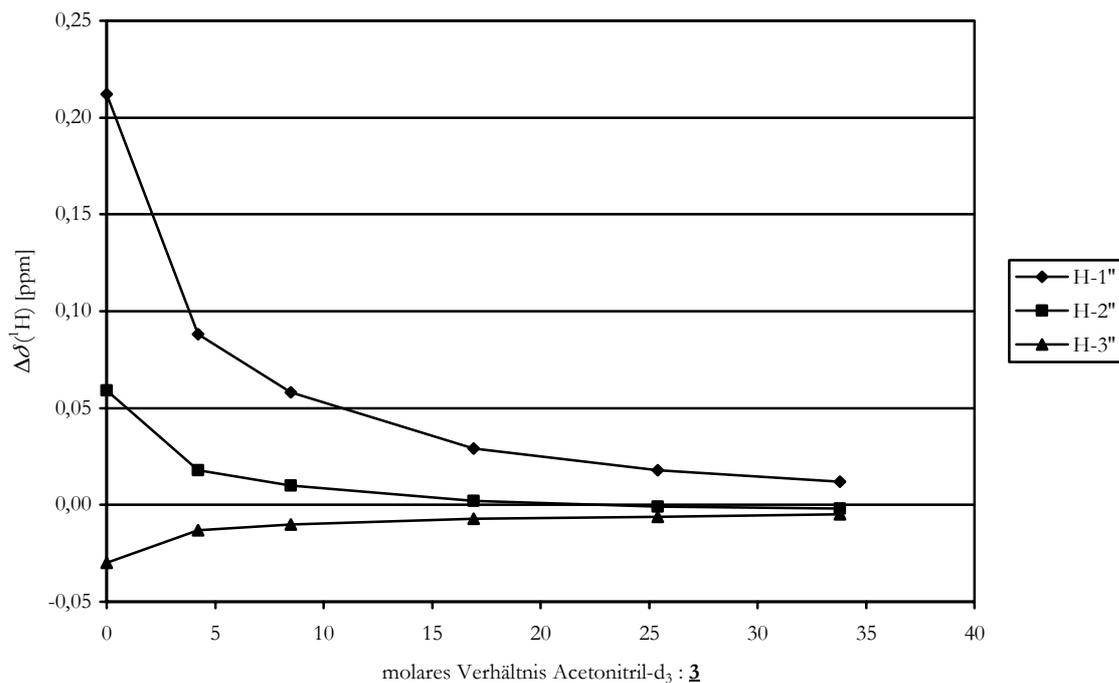


Abbildung 3-17. Komplexierungsverschiebungen $\Delta\delta$ ausgewählter Protonen der Verbindung **3** in Gegenwart einer äquimolaren Menge (R)-(+)-Rh₂[MTPA]₄ und Acetonitril-d₃ als polarem Additiv. Aufgrund ihrer Komplexität/Überlappung werden die restlichen Protonen von **3** hier nicht berücksichtigt. Die Messungen erfolgten in CDCl₃ bei 400 MHz (¹H) unter Verwendung von 5,2 mg **3**.

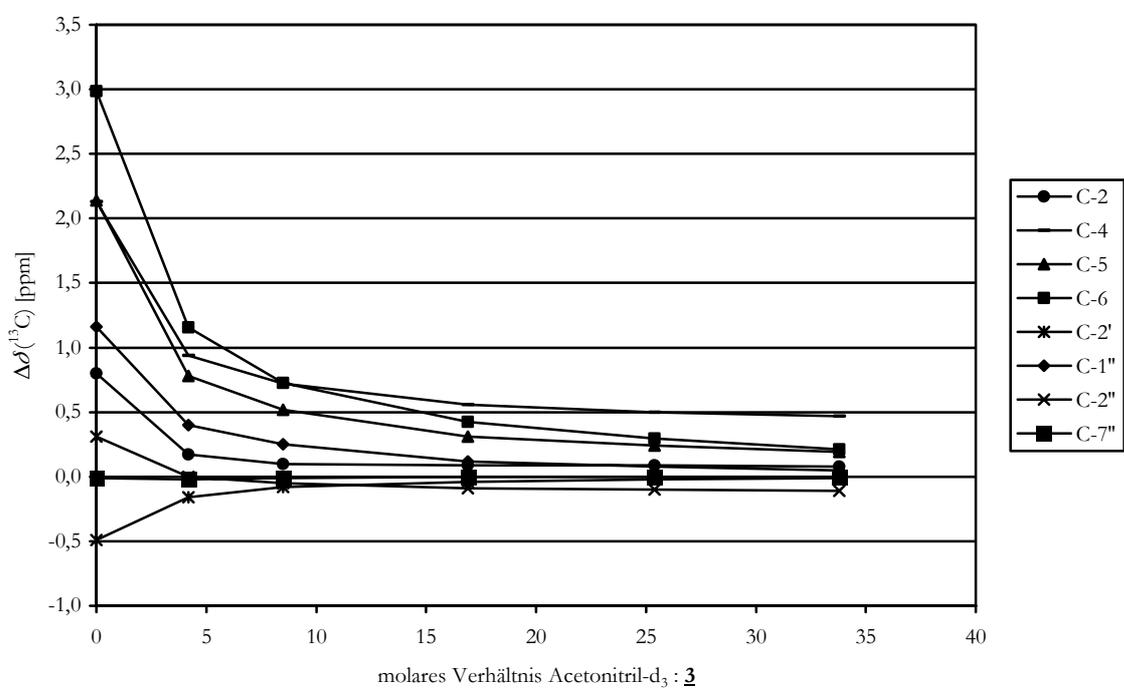


Abbildung 3-18. Komplexierungsverschiebungen $\Delta\delta$ ausgewählter Kohlenstoffatome der Verbindung **3** in Gegenwart einer äquimolaren Menge (R)-(+)-Rh₂[MTPA]₄ und Acetonitril-d₃ als polarem Additiv. Zur Wahrung der Übersichtlichkeit sind nicht alle C-Atome in der Abbildung erfasst. Die Messungen erfolgten in CDCl₃ bei 100 MHz (¹³C) unter Verwendung von 5,2 mg **3**.

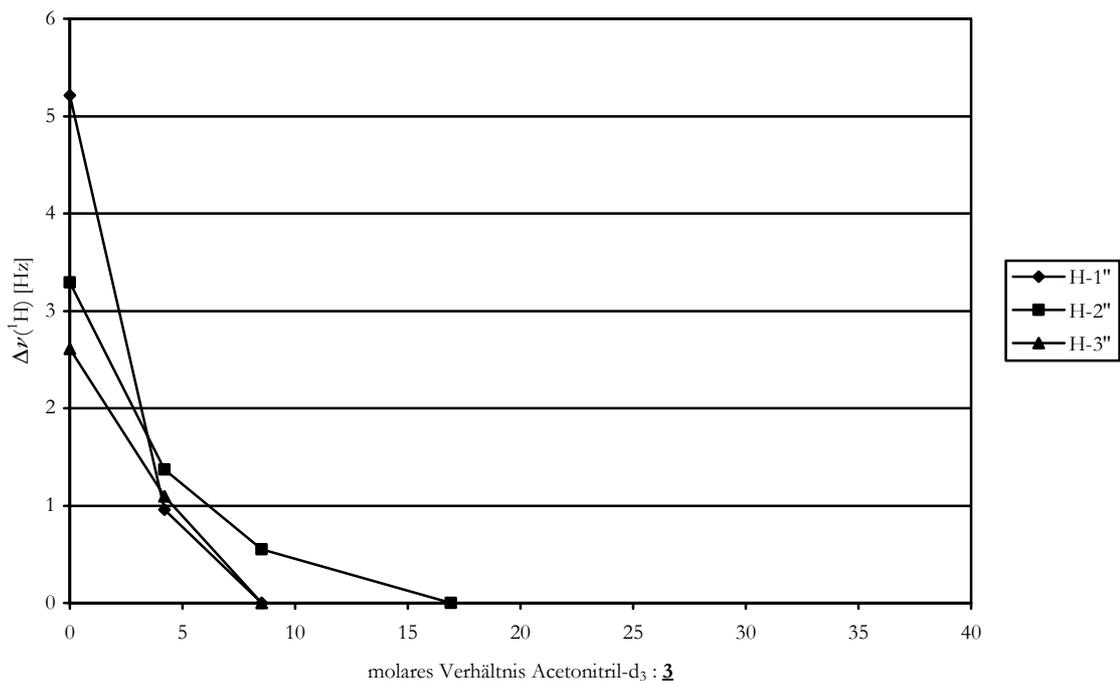


Abbildung 3-19. Dispersionseffekte $\Delta\nu$ ausgewählter Protonen der Verbindung **3** in Gegenwart einer äquimolaren Menge (R)-(+)- $\text{Rh}_2[\text{MTPA}]_4$ und Acetonitril- d_3 als polarem Additiv. Aufgrund ihrer Komplexität/Überlappung werden die restlichen Protonen von **3** hier nicht berücksichtigt. Die Messungen erfolgten in CDCl_3 bei 400 MHz (^1H) unter Verwendung von 5,2 mg **3**.

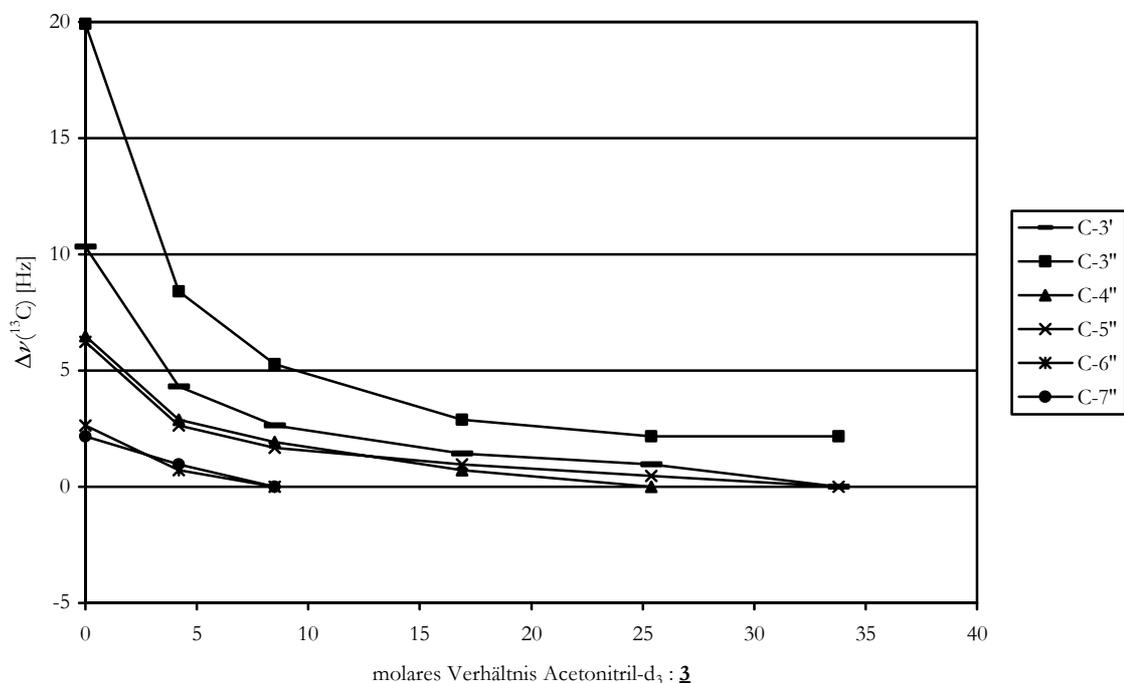


Abbildung 3-20. Dispersionseffekte $\Delta\nu$ ausgewählter Kohlenstoffatome der Verbindung **3** in Gegenwart einer äquimolaren Menge (R)-(+)- $\text{Rh}_2[\text{MTPA}]_4$ und Acetonitril- d_3 als polarem Additiv. Zur Wahrung der Übersichtlichkeit sind nicht alle C-Atome in der Abbildung erfasst. Die Messungen erfolgten in CDCl_3 bei 100 MHz (^{13}C) unter Verwendung von 5,2 mg **3**.

4 Multikern–MR–Untersuchungen von chiralen Dirhodiumkomplexen mit axial gebundenen Liganden: Chirale Erkennung

In den vorhergehenden Abschnitten wird das theoretische Fundament konstruiert, welches die Basis für die nun folgenden Untersuchungen darstellt. Diese erstrecken sich auf kernmagnetische Resonanzmessungen – allesamt jeweils sowohl in Abwesenheit als auch in Gegenwart von (R)-(+)–Rh₂[MTPA]₄ – der Kerne ¹H und ¹³C im Falle der chiralen Xanthinderivate **3** – **6** (Kapitel 4.1 sowie Kapitel 4.2 ab S. 60) und der chiralen Phosphorthionate **7** – **16** (Kapitel 4.4, S. 77ff.). Darüber hinaus wurden letztere Verbindungen auf ihre ³¹P–NMR– und die Substanz **16** (Kapitel 4.5, S. 97) auf ihre ⁷⁷Se–NMR–spektroskopischen Eigenschaften hin untersucht.

Aufgrund NMR– und IR–spektroskopischer Meßergebnisse sowie anhand einer kristallographischen Untersuchung, welche in Anwesenheit von (R)-(+)–Rh₂[MTPA]₄ erhalten wurden, werden Überlegungen zu den Bindungsmodi der Substrate an den Dirhodiumkomplex angestellt.

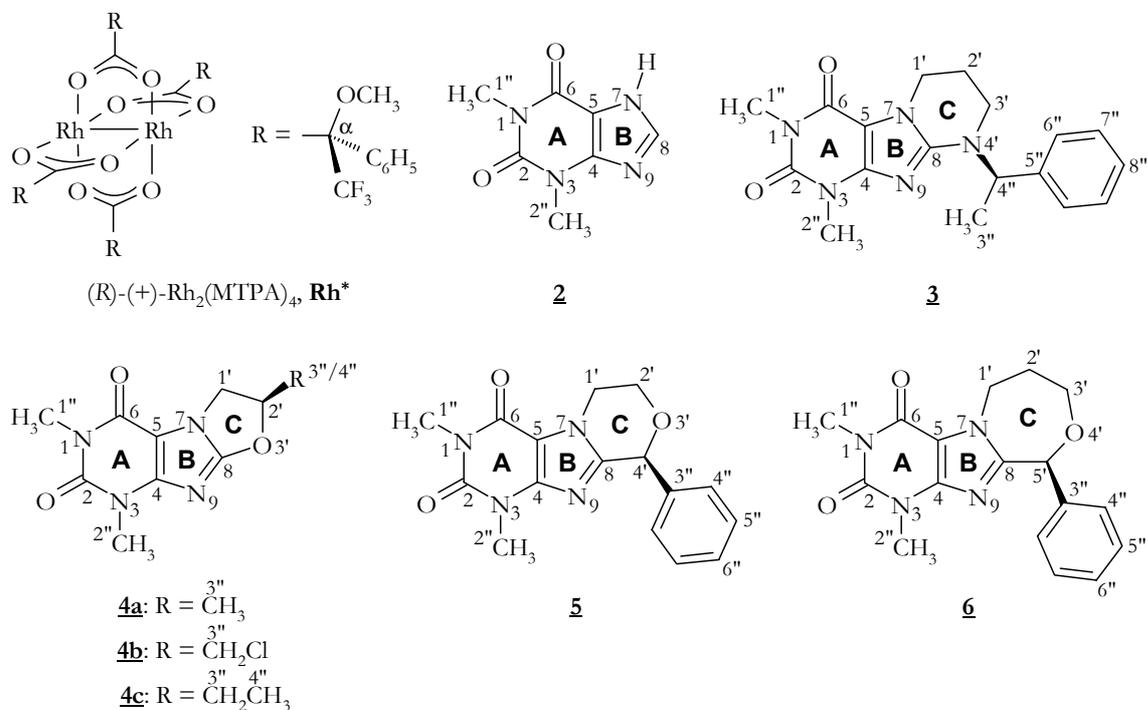
4.1 Chirale Erkennung einiger anellierter Xanthinderivate durch die Dirhodiummethode

4.1.1 Vorbemerkungen

Methylxanthine zeigen eine Vielzahl pharmakologischer Wirkungen, wie beispielsweise die Stimulierung des Zentralnervensystems.⁷⁵ Anellierung fünf–, sechs– oder siebengliedriger Ringe an den Positionen 7 und 8 des Theophyllins verändert ihre pharmakologischen Eigenschaften in der Weise, daß sie beruhigend, neuroleptisch, temperatursenkend und empfängnisverhütend wirken.^{76,77} Die durchgeführten NMR–spektroskopischen Untersuchungen erstrecken sich auf anellierte Oxazol–, Oxazin– und Oxazepinderivate (**4**, **5** bzw. **6**; Schema 4-1) des Theophyllins **2**, welche nach gängigen Methoden durch K. KIEC–KONONOWICZ *et al.* synthetisiert⁷⁸ und bereits pharmakologisch geprüft wurden. Sie zeigen *in vivo* antiepileptische Aktivität und *in vitro* eine Affinität zu Adenosin, nicht jedoch zu GABA_A–Rezeptoren.⁷⁹ Die Verbindungen besitzen Chiralitätszentren in ihren Strukturen. Zur Beurteilung ihrer Enantiomerenreinheit benötigt man eine effiziente Methode zur chiralen Erkennung.

Zwar stellt die Dirhodiummethode, d. h. die Verwendung von Tetrakis–μ–[(R)-(+)–α–methoxy–α–trifluormethylphenylacetato]dirhodium(II), (R)-(+)–Rh₂[MTPA]₄ (wobei MTPA ≡ MOSHER–Säure–Anion) als chirales Hilfsreagenz, ein exzellentes Werkzeug bei der chiralen Erkennung einer Vielfalt *monofunktionaler* Verbindungen dar, die der Untersuchung mittels chiraler Lanthanoid–Verschiebungsreagenzien (CLSR) sonst nicht zugänglich sind.^{49, 65, 74, 80} Doch wie die

Verhältnisse im Falle der *multifunktionalen* Xanthinderivate **4**–**6** liegen würden, konnte nicht *a priori* vorhergesagt werden. Das Gesagte bezieht auch das Pyrimidinderivat **3** mit ein, das jedoch unter dem Aspekt der Bindungsverhältnisse im Addukt mit (R)-(+)–Rh₂[MTPA]₄ erst in Kapitel 4.2 (S. 60) behandelt wird.



Schema 4-1. Strukturen des Komplexes Tetrakis- μ -[(R)-(+)– α -methoxy- α -trifluormethylphenylacetato]dirhodium(II) sowie der Oxazol- **4**, Oxazin- **5** und Oxazepinderivate **6** des Theophyllins **2**. Die Verbindung **3** wird unter dem Aspekt der Bindungsverhältnisse im Addukt mit (R)-(+)–Rh₂[MTPA]₄ erst in Kapitel 4.2 (S. 60) behandelt.

4.1.2 Ergebnisse und Diskussion

4.1.2.1 Synthesen

Untersucht wurden zwei Typen von Theophyllinderivaten mit anellierten chiralen Systemen. Beim ersten Typus handelt es sich um hydrierte 1,3-Oxazole (Verbindungen der Gattung **4**), beim zweiten Typus um ein hydriertes 1,3-Oxazin bzw. 1,4-Oxazepin (Verbindungen **5**, **6**). Die Synthesen dieser von KIEC-KONONOWICZ zur Verfügung gestellten Verbindungen sind bereits in der Literatur beschrieben.^{78 b), 81}

4.1.2.2 1,3-Dimethyluracil **1** – ein Hilfsreagenz bei der Signalzuordnung der Xanthinderivate **4** – **6**

1,3-Dimethyluracil **1** ist die Stammverbindung der in diesem Abschnitt behandelten Xanthinderivate **3**–**6**. Eine exakte Auswertung der ¹H- und ¹³C-NMR-Signale anhand des HMBC-Spektrums dieser Verbindung erweist sich für die weiter unten erfolgenden Signalzuordnungen der Xanthinderivate **3**–**6** als nützlich.

Dieses Vorgehen ist von daher hilfreich, da die vorliegenden Verbindungen **3**–**6** eine überdurchschnittlich große Anzahl quartärer C-Atome in dichter Nachbarschaft vorweisen, so daß sich in einigen Fällen nicht alle Signale *eindeutig* zuordnen lassen. Dies gilt insbesondere für die Unterscheidbarkeit der Kohlenstoffatome C-4 und C-6 sowie für die Methylprotonen H-1'' und H-2''. Da aber die in Verbindung **1** enthaltene Doppelbindung *unsubstituiert* ist, lassen sich die bei den Substanzen **3**–**6** im HMBC-Spektrum wegen fehlender Kopplungsmöglichkeiten ausbleibenden Korrelationssignale, welche die fraglichen Positionen identifizieren könnten, aus dem HMBC-Spektrum von **1** extrahieren und auf die anderen Substanzen übertragen.

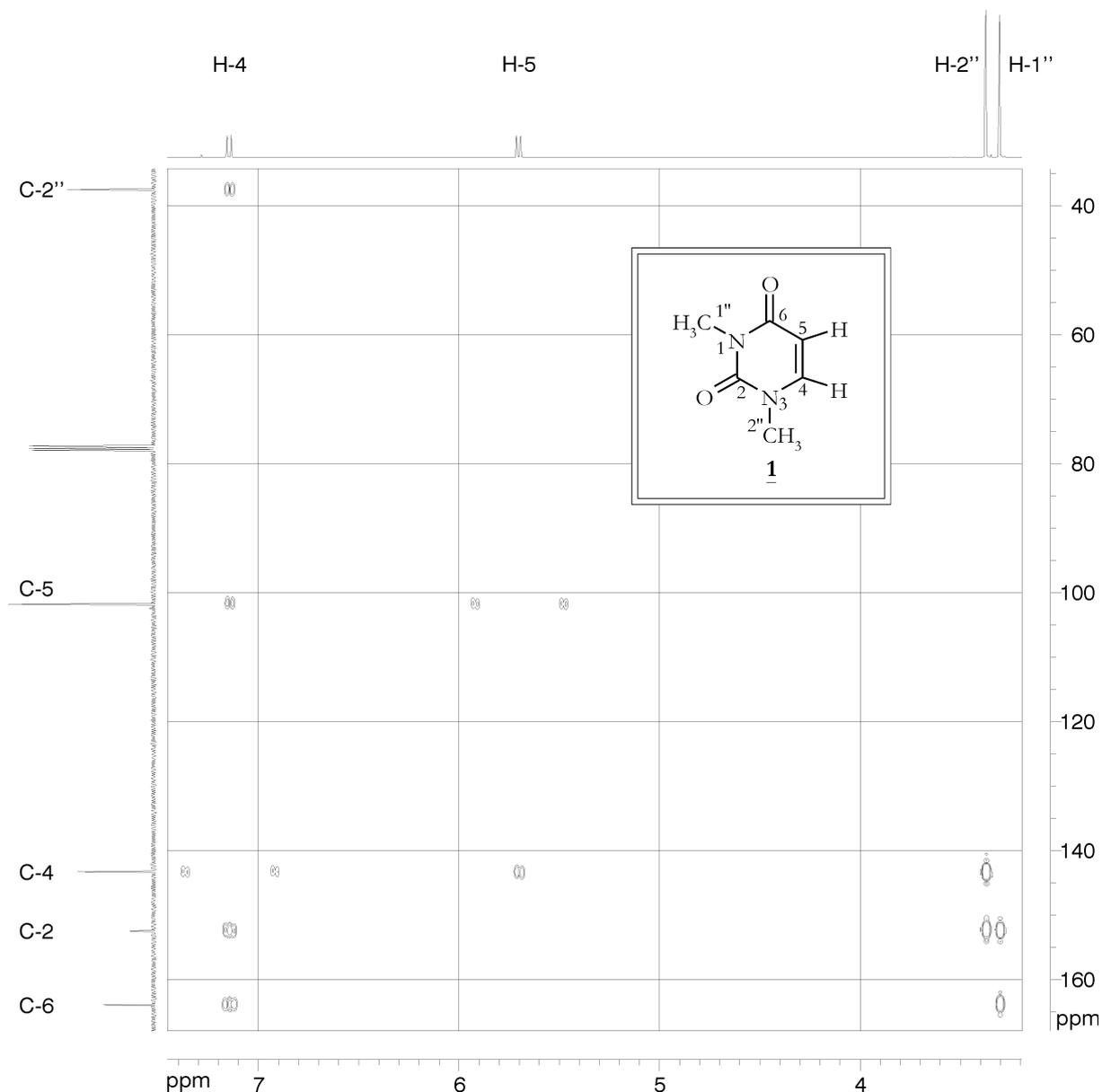


Abbildung 4-1. HMBC-Spektrum der Verbindung **1** als Zuordnungshilfe für die in den Kapiteln 4.1 (S. 39) sowie 4.2 (S. 60) untersuchten Xanthinderivate **3**–**6**.

Die in Abbildung 4-1 gezeigte Zuordnung läßt sich wie folgt aus dem HMBC-Spektrum entwickeln: Das einzige in der Struktur vorhandene quartäre Kohlenstoffatom, was *gleichzeitig* mit

den *beiden* Methylprotonen bei $\delta = 3,35$ und $\delta = 3,42$ koppeln kann, ist C-2 ($\delta = 152,3$). Das Kohlenstoffatom C-2 zeigt seinerseits eine Korrelation mit einem Wasserstoffatom bei $\delta = 7,19$, welche H-4 identifiziert. H-4 korreliert einerseits mit einem Methyl-C bei $\delta = 37,4$, wobei es sich nur um C-2" handeln kann und andererseits mit einem Kohlenstoffatom bei $\delta = 101,7$. Chemische Verschiebung und der auf *direkte* C,H-Kopplung zurückzuführende Doppelpeak weisen eindeutig C-5 und zugleich H-5 ($\delta = 5,75$) aus. Überdies zeigt auch H-4 einen aus *direkter* C,H-Kopplung stammenden Doppelpeak bei $\delta = 143,2$, welcher seinerseits C-4 identifiziert, so daß das letzte noch nicht zugeordnete Kohlenstoffsignal C-6 ($\delta = 163,8$) zuzuschreiben ist. Der Crosspeak zwischen C-4 mit dem bei $\delta = 3,42$ gelegenen Methylproton beweist H-2" und derjenige zwischen C-6 mit dem bei $\delta = 3,35$ gelegenen Methylproton schließlich H-1".

4.1.2.3 NMR-Ergebnisse

Alle Verbindungen **4a** – **4c**, **5** und **6** wurden in CDCl_3 gelöst. Dabei wurde in Anlehnung an die Arbeiten von C. MEYER^{65,82} mit der Zugabe polarer, deuterierter Additive zur Erzielung einer besseren Löslichkeit des Dirhodiumkomplexes gearbeitet. Hohe Konzentrationen an (R)-(+)- $\text{Rh}_2[\text{MTPA}]_4$ sind wegen der Unempfindlichkeit des ^{13}C -Kerns und seiner geringen natürlichen Häufigkeit anzustreben. Beide Parameter bedingen, daß seine absolute Empfindlichkeit (also das Produkt aus relativer Empfindlichkeit bezogen auf ^1H und natürlicher Häufigkeit des ^{13}C -Isotops) lediglich $1,76 \cdot 10^{-4}$ beträgt, das bedeutet der Kern ^{13}C besitzt nur ca. 1/5700 der Empfindlichkeit des Protons.

Selbst unter Einsatz polarer Hilfslösungsmittel lassen sich lediglich Konzentrationen an (R)-(+)- $\text{Rh}_2[\text{MTPA}]_4$ erlangen, die – bei einem Konzentrationsverhältnis von Komplex zu Substrat von 1 : 1 – einer Substratmasse von ca. 10 ± 2 mg entsprechen. Diese halbiert sich unter dem Aspekt, daß die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Substrate in Form *racemischer* Gemische zum Einsatz kamen, auf eine ^{13}C -meßtechnisch zu registrierende Masse von nur noch 5 mg pro Enantiomer. An die Reinheit der Substrate ist demgemäß ein hoher Anspruch zu stellen. Mithin ist es nach dieser Überlegung nicht verwunderlich, daß insbesondere intensitätsschwache Signale *quartärer* C-Atome selbst nach 10 K bis 20 K Akkumulationen (number of scans, NS) noch derartig stark mit Rauschen überlagert sind, daß sie sich einer quantitativen Betrachtung der Dispersionseffekte fast entziehen. Denn schließlich verringert sich ihre Intensität, durch Signalaufspaltung bedingt, noch zusätzlich. Unter den beschriebenen Voraussetzungen beläuft sich der zeitliche Aufwand für ^{13}C -Experimente im Idealfall auf immerhin noch etwa 9 (NS = 10 K) bis 18 (NS = 20 K) Stunden. ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopische Messungen guter Qualität lassen sich dagegen schon mit 0,5 bis 1 K Scans erhalten, entsprechend einer Meßdauer von einer halben bis 1 ¼ Stunden.

Unbedingt anzumerken ist an dieser Stelle noch, daß – und das trifft auf die Xanthinderivate und Phosphorthionate gleichermaßen zu – in keinem der Fälle von vornherein mit (1 : 1)–Komplex–Substrat–Lösungen gearbeitet wurde, sondern daß definierte *Verdünnungsreihen* NMR–spektroskopisch vermessen wurden. Die Tatsache also, daß sich sämtliche Diskussionen in jedem der Fälle auf (1 : 1)–Gemische beziehen, ist darauf zurückzuführen, daß man bei diesem Verhältnis den bestmöglichen Kompromiß einer möglichst kurzen Meßzeit bei gut ausgeprägten und nachvollziehbaren Verschiebungseffekten $\Delta\delta$ sowie Signaldispersionen $\Delta\nu$ eingeht. Die Kenntnis um das genannte Konzentrationsverhältnis von 1 : 1 ist jedoch keineswegs „mal eben“ errungen worden, sondern Ergebnis *langwieriger* Meßreihen.

Und bereits an dieser Stelle sei vorweggenommen, daß die Umstände im Falle der in Kapitel 4.4 (S. 77) NMR–spektroskopisch erfaßten Phosphorthionate sich weitaus komplexer und damit aufwendiger gestalten, als es hier bei den Xanthinderivaten Fakt ist. Der Grund hierfür liegt in den dort durchgeführten Meßreihen zur *selektiven* ^1H –Homoentkopplung (eine Beschreibung der meßtechnischen Probleme findet sich dort). Die Komplikationen, denen man sich dabei gegenüber sieht, sind aber nicht im Sinne einer negativen Kritik zu verstehen, sondern vielmehr eine Herausforderung, das technisch Machbare zu ergründen, also quasi die Fähigkeiten des Spektrometers auszuloten.

Eingehende Untersuchungen hinsichtlich der Auswirkung der erwähnten polaren Zusätze auf Signallagen und –aufspaltungen am Beispiel der Verbindung **3** finden sich im Kapitel 3.5.2 (S. 27). In Anlehnung an die dort gewonnenen Erkenntnisse, wurde Aceton– d_6 bis zu einem molaren Verhältnis von (R)–(+)- $\text{Rh}_2[\text{MTPA}]_4$: Aceton– d_6 = 1 : 7,7 hinzugefügt. Was die Probenvorbereitung im einzelnen anbelangt, so sei auf Kapitel 6.3.4 (S. 113) im experimentellen Teil dieser Arbeit verwiesen.

Die Ergebnisse der NMR–Messungen sind Tabelle 4-1 und (S. 45f.) zu entnehmen; hinsichtlich der Signalzuordnungen vergleiche das in Kapitel 4.1.2.2 (S. 40) besprochene HMBC–Spektrum von 1,3–Dimethyluracil **1** sowie Kapitel 4.1.2.4 (S. 47) weiter unten. Fast alle Substratsignale zeigen in Anwesenheit des chiralen Dirhodiumtetracarboxylats (R)–(+)- $\text{Rh}_2[\text{MTPA}]_4$ Signalaufspaltungen. Das ist auf die Diastereomerie der aus dem jeweiligen Substrat mit (R)–(+)- $\text{Rh}_2[\text{MTPA}]_4$ neu gebildeten Komplexe zurückzuführen. In Tabelle 4-1 und gibt der oben stehende Wert jedes Eintrags die chemische Verschiebung der *reinen* Verbindung an (also *ohne* (R)–(+)- $\text{Rh}_2[\text{MTPA}]_4$), während die zweite Zeile links die Komplexierungsverschiebungen ($\Delta\delta$, in ppm) und rechts daneben die entsprechende Signaldispersion ($\Delta\nu$, in Hz) beinhaltet, welche sich in Gegenwart einer äquimolaren Menge (R)–(+)- $\text{Rh}_2[\text{MTPA}]_4$ ergeben. Da sämtliche Substrate in Form racemi-

scher Gemische vorlagen, muß an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß folglich keine Möglichkeit bestand, einem einzelnen Diastereomer den entsprechenden $\Delta\delta$ -Wert zuzuordnen. Daher werden in den Tabellen die betragsmäßig größeren $\Delta\delta$ -Werte jedes Eintrags generell an erster Stelle aufgelistet, sofern sich überhaupt Unterschiede erkennen lassen.

Es wurden Spektrenreihen gemessen, in denen sich die Konzentrationsverhältnisse der Substrate **4a** – **4c**, **5** und **6**, relativ zu (R)–(+)-Rh₂[MTPA]₄ im Bereich von 1 : 0,25 bis zu 1 : 2 bewegen. Dabei zeigt sich, daß sich die maximalen Komplexierungsverschiebungen und Dispersions-effekte mit einem molaren Verhältnis von 1 : 1 erreichen lassen, und daß eine weitere Zugabe von (R)–(+)-Rh₂[MTPA]₄ keinen wesentlichen Zuwachs dieser Parameter mehr zur Folge hat. Dies steht im Einklang mit der Annahme, daß das Gleichgewicht



kinetisch *instabil* ist, d. h. es erfolgt ein zur NMR–Zeitskala *schneller* Austausch,^{65, 80, 82} mit der Folge daß nur gemittelte Signale beobachtbar sind, und nicht die der freien *neben* denen der komplexierten/gebundenen Spezies.

Tabelle 4-1. ^1H -chemische Verschiebungen δ (in ppm), Komplexierungsverschiebungen $\Delta\delta$ (in ppm) und Dispersionseffekte $\Delta\nu$ (in Hz) der Verbindungen **4** – **6**.^{a)}

	4a	4b	4c	5	6
	δ [ppm]	δ [ppm]	δ [ppm]	δ [ppm]	δ [ppm]
	$\Delta\delta$ [ppm] $\Delta\nu$ [Hz]	$\Delta\delta$ [ppm] $\Delta\nu$ [Hz]	$\Delta\delta$ [ppm] $\Delta\nu$ [Hz]	$\Delta\delta$ [ppm] $\Delta\nu$ [Hz]	$\Delta\delta$ [ppm] $\Delta\nu$ [Hz]
1'	α : 4,523 dd 0,08/0,05 16,1 β : 3,970 dd 0,04/0,03 5,1	α : 4,563 dd -0,02/0,02 19,1 β : 3,392 dd 0,05/0,01 22,0	α : 4,502 dd 0,04/0,00 18,1 β : 4,040 dd 0,04/0,02 12,9	α : 4,44–4,53 m \approx 0,05 n. d. β : 4,44–4,53 m \approx 0,05 n. d.	α : 4,909 ddd 0,09/0,05 \approx 15 β : 4,690 ddd -0,06/-0,04 \approx 12
2'	5,527 m -0,28/-0,26 7,3	5,630 m -0,4/-0,4 2,9	5,368 m -0,27/-0,27 4,0	α : 4,078 ddd 0,06/0,00 30,2 β : 4,243 ddd 0–0,1 10 \pm 5	α : 2,12–2,09 m \approx 0,2 n. d. β : 2,12–2,09 m \approx -0,6 n. d.
3'					α : 3,931 ddd \approx 0,2 n. d. β : 4,174 ddd \approx 0,05 n. d.
4'				br s 0,21/0,16 24,0	
5'					br s 0,40/0,35 26,8
1''	3,379 s 0,15/0,13 9,7	3,380 s 0,13/0,13 2,2	3,370 s 0,15/0,13 10,2	3,412 s 0,09/0,09 2,6	3,412 s 0,09/0,08 3,4
2''	3,509 s 0,04/0,03 4,3	3,511 s 0,07/0,03 20,2	3,502 s 0,05/0,03 10,6	3,526 s 0,03/0,03 1,2	3,493 s -0,02/-0,01 2,1
3''	1,697 d -0,27/-0,25 10,7	a: 3,945 d -0,26 <1 b: 3,896 d -0,30 n. d.	a: \approx 2,04 m \approx -0,2 n. d. b: \approx 1,96 m \approx -0,2 n. d.	7,36–7,42 m \approx 0 n. d.	
4''			1,115 t -0,24/-0,20 21,3	7,36–7,42 m \approx 0 n. d.	7,297 \approx -0,1 n. d.
5''				7,36–7,42 m \approx 0 n. d.	\approx 7,39 \approx -0,3 n. d.
6''				7,36–7,42 m \approx 0 n. d.	\approx 7,36 \approx -0,1 n. d.

^{a)} In CDCl_3 und einer geringen Menge Aceton- d_6 (hinsichtlich der Konzentrationsverhältnisse vgl. Kapitel 3.5.2, S. 27 sowie 6.3.4, S. 113); chemische Verschiebungen in ppm relativ zu Tetramethylsilan ($\Delta\delta = 0$) als internen Standard; stereochemische Zuordnungen („ α^{cc} “ und „ β^{cs} “) basieren auf NOESY-Experimenten (siehe Kapitel 4.1.2.4); Komplexierungsverschiebungen ($\Delta\delta$, in ppm) in Gegenwart von (R)-(+)- $\text{Rh}_2[\text{MTPA}]_4$ (1 : 1 M); Dispersionseffekte ($\Delta\nu$, in Hz) in diastereomeren Komplexen mit (R)-(+)- $\text{Rh}_2[\text{MTPA}]_4$; n. d.: nicht detektierbar infolge Komplexität des Signals und/oder Überlappung.

Tabelle 4-2. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ –chemische Verschiebungen δ (in ppm), Komplexierungsverschiebungen ($\Delta\delta$, in ppm) und Dispersionseffekte ($\Delta\nu$, in Hz) der Verbindungen **4** – **6**.^{a)} Die Zuordnungen in den **invertierten** Feldern können vertauscht sein.

	4a	4b	4c	5	6
	δ [ppm]	δ [ppm]	δ [ppm]	δ [ppm]	δ [ppm]
	$\Delta\delta$ [ppm] $\Delta\nu$ [Hz]	$\Delta\delta$ [ppm] $\Delta\nu$ [Hz]			
2	151,61 -0,3 <1	151,55 -0,5/-0,1 4,8	151,62 0,6 <1	151,74 0,5 2,6	152,01 0,3 5,0
4	151,48 0,0 \approx 1	151,22 0,8/0,7 5,0	151,44 0,2 2,8	148,35 \approx 0,6/ \approx 0,4 16,4	147,79 -0,1 0,5
5	102,20 1,1 1,7	102,23 0,9 <1	102,17 -0,1 1,9	106,79 0,6 4,6	107,83 0,1/0,0 10,1
6	154,04 \approx 2,0 8–10	153,98 1,7/1,6 7,5	154,04 1,8/1,7 \approx 15	155,22 1,0 5,8	155,99 0,3/0,1 18,0
8	162,18 2,2/2,1 12,2	161,49 2,1/2,0 12,2	162,22 2,0/1,8 18,0	148,30 \approx 0,5/ \approx 0,4 8,2	154,50 -0,4 7,0
1'	50,46 0,2/0,1 15,4	46,67 0,4/0,3 12,0	48,59 0,1/-0,1 18,7	44,44 0 <1	44,54 0,1/-0,0 8,4
2'	85,65 1,2/1,1 8,4	86,00 0,7/0,6 9,4	90,34 1,0/0,8 19,2	61,07 -0,3/-0,2 7,0	29,82 -0,4/-0,4 1,2
3'					68,77 -0,4/-0,2 20,4
4'				76,02 -0,1/0,0 7,7	
5'					79,22 -0,1 2,6
1''	27,93 0,7 \approx 1	27,98 1,6 3,8	27,92 0,6 <1	27,90 0,5 3,1	28,36 0,0 3,8
2''	30,13 0,2 1,4	30,17 1,1 5,5	30,11 1,2/1,1 6,2	29,98 0,4/0,3 6,2	30,22 -0,2 4,3
3''	20,33 -0,9 5,3	43,81 -0,7/-0,6 7,2	27,68 -0,8/-0,7 11,5	136,87 -0,1 <1	137,04 -0,8 <1
4''			8,76 -0,7/-0,6 9,1	127,98 0,1 2,6	128,02 -0,2 n. d.
5''				128,68 -0,1 2,6	128,04 -0,2 n. d.
6''				129,03 0,0 4,8	129,02 0,3 1,2

^{a)} In CDCl_3 und einer geringen Menge Aceton- d_6 (hinsichtlich der Konzentrationsverhältnisse vgl. Kapitel 3.5.2, S. 27 sowie 6.3.4, S. 113); chemische Verschiebungen in ppm relativ zu Tetramethylsilan ($\Delta\delta = 0$) als internen Standard; stereochemische Zuordnungen („ α^c “ und „ β^c “) basieren auf NOESY–Experimenten (siehe Kapitel 4.1.2.4); Komplexierungsverschiebungen ($\Delta\delta$, in ppm) in Gegenwart von (R)–(+)- $\text{Rh}_2[\text{MTPA}]_4$ (1 : 1 M); Dispersionseffekte ($\Delta\nu$, in Hz) in diastereomeren Komplexen mit (R)–(+)- $\text{Rh}_2[\text{MTPA}]_4$; n. d.: nicht detektierbar infolge Komplexität des Signals und/oder Überlappung.

4.1.2.4 Signalzuordnungen

Die Interpretation der routinemäßig durchgeführten 1D-NMR-spektroskopischen Untersuchungen (^1H , ^{13}C -BB, DEPT) wurde durch die Anwendung von 2D-NMR-Experimenten wie gs- (gradient selected) ^1H , ^1H -COSY, gs-HMQC, gs-HSQC-edit, gs-HMBC und NOESY unterstützt. Dadurch wird beinahe eine vollständige und eindeutige Zuordnung der meisten in den Verbindungen **4** – **6** enthaltenen Protonen und Kohlenstoffatome ermöglicht. Besonderes Augenmerk verdient dabei sowohl die Identifizierung der Methylprotonen H-1'' und H-2'' (Singulett zwischen $\delta = 3,37$ und $3,53$) wie auch diejenige der (C-2)-, (C-4)- und (C-6)-Signale (Singulett zwischen $\Delta\delta = 147,8$ und $156,0$). Beide Singulett der Methylprotonen zeigen je zwei HMBC-Korrelationen, welche Kopplungen zu jeweils zweien der genannten Kohlenstoffatome entstammen (vgl. hierzu sowie zur Untermauerung der unten getroffenen Zuordnung auch das in Abbildung 4-1, S. 41, gezeigte HMBC-Spektrum von 1,3-Dimethyluracil). Dabei korreliert eines der Kohlenstoffatome mit *beiden* Methylprotonen, so daß das zugehörige Signal eindeutig C-2 zugewiesen werden kann.

Die Differenzierung zwischen C-4 und C-6 läßt sich jedoch nicht durch Korrelationsspektren erreichen, da beide mit nur jeweils den Protonen *einer* Methylgruppe koppeln und sich darüber hinaus im Falle der untersuchten Substanzen keine weiteren Protonenkorrelationen in einem HMBC-Spektrum zeigen können. Dennoch kann eine Differenzierung zwischen C-4 und C-6 durch einen Trick erreicht werden und zwar durch ein ^{13}C -NMR-Experiment, für welches Verbindung **5** als Stellvertreter der übrigen Xanthinderivate ausgewählt wurde. Dabei wird derart vorgegangen, daß zu einer gegebenen äquimolaren Lösung bestehend aus **5** und (R)-(+)-Rh₂[MTPA]₄ in CDCl₃ sukzessive das Lanthanoid-Verschiebungsreagenz Yb(fod)₃ hinzugefügt und die Auswirkungen insbesondere auf die den Kohlenstoffatomen in den Positionen 4 und 6 noch zuzuordnenden Signale beobachtet wird (Abbildung 4-2, S. 48).

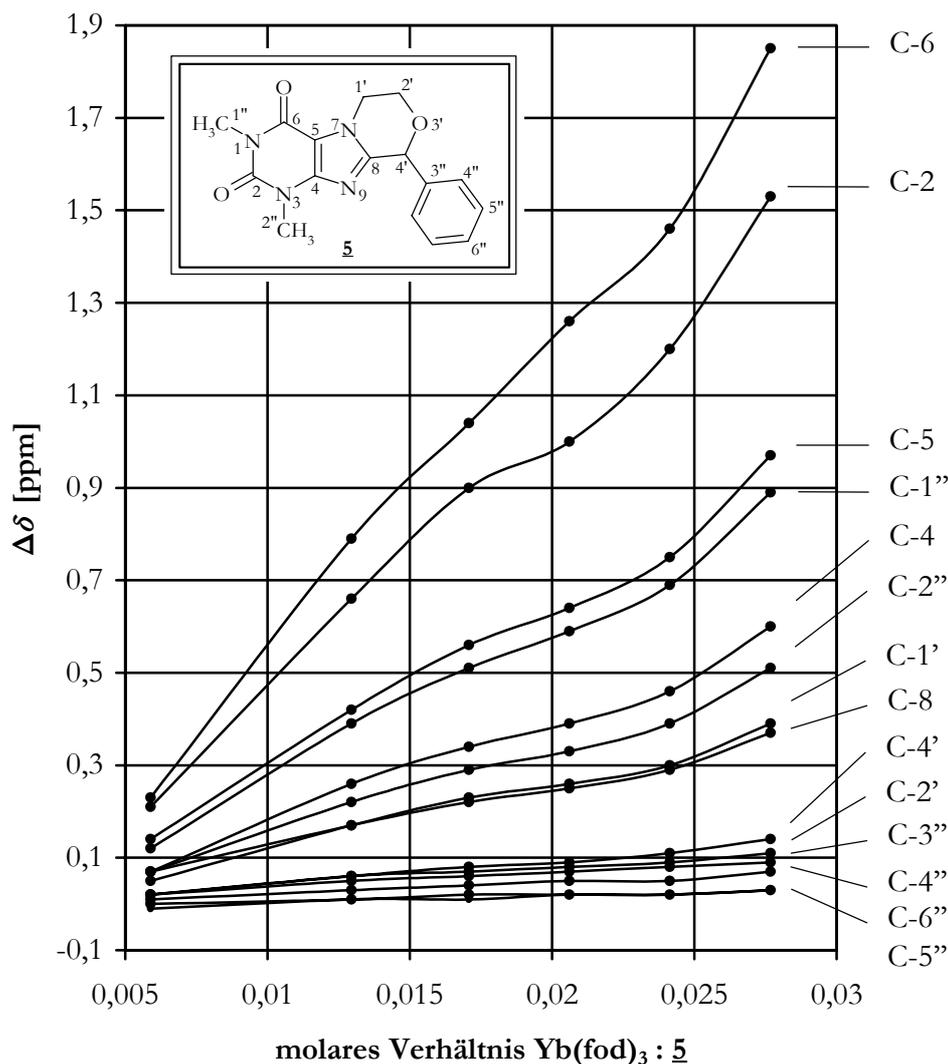


Abbildung 4-2. ^{13}C -NMR-Komplexierungsverschiebungen ($\Delta\delta$, in ppm) von **5** hervorgerufen durch zunehmende Mengen (molare Verhältnisse) an $\text{Yb}(\text{fod})_3$.

Die bisher mit (chiralen) Lanthanoid-Verschiebungsreagenzien (CLSR) erzielten Ergebnisse zeigen, daß der Koordination von Substraten an Lanthanoid-Metallkomplexe wie $\text{Yb}(\text{fod})_3$ eine hart-hart-Wechselwirkung zugrundeliegt. D. h. nach dem HSAB-Konzept von R. G. PEARSON (vgl. Kapitel 3.2, S. 20) wird die Koordination zwischen LEWIS-Säure $\text{Yb}(\text{fod})_3$ und Substrat **5** über dessen ebenfalls harte, an den Positionen an C-2 und C-6 befindliche, Carbonyl-Sauerstoffatome bewerkstelligt. Daher erfahren die Carbonyl-C-Atome die stärkste Entschirmung bei der Zugabe von $\text{Yb}(\text{fod})_3$ und geben sich demzufolge aufgrund ihrer gegenüber den übrigen C-Atomen viel größeren Komplexierungsverschiebungen sicher zu erkennen. Demgegenüber zeigt das Signal von C-4, ebenso wie die Resonanzen anderer weiter entfernter Kohlenstoffatome, weniger ausgeprägte Verschiebungseffekte in Gegenwart von $\text{Yb}(\text{fod})_3$. Dieses Experiment erlaubt jedoch nicht nur die Differenzierung der Atome C-4 und C-6, sondern infolge der Zuordnung der ihnen zugrunde liegenden Signale auch diejenige der korrelierenden Methyl-

protonen H-1'' und H-2''. In der *freien* Verbindung **5** liegen die Signale von C-4 sowie C-8 sehr dicht beieinander und lassen sich nicht durch ein HMBC auflösen. Dank ihrer unterschiedlichen $\Delta\delta$ -Werte können aber die entsprechenden Kohlenstoffsignale der komplexgebundenen Verbindung aufgelöst und eindeutig zugeordnet werden und zwar aufgrund des im HMBC-Spektrum auftretenden Crosspeaks, welcher die (C-8)-(H-1'')-Kopplung aufzeigt. Wie schon erwähnt, bietet das weiter oben gezeigte HMBC-Spektrum des 1,3-Dimethyluracils (Abbildung 4-1, S. 41) Unterstützung hinsichtlich der Signalzuordnung bzw. Signalunterscheidung bei der Fülle der in den untersuchten Xanthinderivaten enthaltenen quartären Kohlenstoffatome. Dies gilt auch für das Kohlenstoffatom C-5, für welches sich in den HMBC-Spektren der Verbindungen **4** – **6** keinerlei Korrelationen entwickeln lassen, so daß es sich folglich nur anhand des Ausschlußprinzips zuordnen läßt, also erst nachdem bereits alle anderen Signale zugeordnet sind. Sicherlich – es ist zwar auch eine Zuordnung gerade dieses Kohlenstoffatoms aufgrund von Erfahrungswerten möglich, jedoch kann letztendlich nur der auf C-5 zurückgehende Crosspeak im HMBC-Spektrum des 1,3-Dimethyluracils als ein hinreichender Beweis für die Richtigkeit der erfolgten Zuordnung angesehen werden.

Stereochemische Zuordnungen basieren auf NOESY-Korrelationen. Für die folgenden Diskussionen wurde *willkürlich* dasjenige Enantiomer herausgegriffen, bei dem der Substituent β -ständig steht, also die CH₃-Gruppe in Verbindung **4a**, die CH₂Cl-Gruppe in **4b**, die C₂H₅-Gruppe der Substanz **4c** sowie die C₆H₅-Gruppe in **5** und **6** (siehe Schema 4-1).

Das Vorgehen der auf diese Weise erfolgten Zuordnungen sei anhand eines Ausschnitts aus dem NOESY-Spektrum der Verbindung **4c** erläutert (Abbildung 4-3, S. 50).

Wie oben erwähnt, wird der Ethylgruppe der Verbindung **4c** *willkürlich* die β -Seite des Moleküls zugewiesen. Mithin befindet sich das bei $\delta = 5,37$ gelegene Proton H-2' auf der α -Seite. Dem abgebildeten Spektrenausschnitt ist zu entnehmen, daß ebendieses einen NOE-Effekt, also eine nicht über chemische Bindungen vermittelte, sondern eine durch den Raum erfolgende Kopplung mit dem Proton erfährt, welches Anlaß zu dem Signal bei $\delta = 4,50$ gibt und bereits mit Hilfe der Routinespektren dem Proton H-1' zugeordnet werden konnte. Wegen des im NOESY-Spektrum auftretenden Crosspeaks, der in Abbildung 4-3 (vgl. S. 50) mit einem Pfeil markiert ist, ist aber nun klar, daß es auf *derselben* Molekülseite liegt wie H-2', also auf der α -Seite. Diese stereochemische Zuordnung ist eindeutig, da ein Crosspeak zwischen H-2' α und dem anderen bei $\delta = 4,04$ befindlichen Proton (H-1') nicht beobachtet wird. In analoger Weise werden die stereochemischen Zuordnungen im Falle der übrigen Xanthinderivate getroffen und gehen aus Tabelle 4-1 (S. 45) hervor.

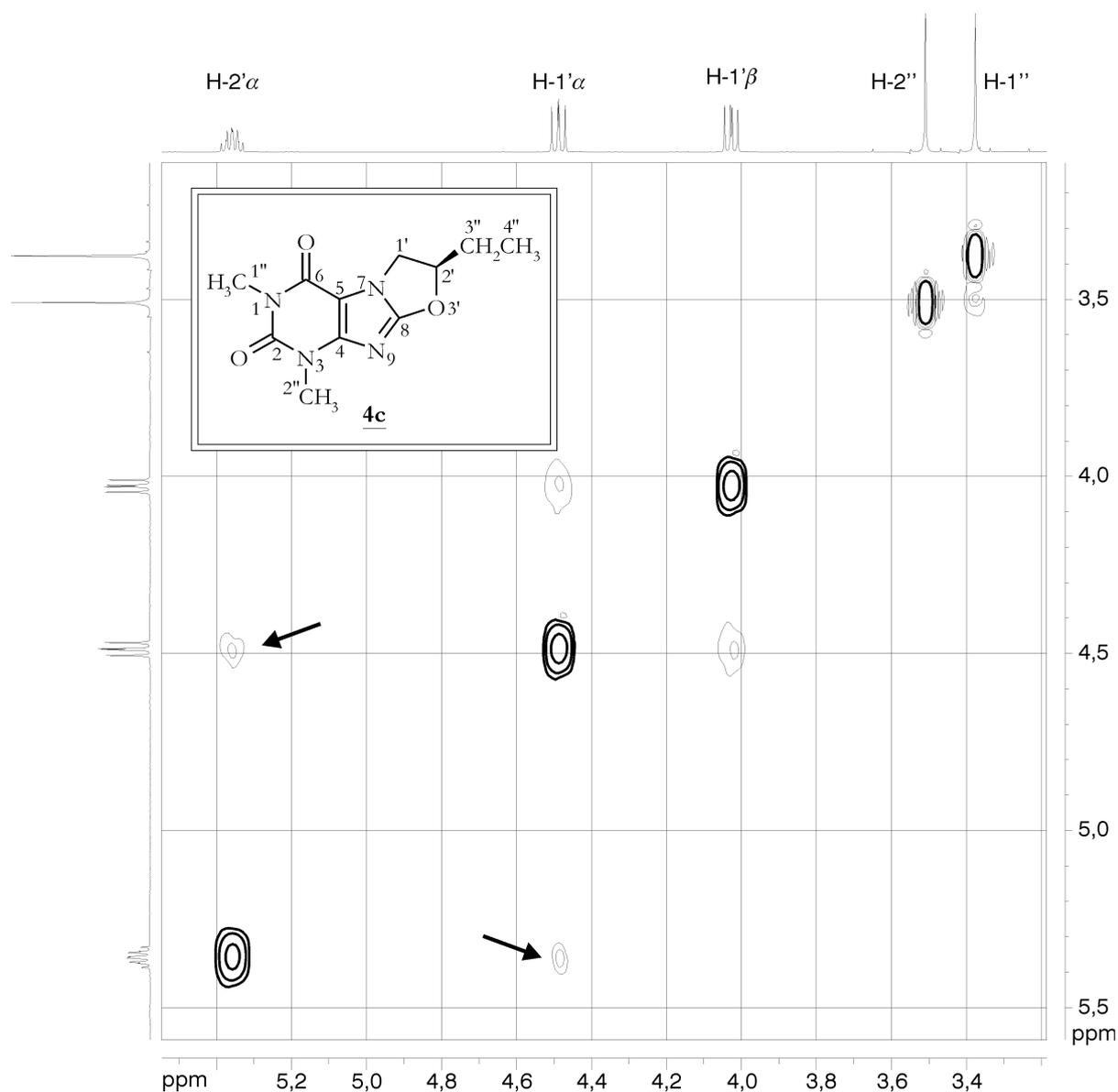


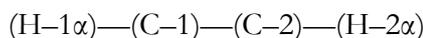
Abbildung 4-3. Ausschnitt aus dem NOESY-Spektrum von **4c** zur Verdeutlichung der Vorgehensweise hinsichtlich der erfolgten stereochemischen Zuordnungen der Xanthinderivate **4** – **6**.

4.1.2.5 Konformationsanalyse der freien Xanthinderivate **4** – **6**

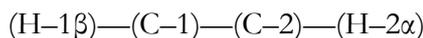
Es kann erwartet werden, daß sich Konformationsgleichgewichte der *freien* Substratmoleküle verglichen mit denjenigen im Komplex unterscheiden. Dennoch erscheint es sehr interessant, die vermuteten Konformationsverhältnisse der *freien* Xanthinderivate experimentell zu untermauern, insbesondere der Verbindungen **5** und **6**, in denen die anellierten sechs- bzw. siebengliedrige Ringe diverse Konformationen annehmen können.

In allen drei Verbindungen **4a** – **4c** ist der fünfgliedrige Oxazolinring (Ring **C**) praktisch koplanar angeordnet, wie es sich anhand *semiempirischer* und *ab initio*-Berechnungen zeigen läßt. Unterstützung findet diese Aussage durch Beurteilung der *vicinalen* $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten zwischen H-1 α /H-2 α sowie H-1 β /H-2 α . Ihr Betrag von 8,0 Hz im Falle der Protonen

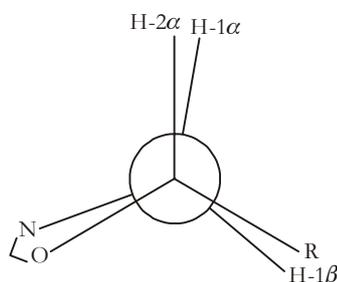
H-1 α /H-2 α für Verbindung **4a**, von 8,6 Hz für Verbindung **4b** und von 8,2 Hz für Verbindung **4c** deutet auf einen Torsionswinkel von ungefähr 0° im Fragment



hin. Auf der anderen Seite nehmen die Kopplungskonstanten zwischen H-1 β /H-2 α Werte von 7,6 Hz, 6,3 Hz bzw. 7,5 Hz an, was mit einem Torsionswinkel von 120–130° für das Fragment



korrespondiert (Schema 4-2).



Schema 4-2. NEWMAN-Projektion zur Verdeutlichung der Torsionswinkel in den Verbindungen **4a** – **c**. Die Abhängigkeit der $^3J(H,H)$ -Kopplungskonstanten vom Torsionswinkel wird durch die KARPLUS-Kurve beschrieben.⁸³

Die Protonen des Rings **C** der Verbindungen **5** und **6** zeigen komplexe Multipletts aufgrund von Überlappungen und Effekten höherer Ordnung, so daß sich keinerlei Schlußfolgerungen hinsichtlich ihrer Konformation unter Heranziehung der $^1H,^1H$ Kopplungskonstanten ziehen lassen. Am Molekül **5** durchgeführte AM1-Berechnungen weisen darauf hin, daß die an C-4' gebundene Phenylgruppe eine pseudoaxiale Stellung am Halbsessel bevorzugt, so daß eine Stabilisierung dieser Konformation von ca. 3 kJ·mol⁻¹ gegenüber derjenigen resultiert, in der die Phenylgruppe eine pseudoäquatoriale Stellung einnimmt. Der anellierte siebengliedrige Ring von **6** kann Sessel- oder Bootkonformationen annehmen, wobei die Sesselkonformation die deutlich stabilere von beiden ist. Verglichen mit Verbindung **5**, ist die Bevorzugung der pseudoaxialen Stellung des Phenylrestes etwas ausgeprägter und beläuft sich auf ca. 6 kJ·mol⁻¹.

4.1.2.6 Komplexierungsverschiebungen ($\Delta\delta$)

Bisherige Studien^{49, 74, 80} über die chirale Erkennung monofunktionaler Verbindungen mittels der Dirhodiummethode zeigen, daß Protonen eine nur mäßige Entschirmung durch Komplexierung mit (R)-(+)-Rh₂[MTPA]₄ erfahren ($\Delta\delta$ bis zu +0,5 ppm), sofern sie nah der Komplexierungsstelle liegen. Andererseits zeigen Protonen an der *Peripherie* der Substratmoleküle kleine Abschirmungseffekte ($\Delta\delta$ kleiner als -0,2 ppm). Die Entschirmung ist scheinbar induktiver Natur,

während die Abschirmung Anisotropieeffekten, ausgeübt durch die Substituenten der MOSHER-Säure, zuzuschreiben ist.^{49, 74, 80}

Untersucht man die $\Delta\delta(^1\text{H})$ -Werte der Verbindungen **4** – **6** (Tabelle 4-1), so ist bemerkenswerterweise festzustellen, daß nur einige signifikante Entschirmungs- und Abschirmungseffekte auftreten. Lediglich im Falle des Protons H-1'' resultieren positive $\Delta\delta$ -Werte für alle drei Verbindungen **4**, ebenso wie für H-4' in **5** und H-5' in **6** (dies sind die gleich neben dem zentralen Ring **B** befindlichen CHPh-Protonen). Die herausragendsten ^{13}C -Komplexierungsverschiebungen in Tieffeldrichtung (Entschirmung) von >1 ppm lassen sich für Kohlenstoffatome des Rings **B** finden sowie für C-6. Auf der anderen Seite wurden beachtliche *negative* $\Delta\delta$ -Werte (sowohl für ^1H als auch für ^{13}C) in den eher peripheren Segmenten der untersuchten Moleküle gemessen (Ring **C** und anhängende Substituenten).

Es bleibt also an dieser Stelle festzuhalten, daß all diese Werte nicht eindeutig auf eine Bindungsstelle hindeuten, welche nahe spezieller Protonen oder Kohlenstoffatome gelegen wäre. Es sei jedoch bereits hier auf die Diskussion möglicher Bindungsmodi der Xanthinderivate an (R)-(+)-Rh₂[MTPA]₄ in den folgenden Kapiteln 4.1.2.7 und 4.1.2.8 verwiesen. Eine ausführliche Abhandlung erfolgt im Kapitel 4.2 (S. 60).

4.1.2.7 Dispersionseffekte ($\Delta\nu$)

Die $\Delta\nu$ -Werte lassen sich in der Mehrzahl der Fälle *direkt* aus den verdoppelten Signalen in den NMR-Spektren ablesen (siehe beispielsweise Abbildung 4-4, S. 53). In Fällen, die sehr komplexe Multipletts hervorbringen, werden sie anhand der Verbreiterung (in Hz) abgelesen, die ein Multiplett beim Übergang vom Signal des *freien* Substrates zu demjenigen im Komplex erfährt. Diese Technik ist jedoch nicht auf Situationen anwendbar, in denen Signale höherer Ordnung vorliegen. In derartigen Fällen werden die Dispersionseffekte mit einer Fehlergenauigkeit von ± 1 Hz geschätzt, oder aber in Tabelle 4-1 (S. 45) und Tabelle 4-2 (S. 46) mit dem Attribut „n. d.“ (nicht detektierbar) belegt.

Fast alle ^1H -Signale – sofern sie sich nicht mit anderen Signalen überlagern oder höherer Ordnung sind – zeigen signifikante Dispersionseffekte $\Delta\nu$ (Tabelle 4-1), und diese Beobachtung gilt gleichermaßen für die meisten ^{13}C -Signale (Tabelle 4-2). Einige typische Merkmale der Spektren sind in der folgenden Abbildung 4-4 veranschaulicht.

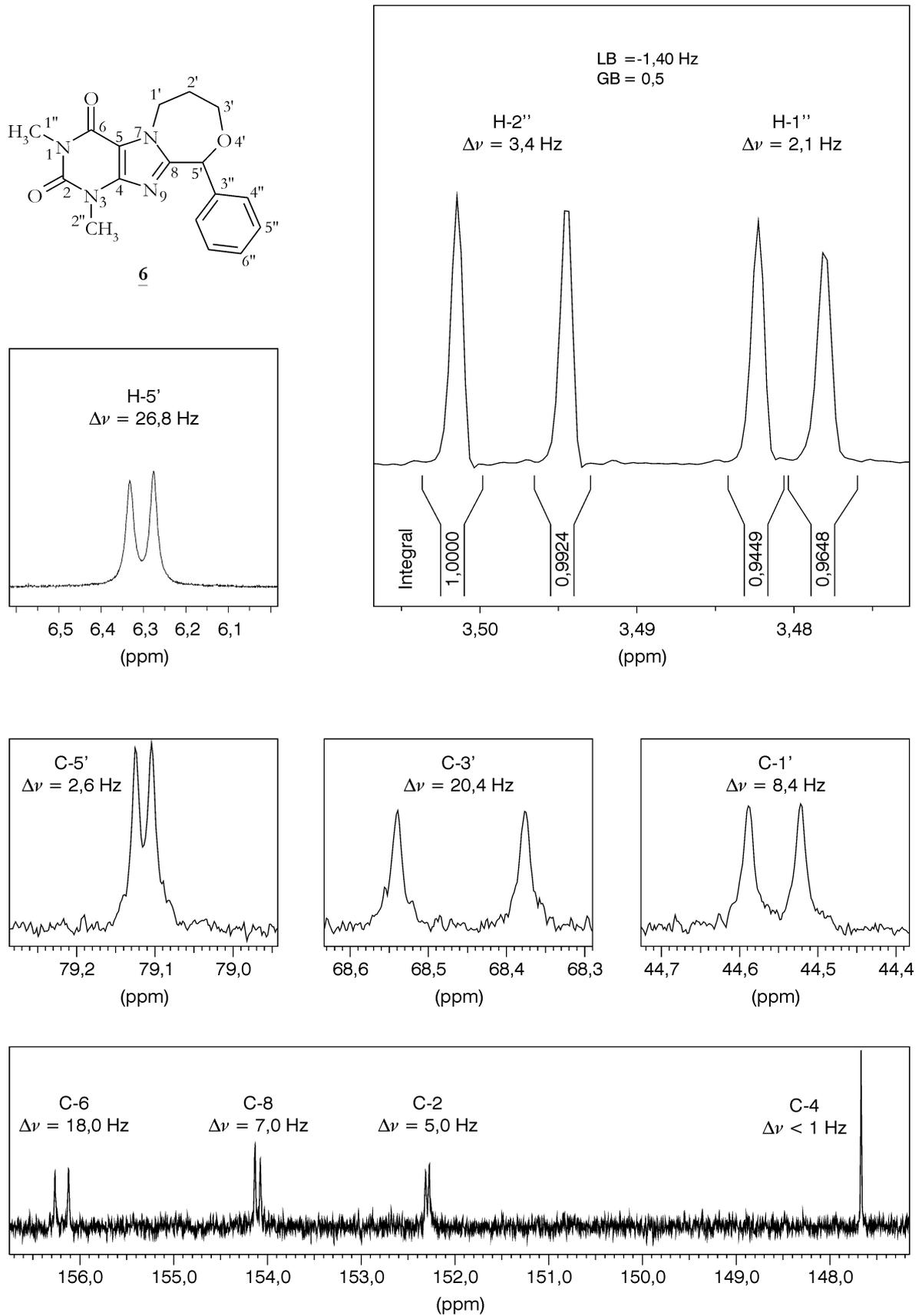
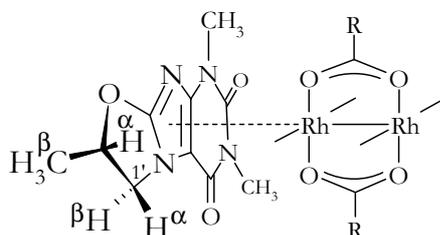


Abbildung 4-4. Ausschnitte aus den ¹H- (oben) sowie ¹³C-NMR-Spektren (unten) der Verbindung **6** in Gegenwart einer äquimolaren Menge (R)-(+)-Rh₂[MTPA]₄.

Das auf H-5' zurückgehende NMR-Signal (Abbildung 4-4, S. 53) hat eine über 24 mal geringere Intensität als diejenigen der Protonen H-1'' bzw. H-2''. Das vorliegende Verhältnis von Signal- zu Rauschamplitude war nicht ausreichend, um das H-5'-Signal einer GAUß-Multiplikation zu unterziehen, mit dem Ziel, beide Peaks getrennt voneinander zu integrieren. Überaus bemerkenswert ist aber, wenn man sich vor Augen führt, daß sich dieses Anliegen mit den Signalen von H-1'' und H-2'' hervorragend bewerkstelligen läßt und das trotz der Tatsache, daß sie mit einer Dispersion ($\Delta\nu$) von lediglich 2,1 Hz bzw. 3,4 Hz viel dichter beieinanderliegenden als es im Falle von H-5' mit 26,8 Hz ist.

Ähnlich wie im Falle der Komplexierungsverschiebungen ($\Delta\delta$), lassen sich auch anhand der Dispersionseffekte ($\Delta\nu$) keine bevorzugten molekularen Regionen ausfindig machen, die eine Anbindung an den Dirhodiumkomplex bewerkstelligen. Offensichtlich ist jedoch, daß deutliche Unterschiede zwischen den Dispersionen $\Delta\nu$ diastereotoper Protonenpaare einiger Substrate in den diastereomeren Komplexen bestehen, die eine Seitendifferenzierung der Xanthine andeuten, d. h. es scheint – wie in Schema 4-3 für Verbindung **4a** gezeigt – eine „side-on“-Komplexierung vorzuliegen.



Schema 4-3. „Side-on“-Komplexierung von **4a** an (R)-(+)–Rh₂[MTPA]₄ (lediglich zwei Acylatreste sind abgebildet).

Berechtigerweise läßt sich annehmen, daß nach innen gerichtete Wasserstoffatome (also H- α in Schema 4-3) ausgeprägter mit den chiralen MOSHER-Säureresten in Wechselwirkung treten können und dabei verstärkt deren anisotropen Einfluß erfahren, als diejenigen, die nach außen gerichtet (H- β) und damit weiter entfernt gelegen sind. Führt man sich diese Überlegungen vor Augen, so läßt sich folgern, daß die Methylgruppe in **4a** nach außen hin gerichtet ist, also in die von (R)-(+)–Rh₂[MTPA]₄ abgewandte Richtung (Schema 4-3). Auf diese Weise läßt sich dann auch die Tatsache erklären, daß das Proton H-1' α eine sehr viel größere Dispersion (16,1 Hz) als das vom Komplex abgewandte Proton H-1' β (5,1 Hz) zeigt.

Dieser Umstand ist im Ethylderivat **4c** weniger stark ausgeprägt:

$$\Delta\nu (\text{H-1}'\alpha) = 18,1 \text{ Hz};$$

$$\Delta\nu (\text{H-1}'\beta) = 12,9 \text{ Hz}.$$

Dieses Faktum läßt sich durch einen verkleinerten Unterschied im sterischen Anspruch beider Seiten des Moleküls **4c** infolge der flexiblen terminalen Methylgruppe 4'' interpretieren (siehe hierzu die in Kapitel 4.1.2.5 (S. 50) erfolgte Diskussion zur Konformationsanalyse).

Anscheinend unterscheidet sich die Bindungsweise der Verbindung **4b** mit ihrer Chlormethylseitenkette von derjenigen der Substanzen **4a** und **4c**. Die Dispersionseffekte *beider* H-1' Atome von **4b** sind nämlich sehr stark ausgeprägt und einander sehr ähnlich, jedoch ist hier die Sequenz verglichen mit **4a** und **4c** umgekehrt, d. h. $\Delta\nu (\text{H-1}'\alpha)$ fällt mit lediglich 19,1 Hz *kleiner* aus als $\Delta\nu (\text{H-1}'\beta)$ mit 22,0 Hz. Hinzu kommt, daß der $\Delta\nu$ -Wert von H-1'' in **4b** nur 2,2 Hz beträgt, während er sich auf immerhin 9,7 Hz für **4a** und gar 10,2 Hz für **4c** beläuft. Die Tendenz im Falle der N-Methylprotonen H-2'' ist anders geartet, denn hier lautet die Abfolge, geordnet nach *steigendem* $\Delta\nu$ folgendermaßen:

- **4a**: 4,3 Hz,
- **4c**: 10,6 Hz sowie
- **4b**: 20,2 Hz.

Ein eindrucksvoller Unterschied läßt sich auch für die Protonen H-3'' in den Verbindungen **4a** ($\Delta\nu = 10,7 \text{ Hz}$) und **4b** feststellen, wobei die Protonen H-3'' der letztgenannten Substanz *diastereotoper* Natur sind. Ihre Dispersion beträgt $\Delta\nu (\text{H-3}''\text{a}) < 1 \text{ Hz}$, während $\Delta\nu (\text{H-3}''\text{b})$ nicht detektierbar ist. Die Dispersion der zu H-3'' gehörenden Signale ist im Falle der Verbindung **4c** aufgrund der Komplexität des NMR-Signals ebenfalls nicht detektierbar. Überdies sind auch Abweichungen in den $\Delta\nu$ -Tendenzen einiger Kohlenstoffsignale innerhalb der Verbindungsreihe **4** erkennbar (Tabelle 4-2, S. 46), wie z. B. der Vergleich zwischen

- C-2: $\Delta\nu < 1 \text{ Hz}$ (**4a**);
 $\Delta\nu = 4,8 \text{ Hz}$ (**4b**);
 $\Delta\nu < 1 \text{ Hz}$ (**4c**) und
- C-4: $\Delta\nu \approx 1 \text{ Hz}$ (**4a**);
 $\Delta\nu = 5,0 \text{ Hz}$ (**4b**);
 $\Delta\nu = 2,8 \text{ Hz}$ (**4c**)

zeigt. Nicht nur für periphere Kohlenstoffatome (z. B. C-1'', C-2'' und C-3''), sondern auch für solche, die *dicht* an der Komplexbildungsstelle liegen, werden deutliche Unterschiede beobachtet, insbesondere für

- C-4: $\Delta\nu \approx 1$ Hz (**4a**);
 $\Delta\nu = 5,0$ Hz (**4b**);
 $\Delta\nu = 2,8$ Hz (**4c**) und
- C-6: $\Delta\nu = 8-10$ Hz (**4a**);
 $\Delta\nu = 7,5$ Hz (**4b**);
 $\Delta\nu \approx 15$ Hz (**4c**).

Als Grund hierfür ist ein anders gearteter Bindungsmodus anzunehmen (vgl. Kapitel 4.1.2.8).

Leider konnten die Dispersionen der meisten an Ring **C** befindlichen Protonen von **5** und **6** nicht sicher bestimmt werden. Doch deuten die $\Delta\nu$ -Daten des Protons H-2' der Verbindung **5** bzw. des Protons H-1' von **6** an, daß diese Moleküle wiederum eine Seitenbevorzugung vorweisen, ähnlich der, welche man bei Verbindung **4a** beobachtet. Demgegenüber deuten die Abweichungen der $\Delta\nu$ -Werte für die Protonen H-1'' und H-2'' ebenso wie die der Kohlenstoffatome C-1'' und C-2'' der Substanzen **5** und **6** beim Vergleich mit denjenigen der Verbindungsreihe **4** auf *andere* Orientierungen innerhalb des Komplexes hin.

4.1.2.8 Komplexbildungsstellen und Bindungsmodi

Aus dem zuvor Gesagten läßt sich ableiten, daß der zentrale Imidazolring (Ring **B**) die Bindung des jeweiligen Substratmoleküls zum Rhodiumatom eines Komplexmoleküls bewerkstelligt. Dann kann sich nämlich die Koordination von Substraten an Dirhodiumtetracarboxylatkomplexen über einen doppelten HOMO/LUMO-Kontakt vollziehen (d. h. über eine Kohlenstoff→Rhodium- σ -Bindung welche eine Rhodium→Kohlenstoff- π -Rückbindung in ein antibindendes π^* -Molekülorbital der Doppelbindung (C-4)=(C-5) miteinbezieht, vgl. Schema 3-2, S. 23); beim HOMO und LUMO von (R)-(+)Rh₂[MTPA]₄ handelt es sich um das δ^* - bzw. σ^* -Orbital eines der beiden Rh-Atome.^{72, 73}

Das weitere Vorgehen ergab sich derart, daß mittels *ab initio* HARTREE-FOCK 3-21G* und *semiempirischer* AM1-Methoden HOMO sowie LUMO der Xanthinderivate berechnet wurden. Das Ergebnis dieser Berechnungen zeigt, daß die Orbitallappen mit der größten räumlichen Ausdehnung in der Tat die geometrischen Anforderungen erfüllen, um sich an die (Rh-Rh)-Bindungsorbitale zu koordinieren. Und ebendiese π -Orbitale sind dicht entlang der

(C-4)-(C-5)-Achse zentriert, wobei das LUMO das Kohlenstoffatom C-6 miteinbezieht (Schema 4-4).



Schema 4-4. HOMO (links) und LUMO (rechts) der Verbindung **4a**; *semiempirische* Berechnung (AM1).

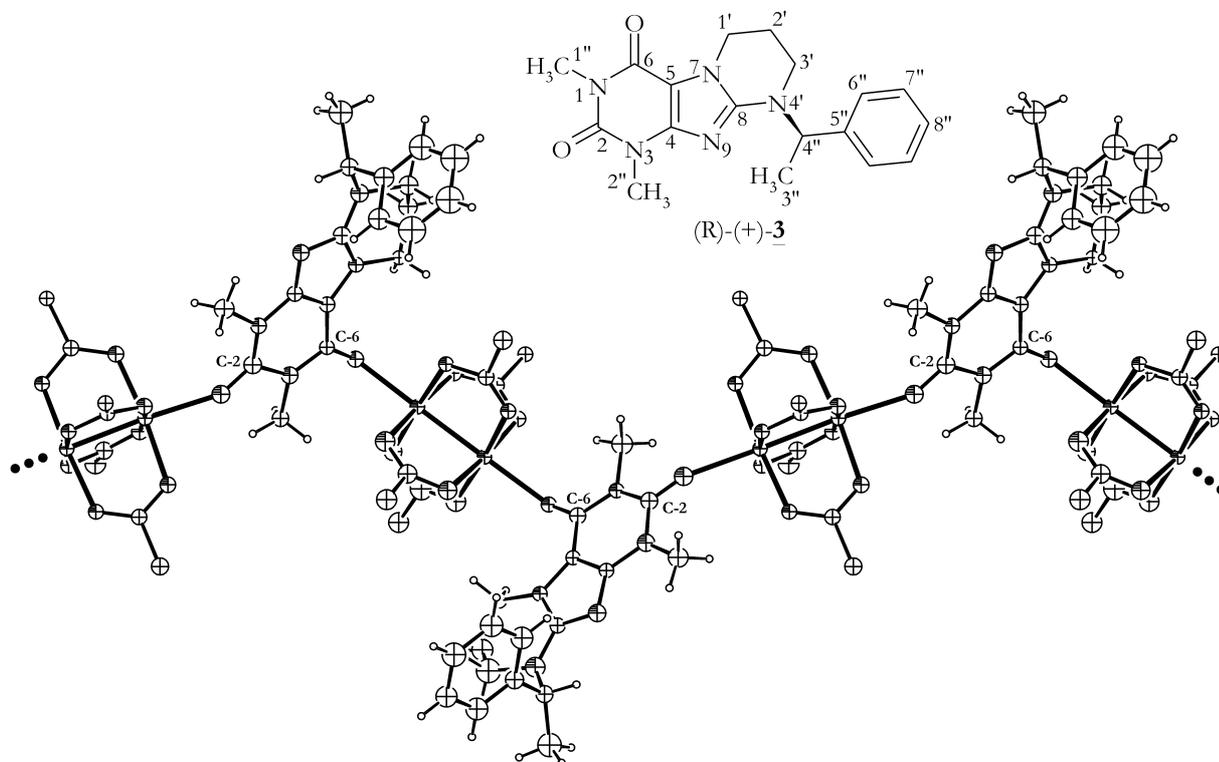
Es sollte betont werden, daß das mittels der *semiempirischen* AM1-Methode errechnete HOMO wie auch das LUMO sehr ähnlich demjenigen ist, welches durch HARTREE-FOCK *ab initio*-Methoden erhalten wird. In der gesamten Reihe der untersuchten Substratmoleküle weichen sie nicht signifikant voneinander ab. Sauerstoffatome des Rings **C** sind kaum (Substanzreihe **4**) oder überhaupt nicht (Verbindungen **5** und **6**) involviert.

Die oben erfolgten HOMO/LUMO-Betrachtungen unterstützen die vermutete bzw. die anhand der experimentellen Ergebnisse erfolgte Interpretation einer „side-on“-Orientierung der an (R)-(+)–Rh₂[MTPA]₄ koordinierten Substratmoleküle.

Die dargelegte Deutung läßt sich jedoch nicht auf sämtliche beobachtete $\Delta\delta$ und $\Delta\nu$ -Werte anwenden, insbesondere nicht auf die Abweichungen, welche sich innerhalb der Substanzserie vom Typus **4** zeigen (Abschnitt 4.1.2.7, S. 52; **4a** vs. **4b** vs. **4c**). Daher war es eine Überraschung festzustellen, daß die an der den oben untersuchten Xanthinderivaten verwandten Substanz (R)-(+)–**3** (zur Synthese von **3** siehe Lit.^{84,85}) durchgeführte Röntgenstrukturstudie hervorbrachte, daß im Komplex mit (R)-(+)–Rh₂[MTPA]₄ unendliche Stränge vorliegen, in welchen fortlaufend **3** an (R)-(+)–Rh₂[MTPA]₄ gebunden ist und zwar derart, daß *abwechselnd* ein Molekül (R)-(+)–Rh₂[MTPA]₄ über *beide* Rhodiumatome je ein Molekül **3** über dessen (C-2)-Carbonylgruppen bindet, während die nächsten beiden Dirhodiumkomplexe an den noch freien (C-6)-Carbonylgruppen von **3** andocken usw. (Schema 4-5; weitere Ausführungen finden sich in Kapitel 4.2, S. 60).⁸⁵

Daraus läßt sich auf die Existenz des oben bereits erwähnten Gleichgewichts zwischen kinetisch instabilen Komplexen mit verschiedenen Komplezierungsstellen in Lösung schließen, ein Gleichgewicht, das stark von der Struktur des Substrates abhängt. Dies kann die Unterschiede in

den Komplexbildungseffekten der untersuchten NMR-Parameter erklären. Offenbar konkurriert in den betrachteten Xanthinderivaten das π -System („side-on“-Komplexierung) mit einer „edge-on“-Komplexierung an der (C-6)- und (C-2)-Carbonylgruppe.



Schema 4-5. Strukturformel der Verbindung (R)-(+)-**3** und deren Orientierung im Hinblick auf (R)-(+)-Rh₂[MTPA]₄ im Festkörper, wie sie durch Röntgenstrukturuntersuchungen bestimmt wurde.⁸⁵ Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die MOSHER-Säurereste lediglich bis zu ihren C- α -Atomen hin repräsentiert.

Eine eingehendere Betrachtung und weiterführende Überlegungen hinsichtlich der Bindungsmodi erfolgen in Kapitel 4.2 (S. 60); die Datensätze der Röntgenstrukturanalyse (Atomlagen, Bindungslängen, -winkel, Torsionswinkel) befinden sich in Kapitel 7.1 (S. 135) und weitere Abbildungen einschließlich Stereobildern in Kapitel 4.3.1 (S. 68).

4.1.3 Schlußfolgerung

Vorstehende Ausführungen zeigen, daß sich die Dirhodiummethode gut zur chiralen Erkennung durch Beobachtung von Signaldispersionen $\Delta\nu$ eignet, selbst wenn es sich dabei um die Untersuchung von Substratmolekülen handelt, die wie die behandelten Xanthinderivate, multifunktionellen Charakter haben. Wie zu erwarten, fallen die Komplexbildungsverschiebungen $\Delta\delta$ sehr mäßig oder gar unbedeutend aus, so daß (1:1)-Gemische der Substrate mit (R)-(+)-Rh₂[MTPA]₄ keinen unüberschaubaren oder schwer nachvollziehbaren Wechsel der Signalsequenzen im Spektrum erleiden.

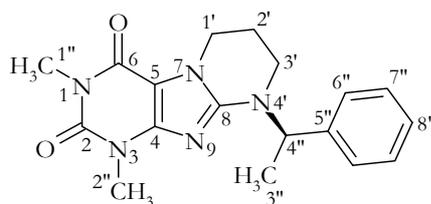
Die Überlegenheit der Methode wird durch ihre bemerkenswerte Empfindlichkeit demonstriert, wie beispielsweise durch die Tatsache, daß das *para*-Kohlenstoffatom C-6" in **5** eine Signaldispersion von immerhin 4,8 Hz erfährt und das, obwohl man eigentlich erwarten würde, daß es weit von den MOSHER-Säureresten entfernt sei.

Der Bindungsmodus kann leicht – zumindest teilweise – mit Hilfe eines einfachen HOMO/LUMO-Modells betrachtet werden, das eine „side-on“-Komplexierung andeutet. Die Dispersionswerte ($\Delta\nu$) weisen auf eine Seitendifferenzierung hin und erlauben einige Schlußfolgerungen hinsichtlich der vorherrschenden konformellen Anordnung in den aus (R)-(+)-Rh₂[MTPA]₄ und Substrat bestehenden Komplexen. Jedenfalls leisten die Carbonyl-Sauerstoffatome einen Beitrag zur Ausbildung dieser Anordnung.

4.2 Komplexierungsmodi von Xanthenen an (R)-(+)-Rh₂[MTPA]₄ in Lösung und im Festkörper

4.2.1 Vorbemerkungen

Weiter oben (Kapitel 4.1, S. 39) ist die Ausweitung der „Dirhodiummethode“ auf die polyfunktionellen Xanthinderivate **4** – **6** (vgl. Schema 4-1, S. 40) beschrieben,^{78 b.)} in denen ein verblüffender Unterschied der Bindungsmodi in Lösung und im Festkörper zu beobachten ist. Um sich nun mehr Klarheit über die dort aufgetretenen, scheinbar widersprüchlichen Ergebnisse zu verschaffen, werden weitere NMR-Untersuchungen anhand des Pyrimidinderivats **3** angestrengt (Schema 4-6; Verbindung **7** in Lit.^{78 b.)}). Ferner werden die IR-Spektren aller Xanthine **3** – **6** in Abwesenheit und in Gegenwart von (R)-(+)-Rh₂[MTPA]₄ und hierbei in den beiden Aggregatzuständen (CDCl₃-Lösung und Festkörper) untersucht. Die Synthese der von KIEC-KONONOWICZ überlassenen Verbindung **3** ist in Lit.^{78 a.), 84, 86} beschrieben.



3

Schema 4-6. Struktur der neben den Xanthinderivaten **4** – **6** (vgl. Schema 4-1, S. 40) untersuchten Verbindung **3**.

4.2.2 Ergebnisse und Diskussion

NMR-Untersuchungen der Xanthinderivate **4** – **6** (vorliegend als Racemate oder nicht-racemische Gemische) in Abwesenheit und in Gegenwart des enantiomerenreinen Komplexes (R)-(+)-Rh₂[MTPA]₄ führen zu der Schlußfolgerung, daß eine Seiten- oder auch „side-on“-Komplexierung (Schema 4-3, S. 54) vorherrschend ist, da sich eine deutliche Seitendifferenzierung der diastereotopen Methylenprotonen (ersichtlich aus den Dispersionseffekten $\Delta\nu$) beobachten läßt.^{78 b.)} Ferner lassen die paramagnetischen Komplexierungsverschiebungen $\Delta\delta$ für keines der ¹H- und ¹³C-Signale eine Komplexierung erkennen, welche über *ein bestimmtes* Atom erfolgen würde.

Röntgenstrukturuntersuchungen zeigen jedoch unendlich ausgedehnte Stränge, in denen (R)-(+)-Rh₂[MTPA]₄ und **3** in alternierender Abfolge derart im Kristall gebunden sind, daß jedes Molekül (R)-(+)-Rh₂[MTPA]₄ sich mit seinen beiden axialen Positionen an die identischen Carbonyl-Sauerstoffatompositionen *zweier* Xanthinsubstratmoleküle koordiniert; d. h. das erste Komplexmolekül lagert zwei Substratmoleküle über deren (C-2)-Carbonylfunktionen an, so daß die verbleibenden beiden freien Substrat-(C-6)-Carbonyle für eine weitere Bindung zu je einem

Molekül (R)-(+)-Rh₂[MTPA]₄ zur Verfügung stehen (Schema 4-5, S. 58). Weitere Details der Röntgenstrukturstudie (Atomlagen, Bindungslängen etc.) sind in Kapitel 7.1 (S. 135), die zugehörigen Abbildungen einschließlich Stereobildern in Kapitel 4.3.1 (S. 68) zu finden.

Um herauszufinden, ob sich hinter diesen Befunden tatsächlich ein Widerspruch verbirgt, wurde die NMR-spektroskopische Untersuchung auf ein nicht-racemisches Gemisch [(S) : (R) = 2 : 1] der in relativ großer Menge verfügbaren Verbindung **3** ausgedehnt. Dieses Gemisch wurde durch Mischen entsprechender Mengen der *reinen* Enantiomere von **3** bereitet. Die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten wurden dann mit denen der Verbindungen **4** – **6** verglichen. Die ¹H- sowie ¹³C-chemischen Verschiebungen von **3** sind in Tabelle 4-3 (S. 62) zusammengestellt. Die mittels 1D-NMR und 2D-Korrelationsexperimenten erfolgten Signalzuordnungen wurden bereits beschrieben (Kapitel 4.1.2.4, S. 47 sowie Lit. ^{78 b.)}), ebenso wie die Definition der Komplexierungsverschiebungen ($\Delta\delta$, in ppm) als Signalverschiebungen aufgrund der Zugabe einer äquimolaren Menge (R)-(+)-Rh₂[MTPA]₄ sowie die Dispersionseffekte ($\Delta\nu$, in Hz) als Signalaufspaltungen aufgrund der Existenz diastereomerer [(R)-(+)-Rh₂[MTPA]₄...Xanthin]-Komplexe (Kapitel 3.4, S. 24).

Eine Überprüfung der NMR Daten zeigt, daß sich die Komplexierungsarten von **3** tatsächlich bis zu einem gewissen Grade von denjenigen der Verbindungen **4** – **6** unterscheiden. Während letztere keine signifikante (C=O)-Komplexierung in Lösung zeigen, ($\Delta\delta$ -Werte <1 ppm für C-2 und 0 – 2 ppm für C-6 ^{78 b.)}) ist für C-6 in Verbindung **3** eine mäßige Entschirmung ($\Delta\delta = 2,41$) zu beobachten. Auf der anderen Seite ist auch eine klare Seitendifferenzierung erkennbar; die an C-1' und C-3' befindlichen diastereomeren Protonenpaare weisen sehr unterschiedliche Dispersionseffekte auf (Tabelle 4-3, S. 62). Diese experimentellen Befunde legen daher folgende Interpretation nahe: im Gegensatz zu **4** – **6** existiert im Falle der Verbindung **3** ein Lösungsgleichgewicht, in welchem die (C-6)-Carbonylgruppe in gewissem Ausmaß mit einer „side-on“-Komplexierung konkurriert. Eine Komplexierung der (C-2)-Carbonylgruppe läßt sich nicht mit Sicherheit identifizieren.

Besonders erwähnt sei die Tatsache, daß sich die Enantiomerenreinheit von **3** sehr leicht anhand der Integration der ¹H-NMR-Signale von H-1'', H-2'' und H-3'' ($\Delta\nu = 3,7/2,9$ und 2,2 Hz) verfolgen läßt (Abbildung 4-5, S. 63), nachdem der zugrundeliegende FID einer Gaußmultiplikation unterzogen wurde. Die Dispersionseffekte resultieren aus der Existenz diastereomerer Komplexe, welche die beiden Enantiomere von **3** mit (R)-(+)-Rh₂[MTPA]₄ bilden. Auch in dem vorliegenden Fall *multifunktionaler* Substrate ist also die „Dirhodiummethode“ einmal mehr hinsichtlich der chiralen Erkennung erfolgreich.

Tabelle 4-3. ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -chemische Verschiebungen (δ , in ppm), Komplexierungsverschiebungen ($\Delta\delta$, in ppm) sowie Dispersioneffekte ($\Delta\nu$, in Hz) der Verbindung **3**. Die Abkürzung **Rh*** steht stellvertretend für (R)-(+)-Rh₂[MTPA]₄. Hinsichtlich experimenteller Details und Signalzuordnungen vgl. Kapitel 4.1 (S. 39).

	δ [ppm]	δ [ppm]		$\Delta\delta$ [ppm]		$\Delta\nu$ [Hz]
	3 (pur)	(S)- 3 + Rh*	(R)- 3 + Rh*	(S)- 3 + Rh*	(R)- 3 + Rh*	
H-1'qe	4,238 ddd	4,294	4,273	+0,06	+0,03	10,6
H-1'qa	4,136 ddd	4,167	4,167	+0,03	+0,03	0–1
H-2'	≈2,04 m ≈1,98 m	≈1,80 ^{a)}		≈-0,2 ^{a)}		n. d. ^{b)}
H-3'qe	2,961 ddd	2,849	2,813	-0,11	-0,15	17,7
H-3'qa	3,214 ddd	3,067	Überlappung	-0,15	n. d. ^{b)}	0–1 od. 8–9 ^{e)}
H-1''	3,374 s	3,551	3,544	+0,18	+0,17	3,7
H-2''	3,537 s	3,582	3,587	+0,04	+0,05	2,9
H-3''	1,614 d	1,589	1,584	-0,03	-0,03	2,2
H-4''	5,869 q	5,859	5,873	+0,02	±0,0	6,9
H-6''	7,355 dm	≈7,34		-0,02		n. d. ^{b)}
H-7''	7,355 dm	≈7,34		-0,02		n. d. ^{b)}
H-8''	7,295 m	n. d. ^{b)}		n. d. ^{b)}		n. d. ^{b)}
C-2	151,99	152,26	152,23	+0,27	+0,24	3,4
C-4	149,06	150,42	150,45	+1,36	+1,39	3,1
C-5	102,99	104,63		+1,64		0
C-6	153,88	156,29 br ^{d)}		+2,41		n. d. ^{b)}
C-8	151,79	152,50	152,52	+0,71	+0,73	1,9
C-1'	41,77	41,83	41,82	+0,06	+0,05	1,7
C-2'	21,36	20,94	20,90	-0,42	-0,46	4,6
C-3'	38,34	38,29	38,22	-0,05	-0,12	8,9
C-1''	27,58	28,53		+0,95		0
C-2''	29,72	30,05	30,06	+0,33	+0,34	0–1
C-3''	15,69	15,78	15,65	+0,09	-0,04	17,0
C-4''	54,04	54,15	54,10	+0,11	+0,06	5,5
C-5''	140,03	139,97	139,94	-0,06	-0,09	4,1
C-6''	127,18	127,14	127,16	-0,04	-0,02	2,2
C-7''	128,59	128,58	128,60	-0,01	+0,01	1,7
C-8''	127,66	127,64		-0,02		0–1

a) Nicht auflösbar.

b) n. d.: nicht detektierbar aufgrund von Überlappungen oder Signalkomplexität.

c) Wegen Signalüberlappung kann nicht mit Sicherheit bestimmt werden, ob $\Delta\nu$ entweder 0–1 oder 8–9 Hz beträgt.

d) Verbreitertes Signal.

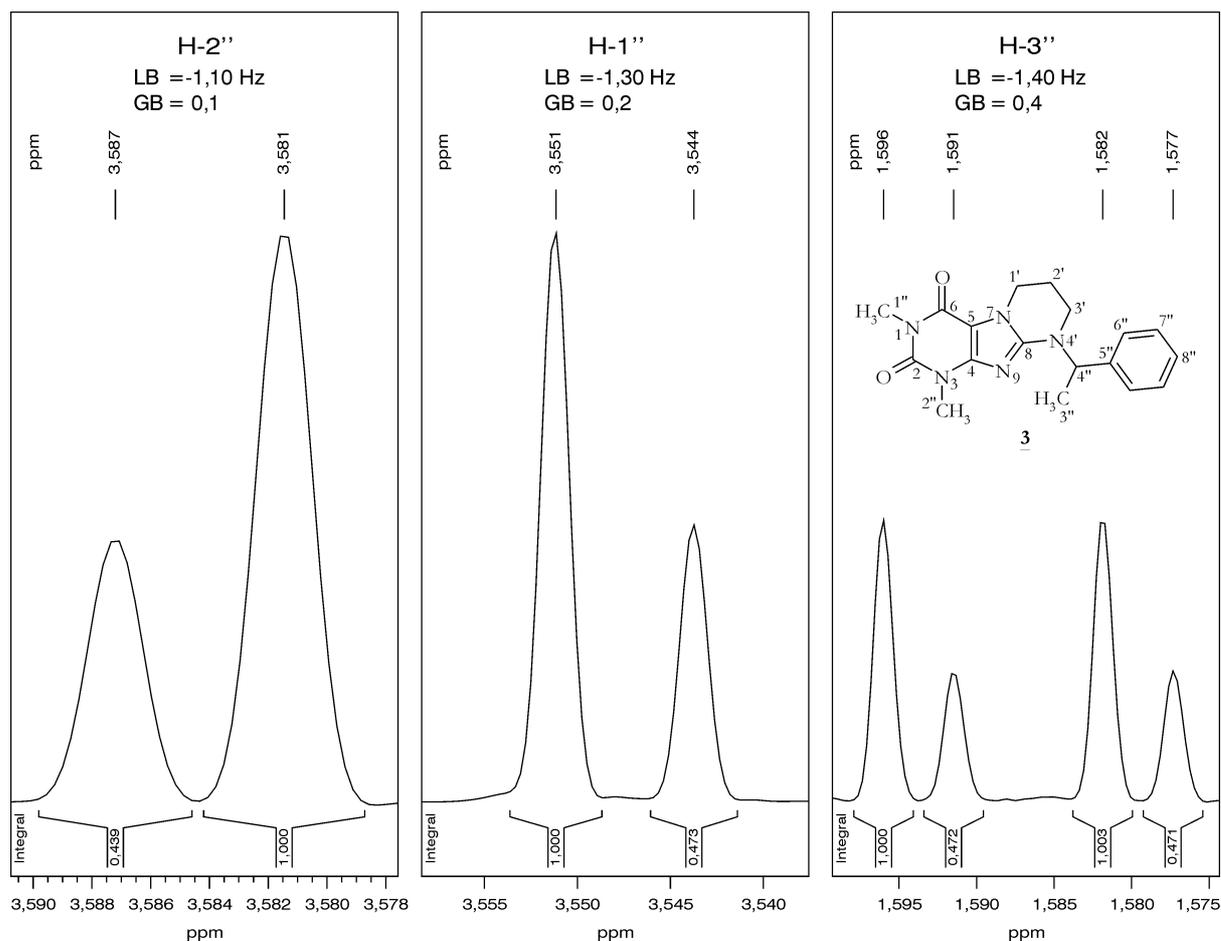


Abbildung 4-5. Ermittlung der Enantiomerenreinheit von **3** anhand der Integration der ^1H -NMR-Signale von H-1'', H-2'', und H-3'' ($\Delta\nu = 3,7/2,9$ und $2,2$ Hz) nach Gaußmultiplikation des zugrundeliegenden FID. Eingesetzt wurde ein nicht-racemisches Gemisch der Verbindung **3** im Verhältnis (S) : (R) = 2 : 1. Mit angegeben sind in der Graphik die zur Multiplikation mit dem FID benutzten Gauß- (GB-) und Line-Broadening- (LB-) Faktoren.

Zur Erlangung eines tieferen Einblicks in die verschiedenen Komplexierungsmodi in Lösung einerseits und im Festkörper andererseits, wurden die IR-Banden sämtlicher Xanthinderivate **3** sowie **4** – **6** in Abwesenheit und in Gegenwart von (R)-(+)- $\text{Rh}_2[\text{MTPA}]_4$ in beiden Aggregatzuständen untersucht (Tabelle 4-4, S. 64).

Die IR-Festkörperspektren der Xanthinderivate **3** – **6** in Gegenwart von (R)-(+)- $\text{Rh}_2[\text{MTPA}]_4$ wurden mit Feststoffen angefertigt, bei denen es sich um *äquimolare* Gemische aus dem jeweiligen *racemischen* Substrat mit dem Dirhodiumkomplex handelt. Sie wurden durch Vereinigen entsprechender Volumina von CDCl_3 -Lösungen definierter Konzentration und nachfolgendes Einengen am Rotationsverdampfer sowie Trocknung im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur erhalten. Die Festkörper-IR-Spektren wurden mit Hilfe eines BRUKER Vector 22 Spektrometers im „attenuated total reflection“-Modus (ATR; vgl. hierzu Kapitel 6.1.2, S. 104) erhalten.

Tabelle 4-4. IR-Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ (Bereich zwischen 1550 und 1750 cm^{-1}) der Verbindungen **3**–**6** in Abwesenheit und Gegenwart von (R)-(+)-Rh₂[MTPA]₄ (in der Tabelle abgekürzt als **Rh***), jeweils in CDCl₃-Lösung und im Festkörper. C-2 steht stellvertretend für die in Position 2 befindliche (C=O)-Gruppierung, analoges gilt für C-6.

			$\tilde{\nu}_{\text{Lsg.}} [\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu}_{\text{Festk.}} [\text{cm}^{-1}]$	$\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{\text{Festk.}} - \tilde{\nu}_{\text{Lsg.}}$	Komplexierungseffekte	
						$\Delta\tilde{\nu}_{\text{Lsg.}} [\text{cm}^{-1}]$	$\Delta\tilde{\nu}_{\text{Festk.}} [\text{cm}^{-1}]$
			(Spalte I)	(Spalte II)	(Spalte III)	(Spalte IV)	(Spalte V)
2	C-2	pur	1693 (m)	1695 (m)	+2		
	C-2	+ Rh*	1689 (m)	1671 (w)	-18	-4	-24
	C-6	pur	1649 (s)	1644 (s)	-5		
	C-6	+ Rh*	1638 (m)	1635 (w)	-3	-11	-11
4a	C-2	pur	1704 (m)	1704 (m)	0		
	C-2	+ Rh*	1704 (m)	1697 (m)	-7	0	-7
	C-6	pur	1657 (s)	1652 (s)	-5		
	C-6	+ Rh*	1659 (s)	1638 (w)	-21	+2	-14
4b	C-2	pur	1706 (m)	1703 (m)	-3		
	C-2	+ Rh*	1706 (m)	1698 (m)	-8	0	-5
	C-6	pur	1658 (s)	1650 (s)	-8		
	C-6	+ Rh*	1660 (s)	1638 (w)	-22	+2	-12
4c	C-2	pur	1704 (m)	1704 (m)	0		
	C-2	+ Rh*	1704 (m)	1701 (m)	-3	0	-3
	C-6	pur	1656 (s)	1651 (s)	-5		
	C-6	+ Rh*	1658 (s)	1640 (s)	-18	+2	-11
5	C-2	pur	1703 (m)	1699 (s)	-4		
	C-2	+ Rh*	1703 (m)	1702 (m)	-1	0	+3
	C-6	pur	1658 (s)	1650 (s)	-8		
	C-6	+ Rh*	1657 (m)	1633 (w)	-24	-1	-17
6	C-2	pur	1701 (m)	1707 (m)	+6		
	C-2	+ Rh*	1700 (m)	1698 (m)	-2	-1	-9
	C-6	pur	1656 (s)	1650 (s)	-6		
	C-6	+ Rh*	1655 (m)	1647 (w)	-8	-1	-3

Die Zuordnung der relevanten IR-Banden basiert auf IR-Daten, die in der Literatur für eine Reihe strukturell sehr ähnlicher Xanthine publiziert wurden.⁸⁷ Demzufolge sind die Carbonylbanden mit den größeren Wellenzahlen ($\tilde{\nu} = 1693\text{--}1706\text{ cm}^{-1}$) der (C-2)-Carbonylgruppe zuzuordnen, während die tiefer gelegenen ($\tilde{\nu} = 1649\text{--}1658\text{ cm}^{-1}$) der Carbonylgruppe C-6 zugewiesen werden können. Anzumerken ist ferner, daß in unmittelbarer Nähe eine weitere Bande bei $\tilde{\nu} = 1600\text{--}1610\text{ cm}^{-1}$ existiert, die (C=C)- und/oder (C=N)-Schwingungen entstammt.⁸⁷ Abbildung 4-6, Abbildung 4-7 (S. 66) und Abbildung 4-8 (S. 66) zeigen Ausschnitte aus den IR-Spektren der *freien* Verbindung **4a** in CDCl_3 -Lösung und im Festkörper bzw. des *freien* Substrats **3** in CDCl_3 -Lösung im Vergleich zu demjenigen in Gegenwart von (R)-(+)- $\text{Rh}_2[\text{MTPA}]_4$ sowie das Festkörper-IR-Spektrum von **3** in Abwesenheit und in Gegenwart von (R)-(+)- $\text{Rh}_2[\text{MTPA}]_4$. Nähere Erläuterungen sind im Anschluß an die Abbildungen zu finden.

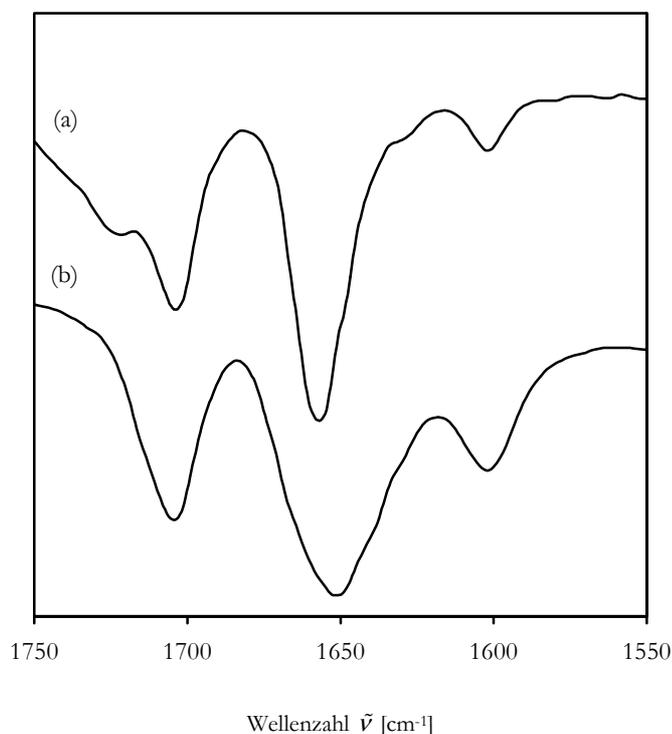


Abbildung 4-6. Ausschnitte der IR-Spektren von Verbindung **4a**, (a) in CDCl_3 -Lösung, und (b) im Festkörper.

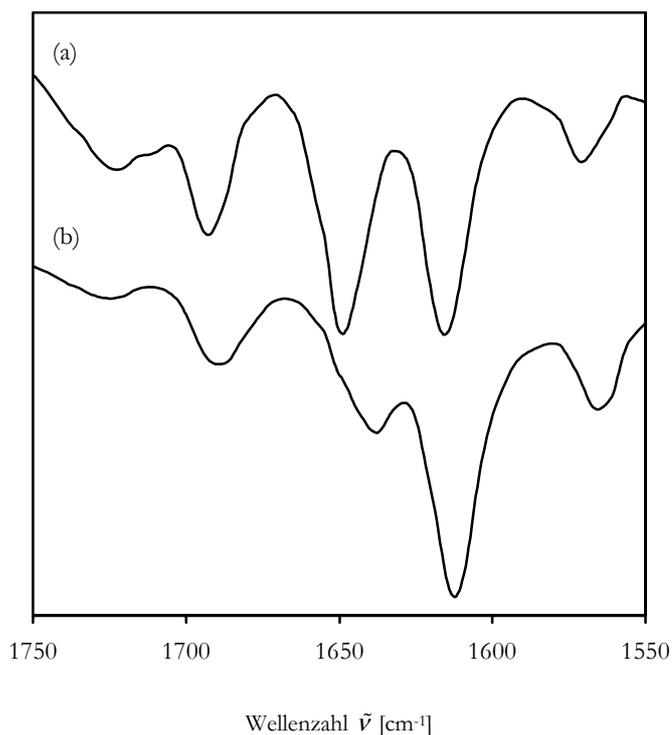


Abbildung 4-7. Ausschnitte der IR-Spektren von Verbindung **3**, in CDCl_3 -Lösung, (a) *freies* Substrat **3** und (b) in Gegenwart von (R) - $(+)$ - $\text{Rh}_2[\text{MTPA}]_4$.

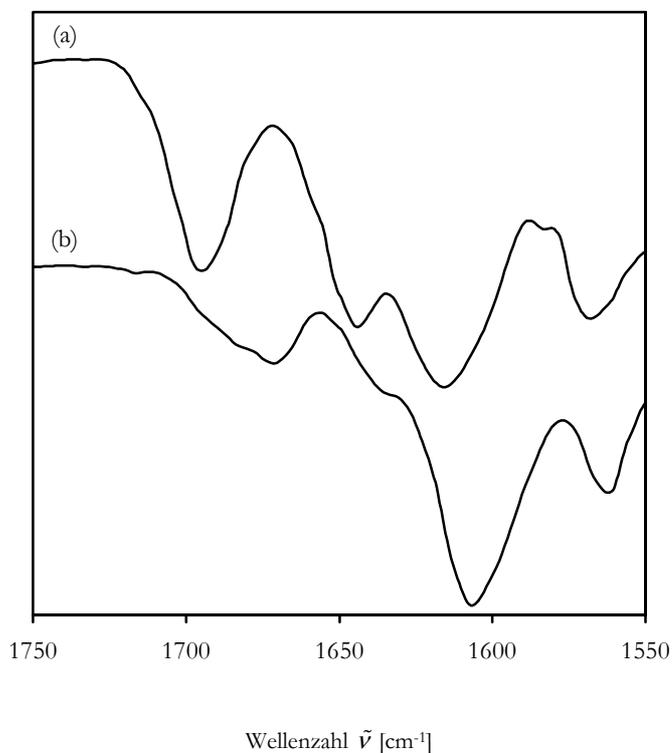


Abbildung 4-8. Ausschnitte der IR-Spektren von Verbindung **3**, im Festkörper, (a) *freies* Substrat **3** und (b) in Gegenwart von (R) - $(+)$ - $\text{Rh}_2[\text{MTPA}]_4$.

Wie aus Tabelle 4-4 (S. 64) ersichtlich, werden die Wellenzahlen beider Carbonylbanden der *freien* Substrate beim Übergang aus der Lösung zum Festkörper kaum beeinflusst (vgl. Abbildung

4-6 sowie Tabelle 4-4, Spalte III), so daß jeglicher Effekt in Gegenwart von (R)-(+)–Rh₂[MTPA]₄ der Komplexbildung zuzuschreiben ist. Die zu den Addukten aus Xanthinderivat und (R)-(+)–Rh₂[MTPA]₄-Komplex gehörenden Werte (Tabelle 4-4, Spalte III) liegen jedoch signifikant höher, insbesondere für die (C-6)–Carbonylgruppe, was auf eine gegenseitige Abweichung der Bindungsarten in den beiden Aggregatzuständen hindeutet. Demgegenüber stellt sich beim Vergleich der durch Komplexbildung verursachten Bandenverschiebungen (Tabelle 4-4, Spalten IV und V) heraus, daß sie sich im Falle der Substrate **4**–**6** in Lösung (Tabelle 4-4, Spalte IV) nahe Null bewegen. Daher ist anzunehmen, daß an keiner der beiden (C=O)–Gruppen eine signifikante Komplexbildung erfolgt. Diesbezüglich liegen jedoch bei Verbindung **3** (Abbildung 4-7) ganz andere Verhältnisse vor. Hier fallen nämlich die Bandenverschiebungen signifikant größer aus ($\Delta\tilde{\nu} = -4 \text{ cm}^{-1}$ für C-2 und -11 cm^{-1} für C-6). Hier kommt es also durchaus zu einer (C=O)–Komplexbildung, insbesondere an der (C-6)–Carbonylgruppe, was ja bereits die NMR-spektroskopischen Untersuchungen andeuteten (siehe oben). Schließlich zeigt eine Auswertung der IR-Komplexbildungsverschiebungen im Festkörper (Tabelle 4-4, Spalte V sowie Abbildung 4-8) hohe und signifikante Verschiebungsdifferenzen in den Wellenzahlen für *alle* Verbindungen. Dies steht völlig im Einklang mit dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **3** in Gegenwart von (R)-(+)–Rh₂[MTPA]₄. Es ist zu erwarten, daß derselbe oder ein zumindest sehr ähnlicher Komplexbildungsmodus im Falle der übrigen Xanthinderivate vorherrscht. Es war jedoch nicht möglich, Kristalle ausreichender Qualität für Röntgenstrukturanalysen zu erhalten. Das liegt wahrscheinlich an der Tatsache, daß diese Verbindungen in nicht enantiomerenreiner Form vorlagen.

4.2.3 Schlußfolgerung

Es läßt sich folgern, daß die Xanthinderivate **4**–**6** in Lösung (CDCl₃) eine „side-on“-Komplexbildung an den Dirhodiumkomplex (R)-(+)–Rh₂[MTPA]₄ stark bevorzugen, während im Fall des Substrats **3** eine (C-6)–Carbonylkomplexbildung zu einem gewissen Grade mit der erstgenannten konkurriert. Die IR-Daten im festen Zustand zeigen, daß hier (C=O)–Komplexbildung vorherrschend ist, wie es auch die sich anschließende Röntgenstrukturanalyse von (R)-(+)–Rh₂[MTPA]₄ in Gegenwart von **3** zeigt.

4.3 Röntgenstrukturanalysen von (R)–(+)-Rh₂[MTPA]₄ mit axialen Liganden

In diesem Kapitel erfolgt eine Diskussion der doch mit erheblichem Aufwand betriebenen Röntgenstrukturanalysen, der sich sowohl auf die vielen Versuche des Züchtens von brauchbaren Einkristallen und vor allem auch auf die diffraktometrische Vermessung der Kristalle und die anschließende Auswertung der Reflexe erstreckt.ⁱ

4.3.1 Röntgenstrukturanalyse von (R)–(+)-Rh₂[MTPA]₄[(R)–(+)-**3**]₂ⁱⁱ

Die Substanz liegt in Form grüner, unregelmäßig geformter Kristalle der Summenformel C₁₁₇H₁₀₇Cl₃F₂₄N₁₀O₂₈Rh₄ vor. M_{rel} = 3075,12 g·mol⁻¹, Kristallgröße 0,26 x 0,17 x 0,07 mm, monoklin, Raumgruppe P 2₁, (Nr. 4), Zelldimensionen a = 19,517(2) Å, b = 14,080(1) Å, c = 23,918(2) Å, α = 90,00°, β = 106,04(1)°, γ = 90,00°, Zellvolumen V = 6316,8(9) Å³, Z = 2, Räumliche Dichte D_x = 1,617 g·cm⁻³, T = 300(2) K, STOE IPDS Diffraktometer, λ(MoK_α) = 0,71073 Å, Θ_{max} = 24,15°, 34069 gemessene, 19523 symmetricunabhängige (Mittelung der symmetrieäquivalenten Reflexe R_{int} = 0,0636) und 7851 beobachtete (I > 2 σ_I) Reflexe, 604 verfeinerte Parameter, R_{gt}(F) = 0,068, wR(F²) = 0,121. Die detaillierten kristallographischen Daten wurden beim CAMBRIDGE CRISTALLOGRAPHIC DATA CENTRE (CCDC) hinterlegt, Nr. 154420.

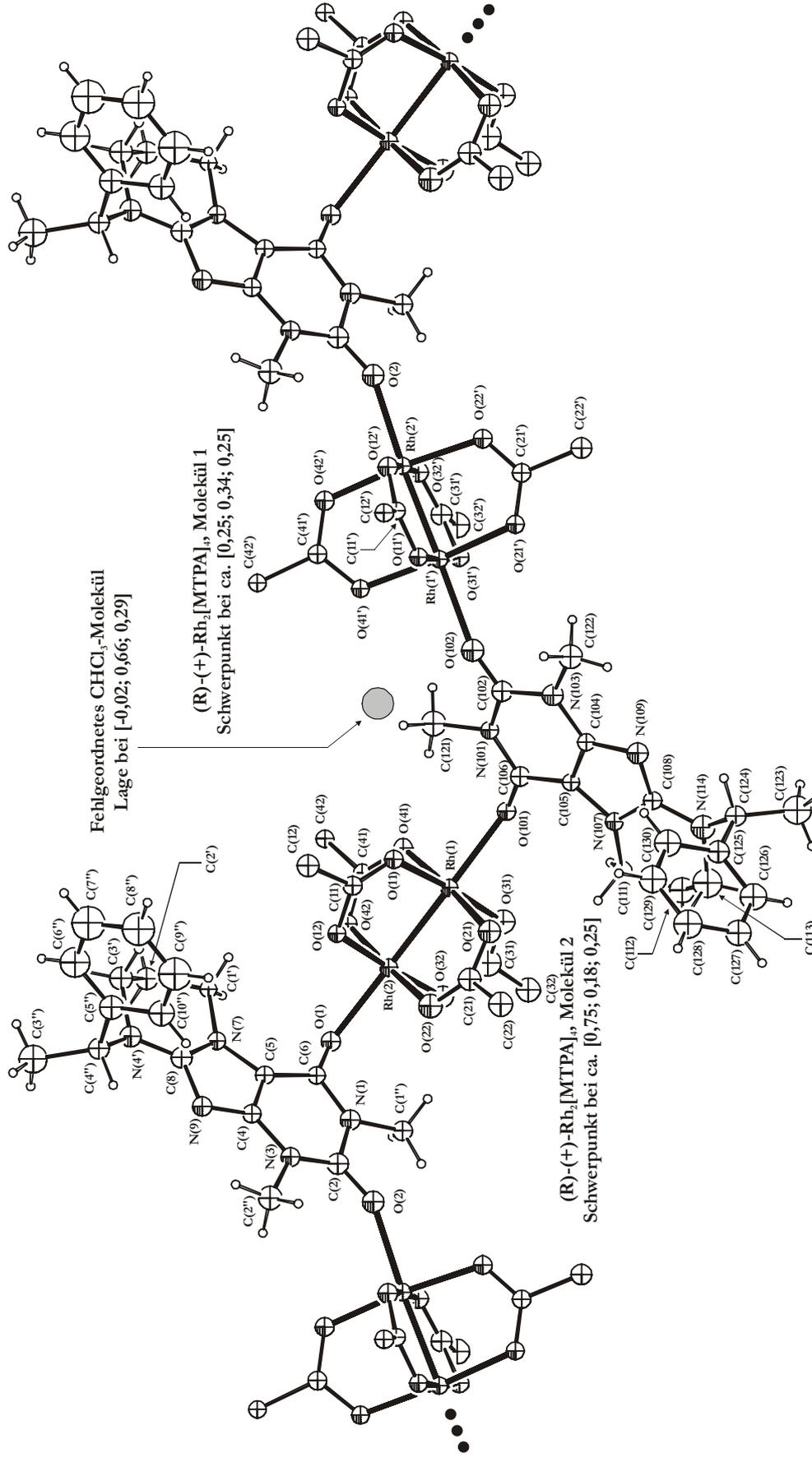
Die unsymmetrische Einheit enthält zwei *unterschiedliche* (R)–(+)-Rh₂[MTPA]₄-Komplexe, zwei Moleküle der Verbindung **3** sowie ein fehlgeordnetes Lösungsmittelmolekül (CHCl₃). (R)–(+)-Rh₂[MTPA]₄ und **3** sind in alternierender Abfolge gebunden und bilden eine unendliche Kette in Richtung [100] (vgl. Schema 4-7). In derselben Richtung verläuft eine weitere Kette, welche sich von der ersten durch eine zweifache Schraubenachse ableitet. Schema 4-8 (S. 71f.) zeigt den ersten der beiden (R)–(+)-Rh₂[MTPA]₄-Komplexe, dessen Schwerpunkt ungefähr bei [0,25; 0,34; 0,25] liegt, jedoch ohne axiale Liganden. Es läßt sich leicht erkennen, daß die Konformation der Liganden zu einer Symmetrie führt, welche der Punktgruppe 4 (C₄) eng verwandt ist. Der zweite (R)–(+)-Rh₂[MTPA]₄-Komplex mit Schwerpunkt bei ca. [0,75; 0,18; 0,25] Schema 4-9 (S. 73f.) ähnelt zwar dem ersten, jedoch mit dem Unterschied, daß hier der Torsionswinkel einer der Phenylgruppen ganz anders ausfällt. Die beiden symmetrisch unabhängigen Moleküle der Verbindung **3** besitzen fast identische Konformationen. Die *axialen* (Rh–O)-Bindungslängen betragen zwischen 2,235(10) und 2,307(12) Å (Tabelle 7-5, S. 141). Diese Abstände sind deutlich

ⁱ Die Röntgenstrukturanalysen einschließlich der Datenaufbereitung führte Herr Dr. Rudolf Wartchow, Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover, durch.

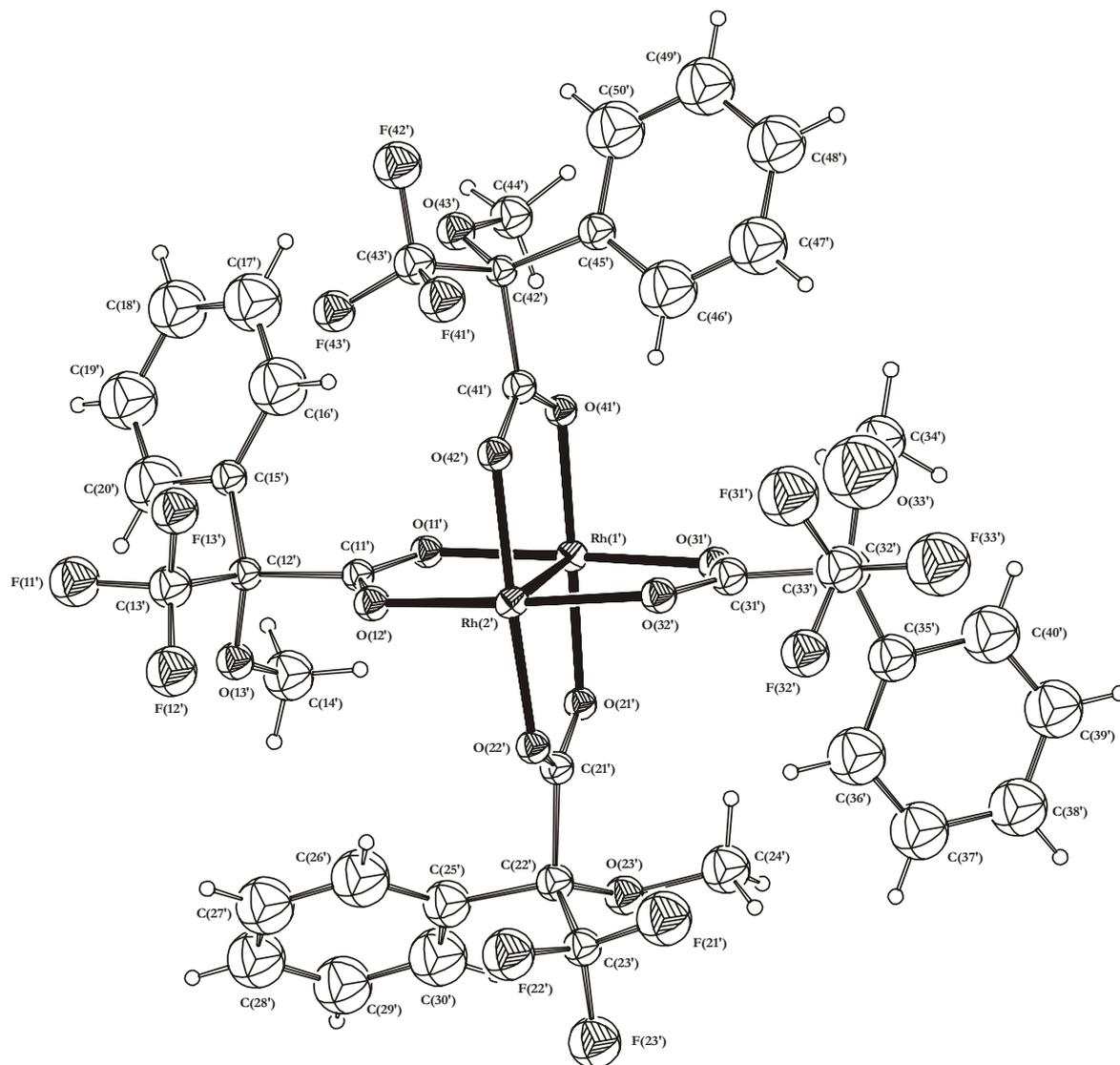
ⁱⁱ Die die Atomkoordinaten, Bindungslängen, Bindungswinkel sowie Torsionswinkel anbelangende Datensammlung der in diesem Kapitel behandelten Kristallstruktur ist im Anhang dieser Arbeit (Kapitel 7.1, S. 135) zu finden.

größer als die (Rh–O)–Bindungslängen der Acylatreste, die sich im Bereich von 1,989(10) bis 2,093(11) Å bewegen. Bemerkenswert ist, daß die Dirhodiumtetraacylat–Gerüste chirale Konformationen annehmen. Innerhalb der einen Dirhodium–Teilstruktur liegen die (O–Rh–Rh–O)–Torsionswinkel zwischen 0° und 2,6°, innerhalb der anderen zwischen 3,1° und 4,6°.

Die nachfolgende Abbildung zeigt einen Teil der Kettenstruktur wie sie durch (R)-(+)–Rh₂[MTPA]₄ und das Xanthinderivat **3** aufgebaut wird. Vergrößerte Ansichten und Stereobilder der beiden unterschiedlichen die Struktur aufbauenden (R)-(+)–Rh₂[MTPA]₄–Komplexe sind in Schema 4-8 (S. 71f.) sowie Schema 4-9 (S. 73f.) gezeigt. Hinsichtlich der kristallographischen Daten der Röntgenstrukturanalyse vgl. die Tabellen ab S. 135.

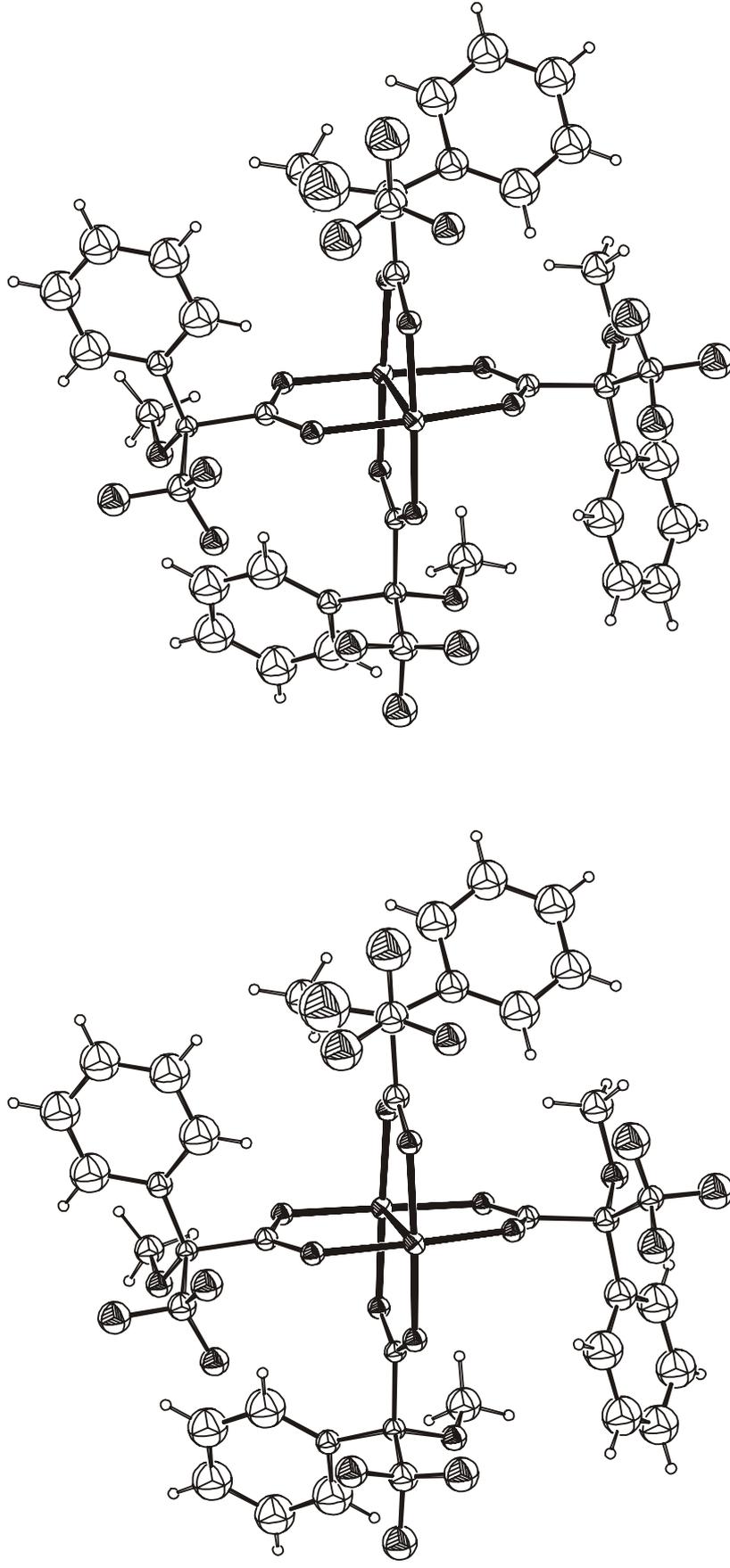


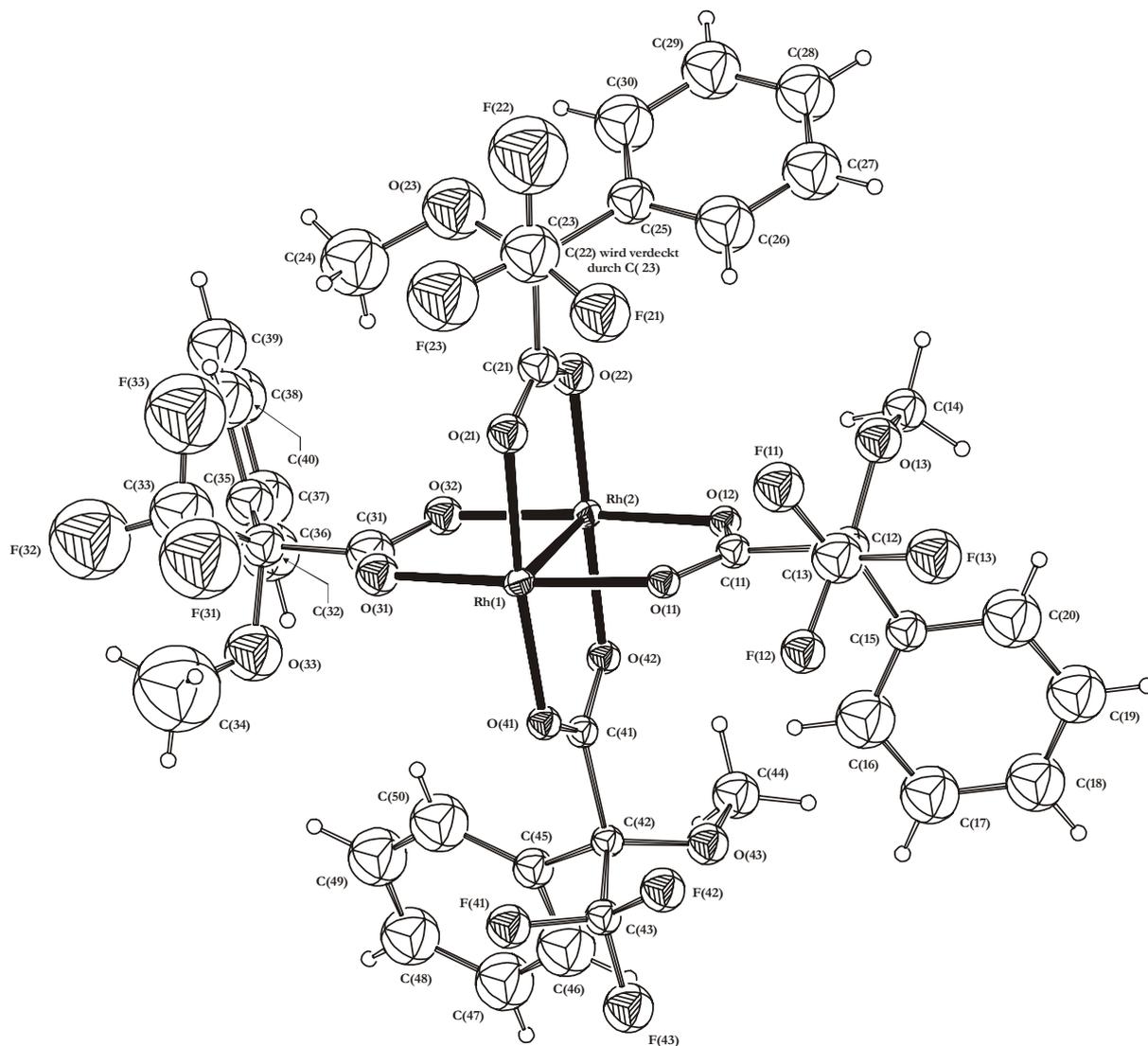
Schema 4-7. Kettenstruktur wie sie die Röntgenstrukturanalyse von (R)-(+)-Rh₂[MTPA]₄ mit Verbindung **3** hervorbringt. Der Schwerpunkt des ersten der beiden (R)-(+)-Rh₂[MTPA]₄-Komplexe („Molekül 1“) befindet sich ungefähr bei $[0,25; 0,34; 0,25]$. Der zweite (R)-(+)-Rh₂[MTPA]₄-Komplex („Molekül 2“) mit Schwerpunkt bei ca. $[0,75; 0,18; 0,25]$ ähnelt zwar dem ersten, jedoch mir dem Unterschied, daß hier der Torsionswinkel einer der Phenylgruppen ganz anders ausfällt. Die beiden symmetrisch unabhängigen Moleküle der Verbindung **3** besitzen fast identische Konformationen. Vergrößerte Ansichten und Stereobilder der beiden unterschiedlichen die Struktur aufbauenden (R)-(+)-Rh₂[MTPA]₄-Komplexe sind in Schema 4-8 (S. 71f.) sowie Schema 4-9 (S. 73f.) gezeigt. Hinsichtlich der kristallographischen Daten der Röntgenstrukturanalyse vgl. die Tabellen ab S. 135.



Schema 4-8. Das erste der beiden im Komplex mit **3** enthaltenen unterschiedlichen (*R*)-(+)–Rh₂[MTPA]₄-Moleküle mit Lage bei ca. [0,25; 0,34; 0,25], vgl. Schema 4-7 (S. 70). Die Konformation der Liganden führt zu einer Symmetrie, welche der Punktgruppe 4 (*C*₄) eng verwandt ist. Die axialen Liganden sind nicht abgebildet. Gut erkennbar ist die dem Fragment innewohnende Chiralität, die auf die schaufelradähnliche Anordnung der MOSHER-Säurereste zurückzuführen ist. Hinsichtlich der kristallographischen Daten der Röntgenstrukturanalyse vgl. die Tabellen ab S. 135.

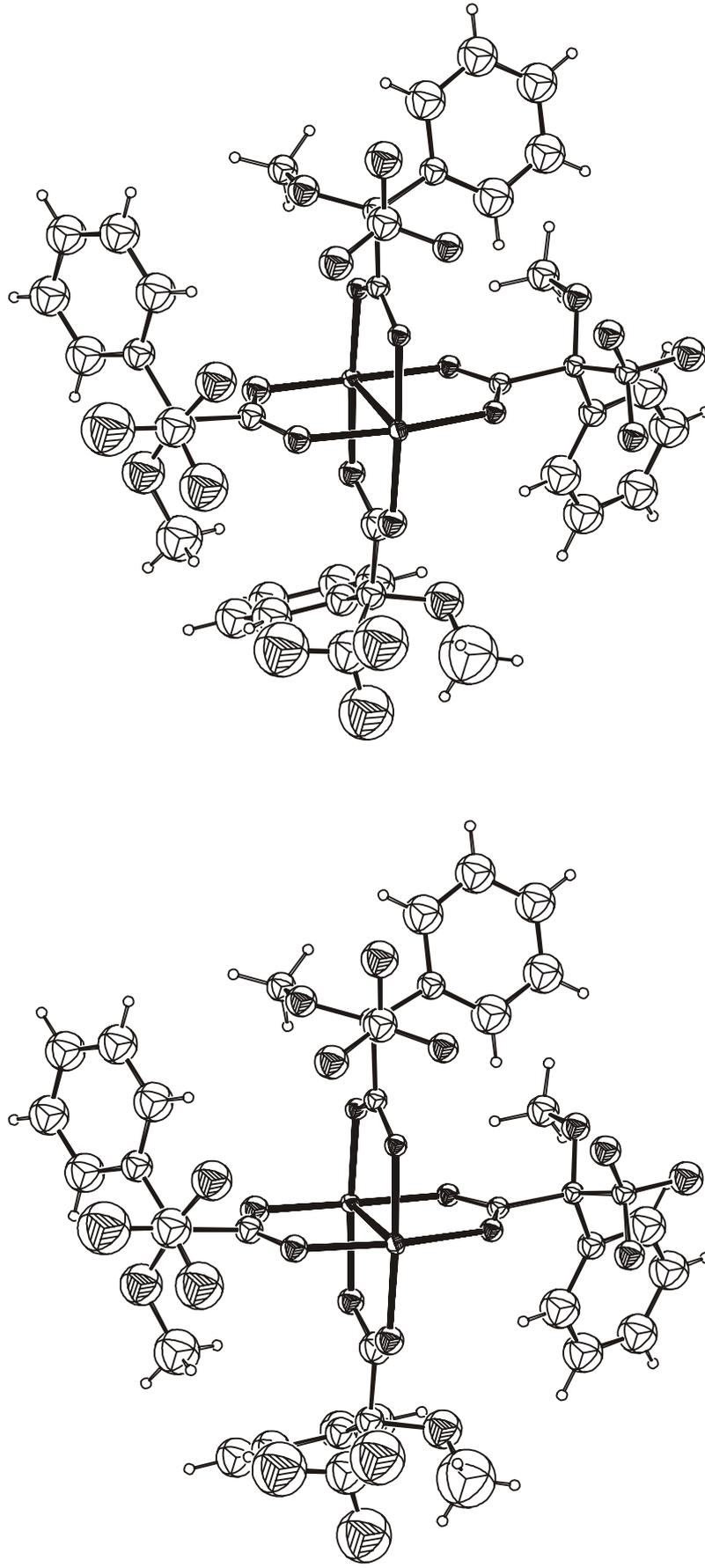
Bei der Abbildung auf der folgenden Seite handelt es sich um ein Stereobild des auf dieser Seite gezeigten (*R*)-(+)–Rh₂[MTPA]₄-Fragmentes.





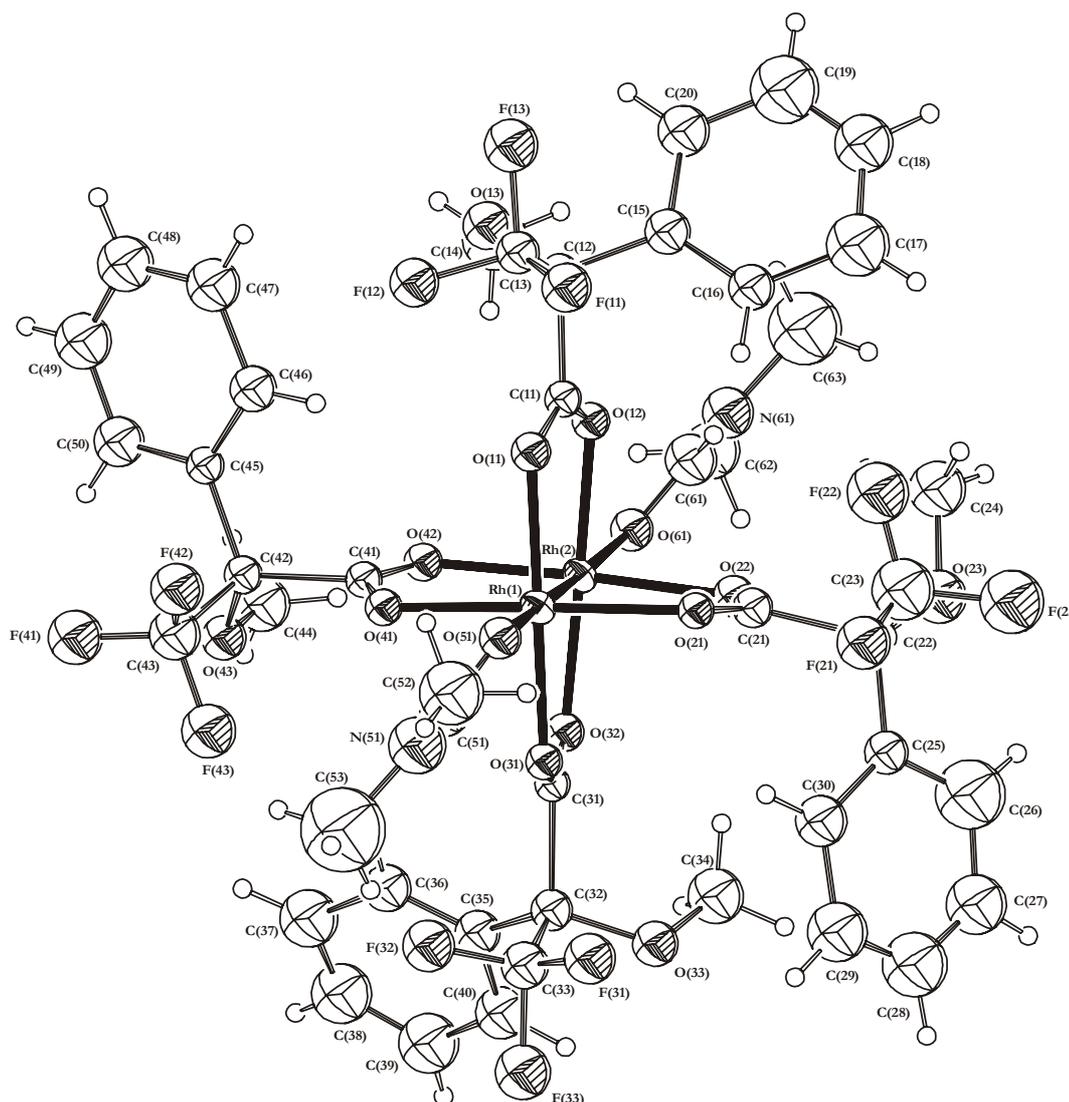
Schema 4-9. Das zweite der beiden im Komplex mit **3** enthaltenen unterschiedlichen (*R*)-(+)–Rh₂[MTPA]₄-Moleküle mit Lage bei ca. [0,75; 0,18; 0,25], vgl. Schema 4-7 (S. 70). Dieses Komplexmolekül ähnelt zwar dem ersten, jedoch mit dem Unterschied, daß hier der Torsionswinkel einer der Phenylgruppen ganz anders ausfällt. Hinsichtlich der kristallographischen Daten der Röntgenstrukturanalyse vgl. die Tabellen ab S. 135.

Bei der Abbildung auf der folgenden Seite handelt es sich um ein Stereobild des auf dieser Seite gezeigten (*R*)-(+)–Rh₂[MTPA]₄-Fragmentes.



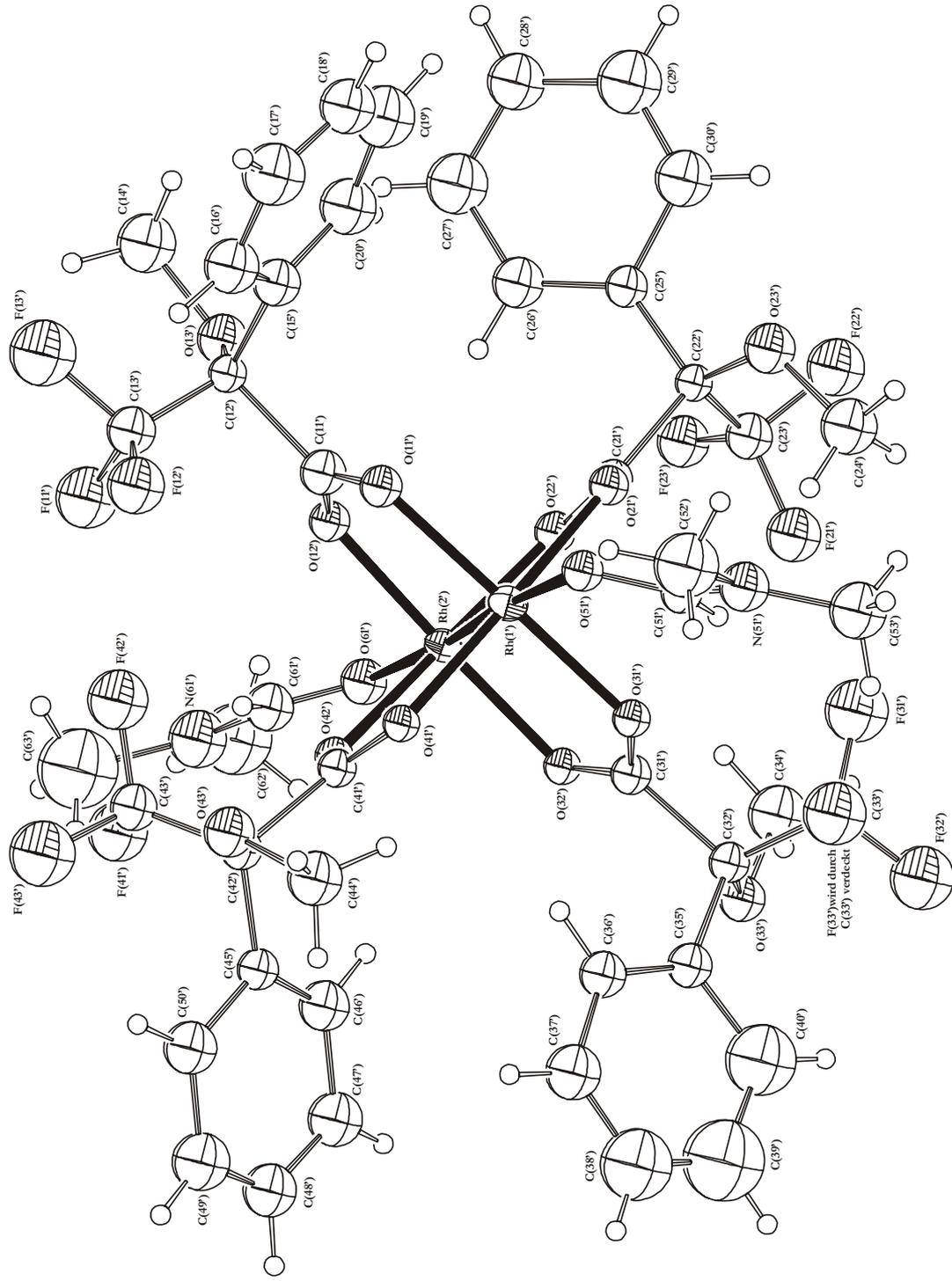
4.3.2 Röntgenstrukturanalyse von $(R)\text{-(+)-Rh}_2[\text{MTPA}]_4[\text{DMF}]_2$ ⁱ

Die asymmetrische Zelle beinhaltet zwei Komplexmoleküle, welche sich in den Torsionswinkeln der Acetatgruppen unterscheiden. Die Torsionswinkel gestalten sich derart, daß das erste Komplexmolekül (Schema 4-10) annähernd die Punktgruppensymmetrie 4 besitzt, während das zweite (Schema 4-11) 222 vorweist. Die kristallographischen Daten der Röntgenstrukturanalyse gehen aus den Tabellen ab S. 157 hervor.



Schema 4-10. Die erste der beiden Teilstrukturen aus $(R)\text{-(+)-Rh}_2[\text{MTPA}]_4$ mit axial gebundenem DMF. Die Konformation der Liganden bewirkt die tetragonale Punktgruppensymmetrie 4. Hinsichtlich der kristallographischen Daten der Röntgenstrukturanalyse vgl. die Tabellen ab S. 157.

ⁱ Die die Atomkoordinaten, Bindungslängen, Bindungswinkel sowie Torsionswinkel anbelangende Datensammlung der in diesem Kapitel behandelten Kristallstruktur ist im Anhang dieser Arbeit (Kapitel 1.1, S. 157) zu finden.



Schema 4-11. Die zweite der beiden Teilstrukturen aus (R)-(+)-Rh₂[MTPA]₄ mit axial gebundenem DMF. Sie besitzt die orthorhombische Punktgruppensymmetrie 222. Hinsichtlich der kristallographischen Daten der Röntgenstrukturanalyse vgl. die Tabellen ab S. 157.

4.4 Erste *direkte* Unterscheidung chiraler Phosphorthionate durch multikernmagnetische Resonanzspektroskopie in Gegenwart eines chiralen Dirhodiumkomplexes

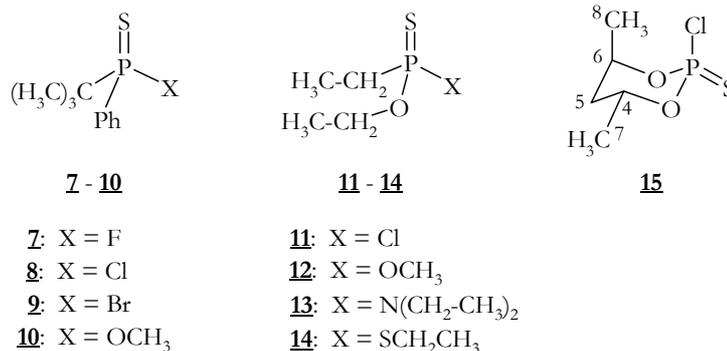
4.4.1 Vorbemerkungen

Wie in Kapitel 1.2.4.2 (S. 11) erwähnt, bereitet die Untersuchung der optischen Reinheit von Substanzen, welche eine (P=S)-Gruppierung beinhalten, dahingehend Probleme, daß sie bisher weder der Verwendung chiraler Solvatationsreagenzien wie *tert.*-Butylphenylphosphinothiosäure [*t*-BuPhP(=O)SH] zugänglich waren, noch der Anwendung chiraler Lanthanoid-Verschiebungsreagenzien.

Aus ebendiesem Grunde bestand großes Interesse herauszufinden, ob die schon auf unterschiedlichste Substanzklassen angewandte „Dirhodiummethode“ diese Lücke füllen würde. Es wurde bereits in den vorstehenden Kapiteln und diversen anderen Arbeiten^{49, 65, 74, 80} gezeigt, daß (R)-(+)-Rh₂[MTPA]₄ ein geeignetes Hilfsmittel bei der chiralen Erkennung von Substanzen ist. Und dies vor allem im Falle von Substanzen, welche funktionelle Gruppen enthalten, die nach dem in Kapitel 3.2 (S. 20) beschriebenen HSAB-Konzept von PEARSON als weiche Basen einzustufen sind und bei denen daher die ansonsten gut etablierten (chiralen) Lanthanoid-Verschiebungsreagenzien scheitern. Selbst multifunktionelle Substanzen lassen sich mittels der „Dirhodiummethode“ untersuchen (s. Kapitel 4.1 und 4.2 sowie Lit.^{78 b.)}.

Im folgenden wird für die Verbindungen **7** – **15** (Schema 4-12) als typische Stellvertreter chiraler (P=S)-Substanzen gezeigt, daß (R)-(+)-Rh₂[MTPA]₄ in der Tat ein exzellentes Hilfsmittel ist.

Nach unserem bestem Wissen ist dies die am leichtesten zugängliche und direkteste spektroskopische Methode zur chiralen Erkennung dieser Substanzklasse, zumal so die *chemische* Transformation in diastereomere Systeme mit *nachfolgender* NMR-spektroskopischer Untersuchung umgangen wird.



Schema 4-12. Strukturen der untersuchten (P=S)-Verbindungen.

Racemisches *tert.*-Butylphenylphosphinothionat **7** wird aus dem Chlorid **8** durch eine Halogenaustauschreaktion mit Tetrabutylammoniumfluorid,⁸⁸ die Thiophosphinate **8** – **10**,^{89, 90, 91} die Thiophosphonate **11** – **14**^{92, 93, 94, 95} sowie das Thiophosphat **15**⁹⁶ wurden mittels bekannter Verfahren durch J. OMELANCZUK *et al.* synthetisiert. In dieser Arbeit wurden die Verbindungen **7** – **9** und **11** – **15** für die NMR-Experimente in Form racemischer Gemische verwendet. Lediglich bei dem Thionat **10** handelte es sich um ein nicht racemisches Gemisch beider Enantiomere.

4.4.2 Ergebnisse und Diskussion

Nur wenige und außerdem sehr verstreute NMR-Daten liegen bisher über die in dieser Arbeit untersuchten Phosphorthionate vor:

- **8**: $\delta(^{31}\text{P}) = 114,9$;⁹⁷
- **10**: $\delta(^1\text{H}) = 1,11$ (d, $^3J(\text{PCCH}) = 17$ Hz, 9H); 3,64 (d, $^3J(\text{POCH}) = 13$ Hz, 3H);
7–8 (m, Ph, 5H);^{89, 98}
- **11**: $\delta(^{31}\text{P}) = 106$;^{92, 99, 100}
- **12**: $\delta(^{31}\text{P}) = 102,8$;¹⁰¹
- **15**: $\delta(^{31}\text{P}) = 56,9$.⁹⁶

Daher bildete zunächst eine umfassende Signalzuordnung und Interpretation der ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -Spektren der als Liganden/Substrate verwendeten Substanzen **7** – **15** den Ausgangspunkt für die vorliegenden Untersuchungen (Tabelle 4-5 bis Tabelle 4-9, S. 84ff.)

4.4.2.1 Signalzuordnungen und NMR-Parameter der *freien* Substrate **7** – **15**

Die Interpretation der routinemäßigen 1D-NMR-Spektren (^1H , ^{13}C -BB, DEPT) wurde durch die Anwendung von 2D-NMR-Experimenten wie gs- (gradient selected) ^1H , ^1H -COSY, gs-HMQC und gs-HMBC unterstützt. Des Weiteren waren in einigen Fällen Entkopplungsexperimente erforderlich, die weiter unten diskutiert werden.

Die Signalzuordnungen der *tert.*-Butylphenylphosphinothionate **7** – **10** sind aufgrund der Einfachheit der NMR-Spektren leicht durchführbar. Es bedarf lediglich einer eingehenderen Betrachtung der *ortho*- und *meta*-Positionen in den Phenylresten. Hier wird eine Zuordnung durch die Untersuchung der ^1H -Signale möglich, die sich als Pseudodoublets (*ortho*) und Pseudotriplets (*meta*) zu erkennen geben. Die jeweils *direkt* gebundenen Kohlenstoffe sind dann durch HMQC-Spektren identifizierbar.

Wesentlich unübersichtlicher sind dagegen die ^1H -NMR-Spektren der Phosphonothionate **11** – **14**, da sie *zwei* beziehungsweise *drei* verschiedene Ethylgruppen beinhalten, deren Spinsysteme

me durch $^{31}\text{P},^1\text{H}$ -Kopplungen noch komplexer werden. Zudem sind die Methylenprotonen in jedem der Fälle diastereotop, so daß jede Ethylgruppe Anlaß zu einem ABM_3X -Teilspinsystem (wobei $\text{X} = ^{31}\text{P}$) gibt. Anstelle umfangreicher Spin- und Spektrensimulationen wurden $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -Entkopplungsexperimente durchgeführt und überdies Homoentkopplungen, bei denen *selektiv* auf die Signale einzelner Protonen/Protonengruppen eingestrahlt und somit eine Entkopplung bewerkstelligt wird. In den meisten Fällen ist erst auf diesem Wege eine Identifizierung der exakten Signallagen und sind Aussagen über hetero- ($^{31}\text{P},^1\text{H}$) sowie homonukleare ($^1\text{H},^1\text{H}$) Kopplungskonstanten möglich. Problematisch ist bei derartigen Experimenten die Wahl zweier entscheidender Parameter: der Entkopplungsleistung auf der einen sowie des Einstrahlpunktes auf der anderen Seite. Erschwert wird dabei das Vorgehen deshalb, weil nicht notwendigerweise der Schwerpunkt des Signals, auf welches der Entkopplungspuls gegeben wird, der optimale Einstrahlpunkt sein muß. Vielmehr war es in jedem der durchgeführten Läufe nötig, einen gewissen Einstrahlbereich durch eine Serie von Experimenten „abzugrasen“, wobei dann auch noch jeweils die Leistung des Entkopplungsimpulses zu variieren war, um zumindest halbwegs optimale Ergebnisse zu erzielen. Und „optimal“ bedeutet in diesem Zusammenhang, daß bestimmte Kopplungen derart selektiv unterdrückt wurden, daß die so erhaltenen Signale hinsichtlich ihrer dann noch übrigen Kopplungen entschlüsselbar wurden. Wie man sieht, handelt es sich also um ein relativ aufwendiges und kompliziertes Verfahren, welches dem zumindest ebenso aufwendigen Verfahren der Spektrensimulation vorgezogen wurde. Insofern dominiert der Aspekt, daß tatsächlich gemessene Werte – selbst wenn sie gewissen prinzipiell bedingten Unzulänglichkeiten unterliegen – doch noch den Anreiz der Durchdringbarkeit, der Durchschaubarkeit bieten, während hinter Simulationen immer irgendwelche schwer durchschaubare Software und Manipulationen (nicht im negativen Sinne) stecken.

So war also die Wahl der Methode eindeutig und es wurden zunächst zur Interpretation der Methylensignale die Methylprotonen entkoppelt, so daß ein ABX -Subspektrum generiert wird. Allerdings ist die Interpretation eines solchen Subspektrums *doppelsinnig*, da sich aus den Lagen der einzelnen Signale des erhaltenen Entkopplungsmultipletts *zwei* unterschiedliche Sätze von $^2J(^{31}\text{P},^1\text{H})$ bzw. $^3J(^{31}\text{P},^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten für die $(\text{P}-\text{CH}_2)$ - bzw. die $(\text{P}-\text{X}-\text{CH}_2)$ -Fragmente (wobei $\text{X} = \text{O}, \text{N}$ oder S) errechnen lassen. In allen Fällen wird ein Satz Kopplungskonstanten *gleichen* Vorzeichens erhalten, die sich zudem im erwarteten Bereich bewegen, wohingegen der andere Satz Daten *entgegengesetzten* Vorzeichens sowie stark unterschiedlicher Absolutbeträge liefert, welche darüber hinaus wesentlich größer als erwartet sind. Es war also ohne weiteres offensichtlich, welcher der beiden Datensätze zu verwerfen ist. Geminale $^2J(^1\text{H},^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten lassen sich *direkt* aus dem jeweiligen AB -Teilspektrum ablesen.

Das geschilderte Vorgehen ist in der folgenden Abbildung 4-9 b für die Methylenprotonen der (O-CH₂CH₃)-Gruppe von **12** veranschaulicht (die Methylprotonen sind entkoppelt).

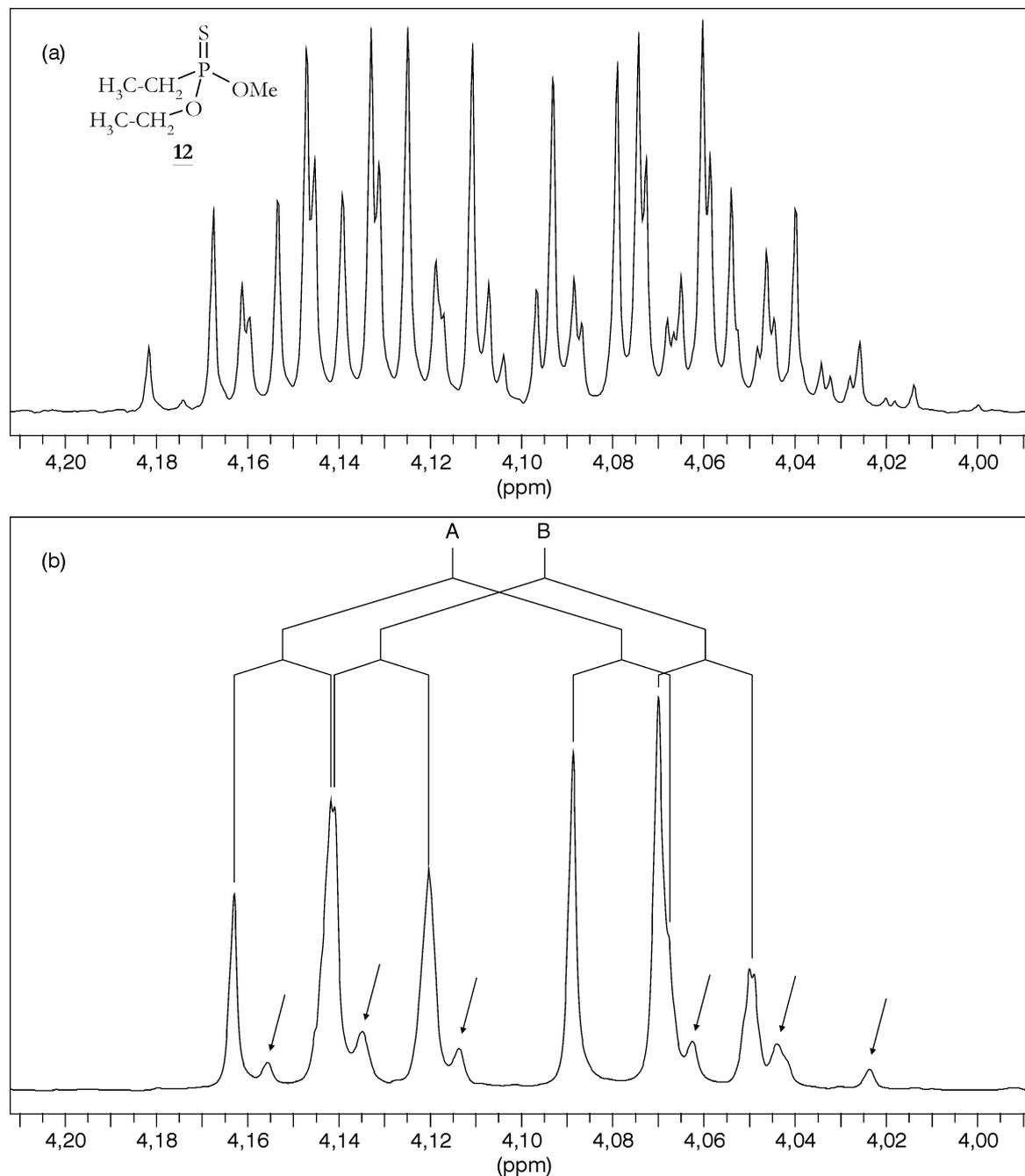


Abbildung 4-9. ¹H-Signale der (O-CH₂)-Protonen von **12**. (a) Ohne Entkopplung. (b) Bei Entkopplung der Protonen der direkt gebundenen Methylgruppe ergibt sich für die diastereotopen Methylenprotonen der AB-Teil eines ABX-Spektrums. Mit einem Pfeil versehene Signale sind in einer Verunreinigung oder in unzulänglichen Entkopplungsbedingungen begründet.

Während das ungestörte Signal dieser diastereotopen Protonen ein komplexes Multipllett darstellt (Abbildung 4-9 a), vereinfacht es sich durch die Entkopplung der Methylprotonen zum AB-Teil eines ABX-Spektrums. Die Auswertung¹⁰² liefert zwei Sätze von ³J(³¹P,¹H) Kopplungskonstanten:

- (I) +10,4 und +11,4 Hz oder
 (II) -24,3 und +45,2 Hz.

Zieht man typische Werte für $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten in Betracht,¹⁰³ so ist klar, daß Datenreihe (II) herauszufallen hat.

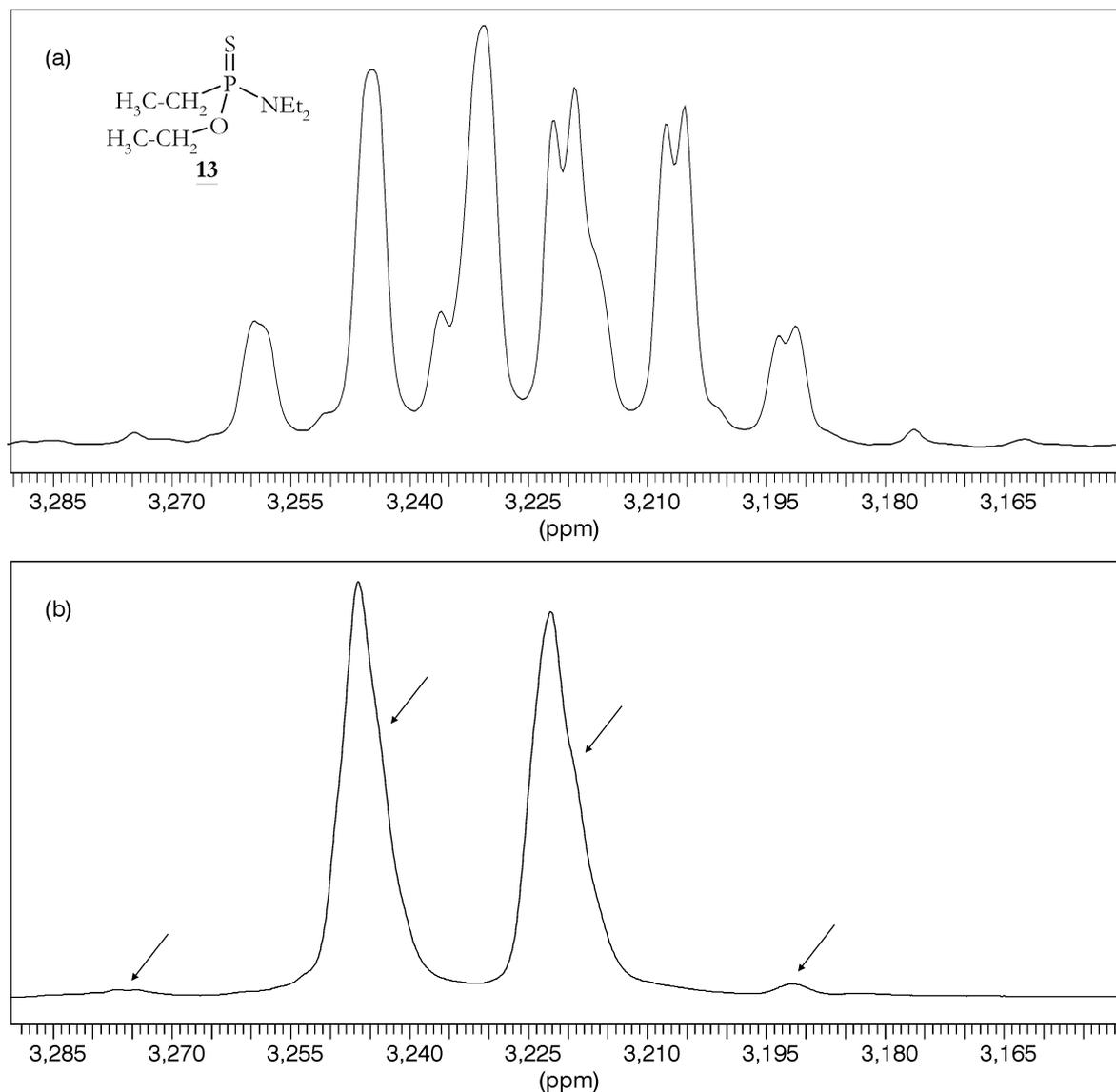


Abbildung 4-10. ^1H -Signale der (N-CH₂)-Protonen von **13**. (a) Ohne Entkopplung. (b) Bei Entkopplung der direkt gebundenen Methylgruppe ergibt sich für die diastereotopen Methylenprotonen der A-Teil eines A₂X-Spektrums (Pseudodoublet). Der Dacheffekt sowie mit einem Pfeil versehene Signale sind in Abweichungen von einem Spinsystem erster Ordnung, in gewissem Grad wegen unzulänglicher Entkopplungsbedingungen, begründet.

In einigen Fällen (beispielsweise für PCH₂ in **12**, NCH₂ in **13**, sowie PCH₂ und SCH₂ in **14**) ist die Differenz der chemischen Verschiebung der diastereotopen Protonen derart gering, daß im Methylenkoppelten ^1H -Spektrum fast ein Spinsystem erster Ordnung resultiert. Diesem liegt deshalb der Typus A₂X (X = ^{31}P) zugrunde, weil aus dem ursprünglich vorhandenen ABM₃X-System bei CH₃-Entkopplung ein ABX-System wird, welches für den Fall $\delta(\text{H}_A) \approx \delta(\text{H}_B)$ zum

A_2X -Spinsystem entartet und zwar mit der Folge, daß sich unter diesen Bedingungen lediglich noch ein Pseudodublett für die beiden Methylenprotonen feststellen läßt (Abbildung 4-10, S. 81).

Die in Abbildung 4-10 feststellbare Dachschräge, das Auftreten einer Schulter sowie die beiden kleinen Peaks rechts und links des Pseudodubletts weisen dabei auf Abweichungen von einem Spinsystem erster Ordnung aufgrund unzulänglicher Entkopplungsbedingungen/-parameter (Entkopplungsleistung, Einstrahlpunkt) hin. Die Probleme hinsichtlich der Wahl dieser Parameter wurden ja schon eingangs beschrieben.

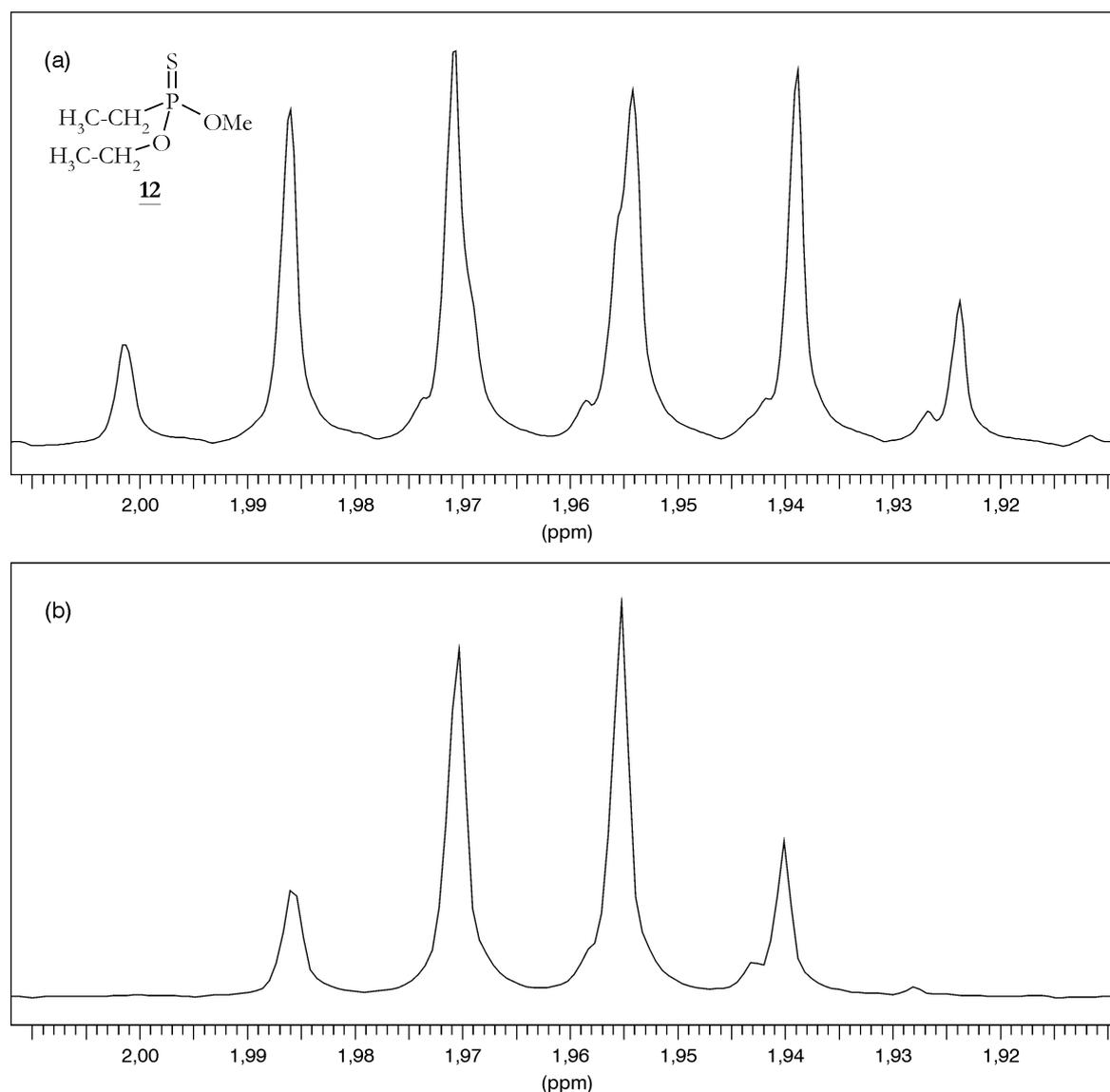


Abbildung 4-11 ^1H -Signale der (P-CH₂)-Protonen von **12**. (a) Ohne Entkopplung. (b) Unter ^{31}P -Breitbandentkopplung resultiert für die diastereotopen Methylenprotonen der A-Teil eines A_2M_3 -Spektrums (Pseudoquartett). Der Dacheffekt ist auf Abweichungen von einem Spinsystem erster Ordnung, in gewissem Grad wegen unzulänglicher Entkopplungsbedingungen, zurückzuführen.

Arbeitet man dagegen unter den Bedingungen der ^{31}P -Breitbandentkopplung, so erhält man im Falle der diastereotopen Methylenprotonen PCH₂ in **12**, NCH₂ in **13**, sowie PCH₂ und SCH₂ in **14** Pseudoquartetts (Abbildung 4-11), deren Entstehung folgendermaßen zu erklären ist: ohne jegli-

che Entkopplung läge wiederum ein ABM_3X -Spinsystem vor, aus welchem bei ^{31}P -Breitband-entkopplung ein ABM_3 -Spinsystem hervorgeht. Und für den Fall, daß $\delta(\text{H}_A) \approx \delta(\text{H}_B)$ gilt, entwickelt sich dann daraus ein A_2M_3 -System, was zu dem beobachteten Pseudoquartett des A-Teils führt.

Die Multipletts der Methylprotonen erlauben es, die vicinalen $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten zu bestimmen. Sie betragen 7 – 7,5 Hz, was typischen Werten ungehindert drehbarer Methylgruppen entspricht. Ferner lassen sich die $^{31}\text{P}, ^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten der Methylprotonen leicht ableiten. In Zweifelsfällen geschieht dies durch Vergleich der Signale in Anwesenheit (^{31}P -gekoppeltes Spektrum) und Abwesenheit der $^{31}\text{P}, ^1\text{H}$ -Kopplung ($^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$).

Unglücklicherweise war es nicht möglich, eine eindeutige Signalzuordnung für die diastereotopen Protonen innerhalb der jeweiligen Methylengruppe zu erhalten. In einem Fall (**11**, $X = \text{Cl}$) wurde versucht, mittels NOE-Experimenten durch den Raum gehende $^1\text{H}-^1\text{H}$ -Wechselwirkungen aufzudecken, was jedoch scheiterte. Es konnten keinerlei signifikante Signalintensitätsverstärkungen zwischen Protonen unterschiedlicher Ethylgruppen gefunden werden. Als Grund hierfür ist wahrscheinlich die Tatsache anzusehen, daß die OEt-Gruppe eine antiperiplanare Orientierung des (P–O–C–C)-Fragments bevorzugt, so daß die Oxymethylenprotonen stets weit weg von allen anderen Protonen im Molekül angeordnet sind. Diese Annahme wird durch AM1-Berechnungen unterstützt.

Bei der Verbindung *trans*-2-Chlor-4,6-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphan-2-sulfid (**15**) handelt es sich um einen sechsgliedrigen Ring, welcher eine Sessel- oder Twistkonformation annehmen kann. Die Kopplungskonstante $^3J(\text{H}-4, \text{H}-5^{\text{ax}}) = 9,7$ Hz, zeigt jedoch klar eine *antiperiplanare* Konstellation der beiden Protonen an und beweist damit die Sesselkonformation. Gleichzeitig unterstreicht der Betrag dieser Kopplungskonstanten, daß ein durchaus denkbares Ringinversionsgleichgewicht stark unterdrückt wird, d. h. *ein* Konformer wird deutlich bevorzugt. Aufgrund vorangegangener Beobachtungen an verwandten Phosphanen^{104, 105} läßt sich erwarten, daß der elektronegativere Substituent die axiale Position einnimmt. Dieses kann als Folge des allgemeinen anomeren Effekts¹⁰⁴ angesehen werden. Weitere Beweise für diese Annahme werden durch die erfolgten Experimente geliefert (siehe Kapitel 4.4.2.3).

^{31}P -chemische Verschiebungen (vgl. Tabelle 4-5, Tabelle 4-6 sowie Tabelle 4-9, S. 84ff.) hängen stark von der Natur der gebundenen Substituenten ab und zeigen eine allgemeine Zunahmetendenz mit größer werdender Elektronegativität, obgleich von β - oder γ -Atomen (Methyl oder Ethyl) ausgehende Substituenteneffekte diese Tendenz umkehren können. Beispielsweise beträgt

im Methoxyderivat **10** die ^{31}P -chemische Verschiebung nur 109,1 ppm, wohingegen man in den korrespondierenden Brom- (**9**) und Chlorverbindungen (**8**) immerhin ein $\delta(^{31}\text{P}) = 110,5$ und $\delta(^{31}\text{P}) = 115,9$ beobachtet. Im Phosphatderivat **15** läßt sich demgegenüber mit $\delta(^{31}\text{P}) = 58,5$ eine signifikante Abschirmung feststellen.

Eine umgekehrte Tendenz beobachtet man für die ^{13}C -chemischen Verschiebungen (Tabelle 4-7 und Tabelle 4-8, S. 86) derjenigen Atome, die *direkt* an Phosphor gebunden sind (β -Effekt). Diese Tatsache stimmt mit anderen Molekülen überein, in denen das α -Atom Kohlenstoff anstelle von Phosphor ist.¹⁰⁶ Zwar nehmen ^{31}P , ^{13}C -Kopplungskonstanten über eine Bindung im allgemeinen mit zunehmender Elektronegativität der gebundenen Atome zu, aber wieder können Sekundäreffekte der Methyl- und Ethylgruppen diese Tendenz beeinflussen. Auf jeden Fall läßt sich festhalten, daß, verglichen mit den Phosphinaten (**7** – **10**), die Kopplungskonstanten *aliphatischer* Kohlenstoffe (wie auch hier im Falle der Phosphonate **11** – **14**) merklich größer sind. Wie erwartet, zeigen die *ipso*-Kohlenstoffatome der Verbindungen **7** – **10** wesentlich größere $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$ -Werte als die α -Kohlenstoffatome der *tert.*-Butylgruppen. Dies ist eine Folge des höheren s-Charakters der Hybridorbitale der aromatischen *ipso*-Kohlenstoffatome.¹⁰⁷

Tabelle 4-5. ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm, δ -Skala) der Phosphorthionate **7** – **10**; $^nJ(^{31}\text{P}, ^1\text{H})$ sind in *runden* Klammern angegeben, Werte in *eckigen* Klammern beziehen sich auf ^{19}F , ^1H - und ^{31}P , ^{19}F -Kopplungskonstanten (in Hz).^{a)}

	CH_3	<i>ortho</i> -H	<i>meta</i> -H	<i>para</i> -H	OCH_3	^{31}P
7	1,23 (18,1) [0,5]	7,83 (12,0) b.)	7,50 (3,6) b.)	7,58 (2,0) b.)	—	130,5 — [1044,7]
8	1,28 (20,5)	8,03 (13,1)	7,52 (4,0)	7,57 (2,3)	—	115,9 —
9	1,29 (21,2)	8,07 (13,3)	7,51 (4,0)	7,55 (2,4)	—	110,5 —
10	1,16 (17,3)	7,82 (11,4)	7,47 (3,3)	7,52 (1,7)	3,67 (13,0)	109,1 —

^{a)} In CDCl_3 ; gemessen bei 400 MHz (^1H); sämtliche ^{31}P -Messungen erfolgten bei 162 MHz; ^1H -chemische Verschiebungen relativ zu TMS ($\delta = 0$) als internen Standard; ^{31}P -chemische Verschiebungen relativ zu 85%iger H_3PO_4 ($\delta = 0$) als externen Standard.

^{b)} Nicht aufgelöst, d. h. $< 0,5$ Hz.

Tabelle 4-6. ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm, δ -Skala) der Phosphorthionate **11** – **14**; $^nJ(^{31}\text{P}, ^1\text{H})$ sind in Klammern angegeben.^{a), b)}

	$\text{P-CH}_2^{\text{c), d)}$	$\text{P-CH}_2\text{-CH}_3$	$\text{O-CH}_2^{\text{c), d)}$	$\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$	$\text{O-CH}_3,$ $\text{N-CH}_2^{\text{c), d)}$ oder $\text{S-CH}_2^{\text{c), d)}$	$\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$ oder $\text{S-CH}_2\text{-CH}_3$	^{31}P
11	a: 2,42 (21,0) b: 2,39 (20,7)	1,34 (26,5)	a: 4,37 (12,5) b: 4,22 (10,1)	1,39 b) 1,39	—	—	107,8 —
12	a/b: 1,97 (16,0)	1,18 (22,2)	a: 4,13 (10,4) b: 4,07 (11,4)	1,31 b) 1,31	3,71 (13,4)	—	104,7 —
13	a: 1,94 (15,6) b: 1,87 (15,8)	1,14 (22,2)	a: 4,07 (9,2) b: 3,76 (8,1)	1,27 b) 1,27	a/b: 3,23 (12,3)	1,10 b)	96,3 —
14	a/b: 2,18 (14,4)	1,25 (24,0)	a: 4,17 (10,0) b: 3,98 (10,0)	1,31 b) 1,31	a/b: 2,88 (14,3)	1,33 b)	112,8

^{a)} In CDCl_3 ; gemessen bei 500 MHz (^1H); sämtliche ^{31}P -Messungen erfolgten bei 162 MHz; ^1H -chemische Verschiebungen relativ zu TMS ($\delta = 0$) als internen Standard; ^{31}P -chemische Verschiebungen relativ zu 85%iger H_3PO_4 ($\delta = 0$) als externen Standard.

^{b)} Nicht aufgelöst, d. h. $< 0,5$ Hz.

^{c)} Eine stereochemische Zuordnung ist nicht möglich.

^{d)} $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 14 - 15$ Hz im Falle von NCH_2 , PCH_2 und SCH_2 , jedoch lediglich $10,0 - 10,2$ Hz im Falle von OCH_2 ; $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,0 - 7,5$ Hz.

Tabelle 4-7. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm, δ -Skala) der Phosphorthionate **7** – **10**; $^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$ sind in runden Klammern angegeben, Werte in eckigen Klammern beziehen sich auf $^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten (in Hz).^{a), b)}

	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	<i>ipso</i> -C	<i>ortho</i> -C	<i>meta</i> -C	<i>para</i> -C	OCH_3
7	37,7 (69,4) [15,5]	24,5 (1,3) b.)	129,8 (96,4) [18,3]	132,2 (10,6) [1,6]	128,3 (12,7) b.)	132,6 (3,0) [0,9]	—
8	42,5 (54,1)	24,6 (2,5)	131,2 (79,2)	133,0 (10,6)	128,1 (12,9)	132,4 (3,2)	—
9	43,7 (47,8)	24,9 (2,6)	131,3 (71,4)	133,3 (10,5)	128,0 (12,8)	132,4 (3,2)	—
10	36,5 (76,4)	24,5 (1,3)	130,5 (89,5)	132,9 (9,7)	128,1 (11,9)	131,7 (2,9)	51,9 (7,4)

^{a)} In CDCl_3 ; gemessen bei 100 MHz; chemische Verschiebungen relativ zu TMS ($\delta = 0$) als internen Standard.

^{b)} Nicht aufgelöst, d. h. < 1 Hz.

Tabelle 4-8. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm, δ -Skala) der Phosphorthionate **11** – **14**; $^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$ sind in runden Klammern angegeben (in Hz).^{a), b)}

	P-CH ₂	P-CH ₂ -CH ₃	O-CH ₂	O-CH ₂ -CH ₃	O-CH ₃ , N-CH ₂ oder S-CH ₂	N-CH ₂ -CH ₃ oder S-CH ₂ -CH ₃
11	35,5 (96,3)	7,3 (6,0)	63,1 (8,5)	15,7 (8,4)	—	—
12	26,9 (113,4)	6,9 (5,4)	62,6 (7,0)	16,3 (6,6)	52,7 (7,0)	—
13	26,4 (107,5)	7,2 (3,5)	59,4 (6,9)	16,0 (8,3)	39,5 (4,2)	14,5 (1,5)
14	32,6 (85,6)	7,0 (4,7)	61,0 (7,4)	15,9 (8,4)	28,1 (3,9)	16,4 (4,6)

^{a)} In CDCl_3 ; gemessen bei 100 MHz; chemische Verschiebungen relativ zu TMS ($\delta = 0$) als internen Standard.

Tabelle 4-9. ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm, δ -Skala) sowie $^nJ(^{31}\text{P}, ^1\text{H})$ und $^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$ in Hz von *trans*-2-Chlor-4,6-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphinan-2-sulfid **15**.^{a)}

Atom Nr.	$^1\text{H}^{\text{b)}$		^{13}C		^{31}P
	δ	$^nJ(^{31}\text{P}, ^1\text{H})$	δ	$^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$	δ
2	—	—	—	—	58,5
4	4,94	4,5	74,4	9,8	
5	ax: 2,23 eq: 1,98	1,0 $\approx 3^{\text{c)}$	37,1	8,6	
6	4,97	20,6 ^{c)}	79,0	11,3	
7	1,50	2,4	22,0	9,6	
8	1,64	^{d)}	20,7	1,9	

^{a)} In CDCl_3 ; gemessen bei 400 MHz (^1H) bzw. 100 MHz (^{13}C) bzw. 162 MHz (^{31}P); ^1H - und ^{13}C -chemische Verschiebungen relativ zu TMS ($\delta = 0$) als internen Standard; ^{31}P -chemische Verschiebungen relativ zu 85%iger H_3PO_4 ($\delta = 0$) als externen Standard.

^{b)} Homonukleare Kopplungskonstanten: $^2J(\text{H}-5^{\text{ax}}, \text{H}-5^{\text{eq}}) = 14,8$ Hz; $^3J(\text{H}-4, \text{H}-5^{\text{ax}}) = 9,7$ Hz; $^3J(\text{H}-4, \text{H}-5^{\text{eq}}) = 3,0$ Hz; $^3J(\text{H}-4, \text{H}-7) = 6,3$ Hz; $^3J(\text{H}-5^{\text{ax}}, \text{H}-6) = 5,4$ Hz; $^3J(\text{H}-5^{\text{eq}}, \text{H}-6) = 3,3$ Hz; $^3J(\text{H}-6, \text{H}-8) = 6,9$ Hz; $^4J(\text{H}-5^{\text{eq}}, \text{H}-7) = 2,4$ Hz.

^{c)} Die Werte stammen aus CH_3 -Entkopplungsexperimenten.

^{d)} Nicht aufgelöst, d. h. $< 0,5$ Hz.

4.4.2.2 Komplexierungsverschiebungen $\Delta\delta$

Komplexierungsverschiebungen $\Delta\delta$ sind als Differenz der chemischen Verschiebung der mit (R)-(+)– $\text{Rh}_2[\text{MTPA}]_4$ komplexierten Phosphorverbindungen **7** – **15** und dem Wert der chemischen Verschiebung im *freien* Substrat definiert. In Übereinstimmung mit bisherigen Erkenntnissen, die im Zusammenhang mit anderen Liganden gemacht wurden,^{49, 65, 74, 80} sind die im Falle von Protonen beobachtbaren $\Delta\delta$ -Werte klein ($< 0,5$ ppm) oder sogar unbedeutend. Sie sind größer für den ^{13}C -Kern ($< 2,5$ ppm) und ^{31}P -Kern ($< 7,5$ ppm), vgl. Tabelle 4-10 bis Tabelle 4-12 (S. 88f.). Diese Tatsache folgt jedoch den Erwartungen, berücksichtigt man nur einmal den wesentlich größeren chemischen Verschiebungsbereich der beiden Kerne verglichen mit dem des Protons. Wie schon bei den anderen bisher untersuchten Substanzklassen, findet man auch bei den hier untersuchten Thiophosphanen, daß *positive* Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\delta$) Atome betreffen, welche nahe der Komplexierungsstelle (hier: Schwefel; siehe weiter unten) gelegen sind. Sie lassen sich auf durch chemische Bindungen übertragene induktive Einflüsse zurückführen, wohingegen negative Werte an weiter entfernten Atomen auftreten und sich vermutlich auf Anisotropieeffekte der MOSHER-Säurereste zurückführen lassen.

Aufmerksamkeit verdient die Tatsache, daß ^{31}P , ^{13}C -Kopplungskonstanten über *eine* Bindung durch die Komplexierung am Rhodiumatom auf immerhin einen Wert zwischen 92 – 97% des *freien* Liganden vermindert sein können. Dieses scheint jedoch nur für aliphatische Kohlenstoffatome zuzutreffen. So wurden die folgenden Werte gemessen (Werte in Klammern sind Kopplungskonstanten der *freien* Liganden):

- **7**: $^1J((\text{H}_3\text{C})_3\text{CP}) = 67,3 \text{ Hz (69,4 Hz) [97\%]$, $^1J(\textit{ipso}\text{-CP})$: nicht feststellbar, $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}) = 1062,5 \text{ Hz (1044,7) [102\%]$;
- **8**: $^1J((\text{H}_3\text{C})_3\text{CP}) = 51,9 \text{ Hz (54,1 Hz) [96\%]$, $^1J(\textit{ipso}\text{-CP}) = 79,0 \text{ Hz (79,2 Hz)}$;
- **9**: $^1J((\text{H}_3\text{C})_3\text{CP}) = 45,4 \text{ Hz (47,9 Hz) [95\%]$, $^1J(\textit{ipso}\text{-CP}) = 71,2 \text{ Hz (71,4 Hz)}$;
- **10**: $^1J((\text{H}_3\text{C})_3\text{CP}) = 73,6 \text{ Hz (76,4 Hz) [96\%]$, $^1J(\textit{ipso}\text{-CP})$: nicht feststellbar;
- **11**: $^1J(\text{H}_2\text{CP}) = 88,8 \text{ Hz (96,3 Hz) [92\%]$;
- **12**: $^1J(\text{H}_2\text{CP}) = 107,8 \text{ Hz (113,4 Hz) [95\%]$;
- **13**: $^1J(\text{H}_2\text{CP}) = 102,1 \text{ Hz (107,5 Hz) [95\%]$;
- **14**: $^1J(\text{H}_2\text{CP}) = 85,6 \text{ Hz (78,0 Hz) [110\%]$.

Diese Beobachtung könnte abgeschwächten induktiven Effekten zugeschrieben werden, die sich wiederum auf die Komplexbildung mit (R)-(+)–Rh₂[MTPA]₄ zurückführen lassen. Demgegenüber sind die $^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F})$ in **7** sowie die $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$ in **14** leicht erhöht.

Tabelle 4-10. ^1H -, ^{31}P - und ^{13}C -NMR Komplexbildungsverschiebungen ($\Delta\delta$, in ppm) der Thiophosphane **7** – **10**.^{a)-c)}

	CH_3	<i>ortho</i> -H	<i>meta</i> -H	<i>para</i> -H	OCH_3	^{31}P
7	+0,07	+0,07/+0,03	$\approx -0,18$	+0,09	—	+4,0/+3,7
8	+0,09	+0,11/+0,05	-0,13/-0,17	-0,09	—	+1,7/+1,6
9	+0,09/+0,08	+0,10/+0,05	-0,13/-0,18	-0,08	—	+0,3/+0,26
10	+0,10	+0,19/+0,12	-0,09/-0,13	$\approx -0,05$	+0,05/-0,05	+2,0/+2,3

	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	<i>ipso</i> -C	<i>ortho</i> -C	<i>meta</i> -C	<i>para</i> -C	OCH_3
7	+0,1	0,0	n. d.	+0,4/+0,3	-0,1	+0,3	—
8	-0,2	+0,2	n. d.	+0,4/+0,3	0,0	+0,3	—
9	-0,4/-0,5	+0,1	-1,6/-2,0	+0,4/+0,3	+0,1/0,0	+0,3/+0,2	—
10	+0,5/+0,4	+0,3	-1,1/-1,4	+0,2	+0,1/0,0	+0,4	+1,9/+1,8

a) Molares Verhältnis [K] : [L] = 1 : 1; experimentelle Details siehe Text.

b) Falls die Signalaufspaltung < 0,01 ppm im Falle von ^1H bzw. < 0,1 ppm im Falle von ^{13}C beträgt, ist lediglich ein $\Delta\delta$ -Wert angegeben.

c) Die Werte von **10** sind in der Reihenfolge (R)-Enantiomer/(S)-Enantiomer angegeben, für die racemischen Gemische jedoch in rein willkürlicher Abfolge.

Tabelle 4-11. ^1H -, ^{31}P - und ^{13}C -NMR Komplexierungsverschiebungen ($\Delta\delta$, in ppm) der Thiophosphane **11** – **14**.^{a)-c)}

	P-CH ₂	P-CH ₂ -CH ₃	O-CH ₂	O-CH ₂ -CH ₃	O-CH ₃ , N-CH ₂ oder S-CH ₂	N-CH ₂ -CH ₃ oder S-CH ₂ -CH ₃
11	a: +0,20/+0,18 b: +0,17	-0,06/-0,05	a: +0,15/+0,17 b: +0,16	-0,03/-0,10	—	—
12	a/b: +0,19	-0,07/-0,08	a: +0,30 b: +0,14/+0,12	+0,04/0,0	+0,17/+0,14	—
13	a: +0,27 b: \approx +0,2	-0,08/-0,11	a: +0,12/+0,11 b: +0,35/+0,32	-0,08/-0,16	a/b: \approx +0,2	+0,09/+0,07
14	a/b: \approx +0,3	-0,09/-0,14	a: \approx +0,2 b: \approx +0,4	-0,17/-0,21	a/b: \approx +0,45	+0,13

	P-CH ₂	P-CH ₂ -CH ₃	O-CH ₂	O-CH ₂ -CH ₃	O-CH ₃ , N-CH ₂ oder S-CH ₂	N-CH ₂ -CH ₃ oder S-CH ₂ -CH ₃	^{31}P
11	-1,9/-2,0	-0,4	+1,9	-0,3	—	—	+7,3
12	-0,8	-0,5	+1,0/+0,9	-0,1/-0,2	+1,1/+1,0	—	+2,9/+2,8
13	-1,7/-2,1	-0,4	+1,5/+1,3	-0,3	+0,2	-0,1	+3,2/+3,1
14	-1,9/-2,3	-0,3	+2,4	-0,3	+0,4/+0,6	-0,4/-0,5	+5,9/+5,7

a) Molares Verhältnis [K] : [L] = 1 : 1; experimentelle Details siehe Text.

b) Falls die Signalaufspaltung < 0,01 ppm im Falle von ^1H bzw. < 0,1 ppm im Falle von ^{13}C und ^{31}P beträgt, ist lediglich ein $\Delta\delta$ -Wert angegeben.

c) Die Abfolge der Werte beinhaltet keinen Zusammenhang zur Absolutkonfiguration.

Tabelle 4-12. ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR Komplexierungsverschiebungen ($\Delta\delta$, in ppm) des Thiophosphans **15**.^{a)-c)}

Atom Nr.	$\Delta\delta(^1\text{H})$	$\Delta\delta(^{13}\text{C})$	$\Delta\delta(^{31}\text{P})$
2	—	—	+3,9/+3,7
4	-0,04/-0,02	+0,1/0,0	
5	ax: -0,08/-0,13 eq: -0,19/-0,21	+0,1/0,0	
6	-0,10/-0,19	0,0	
7	-0,05/-0,12	-0,2/-0,3	
8	-0,07/-0,11	0,0	

a) Molares Verhältnis [K] : [L] = 1 : 1; experimentelle Details siehe Text.

b) Falls die Signalaufspaltung < 0,1 ppm im Falle von ^{13}C beträgt, ist lediglich ein $\Delta\delta$ -Wert angegeben.

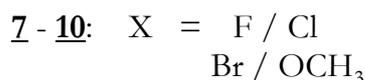
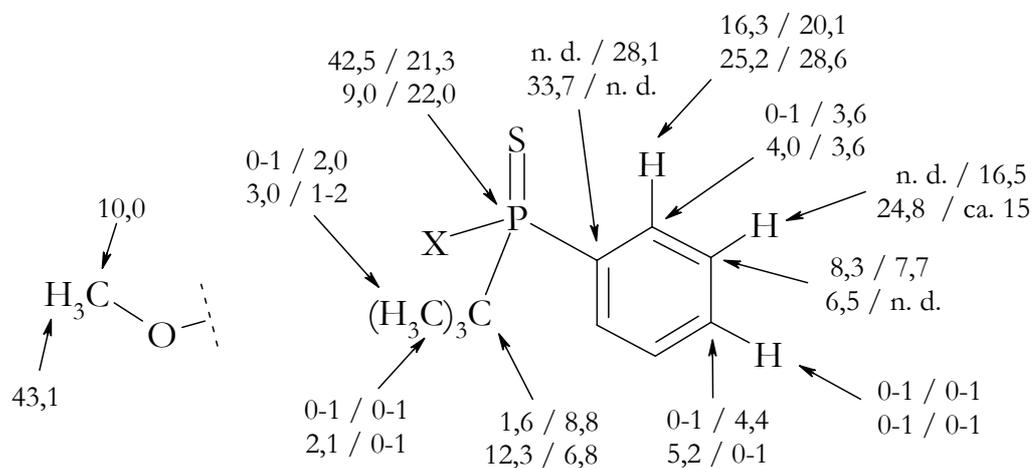
c) Die Abfolge der Werte beinhaltet keinen Zusammenhang zur Absolutkonfiguration.

4.4.2.3 Dispersionseffekte $\Delta\nu$ und chirale Erkennung

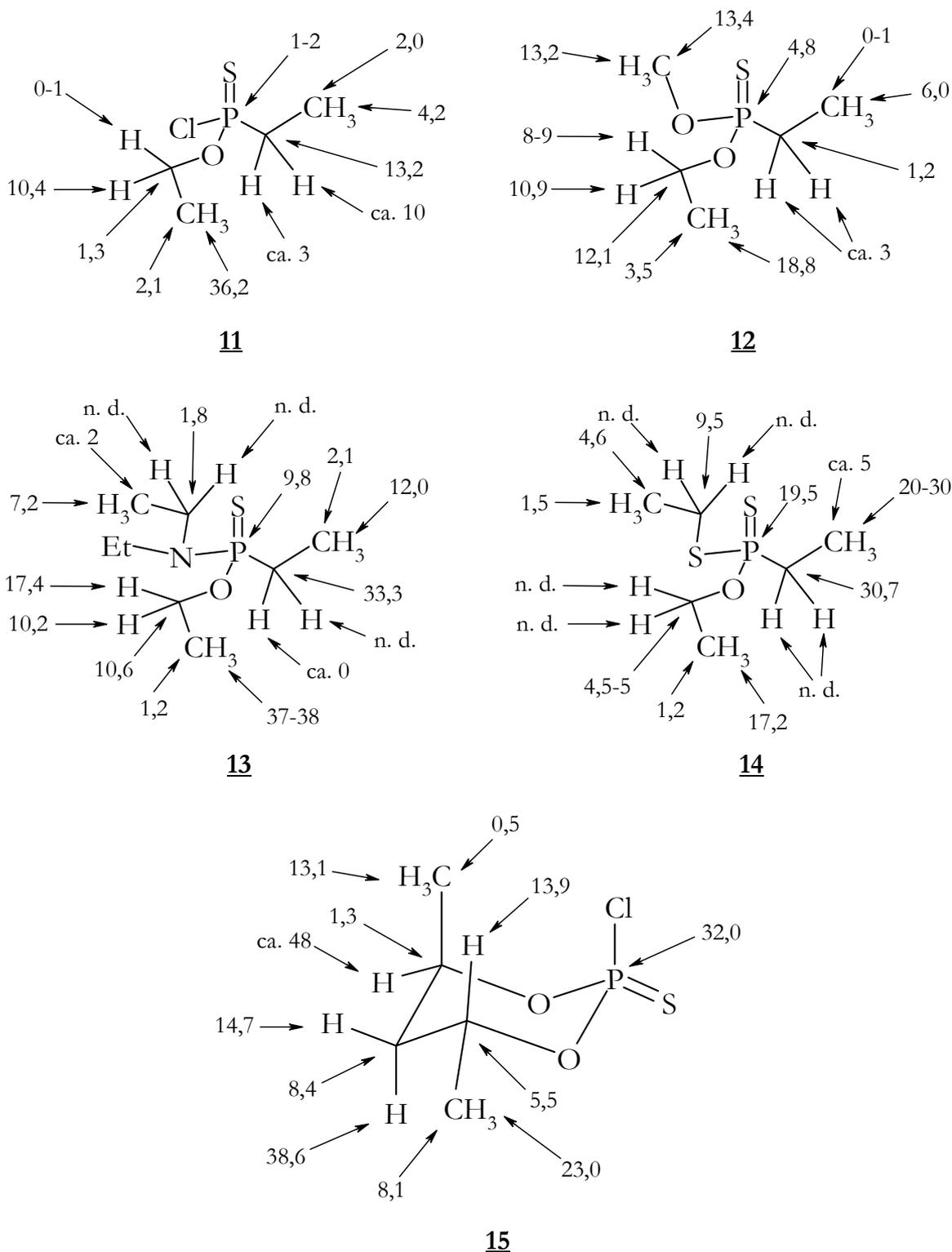
Die Phosphorthionate **7** – **15** bilden mit (R)-(+)–Rh₂[MTPA]₄ kinetisch instabile Komplexe. Folglich handelt es sich bei den beobachteten chemischen Verschiebungen um gewichtete Mittelwerte der korrespondierenden Verschiebungen des freien einerseits und andererseits des kom-

plexierten Substrats L. Der Einfachheit halber und aus Gründen einer besseren Vergleichbarkeit, wurden alle Experimente an (1 : 1)-Gemischen aus dem jeweiligem Phosphorhionat und (R)-(+)-Rh₂[MTPA]₄ in CDCl₃ durchgeführt, welchem zur Löslichkeitssteigerung des Dirhodiumkomplexes kleine Mengen deuterierten Acetons zugefügt wurden (hinsichtlich der Zugabe polarer, deuterierter Additive vgl. die Abhandlungen des Kapitels 3.5.2, S. 27),^{65,74} so daß die Meßlösungen 7,7 M bezüglich auf (R)-(+)-Rh₂[MTPA]₄ waren. Die chirale Erkennung basiert auf Dispersionen ($\Delta\nu$, in Hz), d. h. auf Verdopplungen von NMR-Signalen, welche auf die Existenz zweier diastereomerer Komplexe, nämlich (R)-(+)-Rh₂[MTPA]₄⋯(+)-L auf der einen Seite sowie (R)-(+)-Rh₂[MTPA]₄⋯(-)-L auf der anderen, zurückzuführen sind. Die beschriebenen Effekte sind aus Schema 4-13 für die Verbindungen **7** – **10** sowie aus Schema 4-14 (S. 91) für die Verbindungen **11** – **15** ersichtlich und in Abbildung 4-12 (S. 92) für alle Kerne der Verbindung **10** veranschaulicht.

In einigen Fällen war eine Interpretation der Dispersionseffekte nicht sicher; bei den ¹H-Signalen diastereotoper Methylenprotonen handelte es sich nämlich um komplexe Multipletts, welche nicht immer eindeutig auswertbar waren, insbesondere in Fällen, in denen die Differenz der chemischen Verschiebung der diastereotopen Protonen klein ist. Diese Fälle sind dann in Schema 4-13 sowie Schema 4-14 mit „n. d.“ (nicht detektierbar) gekennzeichnet.



Schema 4-13. ¹H-, ¹³C- und ³¹P-Dispersionseffekte $\Delta\nu$ der Verbindungen **7** – **10**. Die Daten sind für jeden Kern in Viererpaaren angeordnet. Die Werte verstehen sich derart, daß der oben links stehende für die Fluor-Verbindung und rechts daneben für das Chlorderivat gilt, in der Zeile darunter befinden sich die Werte für das Bromid (links) sowie nebenstehend für das Methoxyderivat (Werte in Hz; gemessen in CDCl₃, bei 400 MHz im Falle von ¹H, 100 MHz im Falle von ¹³C und 162 MHz im Falle von ³¹P; n. d.: nicht detektierbar).



Schema 4-14. ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -Dispersionseffekte $\Delta\nu$ der Verbindungen **11**–**15** (Werte in Hz; gemessen in CDCl_3 , bei 500 MHz im Falle von ^1H (**11**–**14**), 400 MHz im Falle von ^1H (**15**), 100 MHz im Falle von ^{13}C und 162 MHz im Falle von ^{31}P ; n. d.: nicht detektierbar).

Die Integration der in Abbildung 4-12 (S. 92) dargestellten OCH_3 - und ^{31}P -NMR-Signale liefert in guter gegenseitiger Übereinstimmung ein Enantiomerenverhältnis von (R) : (S) = 5,5 : 1. Auch die Übereinstimmung dieses Enantiomerenverhältnisses mit demjenigen, welches durch

OMELANCZUK *et al.* aus der spezifischen Drehung dieses Gemischs berechnet wurde, ist ausgezeichnet.

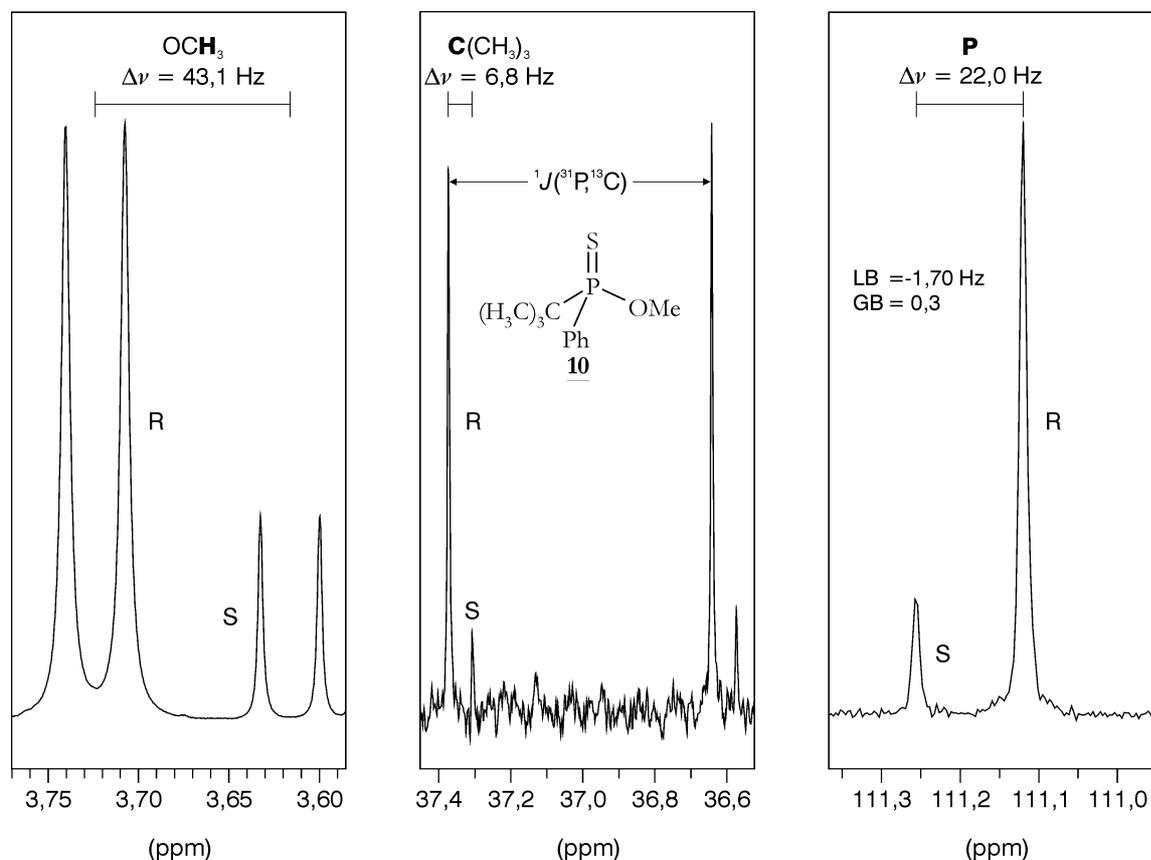


Abbildung 4-12. Dispersionseffekte $\Delta\nu$ der OCH₃-, C(CH₃)₃- und P-Atome eines (5,5 : 1)-Gemischs von (R)- und (S)-**10**.

Allerdings konnte wegen der Komplexität einiger Signale die Bestimmung von $\Delta\nu$ -Werten nicht in allen Fällen auf *direktem* Wege erfolgen. In den Phosphonothionaten **11** – **14** konnten die Multipletts durch ³¹P-Entkopplung derart vereinfacht werden, daß man aus dem Vergleich mit dem ³¹P-gekoppelten Spektrum ersieht, welche Signale doppelt erscheinen. Die Distanz (in Hz), d. h. die ¹H-Dispersion $\Delta\nu$, zwischen den beiden Multipletts wird so ermittelbar. Diese Vorgehensweise ist in Abbildung 4-13 (S. 93) für die drei Methylsignale gezeigt, welche die Verbindung **13** liefert. Im ¹H{³¹P}-Spektrum der Verbindung **13** in Gegenwart von (R)-(+)-Rh₂[MTPA]₄ gibt sich die PCH₂-Methylgruppe als doppeltes Triplet zu erkennen. Dagegen ist im ³¹P-gekoppelten Spektrum für diese Methylprotonen ein auf den ersten Blick komplex anmutendes Multiplett zu erkennen, aus dem sich jedoch unter Zuhilfenahme von Abbildung 4-13 b unter Berücksichtigung einer durch (R)-(+)-Rh₂[MTPA]₄ erfolgenden Aufspaltung ein *vierfaches* Triplet folgern läßt. Diese Interpretation wird noch deutlicher, wenn man sich zusätzlich noch das Signal der *freien* Verbindung **13** (hinsichtlich der spektroskopischen Daten vgl. Kapitel 6.4.15, S. 130) ins Gedächtnis zurückruft: hier zeigt sich die PCH₂-Methylgruppe nämlich als *doppeltes* Triplet. Daß das Signal der OCH₂-Methylgruppe keine nachweisbar große ³¹P-Kopplung beinhaltet, zeigt

wiederum ein Vergleich beider Abbildungen. Bei der ersten Betrachtung mag eventuell die in Teil b der Abbildung eingezeichnete Dispersion des Multipletts unverständlich sein.

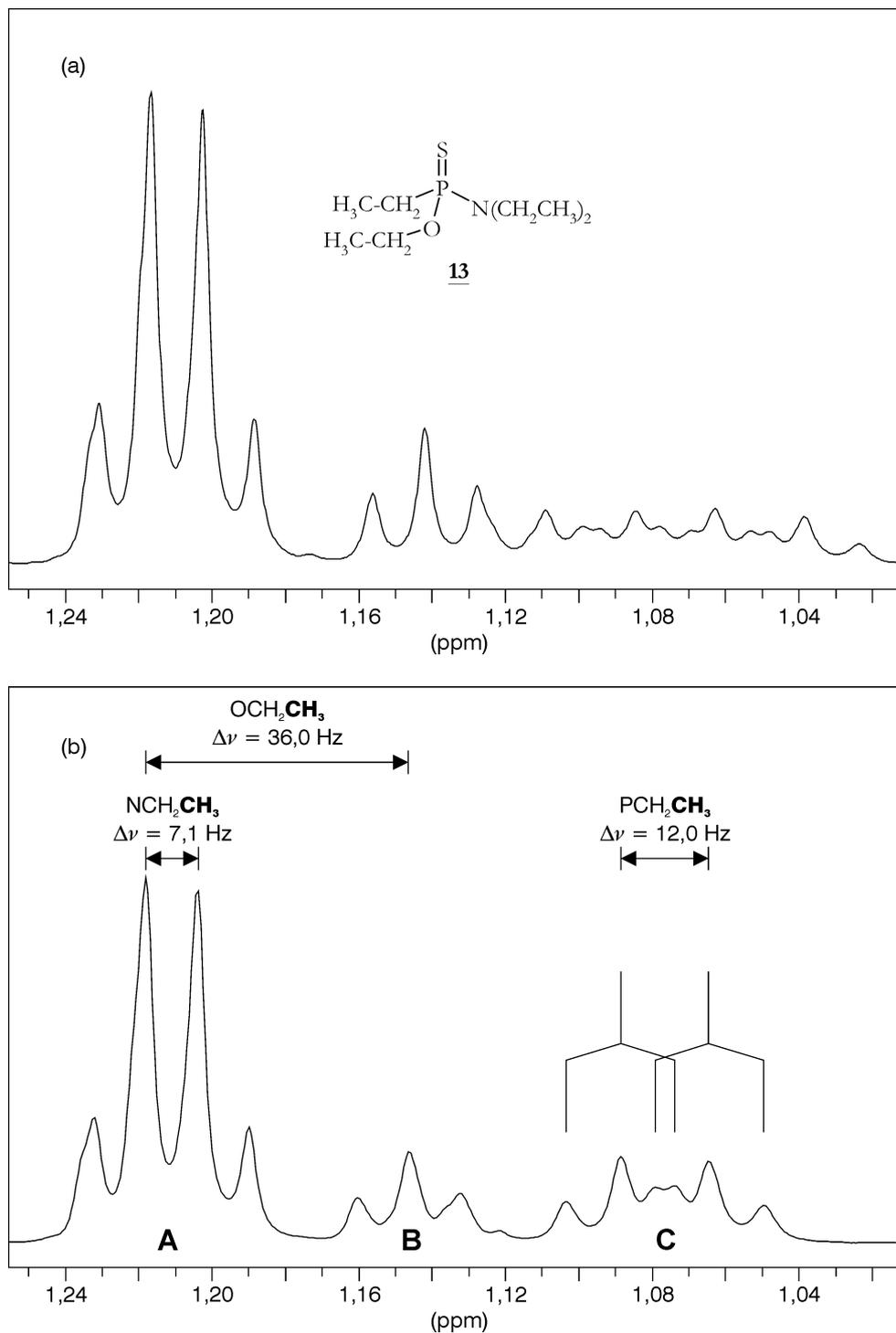


Abbildung 4-13. (a) ^{31}P -gekoppelte und (b) ^{31}P -breitbandentkoppelte ^1H -Signale der drei Methylgruppen von **13**; die Dispersionsseffekte $\Delta\nu$ lassen sich den Markierungen entnehmen; jede der eingezeichneten Pfeilspitzen entspricht dem Schwerpunkt eines Tripletts, von denen es mithin insgesamt sechs gibt. Weitere Erläuterungen finden sich im Text. Die Signalzuordnungen wurden widerspruchsfrei durch HH-COSY- und HMQC-Spektren belegt.

Hier sei jedoch auf die Integration verwiesen, die für die drei von vornherein erkennbaren Signalgruppen **A**, **B** und **C** von links nach rechts 7,5 (entsprechend 6 + 1,5), 1,5 sowie 3 Protonen

entspricht. Mit anderen Worten: Signalgruppe **A** beinhaltet den zweiten Satz des OCH₂–Methyl–Signals **B**. Die Integration macht darüber hinaus deutlich, daß *keine* Diskrepanz der Signalintensitäten von **A** gegenüber **B** und **C** vorliegt. Denn man mag wohl von der Intensität des Signals **A** derart beeindruckt sein, daß man vielleicht übersieht, daß mit der Struktur **13** ein *N,N*-Diethylderivat vorliegt. Es ist ein Irrtum anzunehmen, bei dem Signal **A** handele es sich um ein Quartett. Die Multipllettstruktur erklärt sich vielmehr folgendermaßen: Es tritt *keine* detektierbare ³¹P–¹H–Kopplung auf. Dies zeigt der Vergleich von Abbildung 4-13 a mit b. Die NCH₂–Methylprotonen des *freien* Substrats erscheinen in Form einer Tripletstruktur, welche in Gegenwart von (R)–(+)-Rh₂[MTPA]₄ zu zwei sich überlagernden Triplets aufgespalten wird, so daß man deshalb geneigt sein könnte, dies für ein Quartett zu halten.

Es war nicht möglich, die Δν–Werte von H–4 und H–6 in **15** aus dem Standard–¹H–NMR–Spektrum zu ermitteln. Jedoch lieferte die Entkopplung jedes der Methylsignale das Signal des jeweils direkt benachbarten Methinprotons, wohingegen die Signale der jeweils anderen drei Protonen noch durch Restkopplungen mit den Methylprotonen behaftet waren.

Jede der Verbindungen **7** – **15** bietet in Gegenwart von (R)–(+)-Rh₂[MTPA]₄ diverse Signale, anhand derer sich die Zusammensetzung des Gemischs diastereomerer Komplexe bestimmen läßt (außer im Falle der Verbindung **10**, bei der ein Gemisch beider Enantiomere im Verhältnis (R) : (S) = 5,5 : 1 zum Einsatz kam, handelte es sich sämtlich um racemische Gemische). Aus diesem Grunde kann man daher sehr wohl festhalten, daß die „Dirhodiummethode“ in der Lage ist, innerhalb einer Substanzklasse Enantiomerenverhältnisse zu bestimmen, die sich einer solchen *direkten* spektroskopischen Beobachtung bisher entzogen hat.

Nun ergibt sich die Frage, über welche Position sich die Phosphorthionate an (R)–(+)-Rh₂[MTPA]₄ koordinieren. Vorstehende Kapitel (4.1.2.8, S. 56 und 4.2, S. 60) sowie frühere Arbeiten über die „Dirhodiummethode“ zeigen, daß bei der Beantwortung dieser Frage HOMO/LUMO–Interaktionen zwischen Komplex und Substrat eine wesentliche Rolle spielen (wie in Schema 3-2 auf S. 23 im Falle der Xanthinderivate gezeigt). Beispielsweise erfolgt die Komplexierung von Methylphenylsulfoxid an (R)–(+)-Rh₂[MTPA]₄ im *festen* Zustand über das nichtbindende Orbital des Schwefelatoms.⁷⁴ F. A. COTTON *et. al.* zeigten kürzlich in einer Studie, welche sich auf Tetrakis–μ–(trifluoracetato)dirhodium(II), [Rh₂(OCOCF₃)₄], bezieht, daß Dimethylsulfoxid ambidenten Charakter hinsichtlich der Komplexierung an Dirhodiumtetraacetate besitzt.¹⁰⁸ *Ab initio* (HARTREE–FOCK STO–3G) und *semiempirische* (AM1) Berechnungen einiger zu **7** – **14** strukturverwandter Phosphorthionate offenbaren, daß das HOMO im wesentlichen ein nichtbindendes–Orbital des monovalenten Schwefelatoms ist, und Orbitale der an Phosphor

gebundenen Heteroatome in nur geringem Maße beigemengt sind (Abbildung 4-14). Folglich ist anzunehmen, daß *in Lösung* das Schwefelatom die bevorzugte Komplexbildungsstelle des jeweiligen Liganden an (R)–(+)-Rh₂[MTPA]₄ ist. Diese Annahme wird außerdem durch die Tatsache bekräftigt, daß sich Komplexbildungsverschiebungen ($\Delta\delta$) und Dispersionen ($\Delta\nu$) ziemlich gleichförmig verhalten – oder aber zumindest übereinstimmende Trends zeigen – was die beiden Sätze der Phosphino– und Phosphonothionate anbelangt und damit den gleichen Komplexbildungsmodus mit nur geringfügig variierender Komplexbildungsstärke nahelegen.

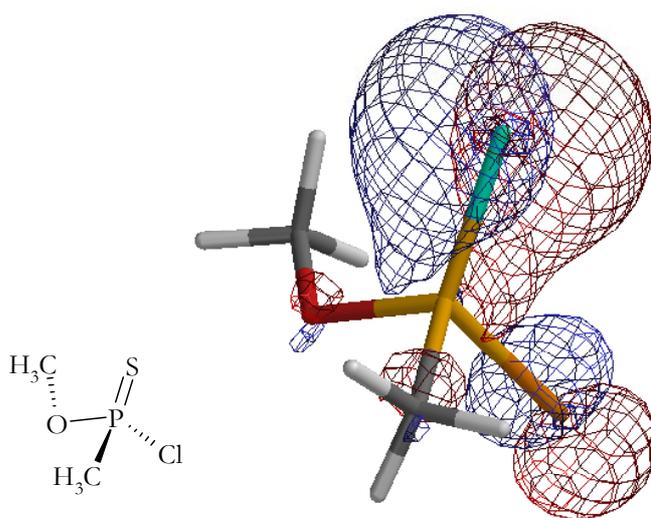


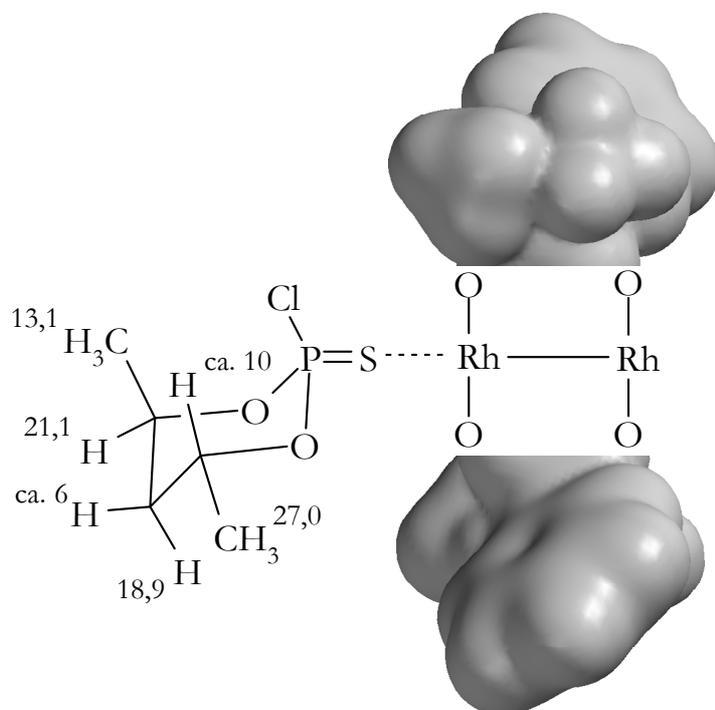
Abbildung 4-14. *Ab initio*-Berechnung (HARTREE–FOCK STO–3G) des HOMO von O-Methyl-methylphosphonochloridthionat (strukturverwandt mit **11**).

Bemerkenswerterweise ist festzustellen, daß eine deutliche Seitendifferenzierung der an den sechsgliedrigen Ring in **15** gebundenen Protonen existiert (Schema 4-15, S. 96).

Somit ist die Annahme berechtigt, daß größere Dispersionseffekte für kleinere Entfernungen zu den anisotropen MOSHER–Säureresten sprechen. Es sind zwei unterschiedliche Interpretationen denkbar:

- (a) wenn – wie weiter oben ausgeführt (Abschnitt 4.4.2.1, S. 78) – infolge des allgemeinen anomeren Effekts, welcher elektroneigativere Substituenten (wie hier Chlor) zur Einnahme der axialen Position veranlaßt (vgl. Lit.^{104,105}), Schwefel in die äquatoriale Stellung gedrängt wird, so stehen die $\Delta\nu$ -Effekte mit einer Schwefelkomplexbildung im Einklang;
- (b) alternativ würde eine Komplexbildung über das Chloratom notwendigerweise dessen äquatoriale Stellung implizieren, welche aber im Widerspruch zum allgemeinen anomeren Effekt stünde (4.4.2.1, S. 78)^{104,105} sowie zu den $\Delta\nu$ -Trends in den beiden Serien **7 – 10** und **11 – 14**.

Unglücklicherweise läßt sich daher keine endgültige Entscheidung präsentieren, zumal sämtliche Versuche, für röntgenkristallographische Untersuchungen geeignete Einkristalle zu züchten, scheiterten. Allerdings sprechen sehr viele der experimentellen Befunde für die Interpretation gemäß (a).



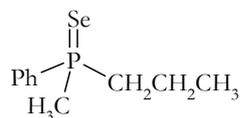
Schema 4-15. Schematische Ansicht der mit (R)-(+)-Rh₂[MTPA]₄ komplexierten Verbindung **15** zur Demonstration der verschiedenartigen Einflüsse, welche die Anisotropie der MOSHER-Säurereste [MTPA] im Hinblick auf Dispersionseffekte $\Delta\rho$ auf Ober- und Unterseite des sechsgliedrigen Rings ausübt; um eine bessere Übersichtlichkeit zu gewährleisten, sind lediglich zwei MTPA-Reste als raumerfüllende Modelle abgebildet.

4.5 ^{77}Se – Eine Sonde zur Bestimmung der Enantiomerenreinheit chiraler (P=Se)-Verbindungen?

Als einer der empfindlichsten der zur Bestimmung der Enantiomerenreinheit genutzten Kerne kann ^{77}Se mit einem chemischen Verschiebungsbereich von ungefähr 3400 ppm¹⁰⁹ angesehen werden. S. GRONOWITZ *et al.*¹¹⁰ berichten bereits 1984 von 2-Phenylselenenylpropionsäure im Zusammenhang mit der Bestimmung der Enantiomerenreinheit von Alkoholen, L. A. SILKS *et al.*¹¹¹ 1990 über ihre Untersuchungen der NMR-spektroskopischen Eigenschaften diastereomerer Selenone.

Die relative Empfindlichkeit des ^{77}Se -Kerns (Spin = $\frac{1}{2}$) bezogen auf ^1H beträgt $6,93 \cdot 10^{-3}$ bei einer natürlichen Häufigkeit des ^{77}Se -Isotops von 7,5%.¹¹² Zum Vergleich seien hier die entsprechenden Daten des in den vorliegenden Thionaten **7**–**15** ebenfalls enthaltenen ^{31}P -Kerns aufgeführt: Spin = $\frac{1}{2}$, die Empfindlichkeit relativ zu ^1H liegt bei $6,63 \cdot 10^{-2}$, natürliche Häufigkeit $^{31}\text{P} = 100\%$.

Die enorm große Bandbreite des oben genannten chemischen Verschiebungsbereiches des ^{77}Se -Kerns deutet schon dessen Empfindlichkeit gegenüber einer Änderung in seiner elektronischen Umgebung an. Daher ist zu erwarten, daß er sich als exzellente Monitorgruppe zur chiralen Erkennung in Verbindung mit (R)-(+)-Rh₂[MTPA]₄ eignen sollte.



16

Schema 4-16. (Methyl-propyl-phosphinoselenoyl)-benzol **16**.

Anhand der Verbindung **16** (Schema 4-16) galt es nun herauszufinden, ob sich der ^{77}Se -Kern tatsächlich zur *schnellen* Untersuchung der Enantiomerenreinheit chiraler (P=Se)-Verbindungen eignet. „Schnell“ heißt dabei, ob es ausreichend ist, eine *äquimolare* Lösung aus (R)-(+)-Rh₂[MTPA]₄ und der zu untersuchenden (P=Se)-Verbindung *ohne* Vorversuche anzusetzen und zu vermessen. Wegen der erwähnten hohen Empfindlichkeit hinsichtlich Änderungen in der elektronischen Umgebung des ^{77}Se -Kerns ist nämlich durchaus davon auszugehen, daß die angestrebte „schnelle“ Vorgehensweise einer *äquimolaren* Meßlösung derartig ausgeprägte Verschiebungseffekte nach sich zieht, daß das zugehörige NMR-Signal nicht mehr auffindbar ist.

Die in Tabelle 4-13, Tabelle 4-14 sowie Tabelle 4-15 (S. 99f.) aufgeführten Komplexierungsverschiebungen $\Delta\delta$ und Dispersionen $\Delta\nu$ für die Kerne ^1H , ^{13}C und ^{31}P bewegen sich im Bereich

dessen, was schon im Falle der chiralen Phosphorthionate **7** – **15** zu beobachten ist (Kapitel 4.4, S. 77). Auffällig ist hinsichtlich der Verbindung **16** nur die stark ausgeprägte Abschirmung (negative $\Delta\delta$ -Werte) des *direkt* an das Phosphoratom gebundenen Methyl- bzw. Methylenkohlenstoffatoms (P-CH₃ bzw. CH₂-CH₂CH₃) durch die Komplexbildung. Die Komplexbildungsverschiebung des erstgenannten ist so stark ausgeprägt, daß eine Unterscheidbarkeit hinsichtlich des Kohlenstoffatoms der Gruppe CH₂-CH₂-CH₃ erschwert ist. Für das *direkt* an das Phosphoratom gebundene Methyl-C ermittelt man immerhin einen $\Delta\delta$ -Wert von -4,3 und für das endständige Methylenkohlenstoffatom in CH₂-CH₂CH₃ einen $\Delta\delta$ -Wert von -2,4. Einen ähnlich starken Effekt zeigt das *ipso*-C-Atom der Phenylgruppe demgegenüber nicht.

Bezüglich der beabsichtigten Untersuchung der Tauglichkeit des Selenkerns als Monitorgruppe zur chiralen Erkennung in Gegenwart von (R)-(+)-Rh₂[MTPA]₄ ist festzuhalten, daß die angestrebte Vorgehensweise, äquimolare Gemische bestehend aus (P=Se)-Verbindung und (R)-(+)-Rh₂[MTPA]₄ bei Raumtemperatur zu messen, allzu vereinfachend ist. Es zeigt sich nämlich, daß sich das im *freien* Substrat **16** noch klar definierte Dublett ($\delta = -347,0$) des ⁷⁷Se-NMR-Spektrums im (1 : 1)-Gemisch mit (R)-(+)-Rh₂[MTPA]₄ nicht wiederfinden läßt. Zwar lassen sich, wenn man den Meßbereich (genauer gesagt die Sweepweite) vergrößert bzw. verschiebt, durchaus „signalverdächtige“ Peaks aufspüren. Dies gelingt jedoch nicht in einer reproduzierbaren Weise. In einem Fall deutete sich schwach eine extrem breite dublettartige Struktur mit Schwerpunkt bei $\delta = -291,2$ an. Jedoch kann man nicht behaupten, es handele sich dabei wirklich um das gesuchte Sesignal. Selbst weitere Messungen waren nicht von Erfolg gekrönt, in denen die Zahl der Akkumulationen/Scans bis hinauf auf 10 *K* gesteigert wurde und das unter zusätzlicher Variation des Parameters D1 (Prescan-/Relaxationsdelay), welcher die Spin-Gitter-Relaxationszeiten *T*₁ berücksichtigt. Diese werden von der Gruppe L. A. SILKS *et al.* für Dialkylselenide, Diaryldiselenide und Selenocarbonyle im Bereich zwischen 1–27 Sekunden angegeben.¹¹¹

Eine mögliche, noch zu untersuchende Erklärungsmöglichkeit ist, daß das ⁷⁷Se-Atom wegen seines vermutlich im Vergleich zu den Kernen ¹H, ¹³C und ³¹P großen Unterschieds der δ -Werte in der freien und komplexierten Verbindung **16** bei Raumtemperatur bereits in der Koaleszenz für das im Abschnitt 3.4 (S. 24) beschriebene Komplexbildungsgleichgewicht liegt, wodurch die Signale so stark verbreitert sind, daß sie im Rauschen nicht mehr identifiziert werden können.

Diese Hypothese muß noch durch Temperaturvariation überprüft werden. Falls sie richtig ist, ist zu erwarten, daß ⁷⁷Se eine ausgezeichnete Sonde bei einem Verhältnis Se-Substrat : **Rh*** = 1 : 1 ist. Einer *schnellen* Bestimmung der Enantiomerenreinheit durch eine ⁷⁷Se-NMR-Messung stehen

jedoch sowohl die nötige Temperaturvariation (genauer gesagt eine Temperaturerhöhung) und eine sukzessive Erhöhung der Rh^* -Konzentration in der Meßlösung entgegen.

Tabelle 4-13. ^1H -NMR-chemische Verschiebungen, Komplexierungsverschiebungen ($\Delta\delta$, in ppm) sowie Dispersionseffekte ($\Delta\nu$, in Hz, n. d.: nicht detektierbar) der (P=Se)-Verbindung **16**.^{a)}

	$\delta(^1\text{H})$ [ppm]	$\delta(^1\text{H})$ [ppm] ^{b)}		$\Delta\delta$ [ppm] ^{b), c)}		$\Delta\nu$ [Hz] ^{b)}
		16 + (R)-(+)-Rh ₂ [MTPA] ₄				
P-CH ₃	2,15	2,17	2,14	+0,02	-0,01	13,7
CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	0,99	0,88	0,84	-0,11	-0,15	16,2
CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	a: ≈ 1,52	a: ≈ 1,49 ^{d)}		≈ -0,03 ^{d)}		n. d. ^{e)}
	b: ≈ 1,68	b: ≈ 1,75 ^{d)}		≈ +0,07 ^{d)}		n. d. ^{e)}
CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	a/b ≈ 2,20	2,39	2,35	+0,19	+0,15	17,7
<i>o</i> -CH	7,91	8,05 ^{d)}		+0,14		13,4
<i>m</i> -CH	≈ 7,52	7,46 ^{d)}		-0,06		2,5
<i>p</i> -CH	≈ 7,51	überlappt m. <i>m</i> -CH		überlappt m. <i>m</i> -CH		n. d. ^{e)}

a) In CDCl₃; gemessen bei 400 MHz; ^1H -chemische Verschiebungen relativ zu TMS ($\delta = 0$) als internen Standard.

b) Molares Verhältnis [K] : [L] = 1 : 1.

c) Die $\Delta\delta$ -Werte sind in rein willkürlicher Abfolge angegeben.

d) Nicht auflösbar.

e) n. d.: nicht detektierbar aufgrund von Überlappungen oder Signalkomplexität.

Tabelle 4-14. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-chemische Verschiebungen, Komplexierungsverschiebungen ($\Delta\delta$, in ppm) sowie Dispersionseffekte ($\Delta\nu$, in Hz) der (P=Se)-Verbindung **16**.^{a)}

	$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]	$\Delta(^{13}\text{C})$ [ppm] ^{b)}		$\Delta\delta$ [ppm] ^{b), c)}		$\Delta\nu$ [Hz] ^{b)}
		16 + (R)-(+)-Rh ₂ [MTPA] ₄				
P-CH ₃	21,1	16,9	16,8	-4,2	-4,3	7,9
CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	15,0	14,7		-0,3		5,2
CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	17,0	17,0		±0,0		1,7
CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	37,0	34,6	34,5	-2,4	-2,5	11,4
<i>ipso</i> -C	131,1	130,6	130,5	-0,5	-0,6	9,8
<i>o</i> -C	131,0	131,4	131,3	+0,4	+0,3	3,2
<i>m</i> -C	128,6	128,9	128,8	+0,3	+0,2	4,2
<i>p</i> -C	131,6	132,0 ^{d)}		+0,4		3,1

a) In CDCl₃; gemessen bei 100 MHz; chemische Verschiebungen relativ zu TMS ($\delta = 0$) als internen Standard.

b) Molares Verhältnis [K] : [L] = 1 : 1.

c) Die $\Delta\delta$ -Werte sind in rein willkürlicher Abfolge angegeben.

Tabelle 4-15. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ –NMR–chemische Verschiebungen, Komplexierungsverschiebungen ($\Delta\delta$, in ppm) sowie Dispersions-
effekte ($\Delta\nu$, in Hz) der (P=Se)–Verbindung **16**.^{a)}

	$\delta(^{31}\text{P})$ [ppm]	$\Delta(^{31}\text{P})$ [ppm] ^{b)}	$\Delta\delta$ [ppm] ^{b), c)}	$\Delta\nu$ [Hz] ^{b)}		
		16 + (R)-(+)–Rh ₂ [MTPA] ₄				
P	27,3	30,9	30,8	+3,6	+3,6	9,0

a) In CDCl₃; gemessen bei 162 MHz; ^{31}P –chemische Verschiebungen relativ zu 85%iger H₃PO₄ ($\delta = 0$) als externen Standard.

b) Molares Verhältnis [K] : [L] = 1 : 1.

c) Die $\Delta\delta$ –Werte sind in rein willkürlicher Abfolge angegeben.

Tabelle 4-16. ^{77}Se –NMR–chemische Verschiebungen, Komplexierungsverschiebungen ($\Delta\delta$, in ppm) sowie Dispersions-
effekte ($\Delta\nu$, in Hz) der (P=Se)–Verbindung **16**; n. d.: nicht detektierbar.^{a)}

	$\delta(^{77}\text{Se})$ [ppm]	$\delta(^{77}\text{Se})$ [ppm] ^{b)}	$\Delta\delta$ [ppm] ^{b)}	$\Delta\nu$ [Hz] ^{b)}
		16 + (R)-(+)–Rh ₂ [MTPA] ₄		
Se	-347,0	n. d. ^{c)}	n. d. ^{c)}	n. d. ^{c)}

a) In CDCl₃; gemessen bei 76 MHz; ^{77}Se –chemische Verschiebungen relativ zu Diphenyldiselenid ($\delta = 0$) als externen Standard.

b) Molares Verhältnis [K] : [L] = 1 : 1.

c) n. d.: nicht detektierbar.

5 Zusammenfassung

Die vorab durchgeführten Experimente zur Optimierung der Meßparameter und relativen Konzentration von (R)-(+)-Rh₂[MTPA]₄, Ligand/Substrat und polaren Additiven (Aceton-d₆, Methanol-d₄ sowie Acetonitril-d₃) lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- (a) Das optimale [K] : [L]-Verhältnis beträgt ca. 1 : 1. Wenn man geringere Mengen (R)-(+)-Rh₂[MTPA]₄ verwendet, wird man zwar geringere, oft jedoch durchaus noch tolerable Dispersionen finden. Dies hat zudem den Vorteil, daß man mit größeren Gesamtkonzentrationen von L arbeiten kann, was das Signal-zu-Rausch-Verhältnis verbessert und die Meßzeit verringert.
- (b) Im Falle, daß eine Bestimmung der Enantiomerenreinheit das einzige Ziel der Messung ist, sollte man sich auf die ¹H-NMR-Spektroskopie beschränken und möglichst *kein* polares Additiv zusetzen. Dies geht allerdings mit einer relativ geringen Gesamtkonzentration einher, was aber bei hohen Magnetfeldern die Meßzeiten dennoch nicht übermäßig verlängert.
- (c) Ist man – wie in dieser Arbeit – an einer *detaillierten* Analyse interessiert (Messung auch von ¹³C-NMR-Spektren), empfiehlt sich die Zugabe von bis zu 20-molarem Überschuß (relativ zu L) von Aceton-d₆ oder Acetonitril-d₃. Von Methanol-d₄ als Additiv ist abzuraten.

Es wurden vollständige ¹H- und ¹³C-Signalzuordnungen sowie Konformationsanalysen racemischer Gemische der Xanthinderivate **3** – **6** durchgeführt. Die meisten ¹H- und ¹³C-NMR-Signale ließen sich in Anwesenheit des enantiomerenreinen Dirhodiumkomplexes (R)-(+)-Rh₂[MTPA]₄ auflösen, so daß hiermit eine eindeutige und einfache Methode zur chiralen Erkennung innerhalb dieser multifunktionellen Verbindungsklasse zur Verfügung steht. Eine ausführliche Interpretation der Signalverschiebungen ($\Delta\delta$) und Dispersionen ($\Delta\nu$) der diastereomeren Komplexe deutet darauf hin, daß das π -Elektronensystem entlang der (C-4)-(C-5)-Bindung des mittleren Imidazolrings (Ring **B**) die Bindung der Xanthinderivate an den Dirhodiumkomplex bewerkstelligt. Diese Annahme basiert auf HOMO/LUMO-Betrachtungen sowie auf Überlegungen zu einer auftretenden Rückbindung und auf der Tatsache, daß die diastereotopen Dispersionseffekte der Methylenprotonen unterschiedlich stark ausgeprägt sind, je nachdem auf welcher Seite der „Molekülebene“ sie sich befinden. Die ¹³C-Signalverschiebungen bewegen sich im Bereich zwischen 0,5 und 1 ppm in unmittelbarer Nähe

der Komplexbildungsstelle und werden zur Peripherie des Moleküls hin immer kleiner. Dispersionseffekte finden sich an allen Positionen des *gesamten* Moleküls.

Anhand von IR- und NMR-Studien wurde gezeigt, daß die Xanthinderivate **4**–**6** in Lösung eine „side-on“-Koordinationsart an den chiralen Dirhodiumkomplex (R)-(+)–Rh₂[MTPA]₄ bevorzugen, während im Festkörper die Carbonylgruppen involviert sind. Im Falle der Verbindung **3** leisten zur Anbindung an den Dirhodiumkomplex in Lösung auch die Carbonylgruppen C-2 und C-6 zumindest einen Beitrag. Röntgenstrukturuntersuchungen ergaben, daß im Festkörper alternierende, unendliche Stränge von **3** und (R)-(+)–Rh₂[MTPA]₄ vorliegen. Die Bestimmung des Enantiomerenüberschusses des chiralen Xanthinderivates **3** ließ sich leicht anhand der „Dirhodiummethode“ (¹H- und ¹³C-NMR in Gegenwart von (R)-(+)–Rh₂[MTPA]₄) bewerkstelligen.

Enantiomerenverhältnisse von Verbindungen mit (P=S)-Funktionen lassen sich durch ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-spektroskopische Untersuchungen ihrer diastereomeren Komplexe mit (R)-(+)–Rh₂[MTPA]₄ ermitteln. Innerhalb dieser Verbindungsklasse ist das die bisher am einfachsten und am schnellsten zugängliche spektroskopische Methode zur chiralen Erkennung. Während Komplexbildungsverschiebungen $\Delta\delta$ mäßig oder gar vernachlässigbar sind, lassen sich *signifikante* Signaldispersionen $\Delta\nu$ beobachten. Es wurden Überlegungen hinsichtlich des Komplexbildungsmodus vorgestellt. Die NMR-spektroskopischen Eigenschaften der *freien* (P=S)-Verbindungen **7**–**15** sowie der (P=Se)-Verbindung **16** werden detailliert beschrieben.

Die Verwendung des ⁷⁷Se-Kerns als Monitorgruppe zur chiralen Erkennung scheitert daran, daß man sich bei der untersuchten Verbindung **16** bei Raumtemperatur im Koaleszenzbereich befindet. Zudem ist die Verwendung *äquimolarer* Gemische mit (R)-(+)–Rh₂[MTPA]₄ ohne Vorversuche zu forschen. Dies zeigt auch die Fortsetzung der Untersuchungen anderer Se-Verbindungen in der NMR-Abteilung.

6 Experimenteller Teil

6.1 Beschreibung der verwendeten Geräte und Untersuchungsmethoden

6.1.1 Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die NMR-Messungen wurden mittels der in Tabelle 6-1 aufgeführten Spektrometer der Firma BRUKER durchgeführt.

Tabelle 6-1. Bei den NMR-Messungen verwendete Spektrometer.

Gerätebezeichnung	Feldstärke B_0 [T]	Resonanzfrequenz			
		^1H [MHz]	^{13}C [MHz]	^{31}P [MHz]	^{77}Se [MHz]
BRUKER WP-200 SY	4,70	200	50,288	a.)	b.)
BRUKER AVANCE-200 ^{c)}	4,70	200	50,288	a.)	b.)
BRUKER AM-400	9,40	400	100,577	161,923	76,27
BRUKER AVANCE-400 ^{d)}	9,40	400	100,577	161,923	76,27
BRUKER AVANCE-500 ^{e)}	11,74	500	125,721	202,404	b.)

a.) Auf dem 200 MHz-Gerät erfolgten keinerlei ^{31}P -Messungen.

b.) Auf diesen Geräten erfolgten keinerlei ^{77}Se -Messungen.

c.) DPX 200; Probenkopf: 5 mm; dual ^{13}C - ^1H .

d.) DPX 400; Probenkopf: 5 mm; QNP $^1\text{H}/^{77}\text{Se}/^{13}\text{C}/^{31}\text{P}$ mit Z-Gradient.

e.) DRX 500; Probenkopf: 5 mm BB-invers mit Z-Gradient.

Alle NMR-Messungen erfolgten bei Raumtemperatur in 5 mm-Röhrchen, deuteriertem Lösungsmittel und, sofern nicht anders angegeben, mit Tetramethylsilan (TMS) als internen Standard. Die chemischen Verschiebungen δ sind in (ppm) angegeben. Die Signalform wird mit Hilfe der Multiplizität der Signale durch folgende Abkürzungen wiedergegeben:

s = Singulett; d = Dublett; t = Triplet; q = Quartett; m = Multiplett; dm = doppeltes Multiplett; br = breites Signal; dd = Dublett von Dubletts; ddd = Dublett von Dubletts von Dubletts; dt = Dublett von Triplets, dq = Dublett von Quartetts; ddq = Dublett von Dublett von Quartetts usw.

Der Betrag von Kopplungskonstanten über n Bindungen (nJ) ist in Hertz (Hz) angegeben. *Homonukleare* Protonenkopplungen werden in der Schreibweise „ nJ = Wert“ angegeben. In Fällen, in denen dagegen *heteronukleare* Kopplungskonstanten aufgeführt sind, werden die Kopplungspartner explizit in nachgestellten Klammerausdrücken genannt.

Die *Bezifferung* der einzelnen Positionen in den diversen untersuchten Molekülen zwecks Zuordnung zu den Signalen in den Spektren folgt nicht zwangsläufig der durch die IUPAC-Nomenklatur vorgeschriebenen Zählweise. Dies zu wissen ist von großer Wichtigkeit, da doch die hier verwendeten *Verbindungsnamen* auf den IUPAC-Regeln basieren.

Alle ^{13}C -NMR-Spektren wurden unter ^1H -Breitbandentkopplung ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) aufgenommen. Zur Signalzuordnung wurden einerseits DEPT90- (Impulswinkel $\Theta = 90^\circ$, liefert das CH-Subspektrum mit positiver Signalamplitude) und DEPT135-Experimente (Impulswinkel $\Theta = 135^\circ$, liefert das CH/CH₃-Subspektrum mit positiver sowie das CH₂-Subspektrum mit negativer Signalamplitude) herangezogen. Wenn notwendig, wurden die Zuordnungen der Signale und/oder die Kopplungspartner durch zweidimensionale δ,δ -korrelierte-NMR-Spektroskopie wie gs-(gradient selected) $^1\text{H},^1\text{H}$ -COSY, gs-HMQC, gs-HSQC-edit, gs-HMBC und NOESY gesichert. Sämtliche Spektren wurden an den oben genannten NMR-Spektrometern unter Verwendung von Software und Parametern der Firma BRUKER bzw. eigens im Arbeitskreis optimierter Pulsprogramme gemessen.

6.1.2 Infrarotspektroskopie (IR)

Die Aufnahme der Infrarotspektren in Lösung (Lösungsmittel CHCl₃ bzw. CDCl₃) erfolgte mit einem IR-Spektrometer der Firma BRUKER, Modell IFS 25 bei Raumtemperatur gegen Luft als Referenz.

IR-Spektren, welche *nicht* in Lösung gemessen wurden, wurden mittels eines FT-IR Spektrometers Vector 22 der Firma BRUKER bei Raumtemperatur vermessen, in dem eine ATR-Einheit, auch Golden Gate genannt, installiert ist. Der IR-Strahl, der beim herkömmlichen Verfahren durch die zuvor bereitete Probe (in KBr, Chloroform oder als Kapillarfilm) geschickt wird, wird beim Golden-Gate-Verfahren zunächst über eine Transferoptik mittels eines Diamant-ATR-Kristalls fokussiert und anschließend an der Grenzschicht Kristall/Probe reflektiert. Schließlich gelangt er wieder aufgeweitet zum Detektor. Um an der Grenzschicht Kristall/Probe erhöhte Eindringtiefen des IR-Strahls in die Probe und damit eine genügend hohe Absorption zu erreichen, wird die Probe bei der Messung mittels einer Anpreßvorrichtung an den ATR-Kristall gepreßt. Vorteile dieser Meßmethode sind die einfachere Probenvorbereitung und es erübrigt sich der Verbrauch von KBr, Chloroform und NaCl-Küvetten bei gleicher Spektrenqualität und nur geringem Substanzverbrauch (ca. 5 mg).

Die Festkörperspektren der im Kapitel 4.2 (S. 60) untersuchten Xanthinderivate **3** sowie **4** – **6** in Gegenwart von (R)-(+)–Rh₂[MTPA]₄ wurden mit Feststoffen angefertigt, bei denen es sich

um äquimolare Gemische aus dem jeweiligen racemischen Substrat mit dem Dirhodiumkomplex handelt. Sie wurden durch Vereinigen entsprechender Volumina von CDCl_3 -Lösungen definierter Konzentration und nachfolgendes Einengen am Rotationsverdampfer sowie Trocknung im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur erhalten.

Die Wellenzahlen der charakteristischen Banden sind in cm^{-1} angegeben. Die Abkürzungen für die Intensitäten der Banden lauten wie folgt: s = stark; m = mittel; w = wenig intensiv.

Die Bearbeitung und Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm Opus NT, Version 2.05 der Firma BRUKER.

6.1.3 Massenspektrometrie (MS, FAB-MS, HRMS)

Die massenspektrometrischen Analysen erfolgten an einem Gerät des Typs MAT 312 der Firma FINNIGAN bei einem Ionisierungspotential von 70 eV. Hochaufgelöste Massenspektren wurden mit einem Gerät vom Typ Autospec der Firma VG erhalten.

Angegeben sind jeweils neben den Meßtemperaturen die Massepeaks (genauer: das Masse/Ladungs-Verhältnis, m/z) und in Klammern dahinter die auf den Basispeak (= 100%) bezogene Intensität in Prozent. FAB-MS-Spektren der Dirhodiumkomplexe wurden bei Raumtemperatur in einer Milchsäure-Matrix (Molmasse $90,08 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) bzw. in einer 2-Nitrobenzylalkohol-Matrix (2-NBA, Molmasse $153,14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) gemessen.

6.1.4 Röntgenstrukturanalysen (X-Ray-Diff.)

Die Röntgenstrukturanalysen wurden mit einem Diffraktometer IPDS des Herstellers STOE bei Raumtemperatur mit MoK_α -Strahlung durchgeführt. Die zur Datenreduktion und Verfeinerung der Meßdaten verwendete Software waren IPDS Software von STOE und SHELXS-86¹¹³ (Strukturermittlung) sowie SHELXL-93¹¹⁴ (Strukturverfeinerung). Des weiteren wurden folgende Programme verwendet: PLATON¹¹⁵ (Strukturanalyse), MOPL0¹¹⁶, sowie CS Chem3D, Version 5.0a37 der Firma CAMBRIDGESOFT CORPORATION.

6.1.5 Software

Für sämtliche *semiempirischen* (AM1) und *ab initio*-Berechnungen (HARTREE-FOCK 3-21G, HARTREE-FOCK STO-3G) wurde das PC-basierte Programmpaket PC Spartan Pro, Version 1.0.3 des Herstellers CHEMCAD verwendet.

6.1.6 Elementaranalysen (EA)

Die Elementaranalysen wurden mit einem Gerät des Typs Elementar Vario EL der Firma ELEMENTAR ANALYSEGERÄTE GmbH gemessen.

6.1.7 Bestimmung der spezifischen Drehung

Die spezifische Drehung, $[\alpha]_{\lambda}^{\vartheta}$, wurde mit einem Polarimeter PERKIN–ELMER 341 gemessen. Die benutzte Wellenlänge λ , die Meßtemperatur ϑ , das Lösungsmittel und die Konzentration der Meßsubstanz sind jeweils angegeben.

6.1.8 Schmelzpunkte (Smp.)

Schmelzpunkte wurden mit Hilfe einer GALLENKAMP–Apparatur MPD350.BM2.5 bestimmt und sind nicht korrigiert.

6.1.9 Ultraschall–Experimente

Um den Lösungsvorgang des Dirhodiumkomplexes zu unterstützen und zu beschleunigen, wurde Ultraschall mit dem Gerät T 460/H der Firma OMNILAB mit einer HF–Frequenz von 35 kHz appliziert.

6.1.10 Präparative Säulenchromatographie

wurde mit Silicagel der Firma J. T. BAKER (30–60 μm Korndurchmesser) bei schwachem Überdruck durchgeführt.

6.1.11 Analytische Dünnschichtchromatographie

wurde mit Aluminium–Fertigplatten 60 F₂₅₄ der Firma E. MERCK (Schichtdicke 0,2 mm) durchgeführt. Die Detektion erfolgte mittels einer UV–Lampe bei 254 nm bzw. durch Anfärben mit Cer–(IV)–sulfat/Molybdätophosphorsäure–Lösung sowie Vanillintauchreagenz und anschließendem Erhitzen auf ca. 160°C.

6.2 Verwendete Chemikalien und deren Vorbehandlung

6.2.1 Organische Lösungsmittel und Synthesereagenzien

Tabelle 6-2. Verwendete organische Lösungsmittel und Synthesereagenzien.

Lösungsmittel	Hersteller	Qualität
Aceton	RIEDEL-DE HAËN	techn.
Aceton-d ₆	DEUTERO GMBH	99,5% ^{a)}
Acetonitril	J. T. BAKER	≥99%
Acetonitril-d ₃	ACROS	99% ^{a)}
Benzol	ACROS	99%
Chloroform	RIEDEL-DE HAËN	techn.
Chloroform-d ₁	DEUTERO GMBH	99,8% ^{a)}
Deuteriumoxid	MERCK	≥99,8% ^{a)}
Dichlormethan	RIEDEL-DE HAËN	techn.
Diethylether	RIEDEL-DE HAËN	techn.
N,N-Dimethylformamid	BASF	techn.
Dimethylsulfoxid	MERCK	≥99,5%
Dimethylsulfoxid-d ₆	DEUTERO GMBH	99,8% ^{a)}
1,3-Dimethyluracil	ALDRICH	99%
Eisessig	HOECHST	100%
Essigsäureethylester	RIEDEL-DE HAËN	techn.
Ethanol	BASF	techn.
Methanol	BASF	techn.
Methanol-d ₄	DEUTERO GMBH	99,8% ^{a)}
(R)-(+)- α -Methoxy- α -trifluormethylphenylelessigsäure	FLUKA	≥99,0%
Petrolether	EXXON	techn.
Pyridin	BASF	techn.
Pyridin-d ₅	MERCK	≥99,8% ^{a)}
Tetrahydrofuran	BASF	techn.
Tetrahydrofuran-d ₈	DEUTERO GMBH	99,5% ^{a)}
Toluol	BASF	techn.

^{a)} Angegeben ist hier der Deuterierungsgrad.

Alle Chemikalien wurden, sofern sie nicht in ausreichender Reinheit bzw. in technischer Qualität vorlagen, nach gängigen Verfahren gereinigt¹¹⁷ und, soweit möglich, zur Wiederverwendung redestilliert. Der verwendete Petrolether (PE) bestand aus einem Gemisch niedrigsiedender Kohlenwasserstoffe und hatte einen maximalen Siedepunkt von 70°C. Absolute Solvenzien und trok-

kene Reagenzien wurden nach Anleitung bereitete und über aktiven Molekularsieben (3 oder 4 Å) unter Ar-Atmosphäre aufbewahrt.

6.2.2 Anorganische Reagenzien

Tabelle 6-3. Verwendete anorganische Reagenzien.

Reagenz	Hersteller	Qualität
Calciumchlorid	RIEDEL-DE HAËN	95%
Kaliumcarbonat	RIEDEL-DE HAËN	≥99%, p. a.
Kaliumhydroxid	ACROS	≥85%, p. a.
Magnesiumsulfat	ACROS	
Natriumacetat	RIEDEL-DE HAËN	
Natriumcarbonat	RIEDEL-DE HAËN	≥99%
Natriumchlorid	KALI UND SALZ	techn.
Natriumhydrogencarbonat	RIEDEL-DE HAËN	techn.
Natriumhydroxid	RIEDEL-DE HAËN	99%
Natriumsulfat	RIEDEL-DE HAËN	>99%, puriss.
Rhodium(III)-chlorid-Trihydrat	MERCK	38% Rh
Salpetersäure	MERCK	65%
Salzsäure	BASF	37%
Schwefelsäure	BASF	98%

Alle Substanzen wurden in der vorliegenden Qualität eingesetzt. Bei sämtlichen säulenchromatographischen Trennungen wurde Siliciumdioxid (J. T. BAKER) eingesetzt.

6.3 Synthesen der Dirhodiumkomplexe

6.3.1 Tetrakis- μ -(acetato)dirhodium(II), $[\text{Rh}_2(\text{OCOCH}_3)_4]^{118}$

Unter Argon werden 2,5 g $\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (9,49 mmol) mit 5 g Natriumacetat (36,74 mmol), 50 mL Eisessig und 50 mL absolutem Ethanol versetzt. Die Suspension wird 1 Stunde zu mildem Sieden unter Rückfluß erhitzt. Nachdem die anfangs rotbraune Färbung der Lösung rasch nach dunkelgrün umgeschlagen ist, scheidet sich ein dunkelgrüner Feststoff ab. Man läßt die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abkühlen und filtriert sie. Nun wird der Feststoff in ca. 300 mL kochendem Methanol aufgenommen und erneut filtriert, um unlösliche Bestandteile (elementares Rh) abzutrennen. Die Lösung wird auf 200 mL eingeeengt und über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Nach dem Abfiltrieren der Kristalle wird die Lösung weiter eingedampft, um weitere Komplexkristalle daraus zu gewinnen. Man gelangt so zum Methanol-Addukt $\text{Rh}_2(\text{OCOCH}_3)_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$, aus dem durch 20-stündiges Erhitzen auf 45°C im Ölpumpenvakuum smaragdgrüne Kristalle von $\text{Rh}_2(\text{OCOCH}_3)_4$ erhalten werden. Die Entfernung des Methanols läßt sich IR-spektroskopisch verfolgen. Die Ausbeute beträgt 1,552 g (3,51 mmol) entsprechend 74% bezogen auf $\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

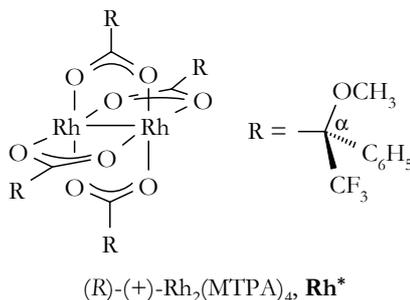
Status	: smaragdgrüne Kristalle	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_8\text{Rh}_2$	$441,99 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Smp.	: 205°C		
IR	: ATR $\tilde{\nu} = 1638 \text{ (w)}; 1571 \text{ (s, COO}^-); 1435 \text{ (m, CH}_3); 1410 \text{ (s, COO}^-); 1351 \text{ (m, COO}^-); 1046 \text{ (m)}; 1030 \text{ (m)}; 698 \text{ cm}^{-1} \text{ (s)}.$		
FAB-MS	: RT, Messung erfolgte in einer Milchsäure-Matrix $m/\tilde{\nu} = 532 \text{ (3 \%}, [\text{M}+\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}]^+); 465 \text{ (5 \%}, [\text{M}+\text{Na}]^+); 443 \text{ (36 \%}, [\text{M}+\text{H}]^+); 442 \text{ (39 \%}, \text{M}^+); 397 \text{ (44 \%}, [\text{M}-\text{CHO}_2]^+); 382 \text{ (9 \%}, [\text{M}-\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]^+); 379 \text{ (16 \%)}; 325 \text{ (45 \%)}; 307 \text{ (43 \%)}; 289 \text{ (6 \%)}; 235 \text{ (100 \%)}; 217 \text{ (23 \%)}.$		
X-Ray-Diff.:	$r(\text{Rh}-\text{Rh}) = 2,387 \text{ \AA}$		
EA	: ber.: C 21,74 % H 2,74 % gef.: C 21,80 % H 2,85 %		

6.3.2 Natriumdirhodiumcarbonat, $\text{Na}_4\text{Rh}_2(\text{CO}_3)_4$ ¹¹⁹

1 g (2,26 mmol) Tetrakis- μ -(acetato)dirhodium(II), $[\text{Rh}_2(\text{OCOCH}_3)_4]$, werden für 40 min in 20 mL 2 M Natriumcarbonat-Lösung auf 100°C erhitzt. Dabei erfolgt ein Farbwechsel von grün nach blau-violett. Nach dem Erkalten wird die Suspension filtriert. Das Filtrat wird mit kleinen Mengen eisgekühltem Wasser, Methanol und Diethylether gewaschen. Man trocknet die Substanz bei 50°C im Ölpumpenvakuum und erhält ein blau-violettes Pulver der Formel $\text{Na}_4\text{Rh}_2(\text{CO}_3)_4 \cdot 2\frac{1}{2} \text{CH}_3\text{OH}$. Die Ausbeute beträgt 1,285 g (2,08 mmol) entsprechend 92%.

Status	:	blau-violettes Pulver	$\text{C}_4\text{Na}_4\text{O}_{12}\text{Rh}_2 \cdot 2\frac{1}{2} \text{CH}_3\text{OH}$	617,91 g·mol ⁻¹
IR	:	ATR $\tilde{\nu} = 3303$ (w, -OH); 1692 (w); 1479 (m, CH ₃); 1440 (s, Carbonat); 1413 (s, O-H); 1365 (m, CH ₃); 1066 (m, C-O); 835 (m); 765 (w); 725 cm ⁻¹ (w).		
FAB-MS	:	RT, Messung erfolgte in einer Milchsäure-Matrix $m/z = 708$ (4%, $[\text{M}+\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}]^+$); 641 (1%, $[\text{M}+\text{Na}]^+$); 619 (21%, $[\text{M}+\text{H}]^+$); 618 (27%, M^+); 585 (8%, $[\text{M}-\text{CH}_3\text{O}]^+$); 535 (8%); 513 (14%); 491 (12%); 463 (9%); 441 (14%); 419 (12%); 401 (13%); 369 (11%); 347 (16%); 329 (42%); 307 (7%); 279 (26%); 257 (100%); 235 (22%); 207 (33%); 185 (96%); 163 (49%); 146 (14%); 135 (25%).		
X-Ray-Diff.:		$r(\text{Rh}-\text{Rh}) = 2,378 \text{ \AA}$		
EA	:	ber.: C 12,63%; H 1,63%. gef.: C 12,70%; H 1,74%.		

6.3.3 Tetrakis- μ -[(*R*)-(+)- α -methoxy- α -trifluormethylphenylacetato]dirhodium(II), (*R*)-(+)-Rh₂[MTPA]₄⁴⁸



Eine Mischung von 1 g (1,62 mmol) Natriumdirhodiumcarbonat und 3,126 g (13,35 mmol; 8 eq, e. e. = 97%) (*R*)-(+)- α -Methoxy- α -trifluormethylphenylelessigsäure wird in 100 mL Wasser unter Argon für 40 min auf 90°C erhitzt. Dabei erfolgt ein Farbwechsel von anfangs blau-violett nach blaugrün unter Bildung eines die Wandungen des Reaktionsgefäßes klebrig bedeckenden Feststoffes. Nach dem Erkalten der Reaktionsmischung wird die überstehende wäßrige Lösung abdekantiert, der Feststoff in Methylenchlorid aufgenommen und zur Entfernung überschüssiger Säure je dreimal mit 2 M Natriumcarbonat-Lösung und Wasser extrahiert. Das Zweiphasensystem aus Methylenchlorid und Wasser besitzt eine starke Neigung zur Emulsionsbildung. Diese läßt sich jedoch durch Zugabe von Natriumchlorid leicht brechen (Aussalzen). Schließlich wird mit MgSO₄ getrocknet und säulenchromatographisch mit einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus Methylenchlorid/Essigsäureethylester im Verhältnis 9 : 1 gereinigt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels mit Hilfe eines Rotationsverdampfers wird der Komplex über mehrere Tage bei 100–130°C im Ölpumpenvakuum getrocknet. ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen ergaben, daß sich der zur säulenchromatographischen Trennung verwendete Essigsäureethylester nur sehr schwer aus dem Dirhodiumkomplex entfernen ließ, zumal allzu hohe Temperaturen beim Trocknungsvorgang die Zersetzung des letzteren begünstigen. Daher wurde der Komplex zur Entfernung des Essigsäureethylesters mehrfach mit Benzol aufgenommen und am Rotationsverdampfer eingeeengt, so daß schließlich nach dem Trocknen bei 100–130°C im Ölpumpenvakuum kaum noch Essigsäureethylester nachweisbar war. Die Ausbeute beträgt 1,457 g (1,28 mmol) entsprechend 79%.

Status	: grünes Pulver	$C_{40}H_{32}F_{12}O_{12}Rh_2$	$1138,48 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Smp.	: Zersetzung oberhalb von 204°C		
$[\alpha]_D^{20}$: $+192,6^\circ$ ($c = 0,52 \text{ g}/100 \text{ mL CHCl}_3$)		
$^1\text{H-NMR}$: 400 MHz, 60 mg (R)-(+)- $Rh_2[MTPA]_4$, $CDCl_3/TMS + 14 \mu\text{L Aceton-}d_6$, [A] : [K] = 3,6 : 1 $\delta = 3,17$ (s, 12H, OCH_3); 7,09 (m, 8H, <i>m</i> -CH, Ph); 7,19 (m, 4H, <i>p</i> -CH, Ph); 7,27 (m, 8H, <i>o</i> -CH, Ph).		
$^{13}\text{C-NMR}$: 100 MHz, 60 mg (R)-(+)- $Rh_2[MTPA]_4$, $CDCl_3/TMS + 14 \mu\text{L Aceton-}d_6$, [A] : [K] = 3,6 : 1 $\delta = 54,8$ (s, OCH_3); 84,3 (q, $^2J(\text{FCC}) = 27,5 \text{ Hz}$, C^* , quartär); 122,8 (q, $^1J(\text{FC}) = 287,9 \text{ Hz}$, CF_3); 127,7 und 128,0 (s, <i>o</i> -/ <i>m</i> -C, Ph); 129,2 (s, <i>p</i> -C, Ph); 131,8 (s, <i>ipso</i> -C, Ph); 185,8 (s, $\text{C}=\text{O}$).		
IR	: ATR $\tilde{\nu} = 3055$ (w, Ph-H); 2956 (m, CH_3); 2864 (m, OCH_3); 1614 (s, Carboxylat); 1536 (w); 1494 (m, arom. $\text{C}=\text{C}$); 1451 (m, CH_3); 1392 (s, Carboxylat); 1322 (w); 1266 (m); 1159 (s, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$); 1123 (m); 1083 (s); 1018 (s); 963 (m); 923 (m); 816 (s); 779 (m); 767 (s, monosubst. Aromat); 738 (m); 722 (m); 708 (s, monosubst. Aromat); 677 (s); 657 cm^{-1} (s).		
FAB-MS	: RT, Messung erfolgte in einer 2-Nitrobenzylalkohol-Matrix $m/z = 1291$ (52%, $[\text{M}+\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH}]^+$); 1259 (82%); 1161 (49%, $[\text{M}+\text{Na}]^+$); 1139 (48%, $[\text{M}+\text{H}]^+$); 1138 (100%, M^+); 1058 (96%); 964 (32%); 905 (58%); 731 (13%); 628 (20%); 549 (30%); 481 (31%); 454 (40%); 395 (27%); 365 (45%); 295 (55%); 245 (36%).		
HRMS	: $C_{40}H_{32}F_{12}O_{12}Rh_2 = \text{M}^+$	ber.: 1137,981222	gef.: 1137,981201
X-Ray-Diff.:	$r(\text{Rh}-\text{Rh}) = 2,3884(15) \text{ \AA}$ sowie $r(\text{Rh}-\text{Rh}) = 2,3882(14) \text{ \AA}^{\text{a)}}$		
EA	: ber.: C 42,20%; H 1,83%. gef.: C 42,26%; H 2,90%.		

^{a)} Umkristallisiert aus DMF; der so erhaltene Komplex ist zu formulieren als (R)-(+)- $Rh_2[MTPA]_4 \cdot 2 \text{ DMF}$. Der Komplex beinhaltet zwei (R)-(+)- $Rh_2[MTPA]_4$ -Fragmente, die unterschiedliche Punktgruppensymmetrie aufweisen. Hinsichtlich weiterer Daten der Röntgenstrukturanalyse vgl. Kapitel 1.1 (S. 157).

6.3.4 Probenvorbereitung

Im Hinblick auf die angestrebten ^{13}C -spektroskopischen Untersuchungen ist als oberstes Ziel eine möglichst hohe Konzentration an Dirhodiumkomplex $(R)\text{--}(+)\text{--Rh}_2[\text{MTPA}]_4$ anzustreben. Um das Löslichkeitsverhalten im Bereich höherer Komplexkonzentrationen günstig zu beeinflussen, wurde unter Anwendung von Ultraschall gearbeitet.

Sofern nicht anders angegeben, erfolgen die Messungen bei einem molaren $[\text{K}] : [\text{L}]$ -Konzentrationsverhältnis von 1 : 1 in CDCl_3 , in welchem die Löslichkeit des Dirhodiumkomplexes ermittelt wurde zu $15,57 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (13,68 mM). Hierbei können sich jedoch Abweichungen in Abhängigkeit von der Vorbehandlung und vom Feuchtigkeitsgehalt des Komplexes und des Lösungsmittels ergeben. Die auf diesem Wege in der NMR-Meßlösung erreichbaren Substratkonzentrationen bedeuten jedoch einen inakzeptablen zeitlichen Meßaufwand hinsichtlich der angestrebten ^{13}C -NMR-Untersuchungen. Daher wird auf eine Methode nach C. MEYER zurückgegriffen, wonach zur Steigerung der Löslichkeit des Dirhodiumkomplexes und der damit gegebenen Möglichkeit, eine entsprechend größere Substratmenge in die Lösung einzubringen, mit der Zugabe polarer, deuterierter Lösungsmittel gearbeitet wird.⁶⁵ Dies ist im Regelfall Aceton- d_6 , untersucht wurde jedoch auch der konzentrationsabhängige Einfluß von Methanol- d_4 sowie Acetonitril- d_3 auf Verschiebungs- ($\Delta\delta$) und Dispersionseffekte ($\Delta\nu$) am Beispiel des Xanthins **3** (vgl. Kapitel 3.5.2, S. 27). Entsprechend der dort beschriebenen Optimierung werden dann in den jeweiligen Messungen molare Mengen an polaren Zusätzen verwendet, welche sich im Bereich $[\text{A}] : [\text{K}] = 2 : 1$ bis $10 : 1$ bewegen. Eine typische Lösung setzt sich dann also beispielsweise zusammen aus 155,7 mg $(R)\text{--}(+)\text{--Rh}_2[\text{MTPA}]_4$, welches versetzt wird mit 20,24 μL ($[\text{A}] : [\text{K}] = 2 : 1$) bis 101,2 μL ($[\text{A}] : [\text{K}] = 10 : 1$) Aceton- d_6 sowie 10,0 mL CDCl_3 und zwei bis drei Tropfen TMS.

Es ist also zweckmäßig, eine Standardlösung des Dirhodiumkomplexes $(R)\text{--}(+)\text{--Rh}_2[\text{MTPA}]_4$ mit den oben angegebenen Mengen anzusetzen. Daraus läßt sich dann bequem das für die jeweilige NMR-Messung benötigte und auf die Meßgeräteeigenschaften optimierte Lösungsvolumen von 0,7 mL entnehmen. Schließlich ist es von größter Wichtigkeit für die Empfindlichkeit und damit die Zeitdauer der Messung, möglichst viel der zu messenden Substanz an denjenigen Teil des NMR-Probenkopfes zu bringen, an dem das statische Feld \mathbf{B}_0 des Magneten *homogen* wirkt. Und eben diese Voraussetzung ist für das genannte Lösungsvolumen von 0,7 mL optimal erfüllt. Hierbei sind jedoch Abweichungen von bis zu $\pm 0,1$ mL tolerierbar.

Flüssige Substrate werden in 1 mL Meßkolben eingewogen und mit CDCl_3 aufgefüllt. Aus dieser Lösung entnimmt man ein Volumen, welches zumindest 8 mg Substrat enthält. Von festen Substraten werden *direkt* mindestens 8 mg eingewogen. Das errechnete Volumen der

(R)-(+)-Rh₂[MTPA]₄-Stammlösung, welches zum Einstellen eines molaren Verhältnisses von [K] : [L] = 1 : 1 an Komplexlösung nötig ist, wird dann hinzupipettiert. Sollte nun das Gesamtvolumen die oben angestrebten 0,7±0,1 mL überschreiten, so wird überschüssiges Lösungsmittel durch einen Ar-Strom, den man mittels einer Kanüle über die Lösung bläst, verdampft. In Form *beider* Enantiomere vorliegende Substrate oder auch in Fällen, in denen *ein* Enantiomer *und* Racemat vorhanden sind, erfolgt die Einwaage derart, daß man ein Gemisch der Enantiomere im Verhältnis 1 : 2 erhält, wobei das Verhältnis [K] : [L]_{gesamt} = 1 : 1 vorherrscht.

Der Aufwand für ¹³C-Experimente mit derart bereiteten Lösungen beläuft sich dann im Idealfall auf immerhin noch 10 K bis 20 K Akkumulationen (number of scans, NS), was einem Zeitaufwand von 9 bis 18 Stunden entspricht. Und dennoch sind es insbesondere die intensitätsschwachen Signale quartärer C-Atome, die stark mit Rauschen überlagert sind, vor allem dann, wenn sich ihre Intensität durch Aufspaltung bedingt zusätzlich verringert. ¹H- und ³¹P-NMR-spektroskopische Messungen guter Qualität werden dagegen schon mit 0,5 bis 1 K Scans erhalten, entsprechend einer Meßdauer von einer halben bis 1 ¼ Stunden.

An dieser Stelle sei noch angemerkt, daß sehr wohl Wert darauf gelegt wurde, nur bestens getrockneten Dirhodiumkomplex einzusetzen. Gleiches gilt für die zum Ansetzen der Meßlösungen verwendeten Glasgeräte und NMR-Lösungsmittel, wobei letztere nach Möglichkeit aus frisch angebrochenen Gebinden entstammten. Um jedoch die gesamte Methode nicht mit einem impraktikablen Aufwand zu belasten und um so gewissermaßen ihre routinemäßige Anwendbarkeit zu untermauern, wurden sämtliche Substrate ohne jegliche Trocknungsoperationen eingesetzt.

6.3.5 Wiedergewinnung von Substraten und Dirhodiumkomplexen

Die aus einer Meßreihe stammenden Meßlösungen werden vereinigt und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird mit Methanol aufgenommen, ca. 15 min unter Rückfluß erhitzt und dann säulenchromatographisch mit einem geeigneten Lösungsmittelgemisch (meist bestehend aus Diethylether/Petrolether) gereinigt. Mit diesem können die eingesetzten Xanthinderivate sowie diejenigen Phosphinothionate und Phosphonothionate zurückgewonnen werden, welche *kein* Chlor enthalten. Meßlösungen, in denen die Substrate Chloratome enthielten nahmen nach mehr als 12 Stunden eine schmutzig braune Farbe an und es zeigte sich, daß es sowohl zu einer Zersetzung des Dirhodiumkomplexes als auch des Substrates gekommen war.

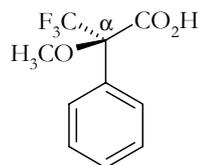
Nun läßt sich der Dirhodiumkomplex (R)-(+)-Rh₂[MTPA]₄ entweder durch das zum Abtrennen des jeweiligen Substrates verwendete Lösungsmittelgemisch von der Säule waschen oder man setzt die weitere chromatographische Reinigung mit einem Lösungsmittelgemisch bestehend

aus Essigsäureethylester/Dichlormethan fort. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer und mehrtägigem Trocknen bei 100–130°C im Ölpumpenvakuum kann dann der Dirhodiumkomplex erneut verwendet werden. Der Trocknungsprozeß, besonders was den häufig recht schwer zu entfernenden (weil *fest* an die axialen Positionen des Dirhodiumkomplexes gebundenen) Essigsäureethylester anbelangt (zur Abhilfe vgl. jedoch Kap. 6.3.3, S. 111), läßt sich NMR-spektroskopisch verfolgen.

6.4 Spektroskopische Daten der *freien* Liganden und Substrate

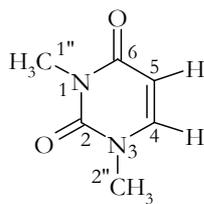
In den folgenden Abschnitten werden die spektroskopischen Daten der eingesetzten *freien* Liganden und Substrate aufgelistet, um so einerseits deren Reinheitsgrad zu dokumentieren und andererseits einen besseren und schnelleren Vergleich mit denjenigen Daten zu ermöglichen, welche im theoretischen Teil unter Zugabe des Dirhodiumkomplexes (R)-(+)-Rh₂[MTPA]₄ erhalten wurden. Die Interpretation der routinemäßig durchgeführten 1D-NMR-spektroskopischen Untersuchungen (¹H, ¹³C-BB, DEPT) wurde durch die Anwendung von 2D-NMR-Experimenten wie gs- (gradient selected) ¹H,¹H-COSY, gs-HMQC, gs-HSQC-edit, gs-HMBC und NOESY unterstützt. Im Falle einiger der Phosphorverbindungen **7** – **15** waren zur Gewährleistung einer *eindeutigen* Zuordnung Entkopplungsexperimente (³¹P-Breitbandentkopplungen sowie ¹H-Homoentkopplungen) erforderlich.

Zur eingehenderen Interpretation der Daten, insbesondere auch jene der Phosphorverbindungen, wurde Lit. ^{103 b), 112, 120, 121} herangezogen.

6.4.1 (R)-(+)- α -Methoxy- α -trifluormethylphenylacessigsäure, (R)-(+)-MTPA-H

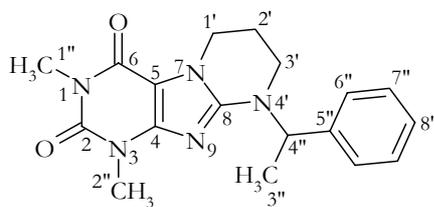
(R)-(+)-MTPA-H

Status	: weißer, hygroskopischer Feststoff	$C_{10}H_9F_3O_3$	$234,18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Smp.	: 43–45°C		
$[\alpha]_D^{20}$: $+ 72 \pm 2^\circ$ (c = 2 g/100 mL MeOH)		
$^1\text{H-NMR}$	400 MHz, CDCl_3/TMS $\delta = 3,57$ (s, 3H, OCH_3); 7,41–7,45 (m, 3H, <i>p</i> -CH und <i>m</i> -CH, Ph); 7,57–7,62 (m, 2H, <i>o</i> -CH, Ph); 11,26 (br s, 1H, COOH).		
$^{13}\text{C-NMR}$	100 MHz, CDCl_3/TMS $\delta = 55,6$ (s, OCH_3); 84,5 (q, $^2J(\text{FCC}) = 28,1 \text{ Hz}$, C^α , quartär); 123,1 (q, $^1J(\text{FC}) = 288,6 \text{ Hz}$, CF_3); 127,4 (s, <i>p</i> -CH); 128,7 (s, <i>m</i> -CH); 130,1 (s, <i>o</i> -CH, Ph); 131,2 (s, <i>ipso</i> -C, Ph); 171,8 (s, $\text{C}=\text{O}$).		
IR	ATR $\tilde{\nu} = 3250\text{--}2500$ (m, O–H); 2958 (m, CH_3); 2856 (m, OCH_3); 2657 (m); 1726 (s, $\text{C}=\text{O}$); 1491 (m, arom. $\text{C}=\text{C}$); 1451 (m, CH_3); 1414 (m); 1295 (m); 1277 (m); 1250 (m); 1177 (s, C–F); 1159 (s, C–O–C); 1128 (m); 1104 (m); 1079 (m); 1015 (m); 988 (m); 960 (m); 923 (m); 895 (m); 760 (s, monosubst. Aromat); 747 (m); 708 (s, monosubst. Aromat); 668 cm^{-1} (m).		
MS	70 eV, RT $m/z = 234$ (4%, M^+); 190 (16%, $[\text{M}-\text{CO}_2]^+$); 189 (100%, $[\text{M}-\text{CHO}_2]^+$); 175 (37%); 165 (6%, $[\text{M}-\text{CF}_3]^+$); 158 (4%, $[\text{M}-\text{OCH}_3]^+$); 139 (10%); 127 (12%); 119 (17%); 105 (53%); 97 (2%); 91 (11%, C_7H_7^+); 77 (30%, C_6H_5^+); 69 (10%, CF_3^+); 65 (1%, C_5H_5^+).		

6.4.2 1,3-Dimethyluracil **1****1**

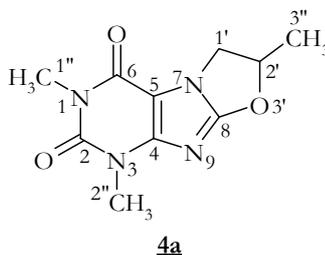
Status	:	weißer Feststoff	$C_6H_8N_2O_2$	$140,14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Smp.	:	119–122°C		
$^1\text{H-NMR}$:	400 MHz, 50 mg, CDCl_3/TMS $\delta = 3,347$ (s, 3H, H-1''); $3,416$ (s, 3H, H-2''); $5,746$ (d, $^3J = 7,9$ Hz, 1H, H-5); $7,189$ (d, $^3J = 7,9$ Hz, 1H, H-4).		
$^{13}\text{C-NMR}$:	100 MHz, 50 mg, CDCl_3/TMS $\delta = 28,12$ (s, C-1''); $37,41$ (s, C-2''); $101,67$ (s, C-5); $143,23$ (s, C-4); $152,32$ (s, C-2); $163,78$ (s, C-6).		
IR	:	ATR $\tilde{\nu} = 3097$ (m); 2961 (w, Alkyl); 1703 (m, C=O); 1641 (s, C=O); 1533 (m); 1471 (m); 1432 (s); 1398 (m); 1373 (s); 1338 (s); 1263 (m); 1230 (m, C–O–C); 1173 (m); 1137 (s); 1069 (m); 1003 (m); 965 (m); 932 (m); 815 (s); 799 (m); 760 (s); 728 (m); 683 (m); 623 (m); 521 cm^{-1} (m).		
MS	:	70 eV, RT $m/z = 141$ (7%, $[\text{M}+\text{H}]^+$); 140 (100%, M^+); 112 (2%, $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4]^+$, $[\text{M}-\text{CO}]^+$); 111 (2%); 84 (4%); 83 (29%, $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7\text{N}]^+$); 82 (13%).		

6.4.3 1,3-Dimethyl-8-(1-phenylethyl)-5,6,7,8-tetrahydro-1*H*-1,3,4b,8,9-pentaazafluoren-2,4-dion **3**

**3**

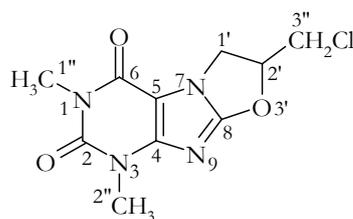
Status	: weißer Feststoff	$C_{18}H_{21}N_5O_2$	$339,39 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Smp.	: 142–143°C		
$^1\text{H-NMR}$	500 MHz, 29,25 mg, CDCl_3/TMS $\delta = 1,614$ (d, $^3J = 7,0 \text{ Hz}$, 3H, H-3''); $\approx 1,98$ (m, 1H, H-2''); $\approx 2,04$ (m, 1H, H-2''); 2,961 (ddd, 1H, H-3'qe) ^{a)} ; 3,214 (ddd, 1H, H-3'qa) ^{a)} ; 3,374 (s, 3H, H-1''); 3,537 (s, 3H, H-2''); 4,136 (ddd, 1H, H-1'qa) ^{a)} ; 4,238 (ddd, 1H, H-1'qe) ^{a)} ; 5,869 (q, $^3J = 7,1 \text{ Hz}$, 1H, H-4''); 7,295 (m, 1H, H-8''); 7,355 (dm, 4H, H-6''/H-7'').		
$^{13}\text{C-NMR}$	125 MHz, 10,59 mg, CDCl_3/TMS $\delta = 15,69$ (s, C-3''); 21,36 (s, C-2''); 27,58 (s, C-1''); 29,72 (s, C-2''); 38,34 (s, C-3''); 41,77 (s, C-1''); 54,04 (s, C-4''); 102,99 (s, C-5); 127,18 (s, C-6''); 127,66 (s, C-8''); 128,59 (s, C-7''); 140,03 (s, C-5''); 149,06 (s, C-4); 151,79 (s, C-8); 151,99 (s, C-2); 153,88 (s, C-6).		
IR	ATR $\tilde{\nu} = 2943$ (w, Alkyl); 1705 (m, C=O); 1651 (s, C=O); 1618 (m, arom. C=C); 1585 (w, arom. C=C); 1562 (m); 1536 (m); 1479 (m); 1457 (m); 1438 (m); 1396 (w); 1368 (m); 1325 (m); 1284 (m); 1227 (m); 1172 (w); 1110 (w); 1071 (w); 1048 (m); 1024 (w); 1009 (m); 977 (m); 951 (w); 915 (w); 787 (m); 761 (m); 744 (m, monosubst. Aromat); 714 (w, CH_2); 700 cm^{-1} (m, monosubst. Aromat).		
MS	70 eV, RT $m/z = 340$ (15%, $[\text{M}+\text{H}]^+$); 339 (36%, M^+); 236 (15%, $[\text{M}-\text{C}_8\text{H}_7]^+$); 235 (100%, $[\text{M}-\text{C}_8\text{H}_8]^+$); 234 (12%, $[\text{M}-\text{C}_8\text{H}_9]^+$); 207 (8%, $[\text{235-CO}]^+$); 191 (13%); 178 (7%); 159 (14%); 149 (8%); 133 (9%, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}^+$); 106 (7%); 105 (48%, C_8H_9^+); 97 (9%); 95 (8%); 82 (9%, $[\text{97-CH}_3]^+$); 81 (8%); 79 (9%); 77 (12%, C_6H_5^+); 73 (8%); 71 (8%); 69 (11%); 67 (9%, $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2^+$).		
EA	ber.: C 63,70%; H 6,24%; N 20,64%. gef.: C 63,84%; H 6,57%; N 21,08%.		

^{a)} Die stereochemische Zuordnung basiert auf NOESY-Korrelationen, wobei der Tatsache Rechnung getragen wird, daß der Substituent an N-4' ($\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH—CH}_3$ -Gruppe) immer die quasiäquatoriale Stellung einnimmt. Crosspeaks von H-3'' mit *enem* der diastereotopen Protonen H-3' weisen dieses als ebenfalls β -ständig aus. Ansonsten wurde nach der allgemeinen Regel $\delta(\text{qa}) < \delta(\text{qe})$ zugeordnet.

6.4.4 1,3,7-Trimethyl-6,7-dihydro-1*H*-oxazolo[2,3-*f*]purin-2,4-dion **4a**

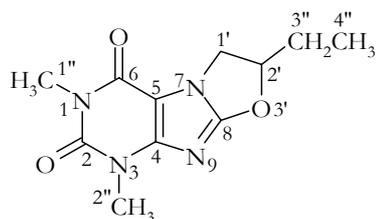
Status	: weißer Feststoff	$C_{10}H_{12}N_4O_3$	236,23 g·mol ⁻¹
Smp.	: 249,5–250,5°C		
¹H-NMR:	500 MHz, 33 mg, CDCl ₃ /TMS $\delta = 1,697$ (d, $^3J = 6,5$ Hz, 3H, H-3 ^{''}); $3,379$ (s, 3H, H-1 ^{''}); $3,509$ (s, 3H, H-2 ^{''}); $3,970$ (dd, 1H, H-1 ^{'\beta}) ^{a)} ; $4,523$ (dd, 1H, H-1 ^{'\alpha}) ^{a)} ; $5,527$ (m, 1H, H-2 ^{'\alpha}) ^{a)} .		
¹³C-NMR:	125 MHz, 33 mg, CDCl ₃ /TMS $\delta = 20,33$ (s, C-3 ^{''}); $27,93$ (s, C-1 ^{''}); $30,13$ (s, C-2 ^{''}); $50,46$ (s, C-1 [']); $85,65$ (s, C-2 [']); $102,20$ (s, C-5); $151,48$ (s, C-4); $151,61$ (s, C-2); $154,04$ (s, C-6); $162,18$ (s, C-8).		
IR	ATR $\tilde{\nu} = 2952$ (w, Alkyl); 1707 (m, C=O); 1659 (s, C=O); 1603 (m, C=C); 1513 (s); 1481 (m); 1432 (m); 1405 (m); 1333 (m); 1293 (m); 1263 (m); 1210 (m, C-O-C); 1127 (w); 1040 (m); 1002 (m); 996 (m); 912 (m); 858 (m); 808 (m); 748 (s); 681 cm ⁻¹ (m).		
MS	70 eV, RT $m/z = 237$ (17%, [M+H] ⁺); 236 (100%, M ⁺); 221 (6%, [M-CH ₃] ⁺); 208 (6%, [M-CO] ⁺); 207 (14%); 195 (18%); 181 (15%, [M-C ₃ H ₃ O] ⁺); 152 (8%); 124 (19%, [181-C ₃ H ₇ N] ⁺); 110 (8%); 83 (40%); 82 (8%); 68 (11%); 67 (8%, C ₃ H ₃ N ₂ ⁺).		
EA	ber.: C 50,84%; H 5,12%; N 23,72%. gef.: C 51,07%; H 4,88%; N 24,21%.		

^{a)} Die stereochemische Zuordnung basiert auf NOESY-Korrelationen, wobei die β -Position *willkürlich* dem Substituenten an C-2' (CH₃-Gruppe) zugeordnet wurde.

6.4.5 7-Chlormethyl-1,3-dimethyl-6,7-dihydro-1H-oxazolo[2,3-f]purin-2,4-dion **4b****4b**

Status	: weißer Feststoff	$C_{10}H_{11}ClN_4O_3$	$270,67 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Smp.	: 43–45°C		
$^1\text{H-NMR}$: 500 MHz, 21,1 mg, CDCl_3/TMS $\delta = 3,380$ (s, 3H, H-1''); $3,511$ (s, 3H, H-2''); $3,896$ (dd, 1H, H-3''b); $3,945$ (dd, 1H, H-3''a); $4,392$ (dd, 1H, H-1'\beta ^{a)}); $4,563$ (dd, 1H, H-1'\alpha ^{a)}); $5,630$ (m, 1H, H-2'\alpha ^{a)}).		
$^{13}\text{C-NMR}$: 125 MHz, 21,1 mg, CDCl_3/TMS $\delta = 27,98$ (s, C-1''); $30,17$ (s, C-2''); $43,81$ (s, C-3''); $46,67$ (s, C-1'); $86,00$ (s, C-2'); $102,23$ (s, C-5); $151,22$ (s, C-4); $151,55$ (s, C-2); $153,98$ (s, C-6); $161,49$ (s, C-8).		
IR	: ATR $\tilde{\nu} = 3013$ (w, Ph-H); 2954 (w, Alkyl); 1704 (m, C=O); 1651 (s, C=O); 1602 (m, C=C); 1510 (s); 1480 (s); 1429 (m); 1406 (m); 1333 (m); 1293 (m); 1265 (m); 1205 (m, C-O-C); 1117 (w); 1053 (w); 1032 (w); 1002 (m); 995 (m); 885 (m); 858 (m); 825 (m); 803 (m); 742 (s); 679 cm^{-1} (m).		
MS	: 70 eV, 120°C $m/z = 272$ (30%, $[\text{M}+2]^+$); 271 (14%, $[\text{M}+\text{H}]^+$); 270 (87%, M^+); 236 (13%, $[\text{M}-\text{Cl}]^+$); 235 (100%, $[\text{M}-\text{Cl}]^+$); 234 (7%, $[\text{M}-\text{HCl}]^+$); 221 (13%, $[\text{M}-\text{CH}_2\text{Cl}]^+$); 208 (16%); 207 (10%); 195 (9%); 192 (7%, $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$); 181 (19%); 168 (25%); 159 (6%); 152 (6%); 150 (10%); 126 (5%); 124 (10%, $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7\text{N}]^+$); 111 (5%); 109 (10%); 83 (72%); 82 (9%); 81 (6%); 73 (5%); 67 (7%, $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2^+$).		
EA	: ber.: C 44,37%; H 4,10%; N 20,70%. gef.: C 44,09%; H 4,34%; N 20,19%.		

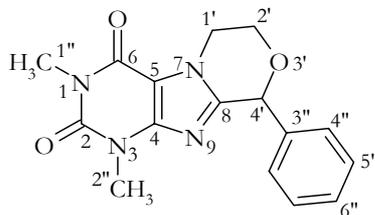
^{a)} Die stereochemische Zuordnung basiert auf NOESY-Korrelationen, wobei die β -Position *willkürlich* dem Substituenten an C-2' (CH_2Cl -Gruppe) zugeordnet wurde.

6.4.6 7-Ethyl-1,3-dimethyl-6,7-dihydro-1*H*-oxazolo[2,3-*f*]purin-2,4-dion **4c****4c**

Status	:	weißer Feststoff	$C_{11}H_{14}N_4O_3$	250,25 g·mol ⁻¹
Smp.	:	186–188°C		
¹H-NMR	:	400 MHz, 48 mg, CDCl ₃ /TMS $\delta = 1,115$ (t, ³ <i>J</i> = 7,40 Hz, 3H, H-4''); $\approx 1,96$ (m, 1H, H-3''b); $\approx 2,04$ (m, 1H, H-3''a); 3,370 (s, 3H, H-1''); 3,502 (s, 3H, H-2''); 4,040 (dd, 1H, H-1' β) ^{a)} ; 4,502 (dd, 1H, H-1' α) ^{a)} ; 5,368 (m, 1H, H-2' α) ^{a)} .		
¹³C-NMR	:	100 MHz, 48 mg, CDCl ₃ /TMS $\delta = 8,76$ (s, C-4''); 27,68 (s, C-3''); 27,92 (s, C-1''); 30,11 (s, C-2''); 48,59 (s, C-1'); 90,34 (s, C-2'); 102,17 (s, C-5); 151,44 (s, C-4); 151,62 (s, C-2); 154,04 (s, C-6); 162,22 (s, C-8).		
IR	:	ATR $\tilde{\nu} = 2953$ (m, Alkyl); 1707 (m, C=O); 1654 (s, C=O); 1640 (m, C=C); 1514 (s); 1480 (s); 1431 (m); 1405 (m); 1334 (m); 1310 (w); 1293 (m); 1263 (m); 1211 (m, C–O–C); 1101 (m); 1053 (m); 1003 (m); 967 (m); 926 (m); 851 (m); 828 (w); 807 (m); 784 (w); 743 (s); 681 cm ⁻¹ (m).		
MS	:	70 eV, 120°C $m/z = 251$ (15%, [M+H] ⁺); 250 (100%, M ⁺); 236 (6%, [251-CH ₃] ⁺); 235 (34%, [M-CH ₃] ⁺); 222 (10%); 221 (5%, [M-C ₂ H ₅] ⁺); 209 (9%); 208 (23%, [M-C ₂ H ₄ N] ⁺); 207 (10%); 196 (92%); 195 (21%, [M-C ₃ H ₅ O] ⁺); 193 (3%, [M-CO] ⁺); 181 (33%); 139 (20%); 124 (13%); 112 (10%); 83 (62%); 68 (9%); 67 (8%, C ₃ H ₃ N ₂ ⁺).		
EA	:	ber.: C 52,79%; H 5,64%; N 22,39%. gef.: C 52,59%; H 5,82%; N 21,86%.		

^{a)} Die stereochemische Zuordnung basiert auf NOESY-Korrelationen, wobei die β -Position *willkürlich* dem Substituenten an C-2' (CH₂CH₃-Gruppe) zugeordnet wurde.

6.4.7 1,3-Dimethyl-8-phenyl-5,6-dihydro-1*H*,8*H*-7-oxa-1,3,4*b*,9-tetraazafluoren-2,4-dion 5

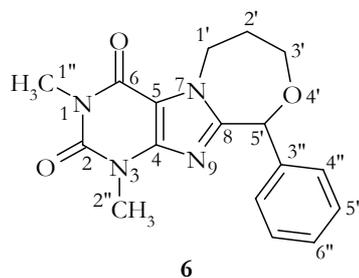
5

Status	: weißer Feststoff	$C_{16}H_{16}N_4O_3$	$312,32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Smp.	: 169–170°C		
$^1\text{H-NMR}$: 500 MHz, 9,7 mg, CDCl_3/TMS $\delta = 3,412$ (s, 3H, H-1''); $3,526$ (s, 3H, H-2''); $4,078$ (ddd, 1H, H-2' α) ^{a)} ; $4,243$ (ddd, 1H, H-2' β) ^{a)} ; $4,44$ – $4,53$ (m, 2H, H-1' α /H-1' β) ^{a)} ; $5,917$ (br s, 1H, H-4' α) ^{a)} ; $7,36$ – $7,42$ (m, 5H, H-4'', H-5'', H-6'').		
$^{13}\text{C-NMR}$: 125 MHz, 9,7 mg, CDCl_3/TMS $\delta = 27,90$ (s, C-1''); $29,98$ (s, C-2''); $44,44$ (s, C-1'); $61,07$ (s, C-2'); $76,02$ (s, C-4'); $106,79$ (s, C-5); $127,98$ (s, C-4''); $128,68$ (s, C-5''); $129,03$ (s, C-6''); $136,87$ (s, C-3''); $148,30$ (s, C-8) ^{b)} ; $148,35$ (s, C-4) ^{b)} ; $151,74$ (s, C-2); $155,22$ (s, C-6).		
IR	: ATR $\tilde{\nu} = 3036$ (w, Ph-H); 2987 (w, Alkyl); 2949 (m, Alkyl); 2874 (m, Alkyl); 1701 (m, C=O); 1666 (m); 1651 (s, C=O); 1599 (m, arom. C=C); 1538 (m); 1496 (m, arom. C=C); 1444 (m); 1421 (m); 1400 (m); 1348 (m); 1324 (m); 1283 (m); 1253 (m); 1217 (m, C-O-C); 1122 (m); 1093 (m); 1074 (m); 1055 (m); 1030 (m); 993 (m); 970 (m); 955 (w); 923 (m); 902 (m); 854 (m); 801 (m); 741 (s, monosubst. Aromat); 694 cm^{-1} (m, monosubst. Aromat).		
MS	: 70 eV, 120°C $m/z = 313$ (20%, $[\text{M}+\text{H}]^+$); 312 (100%, M^+); 284 (14%, $[\text{M}-\text{CO}]^+$); 281 (21%, $[\text{M}-\text{CH}_2\text{OH}]^+$); 269 (4%, $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$); 256 (6%, $[\text{M}-\text{C}_2\text{O}_2]^+$); 236 (5%, $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5]^+$); 235 (29%, $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5]^+$); 224 (4%); 199 (6%); 130 (3%); 116 (8%); 105 (38%); 91 (5%, C_7H_7^+); 77 (9%, C_6H_5^+); 67 (6%, $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2^+$).		
EA	: ber.: C 61,53%; H 5,16%; N 17,94%. gef.: C 61,71%; H 5,01%; N 18,07%.		

^{a)} Die stereochemische Zuordnung basiert auf NOESY-Korrelationen, wobei die β -Position *willkürlich* dem Substituenten an C-4' (C_6H_5 -Gruppe) zugeordnet wurde.

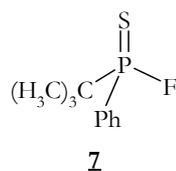
^{b)} Zuordnungen in **invertierter** Darstellung können vertauscht sein.

6.4.8 1,3-Dimethyl-9-phenyl-6,7-dihydro-1*H*,5*H*,9*H*-8-oxa-1,3,4b,10-tetraaza-benzo[*a*]azulen-2,4-dion **6**

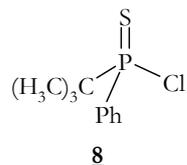


Status	:	weißer Feststoff	$C_{17}H_{18}N_4O_3$	326,35 g·mol ⁻¹
Smp.	:	182–183°C		
¹H-NMR:	:	500 MHz, 29 mg, CDCl ₃ /TMS		
		$\delta = 2,12\text{--}2,09$ (m, 2H, H-2' α /H-2' β) ^{a)} ; 3,412 (s, 3H, H-1''); 3,493 (s, 3H, H-2''); 3,931 (ddd, 1H, H-3' α) ^{a)} ; 4,174 (ddd, 1H, H-3' β) ^{a)} ; 4,690 (ddd, 1H, H-1' β) ^{a)} ; 4,909 (ddd, 1H, H-1' α) ^{a)} ; 5,918 (s, 1H, H-5' α) ^{a)} ; 7,297 (m, 2H, H-4''); $\approx 7,36$ (m, 1H, H-6''); $\approx 7,39$ (m, 2H, H-5'').		
¹³C-NMR:	:	100 MHz, 25 mg, CDCl ₃ /TMS		
		$\delta = 28,36$ (s, C-1''); 29,82 (s, C-2''); 30,22 (s, C-2''); 44,54 (s, C-1'); 68,77 (s, C-3''); 79,22 (s, C-5''); 107,83 (s, C-5); 128,02 (s, C-4''); 129,02 (s, C-6''); 129,04 (s, C-5''); 137,04 (s, C-3''); 147,79 (s, C-4); 152,01 (s, C-2); 154,50 (s, C-8); 155,99 (s, C-6).		
IR	:	ATR		
		$\tilde{\nu} = 3036$ (w, Ph-H); 2950 (w, Alkyl); 2878 (w, Alkyl); 1711 (m, C=O); 1655 (s, C=O); 1605 (m, arom. C=C); 1541 (m); 1499 (m, arom. C=C); 1479 (w); 1457 (m); 1421 (m); 1353 (w); 1335 (m); 1324 (m); 1302 (m); 1271 (m); 1217 (m, C-O-C); 1129 (m); 1095 (m); 1051 (m); 1040 (m); 989 (m); 973 (w); 957 (m); 941 (m); 896 (w); 870 (m); 852 (w); 834 (w); 796 (w); 762 (m); 748 (m); 735 (m, monosubst. Aromat); 719 (m, CH ₂); 696 (m, monosubst. Aromat), 657 cm ⁻¹ (w).		
MS	:	70 eV, RT		
		$m/z = 327$ (22%, [M+H] ⁺); 326 (100%, M ⁺); 297 (13%); 296 (16%); 295 (15%); 281 (14%); 269 (10%); 268 (11%); 249 (26%, [M-C ₆ H ₅] ⁺); 221 (27%, [249-CO] ⁺); 210 (40%); 195 (11%, [210-CH ₃] ⁺); 164 (11%, [221-C ₃ H ₇ N] ⁺); 159 (13%); 153 (27%); 125 (10%); 116 (19%); 105 (23%, C ₈ H ₆ ⁺); 91 (12%, C ₇ H ₇ ⁺); 81 (10%); 79 (11%); 77 (13%, C ₆ H ₅ ⁺); 73 (11%); 67 (19%, C ₃ H ₃ N ₂ ⁺).		
EA	:	ber.: C 62,57%; H 5,56%; N 17,17%.		
		gef.: C 62,66%; H 5,53%; N 17,05%.		

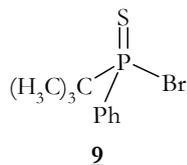
^{a)} Die stereochemische Zuordnung basiert auf NOESY-Korrelationen, wobei die β -Position *willkürlich* dem Substituenten an C-5' (C₆H₅-Gruppe) zugeordnet wurde.

6.4.9 *Tert.*-Butylphenylphosphinofluoridthionat **7**

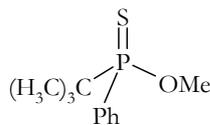
Status	:	gelbes Öl	$C_{10}H_{14}FPS$	216,26 g·mol ⁻¹
Sdp.	:	100°C/0,8 mbar		
¹H-NMR	:	400 MHz, 66,5 mg, CDCl ₃ /TMS $\delta = 1,23$ (dd, ³ J(PCC H) = 18,1 Hz, ⁴ J(FPC CH) = 0,5 Hz, 9H, CH ₃); 7,50 (m, ⁴ J(PCC CH) = 3,6 Hz, 2H, <i>m</i> - CH , Ph); 7,58 (m, ⁵ J(PCCC CH) = 2,0 Hz, 1H, <i>p</i> - CH , Ph); 7,83 (m, ³ J(PC CH) = 12,0 Hz, 2H, <i>o</i> - CH , Ph).		
¹³C-NMR	:	100 MHz, 66,5 mg, CDCl ₃ /TMS $\delta = 24,5$ (d, ² J(PCC) = 1,3 Hz, C(CH ₃) ₃); 37,7 (dd, ¹ J(PC) = 69,4 Hz, ² J(FPC) = 15,5 Hz, C(CH ₃) ₃); 128,3 (d, ³ J(PCCC) = 12,7 Hz, <i>m</i> - C , Ph); 129,8 (dd, ¹ J(PC) = 96,4 Hz, ² J(FPC) = 18,3 Hz, <i>ipso</i> - C , Ph); 132,2 (dd, ² J(PCC) = 10,6 Hz, ³ J(FPC C) = 1,6 Hz, <i>o</i> - C , Ph); 132,6 (dd, ⁴ J(PCCCC) = 3,0 Hz, ⁵ J(FPCCCC) = 0,9 Hz, <i>p</i> - C , Ph).		
³¹P-NMR	:	162 MHz, 66,5 mg, CDCl ₃ /TMS $\delta = 130,5$ (d, ¹ J(FP) = 1044,7 Hz).		
IR	:	ATR $\tilde{\nu} = 3060$ (w, Ph-H); 2958 (m, CH ₃); 2869 (m, CH ₃); 1475 (m, aromat. C=C); 1461 (m); 1437 (m, P-Ph); 1396 (m, C(CH ₃) ₃); 1365 (m, C(CH ₃) ₃); 1313 (m); 1213 (m); 1188 (m); 1115 (s, P-Ph); 1009 (m, P-Ph); 999 (m); 888 (m); 815 (s, P=S); 736 (s, monosubst. Aromat); 695 cm ⁻¹ (s, monosubst. Aromat).		
MS	:	70 eV, RT <i>m/z</i> = 216 (52%, M ⁺); 198 (35%); 185 (8%); 170 (74%); 160 (40%, [M-C ₄ H ₈] ⁺); 154 (9%); 142 (100%); 141 (16%, [160-F] ⁺); 139 (6%, [M-C ₆ H ₅] ⁺); 138 (25%); 137 (40%); 127 (42%); 126 (21%); 120 (6%, [139-F] ⁺); 109 (86%, [141-S] ⁺); 107 (11%, [139-S] ⁺); 100 (28%); 94 (28%); 82 (6%, [139-C(CH ₃) ₃] ⁺); 81 (25%); 77 (28%, C ₆ H ₅ ⁺); 72 (56%); 65 (6%, C ₅ H ₅ ⁺).		
EA	:	ber.: C 55,54%; H 6,53%. gef.: C 55,72%; H 6,87%.		

6.4.10 *Tert.*-Butylphenylphosphinochloridthionat **8**

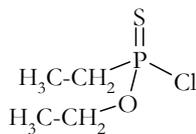
Status	:	weiße Nadeln	$C_{10}H_{14}ClPS$	232,71 g·mol ⁻¹
Smp.	:	72,5–73,5°C		
¹H-NMR	:	400 MHz, 55,1 mg, CDCl ₃ /TMS $\delta = 1,28$ (d, ³ J(PCC \mathbf{H}) = 20,5 Hz, 9H, \mathbf{CH}_3); 7,52 (m, ⁴ J(PCCC \mathbf{H}) = 4,0 Hz, 2H, <i>m</i> - \mathbf{CH} , Ph); 7,57 (m, ⁵ J(PCCCC \mathbf{H}) = 2,3 Hz, 1H, <i>p</i> - \mathbf{CH} , Ph); 8,03 (m, ³ J(PC \mathbf{H}) = 13,1 Hz, 2H, <i>o</i> - \mathbf{CH} , Ph).		
¹³C-NMR	:	100 MHz, 55,1 mg, CDCl ₃ /TMS $\delta = 24,6$ (d, ² J(PCC) = 2,5 Hz, C(\mathbf{CH}_3) ₃); 42,5 (d, ¹ J(PC) = 54,1 Hz, C(\mathbf{CH}_3) ₃); 128,1 (d, ³ J(PCCC) = 12,9 Hz, <i>m</i> - \mathbf{C} , Ph); 131,2 (d, ¹ J(PC) = 79,2 Hz, <i>ipso</i> - \mathbf{C} , Ph); 132,4 (d, ⁴ J(PCCCC) = 3,2 Hz, <i>p</i> - \mathbf{C} , Ph); 133,0 (d, ² J(PCC) = 10,6 Hz, <i>o</i> - \mathbf{C} , Ph).		
³¹P-NMR	:	162 MHz, 55,1 mg, CDCl ₃ /TMS $\delta = 115,9$ (s).		
IR	:	ATR $\tilde{\nu} = 3056$ (w, Ph-H); 2974 (m, CH ₃); 2928 (w, CH ₃); 2867 (w, CH ₃); 1587 (w, arom. C=C); 1475 (m, arom. C=C); 1456 (m); 1435 (m, P-Ph); 1391 (m, C(CH ₃) ₃); 1364 (m, C(CH ₃) ₃); 1339 (m); 1310 (m); 1285 (w); 1188 (m); 1101 (s, P-Ph); 1014 (m, P-Ph); 999 (m); 970 (m); 939 (m); 847 (w); 806 (m); 744 (m, P=S); 722 (s, monosubst. Aromat); 681 cm ⁻¹ (s, monosubst. Aromat).		
MS	:	70 eV, RT $m/z = 234$ (32%, [M+2] ⁺); 232 (87%, M ⁺); 197 (5%, [M-Cl] ⁺); 178 (37%); 176 (100%); 175 (5%, [M-C(CH ₃) ₃] ⁺); 145 (16%); 143 (46%); 140 (10%, [197-C(CH ₃) ₃] ⁺ , [175-Cl] ⁺); 109 (4%); 108 (4%, [140-S] ⁺); 107 (16%); 119 (17%); 91 (3%, C ₇ H ₇ ⁺); 78 (16%, C ₆ H ₆ ⁺); 77 (21%, C ₆ H ₅ ⁺); 65 (3%, C ₅ H ₅ ⁺).		
EA	:	ber.: C 51,61%; H 6,06%. gef.: C 51,90%; H 6,58%.		

6.4.11 *Tert.*-Butylphenylphosphinobromidthionat **9**

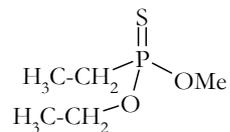
Status	: weißer Feststoff	$C_{10}H_{14}BrPS$	$277,16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Smp.	: 83–85°C		
$^1\text{H-NMR}$	400 MHz, 66,5 mg, CDCl_3/TMS $\delta = 1,29$ (d, $^3J(\text{PCCH}) = 21,2 \text{ Hz}$, 9H, CH_3); $7,51$ (m, $^4J(\text{PCCCCH}) = 4,0 \text{ Hz}$, 2H, <i>m</i> -CH, Ph); $7,55$ (m, $^5J(\text{PCCCCCH}) = 2,4 \text{ Hz}$, 1H, <i>p</i> -CH, Ph); $8,07$ (m, $^3J(\text{PCCH}) = 13,3 \text{ Hz}$, 2H, <i>o</i> -CH, Ph).		
$^{13}\text{C-NMR}$	100 MHz, 66,5 mg, CDCl_3/TMS $\delta = 24,9$ (d, $^2J(\text{PCC}) = 2,6 \text{ Hz}$, C(CH_3) ₃); $43,7$ (d, $^1J(\text{PC}) = 47,8 \text{ Hz}$, C(CH_3) ₃); $128,0$ (d, $^3J(\text{PCCC}) = 12,8 \text{ Hz}$, <i>m</i> -C, Ph); $131,3$ (d, $^1J(\text{PC}) = 71,4 \text{ Hz}$, <i>ipso</i> -C, Ph); $132,4$ (d, $^4J(\text{PCCCC}) = 3,2 \text{ Hz}$, <i>p</i> -C, Ph); $133,3$ (d, $^2J(\text{PCC}) = 10,5 \text{ Hz}$, <i>o</i> -C, Ph).		
$^{31}\text{P-NMR}$	162 MHz, 66,5 mg, CDCl_3/TMS $\delta = 110,5$ (s).		
IR	ATR $\tilde{\nu} = 3055$ (w, Ph-H); 2972 (m, CH_3); 2926 (w, CH_3); 2866 (w, CH_3); 1586 (w, arom. C=C); 1474 (m, arom. C=C); 1456 (m); 1434 (m, P-Ph); 1390 (m, C(CH_3) ₃); 1362 (m, C(CH_3) ₃); 1336 (m); 1309 (m); 1285 (w); 1184 (m); 1163 (m); 1097 (s, P-Ph); 1011 (m, P-Ph); 999 (m); 970 (m); 938 (m); 847 (w); 802 (m); 743 (m, P=S); 719 (s, monosubst. Aromat); 677 cm^{-1} (s, monosubst. Aromat).		
MS	70 eV, RT $m/z = 278$ (42%, $[\text{M}+2]^+$); 276 (38%, M^+); 222 (76%); 220 (73%); 219 (3%, $[\text{M}-\text{C}(\text{CH}_3)_3]^+$); 197 (9%, $[\text{M}-\text{Br}]^+$); 189 (6%); 187 (7%, $[\text{220-SH}]^+$); 141 (100%, $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}]^+$); 107 (13%, $[\text{141-H}_2\text{S}]^+$); 91 (2%, C_7H_7^+); 77 (14%, C_6H_5^+); 65 (2%, C_5H_5^+).		
EA	ber.: C 43,34%; H 5,09%. gef.: C 43,57%; H 5,22%.		

6.4.12 *Tert.*-Butyl-*O*-methylphenylphosphinothionat **10****10**

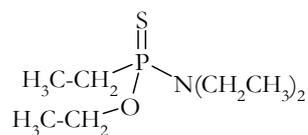
Status	:	weißer Feststoff	$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{OPS}$	228,29 g·mol ⁻¹
Smp.	:	71–73°C		
¹H-NMR	:	400 MHz, 85 mg, CDCl ₃ /TMS + 10 μL Aceton-d ₆ , L : A = 2,7 : 1 $\delta = 1,16$ (d, ³ J(PCC \mathbf{H}) = 17,3 Hz, 9H, \mathbf{CH}_3); 3,67 (d, ³ J(POC \mathbf{H}) = 13,0 Hz, 3H, OCH ₃); 7,47 (m, ⁴ J(PCC $\mathbf{C}\mathbf{H}$) = 3,3 Hz, 2H, <i>m</i> -C \mathbf{H} , Ph); 7,52 (m, ⁵ J(PCCC \mathbf{H}) = 1,7 Hz, 1H, <i>p</i> -C \mathbf{H} , Ph); 7,82 (m, ³ J(PCC \mathbf{H}) = 11,4 Hz, 2H, <i>o</i> -C \mathbf{H} , Ph).		
¹³C-NMR	:	100 MHz, 85 mg, CDCl ₃ /TMS + 10 μL Aceton-d ₆ , L : A = 2,7 : 1 $\delta = 24,5$ (d, ² J(PCC) = 1,3 Hz, C(\mathbf{CH}_3) ₃); 36,5 (d, ¹ J(PC) = 76,4 Hz, C(\mathbf{CH}_3) ₃); 51,9 (d, ² J(POC) = 7,4 Hz, OCH ₃); 128,1 (d, ³ J(PCCC) = 11,9 Hz, <i>m</i> -C, Ph); 130,5 (d, ¹ J(PC) = 89,5 Hz, <i>ipso</i> -C, Ph); 131,7 (d, ⁴ J(PCCCC) = 2,9 Hz, <i>p</i> -C, Ph); 132,9 (d, ² J(PCC) = 9,7 Hz, <i>o</i> -C, Ph).		
³¹P-NMR	:	162 MHz, 85 mg, CDCl ₃ /TMS + 10 μL Aceton-d ₆ , L : A = 2,7 : 1 $\delta = 109,1$ (s).		
IR	:	ATR $\tilde{\nu} = 3053$ (w, Ph-H); 2943 (m, CH ₃); 2867 (w, CH ₃); 1586 (w, arom. C=C); 1475 (m, arom. C=C); 1450 (m); 1434 (m, P-Ph); 1392 (m, C(\mathbf{CH}_3) ₃); 1361 (m, C(\mathbf{CH}_3) ₃); 1309 (m); 1203 (w, CH ₃ -OP); 1170 (m, CH ₃ -OP); 1104 (m, P-Ph); 1031 (s, P-OCH ₃); 1009 (s, P-Ph); 942 (w); 816 (m); 784 (s, P=S); 751 (m); 719 (s, monosubst. Aromat); 697 (s, monosubst. Aromat); 677 cm ⁻¹ (s).		
MS	:	70 eV, RT $m/z = 229$ (3%, [M+H] ⁺); 228 (12%, M ⁺); 199 (6%); 198 (56%, [229-OCH ₃] ⁺); 184 (3%); 171 (13%, [M-C(\mathbf{CH}_3) ₃] ⁺); 170 (100%); 154 (9%); 142 (14%, [199-C(\mathbf{CH}_3) ₃] ⁺); 141 (17%, [198-C(\mathbf{CH}_3) ₃] ⁺); 140 (6%, [171-OCH ₃] ⁺); 139 (22%); 138 (29%); 137 (43%); 126 (28%); 125 (17%); 121 (4%, [198-C ₆ H ₅] ⁺); 113 (12%); 111 (7%); 110 (17%, [142-S] ⁺); 109 (99%, [141-S] ⁺); 95 (7%, [110-CH ₃] ⁺); 94 (31%, [171-C ₆ H ₅] ⁺); 92 (10%); 82 (5%); 81 (25%, [138-C(\mathbf{CH}_3) ₃] ⁺); 79 (6%, [94-CH ₃] ⁺); 77 (17%, C ₆ H ₅ ⁺); 65 (4%, C ₅ H ₅ ⁺).		
EA	:	ber.: C 57,87%; H 7,51%. gef.: C 58,02%; H 7,96%.		

6.4.13 *O*-Ethyl-ethylphosphonochloridthionat **11****11**

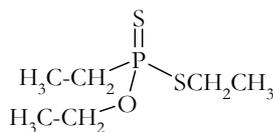
Status	: farblose Flüssigkeit	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{ClOPS}$	$172,61 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Smp.	: $49^\circ\text{C}/3,5 \text{ mbar}$		
$^1\text{H-NMR}$	500 MHz, 67 mg, CDCl_3/TMS $\delta = 1,34$ (dt, $^3J(\text{PCCH}) = 26,5 \text{ Hz}$, 3H, $\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$); $1,39$ (t, 3H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$); $2,39$ (m, $^2J(\text{PCH}) = 20,7 \text{ Hz}$, 1H, $\text{P}-\text{CH}_2$); $2,42$ (m, $^2J(\text{PCH}) = 21,0 \text{ Hz}$, 1H, $\text{P}-\text{CH}_2$); $4,22$ (ddq, $^3J(\text{POCH}) = 10,1 \text{ Hz}$, 1H, $\text{O}-\text{CH}_2$); $4,37$ (ddq, $^3J(\text{POCH}) = 12,5 \text{ Hz}$, 1H, $\text{O}-\text{CH}_2$).		
$^{13}\text{C-NMR}$	100 MHz, 65 mg, CDCl_3/TMS $\delta = 7,3$ (d, $^2J(\text{PCC}) = 6,0 \text{ Hz}$, $\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$); $15,7$ (d, $^3J(\text{POCC}) = 8,4 \text{ Hz}$, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$); $35,5$ (d, $^1J(\text{PC}) = 96,3 \text{ Hz}$, $\text{P}-\text{CH}_2$); $63,1$ (d, $^2J(\text{POC}) = 8,5 \text{ Hz}$, $\text{O}-\text{CH}_2$).		
$^{31}\text{P-NMR}$	162 MHz, 65 mg, CDCl_3/TMS $\delta = 107,8$ (s).		
IR	ATR $\tilde{\nu} = 2986$ (m, Alkyl); 2942 (w, Alkyl); 2904 (w, Alkyl); 1474 (w); 1457 (m); 1391 (m); 1273 (w, $\text{P}-\text{C}_2\text{H}_5$); 1231 (w, $\text{P}-\text{C}_2\text{H}_5$); 1189 (m); 1159 (m, $\text{C}_2\text{H}_5-\text{OP}$); 1098 (w); 1008 (s, $\text{P}-\text{OC}_2\text{H}_5$); 961 (s, $\text{P}-\text{OC}_2\text{H}_5$); 795 (s, $\text{P}=\text{S}$); 751 (s); 698 cm^{-1} (w).		
MS	70 eV, RT $m/\tilde{\nu} = 174$ (38%, $[\text{M}+2]^+$); 172 (99%, M^+); 154 (3%); 147 (6%); 146 (14%); 145 (15%); 144 (30%); 137 (28%, $[\text{M}-\text{Cl}]^+$); 130 (28%); 128 (81%); 127 (19%, $[\text{M}-\text{OC}_2\text{H}_5]^+$); 118 (41%); 116 (100%); 109 (59%); 108 (4%, $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5]^+$); 102 (8%); 100 (20%); 98 (7%, $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5]^+$); 95 (4%, $[\text{M}-\text{S}]^+$); 92 (7%, $[\text{M}-\text{OC}_2\text{H}_5]^+$, $[\text{M}-\text{Cl}]^+$); 85 (11%); 83 (31%); 81 (22%).		
EA	ber.: C 27,83%; H 5,84%. gef.: C 27,54%; H 6,21%.		

6.4.14 *O*-Ethyl-*O*-methyl-ethylphosphonothionat **12****12**

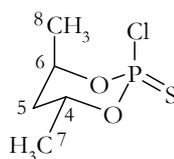
Status	:	farblose Flüssigkeit	$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{O}_2\text{PS}$	$168,20 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Sdp.	:	$44^\circ\text{C}/4 \text{ mbar}$		
^1H-NMR:		500 MHz, 109 mg, CDCl_3/TMS		
		$\delta = 1,18$ (dt, $^3J(\text{PCCH}) = 22,2 \text{ Hz}$, 3H, P- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$);		
		1,31 (t, 3H, O- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 1,97 (ddq, $^2J(\text{PCH}) = 16,0 \text{ Hz}$, 2H, P- CH_2);		
		3,71 (d, $^3J(\text{POCH}) = 13,4 \text{ Hz}$, 3H, O- CH_3);		
		4,07 (ddq, $^3J(\text{POCH}) = 11,4 \text{ Hz}$, 1H, O- CH_2);		
		4,13 (ddq, $^3J(\text{POCH}) = 10,4 \text{ Hz}$, 1H, O- CH_2).		
^{13}C-NMR:		100 MHz, 54,4 mg, CDCl_3/TMS		
		$\delta = 6,9$ (d, $^2J(\text{PCC}) = 5,4 \text{ Hz}$, P- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$);		
		16,3 (d, $^3J(\text{POCC}) = 6,6 \text{ Hz}$, O- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$);		
		26,9 (d, $^1J(\text{PC}) = 113,4 \text{ Hz}$, P- CH_2);		
		52,7 (d, $^2J(\text{POC}) = 7,0 \text{ Hz}$, O- CH_3);		
		62,6 (d, $^2J(\text{POC}) = 7,0 \text{ Hz}$, O- CH_2).		
^{31}P-NMR:		162 MHz, 54,4 mg, CDCl_3/TMS		
		$\delta = 104,7$ (s).		
IR	:	ATR		
		$\tilde{\nu} = 2981$ (m, Alkyl); 2945 (m, Alkyl); 2902 (w, Alkyl); 2842 (w, OCH_3);		
		1457 (m); 1391 (m); 1270 (w, P- C_2H_5); 1234 (w, P- C_2H_5);		
		1183 (m, $\text{CH}_3\text{-OP}$); 1160 (m, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-OP}$); 1061 (s); 1022 (s, P- OC_2H_5);		
		1006 (s); 954 (s, P- OC_2H_5); 795 (s, P=S); 723 cm^{-1} (m).		
MS	:	70 eV, RT		
		$m/\tilde{z} = 168$ (88%, M^+); 140 (32%); 139 (3%, $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5]^+$);		
		137 (3%, $[\text{M}-\text{OCH}_3]^+$); 124 (34%, $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$); 111 (23%);		
		110 (5%, $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5]^+$); 109 (12%);		
		108 (4%, $[\text{M}-\text{OCH}_3]^+$, $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5]^+$);		
		107 (100%, $[\text{M}-\text{S}]^+$); 95 (24%, $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$); 94 (7%, $[\text{M}-\text{OC}_2\text{H}_5]^+$);		
		92 (5%, $[\text{M}-\text{OC}_2\text{H}_5]^+$, $[\text{M}-\text{S}]^+$, $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$);		
		79 (75%, $[\text{M}-\text{OCH}_3]^+$, $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5]^+$, $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$);		
		78 (3%, $[\text{M}-\text{S}]^+$, $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5]^+$).		
EA	:	ber.: C 35,70%; H 7,79%.		
		gef.: C 35,92%; H 8,23%.		

6.4.15 *O*-Ethyl-*N,N*-diethyl-ethylphosphonoamidthionat **13****13**

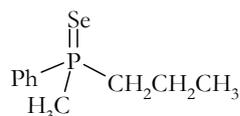
Status	: gelbliche, viskose Flüssigkeit	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{NOPS}$	209,29 g·mol ⁻¹
Smp.	: 61°C/0,4 mbar		
¹H-NMR	: 500 MHz, 113 mg, CDCl ₃ /TMS		
	$\delta = 1,10$ (t, 6H, N-CH ₂ -CH ₃); 1,14 (dt, ³ <i>J</i> (PCC H) = 22,2 Hz, 3H, P-CH ₂ -CH ₃); 1,27 (t, 3H, O-CH ₂ -CH ₃); 1,87 (ddq, ² <i>J</i> (PCH) = 15,8 Hz, 1H, P-CH ₂); 1,94 (ddq, ² <i>J</i> (PCH) = 15,6 Hz, 1H, P-CH ₂); 3,23 (ddq, ³ <i>J</i> (PNCH) = 12,3 Hz, 4H, N-CH ₂); 3,76 (ddq, ³ <i>J</i> (POCH) = 8,1 Hz, 1H, O-CH ₂); 4,07 (ddq, ³ <i>J</i> (POCH) = 9,2 Hz, 1H, O-CH ₂).		
¹³C-NMR	: 100 MHz, 52,4 mg, CDCl ₃ /TMS		
	$\delta = 7,2$ (d, ² <i>J</i> (PCC) = 3,5 Hz, P-CH ₂ -CH ₃); 14,5 (d, ³ <i>J</i> (PNCC) = 1,5 Hz, N-CH ₂ -CH ₃); 16,0 (d, ³ <i>J</i> (POCC) = 8,3 Hz, O-CH ₂ -CH ₃); 26,4 (d, ¹ <i>J</i> (PC) = 107,5 Hz, P-CH ₂); 39,5 (d, ² <i>J</i> (PNC) = 4,2 Hz, N-CH ₂); 59,4 (d, ² <i>J</i> (POC) = 6,9 Hz, O-CH ₂).		
³¹P-NMR	: 162 MHz, 52,4 mg, CDCl ₃ /TMS		
	$\delta = 96,3$ (s).		
IR	: ATR		
	$\tilde{\nu} = 2974$ (s, Alkyl); 2935 (m, Alkyl); 2876 (w, Alkyl); 1457 (m); 1380 (m); 1297 (w); 1266 (w, P-C ₂ H ₅); 1230 (w, P-C ₂ H ₅); 1205 (m); 1174 (s, C ₂ H ₅ -OP); 1099 (m); 1050 (m); 1020 (s, P-O-Alkyl); 940 (s, P-OC ₂ H ₅); 789 (s, P=S); 748 (m); 679 cm ⁻¹ (m, P=S).		
MS	: 70 eV, RT		
	$m/\tilde{x} = 209$ (25%, M ⁺); 182 (14%); 168 (47%); 164 (9%, [M-OC ₂ H ₅] ⁺); 140 (19%); 138 (11%); 137 (15%, [M-N(C ₂ H ₅) ₂] ⁺); 124 (19%); 121 (14%); 111 (14%); 110 (12%); 109 (36%); 108 (5%, [137-C ₂ H ₅] ⁺); 107 (46%); 105 (5%, [137-S]); 96 (9%); 95 (16%); 94 (18%); 93 (13%); 92 (5%, [164-N(C ₂ H ₅) ₂] ⁺ , [137-OC ₂ H ₅] ⁺); 81 (13%); 80 (40%); 77 (4%, [92-CH ₃] ⁺); 76 (4%, [108-S] ⁺ , [105-C ₂ H ₅] ⁺); 72 (100%, [N(C ₂ H ₅) ₂] ⁺).		
EA	: ber.: C 45,91%; H 9,63%; N 6,69%. gef.: C 45,63%; H 9,91%; N 6,98%.		

6.4.16 *O,S*-Diethyl-ethylphosphonodithionat **14****14**

Status	:	gelbliche Flüssigkeit	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{OPS}_2$	198,29 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Sdp.	:	45–47°C/0,27 mbar		
^1H-NMR	:	500 MHz, 91 mg, CDCl_3/TMS $\delta = 1,25$ (dt, $^3J(\text{PCCH}) = 24,0$ Hz, 3H, P- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 1,31 (t, 3H, O- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 1,33 (t, 3H, S- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 2,18 (dq, $^2J(\text{PCH}) = 14,4$ Hz, 2H, P- CH_2); 2,88 (dq, $^3J(\text{PSCH}) = 14,3$ Hz, 2H, S- CH_2); 3,98 (ddq, $^3J(\text{POCH}) = 10,0$ Hz, 1H, O- CH_2); 4,17 (ddq, $^3J(\text{POCH}) = 10,0$ Hz, 1H, O- CH_2).		
^{13}C-NMR	:	100 MHz, 62,0 mg, CDCl_3/TMS $\delta = 7,0$ (d, $^2J(\text{PCC}) = 4,7$ Hz, P- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 15,9 (d, $^3J(\text{POCC}) = 8,4$ Hz, O- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 16,4 (d, $^3J(\text{PSCC}) = 4,6$ Hz, S- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 28,1 (d, $^2J(\text{PSC}) = 3,9$ Hz, S- CH_2); 32,6 (d, $^1J(\text{PC}) = 85,6$ Hz, P- CH_2); 61,0 (d, $^2J(\text{POC}) = 7,4$ Hz, O- CH_2).		
^{31}P-NMR	:	162 MHz, 62,0 mg, CDCl_3/TMS $\delta = 112,8$ (s).		
IR	:	ATR $\tilde{\nu} = 2981$ (m, Alkyl); 2929 (m, Alkyl); 1454 (m); 1389 (m); 1263 (m, P- C_2H_5); 1227 (w, P- C_2H_5); 1190 (m); 1158 (w, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-OP}$); 1097 (w); 1040 (m); 1017 (s, P- OC_2H_5); 947 (s, P- OC_2H_5); 787 (s, P=S); 731 cm^{-1} (s).		
MS	:	70 eV, RT $m/z = 198$ (47%, M^+); 182 (14%); 172 (11%); 170 (87%); 169 (4%, $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5]^+$); 168 (10%); 154 (10%, $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$); 153 (7%, $[\text{M}-\text{OC}_2\text{H}_5]^+$); 142 (11%); 141 (17%); 138 (28%, $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$); 140 (6%, $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5]^+$); 137 (43%, $[\text{M}-\text{SC}_2\text{H}_5]^+$, $[\text{M}-\text{S}]^+$); 126 (23%); 125 (17%); 124 (6%, $[\text{M}-\text{OC}_2\text{H}_5]^+$, $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5]^+$); 121 (11%, $[\text{M}-\text{S}]^+$); 113 (12%); 111 (10%, $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5]^+$); 110 (21%); 109 (100%, $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$); 108 (6%, $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5]^+$); 107 (13%); 105 (5%, $[\text{M}-\text{S}]^+$); 95 (8%, $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5]^+$); 94 (30%); 92 (10%, $[\text{M}-\text{SC}_2\text{H}_5]^+$, $[\text{M}-\text{OC}_2\text{H}_5]^+$, $[\text{M}-\text{S}]^+$, $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5]^+$); 81 (30%); 79 (10%, $[\text{M}-\text{S}]^+$, $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5]^+$); 77 (18%, $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$); 75 (10%); 72 (22%).		
EA	:	ber.: C 36,34%; H 7,62%. gef.: C 36,45%; H 7,93%.		

6.4.17 *Trans*-2-Chlor-4,6-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphinan-2-sulfid **15****15**

Status	:	gelbliche Flüssigkeit	$C_5H_{10}ClO_2PS$	$200,62 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Sdp.	:	82–87°C/0,002 mbar		
$^1\text{H-NMR}$:	400 MHz, 190 mg, $\text{CDCl}_3/\text{TMS} + 10 \mu\text{L Aceton-d}_6$, L : A = 7 : 1 $\delta = 1,50$ (dd, $^4J(\text{POCCH}) = 2,4 \text{ Hz}$, 3H, H-7); $1,64$ (d, 3H, H-8); $1,98$ (ddd, $^4J(\text{POCCH}) \approx 3 \text{ Hz}$, 1H, H-5eq); $2,23$ (ddd, $^4J(\text{POCCH}) = 1,0 \text{ Hz}$, 1H, H-5ax); $4,94$ (m, $^3J(\text{POCH}) = 4,5 \text{ Hz}$, 1H, H-4); $4,97$ (m, $^3J(\text{POCH}) = 20,6 \text{ Hz}$, 1H, H-6).		
$^{13}\text{C-NMR}$:	125 MHz, 190 mg, $\text{CDCl}_3/\text{TMS} + 10 \mu\text{L Aceton-d}_6$, L : A = 7 : 1 $\delta = 20,7$ (d, $^3J(\text{POCC}) = 1,9 \text{ Hz}$, C-8); $22,0$ (d, $^3J(\text{POCC}) = 9,6 \text{ Hz}$, C-7); $37,1$ (d, $^3J(\text{POCC}) = 8,6 \text{ Hz}$, C-5); $74,4$ (d, $^2J(\text{POC}) = 9,8 \text{ Hz}$, C-4); $79,0$ (d, $^2J(\text{POC}) = 11,3 \text{ Hz}$, C-6).		
$^{31}\text{P-NMR}$:	162 MHz, 190 mg, $\text{CDCl}_3/\text{TMS} + 10 \mu\text{L Aceton-d}_6$, L : A = 7 : 1 $\delta = 58,5$ (s).		
IR	:	ATR $\tilde{\nu} = 2983$ (m, Alkyl); 2936 (m, Alkyl); 2874 (w, CH); 1446 (m); 1385 (m); 1342 (m); 1294 (m); 1245 (m); 1155 (m, RR'CH-OP); 1135 (w, RR'CH-OP); 1116 (m, RR'CH-OP); 1077 (s, RR'CHO-P); 975 (s, RR'CHO-P); 952 (s); 922 (w); 892 (s); 855 (m); 751 (s, P=S); 693 cm^{-1} (s).		
MS	:	70 eV, RT $m/z = 202$ (28%, $[\text{M}+2]^+$); 200 (73%, M^+); 184 (7%); 172 (6%); 170 (14%); 168 (3%, $[\text{M-S}]^+$); 167 (21%); 165 (19%, $[\text{M-Cl}]^+$); 159 (19%); 158 (12%); 142 (8%); 133 (14%, $[\text{M-Cl-S}]^+$); 115 (13%); 109 (12%); 95 (10%); 85 (17%); 74 (6%); 70 (8%); 69 (100%); 68 (89%); 67 (22%).		
EA	:	ber.: C 29,93%; H 5,02%. gef.: C 30,37%; H 5,64%.		

6.4.18 (Methyl-propyl-phosphinoselenoyl)-benzol **16****16**

Status	:	weißer Feststoff	$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Pse}$	$245,16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
^1H-NMR	:	400 MHz, 31,1 mg, CDCl_3/TMS $\delta = 0,99$ (dt, $^4J(\text{PCCCH}) = 0,9 \text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); $\approx 1,52$ (m, 1H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); $\approx 1,68$ (m, 1H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 2,15 (d, $^2J(\text{PCH}) = 12,9 \text{ Hz}$, 3H, P- CH_3); $\approx 2,20$ (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 7,46-7,53 (m, 3H, <i>p</i> -CH und <i>m</i> -CH, Ph); 7,91 (m, $^3J(\text{PCCH}) = 13,0 \text{ Hz}$, 2H, <i>o</i> -CH, Ph).		
^{13}C-NMR	:	100 MHz, 31,1 mg, CDCl_3/TMS $\delta = 15,0$ (d, $^3J(\text{PCCC}) = 17,5 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 17,0 (d, $^2J(\text{PCC}) = 2,9 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 21,1 (d, $^1J(\text{PC}) = 49,9 \text{ Hz}$, P- CH_3); 37,0 (d, $^1J(\text{PC}) = 47,6 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 128,6 (d, $^3J(\text{PCCC}) = 11,8 \text{ Hz}$, <i>m</i> -C, Ph); 131,0 (d, $^2J(\text{PCC}) = 10,3 \text{ Hz}$, <i>o</i> -C, Ph); 131,1 (d, $^1J(\text{PC}) = 69,1 \text{ Hz}$, <i>ipso</i> -C, Ph); 131,6 (d, $^4J(\text{PCCCC}) = 3,0 \text{ Hz}$, <i>p</i> -C, Ph).		
^{31}P-NMR	:	162 MHz, 31,1 mg, CDCl_3/TMS $\delta = 27,3$ (s, $^1J(\text{SeP}) = 705,9 \text{ Hz}$).		
^{77}Se-NMR	:	76 MHz, 31,1 mg, CDCl_3/TMS : $\delta = -347,0$ (d, $^1J(\text{SeP}) = 704,8 \text{ Hz}$).		
IR	:	ATR $\tilde{\nu} = 3043$ (w, Ph-H); 2962 (m, Alkyl); 2931 (m, Alkyl); 2889 (w, Alkyl); 2873 (w, Alkyl); 1589 (w, arom. C=C); 1572 (w, arom. C=C); 1475 (w); 1452 (m); 1436 (m, P-Ph); 1401 (m); 1379 (m); 1312 (m, P- CH_3); 1294 (m); 1260 (m, P- C_3H_7); 1220 (w, P- C_3H_7); 1159 (w); 1082 (s, P-Ph); 1072 (s); 1021 (s); 997 (m, P-Ph); 937 (w); 889 (s, P- CH_3); 799 (m); 762 (m); 745 (s, monosubst. Aromat); 723 (m); 693 cm^{-1} (s, monosubst. Aromat).		
MS	:	70 eV, RT $m/\tilde{\nu} = 248$ (14%, $[\text{M}+2]^+$); 246 (72%, M^+); 244 (38%, $[\text{M}-2]^+$); 243 (12%, $[\text{M}-3]^+$); 242 (14%, $[\text{M}-4]^+$); 240 (2%, $[\text{M}-6]^+$); 206 (15%, $[\text{248-C}_3\text{H}_6]^+$); 204 (78%, $[\text{M-C}_3\text{H}_6]^+$); 203 (11%, $[\text{M-C}_3\text{H}_7]^+$); 202 (38%, $[\text{244-C}_3\text{H}_6]^+$); 201 (17%, $[\text{243-C}_3\text{H}_6]^+$); 200 (16%, $[\text{242-C}_3\text{H}_6]^+$); 198 (2%, $[\text{240-C}_3\text{H}_6]^+$); 188 (3%, $[\text{203-CH}_3]^+$); 166 (6%, $[\text{M-Se}]^+$); 151 (1%, $[\text{166-CH}_3]^+$); 137 (3%, $[\text{166-C}_2\text{H}_5]^+$); 126 (15%, $[\text{203-C}_6\text{H}_5]^+$); 123 (100%, $[\text{203-Se}]^+$, $[\text{166-C}_3\text{H}_7]^+$); 122 (4%, $[\text{151-C}_2\text{H}_5]^+$, $[\text{137-CH}_3]^+$); 111 (10%, $[\text{188-C}_6\text{H}_5]^+$, $[\text{126-CH}_3]^+$); 108 (4%, $[\text{151-C}_3\text{H}_7]^+$, $[\text{137-C}_2\text{H}_5]^+$, $[\text{123-CH}_3]^+$); 91 (21%, C_7H_7^+); 89 (1%, $[\text{166-C}_6\text{H}_5]^+$); 77 (11%, C_6H_5^+); 65 (4%, C_5H_5^+).		
EA	:	ber.: C 48,99%; H 6,17%. gef.: C 48,82%; H 6,36%.		

7 Anhang Röntgenstrukturdaten

7.1 Daten der Röntgenstrukturanalyse von (R)-(+)–Rh₂[MTPA]₄[(R)-(+)–3]₂ⁱ

Die detaillierten kristallographischen Daten wurden beim CAMBRIDGE CRISTALLOGRAPHIC DATA CENTRE (CCDC) hinterlegt, Nr. 154420.

Tabelle 7-1. Kristallographische Daten und Details zur Strukturermittlung.

Parameter		
Summenformel	C ₁₁₇ H ₁₀₇ Cl ₃ F ₂₄ N ₁₀ O ₂₈ Rh ₄	
Molmasse	3075,12	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P 2 ₁ (Nr. 4)	
Zelldimensionen	<i>a</i> = 19,517(2) Å <i>b</i> = 14,080(1) Å <i>c</i> = 23,918(2) Å	<i>α</i> = 90° <i>β</i> = 106,04° <i>γ</i> = 90°
Zellvolumen [Å ³]	6316,8(9)	
Z	2	
Räumliche Dichte <i>D_x</i> [g·cm ⁻³]	1,617	
Gesamtelektronenzahl in der Zelle F(000) [Elektronen]	3100	
Absorptionskoeffizient <i>μ</i> (MoK _α) [cm ⁻¹]	6,9	
Kristallgröße [mm]	0,26 x 0,17 x 0,07	

Tabelle 7-2. Parameter zur Datenaufnahme.

Parameter	
Diffraktometer	STOE IPDS
Temperatur [K]	300(2)
Strahlung [Å]	MoK _α ; 0,71073
<i>θ</i> _{min}	1,8°
<i>θ</i> _{max}	24,15°
Scan type	166 Aufnahmen, <i>Δφ</i> = 1,0°
Indexgrenzen	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 21; -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16; -27 ≤ <i>l</i> ≤ 27

ⁱ Hinsichtlich der mittels der folgenden Daten generierten Strukturen vgl. die Abbildungen in Kapitel 4.3.1 (S. 68).

Tabelle 7-3. Datenreduktion und Strukturverfeinerung.^{a)}

Parameter	
benutztes Programm	STOE IPDS Software und SHELXL
gemessene Reflexe	34069
symmetrieunabhängige Reflexe N_{ref}	19523
Zahl der verfeinerten Parameter N_{par}	604
Mittelung der symmetrieäquivalenten Reflexe R_{int}	0,0636
Vollständigkeit des Datensatzes	94,9%
Absorptionskorrektur	keine
Extinktionskorrektur	keine
beobachtete Reflexe [$I > 2 \sigma_I$]	7851
Programm zur Strukturaufklärung	SHELXS-86 ¹¹³
Programm zur Strukturverfeinerung	SHELXL-93 ¹¹⁴
Programm zur Strukturanalyse	PLATON ¹¹⁵
$R_{\text{gt}}(F_o)$; $wR(F_o^2)$; S	0,0679 ^{b)} ; 0,1208 ^{c)} ; 1,08 ^{d)}
$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0,01 \cdot P)^2]^{-1}$ mit $P = [\max(F_o^2) + 2F_c^2]/3$ ^{e)}	
Flack Parameter x (Enantiomerenreinheit)	-0,04(4)
min. und max. Elektronendichte [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	-0,67; 1,10

a) Alle Atome außer Rh sind nur isotrop verfeinert.

b) $R_{\text{gt}}(F_o)$ basiert auf F_o von 7851 Reflexen mit $F_o > 4 \cdot \sigma(F_o)$.

c) $wR(F_o^2)$ basiert auf F_o^2 mit 19523 symmetrieunabhängigen Reflexen. Die Lagen der Wasserstoff-Atome wurden errechnet.

d) goodness of fit, sollte im Idealfall gleich 1 sein.

e) Index o = observed, Index c = calculated.

Tabelle 7-4. Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter (Wasserstoffatome sind nicht aufgeführt).

Atom	x	y	z	U(eq) [Å ²] ^{a)}
Rh(1)	0,81026(7)	0,1892(2)	0,27953(5)	0,0407(6)
Rh(1')	0,20459(7)	0,3429(2)	0,26917(6)	0,0404(5)
Rh(2)	0,69274(7)	0,1685(2)	0,21751(5)	0,0415(6)
Rh(2')	0,30478(7)	0,3275(2)	0,23156(6)	0,0410(5)
F(11)	0,8506(6)	0,4852(8)	0,2187(4)	0,105(4)
F(11')	0,2873(6)	0,7447(8)	0,1646(4)	0,107(3)
F(12)	0,9126(5)	0,3905(7)	0,1775(4)	0,081(3)
F(12')	0,3628(6)	0,6387(8)	0,2019(4)	0,109(3)
F(13)	0,8650(6)	0,5139(9)	0,1314(5)	0,127(4)
F(13')	0,2776(5)	0,6078(7)	0,1263(4)	0,092(3)
F(21)	0,7837(7)	0,4979(10)	0,3299(6)	0,149(5)
F(21')	0,4528(7)	0,2589(9)	0,4162(5)	0,129(4)
F(22)	0,7120(11)	0,5471(15)	0,3855(9)	0,262(9)
F(22')	0,4996(6)	0,3831(8)	0,3926(5)	0,116(4)
F(23)	0,7855(10)	0,4289(13)	0,4071(7)	0,211(7)
F(23')	0,4966(6)	0,3693(8)	0,4798(4)	0,116(4)
F(31)	0,8126(7)	0,0362(10)	0,4312(4)	0,276(5)
F(31')	0,2862(7)	0,0064(10)	0,1946(6)	0,155(5)
F(32)	0,7514(7)	-0,0739(10)	0,4578(4)	0,276(5)
F(32')	0,3717(6)	0,0159(8)	0,2700(4)	0,097(3)
F(33)	0,7082(7)	0,0674(10)	0,4406(4)	0,276(5)
F(33')	0,3013(7)	-0,1010(10)	0,2624(6)	0,173(6)
F(41)	0,9394(5)	-0,0447(6)	0,2201(4)	0,081(3)
F(41')	0,2073(5)	0,2736(7)	0,0354(4)	0,092(3)
F(42)	0,9282(5)	0,0696(7)	0,1596(4)	0,083(3)
F(42')	0,1041(5)	0,3263(8)	-0,0130(4)	0,097(3)
F(43)	0,9285(5)	-0,0777(7)	0,1314(4)	0,104(3)
F(43')	0,1773(5)	0,4162(7)	0,0503(3)	0,073(3)
O(1)	0,5835(5)	0,1431(8)	0,1587(4)	0,052(3)
O(2)	0,4041(5)	0,3126(7)	0,2020(4)	0,064(3)
O(11)	0,8254(5)	0,2885(7)	0,2229(4)	0,045(3)
O(11')	0,2001(5)	0,4821(7)	0,2480(4)	0,043(3)
O(12)	0,7161(5)	0,2649(7)	0,1648(4)	0,042(3)
O(12')	0,2985(5)	0,4674(7)	0,2169(4)	0,052(3)
O(13)	0,7324(7)	0,4588(9)	0,1345(5)	0,087(4)
O(13')	0,2722(4)	0,6674(8)	0,2634(4)	0,059(3)
O(21)	0,7712(6)	0,2997(8)	0,3206(4)	0,068(3)
O(21')	0,2730(5)	0,3710(7)	0,3471(4)	0,044(3)
O(22)	0,6607(6)	0,2763(8)	0,2602(5)	0,075(4)
O(22')	0,3654(5)	0,3490(7)	0,3137(4)	0,049(3)
O(23)	0,6453(9)	0,3714(13)	0,3663(7)	0,163(7)
O(23')	0,3554(5)	0,3833(8)	0,4572(4)	0,064(3)
O(31)	0,7878(7)	0,0919(9)	0,3346(5)	0,075(4)
O(31')	0,2141(5)	0,2028(7)	0,2896(3)	0,050(3)
O(32)	0,6763(6)	0,0671(7)	0,2730(5)	0,063(3)
O(32')	0,3026(5)	0,1855(8)	0,2480(4)	0,054(3)
O(33)	0,7547(9)	-0,1005(11)	0,3450(7)	0,139(6)
O(33')	0,2025(15)	0,0099(18)	0,2413(11)	0,235(10)
O(41)	0,8428(5)	0,0873(7)	0,2324(4)	0,048(3)

Tabelle 7-4. Fortsetzung Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter.

Atom	x	y	z	U(eq) [Å ²] ^{a)}
O(41')	0,1417(5)	0,3127(7)	0,1890(4)	0,043(3)
O(42)	0,7314(5)	0,0664(7)	0,1761(4)	0,047(3)
O(42')	0,2358(5)	0,3074(7)	0,1524(4)	0,050(3)
O(43)	0,8042(6)	0,0046(8)	0,0963(4)	0,072(3)
O(43')	0,0629(6)	0,3636(7)	0,0781(4)	0,062(3)
O(101)	-0,0771(5)	0,1982(7)	0,3381(4)	0,046(3)
O(102)	0,1059(6)	0,3618(8)	0,3034(5)	0,068(3)
N(1)	0,4953(6)	0,2311(9)	0,1786(5)	0,057(4)
N(3)	0,4297(6)	0,3492(9)	0,1175(5)	0,049(3)
N(4')	0,5200(6)	0,3410(10)	-0,0462(5)	0,062(3)
N(7)	0,5447(6)	0,2559(8)	0,0421(5)	0,044(3)
N(9)	0,4604(6)	0,3739(8)	0,0272(5)	0,053(3)
N(101)	0,0150(6)	0,2819(8)	0,3208(4)	0,043(3)
N(103)	0,0794(7)	0,3937(9)	0,3854(5)	0,060(4)
N(107)	-0,0525(5)	0,3109(8)	0,4483(4)	0,043(3)
N(109)	0,0383(7)	0,4246(9)	0,4720(5)	0,061(4)
N(114)	-0,0286(7)	0,3973(10)	0,5389(6)	0,076(4)
C(1')	0,6041(7)	0,1964(10)	0,0335(5)	0,039(4)
C(1'')	0,5001(7)	0,1763(11)	0,2317(5)	0,054(4)
C(2)	0,4378(9)	0,2984(12)	0,1658(7)	0,063(5)
C(2')	0,5955(8)	0,1955(11)	-0,0297(6)	0,067(4)
C(2'')	0,3732(9)	0,4160(12)	0,0967(7)	0,075(5)
C(3')	0,5872(9)	0,2945(11)	-0,0558(7)	0,071(5)
C(3'')	0,4590(10)	0,4021(14)	-0,1459(7)	0,106(7)
C(4)	0,4688(7)	0,3311(11)	0,0779(6)	0,046(4)
C(4'')	0,4944(8)	0,4289(11)	-0,0784(6)	0,060(4)
C(5)	0,5198(8)	0,2626(10)	0,0913(6)	0,047(4)
C(5'')	0,5486(6)	0,5055(8)	-0,0655(6)	0,076(5)
C(6)	0,5375(8)	0,2100(10)	0,1441(6)	0,042(4)
C(6'')	0,5905(8)	0,5237(10)	-0,1029(5)	0,121(7)
C(7'')	0,6426(7)	0,5937(11)	-0,0891(6)	0,151(9)
C(8)	0,5123(8)	0,3292(12)	0,0062(6)	0,061(4)
C(8'')	0,6529(7)	0,6457(9)	-0,0380(7)	0,144(9)
C(9'')	0,6111(8)	0,6275(9)	-0,0007(5)	0,145(9)
C(10'')	0,5590(7)	0,5575(10)	-0,0144(5)	0,086(6)
C(11)	0,7796(8)	0,3098(10)	0,1810(6)	0,049(4)
C(11')	0,2483(8)	0,5130(9)	0,2255(5)	0,042(4)
C(12)	0,7883(9)	0,3899(11)	0,1354(7)	0,067(5)
C(12')	0,2414(8)	0,6259(9)	0,2131(6)	0,045(4)
C(13)	0,8570(9)	0,4484(11)	0,1698(6)	0,107(7)
C(13')	0,2940(7)	0,6505(9)	0,1777(5)	0,078(5)
C(14)	0,6690(9)	0,4349(12)	0,1033(7)	0,078(5)
C(14')	0,2361(10)	0,6658(16)	0,3075(7)	0,107(6)
C(15)	0,7959(6)	0,3392(11)	0,0825(5)	0,069(4)
C(15')	0,1670(5)	0,6498(10)	0,1811(5)	0,053(4)
C(16)	0,8191(7)	0,2465(10)	0,0795(5)	0,1440(15)
C(16')	0,1166(8)	0,5895(8)	0,1461(6)	0,1440(15)
C(17)	0,8292(7)	0,2124(9)	0,0278(7)	0,1440(15)
C(17')	0,0490(7)	0,6236(12)	0,1180(5)	0,1440(15)

Tabelle 7-4. Fortsetzung Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter.

Atom	x	y	z	U(eq) [\AA^2] ^{a)}
C(18)	0,8161(7)	0,2709(12)	-0,0208(5)	0,1440(15)
C(18')	0,0318(5)	0,7179(13)	0,1248(6)	0,1440(15)
C(19)	0,7929(7)	0,3636(11)	-0,0178(5)	0,1440(15)
C(19')	0,0822(8)	0,7781(9)	0,1597(6)	0,1440(15)
C(20)	0,7828(7)	0,3977(8)	0,0339(6)	0,1440(15)
C(20')	0,1498(7)	0,7441(9)	0,1879(5)	0,1440(15)
C(21)	0,7065(10)	0,3170(12)	0,3003(7)	0,069(5)
C(21')	0,3376(8)	0,3718(10)	0,3535(6)	0,047(4)
C(22)	0,6872(10)	0,4104(12)	0,3321(7)	0,080(5)
C(22')	0,3882(8)	0,4045(11)	0,4145(6)	0,059(5)
C(23)	0,7447(11)	0,4787(16)	0,3641(9)	0,145(10)
C(23')	0,4586(7)	0,3515(10)	0,4247(5)	0,061(5)
C(24)	0,6684(15)	0,2833(19)	0,4019(11)	0,191(12)
C(24')	0,3331(10)	0,2915(13)	0,4648(8)	0,099(7)
C(25)	0,6299(8)	0,4629(10)	0,2830(5)	0,090(6)
C(25')	0,3969(7)	0,5135(8)	0,4113(7)	0,095(6)
C(26)	0,6544(6)	0,5182(12)	0,2444(7)	0,1440(15)
C(26')	0,4153(7)	0,5568(11)	0,3652(5)	0,1440(15)
C(27)	0,6068(10)	0,5720(10)	0,2024(6)	0,1440(15)
C(27')	0,4279(7)	0,6540(12)	0,3663(6)	0,1440(15)
C(28)	0,5345(9)	0,5704(10)	0,1990(6)	0,1440(15)
C(28')	0,4222(7)	0,7080(8)	0,4134(7)	0,1440(15)
C(29)	0,5099(6)	0,5150(12)	0,2375(7)	0,1440(15)
C(29')	0,4038(7)	0,6647(11)	0,4595(6)	0,1440(15)
C(30)	0,5576(9)	0,4613(10)	0,2795(6)	0,1440(15)
C(30')	0,3912(7)	0,5675(12)	0,4584(6)	0,1440(15)
C(31)	0,7328(13)	0,0486(14)	0,3187(9)	0,097(7)
C(31')	0,2589(9)	0,1515(11)	0,2715(6)	0,060(5)
C(32)	0,7140(9)	-0,0247(12)	0,3603(6)	0,078(6)
C(32')	0,2519(11)	0,0412(12)	0,2874(9)	0,085(6)
C(33)	0,7478(7)	0,0023(10)	0,4249(4)	0,167(11)
C(33')	0,3025(8)	-0,0053(11)	0,2520(7)	0,092(7)
C(34)	0,8115(16)	-0,119(2)	0,3932(12)	0,32(2)
C(34')	0,1426(11)	0,0326(15)	0,2587(9)	0,111(7)
C(35)	0,6487(6)	-0,0594(11)	0,3504(6)	0,091(6)
C(35')	0,2901(9)	0,0238(12)	0,3414(5)	0,096(6)
C(36)	0,6224(8)	-0,1315(11)	0,3105(6)	0,1440(15)
C(36')	0,3457(8)	0,0709(10)	0,3805(8)	0,1440(15)
C(37)	0,5513(9)	-0,1583(9)	0,2983(5)	0,1440(15)
C(37')	0,3640(7)	0,0470(11)	0,4392(7)	0,1440(15)
C(38)	0,5064(6)	-0,1131(12)	0,3260(7)	0,1440(15)
C(38')	0,3267(9)	-0,0240(12)	0,4587(5)	0,1440(15)
C(39)	0,5326(8)	-0,0410(11)	0,3659(6)	0,1440(15)
C(39')	0,2711(8)	-0,0710(10)	0,4195(7)	0,1440(15)
C(40)	0,6038(9)	-0,0142(9)	0,3780(5)	0,1440(15)
C(40')	0,2528(7)	-0,0471(11)	0,3608(7)	0,1440(15)
C(41)	0,7985(8)	0,0492(10)	0,1908(6)	0,042(4)
C(41')	0,1687(8)	0,3055(10)	0,1450(6)	0,048(4)
C(42)	0,8265(8)	-0,0238(9)	0,1528(6)	0,044(4)

Tabelle 7-4. Fortsetzung Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter.

Atom	x	y	z	U(eq) [Å ²] ^{a)}
C(42')	0,1129(7)	0,2970(10)	0,0838(5)	0,042(4)
C(43)	0,9086(7)	-0,0161(8)	0,1665(5)	0,054(4)
C(43')	0,1537(6)	0,3301(9)	0,0380(6)	0,072(5)
C(44)	0,7328(9)	-0,0068(13)	0,0672(7)	0,091(6)
C(44')	0,0104(8)	0,3566(12)	0,1095(7)	0,077(5)
C(45)	0,8045(6)	-0,1201(7)	0,1650(6)	0,069(5)
C(45')	0,0961(7)	0,1948(8)	0,0757(5)	0,059(4)
C(46)	0,8063(7)	-0,1858(11)	0,1221(5)	0,1440(15)
C(46')	0,1411(6)	0,1223(11)	0,1035(5)	0,1440(15)
C(47)	0,7869(7)	-0,2796(9)	0,1275(6)	0,1440(15)
C(47')	0,1193(8)	0,0282(10)	0,0945(6)	0,1440(15)
C(48)	0,7656(7)	-0,3077(7)	0,1759(7)	0,1440(15)
C(48')	0,0526(9)	0,0066(8)	0,0577(7)	0,1440(15)
C(49)	0,7639(7)	-0,2420(11)	0,2189(5)	0,1440(15)
C(49')	0,0076(6)	0,0791(12)	0,0298(6)	0,1440(15)
C(50)	0,7833(7)	-0,1482(10)	0,2134(5)	0,1440(15)
C(50')	0,0294(7)	0,1732(10)	0,0388(5)	0,1440(15)
C(102)	0,0665(8)	0,3484(12)	0,3337(7)	0,057(4)
C(104)	0,0339(8)	0,3779(10)	0,4196(6)	0,042(4)
C(105)	-0,0196(7)	0,3156(10)	0,4038(5)	0,040(4)
C(106)	-0,0304(8)	0,2580(11)	0,3520(6)	0,052(4)
C(108)	-0,0136(8)	0,3770(10)	0,4875(6)	0,046(4)
C(111)	-0,1089(8)	0,2548(10)	0,4563(6)	0,050(4)
C(112)	-0,1121(10)	0,2540(12)	0,5175(7)	0,086(6)
C(113)	-0,0946(10)	0,3500(15)	0,5434(8)	0,113(7)
C(121)	0,0037(9)	0,2326(12)	0,2634(7)	0,084(6)
C(122)	0,1320(9)	0,4609(12)	0,4033(7)	0,077(5)
C(123)	0,0247(10)	0,4535(14)	0,6350(7)	0,109(7)
C(124)	-0,0039(9)	0,4816(11)	0,5721(6)	0,059(4)
C(125)	-0,0532(6)	0,5581(7)	0,5544(5)	0,066(5)
C(126)	-0,0953(6)	0,5824(8)	0,5905(4)	0,095(6)
C(127)	-0,1442(6)	0,6562(9)	0,5751(5)	0,087(6)
C(128)	-0,1510(6)	0,7056(8)	0,5235(5)	0,110(7)
C(129)	-0,1089(7)	0,6813(9)	0,4874(4)	0,100(6)
C(130)	-0,0600(6)	0,6076(9)	0,5028(5)	0,093(6)
*Cl(1A)	-0,0235(13)	0,0651(8)	0,7350(11)	0,174(2)
*Cl(1B)	-0,0295(14)	0,0729(7)	0,7388(11)	0,174(2)
*Cl(2A)	0,0421(8)	0,1424(6)	0,6570(6)	0,174(2)
*Cl(2B)	0,0504(9)	0,0927(5)	0,6620(6)	0,174(2)
*Cl(3A)	-0,0526(6)	0,2452(7)	0,6948(6)	0,174(2)
*Cl(3B)	0,0169(6)	0,2498(6)	0,7189(6)	0,174(2)
*C(1A)	0,0214(8)	0,1653(10)	0,7220(7)	0,1458(17)
*C(1B)	0,0431(9)	0,1341(9)	0,7289(7)	0,1458(17)

^{a)} U(eq) wird berechnet als 1/3 der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij}.

Tabelle 7-5. Bindungslängen (ohne Wasserstoffatome).

Bindung	Bindungslänge [Å]
Rh(1)–Rh(2)	2,3803(19)
Rh(1)–O(11)	2,024(10)
Rh(1)–O(21)	2,093(11)
Rh(1)–O(31)	2,031(13)
Rh(1)–O(41)	2,032(10)
Rh(1)–O(101)b	2,260(10)
Rh(1')–Rh(2')	2,377(2)
Rh(1')–O(11')	2,020(10)
Rh(1')–O(21')	2,010(9)
Rh(1')–O(31')	2,028(10)
Rh(1')–O(41')	2,016(9)
Rh(1')–O(102)	2,307(12)
Rh(2)–O(1)	2,235(10)
Rh(2)–O(12)	1,989(10)
Rh(2)–O(22)	2,022(12)
Rh(2)–O(32)	2,034(11)
Rh(2)–O(42)	2,007(10)
Rh(2')–O(2)	2,249(10)
Rh(2')–O(12')	1,999(10)
Rh(2')–O(22')	2,017(9)
Rh(2')–O(32')	2,040(12)
Rh(2')–O(42')	2,017(9)
F(11)–C(13)	1,316(18)
F(11')–C(13')	1,361(17)
F(12)–C(13)	1,33(2)
F(12')–C(13')	1,318(18)
F(13)–C(13)	1,341(19)
F(13')–C(13')	1,326(15)
F(21)–C(23)	1,29(3)
F(21')–C(23')	1,320(19)
F(22)–C(23)	1,33(3)
F(22')–C(23')	1,329(18)
F(23)–C(23)	1,32(3)
F(23')–C(23')	1,345(15)
F(31)–C(33)	1,32(2)
F(31')–C(33')	1,33(2)
F(32)–C(33)	1,321(18)
F(32')–C(33')	1,33(2)
F(33)–C(33)	1,319(19)
F(33')–C(33')	1,37(2)
F(41)–C(43)	1,320(15)
F(41')–C(43')	1,329(16)
F(42)–C(43)	1,290(15)
F(42')–C(43')	1,332(16)
F(43)–C(43)	1,337(15)
F(43')–C(43')	1,301(16)
O(1)–C(6)	1,281(18)
O(2)–C(2)	1,24(2)
O(11)–C(11)	1,182(17)

Tabelle 7-5. Fortsetzung Bindungslängen.

Bindung	Bindungslänge [Å]
O(11')–C(11')	1,282(18)
O(12)–C(11)	1,349(18)
O(12')–C(11')	1,235(18)
O(13)–C(12)	1,46(2)
O(13)–C(14)	1,30(2)
O(13')–C(12')	1,323(17)
O(13')–C(14')	1,42(2)
O(21)–C(21)	1,25(2)
O(21')–C(21')	1,227(19)
O(22)–C(21)	1,25(2)
O(22')–C(21')	1,261(18)
O(23)–C(22)	1,42(3)
O(23)–C(24)	1,50(3)
O(23')–C(22')	1,380(18)
O(23')–C(24')	1,39(2)
O(31)–C(31)	1,20(3)
O(31')–C(31')	1,297(19)
O(32)–C(31)	1,35(3)
O(32')–C(31')	1,24(2)
O(33)–C(32)	1,44(2)
O(33)–C(34)	1,39(3)
O(33')–C(32')	1,32(3)
O(33')–C(34')	1,38(4)
O(41)–C(41)	1,245(17)
O(41')–C(41')	1,305(18)
O(42)–C(41)	1,282(19)
O(42')–C(41')	1,272(19)
O(43)–C(42)	1,360(17)
O(43)–C(44)	1,38(2)
O(43')–C(42')	1,333(18)
O(43')–C(44')	1,43(2)
O(101)–C(106)	1,218(19)
O(102)–C(102)	1,21(2)
N(1)–C(1")	1,467(17)
N(1)–C(2)	1,44(2)
N(1)–C(6)	1,350(19)
N(3)–C(2)	1,33(2)
N(3)–C(2")	1,43(2)
N(3)–C(4)	1,394(18)
N(4')–C(3')	1,54(2)
N(4')–C(4")	1,47(2)
N(4')–C(8)	1,313(18)
N(7)–C(1')	1,490(18)
N(7)–C(5)	1,395(19)
N(7)–C(8)	1,38(2)
N(9)–C(4)	1,323(18)
N(9)–C(8)	1,40(2)
N(101)–C(102)	1,35(2)
N(101)–C(106)	1,349(19)

Tabelle 7-5. Fortsetzung Bindungslängen.

Bindung	Bindungslänge [Å]
N(101)–C(121)	1,499(19)
N(103)–C(102)	1,35(2)
N(103)–C(104)	1,38(2)
N(103)–C(122)	1,37(2)
N(107)–C(105)	1,388(16)
N(107)–C(108)	1,389(18)
N(107)–C(111)	1,410(19)
N(109)–C(104)	1,397(18)
N(109)–C(108)	1,35(2)
N(114)–C(108)	1,37(2)
N(114)–C(113)	1,48(2)
N(114)–C(124)	1,44(2)
C(1')–C(2')	1,474(18)
C(2')–C(3')	1,52(2)
C(3'')–C(4'')	1,62(2)
C(4)–C(5)	1,36(2)
C(4'')–C(5'')	1,48(2)
C(5)–C(6)	1,42(2)
C(5'')–C(6'')	1,392(19)
C(5'')–C(10'')	1,391(18)
C(6'')–C(7'')	1,39(2)
C(7'')–C(8'')	1,39(2)
C(8'')–C(9'')	1,39(2)
C(9'')–C(10'')	1,39(2)
C(11)–C(12)	1,61(2)
C(11')–C(12')	1,616(18)
C(12)–C(13)	1,59(2)
C(12)–C(15)	1,50(2)
C(12')–C(13')	1,54(2)
C(12')–C(15')	1,481(19)
C(15)–C(16)	1,39(2)
C(15)–C(20)	1,390(18)
C(15')–C(16')	1,391(18)
C(15')–C(20')	1,390(19)
C(16)–C(17)	1,39(2)
C(16')–C(17')	1,39(2)
C(17)–C(18)	1,39(2)
C(17')–C(18')	1,39(2)
C(18)–C(19)	1,39(2)
C(18')–C(19')	1,39(2)
C(19)–C(20)	1,390(18)
C(19')–C(20')	1,39(2)
C(21)–C(22)	1,61(2)
C(21')–C(22')	1,59(2)
C(22)–C(23)	1,52(3)
C(22)–C(25)	1,57(2)
C(22')–C(23')	1,52(2)
C(22')–C(25')	1,548(19)
C(25)–C(26)	1,39(2)

Tabelle 7-5. Fortsetzung Bindungslängen.

Bindung	Bindungslänge [Å]
C(25)–C(30)	1,39(2)
C(25')–C(26')	1,39(2)
C(25')–C(30')	1,39(2)
C(26)–C(27)	1,39(2)
C(26')–C(27')	1,39(2)
C(27)–C(28)	1,39(3)
C(27')–C(28')	1,39(2)
C(28)–C(29)	1,39(2)
C(28')–C(29')	1,39(2)
C(29)–C(30)	1,39(2)
C(29')–C(30')	1,39(2)
C(31)–C(32)	1,55(3)
C(31')–C(32')	1,61(2)
C(32)–C(33)	1,550(17)
C(32)–C(35)	1,32(2)
C(32')–C(33')	1,61(3)
C(32')–C(35')	1,32(2)
C(35)–C(36)	1,39(2)
C(35)–C(40)	1,39(2)
C(35')–C(36')	1,39(2)
C(35')–C(40')	1,39(2)
C(36)–C(37)	1,39(2)
C(36')–C(37')	1,39(2)
C(37)–C(38)	1,39(2)
C(37')–C(38')	1,39(2)
C(38)–C(39)	1,39(2)
C(38')–C(39')	1,39(2)
C(39)–C(40)	1,39(2)
C(39')–C(40')	1,39(2)
C(41)–C(42)	1,57(2)
C(41')–C(42')	1,569(19)
C(42)–C(43)	1,55(2)
C(42)–C(45)	1,476(17)
C(42')–C(43')	1,592(18)
C(42')–C(45')	1,477(18)
C(45)–C(46)	1,389(18)
C(45)–C(50)	1,390(18)
C(45')–C(46')	1,390(18)
C(45')–C(50')	1,390(19)
C(46)–C(47)	1,39(2)
C(46')–C(47')	1,39(2)
C(47)–C(48)	1,39(2)
C(47')–C(48')	1,39(2)
C(48)–C(49)	1,390(19)
C(48')–C(49')	1,39(2)
C(49)–C(50)	1,39(2)
C(49')–C(50')	1,39(2)
C(104)–C(105)	1,34(2)
C(105)–C(106)	1,447(19)

Tabelle 7-5. Fortsetzung Bindungslängen.

Bindung	Bindungslänge [Å]
C(111)–C(112)	1,48(2)
C(112)–C(113)	1,49(3)
C(123)–C(124)	1,51(2)
C(124)–C(125)	1,43(2)
C(125)–C(126)	1,389(16)
C(125)–C(130)	1,391(16)
C(126)–C(127)	1,390(17)
C(127)–C(128)	1,391(16)
C(128)–C(129)	1,389(17)
C(129)–C(130)	1,389(18)
Cl(1A)–Cl(1B)	0,20(3)
Cl(1A)–C(1A)	1,73(2)
Cl(1A)–C(1B)	1,66(3)
Cl(1B)–C(1A)	1,75(3)
Cl(1B)–C(1B)	1,73(3)
Cl(2A)–Cl(2B)	0,721(12)
Cl(2A)–Cl(3B)	2,263(17)
Cl(2A)–C(1A)	1,74(2)
Cl(2A)–C(1B)	1,72(2)
Cl(2B)–C(1A)	1,97(2)
Cl(2B)–C(1B)	1,75(2)
Cl(3A)–Cl(3B)	1,321(18)
Cl(3A)–C(1A)	1,804(19)
Cl(3B)–C(1A)	1,194(16)
Cl(3B)–C(1B)	1,704(16)
C(1A)–C(1B)	0,60(2)

Tabelle 7-6. Bindungswinkel (ohne Wasserstoffatome).

Atomgruppierung	Winkel [°]
Rh(2)–Rh(1)–O(11)	87,8(3)
Rh(2)–Rh(1)–O(21)	88,3(3)
Rh(2)–Rh(1)–O(31)	88,7(4)
Rh(2)–Rh(1)–O(41)	87,9(3)
Rh(2)–Rh(1)–O(101)b	176,1(3)
O(11)–Rh(1)–O(21)	86,6(4)
O(11)–Rh(1)–O(31)	176,0(5)
O(11)–Rh(1)–O(41)	89,5(4)
O(11)–Rh(1)–O(101)b	94,5(4)
O(21)–Rh(1)–O(31)	91,4(5)
O(21)–Rh(1)–O(41)	174,6(4)
O(21)–Rh(1)–O(101)b	94,9(4)
O(31)–Rh(1)–O(41)	92,3(5)
O(31)–Rh(1)–O(101)b	89,0(5)
O(41)–Rh(1)–O(101)b	89,1(4)
Rh(2')–Rh(1')–O(11')	88,7(3)
Rh(2')–Rh(1')–O(21')	87,9(3)
Rh(2')–Rh(1')–O(31')	88,4(3)
Rh(2')–Rh(1')–O(41')	88,2(3)
Rh(2')–Rh(1')–O(102)	178,1(3)
O(11')–Rh(1')–O(21')	90,8(4)
O(11')–Rh(1')–O(31')	177,0(4)
O(11')–Rh(1')–O(41')	89,6(4)
O(11')–Rh(1')–O(102)	89,7(4)
O(21')–Rh(1')–O(31')	88,6(4)
O(21')–Rh(1')–O(41')	176,1(4)
O(21')–Rh(1')–O(102)	93,1(4)
O(31')–Rh(1')–O(41')	90,9(4)
O(31')–Rh(1')–O(102)	93,2(4)
O(41')–Rh(1')–O(102)	90,8(4)
Rh(1)–Rh(2)–O(1)	177,7(3)
Rh(1)–Rh(2)–O(12)	87,8(3)
Rh(1)–Rh(2)–O(22)	88,4(3)
Rh(1)–Rh(2)–O(32)	88,7(3)
Rh(1)–Rh(2)–O(42)	88,1(3)
O(1)–Rh(2)–O(12)	93,2(4)
O(1)–Rh(2)–O(22)	93,6(4)
O(1)–Rh(2)–O(32)	90,2(4)
O(1)–Rh(2)–O(42)	89,9(4)
O(12)–Rh(2)–O(22)	88,0(4)
O(12)–Rh(2)–O(32)	175,9(5)
O(12)–Rh(2)–O(42)	89,6(4)
O(22)–Rh(2)–O(32)	94,1(5)
O(22)–Rh(2)–O(42)	175,8(5)
O(32)–Rh(2)–O(42)	88,2(4)
Rh(1')–Rh(2')–O(2)	176,3(3)
Rh(1')–Rh(2')–O(12')	87,7(3)
Rh(1')–Rh(2')–O(22')	86,6(3)
Rh(1')–Rh(2')–O(32')	87,3(3)

Tabelle 7-6. Fortsetzung Bindungswinkel.

Atomgruppierung	Winkel [°]
Rh(1')–Rh(2')–O(42')	87,9(3)
O(2)–Rh(2')–O(12')	93,0(4)
O(2)–Rh(2')–O(22')	89,8(4)
O(2)–Rh(2')–O(32')	92,0(4)
O(2)–Rh(2')–O(42')	95,8(4)
O(12')–Rh(2')–O(22')	90,8(4)
O(12')–Rh(2')–O(32')	174,9(4)
O(12')–Rh(2')–O(42')	88,9(4)
O(22')–Rh(2')–O(32')	89,8(4)
O(22')–Rh(2')–O(42')	174,4(4)
O(32')–Rh(2')–O(42')	90,0(4)
Rh(2)–O(1)–C(6)	121,9(9)
Rh(2')–O(2)–C(2)	154,7(10)
Rh(1)–O(11)–C(11)	121,8(10)
Rh(1')–O(11')–C(11')	116,6(9)
Rh(2)–O(12)–C(11)	119,4(8)
Rh(2')–O(12')–C(11')	119,7(9)
C(12)–O(13)–C(14)	115,2(13)
C(12')–O(13')–C(14')	118,3(12)
Rh(1)–O(21)–C(21)	115,1(10)
Rh(1')–O(21')–C(21')	120,9(9)
Rh(2)–O(22)–C(21)	118,3(12)
Rh(2')–O(22')–C(21')	121,0(9)
C(22)–O(23)–C(24)	121,1(18)
C(22')–O(23')–C(24')	121,6(13)
Rh(1)–O(31)–C(31)	118,1(13)
Rh(1')–O(31')–C(31')	119,1(9)
Rh(2)–O(32)–C(31)	115,1(12)
Rh(2')–O(32')–C(31')	121,3(10)
C(32)–O(33)–C(34)	107,4(17)
C(32')–O(33')–C(34')	99(2)
Rh(1)–O(41)–C(41)	119,5(10)
Rh(1')–O(41')–C(41')	120,5(9)
Rh(2)–O(42)–C(41)	119,7(9)
Rh(2')–O(42')–C(41')	121,9(9)
C(42)–O(43)–C(44)	117,8(13)
C(42')–O(43')–C(44')	120,5(11)
Rh(1)a–O(101)–C(106)	137,3(10)
Rh(1')–O(102)–C(102)	158,0(11)
C(1'')–N(1)–C(2)	113,0(12)
C(1'')–N(1)–C(6)	120,6(12)
C(2)–N(1)–C(6)	126,0(12)
C(2)–N(3)–C(2'')	123,4(14)
C(2)–N(3)–C(4)	122,4(13)
C(2'')–N(3)–C(4)	113,5(12)
C(3')–N(4')–C(4'')	117,4(12)
C(3')–N(4')–C(8)	114,6(13)
C(4'')–N(4')–C(8)	119,6(13)
C(1')–N(7)–C(5)	128,3(11)

Tabelle 7-6. Fortsetzung Bindungswinkel.

Atomgruppierung	Winkel [°]
C(1')–N(7)–C(8)	125,1(12)
C(5)–N(7)–C(8)	105,5(12)
C(4)–N(9)–C(8)	101,9(12)
C(102)–N(101)–C(106)	127,6(12)
C(102)–N(101)–C(121)	116,3(12)
C(106)–N(101)–C(121)	116,0(12)
C(102)–N(103)–C(104)	118,6(13)
C(102)–N(103)–C(122)	123,0(14)
C(104)–N(103)–C(122)	118,3(12)
C(105)–N(107)–C(108)	101,7(11)
C(105)–N(107)–C(111)	132,4(11)
C(108)–N(107)–C(111)	125,8(11)
C(104)–N(109)–C(108)	98,5(12)
C(108)–N(114)–C(113)	112,2(13)
C(108)–N(114)–C(124)	123,1(13)
C(113)–N(114)–C(124)	119,9(14)
N(7)–C(1')–C(2')	105,9(11)
O(2)–C(2)–N(1)	119,5(14)
O(2)–C(2)–N(3)	124,1(15)
N(1)–C(2)–N(3)	116,0(14)
C(1')–C(2')–C(3')	112,5(13)
N(4')–C(3')–C(2')	109,1(13)
N(3)–C(4)–N(9)	125,9(13)
N(3)–C(4)–C(5)	118,2(13)
N(9)–C(4)–C(5)	115,9(13)
N(4')–C(4'')–C(3'')	108,4(12)
N(4')–C(4'')–C(5'')	112,6(12)
C(3'')–C(4'')–C(5'')	117,5(13)
N(7)–C(5)–C(4)	104,6(12)
N(7)–C(5)–C(6)	131,2(14)
C(4)–C(5)–C(6)	124,2(14)
C(4'')–C(5'')–C(6'')	120,8(12)
C(4'')–C(5'')–C(10'')	119,2(12)
C(6'')–C(5'')–C(10'')	119,9(12)
O(1)–C(6)–N(1)	119,7(12)
O(1)–C(6)–C(5)	127,2(14)
N(1)–C(6)–C(5)	112,9(13)
C(5'')–C(6'')–C(7'')	120,0(12)
C(6'')–C(7'')–C(8'')	120,1(13)
N(4')–C(8)–N(7)	122,3(14)
N(4')–C(8)–N(9)	124,8(14)
N(7)–C(8)–N(9)	111,5(12)
C(7'')–C(8'')–C(9'')	120,0(13)
C(8'')–C(9'')–C(10'')	120,1(12)
C(5'')–C(10'')–C(9'')	120,0(12)
O(11)–C(11)–O(12)	122,9(13)
O(11)–C(11)–C(12)	123,7(14)
O(12)–C(11)–C(12)	113,2(12)
O(11')–C(11')–O(12')	127,0(12)

Tabelle 7-6. Fortsetzung Bindungswinkel.

Atomgruppierung	Winkel [°]
O(11')–C(11')–C(12')	112,2(12)
O(12')–C(11')–C(12')	120,7(13)
O(13)–C(12)–C(11)	104,9(13)
O(13)–C(12)–C(13)	100,6(12)
O(13)–C(12)–C(15)	123,7(13)
C(11)–C(12)–C(13)	104,1(12)
C(11)–C(12)–C(15)	107,0(12)
C(13)–C(12)–C(15)	114,7(14)
O(13')–C(12')–C(11')	105,9(11)
O(13')–C(12')–C(13')	101,3(11)
O(13')–C(12')–C(15')	120,3(12)
C(11')–C(12')–C(13')	106,7(11)
C(11')–C(12')–C(15')	109,8(12)
C(13')–C(12')–C(15')	111,8(11)
F(11)–C(13)–F(12)	113,1(12)
F(11)–C(13)–F(13)	113,3(13)
F(11)–C(13)–C(12)	112,9(14)
F(12)–C(13)–F(13)	105,8(14)
F(12)–C(13)–C(12)	107,0(12)
F(13)–C(13)–C(12)	104,0(12)
F(11')–C(13')–F(12')	104,2(11)
F(11')–C(13')–F(13')	104,2(10)
F(11')–C(13')–C(12')	108,0(11)
F(12'')–C(13'')–F(13'')	107,8(11)
F(12'')–C(13'')–C(12'')	118,9(11)
F(13')–C(13')–C(12')	112,4(11)
C(12)–C(15)–C(16)	127,0(12)
C(12)–C(15)–C(20)	112,7(13)
C(16)–C(15)–C(20)	120,0(11)
C(12')–C(15')–C(16')	127,0(12)
C(12')–C(15')–C(20')	113,0(11)
C(16'')–C(15'')–C(20'')	120,0(11)
C(15)–C(16)–C(17)	119,9(12)
C(15')–C(16')–C(17')	119,9(12)
C(16)–C(17)–C(18)	120,1(12)
C(16'')–C(17'')–C(18'')	120,1(12)
C(17)–C(18)–C(19)	120,0(12)
C(17')–C(18')–C(19')	120,0(12)
C(18)–C(19)–C(20)	119,9(12)
C(18'')–C(19'')–C(20'')	120,1(12)
C(15)–C(20)–C(19)	120,1(12)
C(15')–C(20')–C(19')	120,0(11)
O(21)–C(21)–O(22)	129,8(16)
O(21)–C(21)–C(22)	108,6(14)
O(22)–C(21)–C(22)	121,5(16)
O(21')–C(21')–O(22')	123,0(13)
O(21')–C(21')–C(22')	118,3(13)
O(22')–C(21')–C(22')	118,7(13)
O(23)–C(22)–C(21)	101,7(14)

Tabelle 7-6. Fortsetzung Bindungswinkel.

Atomgruppierung	Winkel [°]
O(23)–C(22)–C(23)	114,8(15)
O(23)–C(22)–C(25)	102,1(15)
C(21)–C(22)–C(23)	121,2(17)
C(21)–C(22)–C(25)	104,0(12)
C(23)–C(22)–C(25)	110,8(14)
O(23')–C(22')–C(21')	108,6(12)
O(23')–C(22')–C(23')	111,0(11)
O(23')–C(22')–C(25')	109,3(12)
C(21')–C(22')–C(23')	108,0(11)
C(21')–C(22')–C(25')	106,9(12)
C(23')–C(22')–C(25')	112,8(12)
F(21)–C(23)–F(22)	121(2)
F(21)–C(23)–F(23)	105,8(19)
F(21)–C(23)–C(22)	107,3(17)
F(22)–C(23)–F(23)	109,6(19)
F(22)–C(23)–C(22)	106,6(19)
F(23)–C(23)–C(22)	105,1(18)
F(21')–C(23')–F(22')	106,3(12)
F(21')–C(23')–F(23')	109,6(11)
F(21')–C(23')–C(22')	115,1(13)
F(22')–C(23')–F(23')	104,3(12)
F(22')–C(23')–C(22')	113,8(12)
F(23')–C(23')–C(22')	107,1(11)
C(22)–C(25)–C(26)	117,2(14)
C(22)–C(25)–C(30)	122,7(13)
C(26)–C(25)–C(30)	119,9(13)
C(22')–C(25')–C(26')	122,0(13)
C(22')–C(25')–C(30')	117,9(13)
C(26')–C(25')–C(30')	119,9(12)
C(25)–C(26)–C(27)	120,1(13)
C(25')–C(26')–C(27')	120,0(12)
C(26)–C(27)–C(28)	119,9(14)
C(26')–C(27')–C(28')	120,1(13)
C(27)–C(28)–C(29)	120,1(13)
C(27')–C(28')–C(29')	119,9(12)
C(28)–C(29)–C(30)	120,0(13)
C(28')–C(29')–C(30')	120,0(13)
C(25)–C(30)–C(29)	120,1(13)
C(25')–C(30')–C(29')	120,1(13)
O(31)–C(31)–O(32)	128,2(18)
O(31)–C(31)–C(32)	119,0(18)
O(32)–C(31)–C(32)	111,4(18)
O(31')–C(31')–O(32')	123,2(14)
O(31')–C(31')–C(32')	110,4(14)
O(32')–C(31')–C(32')	126,3(15)
O(33)–C(32)–C(31)	94,9(14)
O(33)–C(32)–C(33)	108,8(13)
O(33)–C(32)–C(35)	104,7(14)
C(31)–C(32)–C(33)	111,5(14)

Tabelle 7-6. Fortsetzung Bindungswinkel.

Atomgruppierung	Winkel [°]
C(31)–C(32)–C(35)	121,3(15)
C(33)–C(32)–C(35)	113,1(13)
O(33')–C(32')–C(31')	102,3(17)
O(33')–C(32')–C(33')	80,7(17)
O(33')–C(32')–C(35')	147(2)
C(31')–C(32')–C(33')	99,4(14)
C(31')–C(32')–C(35')	110,3(15)
C(33')–C(32')–C(35')	100,2(16)
F(31)–C(33)–F(32)	109,5(12)
F(31)–C(33)–F(33)	109,5(13)
F(31)–C(33)–C(32)	109,4(11)
F(32)–C(33)–F(33)	109,5(11)
F(32)–C(33)–C(32)	109,4(12)
F(33)–C(33)–C(32)	109,4(11)
F(31')–C(33')–F(32')	103,7(13)
F(31')–C(33')–F(33')	107,3(14)
F(31')–C(33')–C(32')	119,1(14)
F(32')–C(33')–F(33')	103,2(13)
F(32')–C(33')–C(32')	117,0(14)
F(33')–C(33')–C(32')	105,1(13)
C(32)–C(35)–C(36)	123,1(14)
C(32)–C(35)–C(40)	116,7(14)
C(36)–C(35)–C(40)	119,9(13)
C(32')–C(35')–C(36')	133,9(17)
C(32')–C(35')–C(40')	104,7(15)
C(36')–C(35')–C(40')	120,1(13)
C(35)–C(36)–C(37)	120,0(13)
C(35')–C(36')–C(37')	119,9(14)
C(36)–C(37)–C(38)	120,0(12)
C(36')–C(37')–C(38')	120,0(14)
C(37)–C(38)–C(39)	120,0(13)
C(37')–C(38')–C(39')	120,0(12)
C(38)–C(39)–C(40)	119,8(13)
C(38')–C(39')–C(40')	120,0(14)
C(35)–C(40)–C(39)	120,1(12)
C(35')–C(40')–C(39')	119,9(14)
O(41)–C(41)–O(42)	124,7(13)
O(41)–C(41)–C(42)	118,0(13)
O(42)–C(41)–C(42)	117,3(12)
O(41')–C(41')–O(42')	121,0(12)
O(41')–C(41')–C(42')	115,3(13)
O(42')–C(41')–C(42')	123,6(12)
O(43)–C(42)–C(41)	108,4(11)
O(43)–C(42)–C(43)	102,6(11)
O(43)–C(42)–C(45)	115,8(12)
C(41)–C(42)–C(43)	109,7(11)
C(41)–C(42)–C(45)	108,7(12)
C(43)–C(42)–C(45)	111,3(11)
O(43')–C(42')–C(41')	110,0(11)

Tabelle 7-6. Fortsetzung Bindungswinkel.

Atomgruppierung	Winkel [°]
O(43')–C(42')–C(43')	102,4(10)
O(43')–C(42')–C(45')	122,8(12)
C(41')–C(42')–C(43')	105,6(11)
C(41')–C(42')–C(45')	105,6(10)
C(43')–C(42')–C(45')	109,3(10)
F(41)–C(43)–F(42)	109,8(10)
F(41)–C(43)–F(43)	106,2(10)
F(41)–C(43)–C(42)	110,6(11)
F(42)–C(43)–F(43)	112,2(11)
F(42)–C(43)–C(42)	111,4(11)
F(43)–C(43)–C(42)	106,6(10)
F(41')–C(43')–F(42')	108,4(11)
F(41')–C(43')–F(43')	109,5(11)
F(41')–C(43')–C(42')	114,0(11)
F(42')–C(43')–F(43')	111,5(11)
F(42')–C(43')–C(42')	104,1(10)
F(43')–C(43')–C(42')	109,3(11)
C(42)–C(45)–C(46)	113,4(12)
C(42)–C(45)–C(50)	126,6(12)
C(46)–C(45)–C(50)	120,0(11)
C(42')–C(45')–C(46')	124,4(12)
C(42')–C(45')–C(50')	115,6(11)
C(46')–C(45')–C(50')	120,0(11)
C(45)–C(46)–C(47)	120,1(12)
C(45')–C(46')–C(47')	120,0(12)
C(46)–C(47)–C(48)	120,0(12)
C(46')–C(47')–C(48')	120,0(13)
C(47)–C(48)–C(49)	120,0(11)
C(47')–C(48')–C(49')	120,0(12)
C(48)–C(49)–C(50)	120,0(12)
C(48')–C(49')–C(50')	120,0(12)
C(45)–C(50)–C(49)	120,0(11)
C(45')–C(50')–C(49')	120,0(12)
O(102)–C(102)–N(101)	122,0(15)
O(102)–C(102)–N(103)	119,1(15)
N(101)–C(102)–N(103)	118,5(14)
N(103)–C(104)–N(109)	124,4(13)
N(103)–C(104)–C(105)	121,2(13)
N(109)–C(104)–C(105)	114,4(13)
N(107)–C(105)–C(104)	107,8(11)
N(107)–C(105)–C(106)	129,9(13)
C(104)–C(105)–C(106)	121,9(13)
O(101)–C(106)–N(101)	125,3(13)
O(101)–C(106)–C(105)	122,8(14)
N(101)–C(106)–C(105)	111,8(13)
N(107)–C(108)–N(109)	117,3(12)
N(107)–C(108)–N(114)	122,2(13)
N(109)–C(108)–N(114)	120,4(13)
N(107)–C(111)–C(112)	112,7(13)

Tabelle 7-6. Fortsetzung Bindungswinkel.

Atomgruppierung	Winkel [°]
C(111)–C(112)–C(113)	109,7(14)
N(114)–C(113)–C(112)	118,9(16)
N(114)–C(124)–C(123)	108,1(13)
N(114)–C(124)–C(125)	111,3(13)
C(123)–C(124)–C(125)	121,8(14)
C(124)–C(125)–C(126)	117,9(11)
C(124)–C(125)–C(130)	122,1(12)
C(126)–C(125)–C(130)	120,0(10)
C(125)–C(126)–C(127)	120,0(10)
C(126)–C(127)–C(128)	119,9(11)
C(127)–C(128)–C(129)	120,0(11)
C(128)–C(129)–C(130)	120,0(10)
C(125)–C(130)–C(129)	120,0(11)
Cl(1B)–Cl(1A)–C(1A)	91(7)
Cl(1B)–Cl(1A)–C(1B)	107(8)
C(1A)–Cl(1A)–C(1B)	20,2(8)
Cl(1A)–Cl(1B)–C(1A)	82(8)
Cl(1A)–Cl(1B)–C(1B)	67(8)
C(1A)–Cl(1B)–C(1B)	19,9(7)
Cl(2B)–Cl(2A)–Cl(3B)	128,3(18)
Cl(2B)–Cl(2A)–C(1A)	97,4(18)
Cl(2B)–Cl(2A)–C(1B)	80,1(16)
Cl(3B)–Cl(2A)–C(1A)	31,4(6)
Cl(3B)–Cl(2A)–C(1B)	48,3(6)
C(1A)–Cl(2A)–C(1B)	20,0(7)
Cl(2A)–Cl(2B)–C(1A)	61,3(16)
Cl(2A)–Cl(2B)–C(1B)	75,9(16)
C(1A)–Cl(2B)–C(1B)	17,3(7)
Cl(3B)–Cl(3A)–C(1A)	41,4(7)
Cl(2A)–Cl(3B)–Cl(3A)	93,7(9)
Cl(2A)–Cl(3B)–C(1A)	49,4(9)
Cl(2A)–Cl(3B)–C(1B)	48,9(7)
Cl(3A)–Cl(3B)–C(1A)	91,6(11)
Cl(3A)–Cl(3B)–C(1B)	104,3(9)
C(1A)–Cl(3B)–C(1B)	12,7(10)
Cl(1A)–C(1A)–Cl(1B)	6,6(10)
Cl(1A)–C(1A)–Cl(2A)	105,2(11)
Cl(1A)–C(1A)–Cl(2B)	88,3(10)
Cl(1A)–C(1A)–Cl(3A)	100,3(12)
Cl(1A)–C(1A)–Cl(3B)	142,2(16)
Cl(1A)–C(1A)–C(1B)	73(2)
Cl(1B)–C(1A)–Cl(2A)	110,7(11)
Cl(1B)–C(1A)–Cl(2B)	94,4(10)
Cl(1B)–C(1A)–Cl(3A)	95,6(12)
Cl(1B)–C(1A)–Cl(3B)	135,9(15)
Cl(1B)–C(1A)–C(1B)	78(2)
Cl(2A)–C(1A)–Cl(2B)	21,3(5)
Cl(2A)–C(1A)–Cl(3A)	98,8(10)
Cl(2A)–C(1A)–Cl(3B)	99,2(12)

Tabelle 7-6. Fortsetzung Bindungswinkel.

Atomgruppierung	Winkel [°]
Cl(2A)–C(1A)–C(1B)	78(2)
Cl(2B)–C(1A)–Cl(3A)	115,1(10)
Cl(2B)–C(1A)–Cl(3B)	120,2(13)
Cl(2B)–C(1A)–C(1B)	60(2)
Cl(3A)–C(1A)–Cl(3B)	47,0(9)
Cl(3A)–C(1A)–C(1B)	171(2)
Cl(3B)–C(1A)–C(1B)	141(3)
Cl(1A)–C(1B)–Cl(1B)	6,3(9)
Cl(1A)–C(1B)–Cl(2A)	109,6(13)
Cl(1A)–C(1B)–Cl(2B)	98,6(12)
Cl(1A)–C(1B)–Cl(3B)	111,1(12)
Cl(1A)–C(1B)–C(1A)	87(2)
Cl(1B)–C(1B)–Cl(2A)	112,8(13)
Cl(1B)–C(1B)–Cl(2B)	103,7(12)
Cl(1B)–C(1B)–Cl(3B)	105,7(12)
Cl(1B)–C(1B)–C(1A)	82(2)
Cl(2A)–C(1B)–Cl(2B)	24,0(5)
Cl(2A)–C(1B)–Cl(3B)	82,8(8)
Cl(2A)–C(1B)–C(1A)	82(2)
Cl(2B)–C(1B)–Cl(3B)	106,7(10)
Cl(2B)–C(1B)–C(1A)	103(2)
Cl(3B)–C(1B)–C(1A)	26,0(18)

Tabelle 7-7. Torsionswinkel (ohne Wasserstoffatome).

Atomgruppierung	Winkel [°]
O(11)–Rh(1)–Rh(2)–O(12)	1,4(4)
O(11)–Rh(1)–Rh(2)–O(22)	-86,6(4)
O(11)–Rh(1)–Rh(2)–O(32)	179,3(4)
O(11)–Rh(1)–Rh(2)–O(42)	91,1(4)
O(21)–Rh(1)–Rh(2)–O(12)	88,1(4)
O(21)–Rh(1)–Rh(2)–O(22)	0(3)
O(21)–Rh(1)–Rh(2)–O(32)	-94,1(4)
O(21)–Rh(1)–Rh(2)–O(42)	177,7(4)
O(31)–Rh(1)–Rh(2)–O(12)	179,5(5)
O(31)–Rh(1)–Rh(2)–O(22)	91,5(5)
O(31)–Rh(1)–Rh(2)–O(32)	-2,6(5)
O(31)–Rh(1)–Rh(2)–O(42)	-90,8(5)
O(41)–Rh(1)–Rh(2)–O(12)	-88,1(4)
O(41)–Rh(1)–Rh(2)–O(22)	-176,2(4)
O(41)–Rh(1)–Rh(2)–O(32)	89,7(4)
O(41)–Rh(1)–Rh(2)–O(42)	1,5(4)
O(31) _a –Rh(1) _a –O(101)–C(106)	-148,9(14)
O(21) _a –Rh(1) _a –O(101)–C(106)	-57,6(14)
Rh(2)–Rh(1)–O(41)–C(41)	0,1(18)
O(11)–Rh(1)–O(41)–C(41)	-87,7(10)
O(31)–Rh(1)–O(41)–C(41)	88,8(11)
O(101) _b –Rh(1)–O(41)–C(41)	177,8(10)
O(41) _a –Rh(1) _a –O(101)–C(106)	118,8(14)
O(101) _b –Rh(1)–O(31)–C(31)	-168,3(15)
O(41)–Rh(1)–O(31)–C(31)	-79,3(15)
O(11) _a –Rh(1) _a –O(101)–C(106)	29,4(14)
Rh(2)–Rh(1)–O(11)–C(11)	1,6(11)
O(21)–Rh(1)–O(11)–C(11)	-86,8(11)
O(41)–Rh(1)–O(11)–C(11)	89,5(11)
O(101) _b –Rh(1)–O(11)–C(11)	178,5(11)
O(101) _b –Rh(1)–O(21)–C(21)	-179,0(11)
O(21)–Rh(1)–O(31)–C(31)	96,8(15)
Rh(2)–Rh(1)–O(21)–C(21)	-1,1(11)
O(11)–Rh(1)–O(21)–C(21)	86,8(11)
O(31)–Rh(1)–O(21)–C(21)	-89,8(12)
Rh(2)–Rh(1)–O(31)–C(31)	8,5(15)
O(11')–Rh(1')–Rh(2')–O(42')	-85,9(4)
O(21')–Rh(1')–Rh(2')–O(12')	-87,7(4)
O(11')–Rh(1')–Rh(2')–O(32')	-176,0(4)
O(102)–Rh(1')–O(41')–C(41')	171,4(10)
O(41')–Rh(1')–O(102)–C(102)	123(3)
O(11')–Rh(1')–Rh(2')–O(22')	94,0(4)
O(21')–Rh(1')–Rh(2')–O(22')	3,2(4)
O(21')–Rh(1')–Rh(2')–O(32')	93,2(4)
O(102)–Rh(1')–O(31')–C(31')	170,7(10)
O(31')–Rh(1')–Rh(2')–O(12')	-176,3(3)
O(41')–Rh(1')–Rh(2')–O(42')	3,8(4)
O(102)–Rh(1')–O(11')–C(11')	179,2(9)
O(102)–Rh(1')–O(21')–C(21')	-178,9(10)

Tabelle 7-7. Fortsetzung Torsionswinkel.

Atomgruppierung	Winkel [°]
O(31')–Rh(1')–O(102)–C(102)	32(3)
O(21')–Rh(1')–O(102)–C(102)	-57(3)
O(21')–Rh(1')–Rh(2')–O(42')	-176,7(4)
O(11')–Rh(1')–Rh(2')–O(12')	3,1(4)
O(41')–Rh(1')–Rh(2')–O(32')	-86,3(4)
O(41')–Rh(1')–O(11')–C(11')	-90,0(9)
O(31')–Rh(1')–O(21')–C(21')	87,9(11)
O(31')–Rh(1')–O(41')–C(41')	-95,4(10)
O(11')–Rh(1')–O(41')–C(41')	81,7(10)
O(11')–Rh(1')–O(102)–C(102)	-147(3)
O(11')–Rh(1')–O(21')–C(21')	-89,2(11)
O(31')–Rh(1')–Rh(2')–O(22')	-85,4(4)
O(21')–Rh(1')–O(11')–C(11')	86,2(9)
Rh(2')–Rh(1')–O(11')–C(11')	-1,7(8)
O(41')–Rh(1')–O(31')–C(31')	79,9(10)
Rh(2')–Rh(1')–O(41')–C(41')	-7,0(10)
O(41')–Rh(1')–Rh(2')–O(22')	-176,3(4)
Rh(2')–Rh(1')–O(21')–C(21')	-0,5(10)
O(21')–Rh(1')–O(31')–C(31')	-96,2(10)
O(41')–Rh(1')–Rh(2')–O(12')	92,8(4)
O(31')–Rh(1')–Rh(2')–O(42')	94,7(4)
O(31')–Rh(1')–Rh(2')–O(32')	4,6(3)
Rh(2')–Rh(1')–O(31')–C(31')	-8,3(9)
O(32)–Rh(2)–O(22)–C(21)	89,7(12)
O(22)–Rh(2)–O(32)–C(31)	-90,2(13)
O(12)–Rh(2)–O(42)–C(41)	84,1(10)
O(42)–Rh(2)–O(32)–C(31)	86,2(12)
O(12)–Rh(2)–O(22)–C(21)	-86,7(12)
O(1)–Rh(2)–O(32)–C(31)	176,1(12)
O(1)–Rh(2)–O(42)–C(41)	177,3(10)
O(42)–Rh(2)–O(12)–C(11)	-92,6(10)
O(1)–Rh(2)–O(22)–C(21)	-179,8(11)
O(32)–Rh(2)–O(42)–C(41)	-92,5(10)
Rh(1)–Rh(2)–O(42)–C(41)	-3,7(10)
Rh(1)–Rh(2)–O(12)–C(11)	-4,6(10)
Rh(1)–Rh(2)–O(32)–C(31)	-1,9(12)
O(42)–Rh(2)–O(1)–C(6)	-148,5(11)
O(22)–Rh(2)–O(12)–C(11)	83,9(10)
O(1)–Rh(2)–O(12)–C(11)	177,5(10)
Rh(1)–Rh(2)–O(22)–C(21)	1,1(12)
O(12)–Rh(2)–O(1)–C(6)	-58,9(11)
O(32)–Rh(2)–O(1)–C(6)	123,4(11)
O(22)–Rh(2)–O(1)–C(6)	29,3(11)
O(32')–Rh(2')–O(22')–C(21')	-94,6(11)
O(42')–Rh(2')–O(12')–C(11')	82,3(10)
O(12')–Rh(2')–O(22')–C(21')	80,3(11)
O(42')–Rh(2')–O(2)–C(2)	-2(2)
O(22')–Rh(2')–O(12')–C(11')	-92,1(10)
O(2)–Rh(2)–O(22')–C(21')	173,4(10)

Tabelle 7-7. Fortsetzung Torsionswinkel.

Atomgruppierung	Winkel [°]
Rh(1')–Rh(2')–O(32')–C(31')	-2,6(10)
O(2)–Rh(2')–O(32')–C(31')	173,7(10)
O(22')–Rh(2')–O(32')–C(31')	83,9(11)
O(42')–Rh(2')–O(32')–C(31')	-90,5(11)
O(32')–Rh(2')–O(2)–C(2)	88(2)
O(2)–Rh(2')–O(12')–C(11')	178,1(9)
Rh(1')–Rh(2')–O(22')–C(21')	-7,3(10)
Rh(1')–Rh(2')–O(12')–C(11')	-5,6(9)
O(12')–Rh(2')–O(2)–C(2)	-91(2)
Rh(1')–Rh(2')–O(42')–C(41')	-2,0(10)
O(2)–Rh(2')–O(42')–C(41')	177,3(10)
O(12')–Rh(2')–O(42')–C(41')	-89,7(11)
O(32')–Rh(2')–O(42')–C(41')	85,3(11)
O(22')–Rh(2')–O(2)–C(2)	178(2)
Rh(2)–O(1)–C(6)–N(1)	-86,5(15)
Rh(2)–O(1)–C(6)–C(5)	99,5(15)
Rh(2')–O(2)–C(2)–N(1)	-130(2)
Rh(2')–O(2)–C(2)–N(3)	57(3)
Rh(1)–O(11)–C(11)–C(12)	178,6(10)
Rh(1)–O(11)–C(11)–O(12)	-5,7(19)
Rh(1')–O(11')–C(11')–C(12')	-177,4(8)
Rh(1')–O(11')–C(11')–O(12')	-2,3(17)
Rh(2)–O(12)–C(11)–O(11)	7,3(19)
Rh(2)–O(12)–C(11)–C(12)	-176,6(9)
Rh(2')–O(12')–C(11')–O(11')	6,1(18)
Rh(2')–O(12')–C(11')–C(12')	-179,1(8)
C(14)–O(13)–C(12)–C(15)	44(2)
C(14)–O(13)–C(12)–C(11)	-79,2(15)
C(14)–O(13)–C(12)–C(13)	173,0(13)
C(14')–O(13')–C(12')–C(15')	52,0(19)
C(14')–O(13')–C(12')–C(11')	-73,0(17)
C(14')–O(13')–C(12')–C(13')	175,8(13)
Rh(1)–O(21)–C(21)–C(22)	-174,0(9)
Rh(1)–O(21)–C(21)–O(22)	3(2)
Rh(1')–O(21')–C(21')–C(22')	174,0(9)
Rh(1')–O(21')–C(21')–O(22')	-5,1(19)
Rh(2)–O(22)–C(21)–C(22)	173,6(11)
Rh(2)–O(22)–C(21)–O(21)	-3(2)
Rh(2')–O(22')–C(21')–O(21')	9,2(19)
Rh(2')–O(22')–C(21')–C(22')	-169,9(9)
C(24)–O(23)–C(22)–C(21)	46(2)
C(24)–O(23)–C(22)–C(23)	-87(2)
C(24)–O(23)–C(22)–C(25)	153,2(17)
C(24')–O(23')–C(22')–C(21')	55,8(17)
C(24')–O(23')–C(22')–C(23')	-62,9(17)
C(24')–O(23')–C(22')–C(25')	172,1(13)
Rh(1)–O(31)–C(31)–O(32)	-14(3)
Rh(1)–O(31)–C(31)–C(32)	-179,0(12)
Rh(1')–O(31')–C(31')–O(32')	8,8(18)

Tabelle 7-7. Fortsetzung Torsionswinkel.

Atomgruppierung	Winkel [°]
Rh(1')–O(31')–C(31')–C(32')	-174,5(10)
Rh(2)–O(32)–C(31)–O(31)	10(3)
Rh(2)–O(32)–C(31)–C(32)	176,6(11)
Rh(2')–O(32')–C(31')–C(32')	-179,4(13)
Rh(2')–O(32')–C(31')–O(31')	-3,2(19)
C(34)–O(33)–C(32)–C(31)	112,1(19)
C(34)–O(33)–C(32)–C(35)	-123,8(18)
C(34)–O(33)–C(32)–C(33)	-3(2)
C(34')–O(33')–C(32')–C(33')	175,3(18)
C(34')–O(33')–C(32')–C(31')	-87(2)
C(34')–O(33')–C(32')–C(35')	81(4)
Rh(1)–O(41)–C(41)–C(42)	175,7(9)
Rh(1)–O(41)–C(41)–O(42)	-3,1(19)
Rh(1')–O(41')–C(41')–C(42')	-171,2(9)
Rh(1')–O(41')–C(41')–O(42')	7,4(18)
Rh(2)–O(42)–C(41)–C(42)	-173,9(9)
Rh(2)–O(42)–C(41)–O(41)	5,0(19)
Rh(2')–O(42')–C(41')–C(42')	175,7(10)
Rh(2')–O(42')–C(41')–O(41')	-2,8(18)
C(44)–O(43)–C(42)–C(41)	-73,1(16)
C(44)–O(43)–C(42)–C(43)	170,8(12)
C(44)–O(43)–C(42)–C(45)	49,4(18)
C(44')–O(43')–C(42')–C(43')	175,7(11)
C(44')–O(43')–C(42')–C(45')	52,7(17)
C(44')–O(43')–C(42')–C(41')	-72,4(16)
Rh(1) _a –O(101)–C(106)–N(101)	-82(2)
Rh(1) _a –O(101)–C(106)–C(105)	95,1(16)
Rh(1')–O(102)–C(102)–N(101)	-88(3)
Rh(1')–O(102)–C(102)–N(103)	84(3)
C(1'')–N(1)–C(2)–O(2)	8(2)
C(6)–N(1)–C(2)–O(2)	-178,4(14)
C(6)–N(1)–C(2)–N(3)	-6(2)
C(1'')–N(1)–C(6)–O(1)	-2(2)
C(2)–N(1)–C(6)–C(5)	0(2)
C(1'')–N(1)–C(2)–N(3)	-178,8(13)
C(2)–N(1)–C(6)–O(1)	-174,6(14)
C(1'')–N(1)–C(6)–C(5)	172,9(12)
C(2'')–N(3)–C(4)–C(5)	-174,4(14)
C(2'')–N(3)–C(2)–O(2)	-11(3)
C(2)–N(3)–C(4)–N(9)	175,0(15)
C(2'')–N(3)–C(2)–N(1)	176,9(14)
C(4)–N(3)–C(2)–N(1)	7(2)
C(4)–N(3)–C(2)–O(2)	179,8(18)
C(2)–N(3)–C(4)–C(5)	-4(2)
C(2'')–N(3)–C(4)–N(9)	5(2)
C(4'')–N(4')–C(8)–N(9)	25(2)
C(4'')–N(4')–C(3')–C(2')	-167,8(12)
C(8)–N(4')–C(4'')–C(5'')	87,6(17)
C(3'')–N(4')–C(4'')–C(3'')	72,9(16)

Tabelle 7-7. Fortsetzung Torsionswinkel.

Atomgruppierung	Winkel [°]
C(3')–N(4')–C(8)–N(9)	172,1(14)
C(8)–N(4')–C(4'')–C(3'')	-140,6(15)
C(3')–N(4')–C(8)–N(7)	-22(2)
C(4'')–N(4')–C(8)–N(7)	-169,7(14)
C(3')–N(4')–C(4'')–C(5'')	-58,8(16)
C(8)–N(4')–C(3')–C(2')	44,0(18)
C(5)–N(7)–C(8)–N(4')	-175,5(14)
C(8)–N(7)–C(5)–C(4)	7,0(16)
C(8)–N(7)–C(1')–C(2')	-28,4(18)
C(1')–N(7)–C(8)–N(4')	15(2)
C(1')–N(7)–C(5)–C(4)	175,8(13)
C(5)–N(7)–C(8)–N(9)	-8,2(16)
C(1')–N(7)–C(5)–C(6)	-7(2)
C(5)–N(7)–C(1')–C(2')	164,9(13)
C(8)–N(7)–C(5)–C(6)	-176,0(16)
C(1')–N(7)–C(8)–N(9)	-177,5(12)
C(8)–N(9)–C(4)–C(5)	-1,0(17)
C(8)–N(9)–C(4)–N(3)	180(3)
C(4)–N(9)–C(8)–N(7)	5,8(16)
C(4)–N(9)–C(8)–N(4')	172,7(16)
C(121)–N(101)–C(102)–N(103)	-179,0(13)
C(102)–N(101)–C(106)–O(101)	178,7(15)
C(121)–N(101)–C(102)–O(102)	-7(2)
C(121)–N(101)–C(106)–C(105)	-174,5(12)
C(102)–N(101)–C(106)–C(105)	1(2)
C(106)–N(101)–C(102)–N(103)	5(2)
C(106)–N(101)–C(102)–O(102)	177,5(15)
C(121)–N(101)–C(106)–O(101)	3(2)
C(122)–N(103)–C(102)–N(101)	178,3(14)
C(122)–N(103)–C(104)–C(105)	178,0(14)
C(122)–N(103)–C(104)–N(109)	-1(2)
C(104)–N(103)–C(102)–O(102)	179,9(15)
C(104)–N(103)–C(102)–N(101)	-7(2)
C(102)–N(103)–C(104)–C(105)	3(2)
C(122)–N(103)–C(102)–O(102)	6(2)
C(102)–N(103)–C(104)–N(109)	-175,6(14)
C(105)–N(107)–C(108)–N(114)	179,0(13)
C(108)–N(107)–C(111)–C(112)	-15(2)
C(111)–N(107)–C(108)–N(114)	-2(2)
C(105)–N(107)–C(111)–C(112)	163,2(14)
C(111)–N(107)–C(105)–C(104)	-176,7(14)
C(108)–N(107)–C(105)–C(106)	173,6(15)
C(108)–N(107)–C(105)–C(104)	1,6(15)
C(105)–N(107)–C(108)–N(109)	2,0(16)
C(111)–N(107)–C(108)–N(109)	-179,5(13)
C(111)–N(107)–C(105)–C(106)	-5(2)
C(108)–N(109)–C(104)–C(105)	5,3(16)
C(108)–N(109)–C(104)–N(103)	-175,5(14)
C(104)–N(109)–C(108)–N(114)	178,5(14)

Tabelle 7-7. Fortsetzung Torsionswinkel.

Atomgruppierung	Winkel [°]
C(104)–N(109)–C(108)–N(107)	-4,4(16)
C(108)–N(114)–C(124)–C(123)	-134,7(16)
C(113)–N(114)–C(124)–C(125)	-64,4(18)
C(113)–N(114)–C(124)–C(123)	71,9(19)
C(113)–N(114)–C(108)–N(109)	170,2(14)
C(124)–N(114)–C(108)–N(107)	-162,0(14)
C(124)–N(114)–C(108)–N(109)	15(2)
C(124)–N(114)–C(113)–C(112)	-168,9(15)
C(113)–N(114)–C(108)–N(107)	-7(2)
C(108)–N(114)–C(113)–C(112)	35(2)
C(108)–N(114)–C(124)–C(125)	89,0(18)
N(7)–C(1')–C(2')–C(3')	50,7(16)
C(1')–C(2')–C(3')–N(4')	-61,1(16)
N(9)–C(4)–C(5)–N(7)	-3,9(18)
N(9)–C(4)–C(5)–C(6)	178,8(14)
N(3)–C(4)–C(5)–N(7)	175,2(12)
N(3)–C(4)–C(5)–C(6)	-2(2)
C(3'')–C(4'')–C(5'')–C(6'')	-28(2)
N(4'')–C(4'')–C(5'')–C(6'')	98,7(15)
N(4'')–C(4'')–C(5'')–C(10'')	-79,2(16)
C(3'')–C(4'')–C(5'')–C(10'')	153,7(14)
N(7)–C(5)–C(6)–N(1)	-172,8(14)
C(4)–C(5)–C(6)–N(1)	4(2)
C(4)–C(5)–C(6)–O(1)	178,0(15)
N(7)–C(5)–C(6)–O(1)	2(3)
C(6'')–C(5'')–C(10'')–C(9'')	0(5)
C(4'')–C(5'')–C(6'')–C(7'')	-177,9(13)
C(10'')–C(5'')–C(6'')–C(7'')	0(6)
C(4'')–C(5'')–C(10'')–C(9'')	178,0(13)
C(5'')–C(6'')–C(7'')–C(8'')	0(2)
C(6'')–C(7'')–C(8'')–C(9'')	0,1(17)
C(7'')–C(8'')–C(9'')–C(10'')	0(2)
C(8'')–C(9'')–C(10'')–C(5'')	0(5)
O(12)–C(11)–C(12)–C(13)	167,1(12)
O(11)–C(11)–C(12)–O(13)	-122,0(16)
O(12)–C(11)–C(12)–C(15)	-71,2(16)
O(12)–C(11)–C(12)–O(13)	61,9(15)
O(11)–C(11)–C(12)–C(15)	104,9(16)
O(11)–C(11)–C(12)–C(13)	-16,8(19)
O(11')–C(11')–C(12')–O(13')	81,4(14)
O(11')–C(11')–C(12')–C(13')	-171,2(10)
O(12')–C(11')–C(12')–C(13')	13,3(16)
O(12')–C(11')–C(12')–O(13')	-94,1(14)
O(11')–C(11')–C(12')–C(15')	-49,8(14)
O(12')–C(11')–C(12')–C(15')	134,7(12)
C(15)–C(12)–C(13)–F(12)	-49,4(16)
O(13)–C(12)–C(13)–F(11)	50,6(15)
O(13)–C(12)–C(15)–C(20)	40(2)
O(13)–C(12)–C(15)–C(16)	-145,1(15)

Tabelle 7-7. Fortsetzung Torsionswinkel.

Atomgruppierung	Winkel [°]
O(13)–C(12)–C(13)–F(13)	-72,7(14)
O(13)–C(12)–C(13)–F(12)	175,7(11)
C(15)–C(12)–C(13)–F(11)	-174,5(13)
C(13)–C(12)–C(15)–C(20)	-83,0(15)
C(11)–C(12)–C(13)–F(12)	67,2(14)
C(13)–C(12)–C(15)–C(16)	91,7(17)
C(15)–C(12)–C(13)–F(13)	62,3(17)
C(11)–C(12)–C(13)–F(11)	-57,9(16)
C(11)–C(12)–C(13)–F(13)	178,8(12)
C(11)–C(12)–C(15)–C(16)	-23(2)
C(11)–C(12)–C(15)–C(20)	162,1(12)
C(13')–C(12')–C(15')–C(16')	93,9(15)
O(13')–C(12')–C(13')–F(11')	-71,8(12)
O(13')–C(12')–C(15')–C(20')	33,7(17)
C(15')–C(12')–C(13')–F(11')	57,5(14)
O(13')–C(12')–C(15')–C(16')	-147,5(13)
C(11')–C(12')–C(15')–C(16')	-24,4(18)
C(11')–C(12')–C(13')–F(12')	-64,0(15)
C(11')–C(12')–C(15')–C(20')	156,9(11)
C(13')–C(12')–C(15')–C(20')	-84,9(13)
O(13')–C(12')–C(13')–F(13')	173,8(11)
C(15')–C(12')–C(13')–F(12')	175,9(12)
O(13')–C(12')–C(13')–F(12')	46,5(15)
C(15')–C(12')–C(13')–F(13')	-56,9(14)
C(11')–C(12')–C(13')–F(11')	177,6(10)
C(11')–C(12')–C(13')–F(13')	63,2(14)
C(20)–C(15)–C(16)–C(17)	0(7)
C(12)–C(15)–C(16)–C(17)	-174,3(14)
C(16)–C(15)–C(20)–C(19)	0(5)
C(12)–C(15)–C(20)–C(19)	175,1(13)
C(20')–C(15')–C(16')–C(17')	0(2)
C(12')–C(15')–C(16')–C(17')	-178,8(13)
C(16')–C(15')–C(20')–C(19')	0(7)
C(12')–C(15')–C(20')–C(19')	178,9(12)
C(15)–C(16)–C(17)–C(18)	0(6)
C(15')–C(16')–C(17')–C(18')	0,1(18)
C(16)–C(17)–C(18)–C(19)	0,00(**)
C(16')–C(17')–C(18')–C(19')	0(7)
C(17)–C(18)–C(19)–C(20)	0(6)
C(17')–C(18')–C(19')–C(20')	0(3)
C(18)–C(19)–C(20)–C(15)	0(5)
C(18')–C(19')–C(20')–C(15')	0(2)
O(22)–C(21)–C(22)–O(23)	73,0(19)
O(22)–C(21)–C(22)–C(23)	-158,3(17)
O(21)–C(21)–C(22)–O(23)	-110,1(16)
O(22)–C(21)–C(22)–C(25)	-33(2)
O(21)–C(21)–C(22)–C(25)	144,1(14)
O(21)–C(21)–C(22)–C(23)	19(2)
O(22')–C(21')–C(22')–C(25')	90,0(15)

Tabelle 7-7. Fortsetzung Torsionswinkel.

Atomgruppierung	Winkel [°]
O(22')–C(21')–C(22')–C(23')	-31,7(17)
O(21')–C(21')–C(22')–O(23')	28,7(18)
O(21')–C(21')–C(22')–C(25')	-89,2(15)
O(21')–C(21')–C(22')–C(23')	149,2(13)
O(22')–C(21')–C(22')–O(23')	-152,2(13)
C(21)–C(22)–C(25)–C(30)	103,6(16)
C(23)–C(22)–C(25)–C(26)	51(2)
C(21)–C(22)–C(25)–C(26)	-81,0(17)
O(23)–C(22)–C(23)–F(21)	171,7(17)
O(23)–C(22)–C(23)–F(23)	59(2)
O(23)–C(22)–C(23)–F(22)	-57(2)
C(25)–C(22)–C(23)–F(23)	174,4(16)
C(21)–C(22)–C(23)–F(21)	49(2)
C(25)–C(22)–C(23)–F(22)	58(2)
O(23)–C(22)–C(25)–C(30)	-1,9(19)
C(21)–C(22)–C(23)–F(22)	-179,7(18)
C(21)–C(22)–C(23)–F(23)	-63(2)
C(25)–C(22)–C(23)–F(21)	-73(2)
C(23)–C(22)–C(25)–C(30)	-124,6(17)
O(23)–C(22)–C(25)–C(26)	173,5(14)
C(21')–C(22')–C(23')–F(22')	74,1(15)
C(21')–C(22')–C(25')–C(26')	-49,8(18)
C(21')–C(22')–C(25')–C(30')	135,1(14)
C(23')–C(22')–C(25')–C(26')	68,8(17)
C(21')–C(22')–C(23')–F(23')	-171,2(11)
O(23')–C(22')–C(23')–F(23')	-52,2(15)
O(23')–C(22')–C(23')–F(22')	-166,9(12)
C(21')–C(22')–C(23')–F(21')	-49,0(15)
C(23')–C(22')–C(25')–C(30')	-106,3(15)
C(25')–C(22')–C(23')–F(23')	70,9(15)
C(25')–C(22')–C(23')–F(22')	-43,8(16)
O(23')–C(22')–C(23')–F(21')	70,0(15)
C(25')–C(22')–C(23')–F(21')	-167,0(12)
O(23')–C(22')–C(25')–C(30')	17,7(18)
O(23')–C(22')–C(25')–C(26')	-167,2(13)
C(22)–C(25)–C(26)–C(27)	-175,4(14)
C(30)–C(25)–C(26)–C(27)	0(3)
C(26)–C(25)–C(30)–C(29)	0(3)
C(22)–C(25)–C(30)–C(29)	175,2(14)
C(22')–C(25')–C(30')–C(29')	175,2(13)
C(30')–C(25')–C(26')–C(27')	0(3)
C(26')–C(25')–C(30')–C(29')	0(3)
C(22')–C(25')–C(26')–C(27')	-175,0(13)
C(25)–C(26)–C(27)–C(28)	0(5)
C(25')–C(26')–C(27')–C(28')	0(4)
C(26)–C(27)–C(28)–C(29)	0(3)
C(26')–C(27')–C(28')–C(29')	0(3)
C(27)–C(28)–C(29)–C(30)	0(2)
C(27')–C(28')–C(29')–C(30')	0(3)

Tabelle 7-7. Fortsetzung Torsionswinkel.

Atomgruppierung	Winkel [°]
C(28)–C(29)–C(30)–C(25)	0(4)
C(28')–C(29')–C(30')–C(25')	0(3)
O(31)–C(31)–C(32)–C(35)	165,7(18)
O(32)–C(31)–C(32)–C(33)	-139,2(15)
O(31)–C(31)–C(32)–O(33)	-84(2)
O(32)–C(31)–C(32)–O(33)	108,4(17)
O(31)–C(31)–C(32)–C(33)	29(3)
O(32)–C(31)–C(32)–C(35)	-2(2)
O(31')–C(31')–C(32')–C(33')	171,5(12)
O(31')–C(31')–C(32')–O(33')	89(2)
O(32')–C(31')–C(32')–C(35')	93(2)
O(32')–C(31')–C(32')–O(33')	-94(2)
O(32')–C(31')–C(32')–C(33')	-12(2)
O(31')–C(31')–C(32')–C(35')	-83,9(19)
O(33)–C(32)–C(33)–F(33)	-175,8(13)
C(31)–C(32)–C(33)–F(31)	-39,3(19)
C(31)–C(32)–C(33)–F(32)	-159,2(15)
C(31)–C(32)–C(35)–C(40)	-94,5(18)
O(33)–C(32)–C(33)–F(32)	-55,8(17)
O(33)–C(32)–C(35)–C(36)	-26(2)
C(33)–C(32)–C(35)–C(36)	-144,0(15)
C(31)–C(32)–C(35)–C(36)	80(2)
O(33)–C(32)–C(35)–C(40)	160,3(13)
C(35)–C(32)–C(33)–F(33)	-60,0(18)
C(31)–C(32)–C(33)–F(33)	80,8(18)
C(35)–C(32)–C(33)–F(32)	60,0(18)
O(33)–C(32)–C(33)–F(31)	64,1(17)
C(35)–C(32)–C(33)–F(31)	-180,00(1)
C(33)–C(32)–C(35)–C(40)	41,9(19)
C(35')–C(32')–C(33')–F(33')	67,0(17)
O(33')–C(32')–C(33')–F(33')	-79,2(17)
C(31')–C(32')–C(33')–F(31')	-60,1(18)
C(35')–C(32')–C(33')–F(31')	-172,8(15)
C(31')–C(32')–C(33')–F(32')	66,0(17)
C(33')–C(32')–C(35')–C(40')	-108,0(15)
C(31')–C(32')–C(35')–C(40')	148,0(15)
O(33')–C(32')–C(33')–F(32')	167,1(17)
O(33')–C(32')–C(33')–F(31')	41,0(19)
O(33')–C(32')–C(35')–C(36')	174(3)
C(33')–C(32')–C(35')–C(36')	86(2)
C(35')–C(32')–C(33')–F(32')	-46,8(18)
C(31')–C(32')–C(33')–F(33')	179,7(13)
C(31')–C(32')–C(35')–C(36')	-18(3)
O(33')–C(32')–C(35')–C(40')	-20(5)
C(32)–C(35)–C(40)–C(39)	174,4(14)
C(40)–C(35)–C(36)–C(37)	0(3)
C(32)–C(35)–C(36)–C(37)	-173,9(14)
C(36)–C(35)–C(40)–C(39)	0(2)
C(32')–C(35')–C(40')–C(39')	-168,6(16)

Tabelle 7-7. Fortsetzung Torsionswinkel.

Atomgruppierung	Winkel [°]
C(40')–C(35')–C(36')–C(37')	0(5)
C(36')–C(35')–C(40')–C(39')	0(5)
C(32')–C(35')–C(36')–C(37')	165(2)
C(35)–C(36)–C(37)–C(38)	0(4)
C(35')–C(36')–C(37')–C(38')	0(4)
C(36)–C(37)–C(38)–C(39)	0(3)
C(36')–C(37')–C(38')–C(39')	0(4)
C(37)–C(38)–C(39)–C(40)	0(6)
C(37')–C(38')–C(39')–C(40')	0(3)
C(38)–C(39)–C(40)–C(35)	0(3)
C(38')–C(39')–C(40')–C(35')	0(4)
O(41)–C(41)–C(42)–C(43)	-13,6(17)
O(41)–C(41)–C(42)–C(45)	108,3(15)
O(42)–C(41)–C(42)–C(45)	-72,7(15)
O(41)–C(41)–C(42)–O(43)	-124,9(14)
O(42)–C(41)–C(42)–C(43)	165,4(11)
O(42)–C(41)–C(42)–O(43)	54,0(17)
O(42')–C(41')–C(42')–C(43')	-20,5(17)
O(42')–C(41')–C(42')–C(45')	95,2(15)
O(41')–C(41')–C(42')–C(45')	-86,2(14)
O(41')–C(41')–C(42')–C(43')	158,1(11)
O(42')–C(41')–C(42')–O(43')	-130,3(14)
O(41')–C(41')–C(42')–O(43')	48,3(16)
C(41)–C(42)–C(45)–C(50)	-18,9(19)
C(41)–C(42)–C(45)–C(46)	161,0(12)
O(43)–C(42)–C(43)–F(42)	59,8(13)
O(43)–C(42)–C(45)–C(50)	-141,3(14)
C(41)–C(42)–C(43)–F(43)	-178,0(10)
C(41)–C(42)–C(43)–F(41)	67,0(13)
C(43)–C(42)–C(45)–C(46)	-78,0(14)
O(43)–C(42)–C(43)–F(43)	-62,9(12)
C(45)–C(42)–C(43)–F(43)	61,6(13)
O(43)–C(42)–C(45)–C(46)	38,6(18)
C(45)–C(42)–C(43)–F(42)	-175,7(11)
C(41)–C(42)–C(43)–F(42)	-55,3(14)
O(43)–C(42)–C(43)–F(41)	-177,8(10)
C(45)–C(42)–C(43)–F(41)	-53,3(14)
C(43)–C(42)–C(45)–C(50)	102,0(15)
C(45')–C(42')–C(43')–F(43')	-171,1(11)
C(45')–C(42')–C(43')–F(41')	-48,2(14)
C(43')–C(42')–C(45')–C(46')	89,1(14)
C(45')–C(42')–C(43')–F(42')	69,7(13)
O(43')–C(42')–C(45')–C(46')	-151,1(12)
O(43')–C(42')–C(43')–F(42')	-62,1(12)
O(43')–C(42')–C(43')–F(43')	57,2(13)
O(43')–C(42')–C(43')–F(41')	-179,9(14)
C(43')–C(42')–C(45')–C(50')	-92,9(14)
C(41')–C(42')–C(43')–F(43')	-58,0(13)
C(41')–C(42')–C(45')–C(50')	153,9(12)

Tabelle 7-7. Fortsetzung Torsionswinkel.

Atomgruppierung	Winkel [°]
O(43')–C(42')–C(45')–C(50')	26,9(17)
C(41')–C(42')–C(45')–C(46')	-24,1(17)
C(41')–C(42')–C(43')–F(41')	64,9(14)
C(41')–C(42')–C(43')–F(42')	-177,2(11)
C(50)–C(45)–C(46)–C(47)	0(7)
C(42)–C(45)–C(46)–C(47)	-179,9(17)
C(46)–C(45)–C(50)–C(49)	0(5)
C(42)–C(45)–C(50)–C(49)	180(3)
C(50')–C(45')–C(46')–C(47')	0(2)
C(42')–C(45')–C(50')–C(49')	-177,9(12)
C(46')–C(45')–C(50')–C(49')	0,2(19)
C(42')–C(45')–C(46')–C(47')	177,7(12)
C(45)–C(46)–C(47)–C(48)	0(2)
C(45')–C(46')–C(47')–C(48')	0(2)
C(46)–C(47)–C(48)–C(49)	0(3)
C(46')–C(47')–C(48')–C(49')	0(4)
C(47)–C(48)–C(49)–C(50)	0(2)
C(47')–C(48')–C(49')–C(50')	0(5)
C(48)–C(49)–C(50)–C(45)	0(2)
C(48')–C(49')–C(50')–C(45')	0(2)
N(103)–C(104)–C(105)–N(107)	176,1(12)
N(103)–C(104)–C(105)–C(106)	3(2)
N(109)–C(104)–C(105)–C(106)	-177,4(13)
N(109)–C(104)–C(105)–N(107)	-4,6(17)
N(107)–C(105)–C(106)–N(101)	-176,7(13)
N(107)–C(105)–C(106)–O(101)	6(2)
C(104)–C(105)–C(106)–O(101)	177,0(14)
C(104)–C(105)–C(106)–N(101)	-6(2)
N(107)–C(111)–C(112)–C(113)	38,4(19)
C(111)–C(112)–C(113)–N(114)	-52(2)
N(114)–C(124)–C(125)–C(126)	104,9(14)
N(114)–C(124)–C(125)–C(130)	-74,9(17)
C(123)–C(124)–C(125)–C(126)	-25(2)
C(123)–C(124)–C(125)–C(130)	155,6(15)
C(124)–C(125)–C(126)–C(127)	-179,8(10)
C(130)–C(125)–C(126)–C(127)	0(2)
C(124)–C(125)–C(130)–C(129)	179,8(12)
C(126)–C(125)–C(130)–C(129)	0(6)
C(125)–C(126)–C(127)–C(128)	0(2)
C(126)–C(127)–C(128)–C(129)	0(2)
C(127)–C(128)–C(129)–C(130)	0(2)
C(128)–C(129)–C(130)–C(125)	0(5)
C(1A)–Cl(1A)–Cl(1B)–C(1B)	-13(3)
C(1B)–Cl(1A)–Cl(1B)–C(1A)	13(3)
C(1B)–Cl(1A)–C(1A)–Cl(2A)	72(2)
Cl(1B)–Cl(1A)–C(1A)–Cl(2B)	-160,00(**)
C(1B)–Cl(1A)–C(1A)–Cl(2B)	59(2)
C(1A)–Cl(1A)–C(1B)–Cl(1B)	41,00(**)
Cl(1B)–Cl(1A)–C(1B)–Cl(2A)	-122,00(**)

Tabelle 7-7. Fortsetzung Torsionswinkel.

Atomgruppierung	Winkel [°]
C(1A)–Cl(1A)–C(1B)–Cl(2A)	-80(2)
Cl(1B)–Cl(1A)–C(1B)–Cl(2B)	-144,00(**)
C(1A)–Cl(1A)–C(1B)–Cl(2B)	-103(2)
Cl(1B)–Cl(1A)–C(1B)–Cl(3B)	-32,00(**)
C(1A)–Cl(1A)–C(1B)–Cl(3B)	9,2(18)
Cl(1B)–Cl(1A)–C(1B)–C(1A)	-41,00(**)
Cl(1B)–Cl(1A)–C(1A)–Cl(3A)	-45,00(**)
C(1B)–Cl(1A)–C(1A)–Cl(3A)	174(3)
C(1B)–Cl(1A)–C(1A)–Cl(1B)	-141,00(**)
Cl(1B)–Cl(1A)–C(1A)–Cl(2A)	-147,00(**)
Cl(1B)–Cl(1A)–C(1A)–C(1B)	141,00(**)
Cl(1B)–Cl(1A)–C(1A)–Cl(3B)	-19,00(**)
C(1B)–Cl(1A)–C(1A)–Cl(3B)	-160(4)
Cl(1A)–Cl(1B)–C(1A)–C(1B)	-38,00(**)
Cl(1A)–Cl(1B)–C(1B)–Cl(2A)	60,00(**)
Cl(1A)–Cl(1B)–C(1B)–Cl(3B)	149,00(**)
C(1A)–Cl(1B)–C(1B)–Cl(1A)	-138,00(**)
C(1B)–Cl(1B)–C(1A)–Cl(3B)	-158(4)
C(1B)–Cl(1B)–C(1A)–Cl(1A)	38,00(**)
Cl(1A)–Cl(1B)–C(1A)–Cl(2A)	34,00(**)
C(1B)–Cl(1B)–C(1A)–Cl(2A)	72(2)
Cl(1A)–Cl(1B)–C(1A)–Cl(2B)	20,00(**)
C(1B)–Cl(1B)–C(1A)–Cl(2B)	58(2)
Cl(1A)–Cl(1B)–C(1A)–Cl(3A)	136,00(**)
C(1B)–Cl(1B)–C(1A)–Cl(3A)	174(3)
Cl(1A)–Cl(1B)–C(1A)–Cl(3B)	163,00(**)
C(1A)–Cl(1B)–C(1B)–Cl(2B)	-101(2)
Cl(1A)–Cl(1B)–C(1B)–Cl(2B)	37,00(**)
C(1A)–Cl(1B)–C(1B)–Cl(3B)	10,7(18)
Cl(1A)–Cl(1B)–C(1B)–C(1A)	138,00(**)
C(1A)–Cl(1B)–C(1B)–Cl(2A)	-78(2)
C(1A)–Cl(2A)–Cl(2B)–C(1B)	-10,1(10)
Cl(2B)–Cl(2A)–Cl(3B)–C(1A)	-12(3)
Cl(2B)–Cl(2A)–Cl(3B)–Cl(3A)	-100(3)
C(1A)–Cl(2A)–Cl(3B)–C(1B)	16,9(13)
C(1B)–Cl(2A)–Cl(3B)–Cl(3A)	-105,8(12)
C(1B)–Cl(2A)–Cl(3B)–C(1A)	-16,9(13)
Cl(2B)–Cl(2A)–C(1A)–Cl(3A)	-141,4(19)
Cl(3B)–Cl(2A)–C(1A)–Cl(3A)	47,7(9)
Cl(2B)–Cl(2A)–Cl(3B)–C(1B)	5(3)
C(1A)–Cl(2A)–Cl(3B)–Cl(3A)	-88,9(14)
Cl(3B)–Cl(2A)–Cl(2B)–C(1A)	6,0(14)
Cl(3B)–Cl(2A)–Cl(2B)–C(1B)	-4,1(19)
Cl(2B)–Cl(2A)–C(1A)–Cl(1A)	-38(2)
C(1B)–Cl(2A)–Cl(2B)–C(1A)	10,1(10)
Cl(2B)–Cl(2A)–C(1B)–Cl(1A)	-66(2)
Cl(3B)–Cl(2A)–C(1B)–Cl(1A)	109,9(14)
C(1A)–Cl(2A)–C(1B)–Cl(1A)	84(2)
Cl(2B)–Cl(2A)–C(1B)–Cl(1B)	-72(2)

Tabelle 7-7. Fortsetzung Torsionswinkel.

Atomgruppierung	Winkel [°]
Cl(3B)–Cl(2A)–C(1B)–Cl(1B)	104,0(13)
C(1A)–Cl(2A)–C(1B)–Cl(1B)	78(2)
Cl(3B)–Cl(2A)–C(1B)–Cl(2B)	176(2)
C(1A)–Cl(2A)–C(1B)–Cl(2B)	150(3)
Cl(2B)–Cl(2A)–C(1B)–Cl(3B)	-176(2)
C(1A)–Cl(2A)–C(1B)–Cl(3B)	-26,2(18)
Cl(2B)–Cl(2A)–C(1B)–C(1A)	-150(3)
Cl(3B)–Cl(2A)–C(1B)–C(1A)	26,2(18)
C(1B)–Cl(2A)–C(1A)–Cl(3B)	141(3)
Cl(2B)–Cl(2A)–C(1A)–C(1B)	30(3)
Cl(3B)–Cl(2A)–C(1A)–C(1B)	-141(3)
C(1B)–Cl(2A)–C(1A)–Cl(2B)	-30(3)
Cl(3B)–Cl(2A)–C(1A)–Cl(1A)	150,9(19)
C(1B)–Cl(2A)–C(1A)–Cl(1A)	-68(2)
Cl(2B)–Cl(2A)–C(1A)–Cl(1B)	-42(2)
Cl(3B)–Cl(2A)–C(1A)–Cl(1B)	147,1(19)
C(1B)–Cl(2A)–C(1A)–Cl(1B)	-72(2)
Cl(3B)–Cl(2A)–C(1A)–Cl(2B)	-171(2)
C(1B)–Cl(2A)–C(1A)–Cl(3A)	-172(2)
Cl(2B)–Cl(2A)–C(1A)–Cl(3B)	171(2)
Cl(2A)–Cl(2B)–C(1A)–C(1B)	-145(3)
C(1A)–Cl(2B)–C(1B)–Cl(1B)	85(3)
C(1B)–Cl(2B)–C(1A)–Cl(3B)	135(3)
Cl(2A)–Cl(2B)–C(1B)–Cl(1A)	120(2)
C(1A)–Cl(2B)–C(1B)–Cl(1A)	89(3)
Cl(2A)–Cl(2B)–C(1B)–Cl(1B)	116(2)
Cl(2A)–Cl(2B)–C(1A)–Cl(1A)	143(2)
C(1B)–Cl(2B)–C(1A)–Cl(1A)	-71(2)
Cl(2A)–Cl(2B)–C(1A)–Cl(1B)	141(2)
C(1B)–Cl(2B)–C(1A)–Cl(1B)	-74(2)
C(1B)–Cl(2B)–C(1A)–Cl(2A)	145(3)
Cl(2A)–Cl(2B)–C(1A)–Cl(3A)	43(2)
C(1B)–Cl(2B)–C(1A)–Cl(3A)	-172(3)
Cl(2A)–Cl(2B)–C(1A)–Cl(3B)	-10(2)
Cl(2A)–Cl(2B)–C(1B)–Cl(3B)	4(2)
C(1A)–Cl(2B)–C(1B)–Cl(3B)	-26,6(19)
C(1A)–Cl(2B)–C(1B)–Cl(2A)	-31(3)
Cl(2A)–Cl(2B)–C(1B)–C(1A)	31(3)
C(1A)–Cl(3A)–Cl(3B)–Cl(2A)	49,4(9)
C(1A)–Cl(3A)–Cl(3B)–C(1B)	1,0(10)
Cl(3B)–Cl(3A)–C(1A)–Cl(1A)	158,2(17)
Cl(3B)–Cl(3A)–C(1A)–Cl(1B)	153,6(17)
Cl(3B)–Cl(3A)–C(1A)–Cl(2A)	-94,4(14)
Cl(3B)–Cl(3A)–C(1A)–Cl(2B)	-108,9(15)
Cl(3A)–Cl(3B)–C(1A)–Cl(1A)	-37(3)
C(1B)–Cl(3B)–C(1A)–Cl(1A)	148(6)
Cl(2A)–Cl(3B)–C(1A)–Cl(1A)	-130(3)
Cl(2A)–Cl(3B)–C(1A)–Cl(2B)	3,8(9)
Cl(3A)–Cl(3B)–C(1A)–Cl(2B)	97,3(14)

Tabelle 7-7. Fortsetzung Torsionswinkel.

Atomgruppierung	Winkel [°]
C(1B)–Cl(3B)–C(1A)–Cl(2B)	-78(4)
Cl(2A)–Cl(3B)–C(1A)–Cl(3A)	-93,5(12)
C(1B)–Cl(3B)–C(1A)–Cl(3A)	-176(4)
Cl(2A)–Cl(3B)–C(1A)–C(1B)	82(4)
Cl(3A)–Cl(3B)–C(1A)–C(1B)	176(4)
C(1A)–Cl(3B)–C(1B)–Cl(2A)	87(4)
Cl(2A)–Cl(3B)–C(1B)–Cl(2B)	-1,8(9)
Cl(3A)–Cl(3B)–C(1B)–Cl(2B)	80,5(14)
C(1A)–Cl(3B)–C(1B)–Cl(2B)	85(4)
Cl(2A)–Cl(3B)–C(1B)–C(1A)	-87(4)
Cl(3A)–Cl(3B)–C(1B)–C(1A)	-5(4)
Cl(3A)–Cl(3B)–C(1A)–Cl(1B)	-40(2)
C(1B)–Cl(3B)–C(1A)–Cl(1B)	145(6)
Cl(3A)–Cl(3B)–C(1A)–Cl(2A)	93,5(12)
C(1B)–Cl(3B)–C(1A)–Cl(2A)	-82(4)
Cl(2A)–Cl(3B)–C(1B)–Cl(1A)	-108,2(15)
Cl(3A)–Cl(3B)–C(1B)–Cl(1A)	-25,9(17)
C(1A)–Cl(3B)–C(1B)–Cl(1A)	-21(4)
Cl(2A)–Cl(3B)–C(1B)–Cl(1B)	-111,7(14)
Cl(3A)–Cl(3B)–C(1B)–Cl(1B)	-29,4(16)
C(1A)–Cl(3B)–C(1B)–Cl(1B)	-25(4)
Cl(3A)–Cl(3B)–C(1B)–Cl(2A)	82,3(12)
Cl(2A)–Cl(3B)–C(1A)–Cl(1B)	-133(3)
Cl(3B)–C(1A)–C(1B)–Cl(2A)	-90(4)
Cl(3B)–C(1A)–C(1B)–Cl(2B)	-102(4)
Cl(3B)–C(1A)–C(1B)–Cl(1B)	156(4)
Cl(1B)–C(1A)–C(1B)–Cl(2B)	102,3(14)
Cl(1B)–C(1A)–C(1B)–Cl(3B)	-156(4)
Cl(2A)–C(1A)–C(1B)–Cl(1A)	-110,3(12)
Cl(2A)–C(1A)–C(1B)–Cl(1B)	-114,5(11)
Cl(2A)–C(1A)–C(1B)–Cl(2B)	-12,2(10)
Cl(2A)–C(1A)–C(1B)–Cl(3B)	90(4)
Cl(2B)–C(1A)–C(1B)–Cl(1A)	-98,1(14)
Cl(2B)–C(1A)–C(1B)–Cl(1B)	-102,3(14)
Cl(2B)–C(1A)–C(1B)–Cl(2A)	12,2(10)
Cl(2B)–C(1A)–C(1B)–Cl(3B)	102(4)
Cl(3B)–C(1A)–C(1B)–Cl(1A)	160(4)
Cl(1A)–C(1A)–C(1B)–Cl(1B)	-4,2(12)
Cl(1A)–C(1A)–C(1B)–Cl(2A)	110,3(12)
Cl(1A)–C(1A)–C(1B)–Cl(2B)	98,1(14)
Cl(1A)–C(1A)–C(1B)–Cl(3B)	-160(4)
Cl(1B)–C(1A)–C(1B)–Cl(1A)	4,2(12)
Cl(1B)–C(1A)–C(1B)–Cl(2A)	114,5(11)

7.2 Daten der Röntgenstrukturanalyse von (R)-(+)-Rh₂[MTPA]₄[DMF]₂ⁱ

Tabelle 7-8. Kristallographische Daten und Details zur Strukturremittlung.

Parameter	
Summenformel	C ₄₆ H ₄₆ F ₁₂ N ₂ O ₁₄ Rh ₂
Molmasse	1284,67
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (Nr. 19)
Zelldimensionen	$a = 11,334(1) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 20,798(2) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 43,974(4) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen [\AA^3]	10365,8(16)
Z	8
Räumliche Dichte D_x [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1,646
Gesamtelektronenzahl in der Zelle F(000) [Elektronen]	5168
Absorptionskoeffizient μ (MoK α) [cm^{-1}]	7,4
Kristallgröße [mm]	0,20 x 0,11 x 0,06

Tabelle 7-9. Parameter zur Datenaufnahme.

Parameter	
Diffraktometer	STOE IPDS
Temperatur [K]	300
Strahlung [\AA]	MoK α ; 0,71073
Θ_{\min}	1,7°
Θ_{\max}	20,95°
Scan type	162 Aufnahmen, $\Delta\varphi = 1,0^\circ$
Indexgrenzen	$-11 \leq h \leq 10$; $-20 \leq k \leq 20$; $-44 \leq l \leq 44$

ⁱ Hinsichtlich der mittels der folgenden Daten generierten Strukturen vgl. die Abbildungen in Kapitel 4.3.2 (S. 75).

Tabelle 7-10. Datenreduktion und Strukturverfeinerung.

Parameter	
benutztes Programm	STOE IPDS Software und SHELXL
gemessene Reflexe	36911
symmetrieunabhängige Reflexe N_{ref}	10978
Zahl der verfeinerten Parameter N_{par}	629
Mittelung der symmetrieäquivalenten Reflexe R_{int}	0,077
Vollständigkeit des Datensatzes	99,8%
Absorptionskorrektur	keine
Extinktionskorrektur	keine
beobachtete Reflexe [$I > 2 \sigma_I$]	6578
Programm zur Strukturermittlung	SHELXS-86 ¹¹³
Programm zur Strukturverfeinerung	SHELXL-93 ¹¹⁴
Programm zur Strukturanalyse	PLATON ¹¹⁵
$R_{\text{gt}}(F_o)$; $wR(F_o^2)$; S	0,0495 ^{a)} ; 0,0738 ^{b)} ; 0,87 ^{c)}
$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0,01 \cdot P)^2]^{-1}$ mit $P = [\max(F_o^2) + 2F_c^2]/3$ ^{d)}	
Flack Parameter x (Enantiomerenreinheit)	-0,06(4)
Min. und max. Elektronendichte [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	-0,44; 0,52

a) $R_{\text{gt}}(F_o)$ basiert auf F_o von 6578 Reflexen mit $F_o > 4 \cdot \sigma(F_o)$.

b) $wR(F_o^2)$ basiert auf F_o^2 mit 10978 symmetrieunabhängigen Reflexen. Die Lagen der Wasserstoff-Atome wurden errechnet.

c) goodness of hit, sollte im Idealfall gleich 1 sein.

d) Index o = observed, Index c = calculated.

Tabelle 7-11. Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter (Wasserstoffatome sind nicht aufgeführt).

Atom	x	y	z	U(eq) [\AA^2] ^{a)}
Rh(1)	-0,01102(10)	0,21428(4)	0,38023(2)	0,0347(3)
Rh(2)	0,18842(9)	0,24609(5)	0,37121(2)	0,0326(3)
F(11)	-0,1225(7)	0,3368(4)	0,46175(16)	0,069(2)
F(12)	-0,1436(7)	0,4013(3)	0,42439(16)	0,068(2)
F(13)	-0,0828(8)	0,4362(4)	0,46785(18)	0,082(3)
F(21)	0,0189(9)	0,0616(4)	0,45763(16)	0,081(2)
F(22)	0,1020(10)	0,1422(5)	0,4782(2)	0,107(4)
F(23)	0,1808(11)	0,0454(5)	0,4839(2)	0,116(3)
F(31)	-0,0327(8)	0,0184(4)	0,33226(17)	0,074(2)
F(32)	-0,0803(8)	0,0860(4)	0,29739(18)	0,077(3)
F(33)	0,0176(8)	0,0014(4)	0,28658(17)	0,087(2)
F(41)	-0,1695(8)	0,3720(4)	0,27081(18)	0,085(3)
F(42)	-0,2289(8)	0,3411(4)	0,31491(17)	0,078(3)
F(43)	-0,1403(7)	0,2743(4)	0,28561(15)	0,083(2)
O(11)	-0,0296(7)	0,2889(4)	0,40954(15)	0,044(2)
O(12)	0,1670(8)	0,3120(4)	0,40561(16)	0,041(2)
O(13)	0,0804(9)	0,4362(5)	0,4251(2)	0,065(3)
O(21)	0,0509(7)	0,1551(4)	0,41418(16)	0,037(2)
O(22)	0,2399(8)	0,1785(4)	0,40222(18)	0,050(3)
O(23)	0,3261(11)	0,1045(5)	0,4462(2)	0,083(3)
O(31)	0,0140(8)	0,1416(3)	0,35020(15)	0,038(2)
O(32)	0,1927(8)	0,1777(4)	0,33771(16)	0,043(2)
O(33)	0,1945(9)	0,0368(4)	0,32282(18)	0,059(3)
O(41)	-0,0613(7)	0,2721(4)	0,34529(15)	0,038(2)
O(42)	0,1248(8)	0,3091(4)	0,33991(17)	0,042(2)
O(43)	0,0517(8)	0,3461(4)	0,28168(18)	0,056(3)
O(51)	-0,1985(8)	0,1830(4)	0,38910(18)	0,050(2)
O(61)	0,3842(7)	0,2795(4)	0,3680(2)	0,051(2)
N(51)	-0,3612(12)	0,1390(6)	0,3682(3)	0,094(4)
N(61)	0,5312(12)	0,3199(6)	0,3963(2)	0,073(4)
C(11)	0,0651(12)	0,3170(6)	0,4156(3)	0,038(4)
C(12)	0,0591(11)	0,3786(6)	0,4389(3)	0,040(4)
C(13)	-0,0729(13)	0,3833(7)	0,4486(3)	0,052(4)
C(14)	0,1912(18)	0,4462(9)	0,4102(4)	0,119(7)
C(15)	0,1240(14)	0,3629(7)	0,4669(3)	0,059(4)
C(16)	0,1340(12)	0,3016(7)	0,4779(3)	0,059(4)
C(17)	0,2019(16)	0,2878(9)	0,5055(4)	0,113(6)
C(18)	0,2518(17)	0,3429(9)	0,5193(4)	0,098(6)
C(19)	0,2407(19)	0,4012(11)	0,5095(4)	0,133(8)
C(20)	0,1788(15)	0,4142(7)	0,4827(3)	0,075(5)
C(21)	0,1599(13)	0,1508(6)	0,4157(3)	0,045(4)
C(22)	0,2077(13)	0,0916(6)	0,4371(3)	0,048(4)
C(23)	0,126(2)	0,0890(11)	0,4640(5)	0,110(7)
C(24)	0,3520(15)	0,1617(8)	0,4622(3)	0,090(6)
C(25)	0,2106(14)	0,0320(7)	0,4183(3)	0,054(4)
C(26)	0,315(2)	-0,0062(10)	0,4194(5)	0,139(8)
C(27)	0,3103(19)	-0,0627(9)	0,4014(4)	0,104(6)
C(28)	0,2189(19)	-0,0810(10)	0,3857(4)	0,120(7)
C(29)	0,1203(17)	-0,0490(8)	0,3838(4)	0,102(6)

Tabelle 7-11. Fortsetzung Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter.

Atom	x	y	z	U(eq) [Å ²] ^{a)}
C(30)	0,1160(15)	0,0107(8)	0,4005(3)	0,075(5)
C(31)	0,1070(12)	0,1432(6)	0,3361(3)	0,035(3)
C(32)	0,1226(13)	0,0853(7)	0,3106(3)	0,049(4)
C(33)	0,0092(16)	0,0506(7)	0,3080(3)	0,064(4)
C(34)	0,3076(16)	0,0534(8)	0,3331(3)	0,088(5)
C(35)	0,1614(14)	0,1132(7)	0,2814(3)	0,057(4)
C(36)	0,1201(13)	0,1667(7)	0,2706(3)	0,064(4)
C(37)	0,1466(16)	0,1905(9)	0,2403(4)	0,096(5)
C(38)	0,2224(17)	0,1531(10)	0,2253(4)	0,104(6)
C(39)	0,2672(17)	0,0993(10)	0,2338(4)	0,104(6)
C(40)	0,2351(14)	0,0769(8)	0,2633(3)	0,079(5)
C(41)	0,0181(13)	0,3078(5)	0,3346(2)	0,038(3)
C(42)	-0,0176(12)	0,3561(5)	0,3077(2)	0,041(3)
C(43)	-0,1451(16)	0,3348(8)	0,2949(4)	0,074(5)
C(44)	0,1725(16)	0,3666(8)	0,2824(3)	0,085(5)
C(45)	-0,0336(12)	0,4226(6)	0,3198(3)	0,040(3)
C(46)	-0,0502(12)	0,4358(7)	0,3491(3)	0,061(4)
C(47)	-0,0701(13)	0,4997(7)	0,3601(3)	0,081(5)
C(48)	-0,0570(14)	0,5501(8)	0,3386(3)	0,089(5)
C(49)	-0,0332(15)	0,5352(8)	0,3098(3)	0,091(5)
C(50)	-0,0221(14)	0,4732(7)	0,2994(3)	0,071(4)
C(51)	-0,2455(14)	0,1636(7)	0,3668(4)	0,074(5)
C(52)	-0,4255(17)	0,1382(9)	0,3955(4)	0,116(7)
C(53)	-0,417(2)	0,1207(12)	0,3399(5)	0,206(12)
C(61)	0,4220(15)	0,2944(7)	0,3920(3)	0,076(5)
C(62)	0,6197(14)	0,3244(7)	0,3732(4)	0,093(6)
C(63)	0,5794(19)	0,3361(10)	0,4262(4)	0,153(9)
Rh(1')	0,51366(9)	0,25411(5)	0,11539(2)	0,0329(3)
Rh(2')	0,31988(9)	0,23076(4)	0,13364(2)	0,0315(4)
F(11')	0,1873(9)	0,4413(4)	0,11665(17)	0,095(3)
F(12')	0,3700(8)	0,4665(4)	0,10741(19)	0,080(3)
F(13')	0,2276(9)	0,5040(5)	0,0797(2)	0,109(3)
F(21')	0,3525(8)	0,0350(4)	0,08368(17)	0,073(3)
F(22')	0,3000(8)	0,0190(4)	0,03739(17)	0,083(2)
F(23')	0,1878(8)	0,0707(3)	0,06783(15)	0,067(2)
F(31')	0,5995(8)	0,0413(4)	0,1229(2)	0,099(3)
F(32')	0,6659(9)	-0,0069(5)	0,16277(19)	0,100(3)
F(33')	0,7424(9)	0,0819(5)	0,14916(19)	0,098(3)
F(41')	0,2605(9)	0,3906(4)	0,20304(19)	0,088(3)
F(42')	0,3485(8)	0,4378(4)	0,16613(19)	0,090(3)
F(43')	0,3765(9)	0,4699(5)	0,2111(2)	0,108(3)
O(11')	0,4425(8)	0,3322(4)	0,09250(17)	0,044(2)
O(12')	0,2591(7)	0,3044(4)	0,10795(16)	0,041(2)
O(13')	0,1583(9)	0,3712(4)	0,06705(18)	0,062(3)
O(21')	0,4763(8)	0,1976(3)	0,07878(14)	0,039(2)
O(22')	0,2984(8)	0,1711(4)	0,09735(17)	0,042(2)
O(23')	0,4641(9)	0,1131(4)	0,03324(18)	0,064(3)
O(31')	0,5684(7)	0,1741(4)	0,13823(16)	0,035(2)
O(32')	0,3898(7)	0,1569(4)	0,15810(16)	0,034(2)

Tabelle 7-11. Fortsetzung Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter.

Atom	x	y	z	U(eq) [\AA^2] ^{a)}
O(33')	0,4598(8)	0,0426(4)	0,18209(17)	0,053(2)
O(41')	0,5373(7)	0,3103(4)	0,15315(16)	0,034(2)
O(42')	0,3509(7)	0,2919(4)	0,16901(15)	0,037(2)
O(43')	0,5594(9)	0,4092(5)	0,1916(2)	0,063(3)
O(51')	0,7029(7)	0,2687(4)	0,09919(15)	0,042(2)
O(61')	0,1283(8)	0,2181(4)	0,15122(17)	0,052(3)
N(51')	0,8801(11)	0,2164(6)	0,0912(2)	0,061(3)
N(61')	-0,0060(12)	0,2745(5)	0,1783(2)	0,083(3)
C(11')	0,3305(15)	0,3377(6)	0,0940(3)	0,051(4)
C(12')	0,2722(11)	0,3966(6)	0,0740(3)	0,036(3)
C(13')	0,2705(14)	0,4483(7)	0,0947(3)	0,059(4)
C(14')	0,0879(14)	0,4135(8)	0,0469(3)	0,086(5)
C(15')	0,3482(13)	0,4024(7)	0,0456(3)	0,056(4)
C(16')	0,4235(14)	0,4563(8)	0,0424(3)	0,074(5)
C(17')	0,4744(16)	0,4593(8)	0,0146(3)	0,098(5)
C(18')	0,4693(14)	0,4215(7)	-0,0077(3)	0,075(5)
C(19')	0,3893(16)	0,3729(9)	-0,0056(4)	0,097(6)
C(20')	0,3263(16)	0,3624(8)	0,0215(3)	0,079(5)
C(21')	0,3864(12)	0,1690(6)	0,0784(3)	0,038(3)
C(22')	0,3574(11)	0,1241(6)	0,0486(3)	0,034(3)
C(23')	0,3008(14)	0,0635(7)	0,0607(3)	0,054(4)
C(24')	0,5568(14)	0,0782(8)	0,0480(3)	0,079(5)
C(25')	0,2821(12)	0,1595(6)	0,0280(3)	0,044(4)
C(26')	0,2049(13)	0,2060(6)	0,0344(3)	0,065(4)
C(27')	0,1294(13)	0,2377(8)	0,0127(3)	0,093(5)
C(28')	0,1394(13)	0,2193(8)	-0,0181(3)	0,081(5)
C(29')	0,2209(17)	0,1716(9)	-0,0258(4)	0,102(6)
C(30')	0,2881(15)	0,1419(8)	-0,0043(3)	0,080(5)
C(31')	0,4979(13)	0,1444(6)	0,1545(2)	0,040(3)
C(32')	0,5521(11)	0,0842(6)	0,1715(3)	0,041(4)
C(33')	0,6396(16)	0,0513(8)	0,1506(4)	0,081(5)
C(34')	0,3878(14)	0,0115(8)	0,1588(3)	0,085(5)
C(35')	0,6103(12)	0,1104(7)	0,2003(3)	0,050(4)
C(36')	0,6341(12)	0,1715(7)	0,2072(3)	0,054(4)
C(37')	0,6860(14)	0,1904(8)	0,2341(3)	0,076(5)
C(38')	0,721(2)	0,1461(11)	0,2547(5)	0,128(8)
C(39')	0,706(2)	0,0869(13)	0,2489(6)	0,167(10)
C(40')	0,6486(18)	0,0618(10)	0,2209(4)	0,126(7)
C(41')	0,4511(12)	0,3182(6)	0,1703(3)	0,036(4)
C(42')	0,4662(12)	0,3710(6)	0,1970(3)	0,044(4)
C(43')	0,3622(14)	0,4149(7)	0,1938(3)	0,055(4)
C(44')	0,6759(14)	0,3823(7)	0,1971(3)	0,075(5)
C(45')	0,4631(12)	0,3404(6)	0,2283(3)	0,043(3)
C(46')	0,4255(12)	0,2812(7)	0,2350(3)	0,063(4)
C(47')	0,4235(12)	0,2556(8)	0,2648(3)	0,074(4)
C(48')	0,4606(12)	0,2973(7)	0,2868(3)	0,071(4)
C(49')	0,4964(15)	0,3562(7)	0,2824(3)	0,083(5)
C(50')	0,4940(15)	0,3804(7)	0,2526(3)	0,070(4)
C(51')	0,7612(11)	0,2198(7)	0,0985(2)	0,041(3)

Tabelle 7-11. Fortsetzung Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter.

Atom	x	y	z	U(eq) [\AA^2] ^{a)}
C(52')	0,9467(15)	0,2767(8)	0,0875(3)	0,105(6)
C(53')	0,9418(14)	0,1588(7)	0,0900(3)	0,081(5)
C(61')	0,1021(12)	0,2661(7)	0,1638(3)	0,058(4)
C(62')	-0,0898(17)	0,2249(10)	0,1776(4)	0,128(7)
C(63')	-0,036(2)	0,3373(10)	0,1936(4)	0,161(9)

^{a)} U(eq) wird berechnet als 1/3 der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Tabelle 7-12. Bindungslängen (ohne Wasserstoffatome).

Bindung	Bindungslänge [Å]
Rh(1)–Rh(2)	2,3884(15)
Rh(1)–O(11)	2,028(8)
Rh(1)–O(21)	2,058(8)
Rh(1)–O(31)	2,027(7)
Rh(1)–O(41)	2,034(7)
Rh(1)–O(51)	2,256(9)
Rh(2)–O(12)	2,056(8)
Rh(2)–O(22)	2,044(8)
Rh(2)–O(32)	2,048(8)
Rh(2)–O(42)	2,033(8)
Rh(2)–O(61)	2,330(8)
F(11)–C(13)	1,259(16)
F(12)–C(13)	1,384(16)
F(13)–C(13)	1,393(16)
F(21)–C(23)	1,37(2)
F(22)–C(23)	1,30(2)
F(23)–C(23)	1,40(2)
F(31)–C(33)	1,346(16)
F(32)–C(33)	1,337(19)
F(33)–C(33)	1,394(16)
F(41)–C(43)	1,341(19)
F(42)–C(43)	1,30(2)
F(43)–C(43)	1,324(19)
O(11)–C(11)	1,251(16)
O(12)–C(11)	1,240(16)
O(13)–C(12)	1,364(16)
O(13)–C(14)	1,43(2)
O(21)–C(21)	1,240(17)
O(22)–C(21)	1,227(16)
O(23)–C(22)	1,426(19)
O(23)–C(24)	1,413(19)
O(31)–C(31)	1,223(16)
O(32)–C(31)	1,210(16)
O(33)–C(32)	1,404(17)
O(33)–C(34)	1,40(2)
O(41)–C(41)	1,257(15)
O(42)–C(41)	1,232(17)
O(43)–C(42)	1,403(13)
O(43)–C(44)	1,43(2)
O(51)–C(51)	1,187(19)
O(61)–C(61)	1,180(16)
N(51)–C(51)	1,41(2)
N(51)–C(52)	1,40(2)
N(51)–C(53)	1,45(3)
N(61)–C(61)	1,36(2)
N(61)–C(62)	1,43(2)
N(61)–C(63)	1,46(2)
C(11)–C(12)	1,642(18)
C(12)–C(13)	1,559(19)

Tabelle 7-12. Fortsetzung Bindungslängen.

Bindung	Bindungslänge [Å]
C(12)–C(15)	1,471(19)
C(15)–C(16)	1,37(2)
C(15)–C(20)	1,42(2)
C(16)–C(17)	1,47(2)
C(17)–C(18)	1,41(3)
C(18)–C(19)	1,29(3)
C(19)–C(20)	1,40(2)
C(21)–C(22)	1,642(18)
C(22)–C(23)	1,50(3)
C(22)–C(25)	1,490(19)
C(25)–C(26)	1,43(3)
C(25)–C(30)	1,40(2)
C(26)–C(27)	1,42(3)
C(27)–C(28)	1,30(3)
C(28)–C(29)	1,30(3)
C(29)–C(30)	1,44(2)
C(31)–C(32)	1,655(19)
C(32)–C(33)	1,48(2)
C(32)–C(35)	1,476(19)
C(35)–C(36)	1,30(2)
C(35)–C(40)	1,38(2)
C(36)–C(37)	1,45(2)
C(37)–C(38)	1,33(3)
C(38)–C(39)	1,28(3)
C(39)–C(40)	1,43(2)
C(41)–C(42)	1,604(14)
C(42)–C(43)	1,61(2)
C(42)–C(45)	1,493(16)
C(45)–C(46)	1,331(19)
C(45)–C(50)	1,389(19)
C(46)–C(47)	1,43(2)
C(47)–C(48)	1,42(2)
C(48)–C(49)	1,331(19)
C(49)–C(50)	1,37(2)
Rh(1')–Rh(2')	2,3882(14)
Rh(1')–O(11')	2,074(8)
Rh(1')–O(21')	2,038(6)
Rh(1')–O(31')	2,040(8)
Rh(1')–O(41')	2,048(8)
Rh(1')–O(51')	2,280(8)
Rh(2')–O(12')	2,024(8)
Rh(2')–O(22')	2,036(8)
Rh(2')–O(32')	2,036(8)
Rh(2')–O(42')	2,040(7)
Rh(2')–O(61')	2,320(9)
F(11')–C(13')	1,357(17)
F(12')–C(13')	1,314(18)
F(13')–C(13')	1,419(18)
F(21')–C(23')	1,310(16)

Tabelle 7-12. Fortsetzung Bindungslängen.

Bindung	Bindungslänge [Å]
F(22')–C(23')	1,381(16)
F(23')–C(23')	1,327(18)
F(31')–C(33')	1,32(2)
F(32')–C(33')	1,36(2)
F(33')–C(33')	1,33(2)
F(41')–C(43')	1,323(18)
F(42')–C(43')	1,316(16)
F(43')–C(43')	1,383(17)
O(11')–C(11')	1,276(19)
O(12')–C(11')	1,229(17)
O(13')–C(12')	1,428(16)
O(13')–C(14')	1,482(18)
O(21')–C(21')	1,180(16)
O(22')–C(21')	1,300(16)
O(23')–C(22')	1,404(16)
O(23')–C(24')	1,432(18)
O(31')–C(31')	1,238(15)
O(32')–C(31')	1,262(17)
O(33')–C(32')	1,435(15)
O(33')–C(34')	1,461(17)
O(41')–C(41')	1,245(15)
O(42')–C(41')	1,262(16)
O(43')–C(42')	1,343(17)
O(43')–C(44')	1,454(19)
O(51')–C(51')	1,213(16)
O(61')–C(61')	1,179(16)
N(51')–C(51')	1,387(17)
N(51')–C(52')	1,47(2)
N(51')–C(53')	1,388(19)
N(61')–C(61')	1,392(19)
N(61')–C(62')	1,40(2)
N(61')–C(63')	1,51(2)
C(11')–C(12')	1,646(19)
C(12')–C(13')	1,409(19)
C(12')–C(15')	1,522(19)
C(15')–C(16')	1,42(2)
C(15')–C(20')	1,37(2)
C(16')–C(17')	1,35(2)
C(17')–C(18')	1,26(2)
C(18')–C(19')	1,36(2)
C(19')–C(20')	1,41(2)
C(21')–C(22')	1,642(18)
C(22')–C(23')	1,511(19)
C(22')–C(25')	1,446(18)
C(25')–C(26')	1,334(19)
C(25')–C(30')	1,468(19)
C(26')–C(27')	1,44(2)
C(27')–C(28')	1,412(19)
C(28')–C(29')	1,40(2)

Tabelle 7-12. Fortsetzung Bindungslängen.

Bindung	Bindungslänge [Å]
C(29')–C(30')	1,36(2)
C(31')–C(32')	1,582(18)
C(32')–C(33')	1,52(2)
C(32')–C(35')	1,528(19)
C(35')–C(36')	1,33(2)
C(35')–C(40')	1,43(2)
C(36')–C(37')	1,378(19)
C(37')–C(38')	1,35(3)
C(38')–C(39')	1,27(4)
C(39')–C(40')	1,49(3)
C(41')–C(42')	1,617(18)
C(42')–C(43')	1,50(2)
C(42')–C(45')	1,517(19)
C(45')–C(46')	1,336(19)
C(45')–C(50')	1,399(19)
C(46')–C(47')	1,415(19)
C(47')–C(48')	1,37(2)
C(48')–C(49')	1,30(2)
C(49')–C(50')	1,404(19)

Tabelle 7-13. Bindungswinkel (ohne Wasserstoffatome).

Atomgruppierung	Winkel [°]
Rh(2)–Rh(1)–O(11)	89,5(2)
Rh(2)–Rh(1)–O(21)	87,9(2)
Rh(2)–Rh(1)–O(31)	88,1(3)
Rh(2)–Rh(1)–O(41)	88,6(2)
Rh(2)–Rh(1)–O(51)	179,2(2)
O(11)–Rh(1)–O(21)	91,8(3)
O(11)–Rh(1)–O(31)	177,5(3)
O(11)–Rh(1)–O(41)	89,9(3)
O(11)–Rh(1)–O(51)	90,7(3)
O(21)–Rh(1)–O(31)	88,8(3)
O(21)–Rh(1)–O(41)	176,1(3)
O(21)–Rh(1)–O(51)	91,4(3)
O(31)–Rh(1)–O(41)	89,4(3)
O(31)–Rh(1)–O(51)	91,7(3)
O(41)–Rh(1)–O(51)	92,1(3)
Rh(1)–Rh(2)–O(12)	87,2(3)
Rh(1)–Rh(2)–O(22)	88,2(3)
Rh(1)–Rh(2)–O(32)	87,1(3)
Rh(1)–Rh(2)–O(42)	87,4(3)
Rh(1)–Rh(2)–O(61)	173,8(2)
O(12)–Rh(2)–O(22)	90,1(3)
O(12)–Rh(2)–O(32)	174,3(4)
O(12)–Rh(2)–O(42)	91,5(3)
O(12)–Rh(2)–O(61)	87,6(3)
O(22)–Rh(2)–O(32)	89,7(3)
O(22)–Rh(2)–O(42)	175,3(3)
O(22)–Rh(2)–O(61)	88,5(3)
O(32)–Rh(2)–O(42)	88,2(3)
O(32)–Rh(2)–O(61)	98,1(3)
O(42)–Rh(2)–O(61)	96,0(3)
Rh(1)–O(11)–C(11)	113,8(8)
Rh(2)–O(12)–C(11)	115,3(8)
C(12)–O(13)–C(14)	119,1(12)
Rh(1)–O(21)–C(21)	114,9(8)
Rh(2)–O(22)–C(21)	115,7(9)
C(22)–O(23)–C(24)	119,6(12)
Rh(1)–O(31)–C(31)	115,5(8)
Rh(2)–O(32)–C(31)	115,8(8)
C(32)–O(33)–C(34)	118,5(11)
Rh(1)–O(41)–C(41)	115,5(7)
Rh(2)–O(42)–C(41)	117,5(7)
C(42)–O(43)–C(44)	118,2(9)
Rh(1)–O(51)–C(51)	112,2(9)
Rh(2)–O(61)–C(61)	111,7(9)
C(51)–N(51)–C(52)	121,6(14)
C(51)–N(51)–C(53)	117,7(15)
C(52)–N(51)–C(53)	120,3(15)
C(61)–N(61)–C(62)	124,4(11)
C(61)–N(61)–C(63)	123,7(12)

Tabelle 7-13. Fortsetzung Bindungswinkel.

Atomgruppierung	Winkel [°]
C(62)–N(61)–C(63)	111,2(14)
O(11)–C(11)–O(12)	133,2(12)
O(11)–C(11)–C(12)	117,5(11)
O(12)–C(11)–C(12)	109,0(10)
O(13)–C(12)–C(11)	113,6(10)
O(13)–C(12)–C(13)	103,7(10)
O(13)–C(12)–C(15)	118,6(11)
C(11)–C(12)–C(13)	105,0(10)
C(11)–C(12)–C(15)	109,2(10)
C(13)–C(12)–C(15)	105,4(11)
F(11)–C(13)–F(12)	107,6(11)
F(11)–C(13)–F(13)	107,0(11)
F(11)–C(13)–C(12)	120,4(12)
F(12)–C(13)–F(13)	102,0(10)
F(12)–C(13)–C(12)	111,2(10)
F(13)–C(13)–C(12)	107,0(11)
C(12)–C(15)–C(16)	123,0(13)
C(12)–C(15)–C(20)	117,6(12)
C(16)–C(15)–C(20)	119,5(13)
C(15)–C(16)–C(17)	121,2(14)
C(16)–C(17)–C(18)	114,0(15)
C(17)–C(18)–C(19)	125,3(18)
C(18)–C(19)–C(20)	120,7(19)
C(15)–C(20)–C(19)	119,2(15)
O(21)–C(21)–O(22)	132,5(12)
O(21)–C(21)–C(22)	114,4(11)
O(22)–C(21)–C(22)	112,7(12)
O(23)–C(22)–C(21)	109,3(10)
O(23)–C(22)–C(23)	111,5(13)
O(23)–C(22)–C(25)	106,9(11)
C(21)–C(22)–C(23)	105,9(13)
C(21)–C(22)–C(25)	108,2(10)
C(23)–C(22)–C(25)	114,8(13)
F(21)–C(23)–F(22)	105,5(17)
F(21)–C(23)–F(23)	104,5(16)
F(21)–C(23)–C(22)	113,6(16)
F(22)–C(23)–F(23)	110,1(16)
F(22)–C(23)–C(22)	118,5(17)
F(23)–C(23)–C(22)	103,9(16)
C(22)–C(25)–C(26)	117,6(14)
C(22)–C(25)–C(30)	123,8(14)
C(26)–C(25)–C(30)	118,6(15)
C(25)–C(26)–C(27)	114,3(18)
C(26)–C(27)–C(28)	125(2)
C(27)–C(28)–C(29)	124,5(19)
C(28)–C(29)–C(30)	115,8(17)
C(25)–C(30)–C(29)	122,1(15)
O(31)–C(31)–O(32)	132,7(12)
O(31)–C(31)–C(32)	114,6(11)

Tabelle 7-13. Fortsetzung Bindungswinkel.

Atomgruppierung	Winkel [°]
O(32)–C(31)–C(32)	112,7(11)
O(33)–C(32)–C(31)	109,0(10)
O(33)–C(32)–C(33)	100,6(11)
O(33)–C(32)–C(35)	116,3(12)
C(31)–C(32)–C(33)	108,3(11)
C(31)–C(32)–C(35)	109,6(11)
C(33)–C(32)–C(35)	112,6(12)
F(31)–C(33)–F(32)	106,4(13)
F(31)–C(33)–F(33)	101,2(11)
F(31)–C(33)–C(32)	119,2(12)
F(32)–C(33)–F(33)	102,7(11)
F(32)–C(33)–C(32)	114,7(12)
F(33)–C(33)–C(32)	110,6(13)
C(32)–C(35)–C(36)	123,2(14)
C(32)–C(35)–C(40)	117,9(13)
C(36)–C(35)–C(40)	118,5(13)
C(35)–C(36)–C(37)	123,6(14)
C(36)–C(37)–C(38)	112,8(16)
C(37)–C(38)–C(39)	128,2(18)
C(38)–C(39)–C(40)	116,7(17)
C(35)–C(40)–C(39)	120,1(15)
O(41)–C(41)–O(42)	130,2(10)
O(41)–C(41)–C(42)	117,7(11)
O(42)–C(41)–C(42)	111,9(10)
O(43)–C(42)–C(41)	111,6(10)
O(43)–C(42)–C(43)	100,1(9)
O(43)–C(42)–C(45)	119,7(10)
C(41)–C(42)–C(43)	108,1(10)
C(41)–C(42)–C(45)	110,4(8)
C(43)–C(42)–C(45)	105,7(11)
F(41)–C(43)–F(42)	109,0(14)
F(41)–C(43)–F(43)	108,2(13)
F(41)–C(43)–C(42)	107,6(12)
F(42)–C(43)–F(43)	109,5(13)
F(42)–C(43)–C(42)	113,0(13)
F(43)–C(43)–C(42)	109,4(13)
C(42)–C(45)–C(46)	123,6(12)
C(42)–C(45)–C(50)	117,4(11)
C(46)–C(45)–C(50)	118,8(12)
C(45)–C(46)–C(47)	122,7(13)
C(46)–C(47)–C(48)	116,4(12)
C(47)–C(48)–C(49)	118,9(15)
C(48)–C(49)–C(50)	123,6(15)
C(45)–C(50)–C(49)	119,2(12)
O(51)–C(51)–N(51)	120,4(15)
O(61)–C(61)–N(61)	123,9(13)
Rh(2')–Rh(1')–O(11')	88,0(2)
Rh(2')–Rh(1')–O(21')	87,5(2)
Rh(2')–Rh(1')–O(31')	87,0(2)

Tabelle 7-13. Fortsetzung Bindungswinkel.

Atomgruppierung	Winkel [°]
Rh(2')–Rh(1')–O(41')	87,9(2)
Rh(2')–Rh(1')–O(51')	175,6(2)
O(11')–Rh(1')–O(21')	89,3(3)
O(11')–Rh(1')–O(31')	174,8(3)
O(11')–Rh(1')–O(41')	89,9(3)
O(11')–Rh(1')–O(51')	96,3(3)
O(21')–Rh(1')–O(31')	89,0(3)
O(21')–Rh(1')–O(41')	175,4(3)
O(21')–Rh(1')–O(51')	91,5(3)
O(31')–Rh(1')–O(41')	91,5(3)
O(31')–Rh(1')–O(51')	88,6(3)
O(41')–Rh(1')–O(51')	93,1(3)
Rh(1')–Rh(2')–O(12')	88,4(2)
Rh(1')–Rh(2')–O(22')	88,3(3)
Rh(1')–Rh(2')–O(32')	88,5(2)
Rh(1')–Rh(2')–O(42')	88,3(2)
Rh(1')–Rh(2')–O(61')	174,8(2)
O(12')–Rh(2')–O(22')	89,0(3)
O(12')–Rh(2')–O(32')	176,7(3)
O(12')–Rh(2')–O(42')	90,7(3)
O(12')–Rh(2')–O(61')	87,3(3)
O(22')–Rh(2')–O(32')	90,0(3)
O(22')–Rh(2')–O(42')	176,6(3)
O(22')–Rh(2')–O(61')	94,6(3)
O(32')–Rh(2')–O(42')	90,0(3)
O(32')–Rh(2')–O(61')	95,9(3)
O(42')–Rh(2')–O(61')	88,7(3)
Rh(1')–O(11')–C(11')	115,6(8)
Rh(2')–O(12')–C(11')	118,7(9)
C(12')–O(13')–C(14')	113,3(10)
Rh(1')–O(21')–C(21')	118,8(8)
Rh(2')–O(22')–C(21')	115,5(8)
C(22')–O(23')–C(24')	119,8(10)
Rh(1')–O(31')–C(31')	119,7(8)
Rh(2')–O(32')–C(31')	117,8(7)
C(32')–O(33')–C(34')	116,5(9)
Rh(1')–O(41')–C(41')	117,6(8)
Rh(2')–O(42')–C(41')	117,4(8)
C(42')–O(43')–C(44')	117,2(11)
Rh(1')–O(51')–C(51')	114,1(8)
Rh(2')–O(61')–C(61')	107,2(9)
C(51')–N(51')–C(52')	118,7(12)
C(51')–N(51')–C(53')	122,8(13)
C(52')–N(51')–C(53')	118,2(13)
C(61')–N(61')–C(62')	119,6(12)
C(61')–N(61')–C(63')	120,8(13)
C(62')–N(61')–C(63')	119,6(15)
O(11')–C(11')–O(12')	129,1(12)
O(11')–C(11')–C(12')	116,0(11)

Tabelle 7-13. Fortsetzung Bindungswinkel.

Atomgruppierung	Winkel [°]
O(12')-C(11')-C(12')	114,9(13)
O(13')-C(12')-C(11')	101,6(10)
O(13')-C(12')-C(13')	114,1(11)
O(13')-C(12')-C(15')	111,4(10)
C(11')-C(12')-C(13')	103,2(11)
C(11')-C(12')-C(15')	105,7(10)
C(13')-C(12')-C(15')	118,5(12)
F(11')-C(13')-F(12')	108,9(11)
F(11')-C(13')-F(13')	100,4(11)
F(11')-C(13')-C(12')	112,8(12)
F(12')-C(13')-F(13')	104,9(11)
F(12')-C(13')-C(12')	118,9(13)
F(13')-C(13')-C(12')	109,1(11)
C(12')-C(15')-C(16')	119,0(12)
C(12')-C(15')-C(20')	119,0(13)
C(16')-C(15')-C(20')	120,9(13)
C(15')-C(16')-C(17')	112,5(14)
C(16')-C(17')-C(18')	131,0(17)
C(17')-C(18')-C(19')	116,2(15)
C(18')-C(19')-C(20')	120,7(16)
C(15')-C(20')-C(19')	118,0(16)
O(21')-C(21')-O(22')	129,5(12)
O(21')-C(21')-C(22')	118,1(11)
O(22')-C(21')-C(22')	112,1(10)
O(23')-C(22')-C(21')	107,7(10)
O(23')-C(22')-C(23')	113,5(11)
O(23')-C(22')-C(25')	106,9(11)
C(21')-C(22')-C(23')	106,2(10)
C(21')-C(22')-C(25')	109,2(10)
C(23')-C(22')-C(25')	113,2(11)
F(21')-C(23')-F(22')	105,8(11)
F(21')-C(23')-F(23')	107,5(11)
F(21')-C(23')-C(22')	117,3(12)
F(22')-C(23')-F(23')	104,2(11)
F(22')-C(23')-C(22')	107,5(11)
F(23')-C(23')-C(22')	113,5(11)
C(22')-C(25')-C(26')	128,6(12)
C(22')-C(25')-C(30')	116,9(12)
C(26')-C(25')-C(30')	114,5(13)
C(25')-C(26')-C(27')	125,5(13)
C(26')-C(27')-C(28')	117,6(13)
C(27')-C(28')-C(29')	118,6(14)
C(28')-C(29')-C(30')	121,6(15)
C(25')-C(30')-C(29')	122,2(15)
O(31')-C(31')-O(32')	126,6(11)
O(31')-C(31')-C(32')	114,7(12)
O(32')-C(31')-C(32')	118,7(10)
O(33')-C(32')-C(31')	110,3(10)
O(33')-C(32')-C(33')	113,7(11)

Tabelle 7-13. Fortsetzung Bindungswinkel.

Atomgruppierung	Winkel [°]
O(33')-C(32')-C(35')	105,1(10)
C(31')-C(32')-C(33')	109,0(11)
C(31')-C(32')-C(35')	106,1(10)
C(33')-C(32')-C(35')	112,4(12)
F(31')-C(33')-F(32')	107,4(13)
F(31')-C(33')-F(33')	109,5(14)
F(31')-C(33')-C(32')	114,0(14)
F(32')-C(33')-F(33')	104,7(14)
F(32')-C(33')-C(32')	107,9(13)
F(33')-C(33')-C(32')	112,7(13)
C(32')-C(35')-C(36')	128,0(12)
C(32')-C(35')-C(40')	113,9(13)
C(36')-C(35')-C(40')	118,0(14)
C(35')-C(36')-C(37')	123,6(14)
C(36')-C(37')-C(38')	120,4(16)
C(37')-C(38')-C(39')	119(2)
C(38')-C(39')-C(40')	124(2)
C(35')-C(40')-C(39')	114,2(18)
O(41')-C(41')-O(42')	128,4(12)
O(41')-C(41')-C(42')	116,5(11)
O(42')-C(41')-C(42')	115,0(11)
O(43')-C(42')-C(41')	110,9(11)
O(43')-C(42')-C(43')	104,0(11)
O(43')-C(42')-C(45')	115,3(11)
C(41')-C(42')-C(43')	105,2(11)
C(41')-C(42')-C(45')	111,8(10)
C(43')-C(42')-C(45')	108,8(11)
F(41')-C(43')-F(42')	108,6(12)
F(41')-C(43')-F(43')	104,4(11)
F(41')-C(43')-C(42')	115,1(12)
F(42')-C(43')-F(43')	102,9(11)
F(42')-C(43')-C(42')	113,6(12)
F(43')-C(43')-C(42')	111,1(12)
C(42')-C(45')-C(46')	126,5(12)
C(42')-C(45')-C(50')	116,0(11)
C(46')-C(45')-C(50')	117,4(12)
C(45')-C(46')-C(47')	123,8(13)
C(46')-C(47')-C(48')	114,3(14)
C(47')-C(48')-C(49')	125,9(13)
C(48')-C(49')-C(50')	118,0(13)
C(45')-C(50')-C(49')	120,3(13)
O(51')-C(51')-N(51')	125,3(13)
O(61')-C(61')-N(61')	122,9(13)

Tabelle 7-14. Torsionswinkel (ohne Wasserstoffatome).

Atomgruppierung	Winkel [°]
O(11)–Rh(1)–Rh(2)–O(12)	7,4(3)
O(11)–Rh(1)–Rh(2)–O(22)	97,6(3)
O(11)–Rh(1)–Rh(2)–O(32)	-172,6(3)
O(11)–Rh(1)–Rh(2)–O(42)	-84,2(3)
O(21)–Rh(1)–Rh(2)–O(12)	-84,5(3)
O(21)–Rh(1)–Rh(2)–O(22)	5,7(3)
O(21)–Rh(1)–Rh(2)–O(32)	95,5(3)
O(21)–Rh(1)–Rh(2)–O(42)	-176,1(3)
O(31)–Rh(1)–Rh(2)–O(12)	-173,3(3)
O(31)–Rh(1)–Rh(2)–O(22)	-83,1(3)
O(31)–Rh(1)–Rh(2)–O(32)	6,7(3)
O(31)–Rh(1)–Rh(2)–O(42)	95,0(3)
O(41)–Rh(1)–Rh(2)–O(12)	97,3(3)
O(41)–Rh(1)–Rh(2)–O(22)	-172,5(3)
O(41)–Rh(1)–Rh(2)–O(32)	-82,7(3)
O(41)–Rh(1)–Rh(2)–O(42)	5,6(3)
Rh(2)–Rh(1)–O(11)–C(11)	-9,3(8)
O(21)–Rh(1)–O(11)–C(11)	78,6(8)
O(41)–Rh(1)–O(11)–C(11)	-97,9(8)
O(51)–Rh(1)–O(11)–C(11)	170,0(8)
O(41)–Rh(1)–O(51)–C(51)	52,7(10)
O(51)–Rh(1)–O(41)–C(41)	171,9(7)
O(31)–Rh(1)–O(51)–C(51)	-36,8(10)
O(31)–Rh(1)–O(21)–C(21)	80,5(9)
Rh(2)–Rh(1)–O(21)–C(21)	-7,6(8)
O(11)–Rh(1)–O(21)–C(21)	-97,0(8)
Rh(2)–Rh(1)–O(31)–C(31)	-8,4(8)
O(51)–Rh(1)–O(21)–C(21)	172,2(8)
O(51)–Rh(1)–O(31)–C(31)	172,4(8)
O(31)–Rh(1)–O(41)–C(41)	-96,4(7)
O(21)–Rh(1)–O(31)–C(31)	-96,3(9)
O(41)–Rh(1)–O(31)–C(31)	80,3(9)
O(11)–Rh(1)–O(41)–C(41)	81,2(7)
O(21)–Rh(1)–O(51)–C(51)	-125,6(10)
Rh(2)–Rh(1)–O(41)–C(41)	-8,3(7)
O(11)–Rh(1)–O(51)–C(51)	142,5(10)
O(61)–Rh(2)–O(12)–C(11)	176,0(9)
O(61)–Rh(2)–O(22)–C(21)	169,3(9)
O(42)–Rh(2)–O(12)–C(11)	80,1(9)
O(32)–Rh(2)–O(22)–C(21)	-92,6(9)
O(22)–Rh(2)–O(32)–C(31)	81,2(9)
O(42)–Rh(2)–O(32)–C(31)	-94,5(9)
O(12)–Rh(2)–O(22)–C(21)	81,7(9)
Rh(1)–Rh(2)–O(32)–C(31)	-7,0(9)
Rh(1)–Rh(2)–O(42)–C(41)	-4,6(7)
O(61)–Rh(2)–O(32)–C(31)	169,6(9)
O(32)–Rh(2)–O(42)–C(41)	82,6(8)
O(61)–Rh(2)–O(42)–C(41)	-179,4(8)
O(12)–Rh(2)–O(42)–C(41)	-91,7(8)

Tabelle 7-14. Fortsetzung Torsionswinkel.

Atomgruppierung	Winkel [°]
O(22)–Rh(2)–O(12)–C(11)	-95,5(9)
Rh(1)–Rh(2)–O(22)–C(21)	-5,5(8)
Rh(1)–Rh(2)–O(12)–C(11)	-7,3(8)
O(12)–Rh(2)–O(61)–C(61)	33,4(10)
O(22)–Rh(2)–O(61)–C(61)	-56,7(10)
O(32)–Rh(2)–O(61)–C(61)	-146,2(9)
O(42)–Rh(2)–O(61)–C(61)	124,7(10)
Rh(1)–O(11)–C(11)–O(12)	6,7(18)
Rh(1)–O(11)–C(11)–C(12)	179,4(8)
Rh(2)–O(12)–C(11)–O(11)	1,8(19)
Rh(2)–O(12)–C(11)–C(12)	-171,4(7)
C(14)–O(13)–C(12)–C(13)	-173,2(12)
C(14)–O(13)–C(12)–C(15)	70,5(16)
C(14)–O(13)–C(12)–C(11)	-59,8(15)
Rh(1)–O(21)–C(21)–C(22)	-166,4(7)
Rh(1)–O(21)–C(21)–O(22)	6,0(18)
Rh(2)–O(22)–C(21)–C(22)	173,2(7)
Rh(2)–O(22)–C(21)–O(21)	0,7(19)
C(24)–O(23)–C(22)–C(25)	174,5(11)
C(24)–O(23)–C(22)–C(23)	-59,2(16)
C(24)–O(23)–C(22)–C(21)	57,5(14)
Rh(1)–O(31)–C(31)–C(32)	-177,3(7)
Rh(1)–O(31)–C(31)–O(32)	5,6(19)
Rh(2)–O(32)–C(31)–O(31)	2,3(19)
Rh(2)–O(32)–C(31)–C(32)	-174,8(7)
C(34)–O(33)–C(32)–C(35)	67,6(15)
C(34)–O(33)–C(32)–C(31)	-56,8(14)
C(34)–O(33)–C(32)–C(33)	-170,5(10)
Rh(1)–O(41)–C(41)–O(42)	7,8(14)
Rh(1)–O(41)–C(41)–C(42)	-178,1(6)
Rh(2)–O(42)–C(41)–O(41)	-1,2(15)
Rh(2)–O(42)–C(41)–C(42)	-175,6(6)
C(44)–O(43)–C(42)–C(45)	58,4(15)
C(44)–O(43)–C(42)–C(43)	173,1(11)
C(44)–O(43)–C(42)–C(41)	-72,7(13)
Rh(1)–O(51)–C(51)–N(51)	176,9(10)
Rh(2)–O(61)–C(61)–N(61)	-175,3(11)
C(53)–N(51)–C(51)–O(51)	175,2(16)
C(52)–N(51)–C(51)–O(51)	2(2)
C(62)–N(61)–C(61)–O(61)	-8(2)
C(63)–N(61)–C(61)–O(61)	-177,7(15)
O(12)–C(11)–C(12)–O(13)	64,1(14)
O(11)–C(11)–C(12)–O(13)	-110,3(13)
O(12)–C(11)–C(12)–C(13)	176,7(10)
O(11)–C(11)–C(12)–C(13)	2,3(15)
O(11)–C(11)–C(12)–C(15)	114,8(13)
O(12)–C(11)–C(12)–C(15)	-70,7(13)
O(13)–C(12)–C(13)–F(11)	178,7(12)
C(11)–C(12)–C(15)–C(16)	-29,7(18)

Tabelle 7-14. Fortsetzung Torsionswinkel.

Atomgruppierung	Winkel [°]
C(11)–C(12)–C(13)–F(12)	-67,9(13)
C(13)–C(12)–C(15)–C(16)	82,7(16)
O(13)–C(12)–C(13)–F(12)	51,6(13)
O(13)–C(12)–C(13)–F(13)	-59,0(12)
O(13)–C(12)–C(15)–C(20)	17,6(19)
C(15)–C(12)–C(13)–F(13)	66,3(13)
C(11)–C(12)–C(13)–F(11)	59,3(14)
C(13)–C(12)–C(15)–C(20)	-97,9(15)
O(13)–C(12)–C(15)–C(16)	-161,9(13)
C(11)–C(12)–C(13)–F(13)	-178,5(9)
C(15)–C(12)–C(13)–F(12)	176,9(11)
C(11)–C(12)–C(15)–C(20)	149,8(13)
C(15)–C(12)–C(13)–F(11)	-56,0(15)
C(20)–C(15)–C(16)–C(17)	-1(2)
C(12)–C(15)–C(20)–C(19)	179,6(17)
C(12)–C(15)–C(16)–C(17)	178,5(14)
C(16)–C(15)–C(20)–C(19)	-1(2)
C(15)–C(16)–C(17)–C(18)	1(2)
C(16)–C(17)–C(18)–C(19)	0(3)
C(17)–C(18)–C(19)–C(20)	-2(3)
C(18)–C(19)–C(20)–C(15)	2(3)
O(22)–C(21)–C(22)–C(23)	147,3(13)
O(21)–C(21)–C(22)–C(25)	84,9(14)
O(22)–C(21)–C(22)–O(23)	27,1(14)
O(22)–C(21)–C(22)–C(25)	-89,1(14)
O(21)–C(21)–C(22)–O(23)	-159,0(11)
O(21)–C(21)–C(22)–C(23)	-38,8(16)
O(23)–C(22)–C(23)–F(22)	71(2)
O(23)–C(22)–C(23)–F(23)	-51,9(17)
C(21)–C(22)–C(25)–C(30)	-49,7(18)
O(23)–C(22)–C(23)–F(21)	-164,8(14)
O(23)–C(22)–C(25)–C(26)	14,6(18)
O(23)–C(22)–C(25)–C(30)	-167,3(13)
C(21)–C(22)–C(25)–C(26)	132,3(15)
C(21)–C(22)–C(23)–F(23)	-170,7(13)
C(23)–C(22)–C(25)–C(26)	-109,6(18)
C(23)–C(22)–C(25)–C(30)	68,4(19)
C(25)–C(22)–C(23)–F(23)	69,9(18)
C(25)–C(22)–C(23)–F(21)	-43(2)
C(25)–C(22)–C(23)–F(22)	-167,6(16)
C(21)–C(22)–C(23)–F(22)	-48(2)
C(21)–C(22)–C(23)–F(21)	76,4(18)
C(22)–C(25)–C(26)–C(27)	178,8(15)
C(22)–C(25)–C(30)–C(29)	-176,9(14)
C(26)–C(25)–C(30)–C(29)	1(2)
C(30)–C(25)–C(26)–C(27)	1(2)
C(25)–C(26)–C(27)–C(28)	-2(3)
C(26)–C(27)–C(28)–C(29)	2(3)
C(27)–C(28)–C(29)–C(30)	0(3)

Tabelle 7-14. Fortsetzung Torsionswinkel.

Atomgruppierung	Winkel [°]
C(28)–C(29)–C(30)–C(25)	-2(2)
O(31)–C(31)–C(32)–O(33)	-100,1(13)
O(32)–C(31)–C(32)–C(33)	-173,9(11)
O(32)–C(31)–C(32)–C(35)	-50,7(15)
O(32)–C(31)–C(32)–O(33)	77,6(14)
O(31)–C(31)–C(32)–C(33)	8,4(16)
O(31)–C(31)–C(32)–C(35)	131,6(13)
C(31)–C(32)–C(33)–F(33)	179,6(10)
C(35)–C(32)–C(33)–F(32)	-57,2(16)
C(31)–C(32)–C(35)–C(40)	146,9(13)
C(35)–C(32)–C(33)–F(31)	174,9(12)
O(33)–C(32)–C(33)–F(31)	50,5(15)
O(33)–C(32)–C(33)–F(33)	-66,1(12)
C(31)–C(32)–C(33)–F(31)	-63,8(16)
C(31)–C(32)–C(33)–F(32)	64,1(14)
C(33)–C(32)–C(35)–C(36)	80,0(18)
C(33)–C(32)–C(35)–C(40)	-92,5(17)
C(35)–C(32)–C(33)–F(33)	58,3(16)
O(33)–C(32)–C(35)–C(36)	-164,7(14)
O(33)–C(32)–C(35)–C(40)	22,8(19)
C(31)–C(32)–C(35)–C(36)	-40,6(19)
O(33)–C(32)–C(33)–F(32)	178,4(10)
C(40)–C(35)–C(36)–C(37)	0(2)
C(32)–C(35)–C(40)–C(39)	174,8(15)
C(32)–C(35)–C(36)–C(37)	-172,1(15)
C(36)–C(35)–C(40)–C(39)	2(2)
C(35)–C(36)–C(37)–C(38)	-3(2)
C(36)–C(37)–C(38)–C(39)	4(3)
C(37)–C(38)–C(39)–C(40)	-2(3)
C(38)–C(39)–C(40)–C(35)	-1(3)
O(41)–C(41)–C(42)–O(43)	-122,9(11)
O(41)–C(41)–C(42)–C(43)	-13,7(13)
O(41)–C(41)–C(42)–C(45)	101,4(12)
O(42)–C(41)–C(42)–O(43)	52,2(12)
O(42)–C(41)–C(42)–C(43)	161,4(10)
O(42)–C(41)–C(42)–C(45)	-83,5(12)
O(43)–C(42)–C(43)–F(41)	-58,1(13)
C(45)–C(42)–C(43)–F(42)	-53,4(15)
O(43)–C(42)–C(43)–F(42)	-178,4(11)
O(43)–C(42)–C(43)–F(43)	59,3(13)
C(41)–C(42)–C(43)–F(41)	-174,9(10)
C(41)–C(42)–C(43)–F(42)	64,8(14)
C(41)–C(42)–C(43)–F(43)	-57,5(14)
C(45)–C(42)–C(43)–F(41)	66,9(13)
C(43)–C(42)–C(45)–C(50)	-86,1(15)
O(43)–C(42)–C(45)–C(50)	25,6(18)
C(45)–C(42)–C(43)–F(43)	-175,7(11)
O(43)–C(42)–C(45)–C(46)	-149,7(13)
C(43)–C(42)–C(45)–C(46)	98,5(15)

Tabelle 7-14. Fortsetzung Torsionswinkel.

Atomgruppierung	Winkel [°]
C(41)–C(42)–C(45)–C(46)	-18,2(18)
C(41)–C(42)–C(45)–C(50)	157,2(13)
C(42)–C(45)–C(46)–C(47)	-177,4(13)
C(46)–C(45)–C(50)–C(49)	-3(2)
C(50)–C(45)–C(46)–C(47)	7(2)
C(42)–C(45)–C(50)–C(49)	-178,4(14)
C(45)–C(46)–C(47)–C(48)	-7(2)
C(46)–C(47)–C(48)–C(49)	3(2)
C(47)–C(48)–C(49)–C(50)	1(3)
C(48)–C(49)–C(50)–C(45)	-1(3)
O(11')–Rh(1')–Rh(2')–O(12')	3,8(3)
O(11')–Rh(1')–Rh(2')–O(22')	92,8(3)
O(11')–Rh(1')–Rh(2')–O(32')	-177,1(3)
O(11')–Rh(1')–Rh(2')–O(42')	-87,0(3)
O(21')–Rh(1')–Rh(2')–O(12')	-85,6(3)
O(21')–Rh(1')–Rh(2')–O(22')	3,5(3)
O(21')–Rh(1')–Rh(2')–O(32')	93,6(3)
O(21')–Rh(1')–Rh(2')–O(42')	-176,4(3)
O(31')–Rh(1')–Rh(2')–O(12')	-174,7(3)
O(31')–Rh(1')–Rh(2')–O(22')	-85,6(3)
O(31')–Rh(1')–Rh(2')–O(32')	4,5(3)
O(31')–Rh(1')–Rh(2')–O(42')	94,5(3)
O(41')–Rh(1')–Rh(2')–O(12')	93,7(3)
O(41')–Rh(1')–Rh(2')–O(22')	-177,2(3)
O(41')–Rh(1')–Rh(2')–O(32')	-87,1(3)
O(41')–Rh(1')–Rh(2')–O(42')	2,9(3)
Rh(2')–Rh(1')–O(11')–C(11')	-4,5(8)
O(21')–Rh(1')–O(11')–C(11')	83,1(8)
O(41')–Rh(1')–O(11')–C(11')	-92,4(8)
O(51')–Rh(1')–O(11')–C(11')	174,5(8)
O(41')–Rh(1')–O(51')–C(51')	116,4(7)
O(51')–Rh(1')–O(41')–C(41')	179,0(9)
O(31')–Rh(1')–O(51')–C(51')	24,9(7)
O(31')–Rh(1')–O(21')–C(21')	81,3(9)
Rh(2')–Rh(1')–O(21')–C(21')	-5,8(9)
O(11')–Rh(1')–O(21')–C(21')	-93,8(9)
Rh(2')–Rh(1')–O(31')–C(31')	-5,3(8)
O(51')–Rh(1')–O(21')–C(21')	169,9(9)
O(51')–Rh(1')–O(31')–C(31')	175,6(8)
O(31')–Rh(1')–O(41')–C(41')	-92,3(9)
O(21')–Rh(1')–O(31')–C(31')	-92,9(8)
O(41')–Rh(1')–O(31')–C(31')	82,6(8)
O(11')–Rh(1')–O(41')–C(41')	82,6(9)
O(21')–Rh(1')–O(51')–C(51')	-64,0(7)
Rh(2')–Rh(1')–O(41')–C(41')	-5,3(8)
O(11')–Rh(1')–O(51')–C(51')	-153,4(7)
O(61')–Rh(2')–O(12')–C(11')	172,8(9)
O(61')–Rh(2')–O(22')–C(21')	173,2(8)
O(42')–Rh(2')–O(12')–C(11')	84,1(9)

Tabelle 7-14. Fortsetzung Torsionswinkel.

Atomgruppierung	Winkel [°]
O(32')–Rh(2')–O(22')–C(21')	-90,9(8)
O(22')–Rh(2')–O(32')–C(31')	83,0(8)
O(42')–Rh(2')–O(32')–C(31')	-93,7(8)
O(12')–Rh(2')–O(22')–C(21')	85,9(8)
Rh(1')–Rh(2')–O(32')–C(31')	-5,3(7)
Rh(1')–Rh(2')–O(42')–C(41')	-1,5(8)
O(61')–Rh(2')–O(32')–C(31')	177,6(8)
O(32')–Rh(2')–O(42')–C(41')	87,0(9)
O(61')–Rh(2')–O(42')–C(41')	-177,2(9)
O(12')–Rh(2')–O(42')–C(41')	-89,8(9)
O(22')–Rh(2')–O(12')–C(11')	-92,6(9)
Rh(1')–Rh(2')–O(22')–C(21')	-2,5(8)
Rh(1')–Rh(2')–O(12')–C(11')	-4,2(9)
O(12')–Rh(2')–O(61')–C(61')	-61,8(8)
O(22')–Rh(2')–O(61')–C(61')	-150,6(8)
O(32')–Rh(2')–O(61')–C(61')	118,9(8)
O(42')–Rh(2')–O(61')–C(61')	29,0(9)
Rh(1')–O(11')–C(11')–O(12')	2,7(17)
Rh(1')–O(11')–C(11')–C(12')	-176,0(8)
Rh(2')–O(12')–C(11')–O(11')	1,8(18)
Rh(2')–O(12')–C(11')–C(12')	-179,6(8)
C(14')–O(13')–C(12')–C(13')	73,7(14)
C(14')–O(13')–C(12')–C(15')	-63,8(13)
C(14')–O(13')–C(12')–C(11')	-176,0(10)
Rh(1')–O(21')–C(21')–C(22')	179,6(7)
Rh(1')–O(21')–C(21')–O(22')	5,9(18)
Rh(2')–O(22')–C(21')–C(22')	-175,6(7)
Rh(2')–O(22')–C(21')–O(21')	-1,7(17)
C(24')–O(23')–C(22')–C(25')	-179,5(10)
C(24')–O(23')–C(22')–C(23')	-53,9(15)
C(24')–O(23')–C(22')–C(21')	63,3(13)
Rh(1')–O(31')–C(31')–C(32')	-178,7(7)
Rh(1')–O(31')–C(31')–O(32')	2,7(15)
Rh(2')–O(32')–C(31')–O(31')	2,8(15)
Rh(2')–O(32')–C(31')–C(32')	-175,8(7)
C(34')–O(33')–C(32')–C(35')	179,1(11)
C(34')–O(33')–C(32')–C(31')	65,1(13)
C(34')–O(33')–C(32')–C(33')	-57,6(15)
Rh(1')–O(41')–C(41')–O(42')	6,2(17)
Rh(1')–O(41')–C(41')–C(42')	-171,1(8)
Rh(2')–O(42')–C(41')–O(41')	-2,7(17)
Rh(2')–O(42')–C(41')–C(42')	174,6(7)
C(44')–O(43')–C(42')–C(45')	52,8(15)
C(44')–O(43')–C(42')–C(43')	171,8(10)
C(44')–O(43')–C(42')–C(41')	-75,5(13)
Rh(1')–O(51')–C(51')–N(51')	-176,1(8)
Rh(2')–O(61')–C(61')–N(61')	-177,4(10)
C(53')–N(51')–C(51')–O(51')	-178,3(10)
C(52')–N(51')–C(51')–O(51')	7,9(15)

Tabelle 7-14. Fortsetzung Torsionswinkel.

Atomgruppierung	Winkel [°]
C(62')-N(61')-C(61')-O(61')	-2(2)
C(63')-N(61')-C(61')-O(61')	-178,9(13)
O(12')-C(11')-C(12')-O(13')	-28,3(14)
O(11')-C(11')-C(12')-O(13')	150,5(10)
O(12')-C(11')-C(12')-C(13')	90,2(13)
O(11')-C(11')-C(12')-C(13')	-91,0(13)
O(11')-C(11')-C(12')-C(15')	34,1(14)
O(12')-C(11')-C(12')-C(15')	-144,7(11)
O(13')-C(12')-C(13')-F(11')	36,8(16)
C(11')-C(12')-C(15')-C(16')	-108,6(14)
C(11')-C(12')-C(13')-F(12')	56,8(15)
C(13')-C(12')-C(15')-C(16')	6(2)
O(13')-C(12')-C(13')-F(12')	166,1(11)
O(13')-C(12')-C(13')-F(13')	-73,8(14)
O(13')-C(12')-C(15')-C(20')	-26,2(18)
C(15')-C(12')-C(13')-F(13')	60,5(16)
C(11')-C(12')-C(13')-F(11')	-72,6(14)
C(13')-C(12')-C(15')-C(20')	-161,6(14)
O(13')-C(12')-C(15')-C(16')	141,8(13)
C(11')-C(12')-C(13')-F(13')	176,8(11)
C(15')-C(12')-C(13')-F(12')	-59,5(17)
C(11')-C(12')-C(15')-C(20')	83,4(16)
C(15')-C(12')-C(13')-F(11')	171,1(11)
C(20')-C(15')-C(16')-C(17')	-5(2)
C(12')-C(15')-C(20')-C(19')	173,6(14)
C(12')-C(15')-C(16')-C(17')	-172,3(14)
C(16')-C(15')-C(20')-C(19')	6(2)
C(15')-C(16')-C(17')-C(18')	-3(3)
C(16')-C(17')-C(18')-C(19')	9(3)
C(17')-C(18')-C(19')-C(20')	-7(3)
C(18')-C(19')-C(20')-C(15')	0(2)
O(22')-C(21')-C(22')-C(23')	-45,1(14)
O(21')-C(21')-C(22')-C(25')	-97,4(14)
O(22')-C(21')-C(22')-O(23')	-167,0(10)
O(22')-C(21')-C(22')-C(25')	77,3(13)
O(21')-C(21')-C(22')-O(23')	18,3(15)
O(21')-C(21')-C(22')-C(23')	140,2(12)
O(23')-C(22')-C(23')-F(22')	-48,4(15)
O(23')-C(22')-C(23')-F(23')	-163,0(10)
C(21')-C(22')-C(25')-C(30')	153,8(12)
O(23')-C(22')-C(23')-F(21')	70,5(15)
O(23')-C(22')-C(25')-C(26')	-143,8(14)
O(23')-C(22')-C(25')-C(30')	37,6(15)
C(21')-C(22')-C(25')-C(26')	-27,6(19)
C(21')-C(22')-C(23')-F(23')	78,8(13)
C(23')-C(22')-C(25')-C(26')	90,4(17)
C(23')-C(22')-C(25')-C(30')	-88,2(15)
C(25')-C(22')-C(23')-F(23')	-40,9(15)
C(25')-C(22')-C(23')-F(21')	-167,4(12)

Tabelle 7-14. Fortsetzung Torsionswinkel.

Atomgruppierung	Winkel [°]
C(25')-C(22')-C(23')-F(22')	73,7(14)
C(21')-C(22')-C(23')-F(22')	-166,5(10)
C(21')-C(22')-C(23')-F(21')	-47,6(15)
C(22')-C(25')-C(26')-C(27')	-177,6(14)
C(22')-C(25')-C(30')-C(29')	179,6(17)
C(26')-C(25')-C(30')-C(29')	1(2)
C(30')-C(25')-C(26')-C(27')	1(2)
C(25')-C(26')-C(27')-C(28')	-2(2)
C(26')-C(27')-C(28')-C(29')	0(2)
C(27')-C(28')-C(29')-C(30')	1(3)
C(28')-C(29')-C(30')-C(25')	-2(3)
O(31')-C(31')-C(32')-O(33')	-162,8(9)
O(32')-C(31')-C(32')-C(33')	141,4(11)
O(32')-C(31')-C(32')-C(35')	-97,4(12)
O(32')-C(31')-C(32')-O(33')	15,9(14)
O(31')-C(31')-C(32')-C(33')	-37,3(14)
O(31')-C(31')-C(32')-C(35')	83,9(12)
C(31')-C(32')-C(33')-F(33')	77,7(15)
C(35')-C(32')-C(33')-F(32')	75,5(15)
C(31')-C(32')-C(35')-C(40')	171,0(13)
C(35')-C(32')-C(33')-F(31')	-165,3(12)
O(33')-C(32')-C(33')-F(31')	75,5(16)
O(33')-C(32')-C(33')-F(33')	-158,9(12)
C(31')-C(32')-C(33')-F(31')	-48,0(16)
C(31')-C(32')-C(33')-F(32')	-167,3(11)
C(33')-C(32')-C(35')-C(36')	106,0(17)
C(33')-C(32')-C(35')-C(40')	-70,0(17)
C(35')-C(32')-C(33')-F(33')	-39,6(17)
O(33')-C(32')-C(35')-C(36')	-129,8(14)
O(33')-C(32')-C(35')-C(40')	54,1(15)
C(31')-C(32')-C(35')-C(36')	-12,9(18)
O(33')-C(32')-C(33')-F(32')	-43,8(16)
C(40')-C(35')-C(36')-C(37')	-5(2)
C(32')-C(35')-C(40')-C(39')	179,6(15)
C(32')-C(35')-C(36')-C(37')	179,3(13)
C(36')-C(35')-C(40')-C(39')	3(2)
C(35')-C(36')-C(37')-C(38')	3(2)
C(36')-C(37')-C(38')-C(39')	0(3)
C(37')-C(38')-C(39')-C(40')	-2(4)
C(38')-C(39')-C(40')-C(35')	0(7)
O(41')-C(41')-C(42')-O(43')	15,5(16)
O(41')-C(41')-C(42')-C(43')	127,4(12)
O(41')-C(41')-C(42')-C(45')	-114,7(13)
O(42')-C(41')-C(42')-O(43')	-162,1(11)
O(42')-C(41')-C(42')-C(43')	-50,3(14)
O(42')-C(41')-C(42')-C(45')	67,7(14)
O(43')-C(42')-C(43')-F(41')	-169,3(11)
C(45')-C(42')-C(43')-F(42')	-172,1(11)
O(43')-C(42')-C(43')-F(42')	64,6(14)

Tabelle 7-14. Fortsetzung Torsionswinkel.

Atomgruppierung	Winkel [°]
O(43')–C(42')–C(43')–F(43')	-50,9(14)
C(41')–C(42')–C(43')–F(41')	74,1(13)
C(41')–C(42')–C(43')–F(42')	-52,1(15)
C(41')–C(42')–C(43')–F(43')	-167,5(10)
C(45')–C(42')–C(43')–F(41')	-45,9(15)
C(43')–C(42')–C(45')–C(50')	-74,0(16)
O(43')–C(42')–C(45')–C(50')	42,4(17)
C(45')–C(42')–C(43')–F(43')	72,5(14)
O(43')–C(42')–C(45')–C(46')	-143,1(14)
C(43')–C(42')–C(45')–C(46')	100,6(16)
C(41')–C(42')–C(45')–C(46')	-15,2(19)
C(41')–C(42')–C(45')–C(50')	170,2(12)
C(42')–C(45')–C(46')–C(47')	-179,2(13)
C(46')–C(45')–C(50')–C(49')	6(2)
C(50')–C(45')–C(46')–C(47')	-5(2)
C(42')–C(45')–C(50')–C(49')	-178,6(14)
C(45')–C(46')–C(47')–C(48')	2(2)
C(46')–C(47')–C(48')–C(49')	0(2)
C(47')–C(48')–C(49')–C(50')	2(2)
C(48')–C(49')–C(50')–C(45')	-5(2)

8 Literaturverzeichnis

- ¹ K. WÜTHRICH: *NMR of proteins and nucleic acids*. John Wiley & Sons, New York **1986**.
- ² a.) K. O'NEILL, C. P. RICHARDS: *Biological ³¹P NMR spectroscopy*. In G. A. WEBB (Hrsg.): *Annual reports on NMR spectroscopy*. **1980**, *10A*, 133–236;
b.) O. JARDETZKY, G. C. K. ROBERTS: *NMR in molecular biology*. Academic Press, New York, **1981**;
c.) R. G. SHULMAN: *Biological applications of magnetic resonance*. Academic Press, New York **1979**.
- ³ a.) P. C. LAUTERBUR: *Image formation by induced local interactions: Examples employing nuclear magnetic resonance*. *Nature* **1973**, *242*, 190–191;
b.) R. DAMADIAN: *NMR in medicine*. In P. DIEHL, E. FLUCK, R. KOSFELD (Hrsg.): *NMR: Basic principles and progress*. Springer, Berlin **1981**;
c.) D. G. GADIAN: *NMR and its applications to living systems*. 2. Aufl., Oxford University Press, Oxford **1995**;
d.) A. M. GRONENBORN, K. ROTH: *NMR-Spektroskopie in vivo*. *Chem. Unserer Zeit* **1982**, *16*, 1–12;
e.) K. H. HAUSSER, H. R. KALBITZER: *NMR für Mediziner und Biologen. Strukturbestimmung, Bildgebung, In-vivo-Spektroskopie*. Springer, Berlin **1989**.
- ⁴ H.-J. FEDERSEL: *Chirale Arzneimittel. Scale-up, Kontrolle und deren Bedeutung für die pharmazeutische Forschung*. *Chem. Unserer Zeit* **1993**, *27*, 78–87.
- ⁵ J. CROSBY: *Synthesis of optically active compounds: a large scale perspective*. *Tetrahedron* **1991**, *47*, 4789–4846.
- ⁶ E. J. ARIENS, E. W. WUIS, E. J. VERINGA: *Biochem. Pharmacol.* **1988**, *37*, 9–18.
- ⁷ a.) A. HOREAU: *Principe et applications d'une nouvelle methode de determination des configurations dite „par dedoublement partiel“*. *Tetrahedron Lett.* **1961**, *15*, 506–512;
b.) H. KURITANI, S. IMAJO, K. SHINGU, M. NAKAGAWA: *Bicyclo[3.3.0]octenol as an effective tool for the determination of absolute configuration of chiral acids. The absolute configuration of aryl-t-butylacetic acid*. *Tetrahedron Lett.* **1979**, *19*, 1697–1700.
- ⁸ C. J. SIH, S.-H. WUH: *Resolution of enantiomers via biocatalysis*. In E. L. ELIEL, S. H. WILEN (Hrsg.): *Top. Stereochem.*, John Wiley & Sons, New York **1989**, *19*, 63–125.
- ⁹ W. H. PIRKLE, J. FINN: *Separation of enantiomers by liquid chromatographic methods*. In J. D. MORRISON (Hrsg.): *Asymmetric Synthesis*. Academic Press, New York **1983**, *1*, 87–124 (Kap. 6).
- ¹⁰ V. SCHURIG: *Gas chromatographic methods*. In J. D. MORRISON (Hrsg.): *Asymmetric Synthesis*. Academic Press, New York **1983**, *1*, 59–86 (Kap. 5).
- ¹¹ a.) G. SNATZKE: *Optical rotatory dispersion and circular dichroism in organic chemistry*. Heyden & Son Limited, London **1967**;
b.) G. SNATZKE: *Circulardichroismus und optische Rotationsdispersion – Grundlagen und Anwendung auf die Untersuchung der Stereochemie von Naturstoffen*. *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 15–26;
c.) G. SNATZKE: *Circulardichroismus und absolute Konformation: Anwendung der qualitativen MO-Theorie auf die chiroptischen Phänomene*. *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 380–393;
d.) G. SNATZKE: *Chiroptische Methoden in der Stereochemie, Teil I*. *Chem. Unserer Zeit* **1981**, *15*, 78–87;
e.) G. SNATZKE: *Chiroptische Methoden in der Stereochemie, Teil II*. *Chem. Unserer Zeit* **1982**, *16*, 160–168;
f.) K. MISLOW: *Introduction to stereochemistry*. 1. Aufl., W. A. Benjamin, Inc., New York, Amsterdam **1965**.
- ¹² E. L. ELIEL, S. H. WILEN: *Stereochemistry of organic compounds*. John Wiley & Sons, New York **1994**, 24–27; 32–42; 113–115.
- ¹³ E. R. WÖLFEL: *Theorie und Praxis der Röntgenstruktur*. 3. Aufl., Vieweg Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig **1987**.
- ¹⁴ W. S. SHELDRIK: *Instrumentelle Analytik Teil I – Beugungsmethoden*. In *Analytische Chemie*. Lehrstuhl für Analytische Chemie, Ruhr-Universität Bochum.
- ¹⁵ L. RINALDI: *The determination of absolute configuration using nuclear magnetic resonance techniques*. *Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1982**, *15*, 291–352.
- ¹⁶ K. MISLOW, M. RABAN: *Stereoisomeric relationships of groups in molecules*. In N. L. ALLINGER, E. L. ELIEL (Hrsg.): *Top. Stereochem.*, John Wiley & Sons, New York **1967**, *1*, 1–38.
- ¹⁷ V. PRELOG, G. HELMCHEN: *Pseudoasymmetrie in der organischen Chemie*. *Helv. Chim. Acta* **1972**, *55*, 2581–2598.
- ¹⁸ J. L. MATEOS, D. J. CRAM: *Studies in Stereochemistry. XXXI. Conformation, configuration and physical properties of open-chain diastereomers*. *J. Amer. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 2756–2762.
- ¹⁹ M. RABAN, K. MISLOW: *The determination of optical purity by nuclear magnetic resonance spectroscopy*. *Tetrahedron Lett.* **1965**, *48*, 4249–4253.
- ²⁰ H. GERLACH: *Über die optische Reinheit und die Chiralität der enantiomeren α -²H₁-Benzylamine*. *Helv. Chim. Acta* **1966**, *49*, 2481–2489.

- 21 H. S. MOSHER, J. A. DALE: *Nuclear magnetic resonance nonequivalence of diastereomeric esters of α -substituted phenylacetic acids for the determination of stereochemical purity*. J. Am. Chem. Soc. **1968**, *90*, 3732–3739.
- 22 J. A. DALE, D. L. DULL, H. S. MOSHER: *α -Methoxy- α -trifluoromethylphenylacetic acid, a versatile reagent for the determination of enantiomeric composition of alcohols and amines*. J. Org. Chem. **1969**, *34*, 2543–2549.
- 23 J. A. DALE, H. S. MOSHER: *Nuclear magnetic resonance enantiomer reagents. Configurational correlations via nuclear magnetic resonance chemical shifts of diastereomeric mandelate, O-methylmandelate, and α -methoxy- α -trifluoromethylphenylacetate (MTPA) esters*. J. Am. Chem. Soc. **1973**, *95*, 512–519.
- 24 J. JACOBUS, T. B. JONES: *Intrinsic and torsional diastereomers. The optical purity of (+)-(S)-deoxyephedrine*. J. Am. Chem. Soc. **1970**, *92*, 4583–4585.
- 25 C. E. JOHNSON JR., F. A. BOVEY: *Calculation of nuclear magnetic resonance spectra of aromatic hydrocarbons*. J. Chem. Phys. **1958**, *29*, 1012–1014.
- 26 C. W. HAIGH, R. B. MALLION: *Ring current theories in nuclear magnetic resonance*. Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. **1980**, *13*, 303–344.
- 27 S. YAMAGUCHI: *Nuclear magnetic resonance analysis using chiral derivatives*. In J. D. MORRISON (Hrsg.): *Asymmetric Synthesis*. Academic Press, New York **1983**, 125–152 (Kap. 7).
- 28 S. YAMAGUCHI, F. YASUHARA, K. KABUTO: *Use of shift reagent with diastereomeric MTPA esters for determination of configuration and enantiomeric purity of secondary carbinols in ^1H NMR spectroscopy*. Tetrahedron **1976**, *32*, 1363–1367.
- 29 K. KABUTO, F. YASUHARA, S. YAMAGUCHI: *Determination of absolute configuration and enantiomeric purity of spirocyclic alcohols by ^1H NMR*. Tetrahedron Lett. **1984**, *25*, 5801–5804.
- 30 K. KABUTO, F. YASUHARA, S. YAMAGUCHI: *Determination of absolute configuration of axially chiral biaryls*. Tetrahedron Lett. **1981**, *22*, 659–662.
- 31 N. KALYANAM, D. A. LIGHTNER: *A convenient method for the determination of absolute configuration and enantiomeric excess of bicyclic secondary carbinols*. Tetrahedron Lett. **1979**, *5*, 415–418.
- 32 CH. R. NOE, M. KNOLLMÜLLER, G. STEINBAUER, E. JANGG, H. VÖLLENKLE: *O,O- und O,N-Acetalbildungsreaktionen der enantiomerenreinen exo-anellierten Octahydro-7,8,8-trimethyl-4,7-methanobenzofuran-2-ol-Schutzgruppe*. Chem. Ber. **1988**, *121*, 1231–1239.
- 33 W. H. PIRKLE, K. A. SIMMONS: *Nuclear magnetic resonance determination of enantiomeric composition and absolute configuration of amines, alcohols, and thiols with α -[1-(9-anthryl)-2,2,2-trifluoroethoxy]acetic acid as a chiral derivatizing agent*. J. Org. Chem. **1981**, *46*, 3239–3246.
- 34 I. OHTANI, T. KUSUMI, Y. KASHMAN, H. KAKISAWA: *High-field FT NMR application of Mosher's method. The absolute configuration of marine terpenoids*. J. Am. Chem. Soc. **1991**, *113*, 4092–4096.
- 35 T. KUSUMI, I. OHTANI, Y. INOUE, H. KAKISAWA: *Absolute configuration of cytotoxic marine cembranolidides; consideration of Mosher's method*. Tetrahedron Lett. **1988**, *29*, 4731–4734.
- 36 I. OHTANI, T. KUSUMI, M. O. ISHITSUKA, H. KAKISAWA: *Absolute configuration of marine diterpenes possessing a xenicane skeleton. An application of an advanced Mosher's method*. Tetrahedron Lett. **1989**, *30*, 3147–3150.
- 37 R. DYLLICK-BRENZINGER, J. D. ROBERTS: *Chiral recognition by ^{15}N NMR spectroscopy. 8-benzyl-5,6,7,8-tetrahydroquinoline*. J. Am. Chem. Soc. **1980**, *102*, 1166–1167.
- 38 R. C. ANDERSON, M. J. SHAPIRO: *2-Chloro-4(R),5(R)-dimethyl-2-oxo-1,3,2-dioxaphospholane, a new chiral derivatizing agent*. J. Org. Chem. **1984**, *49*, 1304–1305.
- 39 A. ALEXAKIS, S. MUTTI, J. F. NORMANT, P. MANGENEY: *A new reagent for a very simple and efficient determination of enantiomeric purity of alcohols by ^{31}P NMR*. Tetrahedron **1990**, *1*, 437–440.
- 40 K. L. HOUSE, M. J. O'CONNOR, L. A. SILKS III, R. B. DUNLAP, J. D. ODOM: *(R,R)-N,N'-Dimethylcyclohexyl-1,2-diazaselenophospholidine as a chiral derivatizing agent for the evaluation of chiral alcohols*. Chirality **1994**, *6*, 196–201.
- 41 W. H. PIRKLE, D. J. HOOVER: *NMR chiral solvating agents*. In N. L. ALLINGER, E. L. ELIEL (Hrsg.): *Top. Stereochem.*, John Wiley & Sons, New York **1982**, *13*, 263–313.
- 42 A. G. OGDON: *Interpretation of experiments on metabolic processes, using isotopic tracer elements*. Nature (London) **1948**, *162*, 963.
- 43 W. H. PIRKLE, T. G. BURLINGAME, S. D. BEARE: *Optically active NMR solvents VI. The determination of optical purity and absolute configuration of amines*. Tetrahedron Lett. **1968**, 5849–5852.
- 44 G. SNATZKE, J. E. FOX, M. M. EL-ABADELAH: *Determination of the optical purity of some substituted N-phenylpropionamides by NMR spectroscopy*. Org. Magn. Reson. **1973**, *5*, 413–417.
- 45 R. ROTHCHILD: *NMR methods for determination of enantiomeric excess*. Enantiomer **2000**, *5*, 457–471.

- 46 G. R. WEISMAN: *Nuclear magnetic resonance analysis using chiral solvating agents*. In J. D. MORRISON (Hrsg.): *Asymmetric Synthesis*. Academic Press, New York **1983**, 1, 153–171 (Kap. 8).
- 47 D. PARKER: *NMR Determination of enantiomeric purity*. Chem. Rev. **1991**, 91, 1441–1457.
- 48 K. WYPCHLO: *Dirbodiumkomplexe als Hilfsreagenzien in der ¹H–NMR–Spektroskopie – Chirale Erkennung von Olefinen und Epoxiden*. Dissertation, Universität Hannover **1994**.
- 49 K. WYPCHLO, H. DUDDECK: *Chiral recognition of olefins by ¹H NMR spectroscopy in the presence of a chiral dirbodium complex*. Tetrahedron: Asymmetry **1994**, 5, 27–30.
- 50 H. DUDDECK *et al.*: weitere Publikationen im Druck und in Vorbereitung.
- 51 J. OMELAŃCZUK, M. MIKOŁAJCZYK: *Chiral t-butylphenylphosphinothioic acid: A useful chiral solvating agent for direct determination of enantiomeric purity of alcohols, thiols, amines, diols, aminoalcohols and related compounds*. Tetrahedron: Asymmetry **1996**, 7, 2687–2694.
- 52 D. MÜLLER: *⁷⁷Se–NMR–Spektroskopie von Selenocarbonsäuren – Eine Sonde zur chiralen Erkennung von optisch aktiven Aminen und Amioalkoholen*. Dissertation, Ruhr–Universität Bochum **1993**.
- 53 R. R. FRASER: *Nuclear magnetic resonance analysis using chiral shift reagents*. In J. D. MORRISON (Hrsg.): *Asymmetric Synthesis*. Academic Press, New York **1983**, 1, 173–196 (Kap. 9).
- 54 K. KABUTO, Y. SASAKI: *Consistent correlation between absolute configuration of α -hydroxy carboxylic acids and lanthanoid induced shift by an NMR chiral shift reagent in aqueous solution*. Chem. Lett. **1989**, 385–388.
- 55 M. D. MCCREARY, D. W. LEWIS, D. L. WERNICK, G. M. WHITESIDES: *The determination of enantiomeric purity using chiral lanthanide shift reagents*. J. Am. Chem. Soc. **1974**, 96, 1038–1054.
- 56 K. E. SCHWARZHANS: *NMR–Spektroskopie an paramagnetischen Komplexverbindungen*. Angew. Chem. **1970**, 82, 975–982.
- 57 D. R. EATON, W. R. MCCLELLAN, J. F. WEIHER: *Synthesis and magnetic resonance studies of some paramagnetic transition metal aminotropinimines*. Inorg. Chem. **1968**, 7, 2040–2046.
- 58 H. HUBER, C. PASCUAL: *90. Über den Einfluß des Kontaktterms auf die Lanthaniden–Verschiebung der NMR–Signale aromatischer Stickstoffheterocyklen*. Helv. Chim. Acta **1971**, 54, 913–915.
- 59 H. FRIEBOLIN: *Ein- und zweidimensionale NMR–Spektroskopie*. 2. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim **1992**, 313–323 (Kap. 12).
- 60 C. CATIVIELA, M. D. DIAZ DE VILLEGAS, J. I. GARCIA, J. A. MAYORAL, E. MELENDEZ: *Determination of the enantiomeric purity by ¹H NMR with Eu(tfc)₃ of β -betarylalanine derivatives. Correlation of the enantiomeric shift divergence with absolute configuration*. Bull. Soc. Chim. Belg. **1984**, 93, 479–482.
- 61 M.–T. LANGIN–LANTERI, C. FONBONEE, J. HUET, M. PETIT–RAMEL: *Chiral phenyl-substituted chalcone epoxides. I – Correlative determination of absolute configuration by ¹H NMR lanthanide-induced shifts*. Magn. Reson. Chem. **1987**, 25, 216–218.
- 62 K. KABUTO, Y. SASAKI: *The europium(III)–(R)–propylenediaminetetra–acetate ion: a promising chiral shift reagent for ¹H NMR spectroscopy in aqueous solution*. J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1984**, 316–319.
- 63 K. KABUTO, Y. SASAKI: *Highly consistent correlation between absolute configuration of α -amino acids and their shift induced by the N.M.R. chiral shift reagent propylenediaminetetra–acetatoeuropium(III) in aqueous solution*. J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1987**, 670–671.
- 64 K. KABUTO, Y. SASAKI: *A facile NMR method for assigning absolute configuration of underivatized α -methyl– α -amino acids using a chiral lanthanoid shift reagent for aqueous solution*. Tetrahedron Lett. **1990**, 31, 1031–1034.
- 65 C. MEYER: *Fortschritte bei der chiralen Erkennung durch ¹H–NMR– und ¹³C–NMR–Spektroskopie in Anwesenheit chiraler Dirbodiumkomplexe*. Dissertation, Universität Hannover **1999**.
- 66 R. P. BELL: *The Brønsted memorial lecture*. J. Chem. Soc. **1950**, 409–419.
- 67 a) W. B. JENSEN: *The Lewis acid–base concepts: An overview*. John Wiley & Sons, New York **1980**;
b) R. J. GILLESPIE: *Proton acids, Lewis acids, hard acids, soft acids and superacids*. In E. CALDIN, V. GOLD (Hrsg.): *Proton–transfer reactions*. Chapman and Hall, London **1975**.
- 68 a) R. G. PEARSON: *Hard and soft acids and bases*. J. Am. Chem. Soc. **1963**, 85, 3533–3539;
b) R. G. PEARSON, J. SONGSTAD: *Application of the principle of hard and soft acids and bases to organic chemistry*. J. Am. Chem. Soc. **1967**, 89, 1827–1836;
c) T.–L. HO: *The hard soft acids bases (HSAB) principle and organic chemistry*. Chem. Rev. **1975**, 75, 1–20;
d) R. G. PEARSON: *Hard and soft acids and bases*. In A. F. Scott (Hrsg.): *Surv. Prog. Chem.* **1969**, 5, 1–52;
e) R. G. PEARSON: *Hard and soft acids and bases, HSAB, Part I. Fundamental principles*. J. Chem. Educ. **1968**, 45, 581–587;
f) R. G. PEARSON: *Hard and soft acids and bases, HSAB, Part II. Underlying theories*. J. Chem. Educ. **1968**, 45, 643–648;
g) R. G. PEARSON: *Hard and soft acids and bases*. Dowden, Hutchinson & Ross, Inc., Stroudsburg (Pennsylvania) **1973**.
- 69 J. E. HUHEEY: *Anorganische Chemie. Prinzipien von Struktur und Reaktivität*. 3. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin **1988**.

- 70 N. KORNBUM, R. A. SMILEY, R. K. BLACKWOOD, D. C. IFFLAND: *The mechanism of the reaction of silver nitrite with alkyl halides. The contrasting reactions of silver and alkali metal salts with alkyl halides. The alkylation of ambident anions.* J. Am. Chem. Soc. **1955**, *77*, 6269–6280.
- 71 K. FUKUI: *Grenzorbitale – ihre Bedeutung bei chemischen Reaktionen (Nobel-Vortrag).* Angew. Chem. **1982**, *94*, 852–861.
- 72 M. GERARDS, G. SNATZKE: *Circular dichroism, XCIII. Determination of the absolute configuration of alcohols, olefins, epoxides, and ethers from the CD of their „in situ“ complexes with [Rh₂(O₂CCF₃)₄].* Tetrahedron: Asymmetry **1990**, *1*, 221–236.
- 73 F. A. COTTON, E. V. DIKAREV, X. FENG: *Unligated dirbodium tetra(trifluoroacetate): preparation, crystal structure and electronic structure.* Inorg. Chim. Acta **1995**, *237*, 19–26.
- 74 C. MEYER, H. DUDDECK: *Chiral discrimination of methyl phenyl sulfoxide using dirbodium complexes.* Magn. Reson. Chem. **2000**, *38*, 29–32.
- 75 C. E. MÜLLER, T. SCIOR: Pharm. Acta Helv. **1993**, *68*, 77–111.
- 76 a.) U. GEIS, B. GRAHNER, M. PAWLOWSKI, A. DRABCZYNSKA, M. GORCZYCA, C. E. MÜLLER: Pharmazie **1995**, *50*, 333–336;
b.) A. DRABCZYNSKA, M. PAWLOWSKI, M. GORCZYCA, D. MALEC, J. MODZELEWSKI.: Pol. J. Pharmacol. Pharm. **1992**, *44*, 487–503.
- 77 a.) E. CHOJNACKA-WÓJCIK, A. KŁODZINSKA, A. DRABCZYNSKA, M. PAWLOWSKI, S. CHARAKCHIEVA-MINOL, G. CHŁON, M. GORCZYCA: Eur. J. Med. Chem. **1995**, *30*, 587–592;
b.) M. PAWLOWSKI, J. KATLABI, A. DRABCZYNSKA, B. DUSZYNSKA, S. CHARAKCHIEVA-MINOL, A. DEREN-WESOLEK, E. TATARCZYNSKA, E. CHOJNACKA-WÓJCIK, M. MOKROSZ, A. J. BOJARSKI: Eur. J. Med. Chem. **1999**, *34*, 167–175.
- 78 a.) M. ECKSTEIN, M. GORCZYCA, A. ZEJC: Acta Pharm. Jugosl. **1972**, *22*, 133–136;
b.) S. ROCKITT, H. DUDDECK, A. DRABCZYNSKA, K. KIEC-KONONOWICZ: *Chiral discrimination of some annelated xanthine derivatives by the dirbodium method.* Eur. J. Org. Chem. **2000**; 3489–3496.
- 79 A. DRABCZYNSKA, K. KIEC-KONONOWICZ: in preparation.
- 80 a.) K. WYPCHLO, H. DUDDECK: *Chiral recognition of epoxides by ¹H NMR spectroscopy in the presence of a chiral dirbodium complex.* Chirality **1997**, *9*, 601–603;
b.) S. HAMEED, R. AHMAD, H. DUDDECK: *Chiral recognition of nitriles by ¹H NMR spectroscopy in the presence of a chiral dirbodium complex.* Magn. Reson. Chem. **1998**, *36*, S47–S53;
c.) S. HAMEED, R. AHMAD, H. DUDDECK: *Chiral recognition of selenides and iodides by ¹H NMR spectroscopy in the presence of a chiral dirbodium complex.* Heteroatom. Chem. **1998**, *9*, 471–474.
- 81 M. ECKSTEIN: Diss. Pharm. **1962**, *14*, 425–434.
- 82 C. MEYER, H. DUDDECK: in Vorbereitung.
- 83 a.) M. KARPLUS: *Vicinal proton coupling in nuclear magnetic resonance.* J. Am. Chem. Soc. **1963**, *85*, 2870–2871;
b.) M. KARPLUS: *Contact electron–spin coupling of nuclear magnetic moments.* J. Chem. Phys. **1959**, *30*, 11–15;
c.) M. KARPLUS: *Interpretation of the electron–spin resonance spectrum of the methyl radical.* J. Chem. Phys. **1959**, *30*, 15–18.
- 84 M. ECKSTEIN, W. LOSOŃ: Dissertationes Pharmaceuticae et Pharmacologicae **1968**, *20*, 35–42.
- 85 S. ROCKITT, R. WARTCHOW, H. DUDDECK, A. DRABCZYNSKA, K. KIEC-KONONOWICZ: *Modes of xanthine complexation to dirbodium tetrakis[(R)- α -methoxy- α -(trifluoromethyl)-phenylacetate] in solution and in the solid state.* Z. Naturforsch. **2001**, *56b*, 319–324.
- 86 V. B. KALCHEVA, T. M. APOSTOLOVA, V. Z. ANAKIEVA: *A procedure for the preparation of N-(α -haloalkyl)xanthines based on phase-transfer catalysis.* J. Prakt. Chem. **1985**, *327*, 165–168.
- 87 A. RYBÁR, K. ANTOŠ: *1,3,7-Trisubstituted 8-Isothiocyantomethylxanthines.* Coll. Czech. Chem. Commun. **1970**, *35*, 1415–1433.
- 88 J. OMELAŃCZUK, M. MIKOŁAJCZYK: unveröffentlichte Ergebnisse.
- 89 J. OMELAŃCZUK, M. MIKOŁAJCZYK: *Optically active trivalent phosphorus compounds. 2. Reactivity of alkylthio- and alkylselenophosphonium salts. The first stereospecific synthesis of a chiral phosphinite.* J. Am. Chem. Soc. **1979**, *101*, 7292–7295.
- 90 J. OMELAŃCZUK, M. MIKOŁAJCZYK: *Unexpected opposite stereochemistries and different mechanisms of nucleophilic substitution reactions of homochiral tert-butylphenylthiophosphinoyl chloride and bromide.* J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1994**, 2223–2224.
- 91 Z. SKRZYPCZYNSKI, J. MICHAŁSKI: *Stereoselective synthesis and stereochemistry of optically active tert-butylphenylphosphine sulfide.* J. Org. Chem. **1988**, *53*, 4549–4551.
- 92 B. KRAWIECKA, J. MICHAŁSKI, J. MIKOŁAJCZAK, M. MIKOŁAJCZYK, J. OMELAŃCZUK, A. SKOWROŃSKA: *Stereochemistry of the desulphurisation and deoxygenation of oxophosphoranesulphenyl chlorides by trivalent phosphorus compounds.* J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 630–631.
- 93 a.) J. MICHAŁSKI, M. MIKOŁAJCZYK: *Optically active O-ethyl ethylphosphonochloridobionates. A new route to optically active organophosphorus compounds.* Chem. Ind. (London) **1964**, 661–662;

- b.) J. MICHALSKI, M. MIKOŁAJCZYK: *Stereochemistry of the reaction of O-ethyl ethylphosphonothioic acid with phosphorus pentachloride*. Chem. Comm. **1965**, 35–36;
- c.) J. MICHALSKI, M. MIKOŁAJCZYK: *Stereochemistry of nucleophilic displacement reactions at the thiophosphoryl centre – I. Optically active O-ethyl ethylphosphonochloridothionate*. Tetrahedron **1966**, 22, 3055–3059.
- 94 a.) J. MICHALSKI, M. MIKOŁAJCZYK, J. OMELAŃCZUK: *Stereochemistry of nucleophilic displacement reaction at thiophosphoryl centre. An example of a Walden cycle involving phosphorus*. Tetrahedron Lett. **1965**, 1779–1784;
- b.) J. MICHALSKI, M. MIKOŁAJCZYK, J. OMELAŃCZUK: *Chemical evidence for Walden inversion at thiophosphoryl centre based on Pischschimuka reaction. Synthesis of optically active N,N-dimethylphosphonamidic chloride*. Tetrahedron Lett. **1968**, 3565–3568;
- c.) J. MICHALSKI, M. MIKOŁAJCZYK, J. OMELAŃCZUK: *Reactions of nucleophiles with optically active diethyl ethyldithiopyrophosphate and O-ethyl ethylphosphonochloridothionate*. Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim. **1968**, XVI, 615–621.
- 95 J. OMELAŃCZUK, M. MIKOŁAJCZYK: *Stereochemistry of the reaction between phosphoryl compounds and phosphorus pentasulphide (P₄S₁₀)*. Tetrahedron **1971**, 27, 5587–5591.
- 96 M. MIKOŁAJCZYK, B. ZIEMNICKA, M. W. WIECZOREK, J. KAROLAK-WOJCIECHOWSKA: *Stereochemistry of cyclic organophosphorus compounds – XVI. Synthesis and the crystal and molecular structure of meso-bis(4,6-dimethyl-2-thio-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl) oxide derived from racemic pentane-2,4-diol*. Phosphorus and Sulfur **1984**, 21, 205–214.
- 97 L. MAIER, P. J. DIEHL: *Organic phosphorus compounds 106. A ³¹P NMR study of phosphinous-, phosphinic-, and thiophosphinic amides*. Phosphorus, Sulfur, and Silicon **1996**, 115, 273–300.
- 98 M. J. P. HARGER: *The proton magnetic resonance spectra of chiral phosphinate esters. Chemical shift non-equivalence of enantiomers induced by optically active phosphinothioic acids*. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II **1980**, 1505–1511.
- 99 B. KRAWIECKA, J. MICHALSKI, E. WOJNA-TADEUSIAK: *Reaction of thiole and selenole esters of phosphorus acids with halogens. 1. Stereochemical and ³¹P NMR studies of the reaction of S-methyl tert-butylphenylphosphinothiolate with elemental chlorine and sulfur chloride*. J. Org. Chem. **1986**, 51, 4201–4208.
- 100 W. J. STEC, A. OKRUSZEK, K. LESIAK, B. UZNANSKI, J. MICHALSKI: *New synthesis of S(Se)-alkylphosphorothio(seleno)lates from the corresponding phosphoroanilidates. Stereospecific cleavage of the phosphorus–nitrogen bond in chiral phosphoroanilidates*. J. Org. Chem. **1976**, 41, 227–233.
- 101 J. MICHALSKI, J. MIKOŁAJCZAK, A. SKOWROŃSKA: *Chemistry of thiono- and selenophosphoranes. A mechanistic study of chlorination reactions of phosphorus thionoesters >P(S)OR: reactive intermediates and stereochemistry*. J. Am. Chem. Soc. **1978**, 100, 5386–5390.
- 102 a.) F. A. BOVEY: *Nuclear magnetic resonance spectroscopy*. 2. Aufl., Academic Press, San Diego **1988**, 164–175;
- b.) H. Günther: *NMR-Spektroskopie*. 3. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart · New York **1992**, 159–168.
- 103 a.) R. R. GUPTA, M. JAIN, P. PARDASANI, R. T. PARDASANI, A. PELTER: *Chemical shifts and coupling constants for boron-11 and phosphorus-31*. In R. R. GUPTA, M. D. LECHNER (Hrsg.): *CD-ROM-Version des Landolt-Börnstein: Numerical data and functional relationships in science and technology. New Series. Group III: Condensed matter. Volume 35. Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Data. Subvolume A. Chemical shifts and Coupling constants for Boron-11 and Phosphorus-31*. Springer, Berlin **1997**;
- b.) S. BERGER, S. BRAUN, H.-O. KALINOWSKI: *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen, Band 3, ³¹P-NMR-Spektroskopie*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart · New York **1993**.
- 104 B. E. MARYANOFF, R. O. HUTCHINS, C. A. MARYANOFF: *Stereochemical aspects of phosphorus-containing cyclohexanes*. In N. L. ALLINGER, E. L. ELIEL (Hrsg.): *Top. Stereochem.*, John Wiley & Sons, New York **1979**, 11, 187–326.
- 105 M. J. GALLAGHER: *Conformation and stereochemistry of cyclic compounds*. In J. G. Verkade, L. D. Quin (Hrsg.): *Phosphorus-31 NMR spectroscopy in stereochemical analysis*. VCH, Deerfield Beach **1987**, 297–330.
- 106 H. DUDDECK: *Substituent effects on ¹³C chemical shifts in aliphatic molecular systems. Dependence on constitution and stereochemistry*. In N. L. ALLINGER, E. L. ELIEL (Hrsg.): *Top. Stereochem.*, John Wiley & Sons, New York **1986**, 16, 219–324.
- 107 L. D. QUIN: *Stereospecificity in ³¹P-element couplings: Phosphorus–carbon coupling*. In J. G. Verkade, L. D. Quin (Hrsg.): *Phosphorus-31 NMR spectroscopy in stereochemical analysis*. VCH, Deerfield Beach **1987**, 391–424.
- 108 F. A. COTTON, E. V. DIKAREV, M. A. PETRUSHKINA, S.-E. STIRIBA: *Studies of dirbodium(II) tetra(trifluoroacetate). 5. Remarkable examples of the ambidentate character of dimethyl sulfoxide*. Inorg. Chem. **2000**, 39, 1748–1754.
- 109 H. Duddeck: *Selenium-77 nuclear magnetic resonance spectroscopy*. In J. W. EMSLEY, J. FEENEY, L. H. SUTCLIFFE (Hrsg.): *Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1994**, 27, 1–323.
- 110 P. MICHELSEN, U. ANNBY, S. GRONOWITZ: *On the use of optically active phenylselenopropionic acid in enantiomer analysis*. Chem. Scr. **1984**, 24, 251–252.
- 111 a.) L. A. SILKS III, J. PENG, J. D. ODOM, R. B. DUNLAP: *Synthesis of (4S,5R)-4-Methyl-5-phenyloxazolidine-2-selone: A chiral auxiliary agent capable of detecting the enantiomers of (R,S)-lipoic acid by ⁷⁷Se nuclear magnetic resonance spectroscopy*. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I. **1991**, 2495–2498;

- b.) L. A. SILKS III, R. B. DUNLAP, J. D. ODOM: *Quantitative detection of remotely disposed chiral centers using Selenium-77 nuclear magnetic resonance spectroscopy*. J. Am. Chem. Soc. **1990**, *112*, 4979–4982.
- ¹¹² BRUKER *Almanac 2000*.
- ¹¹³ G. M. SHELDRIK: *SHELXS-86. Program for crystal structure determination*. Universität Göttingen **1990**.
- ¹¹⁴ G. M. SHELDRIK: *SHELXL-93. Program for refining crystal structures*. Universität Göttingen **1993**.
- ¹¹⁵ A. L. SPEK: *PLATON. An integrated tool for the analysis of the results of a single crystal structure determination*. Acta Crystallogr. Suppl. A **1990**, *A46*, C–34.
- ¹¹⁶ G. THIELE: *MOPL0. Ein elektronischer Molekülbankkasten auf dem PC*. VCH Software, Verlag Chemie, Weinheim.
- ¹¹⁷ a.) D. D. PERRIN, W. L. F. ARMAREGO: *Purification of laboratory chemicals*. 3. Aufl., Pergamon Press, Oxford **1988**;
b.) J. F. COETZEE: *Recommended methods for purification of solvents and tests for impurities*. Pergamon Press, Oxford **1982**.
- ¹¹⁸ G. A. REMPEL, P. LEGZDINS, H. SMITH, G. WILKINSON: *Tetrakis(acetato)dirbodium(II) and similar carboxylato compounds*. Inorg. Synth. **1972**, *13*, 90–91.
- ¹¹⁹ a.) G. H. P. ROOS, M. A. MCKERVEY: *A facile synthesis of homochiral Rb(II) carboxylates*. Synth. Commun. **1992**, *22*, 1751–1756;
b.) C. R. WILSON, H. TAUBE: *New complexes of dirbodium(II)*. Inorg. Chem. **1975**, *14*, 405–409.
- ¹²⁰ a.) M. HESSE, H. MEIER, B. ZEEH: *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. 5. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart · New York **1995**;
b.) H.-O. KALINOWSKI, S. BERGER, S. BRAUN: *¹³C-NMR-Spektroskopie*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart · New York **1984**.
- ¹²¹ a.) *IRSCOT – Infrared structural correlation tables and data cards, Table 11, Phosphorus compounds*. Heyden & Son Limited, London;
b.) L. C. THOMAS, R. A. CHITTENDEN: *Characteristic infrared absorption frequencies of organophosphorus compounds – II. P–O(X) bonds*. Spectrochim. Acta **1964**, *20*, 489–502;
c.) R. A. CHITTENDEN, L. C. THOMAS: *Characteristic infra-red absorption frequencies of organophosphorus compounds – III. Phosphorus–sulphur and phosphorus–selenium bonds*. Spectrochim. Acta **1964**, *20*, 1679–1696;
d.) L. C. THOMAS, R. A. CHITTENDEN: *Characteristic infra-red absorption frequencies of organophosphorus compounds – V. Phosphorus–carbon bonds*. Spectrochim. Acta **1965**, *21*, 1905–1914.

LEBENS LAUF

Persönliche Daten

Name	Sven Rockitt
Geburtsdatum	03. Oktober 1968
Geburtsort	Celle
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch

Schul Ausbildung

1975 bis 1979	Grundschule Hannover–Ahlem
1979 bis 1981	Orientierungsstufe Hannover–Ahlem
1981 bis 1988	Gymnasium Helene–Lange–Schule, Hannover
Mai 1988	Allgemeine Hochschulreife

Wehrdienst

Juli 1988 bis September 1989	Grundwehrdienst bei der 17. Kompanie/Fernmelderegiment 33 in Faßberg; Ausbildung zum Weitverkehrsspezialisten (Richtfunker) und Lastkraftfahrer (Fahrerlaubnis BCE/Klasse 2)
------------------------------	---

Hochschulausbildung

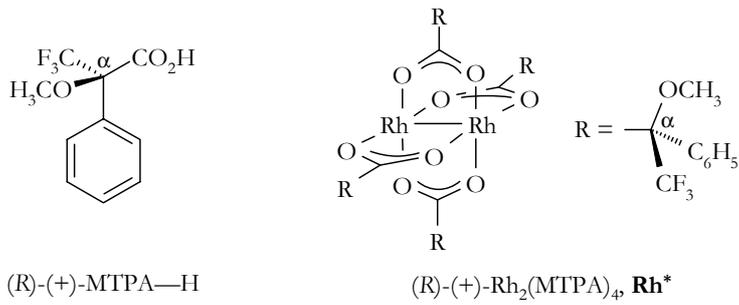
Oktober 1989	Immatrikulation für das Fach Chemie (Diplom) an der Universität Hannover
September 1992	Diplomchemiker–Vorprüfung
April 1996	Diplomchemiker–Hauptprüfung
Mai 1996 bis November 1996	Anfertigung der Diplomarbeit unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Manfred L. Hallensleben am Institut für Makromolekulare Chemie der Universität Hannover mit dem Thema „Synthese und Spaltung von Polymernetzwer- ken aus α,ω -Divinyl–Schiffschen Basen“

Berufspraxis

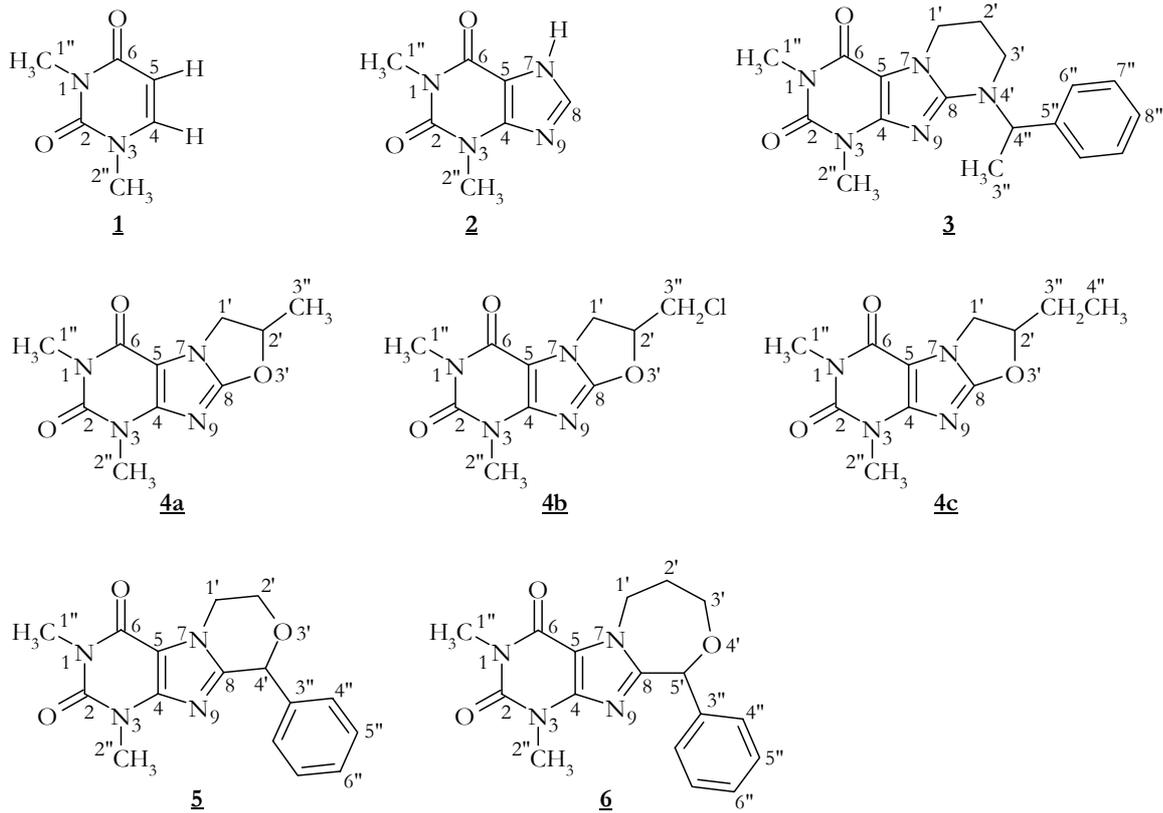
Januar 1997 bis Februar 2001	Anfertigung der vorliegenden Arbeit bei Herrn Prof. Dr. Helmut Duddeck am Institut für Organische Chemie der Universität Hannover
Februar 2001	Dissertationsprüfung (Gesamtnote: „sehr gut“)
Februar 1997 bis Februar 2001	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Organische Chemie der Universität Hannover: <ul style="list-style-type: none">• Forschung: NMR–Untersuchungen an synthetischen chiralen Metallkomplexen und anderen chiralen Referenzverbindungen für die NMR–Spektroskopie;• Mithilfe bei NMR–spektroskopischen Messungen innerhalb diverser Forschungsprojekte der Arbeitsgruppen des Instituts;• Beratung bei Entwurf und Interpretation von NMR–Experimenten im Institutsservice;• Betreuung der NMR–Spektrometer• Betreuung der Spektroskopieübungen für Studenten;• Administration des hauseigenen Rechner–/Datennetzes:<ul style="list-style-type: none">- Verwaltung WinNT 4.0 Server samt Clients, UNIX- Installation sämtlicher Hard– und Software

MOLEKÜLVERZEICHNIS

Strukturen von (R)-(+)-MTPA-H sowie (R)-(+)-Rh₂[MTPA]₄, Rh*



Strukturen der Xanthinderivate



Strukturen der Phosphorthionate

