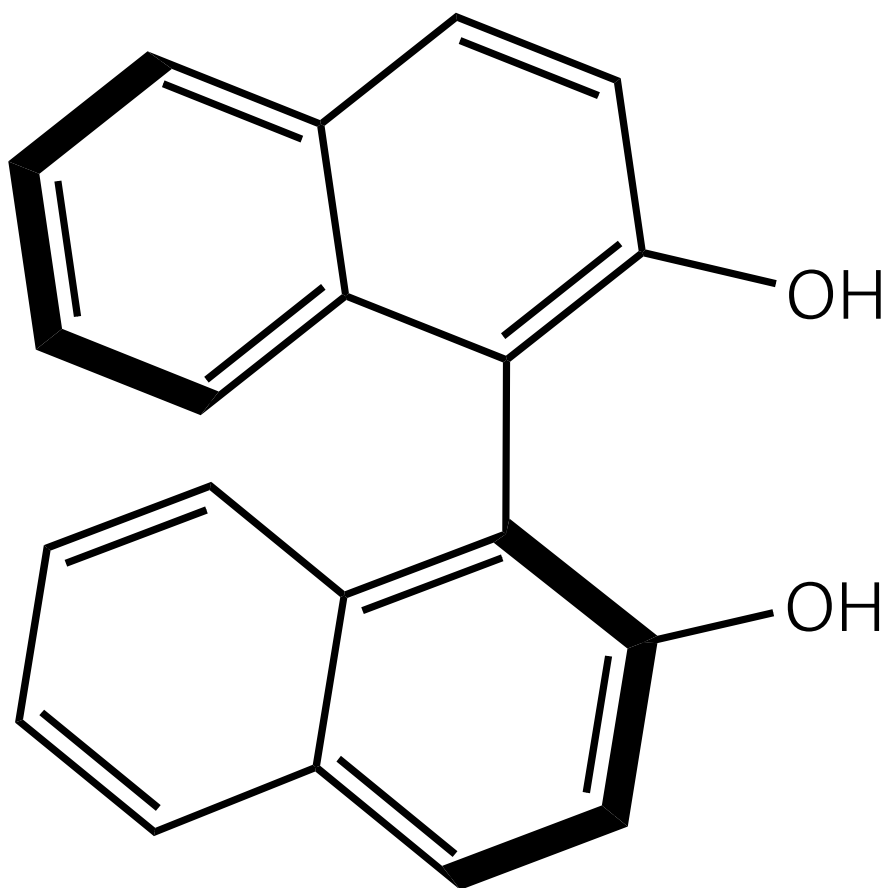


Synthese von

(S)- β -Binaphthol



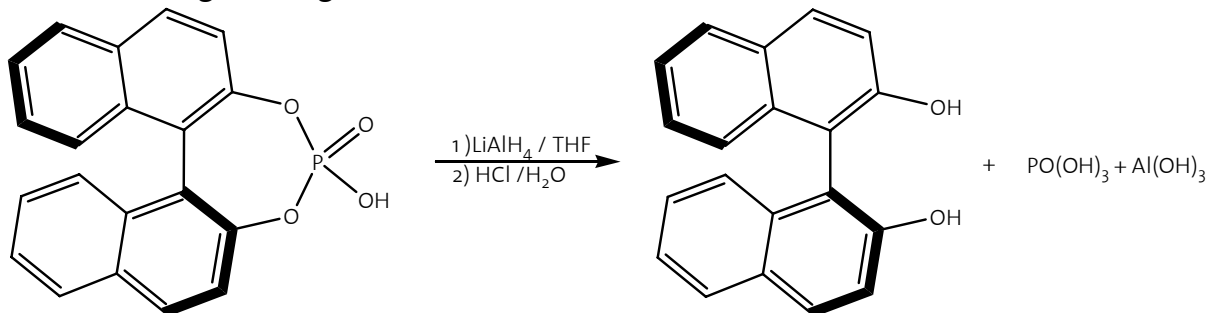
1. Einleitung^{1,2}

β -Binaphthol wurde aus β -Naphthol mit Eisen(III)chlorid-Hexahydrat als Katalysator hergestellt. Dabei entstanden die beiden Enantiomere (Chiralitätsachse). Die Enantiomere können durch die Überführung des β -Binaphthols in die Binaphthylphosphorsäure und anschließende Racematspaltung getrennt werden.

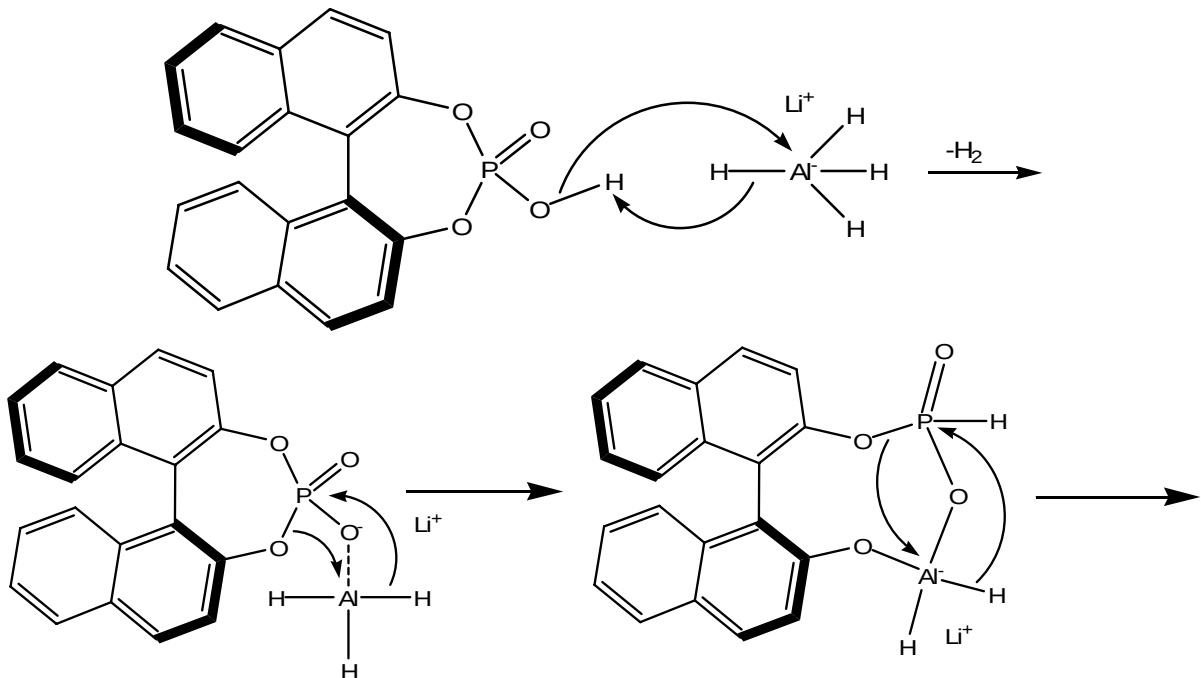
Für diese Racemat-Spaltung wurde das β -Binaphthol in das 1,1'-Binaphthyl-2,2'-phosphorsäurechlorid und durch Hydrolyse in die 1,1'-Binaphthyl-2,2'-phosphorsäure überführt. Anschliessend wurde die Säure mit Cinchonin umgesetzt und es kristallisierte das Cinchonin-Salz der (+)-Binaphthylphosphorsäure aus. Mit Lithiumaluminiumhydrid wurde die nun enantiomerenreine Phosphorsäure anschliessend zum Diol reduziert.

2. Reaktionsmechanismus

2.1. Bruttogleichung

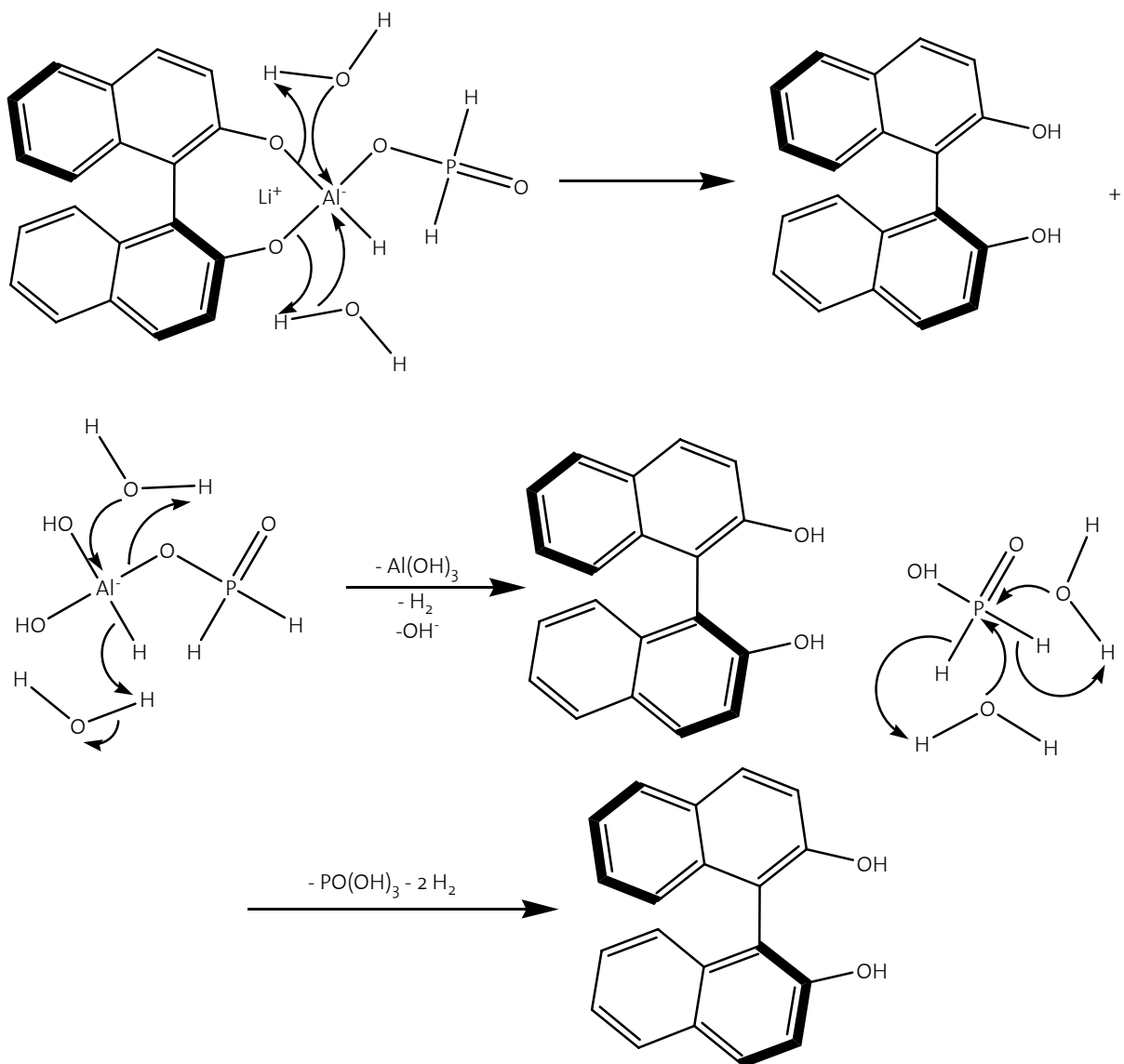


2.2. Reaktionsverlauf



¹ L. F. Tietze, Th. Eicher, Reaktionen und Synthesen, 2. Auflage, Thieme, Stuttgart, 1991.

² www.wikipedia.org



3. Experimentelle Ausführung¹

3.1. Ansatz

Substanz	(+)-Binaphthylphosphorsäure	LiAlH_4	THF	Toluol	HCl (conc)
Molmasse [g/mol]	348.29	37.95	72.10	92.14	36.46
Dichte [g/cm ³]		0.92	0.889	0.865	1.19
Menge [mmol]	0.34	0.84			
	0.12 g	0.032 g	1.7 ml	0.29 ml	0.59 ml
Equiv.	1.00	2.47			

3.2. Durchführung

0.12 g (+)-Binaphthylphosphorsäure wurden unter Stickstoff in 1.17 ml wasserfreiem THF suspendiert. 32.2 mg LiAlH_4 in 0.5 ml THF wurden über den Tropftrichter zugegeben. Es trat eine Gasbildung ein und das Reaktionsgemisch wurde während zwei Tagen bei Raumtemperatur gerührt.

Das Reaktionsgemisch wurde auf 0 °C abgekühlt und 20 Tropfen 6 molarer Salzsäure zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde mit Diethylether und Wasser extrahiert. Die Wasserphase wurde mit 10 Tropfen 6 molarer Salzsäure und THF gemischt und anschliessend dreimal mit Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und dreimal mit gesättigter Natriumchlorid gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und nach der Zugabe von drei Pipetten Toluol einrotiert. Es bildeten sich gelbliche Kristalle, welche aus Toluol umkristallisiert wurden. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und die gewonnenen Kristalle wurden am Hochvakuum getrocknet. Es wurden 0.04 g (37%) flockige, weisse Kristalle erhalten.

4. Charakterisierung des Produkts

4.1. Infrarotspektrum

Banden [cm ⁻¹]	3483 (m)	3395 (m)	2958 (w)
Interpretation	O-H	O-H	=C-H
Banden [cm ⁻¹]	1915 (w)	1619 (m)	1596 (m)
Interpretation		C=C	C=C
Banden [cm ⁻¹]	1510 (m)	1471 (m)	1436 (m)
Interpretation			CH ₂ Beugung
Banden [cm ⁻¹]	1381 (m)	1322 (m)	1273 (m)
Interpretation	C-OH (Beugung)		C-O
Banden [cm ⁻¹]	1254 (m)	1209 (s)	1169 (s)
Interpretation	C-O	C-O	C-O
Banden [cm ⁻¹]	1141 (s)		
Interpretation	C-C		

Referenzspektrum³ im Anhang.

4.2. Drehwert

Es wurde ein Drehwert von -0.82° gemessen.
Der Literaturwert¹ beträgt -50°.

³ http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/cgi-bin/direct_frame_top.cgi?lang=eng

4.3. Schmelzpunkt

Es wurde ein Schmelzpunkt von 214.4 – 215.2 °C gemessen.
Der Literaturwert⁴ beträgt 207 °C.

4.4. Dünnschichtchromatographie

$R_f = 0.73$

Laufmittel: Hexan:Essigester (1:1).

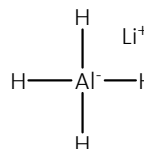
4.5. NMR

Ein NMR Spektrum befindet sich im Anhang.

5. Sicherheit und Toxikologie⁵

Lithiumaluminiumhydrid

Molekül Formel: LiAlH_4
Mol Gewicht: 37.95 g
CAS Nummer: 16853-85-3
Dichte: 0.92 kg / m³



F Hochentzündlich

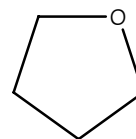
C Ätzend

R11 / 14 / 15 / 34 Hochentzündlich, reagiert mit Wasser, kann Brände verursachen.

S24 / 25 / 7 / 8 Kontakt vermeiden, vor Wasser schützen.

Tetrahydrofuran

Molekül Formel: $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$
Mol Gewicht: 72.10 g
CAS Nummer: 109-99-9
Dichte: 0.889 kg / m³
Siedepunkt: 67 °C
Flammpunkt: -21 °C



F Leichtentzündlich

R11 / 19 / 36 / 37 Leichtentzündlich, kann explosive Peroxide bilden, nicht einatmen.

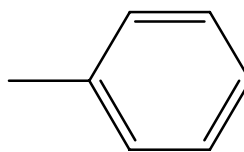
S16 / 29 / 33 Von Feuer fern halten, vor statischer Entladung schützen.

⁴ <http://www.chemexper.com/>

⁵ <http://www.inventory-loc.ethz.ch>

Toluol

Summenformel: C_7H_8
Mol Gewicht: 92.14 g
CAS Nummer: 108-88-3
Dichte: 0.865 kg / m³
Schmelzpunkt: -93 °C
Siedepunkt: 110.8-111.6 °C



Xn Gesundheitsschädlich

F Leichtentzündlich

R11 / 20 Leichtentzündlich und gesundheitsschädlich beim Einatmen.

S16 / 25 / 29 / 33 Von Zündquellen fernhalten, Augenschutz tragen.

Salzsäure (36-37%)

Molekül Formel: HCl (aq.)
Mol Gewicht: 36.46
CAS Nummer: 7647-01-0
Dichte: 1.19



C Ätzend

R 34 / 37 Nicht einatmen, Handschuhe tragen.

S 2 / 26 Bei Kontakt mit den Augen sofort gut auswaschen.

6. Bemerkungen

Während der Zugabe von Lithiumaluminiumhydrid bildete sich ein Gas.

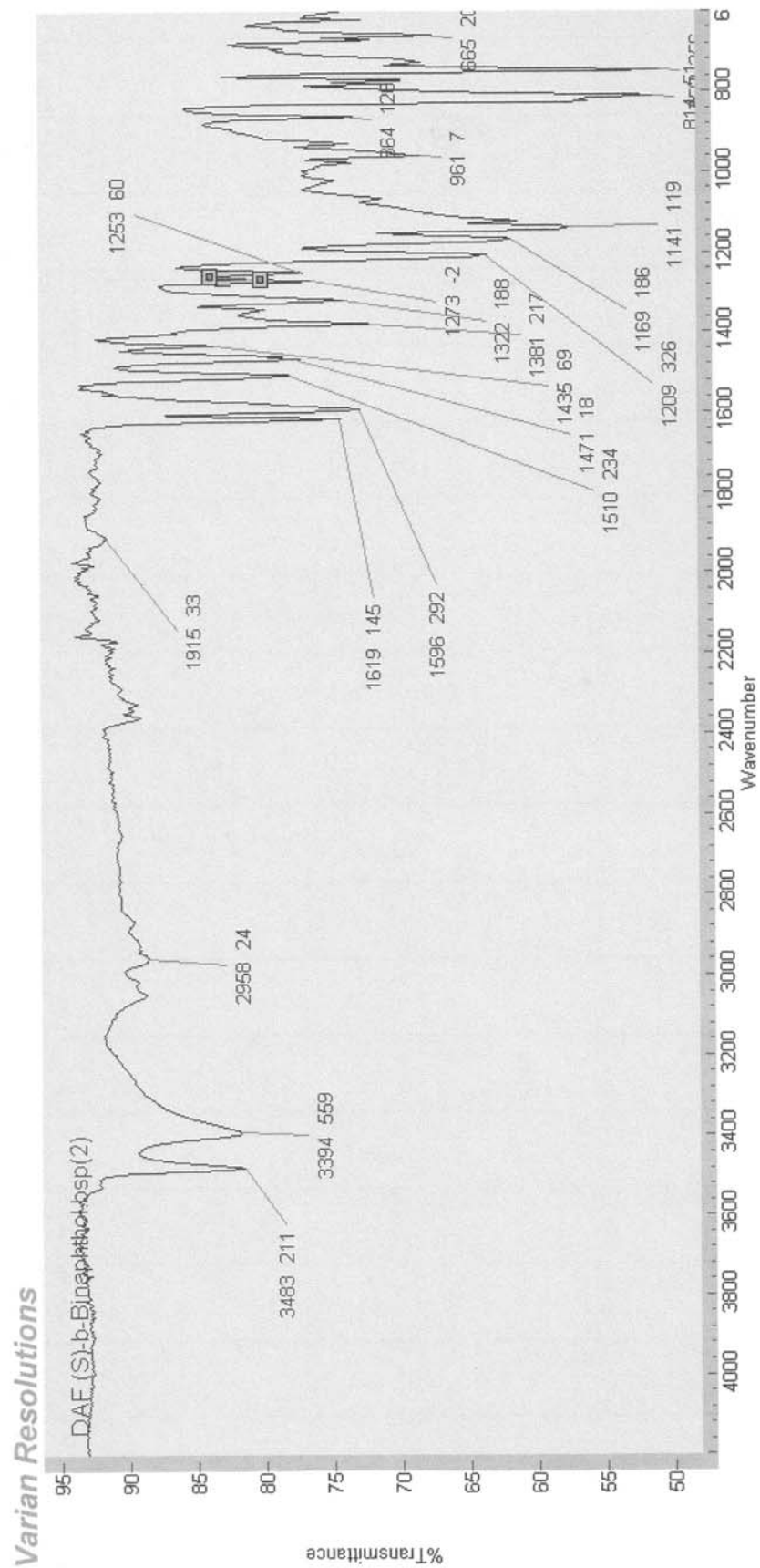
Die organische Phase aus der Extraktion wurde nicht mit Aktivkohle entfärbt, da die organische Phase bereits farblos war; sie wurde jedoch zusätzlich noch mit Magnesiumsulfat getrocknet und abfiltriert. Für die Umkristallisation wurde aus Sicherheitsgründen auf Benzol verzichtet und stattdessen Toluol verwendet.

Es wurden 0.04 g (37%) flockige, weisse Kristalle erhalten. Dies liegt deutlich unter dem Referenzwert¹ von 86%.

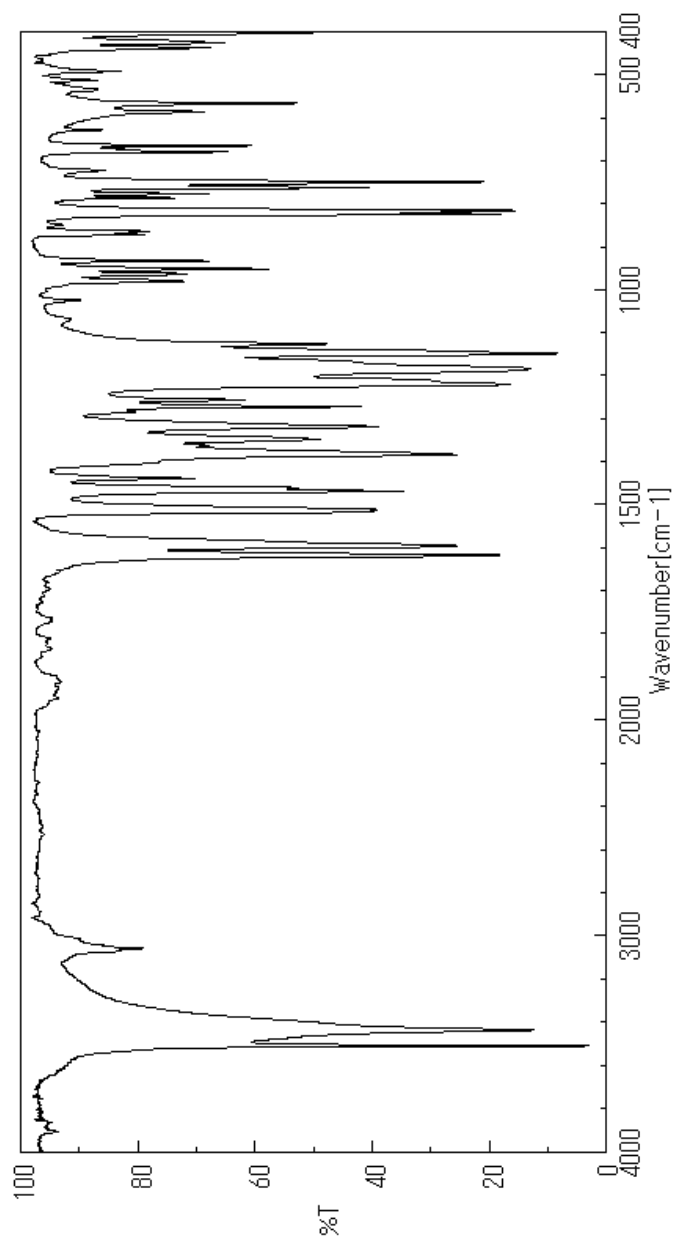
Das NMR zeigt noch Reste von Ethanol, das DC zeigt keine weiteren Produkte. Durch den Drehwert konnte festgestellt werden, dass es sich beim Produkt nicht um die enantiomerenreine Substanz handelt. Dies lässt vermuten, dass bei der Racematspaltung im vierten Schritt ein Fehler auftrat.

7. Anhang

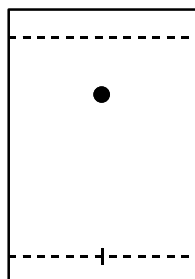
7.1. Gemessenes Infrarotspektrum



7.2. Referenz Infrarotspektrum³



7.3. Dünnschichtchromatographie

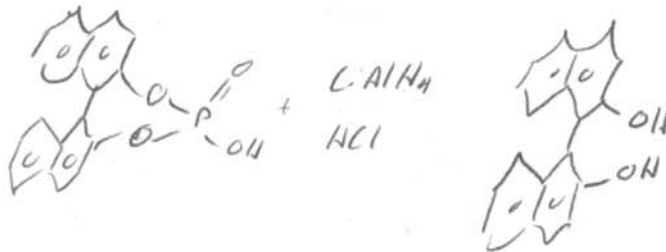


Laufmittel:
Hexan:Essigester (1:1)

Entwicklung UV
 $R_f=0.73$

27/06/06 14

Oxidation (S)-Binaphthol



0,11715 g (1) Binaphthol säure

1,1715 ml THF

0,0322 g CrAlH₄

0,5 ml THF

} Zugabe zu Suspension

→ 0°C Tropfenweise HCl

10/10

29/06/06

Diethylether + Wasser org Phase → ①

untere Phase HCl (10 Tropfen) + THF

3 Diethylether extraktion

3 ges NaCl Waschen

→ MgSO₄ getrocknet

3 Pipetten Toluol einrotieren

↳ gelbliche Kristalle

Impfkristalle auf benetzt

→ Erwärmt auf 170°C → 11 Pipetten Toluol

→ abdekantiert → HV

(UK)

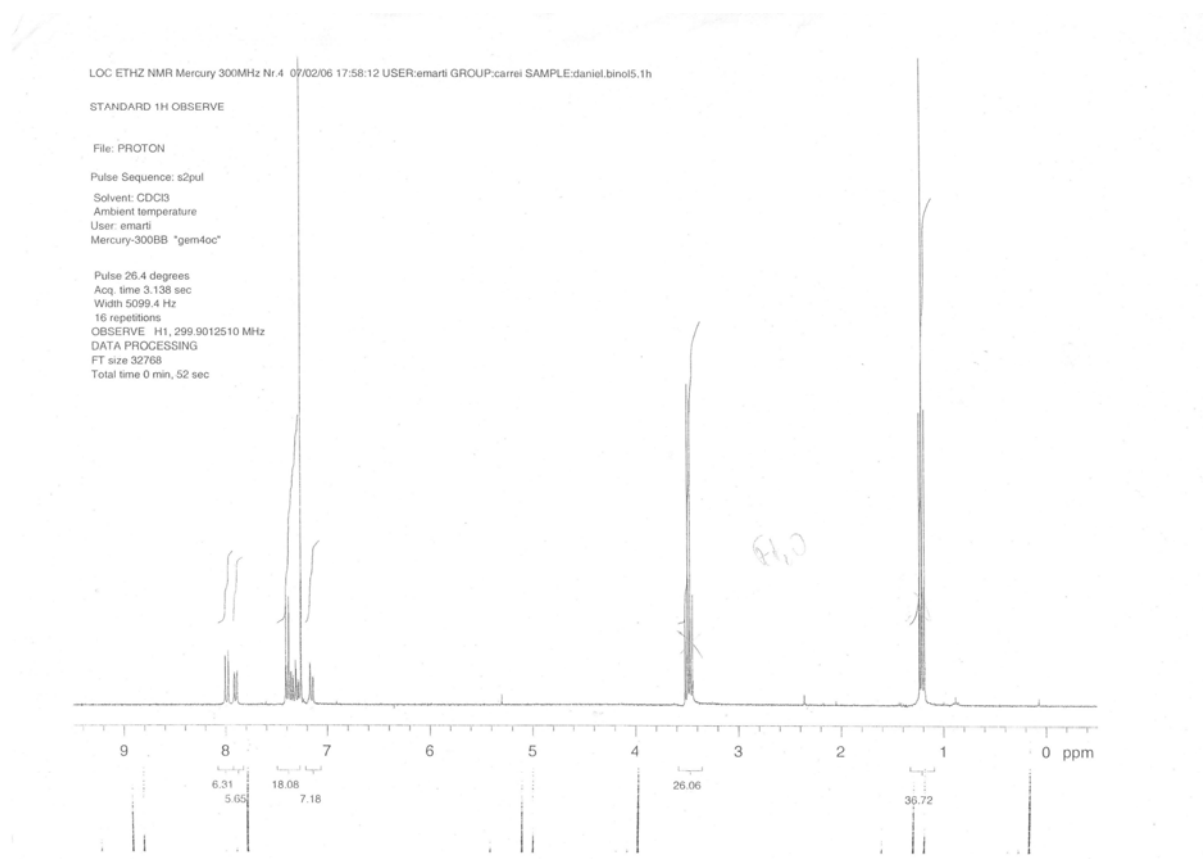
@ 15:35

Sp: 274,4 - 275,2

Leer 18,8050

Voll 18,8451

7.5. Gemessenes NMR



7.6. Vorausgesagtes NMR

