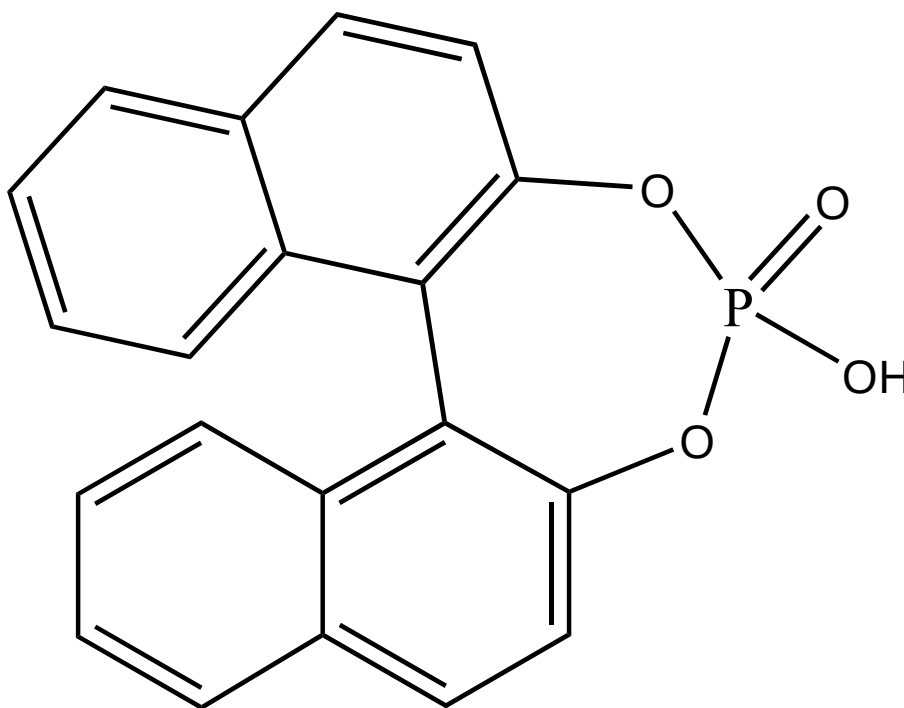


Synthese von

1,1'-Binaphthyl-2,2'-phosphorsäure



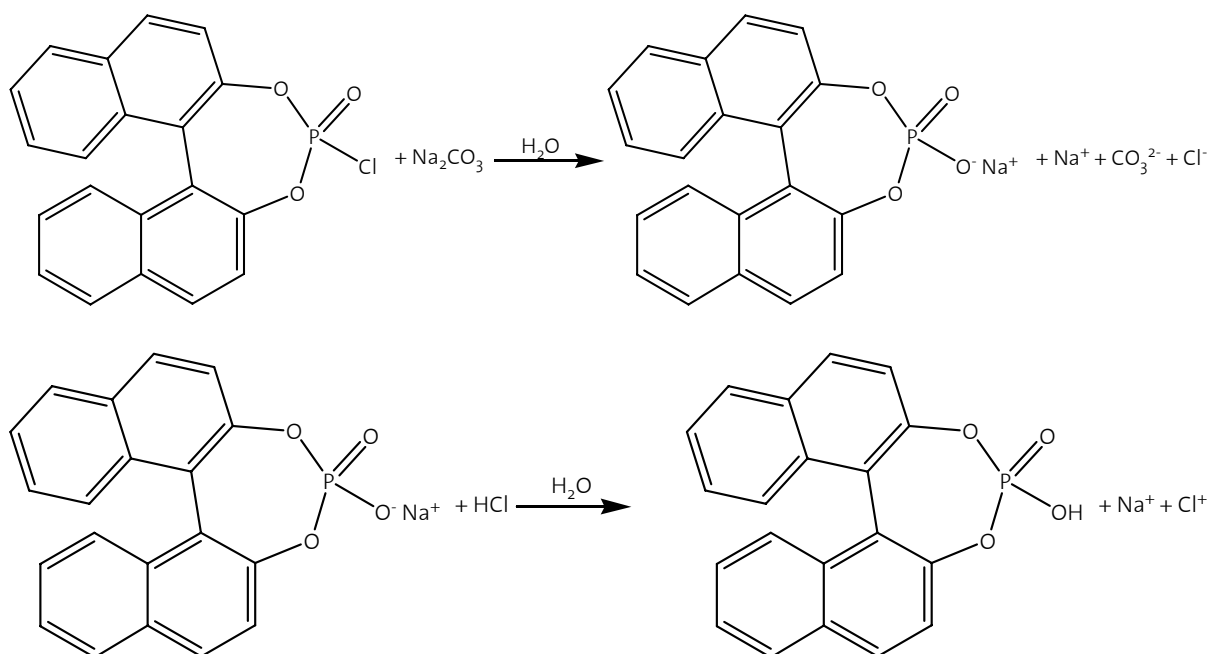
1. Einleitung^{1, 2}

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 mit Hilfe einer Racemat-Spaltung getrennt werden.

Für diese Racemat-Spaltung muss das β -Binaphthol zuerst in 1,1'-Binaphthyl-2,2'-phosphorsäurechlorid und anschliessend durch Hydrolyse in die 1,1'-Binaphthyl-2,2'-phosphorsäure überführt werden.

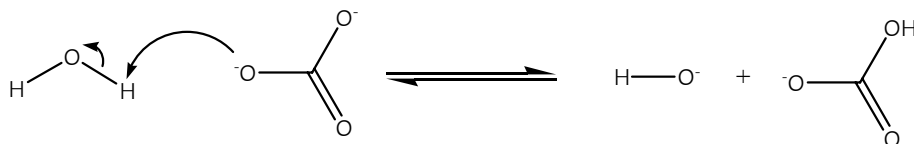
2. Reaktionsmechanismus

2.1. Bruttogleichung



2.2. Reaktionsverlauf

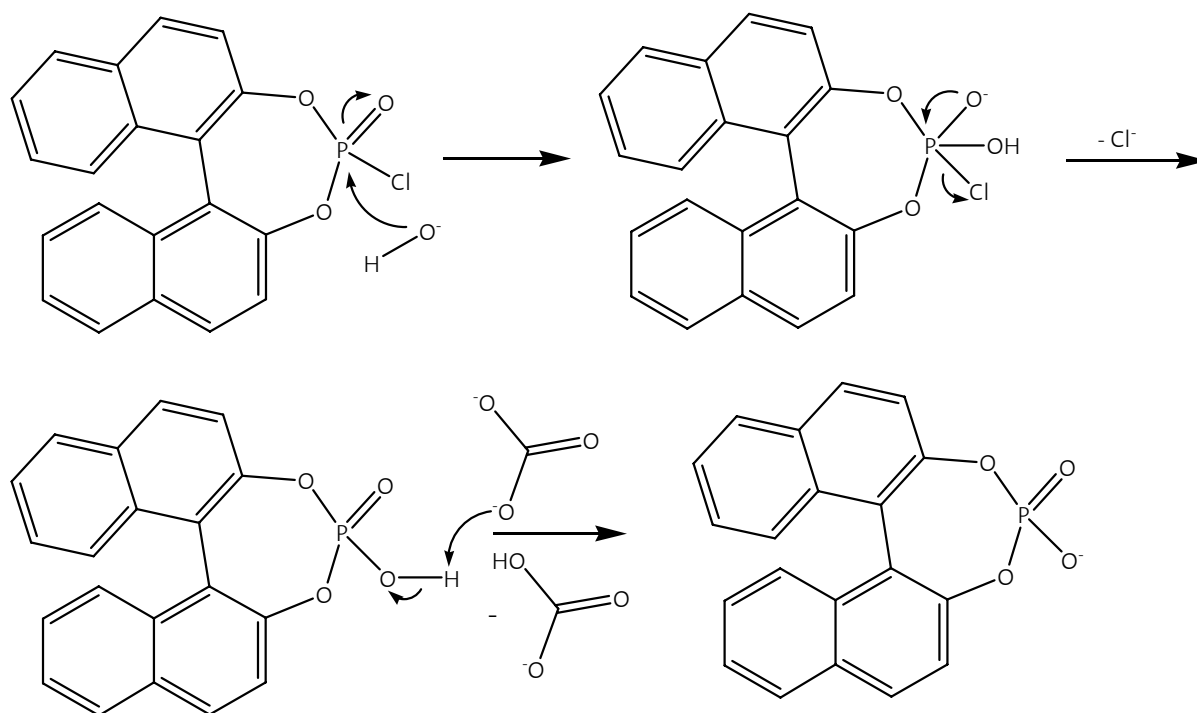
Deprotonierung von Wasser



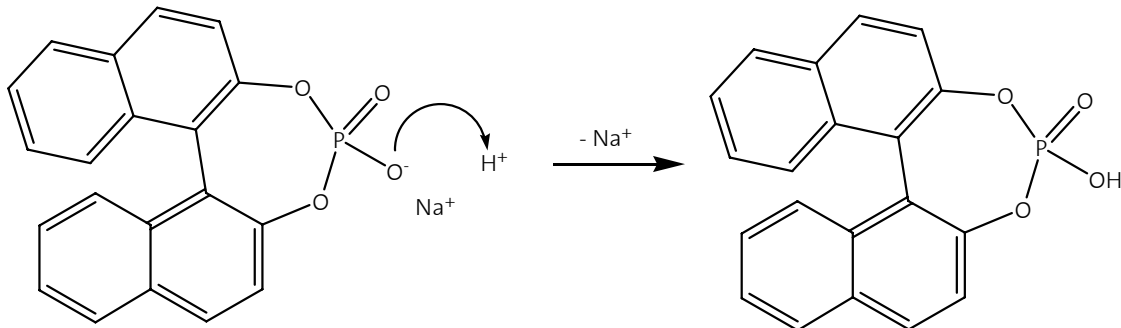
¹ L. F. Tietze, Th. Eicher, Reaktionen und Synthesen, 2. Auflage, Thieme, Stuttgart, 1991.

² www.wikipedia.org

Überführung des Phosphorsäurechlorids in das Natriumsalz



Überführung des Natriumsalzes in die Säure



3. Experimentelle Ausführung¹

3.1. Ansatz

Substanz	1,1'-Binaphthyl-2,2'-phosphorsäurechlorid	Na_2CO_3 (2 %ige)	H_2O	HCl conc.	H_2O
Molmasse [g/mol]	366.73	105.99	18.02	36.46	18.02
Dichte [g/cm ³]		1.05	1.00	1.19	1.00
Menge [mmol]	18.0	62.8		147	
	6.62 g	317 ml	310 ml	4.50 ml	86.0 ml
Equiv.	1.00	3.48		8.16	

3.2. Durchführung

6.62 g 1,1'-Binaphthyl-2,2'-phosphorsäurechlorid wurden in 317 ml 2%iger Natriumcarbonat-Lösung suspendiert und zum Rückfluss erhitzt. Da sich ein Teil des 1,1'-Binaphthyl-2,2'-phosphorsäurechlorid nach zwei Tagen nicht gelöst hatte, wurde der ungelöste Teil abfiltriert und die Lösung anschliessend zur Kristallisation in den Kühlschrank gestellt.

Das auskristallisierte Salz wurde abfiltriert, mit circa 20 – 30 ml Natriumcarbonat gewaschen und in 86 ml Wasser gelöst. Die Suspension wurde auf 100 °C erhitzt und mit 12 Pipetten konzentrierter Salzsäure versetzt. Die Suspension wurde während circa zehn Minuten auf der Temperatur gehalten, anschliessend wurde die Suspension zur Kristallisation in den Kühlschrank gestellt.

Nach drei Tagen wurden die Kristalle abfiltriert und am Hochvakuum getrocknet. Es wurden 2.85 g (43%) einer weissen Substanz erhalten.

4. Charakterisierung des Produkts

4.1. Infrarotspektrum

1,1'-Binaphthyl-2,2'-phosphorsäure

Banden [cm ⁻¹]	2719 (w)	1589 (w)	1509 (w)
Interpretation		C=C (im Ring)	
Banden [cm ⁻¹]	1465 (w)	1327 (w)	1273 (w)
Interpretation		C-O (Beugung)	P=O
Banden [cm ⁻¹]	1201 (m)	1037 (m)	
Interpretation	C-O	C-O	

Die P=O Bande ist in der Referenz¹ mit 1230 cm⁻¹ angegeben.

5. Sicherheit und Toxikologie³

Salzsäure (36-37%)

Molekülformel: HCl (aq)
Mol Gewicht: 36.46
CAS Nummer: 7647-01-0
Dichte: 1.19
Siedepunkt: -85 °C



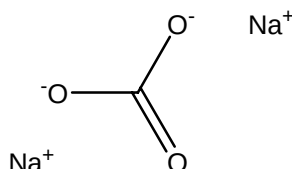
C Ätzend

R 34 / 37 Nicht einatmen, Handschuhe tragen.

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

Natriumcarbonat

Molekülformel: CO_3Na_2
Mol Gewicht: 105.99
CAS Nummer: 497-19-8
Dichte: 1.05
Schmelzpunkt: 851 °C
Siedepunkt: 1600 °C



Xi Reizend

R 36 Reizt die Augen

S 22 / 26 Nicht einatmen, bei Kontakt mit den Augen sofort gut auswaschen.

6. Bemerkungen

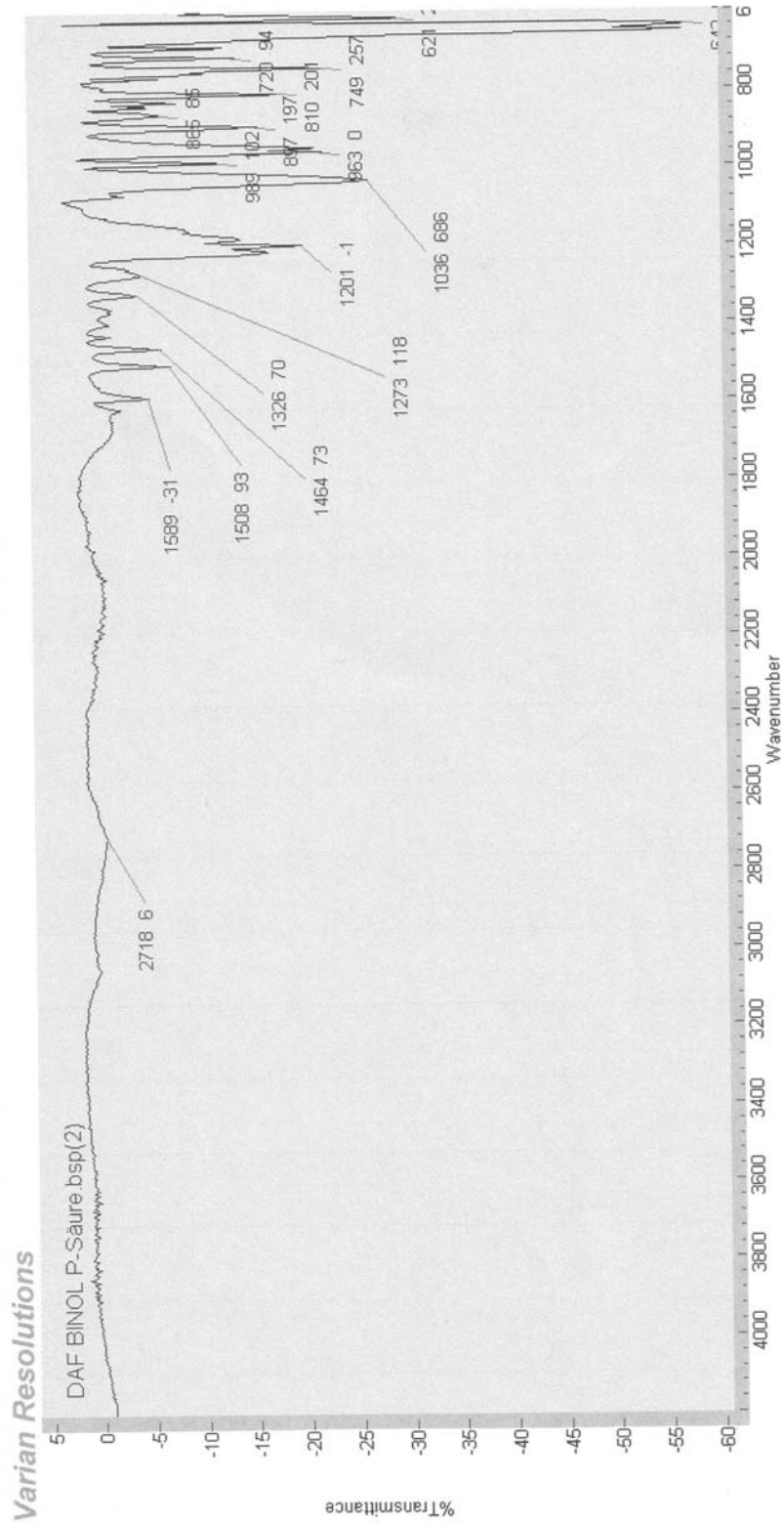
Das Binaphtholsäurechlorid wurde während 2 Tagen auf 100 °C erhitzt. Trotz der erneuten Zugabe von Wasser blieb ein Rest ungelöst. Dieser wurde durch die Assistentin abfiltriert, dabei trat ein Verlust von 5.21 g Binaphtholsäurechlorid auf. Der abfiltrierte Feststoff wurde im IR als Edukt charakterisiert. Der gelöste Teil konnte ohne Probleme auskristallisieren und wurde ganz normal weiter verarbeitet. Statt 14 Stunden wurde das 1,1'-Binaphthyl-2,2'-phosphorsäure während 3 Tagen und 20.5 Stunden gekühlt.

Es konnten keine Sicherheitshinweise für den Ausgangsstoff 1,1'-Binaphthyl-2,2'-phosphorsäurechlorid gefunden werden. Deshalb wurde mit den üblichen Vorsichtsmassnahmen gearbeitet.

³ <http://www.inventory-loc.ethz.ch>

7. Anhang

7.1. Gemessenes Infrarotspektrum

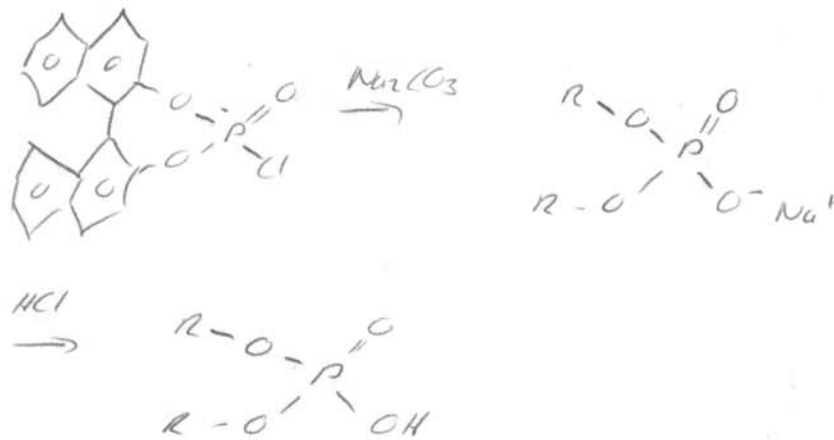


1,1'-Binaphthyl-2,2'-phosphorsäure

7.2. Laborjournal

P 6c (+)-1,1'-Binaphthyl-2,2'-phosphorsäure

11



Leergewicht Kolben: 157,226

Voll: 163,842g $\Rightarrow$ 6,616g γ -Phosphorsäurechlorid

$\rightarrow$ 3 At ml 2% Natriumcarbonatlsg

A $\times$ 100ml

A $\times$ 100ml

A $\times$ 100ml

P $\times$ 10ml

$\rightarrow$ erhitzt auf $\approx 100^\circ C$

$\rightarrow$ wurde am 15.6 am Morgen der Rückstand
Rückstand 5,2054g abfiltriert $\rightarrow$ Rest in den Kühlschranks

$\rightarrow$ Rest abfiltriert $\rightarrow$ mit 70-30ml Natl HCO_3 gew.

$\rightarrow$ in 86ml H_2O gelöst

erweitert auf ca. 100ml

$\rightarrow$ Pipetten von HCl 37-38%

$\rightarrow$ in den Kühlschranks 15/6 @ 16:00

$\rightarrow$ immer noch weisser Rückstand

raus: 15/06 17:30 $\rightarrow$ 3 d 20,5h

$\rightarrow$ abfiltriert wenig H_2O gewaschen

TAR 51,1194 Voll 51,9711