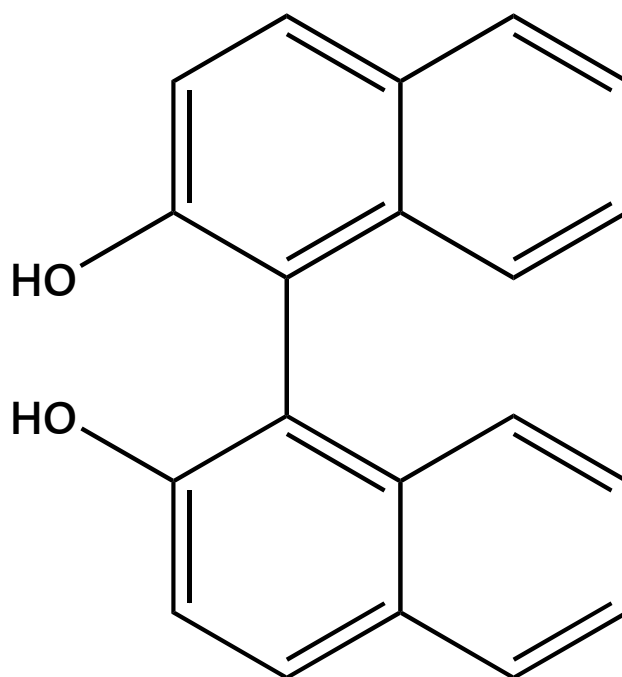


Synthese von

β -Binaphthol
(1,1'-Binaphthyl-2,2'-diol)



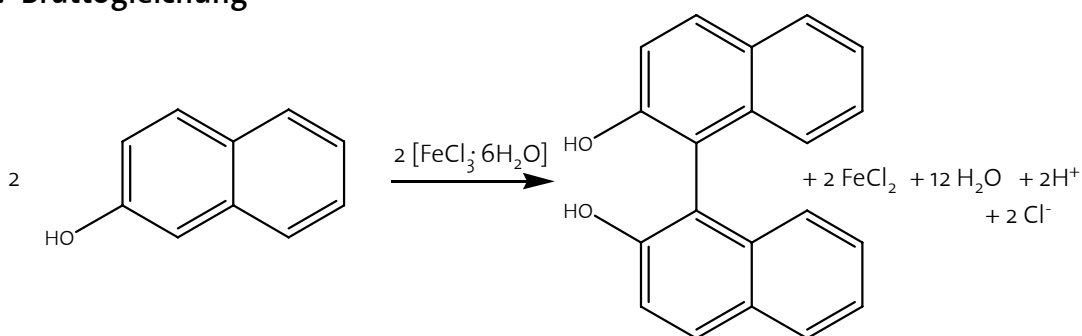
1. Einleitung^{1, 2}

β -Binaphthol wurde aus β -Naphthol und Eisen(III)chlorid-Hexahydrat hergestellt. Dabei entstehen die beiden Enantiomere (Chiralitätsachse). Die Enantiomere können durch die Überführung des β -Binaphthols in die Binaphthylphosphorsäure mit Hilfe einer Racemat-Spaltung getrennt werden.

β -Binaphthol (BINOL) wird in der organischen Chemie als Ausgangsstoff für den chiralen Ligand BINAP verwendet. BINOL und BINAP sind chirale Liganden, welche eine breite Palette von asymmetrischen Synthesen ermöglichen und in Verbindung mit Übergangsmetallen enantioselektive Reaktionen katalysieren können.

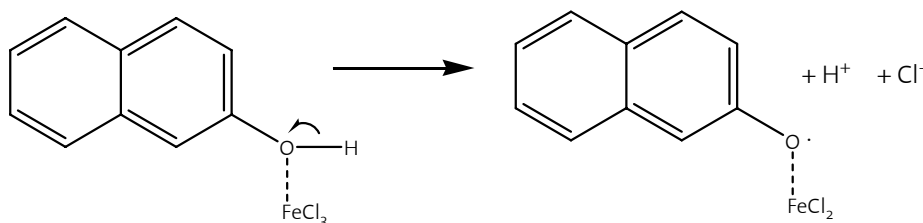
2. Reaktionsmechanismus

2.1. Bruttogleichung

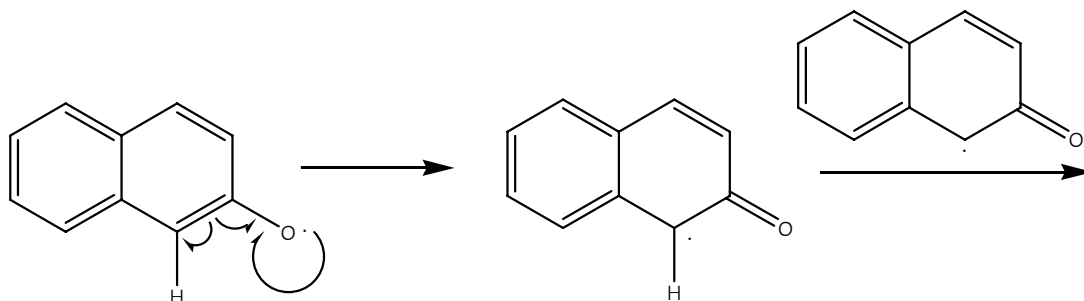


2.2. Reaktionsverlauf

Redoxreaktion

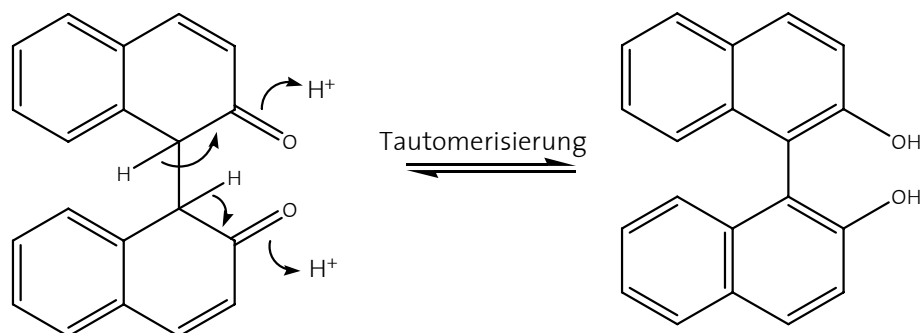


Phenoloxidation



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	β -Naphthol	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Molmasse [g/mol]	144.17	270.30
Dichte [g/cm ³]	1.28	1.82
Menge [mmol]	69.4	70.1
	10.0 g	18.9
Equiv.	1.00	1.00

3.2. Durchführung

5.00 g β -Naphthol wurden in einem 1000 ml-Kolben in 660 ml Wasser suspendiert. Dabei trat nach kurzer Zeit eine Braunfärbung ein. Das Gemisch wurde auf 100 °C erwärmt und langsam 9.48 g Eisen(III)chlorid-Hexahydrat in 66 ml Wasser zugegeben. Dabei trat eine Farbänderung von Braun nach Grünbraun ein. Es wurde anschliessend nochmal 4.63 g β -Naphthol in der Lösung suspendiert und 8.78 g Eisen(III)chlorid-Hexahydrat in 66 ml Wasser zugegeben. Die Reaktion wurde bei 100 °C während 50 Minuten gerührt und anschliessend heiss filtriert. Das Filtrat wurde in 660 ml Wasser wiederum zum Kochen gebracht und heiss filtriert. Das hellbraune, mousseartige Filtrat wurde aus Toluol umkristallisiert. Die Kristalle wurden abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Da die Kristalle immer noch leicht braun gefärbt waren, wurden sie nochmals aus Toluol umkristallisiert. Es wurden 4.58 g (48%) längliche, weisslich-graue Kristalle erhalten.

4. Charakterisierung des Produkts

4.1. Schmelzpunkt

Es wurde ein Schmelzpunkt von 217.8 – 218.2 °C gemessen. Als Referenz¹ findet man 215 °C.

4.2. Infrarotspektrum

Banden [cm ⁻¹]	3304 (w)	3252 (m)	3056 (w)
Interpretation	O-H	O-H	=C-H / =C-H ₂
Banden [cm ⁻¹]	2010 (w)	1905 (w)	1771 (w)
Interpretation			
Banden [cm ⁻¹]	1714 (w)	1643 (s)	1590 (s)
Interpretation		C=C (im Ring)	C=C (im Ring)
Banden [cm ⁻¹]	1364 (m)	1306 (s)	1137
Interpretation	C-O (Beugung)		C-O
Banden [cm ⁻¹]	1083 (s)	1005 (w)	
Interpretation	C-O	C-O	

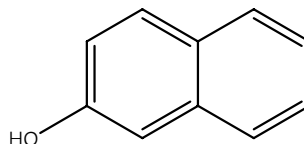
Referenzspektrum³ im Anhang.

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

5. Sicherheit und Toxikologie⁴

β -Naphthol

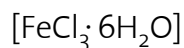
Molekül Formel: $C_{10}H_8O$
Mol Gewicht: 144.17 g
CAS Nummer: 135-19-3
Dichte: 1.28 kg /m³
Schmelzpunkt: 122-123 °C
Siedepunkt: 285-286 °C
Flammpunkt: 160 °C



Xn Gesundheitsschädlich
R20/22 Nicht einatmen und verschlucken.
S24/25 Handschuhe und Brille tragen.

Eisen(III)chlorid-Hexahydrat

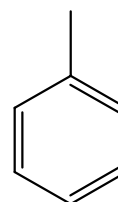
Molekül Formel: $Cl_3Fe \cdot 6H_2O$
Mol Gewicht: 270.30 g
CAS Nummer: 10025-77-1
Dichte: 1.82 kg /m³
Schmelzpunkt: 37 °C
Siedepunkt: 280-285 °C



Xn Gesundheitsschädlich
C Ätzend
R22 Nicht verschlucken.
R34 Verursacht Verätzungen.
S7/8 Behälter verschlossen und trocken halten.

Toluol

Molekül Formel: 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 Leichtentzündlich.
R20 Gesundheitsschädlich beim Einatmen.
S16 Von Zündquellen fernhalten - Nicht rauchen.
S25 Berührung mit den Augen vermeiden.
S29 Nicht in die Kanalisation gelangen lassen.
S33 Massnahmen gegen elektrostatische Aufladung treffen.

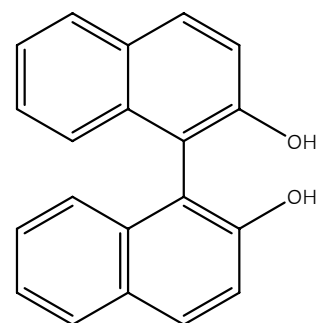
⁴ <http://www.chemexper.com/>

β-Binaphthol

Molekül Formel: $C_{20}H_{14}O_2$
Mol Gewicht: 286.32 g
CAS Nummer: 602-09-5
Schmelzpunkt: 214-217 °C

Xi Reizend

R36/37/38 Reizt die Augen, die Haut und die Atemwege.
S24/25 Handschuhe und Brille tragen.



6. Bemerkungen

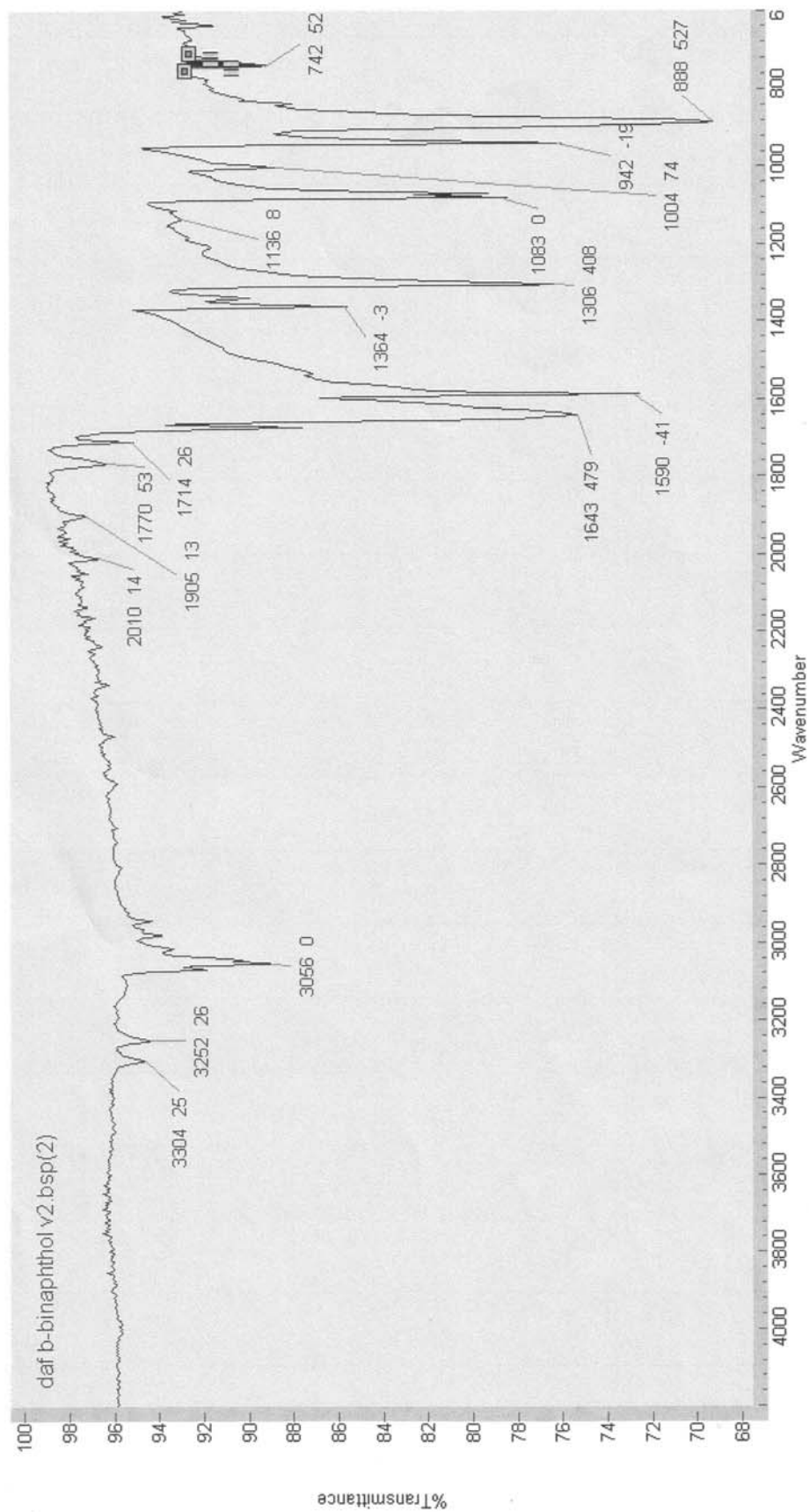
Es traten keine grösseren Probleme bei dieser Synthese auf. Es wurden 4.58 g (48%) längliche, weisslich-graue Kristalle erhalten. Laut der Referenz¹ sollte die Ausbeute 88% betragen. Die geringere Ausbeute kann auf mehrere Faktoren zurückgeführt werden. Bei der Reaktion, beim Aufkochen als auch bei den beiden Umkristallisationen blieb jeweils ein Rückstand im Kolben zurück. Durch die zweifache Umkristallisation ging zusätzlich ein kleiner Teil des β-Binaphthols in Lösung.

Bei der zweiten Zugabe der 5.00 g β-Naphthol trat das Problem auf, dass die gekaufte Menge nicht den 10.0 g entsprach, die bestellt wurden. Darauf hin wurde auch die Menge an Eisenchlorid entsprechend reduziert.

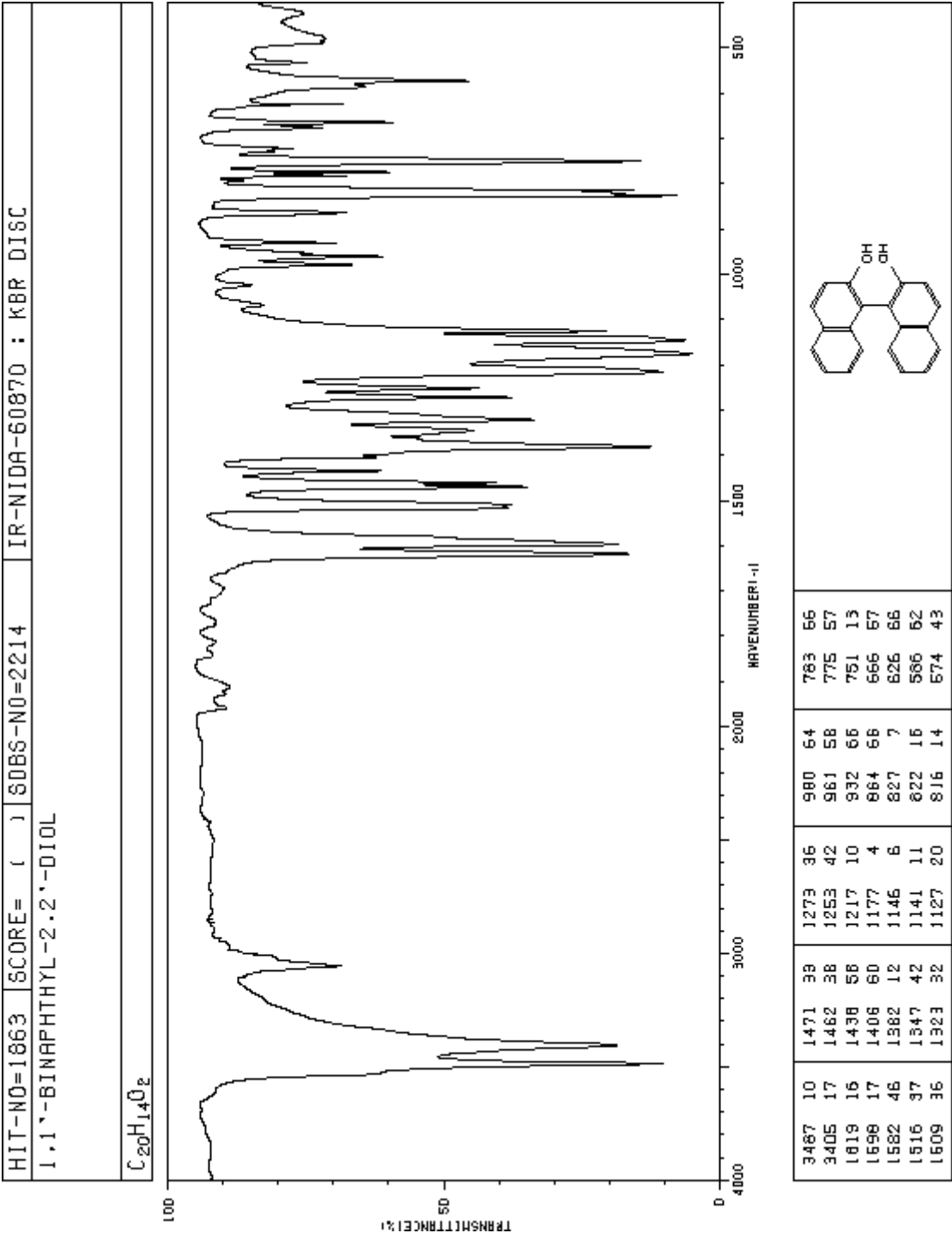
Bei der Schmelzpunktbestimmung wurde ein scharfer Schmelzpunkt festgestellt; dass dieser nicht mit der Literatur übereinstimmt kann auf Messungenauigkeit zurückgeführt werden.

7. Anhang

7.1. Gemessenes Infrarotspektrum



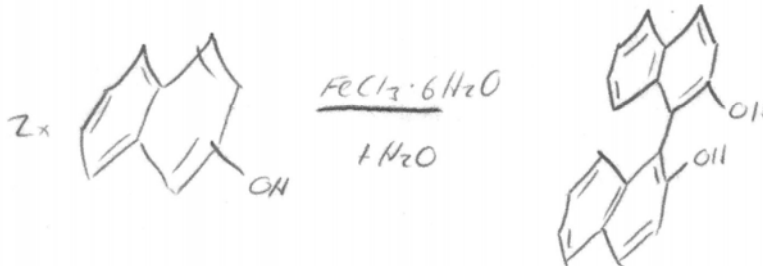
7.2. Referenzspektrum⁴



7.3. Laborjournal

Synthese von β -Binaphthol

23/05/06 7



4,9986g β -Naphthol in 660ml H_2O

→ Same suspension

→ erhitzen auf 100°C

9,4769g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 66ml H_2O

→ für Same Flüssigkeit

4,6306g β -Naphthol → in Lösung

8,7844g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 66ml H_2O

13.30 - 14.00 kochen.

14.20 kochen → heissfiltriert

→ in 660ml H_2O gelöst. → gekocht

→ Heissfiltriert

Ulk → in ~~Wasser~~ heiss gelöst → auskristallisieren lassen

(→ Tiefkühltruhe)

→ AS/filtriert → HV (ca 30min)

→ Ligand

→ erneute Umkristallisation

29/05/06

TAR 51,7215g

Voll 55,7007g

$\Delta g = 4,5792g$

30/05/06

→ IR