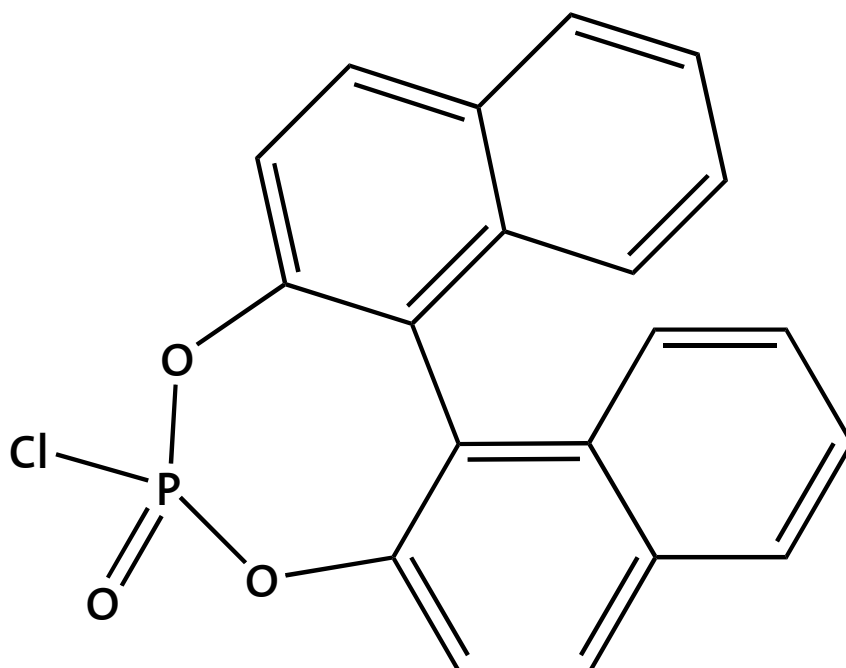


Synthese von

1,1'-Binaphthyl-2,2'- phosphorsäurechlorid



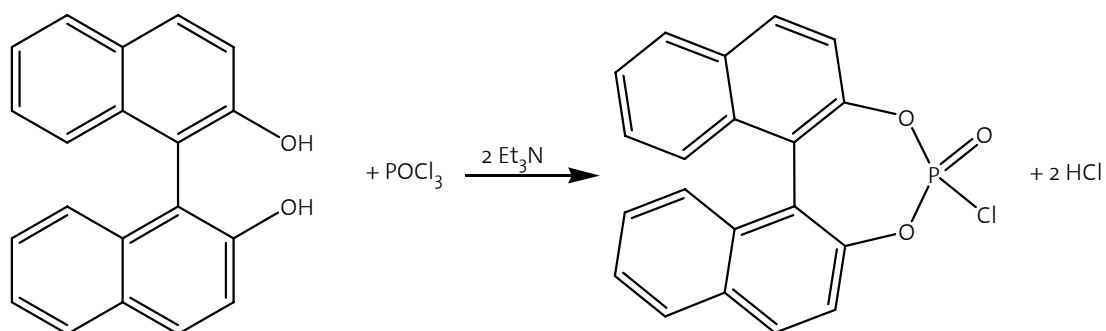
1. Einleitung^{1, 2}

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.

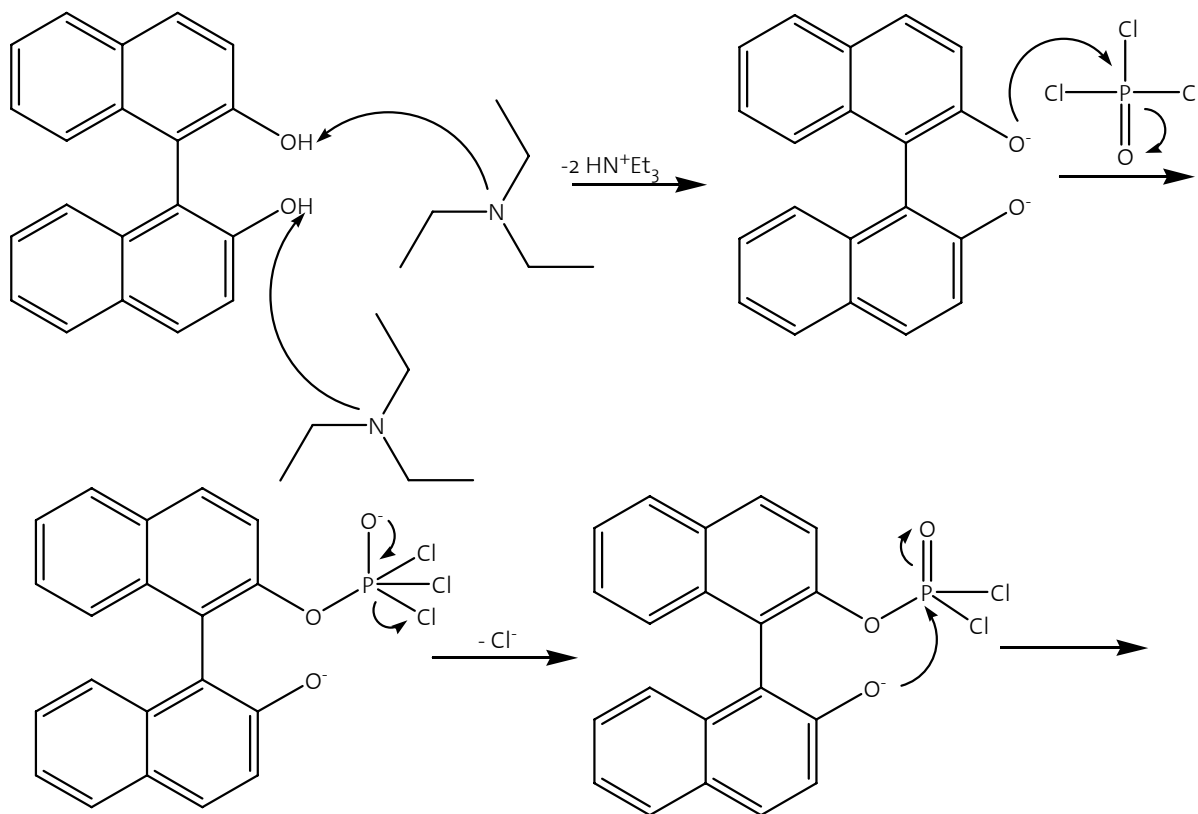
Für diese Racemat-Spaltung muss das β -Binaphthol zuerst in 1,1'-Binaphthyl-2,2'-phosphorsäurechlorid überführt werden und anschliessend in die Phosphorsäure.

2. Reaktionsmechanismus

2.1. Bruttogleichung

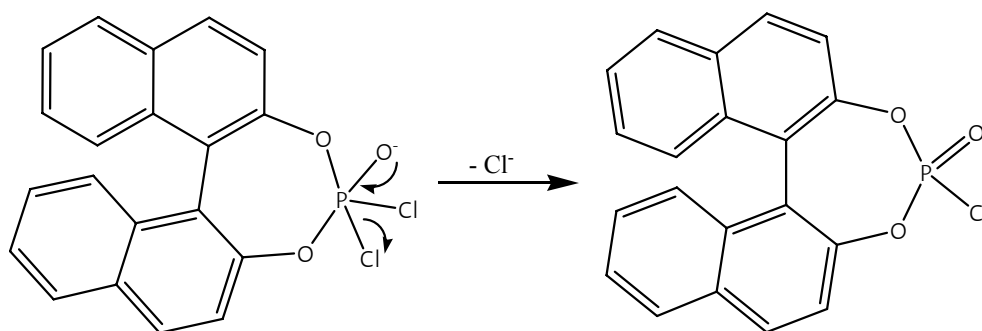


2.2. Reaktionsverlauf



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	β -Binaphthol	POCl_3	Et_3N	CH_2Cl_2
Molmasse [g/mol]	286.32	153.33	101.19	84.93
Dichte [g/cm ³]		1.645	0.726	1.325
Menge [mmol]	16.0	23.0	41.0	274
	4.56 g	2.12 ml	5.70 ml	17.55 ml
Equiv.	1.00	1.40	2.60	17.1

3.2. Durchführung

Ein Dreihalskolben wurde unter Vakuum ausgeheizt und die Reaktion unter Stickstoff durchgeführt. 4.56 g Binaphthol wurden in 17.5 ml Dichlormethan suspendiert. Es wurden 2.12 ml Phosphoroxychlorid unter Rühren zugegeben. Über den Tropftrichter wurden 5.70 ml Ethylamin in 3.5 ml Dichlormethan zugegeben, so dass die Lösung immer leicht siedete. Dabei trat eine Farbänderung von milchig-braun nach milchig-grün auf bis sich nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur die Farbe auf milchig-beige einstellte.

Das Reaktionsgemisch wurde in Dichlormethan gelöst und dreimal mit Wasser gewaschen. Anschlies send wurde die organische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel vorsichtig abgezogen. Es wurden 5.45 g (94%) grünlche Kristalle erhalten.

4. Charakterisierung des Produkts

4.1. Infrarotspektrum

Banden [cm ⁻¹]	3413 (w)	3059 (w)	1918 (w)
Interpretation		C-H	
Banden [cm ⁻¹]	1622 (w)	1591 (m)	1509 (m)
Interpretation	C=C (im Ring)	C=C (im Ring)	
Banden [cm ⁻¹]	1464 (m)	1435 (m)	1365 (w)
Interpretation			C-O (Beugung)
Banden [cm ⁻¹]	1303 (s)	1219 (s)	1193 (s)
Interpretation	P=O		C-O
Banden [cm ⁻¹]	1160 (m)	1071 (m)	
Interpretation	C-O	C-O	

Die P=O Bande ist in der Referenz¹ mit 1315 cm⁻¹ angegeben.

4.2. NMR

Zur Sicherheit wurde ein NMR durchgeführt, welches ebenfalls bestätigte, dass das gewünschte Produkt vorliegt. Das NMR befindet sich im Anhang.

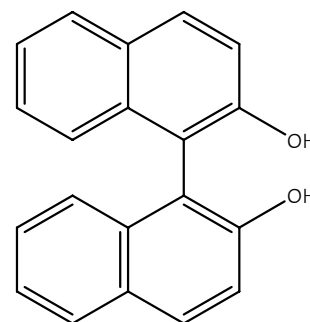
5. Sicherheit und Toxikologie³

β-Binaphthol

Molekül Formel: C₂₀H₁₄O₂
Mol Gewicht: 286.32 g
CAS Nummer: 602-09-5
Schmelzpunkt: 214-217 °C

Xi Reizend

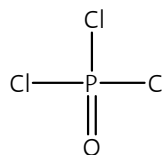
R36/37/38 Reizt die Augen, die Haut und die Atemwege.
S24/25 Handschuhe und Brille tragen.



³ <http://www.inventory-loc.ethz.ch>

Phosphoroxychlorid

Molekül Formel: Cl_3OP
Mol Gewicht: 153.33
CAS Nummer: 10025-87-3
Dichte: 1.645
Schmelzpunkt: $1.25\text{ }^\circ\text{C}$
Siedepunkt: $105.8\text{ }^\circ\text{C}$



T+ Sehr Giftig

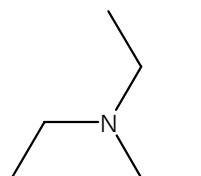
C Reizend

R14/22/26/35 Nicht einatmen, vor Wasser schützen.

S26/36/37/39/45/7/8 Behälter vor Feuchtigkeit schützen, Hand und Augenschutz.

Triethylamin

Molekülformel: $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$
Mol Gewicht: 101.19
CAS Nummer: 121-44-8
Dichte: 0.726
Schmelzpunkt: $-115\text{--}114\text{ }^\circ\text{C}$
Siedepunkt: $88.8\text{ }^\circ\text{C}$



F Entzündlich

Xi Reizend

R11/36/37 Brennbar.

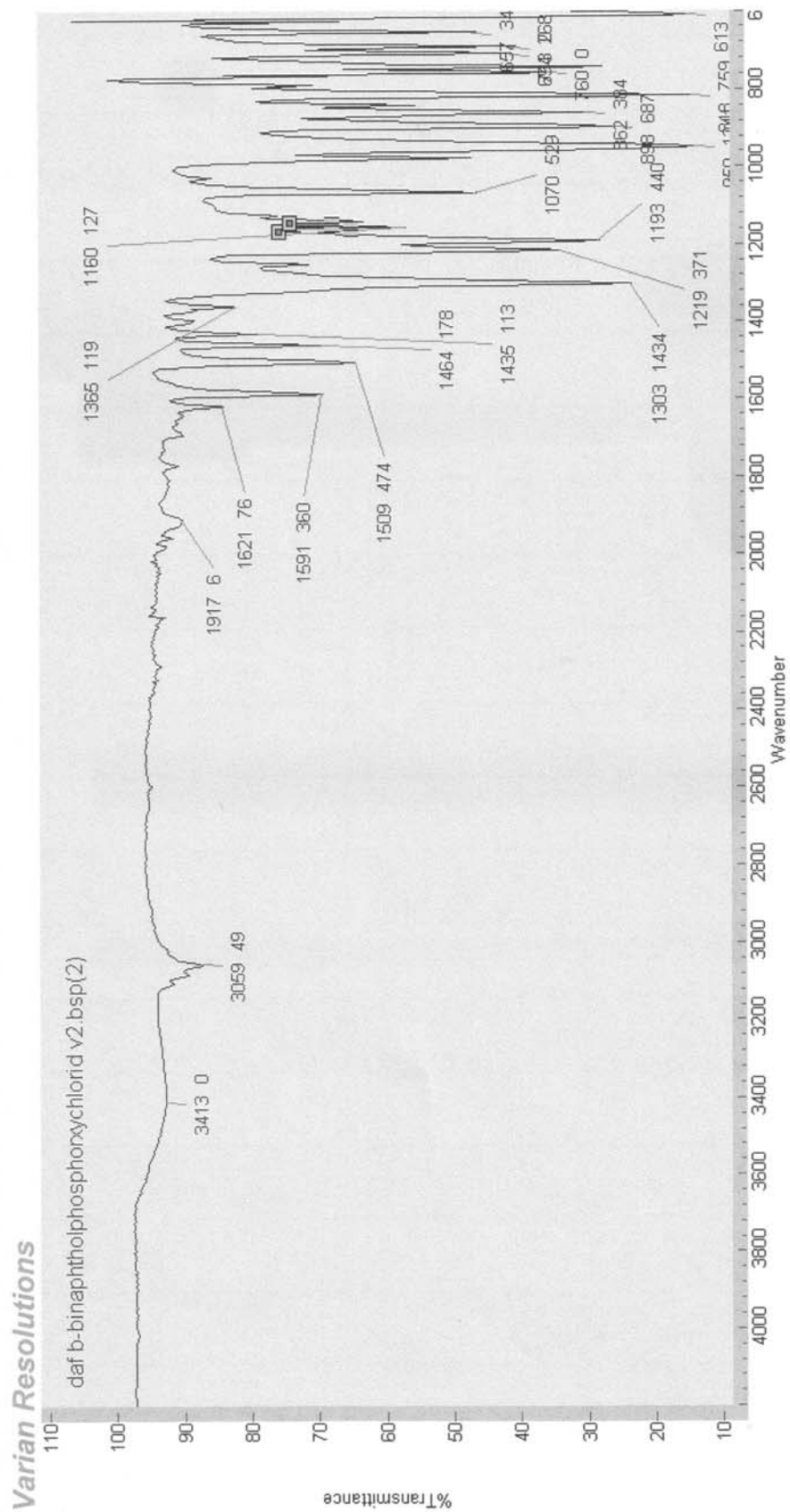
S16/26/29 Haut und Augen schützen.

6. Bemerkungen

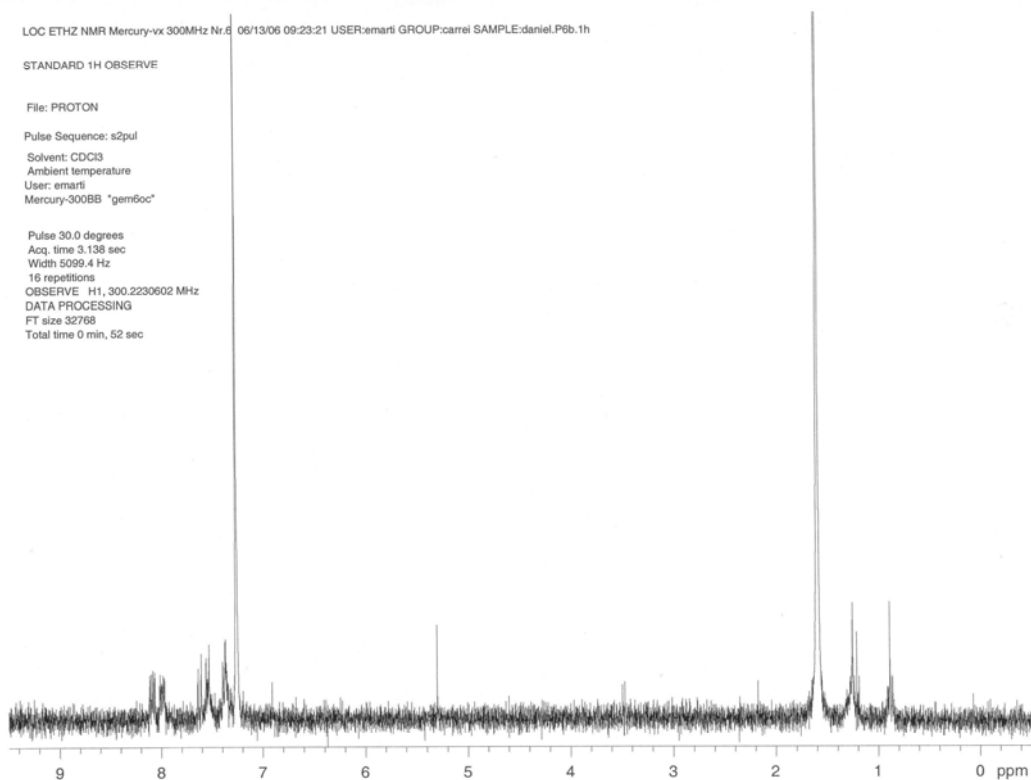
Bei der Synthese traten keine Probleme auf. Es bildet sich im Gegensatz zur Beschreibung in der Anleitung keine voluminöse, dunkelgrüne Masse, sondern leicht grünlich gelbe Kristalle. Es wurden 5.45 g (94%) erhalten. Dies ist mehr als in der Referenz¹ angegeben und könnte von Lösungsmittelresten stammen.

7. Anhang

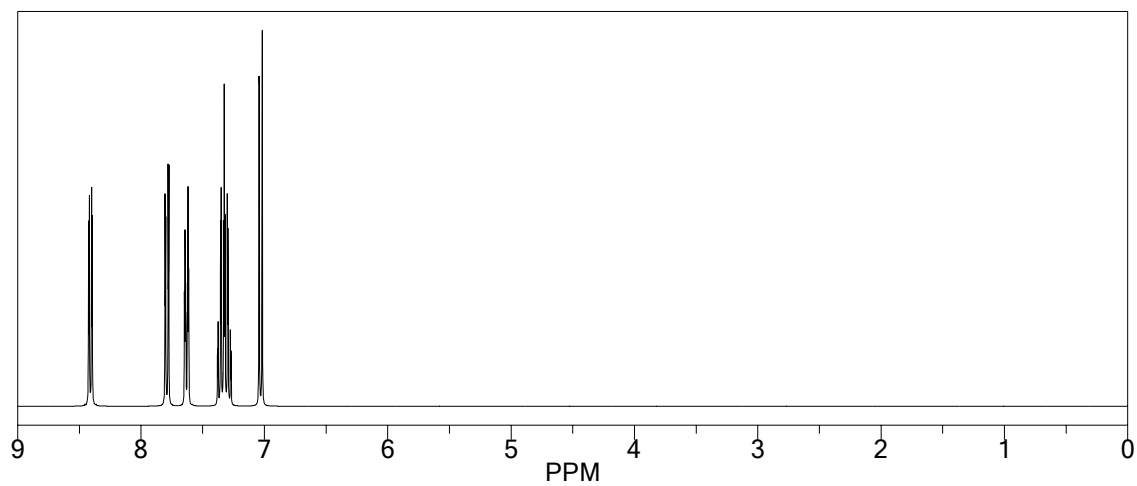
7.1. Gemessenes Infrarotspektrum



7.2. NMR

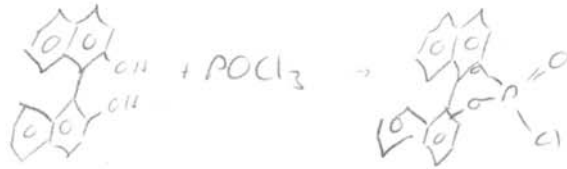


7.3. Referenz NMR aus Chemdraw



7.4. Laborjournal

(±) - 1,1' - Binaphthyl-2,2' - Phosphorsäurechlorid 9



4,56 g β-Binaphthol

3,49 g POCl₃

4,14 g Et₃N

100 ml → 20 ml (→ 17,54)

4,56 g β-Binaphthol

+ 17,5 ml CH₂Cl₂

POCl₃ (21,645 g/ml) → 2,12 ml

Et₃N (20,776 g/ml) → 5,70 ml (zw. 5,5-6,0)

in 3,5 ml CH₂Cl₂
→ 3,5 ml

→ langsam zu tropfen

von Braun milchig

zu grün durchsichtig

→ zu beige milchig

Rühre Start 14:45

ende 15:55

100 ml H₂O → 17,54 ml H₂O waschen
mehr

in Methylchlorid gelöst + Wasser

gewaschen (3x)

→ MgSO₄ getrocknet

→ eingeleert

→ 5,4521 g erhalten