

2.8

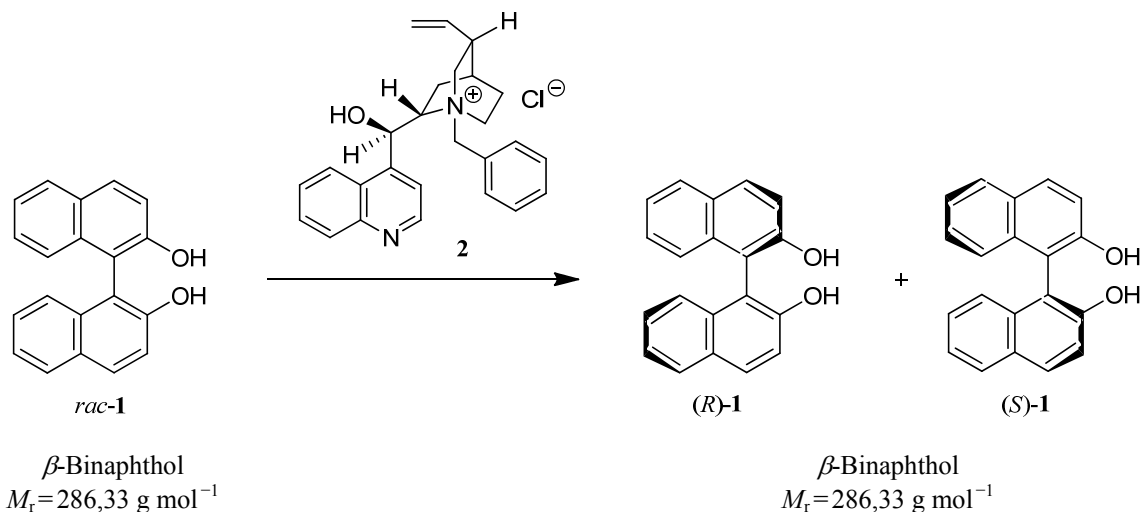
Racematspaltung von 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl

Chemikalien

1,35 g (4,7 mmol) β -Binaphthol	R: 36, 37, 38 S: 22, 24, 25	$F_p=209-211\text{ }^\circ\text{C}$
1 g (2,4 mmol) <i>N</i> -Benzylcinchonidiniumchlorid	R: 36, 37, 38 S: 22, 24, 25	
27 mL Methanol	R: 11, 23, 25 S: 7, 16, 24, 45	$K_p=64-65\text{ }^\circ\text{C}$
70 mL Essigsäureethylester	R: 11 S: 16, 23, 29, 33	$K_p=77\text{ }^\circ\text{C}$
24 mL Salzsäure ($c=1\text{ mol L}^{-1}$)	R: 36, 38 S: 2, 28	
8 mL Toluol	R: 11, 20 S: 16, 25, 29, 33	$K_p=111\text{ }^\circ\text{C}$
10 mL Ethanol	R: 11 S: 7, 16	$K_p=78\text{ }^\circ\text{C}$

R 11:	Leichtentzündlich
R 20:	Gesundheitsschädlich beim Einatmen
R 23:	Giftig beim Einatmen
R 25:	Giftig beim Verschlucken
R 36:	Reizt die Augen
R 37:	Reizt die Atmungsorgane
R 38:	Reizt die Haut
S 2:	Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen
S 7:	Behälter dicht geschlossen halten
S 16:	Von Zündquellen fernhalten – Nicht rauchen
S 22:	Staub nicht einatmen
S 23:	Dampf nicht einatmen
S 24:	Berührung mit der Haut vermeiden
S 25:	Berührung mit den Augen vermeiden
S 28:	Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen
S 29:	Nicht in die Kanalisation gelangen lassen
S 33:	Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladung treffen
S 36:	Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen
S 39:	Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen
S 45:	Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen

Reaktionsgleichung



Reaktionsmechanismus

Wesentlich für die hier verwendete Variante der Racematspaltung ist, dass eines der beiden Enantiomere des β -Binaphthols bevorzugt mit dem zugesetzten chiralen Salz einen in Methanol schwerlöslichen Komplex bildet. Das andere Enantiomer geht diese Reaktion nicht bzw. kaum und liegt weiterhin in Methanol gelöst vor. Die Trennung von Komplex und Lösung erfolgt durch Filtration; der abfiltrierte Komplex wird durch Säurezugabe gespalten, so dass das reine Enantiomer erhalten werden kann.

Durchführung

1,35 g *rac*- β -Binaphthol **1** wurden mit 1 g Benzylcinchonidiniumchlorid **2** in 27 mL Methanol gelöst und über Nacht stehen gelassen, wobei ein 1:1-Komplex aus **2** und (*R*)-**1** auskristallisierte, der abfiltriert wurde. Die Mutterlauge wurde im Vakuum eingeeengt und der dabei entstehende feste Rückstand wurde zweimal mit je 5 mL Essigsäureethylester extrahiert. Es blieb ein 1:1-Komplex aus **2** und (*R*)-**1** zurück, welcher abfiltriert wurde. Die Essigester-Lösung wurde im Vakuum eingeeengt; zurück blieb eine eutektische Mischung aus (*S*)- und (*R*)-Enantiomer, die aufgrund von Verunreinigungen leicht gelblich gefärbt war. Die abfiltrierten Feststoffe von 1:1-Komplex aus **2** und (*R*)-**1** wurden in etwas Salzsäure ($c = 1 \text{ mol L}^{-1}$) gegeben, anschließend wurde die Lösung dreimal mit je 10 mL Essigsäureethylester extrahiert. Die organischen Phasen wurden im Vakuum eingeeengt und aus Toluol umkristallisiert. Nach dem Trocknen blieb ein weißes Pulver von (*R*)-**1** zurück. Die salzsaure Lösung wurde mit Natriumbicarbonat neutralisiert, dabei fiel **2** als weißer Feststoff aus, dieser wurde abfiltriert, aus einer Ethanol-Wasser-Mischung umkristallisiert und getrocknet.

Auswertung

Einwaage an Racemat:	1,35 g (9 mmol)
theoretische Ausbeute an (<i>R</i>)-Enantiomer:	0,67 g (100% der Theorie)
Literaturausbeute:	0,50 g (74% der Theorie)
experimentelle Ausbeute:	0,48 g (1,68 mmol; 71,6% der Theorie, 96,0% der Literatur)
Literaturausbeute an (<i>S</i>)/(<i>R</i>)-Mischung:	0,71 g
experimentelle Ausbeute:	0,68 g (95,8% der Literatur)
theoretische Ausbeute an Salz:	1,00 g
Literaturausbeute:	0,80 g (80% der Theorie)
experimentelle Ausbeute:	0,79 g (1,88 mmol; 79,0% der Theorie, 98,8% der Literatur)

Literatur

[1] Q.-S. Hu, D. Vitharana, L. Pu, *Tetrahedron Asymm.* **1995**, 6(9), 2123-2126.