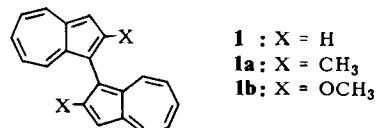


Enantiomerentrennung, Circulardichroismus und absolute Konfiguration von 1,1'-Biazulenen**

Von Akio Tajiri*, Masahiko Fukuda, Masahiro Hatano, Tadayoshi Morita und Kahei Takase

rac-2,2'-Dimethyl-1,1'-biazulen **rac-1a**^[4] wurde durch HPLC an (+)-Polytriphenylmethylethacrylat^[5] (Raumtemperatur, Hexan/2-Propanol 80:20) in die Enantiomere gespalten. Die zuerst eluierte Fraktion von **1a** war links-



drehend und zeigte ein ausgeprägtes negatives CD-Couplet im Bereich 30 000–40 000 cm⁻¹ (Fig. 2); die zweite Fraktion war rechtsdrehend und ergab ein spiegelbildliches CD-Spektrum. Demnach war die Racematspaltung von **rac-1a** vollständig.

Einem angeregten elektronischen Zustand von Azulen (Fig. 3a) entsprechen in **rac-1,1'-Biazulen 1** zwei elektronische Zustände **A** und **B** (Punktgruppe C₂), von denen **B**

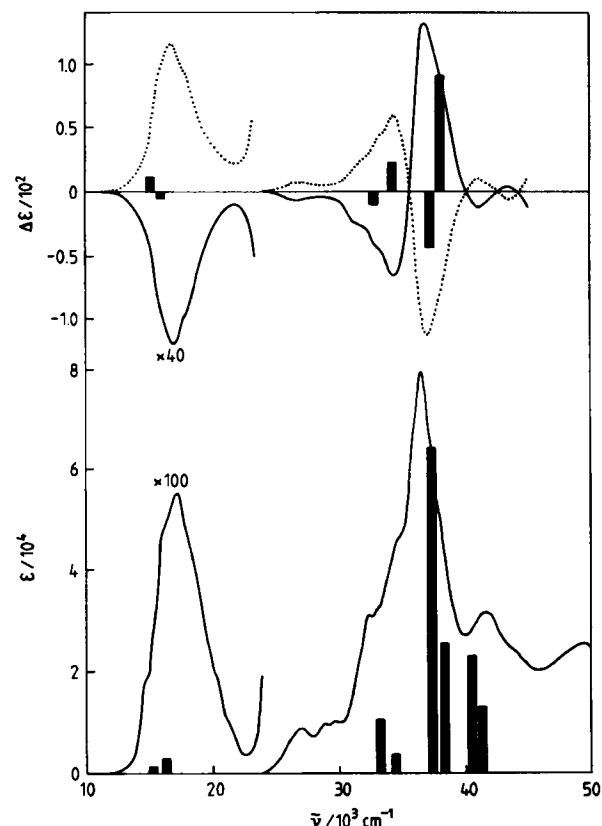


Fig. 2. Gemessene (Kurven) und berechnete (Säulen) Absorptionspektren (unten) und CD-Spektren (oben) von **1a** bei Raumtemperatur; — erste Fraktion, zweite Fraktion.

[*] Dr. A. Tajiri, M. Fukuda, Prof. Dr. M. Hatano
Chemical Research Institute of Non-aqueous Solutions
Tohoku University, Sendai 980 (Japan)

Dr. T. Morita, Prof. Dr. K. Takase
Department of Chemistry, Faculty of Science
Tohoku University, Sendai 980 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde zum Teil vom Ministry of Education, Science and Culture of Japan und von der Nissan Science Foundation (M. H.) unterstützt.

stabiler ist als **A** (Fig. 3b). Bei **rac-1** beruht sowohl der Übergang **A**→**A** als auch **B**→**A** auf einer Anregung des Azulens, bei der die Polarisation in Richtung der langen Achse einen bestimmten Wert hat^[6] und die Rotationsstärke für alle Werte des Diederwinkels α zwischen den Ebenen der Azulenylgruppen außer 0 und 180° sich von Null unterscheidet. Nimmt man an, daß die absolute Konfiguration **R** ist (siehe Fig. 3c), dann führt eine Chiralitätsbetrachtung^[9] dazu, negative CD-Banden dem Übergang **B**→**A** und positive dem Übergang **A**→**A** zuzuordnen (Fig. 3d). Ähnliche Betrachtungen kehren das Vorzeichen der CD-Banden für die **S**-Konfiguration um; der Zustand **B** bleibt jedoch der energieärmere.

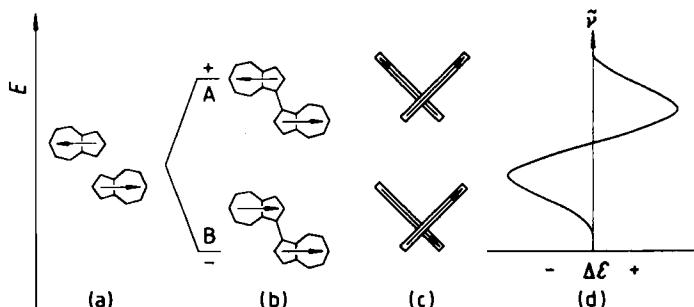


Fig. 3. Die Exciton-Chiralitätsregel für (R)-1,1'-Biazulen (R)-1.

Diese Überlegungen wurden auch durch CNDO/S-Rechnungen gestützt. Dabei gingen wir von der **R**-Konfiguration mit einem Diederwinkel von 130° aus; dieser wurde aus dem Minimum der für **1** berechneten potentiellen Energie (CNDO/2) erhalten. Der für 37 300 cm⁻¹ vorausgesagte Übergang **B**→**A** hat nach den Berechnungen negativen Circulardichroismus; beobachtet wurde eine negative CD-Bande bei 34 400 cm⁻¹. Für den bei 37 900 cm⁻¹ erwarteten Übergang **A**→**A** wurde positiver Circulardichroismus vorausgesagt; beobachtet wurde eine positive CD-Bande bei 37 200 cm⁻¹. Daraus schließen wir, daß die erste Fraktion der Enantiomerentrennung von **rac-1a** die **R**-(-)- und die zweite die **S**-(+)-Konfiguration hat.

Im Gegensatz zu der bemerkenswerten Stabilität von (**R**)- und (**S**)-**1a** in Lösung racemisieren (**R**)- und (**S**)-2,2'-Dimethoxy-1,1'-biazulen **1b** nach CD-Messungen bei Raumtemperatur recht schnell ($E_a = 71$ kJ/mol, $k \approx 3.8 \times 10^{-3}$ s⁻¹ (39°C)). Die Racemisierungsenergie ähnelt derjenigen für 1,1'-Binaphthyl-Derivate^[12]. Die sterische Hinderung durch zwei Substituenten dürfte in **1b** kleiner sein als in **1a**, denn in **1b** sind die Methylgruppen jeweils durch ein Sauerstoffatom vom Azulengerüst getrennt.

Eingegangen am 5. Juli,
in veränderter Fassung am 30. August 1983 [Z 452]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 1283–1290

CAS-Registry-Nummern:

(±)-**1**: 87507-85-5 / (±)-**1a**: 87461-60-7 / (**R**)-**1a**: 87507-86-6 / (**S**)-**1a**: 87507-87-7 / (±)-**1b**: 87461-61-8 / (**R**)-**1b**: 87507-88-8 / (**S**)-**1b**: 87507-89-9.

[4] T. Morita, K. Takase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 55 (1982) 1144.

[5] H. Yuki, Y. Okamoto, I. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6356; M. Nakazaki, K. Yamamoto, M. Maeda, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 1985; Y. Okamoto, I. Okamoto, H. Yuki, *Chem. Lett.* 1981, 835; Y. Okamoto, S. Honda, I. Okamoto, H. Yuki, S. Murata, R. Noyori, H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6971; für die Säule danken wir der Daicel Chemical Industries Ltd., Himeji 671-12 (Japan).

[6] R. Hagen, E. Heilbronner, P. A. Straub, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 45.

[9] N. Harada, K. Nakanishi: *Circular Dichroism Spectroscopy—Exciton Coupling in Organic Stereochemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA 1983.

[12] A. S. Cooke, M. M. Harris, *J. Chem. Soc. C* 1967, 988.