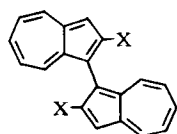


Enantiomerentrennung, Circular dichroismus und absolute Konfiguration von 1,1'-Biazulen^{**}

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 (+)-Polytriphenylmethylmethacrylat^[5] (Raumtemperatur, Hexan/2-Propanol 80:20) in die Enantiomere gespalten. Die zuerst eluierte Fraktion von 1a war links-



1 : X = H
1a : X = CH₃
1b : X = OCH₃

drehend und zeigte ein ausgeprägtes negatives CD-Couplet im Bereich 30000–40000 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

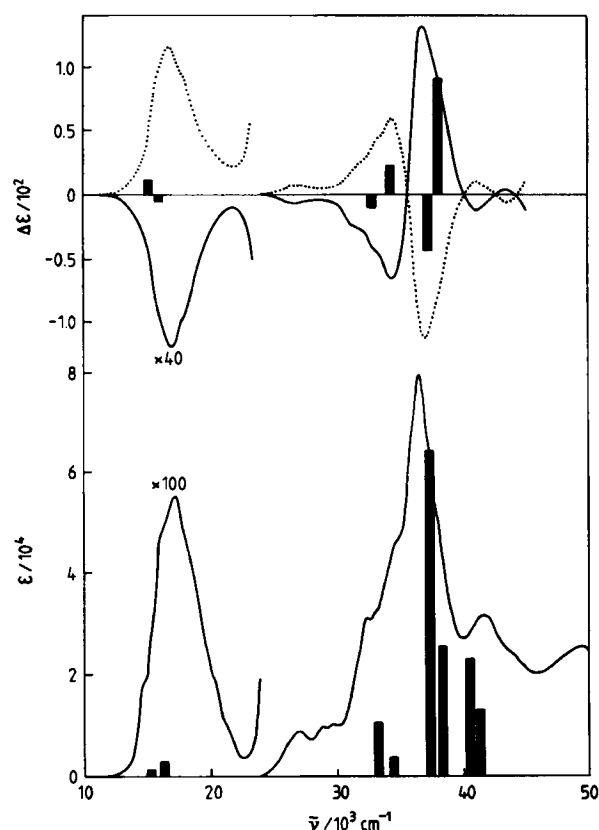


Fig. 2. Gemessene (Kurven) und berechnete (Säulen) Absorptionsspektren (unten) und CD-Spektren (oben) von 1a bei Raumtemperatur; — erste Fraktion, zweite Fraktion.

[*] 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 Azulanylgruppen 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.

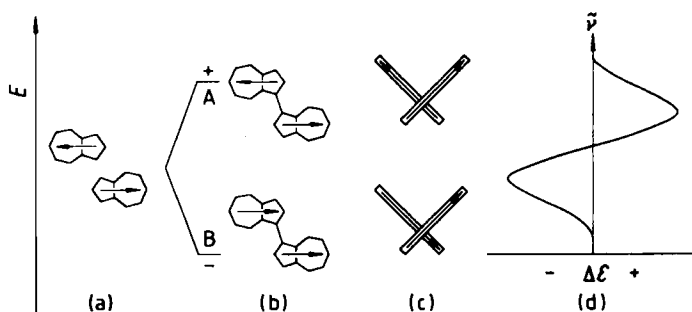


Fig. 3. Die Exciton-Chiralitätsregel für (*R*)-1,1'-Biazulen (*R*)-1.

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 37300 cm⁻¹ vorausgesagte Übergang B←A hat nach den Berechnungen negativen Circular dichroismus; beobachtet wurde eine negative CD-Bande bei 34400 cm⁻¹. Für den bei 37900 cm⁻¹ erwarteten Übergang A←A wurde positiver Circular dichroismus vorausgesagt; beobachtet wurde eine positive CD-Bande bei 37200 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, $k \approx 3.8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (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.