

Abb. 1. Molekülstruktur von **1d** im Kristall (Modell B). Die Schwingungselipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen, gestrichene und ungestrichene Atome sind durch die kristallographische Zentrosymmetrie äquivalent, die fehlgeordneten Bor- und Sauerstoffatome sind mit gestrichelter Randellipse dargestellt, und die Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber weggelassen. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] (Standardabweichungen in Klammern): B-B' 1.599(9), B-O 1.247(7), B'-O 1.365(7), B-C 1.607(7), B'-C' 1.510(7); O-B-B' 54.4(3), B-O-B' 72.3(4), C-B-B' 172.2(5), C'-B-B 171.9(5).

mol⁻¹ höher als die der voll optimierten Struktur von **1a** (CISD/DZP-Niveau). Zusammenfassend ergibt die Verfeinerung nach Modell B eine weitaus bessere Übereinstimmung von Theorie und Experiment, d. h. die nach Modell B ermittelten Strukturdaten für **1d** sind bedeutend zuverlässiger als die nach Modell A^[3].

Erwähnenswert ist jedoch, daß Korrelationen zwischen den verfeinerten Parametern (besonders den anisotropen Versetzungsfaktoren (ADPs)) die experimentellen Fehlergrenzen über das üblicherweise verwendete 3σ -Kriterium haben. Darüber hinaus sollten die großen Schwingungsspektren des Sauerstoffatoms senkrecht zur BBO-Ebene die beobachtete BO-Bindungslänge artifiziell verkürzen. Auch sollten die SiMe₃-Positionen durch die Fehlordnung im BBO-Ring beeinflußt sein. Anzeichen dafür gibt es bei der Analyse der ADPs der entsprechenden Atome. Es war jedoch nicht möglich, diese in getrennte Lagen aufzulösen. Basierend auf den ab-initio-Daten in Tabelle 1 schlagen wir 1.39 Å als Referenzwert für die BO-Bindungslänge in Oxadi-boriranen vor.

Nachdem kristallographische Kriterien (z.B. *R*-Werte) keine Entscheidung zwischen den beiden alternativen Strukturmodellen A und B für **1d** ermöglicht hatten, konnte jetzt anhand von Rechnungen Modell B (Abb. 1) als das realistischere ermittelt werden.

Dies zeigt einmal mehr, daß dann, wenn die experimentellen Ergebnisse nicht mit denen aus ab-initio-Rechnungen auf hohem Niveau übereinstimmen, die Experimentatoren andere mögliche Interpretationen ihrer Daten in Betracht ziehen sollten, insbesondere wenn diese zu einer besseren Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen von Theorie und Experiment führen.

Eingegangen am 9. Februar 1993 [Z 5857]

- [1] Siehe beispielsweise A. Domenico, I. Hargittai, *Accurate Molecular Structures*, Oxford University Press, Oxford, 1992.
- [2] Die theoretisch und experimentell ermittelten Geometrien, berechnete Energien und NMR-chemische Verschiebungen von Boranen und Carbananen wurden betrachtet in: M. Bühl, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 477.
- [3] P. Paetzold, L. Géret-Baumgarten, R. Boese, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1071; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1040; siehe auch „Highlight“: H. Grützmacher, *ibid.* **1992**, *104*, 1358 bzw. **1992**, *31*, 1329.
- [4] C. Liang, L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1878.
- [5] Die Geometrien wurden für **1a** mit C_{2v} -Symmetrie, für **1b** und **1c** mit C_2 -Symmetrie voll optimiert, und zwar auf dem SCFCISD [6a] und CCSD(T)-Niveau [6b] unter Verwendung kontrahierter Huzinaga/Dun-

ning-Basisätze [6c]: DZP (9s5pld/4s2pld) für B ($\alpha_d = 0.7$), C ($\alpha_d = 0.75$) und O ($\alpha_d = 0.85$), (11s7p1d/6s4pld) für Si ($\alpha_d = 0.5$) und 4spl/2spl für H ($\alpha_p = 0.75$); TZP (10s6pld/5s3pld) für B und O und (5s1p/3s1p) für H; TZ2Pf (10s6p2dlf/5s3p2dlf) für B ($\alpha_d = 1.4$, 0.35, $\alpha_f = 0.5$) und O ($\alpha_d = 1.7$, 0.425, $\alpha_f = 1.4$), TZP für H.

- [6] a) P. Saxe, D. J. Fox, H. F. Schaefer III, N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 5584; J. E. Rice, R. D. Amos, N. C. Handy, T. J. Lee, H. F. Schaefer III, *ibid.* **1986**, *85*, 963; b) A. C. Scheiner, G. E. Scuseria, J. E. Rice, H. F. Schaefer III, *ibid.* **1987**, *87*, 5461; G. E. Scuseria, C. L. Janssen, H. F. Schaefer III, *ibid.* **1988**, *89*, 7382; c) S. Huzinaga, *ibid.* **1965**, *42*, 1293; T. H. Dunning, Jr., *ibid.* **1971**, *53*, 2823; *ibid.* **1971**, *55*, 716.
- [7] **1c** wurde unter Verwendung des Turbomole-Programmes optimiert: a) M. Häser, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 104. b) R. Ahlrichs, M. Bähr, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165.
- [8] NMR-chemische Verschiebungen wurden unter Verwendung der IGLO-Methode (IGLO = Individual Gauge for Localized Orbitals) ermittelt (W. Kutzelning, *Isr. J. Chem.* **1980**, *19*, 193; M. Schindler, W. Kutzelning, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1919), wobei die folgenden kontrahierten Huzinaga-Basisätze verwendet wurden (S. Huzinaga, *Approximate Atomic Wave Functions*, University of Alberta, Edmonton, 1971): II' (9s5pld/5s4pld) für B ($\alpha_d = 0.5$) und O ($\alpha_d = 1.0$) sowie (3s, 2s) für H. Siehe auch Lit. [7] und W. Kutzelning, M. Schindler, U. Fleischer, in *NMR Basic Princ. Prog.* **1990**, 165.
- [9] Ähnliche Werte wurden mit P. Pulays GIAO-Programm unter Verwendung eines TZP-Basisatzes erhalten: H. Sulzbach, P. von R. Schleyer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [10] Kristallstrukturanalyse von **1d**: Die Zelldaten sind identisch mit den in Lit. [3] publizierten Werten; Verfeinerung zusätzlich mit fehlgeordneten Bor- und Kohlenstoffatomen und Besetzungsfaktoren von 0.5; 2098 unabhängige Intensitäten, 1799 davon beobachtet mit $F_0 \geq 4\sigma(F)$, anisotrope Versetzungsfaktoren für alle Atome außer Wasserstoff; 172 verfeinerte Parameter; $R = 0.0420$, $R_w = 0.0451$ (Modell A: 163 Parameter, $R = 0.0424$, $R_w = 0.0520$). Weitere Einzelheiten zu der Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400204, der Autoren und des Zeitschriftenzitals angefordert werden.
- [11] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl. Clarendon Press, Oxford, 1984.
- [12] G. Gundersen, H. Vahrenkamp, *J. Mol. Struct.* **1976**, *33*, 97.
- [13] Nach ELF-Rechnungen (ELF-Elektronenlokalisierungsfunktion; A. Savin, A. D. Becke, J. Flad, R. Nesper, H. Preuss, H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 409) ist die BB-Bindung in **1a** gebogen, jedoch sind die BO-Bindungen stark in Richtung der Sauerstoffatome polarisiert, weshalb kaum angenommen werden kann, daß sie gebogen sind. Wir danken M. Kaupp, Stuttgart, für diese Analysen.

Trennung der Enantiomere von 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl und 10,10'-Dihydroxy-9,9'-biphenanthryl durch Komplexierung mit *N*-Alkyl-cinchonidiniumhalogeniden**

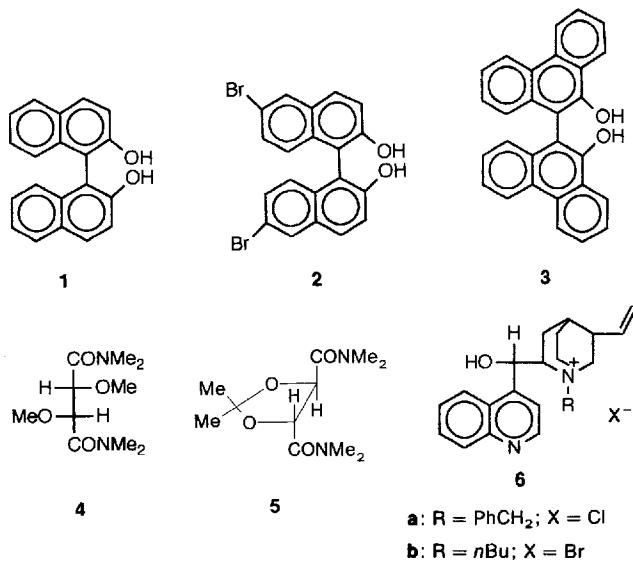
Von Koichi Tanaka, Toru Okada und Fumio Toda*

Die Enantiomere von 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl **1** sind wichtige C_2 -symmetrische, chirale Verbindungen, deren Nutzen sich nicht auf asymmetrische Synthesen beschränkt^[1]. Sie werden auch zur Racematspaltung durch Bildung von Einschlußkomplexen^[2] sowie als chirale Verschiebungsreagentien^[3] eingesetzt. Auch die Enantiomere von 10,10'-Dihydroxy-9,9'-biphenanthryl **3** sind wichtige chirale Wirtverbindungen^[4].

In der Literatur sind einige Methoden zur Trennung der Enantiomere von **1**^[5, 6] und **3**^[6] beschrieben. Eine der effektivsten ist die Bildung von Einschlußkomplexen mit optisch aktivem (*R,R*)-(+)2,3-Dimethoxy-*N,N,N',N'*-tetramethyl-

[*] Prof. F. Toda, Prof. K. Tanaka, T. Okada
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering
Ehime University, Matsuyama, Ehime 790 (Japan)
Telefax: Int. + 899/230672

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur gefördert (Grant-in-Aid for Scientific Research (B), Nr. 04453102).



succinamid **4** bzw. (*R,R*)-(+)-*N,N,N',N'*-Tetramethyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-*trans*-4,5-dicarboxamid **5**^[6]. Ein Nachteil dieser Methode ist, daß die als Wirtverbindungen dienenden Amide **4** und **5**^[7] nicht käuflich sind, sondern vor Durchführung der Trennung aus Weinsäure synthetisiert werden müssen.

Kürzlich entdeckten wir, daß sich die Enantiomere von **1**, dessen 6,6'-Dibromderivat **2** und das Biphenanthrydiol **3** sehr gut durch Bildung von Einschlußkomplexen mit käuflichen *N*-Alkylcinchonidiniumhalogeniden **6** trennen lassen. Beispielsweise – reagiert *N*-Benzylcinchonidiniumchlorid **6a**^[8] (0.74 g, 1.76 mmol) mit *rac*-**1** (1 g, 3.5 mmol) in Methanol (20 mol) innerhalb von 6 h bei Raumtemperatur zu einem 1:1-Einschlußkomplex von **6a** und (+)-**1**, der in Form farbloser Prismen ausfällt (0.89 g, 72% Ausbeute, Schmp. 240–244 °C). Der abgetrennte 1:1-Komplex wurde durch Zugabe von verdünnter HCl zerstört. Anschließende Extraktion mit Essigester führte nach Verdampfung des Lösungsmittels zu (+)-**1** mit 95% ee (0.35 g, 70% Ausbeute, $[\alpha]_D = +31.5$ (*c* = 1.0 in THF)). Umkristallisation des Rohproduktes aus Methanol ergab (+)-**1** mit 100% ee (0.3 g, 60% Ausbeute, $[\alpha]_D = +33.2$ (*c* = 1.0 in THF)). Aus dem Filtrat, welches nach Abtrennung des Komplexes von **6a** mit (+)-**1** verblieb, gewannen wir durch Zugabe von verdünnter HCl (–)-**1** mit 42% ee (0.62 g, 124% Ausbeute, $[\alpha]_D = -13.9$ (*c* = 1.0 in THF)).

Dieses Verfahren bewährt sich auch bei der Trennung der Enantiomeren von **2**. Hierzu wurden **6a** (0.95 g, 2.26 mmol) und *rac*-**2**^[9] (2 g, 4.5 mmol) in Methanol (2 mL)/Essigester (10 mL) ebenfalls 6 h bei Raumtemperatur umgesetzt. Ein 1:1-Einschlußkomplex von **6a** und (–)-**2** fiel in Form von farblosen Prismen aus (1.7 g, 89% Ausbeute, Schmp. 229–232 °C). Zerstörung des Komplexes mit verdünnter HCl ergab (–)-**2** mit 99% ee (0.82 g, 82% Ausbeute, $[\alpha]_D = -51.0$ (*c* = 0.91 in THF)). Aus dem nach Abtrennung des Einschlußkomplexes verbliebenen Filtrat fällten wir durch Zugabe von verdünnter HCl (+)-**2** mit 79% ee (1.1 g, 110% Ausbeute, $[\alpha]_D = +40.7$ (*c* = 1.0 in THF)) aus. Die Enantiomerenreinheit von **1** und **2** bestimmten wir mit Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) unter Verwendung von Chiralpak AS^[10] als optisch aktive stationäre Phase und Hexan/Ethanol (95:5) als Laufmittel.

Interessanterweise eignet sich **6a** aber nicht zur Trennung der Enantiomere von **3**, da **6a** mit **3** keinen Einschlußkomplex bildet. Diese Trennung gelingt dagegen mit *N*-Butyl-cinchonidiniumbromid **6b**^[11]. Zum Beispiel führte die 24stündige Umsetzung von **6b** (0.14 g, 0.33 mmol) mit *rac*-**3**

(0.25 g, 0.65 mmol) in Acetonitril (10 mL) bei Raumtemperatur zu farblosen Prismen des 1:1-Einschlußkomplexes von **6b** und (+)-**3** (0.22 g, 83% Ausbeute, Schmp. 168–169 °C). Zerstörung des Komplexes mit verdünnter HCl ergab (+)-**3** mit 100% ee (0.1 g, 80% Ausbeute, $[\alpha]_D = +58$ (*c* = 1.0 in CHCl₃)). Aus dem nach Abtrennung des Einschlußkomplexes verbliebenen Filtrat isolierten wir nach Behandlung mit verdünnter HCl (–)-**3** mit 58% ee (0.15 g, 80% Ausbeute, $[\alpha]_D = -35$ (*c* = 1.5 in CHCl₃)). Zur Bestimmung der Enantiomerenreinheit von **3** verwendeten wir Chiralcel OC^[10] als stationäre Phase und Hexan/Isopropylalkohol (90:10) als Laufmittel.

Das Cinchonidiniumsalz **6b** bildet weder mit **1** noch mit **2** Einschlußkomplexe. Es ist bemerkenswert, daß das Einschlußverhalten der Cinchonidinderivate **6** äußerst stark vom Alkylsubstituenten am Brückenkopf-N-Atom dieser Verbindungen abhängt. Ursache hierfür könnte eine Art molekularer Erkennung im Einschlußkristall sein.

1 bildet kristalline Einschlußkomplexe mit den Alkalimetallhydroxiden LiOH, NaOH, KOH und CsOH; diese Komplexbildung ermöglicht die Abtrennung der Hydroxide aus wässrigen Lösungen^[12]. IR-Spektren dieser Komplexe lassen das Vorliegen starker Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den OH-Gruppen von **1** und OH[–]-Ionen der Alkalimetallhydroxide erkennen. Auch zwischen den OH-Gruppen von **1**, **2** und **3** und den Halogenid-Gegenionen von **6** bestehen Wasserstoffbrückenbindungen. Dies konnte durch Röntgenstrukturanalysen der entsprechenden Einschlußkomplexe bewiesen werden^[13]. Die Strukturen dieser Komplexe im Kristall werden an anderer Stelle beschrieben.

Die deutlich ausgeprägte chirale Erkennung bei der Bildung von Einschlußkomplexen von **6** mit *C*₂-symmetrischen chiralen Biarylolen wie **1**, **2** und **3** ist bemerkenswert. Sie läßt sich hervorragend zur Trennung der Enantiomere von Biarylolen nutzen. Interessant ist auch, daß sich die Cinchonidinderivate **6** ganz anders Verhalten als Cinchonidin selbst, das mit keiner der Verbindungen **1**–**3** einen Einschlußkomplex bildet^[14]. Entsprechende Ergebnisse könnten auch mit anderen Kombinationen aus Salzen von Alkaloiden oder einfachen chiralen Alkylaminen mit Biarylolen erzielt werden.

Ein eingegangen am 12. März 1993 [Z 5913]

- [1] R. Noyori, I. Tomono, Y. Tanimoto, M. Nishizawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6709; D. Seebach, A. K. Beck, S. Roggo, A. Wonnacott, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3673; B. M. Trost, D. J. Murphy, *Organometallics* **1985**, *4*, 1143; J.-T. Wang, X. Fan, X. Feng, Y.-M. Qian, *Synthesis* **1989**, 291.
- [2] F. Toda, K. Mori, Z. Stein, I. Goldberg, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 1841; K. Mori, F. Toda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 2127; F. Toda, K. Mori, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1059; F. Toda, K. Mori, *ibid.* **1986**, 1357; F. Toda, K. Mori, Z. Stein, I. Goldberg, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 308.
- [3] F. Toda, K. Mori, J. Okada, *Chem. Lett.* **1988**, 131.
- [4] F. Toda, K. Tanaka, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 1807; F. Toda, K. Tanaka, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 7332; G.-H. Lee, Y. Wang, K. Tanaka, F. Toda, *Chem. Lett.* **1988**, 781.
- [5] J. Brussee, J. L. G. Groenendijk, J. M. te Koppele, A. C. A. Jansen, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 3313; S. Miyano, K. Kawahara, Y. Inoue, H. Hashimoto, *Chem. Lett.* **1987**, 355; M. Kawashima, A. Hirayama, *ibid.* **1990**, 2299.
- [6] F. Toda, K. Tanaka, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3607; F. Toda, K. Tanaka, L. R. Nassimbeni, M. Niven, *Chem. Lett.* **1988**, 1371.
- [7] D. Seebach, H.-O. Kalinowsky, B. Bastani, G. Crass, H. Daum, H. Dörr, N. P. DuPreez, V. Ehrig, W. Langer, C. Nüssler, H.-A. Oei, M. Schmidt, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 301.
- [8] S. Colonna, A. Re, H. Wynberg, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1981**, 547.
- [9] M. Vondenhof, J. Mattay, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 985.
- [10] Chiralpak AS und Chiralcel OC wurden von Daicel, Himeji (Japan), bezogen.
- [11] S. Julia, A. Ginebreda, J. Guijer, J. Masana, A. Tomas, S. Colonna, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1981**, 574.
- [12] F. Toda, K. Tanaka, M. C. Wong, T. C. W. Mak, *Chem. Lett.* **1987**, 2069.
- [13] F. Toda, K. Tanaka, I. Goldberg, unveröffentlicht.
- [14] Dagegen bildet Chinin selbst einen Einschlußkomplex mit dem 7,7'-Bis(benzoyloxy)-Derivat von **1**: P. P. Castro, T. M. Georgiadis, F. Diederich, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 5835.