

ZUR STRUKTUR DER LÖSUNGEN - III.¹

RACEMAT-SPALTUNG DURCH EIN OPTISCH AKTIVES LÖSUNGSMITTEL

Arthur Lüttringhaus und Dagmar Berrer

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i.Br.

(Received 6 July 1959)

DIE Literatur² enthält eine Reihe exakt fundierter Angaben, nach denen in optisch aktiven Solventien Löslichkeit, Molvolumen, Viscosität u.ä. für darin gelöste optische Antipoden gleich sind. In einigen ebenso sorgfältig studierten Fällen wurden jedoch signifikante, wenn auch geringe Differenzen für die Antipoden gefunden: so vermochten Buchanan und Graham³ die Antipoden eines (mit Absicht leicht racemisierbar gewählten) atropisomeren Racemates durch ein aktives Lösungsmittel geringfügig zu aktivieren (erreichtes $\alpha = + 0,2^{\circ}$ bzw. $- 0,15^{\circ}$).

Die Widersprüche in der Literatur klären sich unserer Meinung nach weitgehend, wenn man postuliert, dass zur Erzielung sterisch genügend differenzierter und deshalb in der Löslichkeit differierender Solvate die Moleküle von Substrat und Solvens an wenigstens zwei Punkten eng verknüpft

¹ II. Mitt.: R. Worthmann und A. Lüttringhaus, Makromol. Chem. 18/19, 522 (1956).

² Übersicht: K. Freudenberg, Stereochemie S. 555 ff. Leipzig und Wien (1933), sowie 3.

³ C. Buchanan und S. H. Graham, J. Chem. Soc. 500 (1950).

sein sollten,⁴ z.B. durch H-Brücken.⁵ So wird verständlich, dass einfache optisch aktive Kohlenwasserstoffe, Halogenide oder Alkohole zur optischen Aktivierung auf diesem Wege als Substrat wie als Lösungsmittel im allgemeinen versagt haben; ebenso, dass symmetrisch, H-Brücken-aktive Lösungsmittel die Effekte verwischen: d- und l-Ammoniumtartrat haben in d-Glucose-Wasser die gleiche Löslichkeitskurve.⁶

Auf Grund dieser Arbeitshypothese wählten wir als erste Substrat-Beispiele rac. 2,3-Dibrombutandiol-(1,4) (I) und rac. Bis-(4-pyridyl)-glykol (II). Beide liessen sich durch einfaches Umkristallisieren aus rechtsdrehendem D-Di-isopropyl-tartrat (Dipt) sogleich aktivieren.

Spaltung von I: 20 g I in 20 ml Dipt bei + 90°C gelöst: Nach 24 Stunden bei + 18°C (mit rac. I geimpft!): 6 g I, $[\alpha]_D^{20} - 1,79^\circ$; diese aus 10 ml Dipt (8 Tage bei 18 - 20°): 1,9 g I, $[\alpha]_D^{20} - 8,0^\circ$; diese aus 3,5 ml Dipt (14 Tage bei 18 - 20°): 163 mg I, $[\alpha]_D^{20} - 37,8^\circ$ (7% in Methanol).

Die Kristalle von I (wegen der Viscosität des Dipt zwar langsam erscheinend, aber deshalb gut ausgebildet), durch einfaches Abfiltrieren und Waschen mit Methylenchlorid isoliert, enthielten kein Kristall-Lösungsmittel: $C_8H_8Br_2O_2$ (247,9) Ber. C 19,38 H 3,25; Gef. C 19,66 19,60 H 3,33 3,38.

Aus den Mutterlaugen wurden durch Fällern mit Methylenchlorid positiv drehende I-Fractionen erhalten. Inerte Zusatz-Solventien wie Benzol ver-

⁴ Ähnliche Bedingungen erscheinen für Racematspaltung an aktiven Adsorbentien erforderlich: H. Krebs et al., Chem. Ber. 89, 1875 (1956); C. E. Dalgliesh, J. Chem. Soc. 3940 (1952).

⁵ Auf deren etwaige Bedeutung weisen Buchanan und Graham hin: l.c.³

⁶ H.C. Cooper, Amer. Chem. J. 32, 255 (1900).

hindern die optische Aktivierung nicht.

Spaltung von II: 1 g II in 15 ml Dipt 1 Stunde auf 95° erwärmt, von Ungelöstem filtriert, 3 Wochen bei + 18 - 20° gehalten: 63 mg II, $[\alpha]_D^{21} + 5,77^\circ$ (3,2% in Methanol). Optisch reines (+) II hat $[\alpha]_D^{20} + 36,5^\circ$ in Methanol.⁷ Näheres vergl.⁸

⁷ A. Lüttringhaus und D. Berrer, Angew. Chemie 70, 439 (1958).

⁸ D. Berrer, Dissertation Freiburg/Brsg. (1959).