



das homologe Hexapentaen 3 isomerisiert jedoch unter diesen Bedingungen bereits so schnell, daß eine Trennung in die geometrischen Isomeren nicht mehr möglich ist <sup>7)</sup>. Folglich besteht keine Aussicht, bei Zimmertemperatur stabile optisch aktive Heptahexaene oder gar höhere Kumulene mit gerader Anzahl kumulierter Doppelbindungen herzustellen. Wir erhielten aber <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Hinweise <sup>8)</sup>, daß chirale Pentatetraene bei Raumtemperatur für eine Trennung in die optischen Antipoden sterisch gerade noch hinreichend stabil sein sollten.

Nunmehr gelang uns die erste und vollständige Spaltung eines razemischen Pentatetraens (2) in die optischen Antipoden: Es werden 150 mg razemisches 2 <sup>9)</sup> in 5 ml Ether an einer auf 15°C gekühlten Säule (100 cm Länge, 2 cm Innendurchmesser) mikrokristalliner Peracetylcellulose <sup>10)</sup> (Korngröße 59-90 µm) mit Pentan als Laufmittel chromatographiert. Das Eluat wird UV-spektroskopisch und polarimetrisch analysiert. Es ergeben sich Zeitdiagramme der Art Abb.1. Einmaliger Durchlauf durch die Säule führt bereits zu vollständiger Trennung der Antipoden. Das negativ drehende Enantiomere wird mit Pentan nur sehr langsam eluiert und wird schließlich mit Ether von der Säule gewaschen. Nach einmaliger Umkristallisation aus Methanol bei -80°C zeigen die Enantiomeren die in Tab.1 angegebenen optischen Drehungen und Festpunkte. Weitere Reinigungsmethoden ändern diese Daten nicht mehr. Die <sup>1</sup>H-NMR- und IR-Spektren der Antipoden und des Razemats sind identisch.

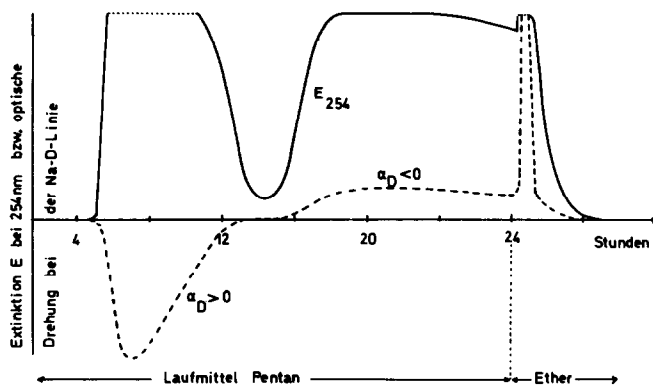
Die Enantiomeren 2 razemisieren in Lösung thermisch (Ultrathermostat) unter Lichtausschluß mit den in Tab. 2 angegebenen Aktivierungsparametern. Abb.2 zeigt die polarimetrisch gemessene zeitliche Abnahme der optischen Drehung bei der Na-D-Linie bei 358.1 K. Variation des Lösungsmittels hat keinen meßbaren

Tabelle 1. Optische Drehungen und Festpunkte  
der Pentatetraene 2

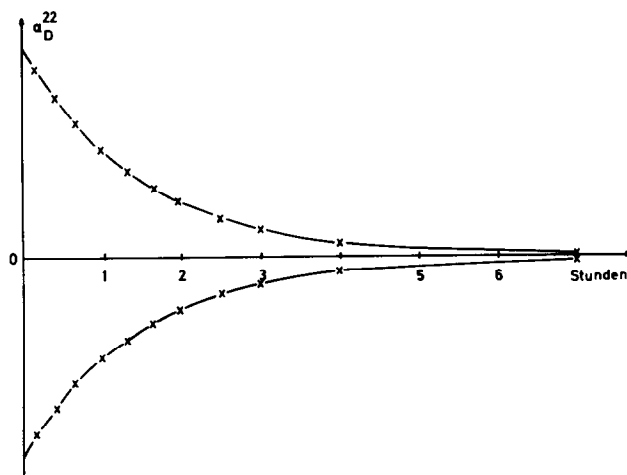
Verb. <u>2</u>	$[\alpha]_D^{22}$ (c= 0.8; CHCl <sub>3</sub> )	Fp (°C)
Razemat	0°	130
(+)-Enantiomeres	+336.6°	113
(-)-Enantiomeres	-336.0°	112

Einfluß auf die  
Razemisierungsbarriere.

Zum Vergleich sind in  
Tab.2 auch die  
Aktivierungsparameter der  
geometrischen Isomeri-  
sierung des Butatriens 1



**Abb.1.** Extinktion und optische Drehung des Eluats der chromatographischen Trennung des Pentatetraens 2 an einer Peracetylcellulosesäule mit Pentan und später Ether als Laufmittel.



**Abb.2.** Razemisierung der enantiomeren Pentatetraene 2 in n-Nonan bei 258.1 K.

**Tabelle 2.** Aktivierungsparameter der behinderten Rotation um das Doppelbindungssystem der Kumulene 1 bis 3

Verbindung	$\Delta H^\ddagger$ (kJmol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\ddagger$ (JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G_{298}^\ddagger$ (kJmol <sup>-1</sup> )
<u>1</u> a)	113.0 ± 2	-32 ± 5	122.5 ± 1
<u>2</u> b)	109.4 ± 1	-18 ± 5	114.8 ± 1
<u>3</u> c)	80 ± 6	-23 ± 15	86.9 ± 4

a) NMR-spektroskopisch in Chlorbenzol für die Z→E-Isomerisierung bestimmt.

b) Polarimetrisch in n-Nonan bestimmt.

c) Mittels DNMR in Nitrobenzol für die Z→E-Isomerisierung bestimmt.

und des Hexapentaens 3 aufgeführt <sup>5)</sup>. Die Aktivierungsenthalpien der behinderten Rotation um die Kumulenchse nehmen also zwar monoton, jedoch nicht in gleichgroßen Schritten mit zunehmender Anzahl kumulierter Doppelbindungen ab.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Förderung dieser Arbeit.

#### LITERATUR

- 1) E.Ruch, *Angew.Chem.* 89, 67 (1977); *Angew.Chem., Int.Ed.Engl.* 16, 65 (1977).
- 2) E.Ruch, W.Runge und G.Kresze, *Angew.Chem.* 85, 10 (1973); *Angew. Chem., Int.Ed.Engl.* 12, 20 (1973).
- 3) P.Maitland und W.H.Mills, *Nature* 135, 994 (1935).
- 4) P.Maitland und W.H.Mills, *J.Chem.Soc.* 1936, 987.
- 5) K.Bertsch, G.Karich und J.C.Jochims, *Chem.Ber.* 110, 3304 (1977) und Zitate darin.
- 6) R.Kuhn und B.Schulz, *Chem.Ber.* 98, 3218 (1965).
- 7) R.Kuhn, B.Schulz und G.Karich, *Angew.Chem.* 78, 449 (1966); *Angew.Chem., Int.Ed.Engl.* 5, 420 (1966).
- 8) J.C.Jochims und G.Karich, *Tetrahedron Lett.* 1976, 1395.
- 9) G.Karich und J.C.Jochims, *Chem.Ber.* 110, 2680 (1977).
- 10) G.Hesse und R.Hagel, *Liebigs Ann.Chem.* 1976, 996.