

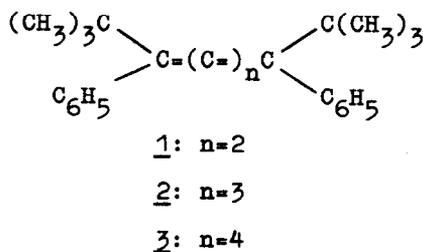
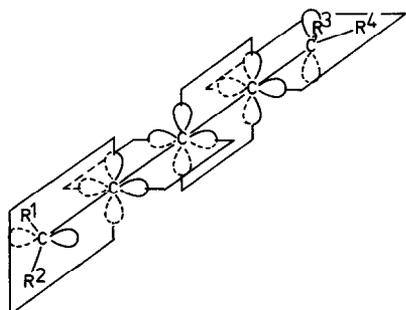
ENANTIOMERE PENTATETRAENE UND DEREN BARRIERE DER THERMISCHEN RAZEMISIERUNG

K.Bertsch und J.C.Jochims *)

Fachbereich Chemie der Universität Konstanz, Postfach 7733, D-7750 Konstanz

(Received in Germany 26 September 1977; received in UK for publication 21 October 1977)

Für Molekülgerüste mit D_{2d} -Symmetrie und vier Gerüstplätzen existieren nach Ruch ¹⁾ Homochiralitätspolynome, die, falls sie stetig von einem ligandenspezifischen Parameter β^i an jedem Gerüstplatz i abhängen, proportional $(\beta^1 - \beta^2)(\beta^3 - \beta^4)$ sind. Bei nur zwei Ligandensorten verschwinden die Homochiralitätspolynome nur dann nicht, d.h. das Molekül ist chiral, falls $R^1 \neq R^2$ und $R^3 \neq R^4$ ist. Beispiele sind Allene mit ungleichen Substituenten an jedem Molekülende ²⁾ und alle entsprechend substituierten Kumulene mit einer geraden Anzahl kumulierter Doppelbindungen, also Pentatetraene, Heptahexaene usw. Obwohl heterochirale Allene bereits 1935 von Maitland und Mills dargestellt werden konnten ^{3,4)} und seither zahlreiche optisch aktive Allene bekannt geworden sind, gelang bisher offensichtlich in keinem Fall die Darstellung eines optisch aktiven Kumulens. Es war auch fraglich, ob enantiomere Kumulene bei Zimmertemperatur sterisch stabil sein würden, denn nach Rechnungen und einigen Messungen ⁵⁾ ist bekannt, daß die Barrieren der behinderten Rotation um die Kumulenenachse mit zunehmender Anzahl kumulierter Doppelbindungen monoton gegen Null hin abnehmen. So läßt sich zwar das Butatrien 1 in bei Zimmertemperatur stabile geometrische Isomere trennen ⁶⁾,



das homologe Hexapentaen 3 isomerisiert jedoch unter diesen Bedingungen bereits so schnell, daß eine Trennung in die geometrischen Isomeren nicht mehr möglich ist ⁷⁾. Folglich besteht keine Aussicht, bei Zimmertemperatur stabile optisch aktive Heptahexaene oder gar höhere Kumulene mit gerader Anzahl kumulierter Doppelbindungen herzustellen. Wir erhielten aber ¹H-NMR-spektroskopische Hinweise ⁸⁾, 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 ⁹⁾ in 5 ml Ether an einer auf 15°C gekühlten Säule (100 cm Länge, 2 cm Innendurchmesser) mikrokristalliner Peracetylcellulose ¹⁰⁾ (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 ¹H-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 ₃)	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

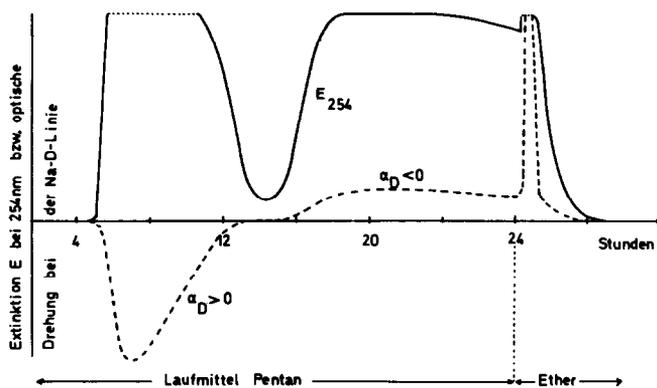


Abb.1. Extinktion und optische Drehung des Eluats der chromatographischen Trennung des Pentatetraens 2 an einer Peracetylcellulosesäule mit Pentan und später Ether als Laufmittel.

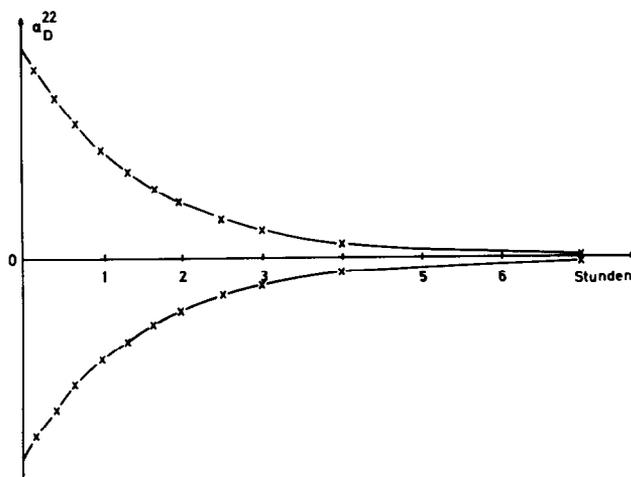


Abb.2. Razemisierung der enantiomeren Pentatetraene 2 in n-Nonan bei 258.1 K.

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

Verbindung	ΔH^\ddagger (kJmol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (JK ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔG_{298}^\ddagger (kJmol ⁻¹)
<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 ⁵⁾. 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.