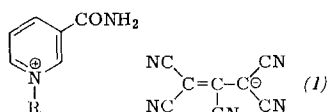


Neues aus der Cyankohlenstoffchemie

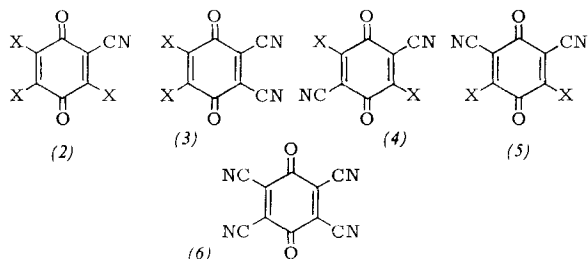
K. Wallenfels, Freiburg/Brsg. (Nach Versuchen mit G. Bachmann, H. Diekmann, K. Friedrich, D. Hofmann und R. Kern)

Kolloquium im Institut für Organische Chemie der Universität Basel (Schweiz), 29. November 1963

1. *Dihydropyridine und Tetracyanäthylen*: Reduziertes Diphosphopyridinnucleotid (DPNH) und Modellverbindungen (PyH) reduzieren Tetracyanäthylen (TCNE) unter Bildung des Anionenradikals TCNE^{•-}, das sich am charakteristischen „Hahnenkammspektrum“ mit 12 Maxima zwischen 350 und 500 mμ qualitativ erkennen und quantitativ bestimmen läßt. Die Intensität dieser Absorption ist abhängig vom scheinbaren Redoxpotential des entsprechenden Py⁺ ⇌ PyH-Systems [1]. Die vorübergehende Tieffärbung beim Mischen von PyH mit TCNE wird auf die Bildung eines Ladungsübertragungskomplexes zurückgeführt. Die Reduktion zum Radikal wird auf H⁻-Übergang zurückgeführt. Dieser führt zur Bildung von TCNEH⁻, das sich mit TCNE ins Gleichgewicht setzt: TCNEH⁻ + TCNE ⇌ 2 TCNE^{•-} + H⁺. Dieses System ist das aliphatische Gegenstück zu einem Chinon-Gleichgewicht, das durch hohe Stabilität der Semichinonstufe charakterisiert ist. Nach der Reaktion von PyH mit 4 Mol TCNE in Acetonitril erhält man beim Verdünnen mit Wasser kristallisiertes Pyridinium-pentacyanpropenid (1) (Ausbeute: ca. 90 %).



2. *Cyanchinone*: Von den 6 möglichen cyan-substituierten Benzochinonen wurden die Verbindungen (2)–(6), X = Cl,



Br, J, OH oder OR, synthetisiert. Mit zunehmender Cyan-substitution steigt die Elektronenaffinität der Halogen- und H-substituierten Verbindungen; entsprechend nimmt die Dissoziation der OH-substituierten Chinone sowie der Hydrochinone zu.

3. *Cyanaromaten*: Eine ähnliche Veränderung physikalischer Eigenschaften stellt man auch bei zunehmender Substitution des Benzolringes mit Cyangruppen fest. Pentacyantoluol weist eine hohe C–H-Acidität auf, es bildet ein tiefblaues Anion, das in Wasser schnell weiter reagiert. Die Pyrenkomplexe von Tetracyan-m-xylol, Pentacyantoluol und Hexacyanbenzol [2] sind gelb, rot bzw. blau-grün (Lösungsfarbe in Acetonitril). Aufgrund einer Differential-Thermoanalyse erwies sich Hexacyanbenzol als stabil bis 475 °C. Bei dieser Temperatur sublimiert es schnell ohne Zersetzung. [VB 772]

[1] K. Wallenfels, H. Diekmann u. F. Kubowitz, Liebigs Ann. Chem. 621, 174 (1959).

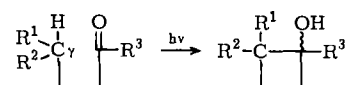
[2] K. Wallenfels u. K. Friedrich, Tetrahedron Letters 19, 1223 (1963).

Photochemische Reaktionen von Steroiden

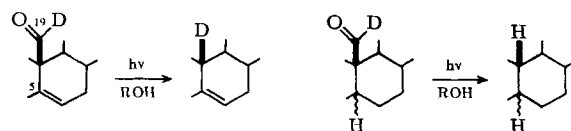
O. Jeger, Zürich (Schweiz)

GDCh-Ortsverband Unterfranken, am 29. November 1963 in Würzburg

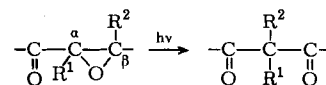
Einige neuartige photochemische Reaktionen von Carbonylverbindungen wurden systematisch an Beispielen der Steroid- und Terpenreihe in Abhängigkeit von der Struktur der Ausgangsverbindungen und der Reaktionsbedingungen klassifiziert.



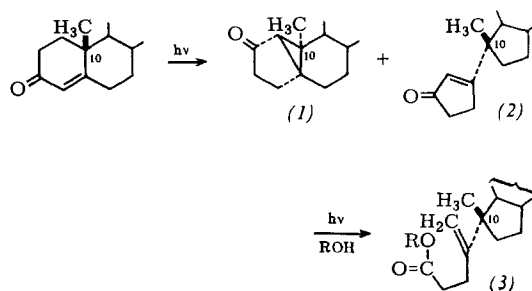
Bei der Umwandlung gesättigter Aldehyde und Ketone mit γ-ständigem Wasserstoff zu sek. bzw. tert. Cyclobutanol-Derivaten ist die γ-Wasserstoffabstraktion mit einer partiellen Retention der Konfiguration des γ-Kohlenstoffatoms verbunden.



Die photolytische Decarbonylierung (>2800 Å) eines homoallylisch konjugierten Steroid-19-aldehyds führt praktisch ausschließlich zum stereospezifischen Einbau des Formylwasserstoffs (R-CHO → RH + CO). Bei gesättigten Analoga hingegen wird CHO abgespalten.



α,β-Epoxy-ketone isomerisieren photochemisch zu β-Dicarbonyl-Verbindungen. Die damit verbundene 1,2-Verschiebung eines β-Substituenten kann zu stereospezifischen molekularen Umlagerungen führen. Die Funktion des Epoxysauerstoffs kann auch durch den Äthersauerstoff eines Lactons übernommen werden.



Am Beispiel des Testosterons ist das mannigfaltige Verhalten von Cyclohexenonen diskutiert worden. Von besonderem Interesse sind molekulare Umwandlungen zu Verbindungen vom Typ (1) und (2). Letzterer ist photochemisch instabil und wird unter Lösungsmittelbeteiligung zu (3) gespalten.

Einige dieser Reaktionen ergeben sehr hohe Ausbeuten.

[VB 778]