

Die Racemisierung von $(-)$ - $(3a)$ wurde bis zu mindestens 60proz. Drehungsverlust in 0.1 M Dodecanlösung bei vier Temperaturen zwischen 179 und 193°C verfolgt. Den eingeschmolzenen und entgasten Proben war Tetralin als innerer Standard zugesetzt; jede polarimetrische Messung ($\lambda = 407.7$ nm) wurde von einer gaschromatographischen Verlustanalyse begleitet^[6]. Die Racemisierung verläuft nach der 1. Reaktionsordnung, und die Temperaturabhängigkeit ihrer Geschwindigkeitskonstante wird durch die Arrhenius-Gleichung

$$\log k = (13.53 \pm 0.2) - (37800 \pm 300)/2.303 RT$$

wiedergegeben.

Die Freie Aktivierungsenergie der Butadienylcyclopropan-Umlagerung in $(3a)$ liegt somit um 5.0 kcal/mol über der in (1) ^[1]. Berücksichtigt man, daß (1) zuvor in die energiereichere transoide Konformation übergehen muß, so ist die Energieendifferenz für die pericyclische Reaktion selbst im cisoiden gegenüber dem transoiden Übergangszustand mit $\Delta\Delta F^\ddagger \geq 6$ kcal/mol anzusetzen. Es bleibt zu prüfen, ob diese Differenz im Fall von $(3a)$ ebenfalls durch Koordination an die $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe aufgehoben wird.

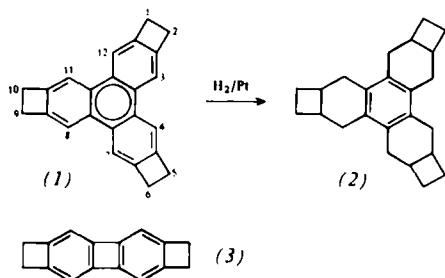
Eingegangen am 20. Oktober 1975 [Z 345]

- [1] W. Grimmel u. W. von E. Doering, *Chem. Ber.* **106**, 1765 (1973).
- [2] R. Aumann, *Angew. Chem.* **85**, 628 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12**, 574 (1973).
- [3] W. von E. Doering, B. M. Ferrier, E. T. Fossel, J. H. Hartenstein, M. Jones, Jr., G. Klumpp, R. M. Rubin u. M. Saunders, *Tetrahedron* **23**, 3943 (1967).
- [4] Die Zuordnung der Signale entspricht der durch Doppelresonanz für $[\text{D}_2]-\text{(3d)}$ ermittelten [1].
- [5] Die absolute Konfiguration von $(-)$ - $(3e)$ und seinen Folgeprodukten ist nicht bekannt; die enantiomere Konfiguration $(3')$ ist für sie ebenso wahrscheinlich.
- [6] Der Substanzerlust betrug nie mehr als 10 %.

10,11-Dihydrocyclobuta[b]triphenylen und 1,2,5,6,9,10-Hexahydrotriscyclobuta[b,h,n]triphenylen^[**]

Von R. L. Funk und K. P. C. Vollhardt^[*]

Synthese und Eigenschaften aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einem anellierten gespannten Ring haben in letzter Zeit beträchtliches Interesse gefunden. Für Systeme, in denen ein aromatischer Kohlenwasserstoff mit zwei gespannten Ringen verbunden ist, gibt es bedeutend weniger Beispiele. Wir berichten hier über die Synthese von 1,2,5,6,9,10-Hexahydrotriscyclobuta[b,h,n]triphenylen (1). In (1) ist ein aromatischer Tetraacyclus symmetrisch mit drei gespannten Ringen verknüpft^[1].



Behandlung einer konzentrierten (1.2 M) Lösung von 4-Brom-5-iod-1,2-dihydrocyclobutabenzol mit Magnesium (Raumtemperatur, 12 h) ergibt neben dem Biphenylen-Derivat

[*] R. L. Funk und Prof. Dr. K. P. C. Vollhardt
Department of Chemistry, University of California
Berkeley, California 94720 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von dem von der American Chemical Society verwalteten Petroleum Research Fund, der Research Corporation und der Energy Research and Development Administration unterstützt.

(3) und dem gewünschten Triphenylen-Derivat (1)^[2] eine komplizierte Mischung halogenierter Kupplungsprodukte. Das neue Cyclobutaaren (1) wurde nach wiederholter präparativer Dünnschichtchromatographie auf SiO_2 (3% Ether in Pentan) durch fraktionierende Kristallisation aus Ether in Form farbloser Plättchen (Ausb. 0.5%) erhalten, die sich bei 260°C zersetzen, ohne zu schmelzen. Die Struktur wurde aus den Spektren und den chemischen Eigenschaften abgeleitet [MS: m/c = 306.1406 (ber. 306.1408), M^+ ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

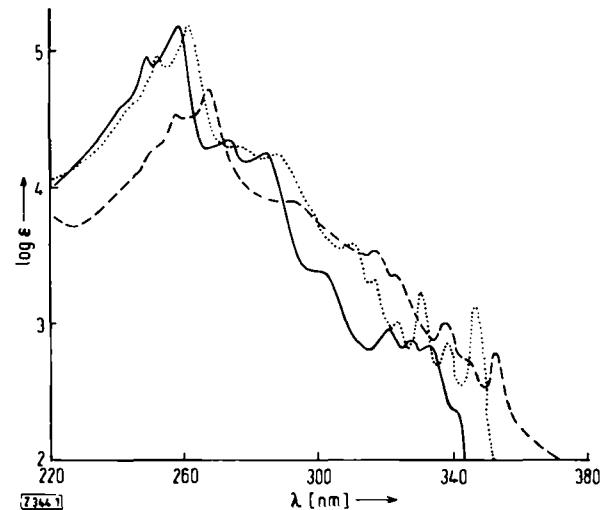
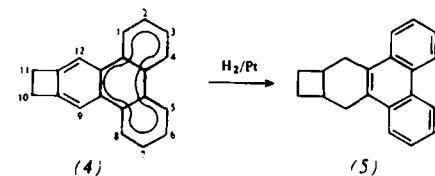


Abb. 1. Elektronenspektren von Triphenylen (—), (4) (···) und (1) (---) in 95proz. Ethanol.

$\tau = 1.70$ (s), 6.57 (s); Elektronenspektrum: Abb. 1]. Die Hydrierung über Pt (in Ethanol) führt ungewöhnlich schnell zum partiell hydrierten Benzol-Derivat (2)^[2, 6], einem farblosen Öl [$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 6.6$ –8.3 (m); UV (Ether): $\lambda_{\text{max}} = 227$ Sch, 238 Sch, 270].

Für Vergleichszwecke wurde auch das Modellsystem (4)^[2] mit einem anellierten Cyclobutanring (10,11-Dihydrocyclobuta[b]triphenylen) dargestellt, und zwar durch iod-katalysierte oxidative Photocyclisierung^[3] von 4,5-Diphenyl-1,2-dihydrocyclobutabenzol^[4] und anschließende präparative Dünnschichtchromatographie (Ausb. 82 %, Umsatz 38 %, $\text{Fp} = 168$ –169°C). Die Strukturzuordnung basiert auf den physikalischen und chemischen Eigenschaften. Die Hydrierung (Pt) führt zum Phenanthren-Derivat (5)^[2], $\text{Fp} = 151$ –152°C.



Die zunehmende Spannung in der Reihe Triphenylen, (4), (1) spiegelt sich in den physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Verbindungen wider. Die Anellierung eines Cyclobutanringes an Triphenylen scheint die Bindungslokalisierung in einem Benzolring, wie in Formel (4) angegeben, zu verstärken. Dies wird aus der chemischen Verschiebung für 4-H, 5-H ($\tau = 1.32$) abgeleitet, die zwischen derjenigen im Phenanthren-Derivat (5) ($\tau = 1.25$) und in Triphenylen ($\tau = 1.44$)^[5, 7] liegt, der relativ großen chemischen Verschiebung für 9-H, 12-H ($\tau = 1.60$) sowie der Leichtigkeit, mit der sich (4) hydrieren läßt^[6]. Die Anellierung dreier Cyclobutanringe scheint die Bindungsfixierung wie in Formel (1) angegeben zu verstärken. Die Signale der aromatischen Protonen sind

aufgrund des kumulierenden Einflusses der drei viergliedrigen Ringe^[17] noch um 0.1 ppm weiter nach hoher Feldstärke verschoben; die Hydrierung verläuft schnell^[6], lässt jedoch den zentralen Benzolring intakt. Dieses Verhalten steht in auffallendem Gegensatz zu den energischen Bedingungen, die zur Hydrierung von Triphenylen erforderlich sind^[19]. Schließlich weisen auch die Elektronenspektren (Abb. 1) starke bathochrome Verschiebungen entlang der Reihe auf.

Eingegangen am 30. Oktober 1975 [Z. 344]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 57674-78-9 ; (2): 57674-79-0 ; (3): 57674-80-3
(4): 57674-81-3 ; (5): 57674-82-5.

[1] Für ein Dodecafluorhexahydrotriscyclobuta[a,c,e]benzol, das M. O. Riley u. J. D. Park, Tetrahedron Lett. 1971, 2871, erwähnen, wurde kein Strukturbeweis erbracht.

- [2] Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte analytische und/oder spektrale Daten.
- [3] F. B. Mallory, C. S. Wood u. J. T. Gordon, J. Am. Chem. Soc. 86, 3094 (1964).
- [4] K. P. C. Vollhardt u. R. G. Bergman, J. Am. Chem. Soc. 96, 4996 (1974).
- [5] R. H. Martin, N. Defay u. F. Geerts-Errard, Tetrahedron 20, 1091 (1964).
- [6] Wie Konkurrenzversuche zeigten, wird 4,5-Diphenyl-1,2-dihydrocyclobutabenzol unter diesen Bedingungen nicht hydriert.
- [7] Das Ausmaß der Bindungsfixierung kann größer sein als die NMR-Verschiebungen erkennen lassen, da Hybridisierungs-[8] und Ringstromeffekte (d. h. relative Größe der Ringströme von Triphenylen, Phenanthren, Benzol) einander entgegenwirken können.
- [8] Siehe z. B. A. Streitwieser, G. R. Ziegler, P. C. Mowery, A. Lewis u. R. G. Lawler, J. Am. Chem. Soc. 90, 1357 (1968).
- [9] S. Friedman, S. Merlin, A. Svedi u. I. Wender, J. Org. Chem. 24, 1287 (1959); J. J. Ward, W. R. Kirner u. H. C. Howard, J. Am. Chem. Soc. 67, 246 (1945); S. Friedman, M. I. Kaufman u. I. Wender, J. Org. Chem. 36, 694 (1971).

RUNDSCHEA

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Die Chemie der angeregten Elektronenzustände von Koordinationsverbindungen behandeln V. Balzani, L. Moggi, M. F. Manfrin, F. Bolletta und G. S. Laurence in einer Übersicht. Neuere Angaben über Sensibilisierung und Desaktivierung photochemischer Reaktionen und die Lumineszenz von Koordinationsverbindungen werden zusammengetragen. Außerdem werden Kinetik und Mechanismus der Bildung und Desaktivierung angeregter Zustände diskutiert und Beispiele für Anwendungen in der Koordinationschemie gegeben, z. B. die Identifizierung photoreaktiver Zustände, die Erhöhung von Quantenausbeuten und die Ausdehnung des photochemisch nutzbaren Spektralbereiches durch Sensibilisierung. [Quenching and Sensitization Processes of Coordination Compounds. Coord. Chem. Rev. 15, 321–433; 216 Zitate]

[Rd 806 -H]

Die katalytische Funktion von Wasserstoff, der an Oxidoberflächen gebunden ist, bespricht zusammenfassend W. K. Hall. Je nach Oxid (z. B. Alumosilicate, Zeolithe, Aluminium- oder Zinkoxid) und Reaktionsbedingungen können die Hydroxylgruppen, die sich an der Oberfläche befinden, als Brönsted-Säuren fungieren, oder die katalytische Wirkung geht von stark polaren Zentren aus, die durch Wasserabspaltung beim Erhitzen entstehen. Zu den besprochenen Reaktionen und Phänomenen gehören die Bildung von Carbenium-Ionen, Chemisorption, Isomerisierung von Olefinen, D/H-Austauschreaktionen bei Kohlenwasserstoffen sowie H₂/D₂-Austausch und allotrope Umwandlungen. [Catalytic Function of Hydrogen Bound to the Surfaces of Oxides. Acc. Chem. Res. 8, 257–263 (1975); 48 Zitate]

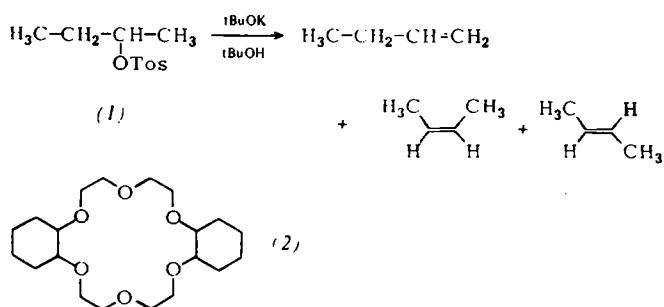
[Rd 815 -L]

Biosynthese und Sekretion von Insulin bilden das Thema eines Aufsatzes von M. A. Permutt und D. M. Kipnis. Ein Glucoserezeptorsystem der Zellmembran ist offenbar verantwortlich für die Stimulation der Insulinsekretion durch Glucose. Diese

Stimulation findet sowohl auf der Ebene der Transkription als auch danach statt. Phloridzin, ein Glucosid mit hoher Affinität zum Glucose-Carriersystem von Plasmamembranen, stimuliert die Insulinsekretion stark; von vielen pflanzlichen Lectinen, die untersucht wurden, wirkte nur ein Pilzlectin stimulierend. Der nach der Transkription liegende Anteil der Stimulation geht auf eine vermehrte Initiation der Ablesung von mRNA zurück. Proinsulin wird auf Polysomen synthetisiert, die sechs bis acht Ribosomen umfassen. Die Proinsulin-mRNA ist also überraschend lang. [Insulin Biosynthesis and Secretion. Fed. Proc. 34, 1549–1555 (1975); 23 Zitate]

[Rd 812 -R]

Die Assoziation von Ionen bei basen-induzierten β-Eliminierungen behandelt R. A. Bartsch in einer Übersicht. Ein Beispiel ist die β-Eliminierungsreaktion des Tosylats (1). Während mit Kalium-*tert*-butanolat in *tert*-Butanol bei 50°C *cis*- und *trans*-2-Buten im Verhältnis 1:0.4 entstehen, überwiegt bei



Zusatz des Kronenäthers (2) das *trans*-Isomer (*cis*:
trans = 1:1.9). Dieser Befund lässt sich durch die Komplexbildung des Kalium-Ions durch den Kronenäther erklären, welche die Assoziation des Kalium-*tert*-butanolats



bedeutend herabsetzt. Für den Einfluss der Ionenassoziation auf Orientierung und Stereochemie bei derartigen β-Eliminierungen gibt es viele Beispiele; durch Anwendung von Kronenäthern sollte sich die Alkensynthese verbessern lassen. [Ionic Association in Base-Promoted β-Elimination Reactions. Acc. Chem. Res. 8, 239–245 (1975); 65 Zitate]

[Rd 817 -L]