

aufgrund des kumulierenden Einflusses der drei viergliedrigen Ringe^[7] 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^[9]. 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. Mullory, 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. Metlin, 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. L. Kaufman u. I. Wender, J. Org. Chem. 36, 694 (1971).

RUNDSCHAU

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. Aluminosilicate, 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]

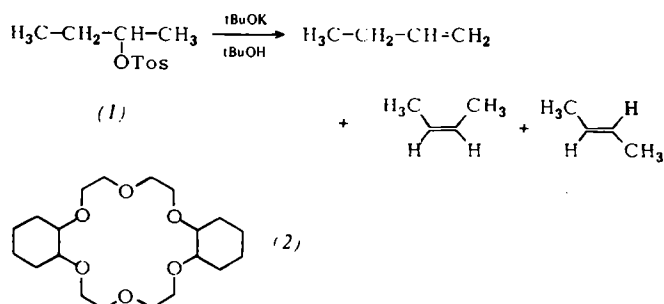
[Rd 815 -L]

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



beträchtlich 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 Alkensäureverbesserung lassen. [Ionic Association in Base-Promoted β -Elimination Reactions. Acc. Chem. Res. 8, 239-245 (1975); 65 Zitate]

[Rd 817 -L]