

1. Eine kleine Dissymmetrie zwischen den Aufenthaltsorten der beiden ungepaarten Elektronen kann eine große Ladungstrennung bewirken, wenn die entsprechenden Orbitale sich wenig genug überlappen. Beide Bedingungen, Dissymmetrie und genügend kleine Überlappung, sind für die plötzliche Polarisation erforderlich (z. B. $\Delta q = 0$ für alle Winkel im s-trans, s-trans-Diallyl).

2. Man sollte sich auf gar keinen Fall auf die normale chemische Intuition verlassen, wenn man das Ausmaß der Ladungstrennung in angeregten Z_1 -Zuständen schätzen will. Im allgemeinen wird man den zwitterionischen Charakter leicht dissymmetrischer Moleküle gewaltig unterschätzen^[9].

3. Durch diesen neuartigen Effekt lassen sich die Konformationen angeregter reagierender Spezies scharf unterscheiden. Obwohl das angeregte Zwitterion kurzlebig ist, kann es für das Ergebnis der Reaktion von entscheidender Bedeutung sein.

Wir haben bereits darauf hingewiesen, daß der Zustand Z_1 mit Ladungstrennung in polaren Lösungsmitteln stark stabilisiert sein sollte^[10].

Eingegangen am 25. März 1975 [Z 222]

- [1] C. E. Wulfman u. S. Kumei, Science 172, 1061 (1971).
- [2] L. Salem u. C. Rowland, Angew. Chem. 84, 86 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 92 (1972); L. Salem, Pure Appl. Chem. 33, 317 (1973). Die ionische Natur der Zustände 1A_1 und 1B_2 von verdrehtem Äthylen erkannte zuerst R. S. Mulliken, Phys. Rev. 43, 279 (1933).
- [3] W. G. Dauben, L. Salem u. N. J. Turro, Acc. Chem. Res. 8, 41 (1975).
- [4] Vgl. L. Salem, C. Leforestier, G. Segal u. R. Wetmore, J. Am. Chem. Soc. 97, 479 (1975).
- [5] Programm Gaussian 70 (W. J. Hehre, W. A. Lathan, R. Ditchfield, M. D. Newton u. J. A. Pople, Programm Nr. 236 QCPE, University of Indiana, Bloomington, Indiana).
- [6] W. G. Dauben, M. S. Kellogg, J. I. Seeman, N. D. Vietmeyer u. P. H. Wendschuh, Pure Appl. Chem. 33, 197 (1973); zit. Lit. Wir danken Prof. Dauben, der uns in diese Reaktion einführte.
- [7] Warum die negative Ladung das trans-verknüpfte Allyl dem cis-verknüpften vorzieht, ist ungeklärt; möglicherweise ist der Grund in der 4π -Elektronenanalgie mit dem stabilen trans-Butadien zu suchen.
- [8] Der konrotatorische Ringschluß des Allyl-Anions ist nicht im Widerspruch zur angeregten Natur des Moleküls, da die elektronische Anregung im wesentlichen in der C^3C^4 -Bindung lokalisiert ist.
- [9] In gewissen Fällen (Diallyl) ist der Energieunterschied zwischen Z_1 und Z_2 so klein, daß der Zustand Z_2 , der bezüglich Z_1 die umgekehrte Ladungsverteilung aufweist, zum Teil besetzt wird und somit die makroskopisch zu beobachtende Gesamtpolarisation abnimmt (E. Scrocco u. J. P. Malrieu, persönliche Mitteilung).
- [10] L. Salem u. W. D. Stohrer, J. C. S. Chem. Comm. 1975, 140. Wir danken Dr. Stohrer für die interessante Diskussion.

RUNDSCHEAUF

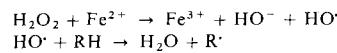
Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Über die altersbedingte Änderung der Bindung von Glucocorticoiden in Leukocyten aus Rattenmilz berichtet G. S. Roth. Isolierte Zellen sind für solche Versuche eher geeignet als Gewebeproben, da sonst extrazelluläre Einflüsse das Bild verfälschen würden. Leukocyten aus Tieren hohen Alters besitzen viel weniger Bindungsstellen als solche aus erwachsenen Tieren mittleren Alters. Parallel mit der verminderten Fähigkeit zur Bindung von Cortison verringert sich auch die Hemmung des Uridineinbaus in Leukocyten. Die altersbedingte Abnahme der Bindungsstellen kann also mindestens zum Teil für das veränderte Ansprechen der Milz-Leukocyten auf Glucocorticoid verantwortlich gemacht werden. [Age-related Changes in Glucocorticoid Binding by Rat Splenic Leukocytes: Possible Cause of Altered Adaptive Responsiveness. Fed. Proc. 34, 183–185 (1975); 9 Zitate]

[Rd 791 –R]

Über Fentons Reagens ($H_2O_2 + Fe^{2+}$), ein wirkungsvolles, vor 80 Jahren entdecktes Oxidationsmittel für organische Verbindungen (RH), berichtet zusammenfassend C. Walling. Schlüsselelemente bei den Umsetzungen sind die folgenden Reaktionen:



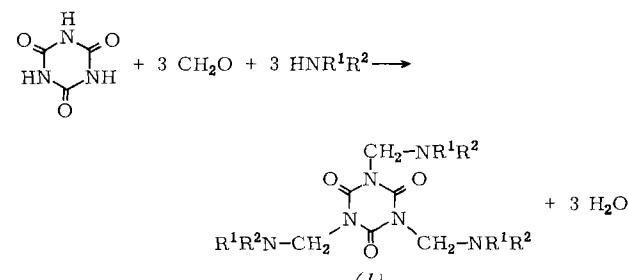
Das Radikal R^\cdot kann auf dreierlei Art weiterreagieren: es dimerisiert, wird von Fe^{2+} reduziert oder von Fe^{3+} oxidiert. [Fenton's Reagent Revisited. Accounts Chem. Res. 8, 125–131 (1975); 37 Zitate]

[Rd 797 –L]

Patente

Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

Zur Herstellung von flammfesten Polyurethanen geeignete Polyole erhält man durch Addition von Alkylenoxiden an die durch Kondensation von Isocyanäure, Formaldehyd und Aminoalkoholen gebildeten flüssigen (Hydroxyalkylaminome-



R^1 = aliphatischer Rest mit mindestens einer alkoholischen OH-Gruppe; R^2 = H, Alkyl, aliphatischer Rest mit mindestens einer alkoholischen OH-Gruppe

thyl)isocyanurate (1). [DOS 2 166652; Naphthachimie S. A., Paris (Frankreich)]

[PR 278 –D]

N,N,N',N'-Tetramethyl-2,2'-oxydiäthylamin (Bis[2-(*N,N*-dimethylamino)äthyl]äther) ist ein sehr wirksamer Katalysator für Umsetzungen organischer Isocyanate. Besonders geeignet erweist er sich in Kombination mit organischen Zinnverbindungen, wie Zinn(II)-octanoat, zur Katalyse der Herstellung von Polyurethanschaumstoffen. [DOS 1 795 762; Union Carbide Corp., New York (USA)]

[PR 276 –D]