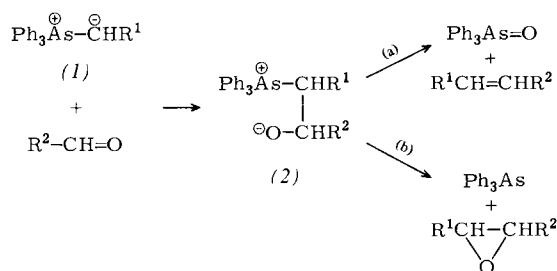


- [7] a) (7):  $K_p = 32^\circ\text{C}/0.1 \text{ Torr}$ ;  $\nu_{\text{PH}} = 2275 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\delta^{31}\text{P} = 121.9$ ,  $^1\text{J}_{\text{PH}} = 216.6 \text{ Hz}$ . – b) (8):  $\text{Fp} = 21^\circ\text{C}$ ;  $\nu_{\text{NH}} = 3470, 3220 \text{ [5] cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{PH}} = 2250 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\delta^{31}\text{P} = 35.8$ ,  $^1\text{J}_{\text{PH}} = 539.6 \text{ Hz}$ . – c) (9):  $\text{Fp} = 24^\circ\text{C}$ ;  $\nu_{\text{NH}} = 3470, 3210 \text{ [5] cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{PH}} = 2245 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\delta^{31}\text{P} = 9.5$ ,  $^1\text{J}_{\text{PH}} = 525.9 \text{ Hz}$ .
- [8] Aufgrund der Thermolabilität des Trimethylsilylamins konnten nur die Zerfallsprodukte identifiziert werden; vgl. hierzu: N. Wiberg, W. Uhlenbrock, Chem. Ber. 104, 2643 (1971).
- [9] E. Niecke, C. Ellinghausen, G. Ringel, unveröffentlicht.

## Reaktionen von Arsonium-yliden mit Carbonyl-Verbindungen – Einfluß der Substituenten am Arsenatom<sup>[1]</sup>

Von Ian Gosney, Terence J. Lillie und Douglas Lloyd<sup>[\*]</sup>

Während die Wittig-Reaktion von Phosphonium-yliden zu Alkenen und die von Sulfonium-yliden zu Epoxiden führt, kann man aus Arsoniumyliden (1) den einen oder den anderen Verbindungstyp oder ein Gemisch aus beiden erhalten<sup>[2]</sup> (siehe Schema 1). Das Produktverhältnis hängt von der Natur des Restes  $\text{R}^1$  in (1) ab: Stark stabilisierte Arsonium-ylide [ $\text{R}^1 = -\text{C}(\text{O})\text{R}$ ] ergeben Alkene<sup>[3]</sup>, weniger stabilisierte ( $\text{R}^1 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ) führen fast ausschließlich zu Epoxiden<sup>[4]</sup>.



Schema 1. Reaktionen von Arsonium-yliden mit Carbonyl-Verbindungen.

Wir zeigen hier erstmalig, daß auch die Struktur der Arsoniumgruppe den Reaktionsverlauf beeinflusst, allerdings in einer Weise, die keinen Zusammenhang mit der Stabilität der Arsonium-ylide erkennen läßt.

Tabelle 1. Produkte der Umsetzung von (3a) bis (3j) mit Benzaldehyd und *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran.

$\text{X}_2\text{YAs}^+-\text{CH}_2\text{Ph Br}^-$ [a] (3)		Ausbeuten [b]	
X	Y	<i>cis</i> + <i>trans</i> - Stilbenoxid [c] [%]	<i>cis</i> + <i>trans</i> - Stilben [c] [%]
(a) $\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	79	7
(b) $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	66	10
(c) $\text{C}_6\text{H}_5$	$p\text{-(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4$	65	11
(d) $p\text{-(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4$	$\text{C}_6\text{H}_5$	57	15
(e) $p\text{-(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4$	$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	33	12
(f) $p\text{-(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4$	$p\text{-(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4$	24	25
(g) $\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$	47	27
(h) $\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	13	62
(i) $n\text{-C}_3\text{H}_7$	$\text{C}_6\text{H}_5$	18	70
(j) $\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$	1	87

- [a] Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen und Spektren.  
 [b] Gaschromatographisch bestimmt.  
 [c] Die *trans*-Verbindungen überwogen; der Gehalt an *cis*-Verbindung betrug jeweils nur etwa 1 %.

[\*] Dr. I. Gosney, Dr. T. J. Lillie  
 Department of Chemistry, University of Edinburgh  
 West Mains Road, Edinburgh EH9 3JJ (Scotland)  
 Dr. D. Lloyd  
 Department of Chemistry, University of St. Andrews  
 Purdie Building, St. Andrews, Fife KY16 9ST (Scotland)

Wir haben die Reaktionen von Verbindungen des Typs (3) mit Benzaldehyd in Tetrahydrofuran untersucht und dabei *n*-Butyllithium verwendet, um die Ylide zu erzeugen. Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse. Man sieht, daß elektronenspendende Substituenten am Arsenatom die Alken-Bildung [Reaktion (a) im Schema 1] begünstigen. Die beiden Extreme sind die Reaktionen von (3j), die fast ausschließlich zum Stilben führt, und von (3a), aus dem man überwiegend Stilbenoxid erhält.

Der Reaktionsverlauf wird also nicht nur durch die Natur der Carbanion-Gruppe bestimmt, sondern auch durch den elektronischen Charakter der Substituenten am Arsenatom. Die relative Stärke der beiden Einflüsse läßt sich noch nicht abschätzen.

Wir vermuten, daß die Richtung der heterolytischen Spaltung der As—C-Bindung in (2) über die Art des Produktes entscheidet: Fallen die Bindungselektronen dem Kohlenstoffatom zu, so bildet sich ein Alken, anderenfalls ein Epoxid. Demnach sollten elektronenspendende Substituenten am Arsen das Verhältnis von Alken zu Epoxid erhöhen. Die in Tabelle 1 zusammengefaßten Resultate stützen diese Auffassung.

### Arbeitsvorschrift

Zu einer Suspension von 1.0 mmol (3) in 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gibt man 0.70 ml einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan, rührt das Gemisch unter Stickstoff bei Raumtemperatur und versetzt die entstehende tieffarbige Lösung mit 1.0 mmol Benzaldehyd, woraufhin eine rasche Entfärbung auftritt<sup>[5]</sup>. Man läßt 24 Stunden stehen, füllt mit Chloroform auf 50 ml auf und analysiert die Lösung gaschromatographisch (2% 20 M-Carbowax-Säule; 180°C) mit  $\alpha$ -Methylstilben als Standard. Die Produkte wurden durch Einengen der Lösung im Vakuum und Chromatographie an  $\text{SiO}_2$  isoliert.

Eingegangen am 4. Mai 1977 [Z 728]

### CAS-Registry-Nummern:

(3a): 7516-59-8 / (3b): 36260-15-0 / (3c): 62882-52-4 / (3d): 62882-53-5 / (3e): 62882-54-6 / (3f): 62882-55-7 / (3g): 62882-56-8 / (3h): 6269-42-7 / (3i): 62882-57-9 / (3j): 62882-58-0 / *cis*-Stilbenoxid: 1689-71-0 / *trans*-Stilbenoxid: 1439-07-2 / *cis*-Stilben: 645-49-8 / *trans*-Stilben: 103-30-0 / Benzaldehyd: 100-52-7.

- [1] Diese Arbeit wurde vom Science Research Council unterstützt.  
 [2] A. W. Johnson: Ylid Chemistry. Academic Press, New York 1966.  
 [3] A. W. Johnson, H. Schubert, J. Org. Chem. 35, 2678 (1970); N. A. Nesmeyanov, V. V. Pravdina, O. A. Reutov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk 1965, 1474.  
 [4] S. Trippett, M. A. Walker, J. Chem. Soc. C 1971, 1114; I. Gosney, D. Lloyd, Tetrahedron 29, 1697 (1973).  
 [5] Die Verbindungen (3g) bis (3j) wurden 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt.

## Regiospezifische Synthese von Mono- und Polyiod-Derivaten des Benzols

Von Guy Félix, Jacques Dunoguès, Françoise Piscioti und Raymond Calas<sup>[\*]</sup>

Das zur Herstellung aromatischer Iod-Verbindungen meist angewendete Verfahren besteht in der Substitution einer Nitrogruppe (über Amino- und Diazo-Verbindungen als Zwischenstufen) durch ein Iod-Atom. Dieses Verfahren ist schon

[\*] Dr. G. Félix, Dr. J. Dunoguès, Dr. F. Piscioti, Prof. R. Calas<sup>[+]</sup>  
 Laboratoire de Chimie Organique, Université de Bordeaux I  
 351 Cours de la Libération, F-33405 Talence (Frankreich)  
 [+] Korrespondenzautor.

für die Monoiodierung nicht immer bequem; für die Polyiodierung ist es problematisch, denn hier erfordert es viele Schritte sowie Ausgangsstoffe, die oft nur schwierig zu erhalten sind. Andererseits ist bekannt, daß sich in Aryl(trimethyl)silanen die Me<sub>3</sub>Si-Gruppe mit Iod<sup>[1]</sup> oder Iodchlorid<sup>[2]</sup> durch Iod ersetzen läßt, und wir haben kürzlich über Verfahren zur Herstellung polysilylierter aromatischer Verbindungen berichtet<sup>[3]</sup>.

Wir beschreiben hier die regiospezifische Bildung von Mono- und Polyiod-Derivaten des Benzols aus den entsprechenden im Handel erhältlichen Chlorverbindungen über die Trimethylsilyl-Derivate als Zwischenstufen. Diese Synthesen verlaufen rasch und mit hohen Ausbeuten und sind leicht auszuführen.

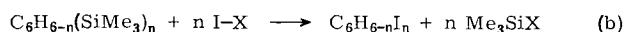
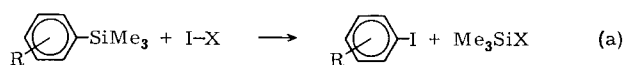
Drei Reagentien wurden verwendet:

I<sub>2</sub> (Verfahren A)

ICl (Verfahren B)

IBr (Verfahren C).

Die Reaktionen folgen den Gleichungen (a) und (b). Ergebnisse enthält Tabelle 1.

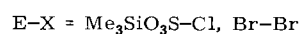
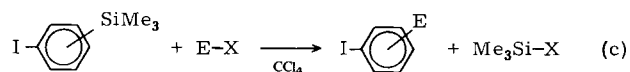


Die Ausbeuten liegen bei oder über 80 %, einerlei ob die Trimethylsilyl-Gruppen teilweise oder gänzlich gegen Iod ausgetauscht werden. Nahezu quantitative Ausbeuten erhält man nach Verfahren B.

Orientierend wirkende Substituenten haben kaum einen Einfluß auf das Reaktionsergebnis. Beispielsweise erhält man *o*-, *m*- und *p*-Iodtoluol mit vergleichbaren Ausbeuten, und die Ausbeuten an *o*- und *p*-Iodbenzolsulfonsäure sind nur wenig kleiner als die Ausbeute des *m*-Derivates.

Auch gemischte Dihalogenbenzole sind leicht zu synthetisieren, selbst wenn die Halogenatome *m*-ständig sind.

Die beiden Beispiele am Schluß der Tabelle 1 zeigen, daß die Me<sub>3</sub>Si-Gruppe in Iod(trimethylsilyl)benzolen gemäß Gleichung (c) auch durch Elektrophile ersetzt werden kann.



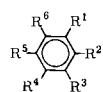
#### Arbeitsvorschriften

Arylsilane erhält man mit hohen Ausbeuten aus Chlorarenen mit Hilfe der Grignard-Reaktion in Tetrahydrofuran (alle Monosilyl-Verbindungen wurden auf diese Weise synthetisiert). Polysilyl-Derivate gewinnt man aus Chlorarenen mit Me<sub>3</sub>SiCl/Mg/HMPT<sup>[3]</sup> als Silylierungsmittel. Direkt aus Benzol kann das 1,4-Bis(trimethylsilyl)benzol dargestellt werden<sup>[4]</sup>. Als Sulfonierungsreagens in Reaktion (c) verwendeten wir ClSO<sub>3</sub>SiMe<sub>3</sub><sup>[5]</sup> unter den bereits beschriebenen Bedingungen<sup>[3a, b]</sup>. Bei der Bromierung nach Gleichung (c) verwendeten wir gleichfalls ein schon bekanntes Verfahren<sup>[6]</sup>.

Synthese von *m*-Iodtoluol (Verfahren A): Ein Gemisch aus 16,4 g (0,05 mol) Trimethyl-(*m*-tolyl)silan, 25,4 g (0,05 mol) Iod und 100 mg Aluminium wird 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen nimmt man mit 100 ml Ether auf, wäscht mit 50 ml einer 0,3 M wäßrigen Natrium-thiosulfat-Lösung und anschließend mit Wasser. Nach dem Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> destilliert man *m*-Iodtoluol ab. Ausbeute: 19,6 g (90 %), K<sub>p</sub>=95 bis 97°C/25 Torr.

Synthese von 1,2,4,5-Tetraiodbenzol (Verfahren B): Zu einer Lösung von 1,85 g (0,5 · 10<sup>-2</sup> mol) 1,2,4,5-Tetrakis(trimethylsilyl)benzol<sup>[3b]</sup> in 50 ml CCl<sub>4</sub> gibt man langsam 3,25 g (2 · 10<sup>-2</sup> mol) ICl, läßt 1/2 Stunde bei Raumtemperatur stehen und erhitzt dann 1 Stunde unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen läßt sich 1,2,4,5-Tetraiodbenzol abfiltrieren. Es wird aus Benzol umkristallisiert und bildet weiße Nadeln vom Fp=253°C. Ausbeute: 2,7 g (95 %).

Tabelle 1. Synthetisierte Verbindungen.



R <sup>1</sup>	Ausgangsverbindung			R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	Produkt [a]	Ausb. [%] (Verfahren)	K <sub>p</sub> [°C/Torr] (Fp [°C])
R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>						
CH <sub>3</sub>	Me <sub>3</sub> Si	H	H	H	H	R <sup>2</sup> =I	87 (A), 96 (B)	97–100/25
CH <sub>3</sub>	H	Me <sub>3</sub> Si	H	H	H	R <sup>3</sup> =I	90 (A), 96 (B)	95–97/25
CH <sub>3</sub>	H	H	Me <sub>3</sub> Si	H	H	R <sup>4</sup> =I	93 (A), 97 (B)	98–100/25 (35,5)
Me <sub>3</sub> Si	Me <sub>3</sub> Si	H	H	H	H	R <sup>1</sup> =R <sup>2</sup> =I	87 (A), 96 (B)	A: 158–160/25, B: 171–176/30
Me <sub>3</sub> Si	H	Me <sub>3</sub> Si	H	H	H	R <sup>1</sup> =R <sup>3</sup> =I	85 (A), 95 (B)	A: 155/25 (39) B: 170–172/30 (39,5)
Me <sub>3</sub> Si	H	H	Me <sub>3</sub> Si	H	H	R <sup>1</sup> =R <sup>4</sup> =I	90 (A), 97 (B)	A: 155/25 (130) B: 170–172/30 (129)
Me <sub>3</sub> Si	Me <sub>3</sub> Si	H	Me <sub>3</sub> Si	H	H	R <sup>1</sup> =R <sup>2</sup> =R <sup>4</sup> =I	95 (B)	(91,5)
Me <sub>3</sub> Si	Me <sub>3</sub> Si	H	Me <sub>3</sub> Si	Me <sub>3</sub> Si	H	R <sup>1</sup> =R <sup>2</sup> =R <sup>4</sup> =R <sup>5</sup> =I	95 (B)	(253)
Me <sub>3</sub> Si	Cl	H	H	H	H	R <sup>1</sup> =I	92 (B)	130/30
Me <sub>3</sub> Si	H	Cl	H	H	H	R <sup>1</sup> =I	90 (B)	125–127/30
Me <sub>3</sub> Si	H	H	Cl	H	H	R <sup>1</sup> =I	94 (B)	125/30
Me <sub>3</sub> Si	Me <sub>3</sub> Si	H	H	H	H	R <sup>1</sup> =I	81 (C)	154–158/30
Me <sub>3</sub> Si	H	Me <sub>3</sub> Si	H	H	H	R <sup>1</sup> =I	85 (C)	146–150/30
Me <sub>3</sub> Si	H	H	Me <sub>3</sub> Si	H	H	R <sup>1</sup> =I	82 (C)	146–150/30 (112–115)
Me <sub>3</sub> SiO <sub>3</sub> S	Me <sub>3</sub> Si	H	H	H	H	R <sup>1</sup> =SO <sub>3</sub> Na, R <sup>2</sup> =I	85 (B)	
Me <sub>3</sub> SiO <sub>3</sub> S	H	Me <sub>3</sub> Si	H	H	H	R <sup>1</sup> =SO <sub>3</sub> Na, R <sub>3</sub> =I	93 (B)	
Me <sub>3</sub> SiO <sub>3</sub> S	H	H	Me <sub>3</sub> Si	H	H	R <sup>1</sup> =SO <sub>3</sub> Na, R <sup>4</sup> =I	89 (B)	
Reaktion (c), E-X = Me <sub>3</sub> SiO <sub>3</sub> S-Cl							80	
E-X = Br-Br							80	<i>o</i> : 104–105/30 <i>m</i> , <i>p</i> : 96–97/30

[a] Genannt sind nur die Substituenten, mit denen sich das Produkt vom Ausgangsmaterial unterscheidet.

Synthese von *m*-Iodphenyl(trimethyl)silan: Bei 0°C tropft man eine Lösung von 11.4 g (0.055 mol) IBr in 30 ml CCl<sub>4</sub> langsam zu einer Lösung von 11.1 g (0.05 mol) *m*-Bis(trimethylsilyl)benzol in 80 ml CCl<sub>4</sub> und läßt das Gemisch 1 bis 2 Stunden ohne Kühlung stehen. Man destilliert Me<sub>3</sub>SiBr und CCl<sub>4</sub> ab, nimmt den Rückstand in Ether auf und arbeitet weiter wie bei Verfahren A. Ausbeute: 11.5 g (85 %).

Eingegangen am 9. Mai 1977 [Z 737]

CAS-Registry-Nummern:

Trimethyl(*o*-tolyl)silan: 7450-03-5 / Trimethyl(*m*-tolyl)silan: 3128-44-7 / Trimethyl(*p*-tolyl)silan: 3128-43-6 / 1,2-Bis(trimethylsilyl)benzol: 17151-09-6 / 1,3-Bis(trimethylsilyl)benzol: 2060-89-1 / 1,4-Bis(trimethylsilyl)benzol: 13183-70-5 / 1,2,4-Tris(trimethylsilyl)benzol: 17864-15-2 / 1,2,4,5-Tetrakis(trimethylsilyl)benzol: 17156-61-5 / *o*-Chlorphenyl(trimethyl)silan: 15842-76-9 / *m*-Chlorphenyl(trimethyl)silan: 4405-42-9 / *p*-Chlorphenyl(trimethyl)silan: 10557-71-8 / Trimethylsilyl-*o*-trimethylsilylbenzolsulfonat: 55562-92-0 / Trimethylsilyl-*m*-trimethylsilylbenzolsulfonat: 55562-93-1 /

Trimethylsilyl-*p*-trimethylsilylbenzolsulfonat: 1899-77-0 / Tabelle 1, Produkte von oben nach unten: 615-37-2 / 625-95-6 / 624-31-7 / 615-42-9 / 626-00-6 / 624-38-4 / 615-68-9 / 636-31-7 / 615-41-8 / 625-99-0 / 637-87-6 / Na-2-Iodbenzolsulfonat: 62973-69-7 / Na-3-Iodbenzolsulfonat: 51119-76-7 / Na-4-Iodbenzolsulfonat: 22067-89-6 / I<sub>2</sub>: 7553-56-2 / ICl: 7190-99-0 / IBr: 7789-33-5 / Me<sub>3</sub>SiO<sub>3</sub>S—Cl: 4353-77-9 / Br<sub>2</sub>: 7726-95-6,.

- [1] B. O. Pray, L. H. Sommer, G. M. Goldberg, G. T. Kerr, P. A. Di Giorgio, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. 70, 433 (1948); C. Eaborn, J. Chem. Soc. 1949, 2755; 1969, 3077; C. Eaborn, D. R. M. Walton, D. J. Young, J. Chem. Soc. B 1969, 15.
- [2] L. M. Stock, A. R. Spector, J. Org. Chem. 28, 3272 (1963); W. G. L. Aalbersberg, A. J. Borkovich, R. L. Funk, R. L. Hillard III, K. P. C. Vollhardt, J. Am. Chem. Soc. 97, 5600 (1975); R. L. Funk, K. P. C. Vollhardt, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 833.
- [3] a) P. Bourgeois, Thèse d'Etat, Bordeaux 1970; b) P. Bourgeois, R. Calas, J. Organomet. Chem. 84, 16 (1975); c) R. Calas, J. Dunoguès, J. Organomet. Chem. Library 2, 277 (1976).
- [4] J. Dunoguès, R. Calas, N. Ardoin, J. Organomet. Chem. 43, 127 (1972); M. Laguerre, J. Dunoguès, R. Calas, N. Duffaut, *ibid.* 112, 49 (1976).
- [5] N. Duffaut, R. Calas, J. Dunoguès, Bull. Soc. Chim. Fr. 1963, 512.
- [6] R. A. Benkeser, A. Torkelson, J. Am. Chem. Soc. 76, 1252 (1954).

## RUNDSCHAU

### Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel. Photokopien der referierten Publikationen können bei der Technischen Informationsbibliothek, Am Welfengarten 1B, D-3000 Hannover 1, bestellt werden. Einen Schlüssel zu den abgekürzten Quellenangaben bietet der Bibliographic Guide for Editors and Authors, erhältlich vom Verlag Chemie.

**Über pflanzliche Phenethylamine und Tryptamine sowie verwandte Verbindungen** hat T. A. Smith Übersichten zusammengestellt. Diese Verbindungen lassen sich zu chemotaxonomischen Studien verwenden, besitzen jedoch auch praktisches Interesse, da viele von ihnen beträchtliche physiologische Wirkungen auf höhere Tiere ausüben. [Phenethylamine and Related Compounds in Plants. Phytochemistry 16, 9–18 (1977); 183 Zitate. Tryptamine and Related Compounds in Plants. *Ibid.* 16, 171–175 (1977); 119 Zitate]

[Rd 951 –R]

**Über Phosphate in der Keramik** berichtet A. E. R. Westman in einer umfassenden Übersicht. Nach allgemeinen Betrachtungen über die Struktur von Phosphaten, Phosphorsäuren und Phosphoroxiden werden die vier wichtigsten Zweistoff- und Dreistoffsysteme besprochen: Na<sub>2</sub>O—P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CaO—P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O—Na<sub>2</sub>O—P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und CaO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, speziell auch die Zusammensetzung der flüssigen Phasen. Den technischen Gläsern und ihren Anwendungen ist breiter Raum gewidmet. Weitere Kapitel befassen sich mit feuerfestem Material, Porzellan, Keramik-Metall-Systemen, Zementen und ähnlichen Stoffen. [Phosphate Ceramics. Top. Phosphorus Chem. 9, 231–405 (1977); 963 Zitate]

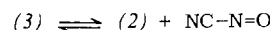
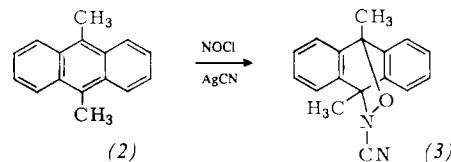
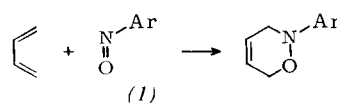
[Rd 952 –L]

**Micellen von ionischen Detergentien in wäßriger Lösung** bilden das Thema einer Zusammenfassung von L. R. Fisher und D. G. Oakenfull. Die Detergentien lagern sich in konzentrierten Lösungen zu Aggregaten aus 10 bis 100 Molekülen zusammen. Diese Micellen haben die Form abgeflachter Kugeln.

Innen befinden sich die unpolaren Kohlenwasserstoffketten, während die polaren Gruppen nach außen weisen. In dieser Schicht liegen auch die „gebundenen“ Gegenionen; die „ungebundenen“ sind weiter entfernt. Die Detergensmoleküle und ihre Gegenionen stehen im dynamischen Gleichgewicht mit ihrer Umgebung; die mittlere Verweilzeit eines Moleküls in einer Micelle beträgt 10<sup>–5</sup> s. [Micelles in Aqueous Solution. Chem. Soc. Rev. 1, 25–42 (1977); 89 Zitate]

[Rd 954 –F]

**Mit elektrophilen C-Nitrosoverbindungen (1)** befaßt sich G. W. Kirby in einer Übersicht (Tilden Lecture). Die NO-Verbindungen sind reaktionsfähiger als die entsprechenden NO<sub>2</sub>-Verbindungen. Schon länger bekannt sind die Dimerisierung, die



Umlagerung zu Oximen und die Diels-Alder-Reaktion mit Dienen. – Besonders stark elektrophil ist Nitrosylcyanid, das relativ gefahrlos mit (2) abgefangen und aus dem Addukt (3) freigesetzt werden kann. C-Nitrosocarbonylverbindungen lassen sich durch Oxidation von Hydroxamsäuren erzeugen, mit (2) abfangen und aus (3), —COR statt —CN, freisetzen. [Electrophilic C-Nitroso-compounds. Chem. Soc. Rev. 6, 1–24 (1977); 45 Zitate]

[Rd 953 –F]