

- [5] Trigonal-planar koordiniertes Arsen als Brückenelement: G. Huttner, B. Sigwarth, J. von Seyerl, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* 115 (1982) 2035.
- [6] Eine Lösung von 1.5 g (3.3 mmol) **7a** in 50 mL *p*-Xylol wurde mit 2.6 g (34.6 mmol) metallischem Arsen (Riedel de Haen) unter N₂ 12 h unter Rückfluß gerührt. Die grüne Reaktionslösung wurde abfiltriert, auf 10 mL eingeeengt und auf eine Säule (Silicagel 0.05–0.2, Länge 40, Durchmesser 2 cm) aufgetragen. Mit Hexan/Toluol (2:1) wurde zunächst eine rote Zone (nichtumgesetztes **7a**) sowie eine braune Zone von **9a** eluiert. Mit Toluol/Ether (1:1) wurde grünes **8a** erhalten, das nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Toluol/Ether (1:1) bei –18°C analysenreine, dunkelgrüne Kristalle ergab (65% Ausbeute bezogen auf **7a**). **8b** kann entsprechend hergestellt werden (Ausbeute 40% bezogen auf **7b**). Bei der analogen Reaktion von [(C₅H₅)₂Cr₂(CO)₆] mit metallischem Arsen entstanden keine charakterisierbaren Produkte.
- [7] Spektroskopische Daten von **8a** und **8b**: IR (ν(CO) [cm⁻¹]): **8a**: 1972 st, 1933 vst, 1894 vst, 1878 w, 1864 st, 1847 st, 1804 w, 1784 st; **8b**: 1970 st, 1930 vst, 1897 vst, 1875 w, 1855 st, 1842 st, 1805 w, 1786 st. FD-MS (Toluol): **8a**: *m/z* 726 (*M*⁺); EI-MS (70 eV): *m/z* 726 (*M*⁺), 670 (Mo₃As(CO)₄(C₅H₅)₂), 614 (Mo₃As(CO)₂(C₅H₅)₂), 586 (Mo₃As(CO)(C₅H₅)₂), 558 (Mo₃As(C₅H₅)₂). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS): **8a**: δ = 5.07 (s, 15H, C₅H₅), **8b**: δ = 5.12 (s, 15H, C₅H₅). Für **8** liegen korrekte Elementaranalysen vor, **8a**, **b** sind luftstabil, Umkristallisation aus Toluol/Ether (1:1) bei –18°C, dunkelgrüne (**8a**) und grüngelbe Kristalle (**8b**); **8a**: Fp = 238–240, **8b**: 256–258°C; löslich in gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von *n*-Hexan.
- [8] Röntgen-Strukturanalyse von **8a**: P2₁/c, *a* = 1402.8(3), *b* = 751.3(2), *c* = 2084.9(3) pm, β = 91.76(2)°. *R*_{int} = 0.082, *R*_w = 0.0405. Wichtigste Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: As–Mo1 255.3(1), As–Mo2 254.0(1), As–Mo3 250.9(1), Mo1–Mo2 312.2(1), Mo1–Mo3 312.5(1), Mo2–Mo3 310.1(1); Mo1–As–Mo2 75.6(0), Mo1–As–Mo3 76.2(0), Mo2–As–Mo3 75.8(0). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51067, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] Auch bei der Bildung von **9a**, **b** und der heterodinuclearen Spezies [(C₅H₅)₂MM'(CO)₄] (M = Mo, M' = W) aus **7a**, **b** wird ein entsprechender Reaktionsablauf angenommen: M. D. Curtis, N. A. Fotinos, L. Messerle, A. P. Sattelberger, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 1559.
- [10] **12**: rotbraune Kristalle, löslich in Ether und CH₂Cl₂; IR: ν(CO) [cm⁻¹] = 1980 vst, 1948 vst, 1925 vst, 1910 w, 1900 vst, 1890 st, 1872 vst, 1857 w, 1850 w; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 5.14 (s, 15H, Mo–C₅H₅), 4.89, 4.47 (2s, 4H, Mn–C₅H₅CH₃), 1.96 (s, 3H, Mn–C₅H₅CH₃); Fp = 205°C.

Nitrilimine: thermische Erzeugung, direkte Beobachtung und Abfangreaktion**

Von Curt Wentrup*, Stephan Fischer, André Maquestiau und Robert Flammang

Nitrilimine sind wichtige Zwischenstufen für 1,3-dipolare Cycloadditionen in Lösung^[1]. Diphenyl- und *N*-Phenyl-nitrilimin wurden IR- und UV-spektroskopisch nach Tieftemperaturbestrahlung von Matrix-isolierten Vorstufen beobachtet^[2]. Auch wurde über Abfangreaktionen mit protischen Solventen und durch intramolekulare Cycloaddition berichtet^[2c]. Thermisch erzeugte Nitrilimine wurden jedoch noch nicht beobachtet; es gab keine Beweise für die Existenz freier Nitrilimine in der Gasphase; das entscheidende Bindeglied zwischen den Gasphasen- oder Matrix-Spezies und den in Lösung auftretenden Zwischenstufen, die in intermolekularen 1,3-dipolaren Cycloadditionen abfangbar und vermutlich Nitrilimine sind, wurde bisher nicht nachgewiesen. Zu diesen drei Punkten möchten wir jetzt Beweise vorlegen.

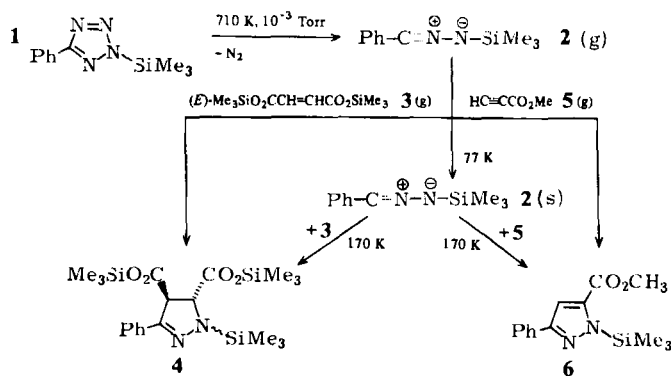
[*] Prof. Dr. C. Wentrup, Dipl.-Chem. S. Fischer
Fachbereich Chemie der Universität
Lahnberge, D-3550 Marburg

Prof. Dr. A. Maquestiau, Dr. R. Flammang
Laboratoire de Chimie Organique, Université d'Etat
B-7000 Mons (Belgien)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Für die direkte Beobachtung eines Nitrilimins in einer thermischen Reaktion bietet sich die Erzeugung in der Gasphase mit kurzen Kontaktzeiten und nachfolgender Tieftemperatur-Isolierung an. *N*-Arylnitrilimine cyclisieren jedoch unter diesen Bedingungen rasch zu Indazolen und lassen sich somit nicht direkt nachweisen^[3]. Ferner isomerisieren *N*-Methyl- und verwandte Nitrilimine in der Gasphase zu Azinen und Carbodiimiden^[4]. Ein nicht-isomerisierender *N*-Substituent wird deshalb benötigt; *N*-Silyl-Substituenten erwiesen sich als sehr geeignet.

Das gasförmige *C*-Phenyl-*N*-trimethylsilylnitrilimin **2** wurde durch Vakuum-Blitzpyrolyse von 5-Phenyl-2-trimethylsilyltetrazol **1**^[5] bei 710 K/10⁻³ Torr erzeugt und direkt in die Ionenquelle eines Massenspektrometers geleitet (Abstand zwischen Pyrolyserohr und Ionenquelle ca. 1 cm). Für IR-spektroskopische Untersuchungen wurde das Nitrilimin **2** auf ein KBr-Fenster bei 77 K als fester Film eingefroren. Zur UV-spektroskopischen Charakterisierung wurde **2** bei 77 K mit Isopentan auf ein Quarz-Fenster kondensiert.



Das Moleküllion von **1** verschwand als Resultat der Pyrolyse, doch blieb ein intensives Moleküllion von **2** (*m/z* 190) erhalten. Das Kollisions-Aktivierungs-Massenspektrum (CA-MS) des letztgenannten Ions unterschied sich signifikant von denen isomerer Spezies, 1-Phenyl-3-trimethylsilylcarbodiimid und Phenyl(trimethylsilyl)diazomethan (Tabelle 1).

Tabelle 1. Massen- und IR-Spektren von **2** und isomerer Verbindungen.

Verbindung	Massen-spektrum [a]			CA-Massenspektrum von <i>m/z</i> 190 [b]				IR [cm ⁻¹] 77 K
	<i>m/z</i> 218	190	175	175	162	147	73	
1	3	54	100	100	1.0	2.3	2.2	—
2 [c]	—	46	100	100	0.6	2.7	1.2	2230
Ph–N=C=N–Si(CH ₃) ₃	—	38	100	100	—	—	2	2175
Ph–C(N ₂)Si(CH ₃) ₃	—	8	—	17	100	12	1	2045

[a] 70 eV-Elektronenstoß-Ionisierungs-Massenspektrum (Varian MAT 311A-Instrument). Intensitäten in % des Basispeaks. [b] CA-Massenspektrum von *m/z* 190 aus dem EI-Massenspektrum (drei Sektoren (*E*/*B*/*E*) modifiziertes MS 902-Instrument mit 8 kV Beschleunigungsspannung und Luft als Kollisionsgas bei ca. 5 · 10⁻³ Torr. [c] Erhalten durch Pyrolyse von **1** bei 700 K.

Bei Mischung der gasförmigen Pyrolyseprodukte mit Bis(trimethylsilyl)fumarat **3** oder Methylpropiolat **5** am Ofenausgang konnten die Addukte **4**^[6] bzw. **6**^[7] mit Ausbeuten von 90–100% bzw. 70–80% isoliert werden.

Das feste Nitrilimin **2** (s) zeigte starke IR-Banden bei 2955, 2230 (asymmetrische Streckschwingung), 1375 und

1355 (symmetrische Strecksschwingung), 1245, 1098, 835, 750 und 680 cm^{-1} . Das UV-Spektrum in Isopentan-Matrix zeigte ein Maximum bei 303 nm. Das Nitrilimin war bei 77 K unbegrenzt haltbar, verschwand aber beim Erwärmen auf 170–180 K.

Ein Beweis für die Identität des isolierten Nitrilimins 2 (s) wurde durch Cokondensation mit dem Abfangreagens 5 bei 77 K erbracht. Das IR-Spektrum des Nitrilimins war bei 77 K beobachtbar, verschwand jedoch beim Erwärmen auf 170 K zugunsten des Spektrums des 1,3-dipolaren Cycloadditionsproduktes 6. Insbesondere wurde das Verschwinden der Banden von 2 bei 2230, 1375, 1355 und 1098 cm^{-1} und das gleichzeitige Auftreten von Banden von 6 bei 1140, 1073 und 635 cm^{-1} beobachtet. Bei Erwärmen auf Raumtemperatur entstand das Addukt 6 mit nahezu quantitativer Ausbeute. Analoge Ergebnisse wurden mit 3 als Abfangreagens erhalten.

Auch andere *N*-silylierte Nitrilimine wurden erzeugt, beobachtet und in analogen Reaktionen abgefangen: *N*-Dimethylsilyl-*C*-phenyl- (2230 ($\text{C}\equiv\text{N}-\text{N}$), 2117 ($\text{Si}-\text{H}$) cm^{-1}); *C*-Phenyl-*N*-triphenylsilyl- (2242 cm^{-1} ; $\lambda_{\text{max}} = 310$ nm); *N*-Methyldiphenylsilyl-*C*-phenyl- (2242 cm^{-1}); *C*-Methyl-*N*-trimethylsilylnitrilimin (2259 cm^{-1}).

Die Ergebnisse beweisen unzweifelhaft die Existenz freier Nitrilimine, die bei 77 K unbegrenzt^[2], und in der Gasphase zumindest für mehrere ms stabil sind. Damit eröffnet sich die Möglichkeit, exakte Strukturinformationen und Ionisationspotentiale zu ermitteln. Letztere sind von großer Bedeutung für die Bestimmung von HOMO-Ener-

gien, welche zur theoretischen Behandlung der 1,3-dipolaren Reaktivität nützlich sind.

Eingegangen am 5. September,
ergänzt am 25. Oktober 1984 [Z 984]

- [1] R. Huisgen, M. Seidel, G. Wallbillich, H. Knapfer, *Tetrahedron* 17 (1962) 3; W. Fliege, R. Grashey, R. Huisgen, *Chem. Ber.* 117 (1984) 1194; P. Caramella, P. Grünanger in A. Padwa: *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*. Vol. 1, Wiley, New York 1984, S. 291 ff.
- [2] a) H. Toubro, A. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2093; b) H. Meier, W. Heinzelmann, H. Heimgartner, *Chimia* 34 (1980) 504; c) 506.
- [3] C. Wentrup, A. Damerius, W. Reichen, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 2037.
- [4] S. Fischer, C. Wentrup, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 502.
- [5] Hergestellt nach L. Birkofer, A. Ritter, P. Richter, *Chem. Ber.* 96 (1963) 2750.
- [6] 4 war mit dem von Birkofer et al. [5] mit 66% Ausbeute in Lösung hergestellten Produkt identisch: $K_p = 150^\circ\text{C}$ (0.05 Torr). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.14$ (s, 9 H), 0.295 (s, 9 H), 0.302 (s, 9 H), 4.46 (d, 1 H), 4.77 (d, 1 H), 7.22 (t, 1 H), 7.30 (t, 2 H), 7.70 (d, 2 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -0.60$ (SiMe_3), -0.53 (SiMe_3), -0.36 (SiMe_3), 56.3, 66.8, 126.1, 127.6, 128.0, 132.3, 143.8, 169.9 ($\text{C}=\text{O}$), 171.9 ($\text{C}=\text{O}$).
- [7] a) 6: $F_p = 67^\circ\text{C}$; IR (KBr) 1742 (s), 1250 (s), 1237 (s), 840 (s) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.6$ (s, 9 H), 3.9 (s, 3 H), 7.25 (s, 1 H), 7.36 (t, 2 H), 7.4 (t, 3 H), 7.9 (d, 2 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.35$ (SiMe_3), 51.7 (CH_3), 109.4 ($\text{C}=\text{C}-\text{H}$), 125.7 (arom.-m), 127.9 (arom.-p), 128.6 (arom.-o), 132.9, 140.6, 153.8, 160.9 ($\text{C}=\text{O}$); $M^{\oplus\oplus}$: $m/z = 274$. Hydrolyse von 6 ergab 5-Phenylpyrazol-3-carbonsäuremethylether, identisch mit einer aus Phenyl(trimethylsilyl)diazomethan in CCl_4 und einem dreifachen Überschuß an Methylpropiolat bei Raumtemperatur hergestellten Probe; nach 12 h wurden die Nadeln abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert: Ausbeute 95%; $F_p = 184^\circ\text{C}$; [7b]: 182°C ; [7c]: $182-183^\circ\text{C}$; b) K. von Auwers, C. Mausolf, *Chem. Ber.* 60 (1927) 1730; c) U. Felcht, M. Regitz, *Justus Liebig's Ann. Chem.* 1977, 1309.

NEUE BÜCHER

Biotechnology, A Comprehensive Treatise in 8 Volumes.

Herausgegeben von H. J. Rehm und G. Reed. Band 5: **Food and Feed Production with Microorganisms**. Bandherausgeber: G. Reed. Verlag Chemie, Weinheim 1983. XII, 631 S., geb. DM 425.00. – ISBN 3-527-25767-5

Diese Reihe^[1] ist für alle, die sich mit Biotechnologie und verwandten Gebieten befassen, eine willkommene Ergänzung der vorhandenen Literatur. In mancher Hinsicht fährt Band 5 auf dem Gebiet der Fermentation von Nahrungsmitteln dort fort, wo Band 3 aufgehört hat. So kann man die Herstellung von Ethanol, Backhefe, eßbaren Pilzen, Starter-Kulturen, Essigsäure, Citronensäure, Glucosäure, Milchsäure, Aminosäuren und extrazellulären Polysacchariden – alles Themen, die mit Nahrungsmitteln zusammenhängen – in Band 3 nachschlagen. Dies verdeutlicht eines der Probleme, denen sich die Herausgeber beim Aufbau der Reihe stellen mußten. Ich möchte damit den Leser nur darauf hinweisen, daß Band 5 nicht den gesamten Bereich abdeckt, der im Titel genannt wird.

Der Band beginnt mit einem Beitrag von G. Spicher, der sich eingehend mit der Herstellung von Backwaren, besonders Brot, befaßt. S. Lafon-Lafourcade gibt einen ausgezeichneten Überblick über die Technik der Wein- und Weinbranderzeugung, wobei sie einige schöne Mikrophotographien der an den Prozessen beteiligten Hefen und Bakterien beigelegt hat. Dieses Kapitel, wie auch mehrere andere in diesem Band, legt allerdings keinen besonderen

Nachdruck auf kommerzielle Aspekte wie Herstellungstechnologie, wirtschaftliche Gesichtspunkte und gesetzliche Vorschriften. Was beschrieben wird, wird aber gut beschrieben. Weiter hinten in diesem Band erscheint eine Abhandlung über andere destillierte Getränke, nämlich Whiskey, Rum, Wodka und Tequila, von L. Bluhm.

W. A. Hardwick beschreibt in einem sehr angenehm zu lesenden Kapitel die Technologie der Biererzeugung einschließlich ihrer Geschichte. Die nächsten beiden Kapitel betreffen die Milchindustrie. E. R. Vedamuthu und C. Washam befassen sich mit der Technologie der Käsebereitung. Dieses Kapitel scheint nicht gut aufgebaut zu sein; so wird z. B. die Rolle von Mikroorganismen und Enzymen kurz bei den Käsesorten und dann noch einmal ausführlich besprochen. Insgesamt bietet das Kapitel jedoch eine Fülle nützlicher Informationen. Betont sei die hervorragende Zusammenfassung der Veränderungen, die bei der Herstellung von acht Sorten Käse ablaufen.

V. Bottazzi gibt eine sehr schöne Übersicht über die Technologie der Joghurtherzeugung und über Milchsäurebakterien in fermentierten Milchprodukten. Die Bedeutung von Milchsäurebakterien in der Biotechnologie der Nahrungsmittel wird durch zwei weitere Kapitel unterstrichen: das eine über Sauerkraut und saure Gurken (J. R. Stamer), das andere über (eingelegte) Oliven (M. J. Fernández Díez).

Starter-Kulturen in der Wurst- und Schinkenproduktion werden von H.-U. Liepe beschrieben. Betont wird dabei die Verwendung der Starter-Kulturen und nicht deren Herstellung. H. Ebner und H. Follmann setzen ihr Kapitel über

[*] Vgl. *Angew. Chem.* 95 (1983) 758.