

berg-Zustände, die aufgrund ihrer hohen Hauptquantenzahl $n > 150$ eine Lebensdauer im μs -Bereich haben, nach der Verzögerungszeit feldionisiert und die entstandenen Elektronen zeitlich aufgelöst nachgewiesen (Pulsed Field Ionization, PFI). Eine genaue Beschreibung der Methode findet sich in [13, 25]. Bei den hier vorgestellten PFI-ZEKE-Messungen wurde eine Energiedifferenz von ca. 0.25 cm^{-1} erreicht.

Benzolampf (Aldrich, 99%) mit einem Dampfdruck von ca. 70 mbar wird zusammen mit 4 bar Argon (Messer-Griesheim, 4,5) mit Hilfe eines Piezoventils (Düsendurchmesser 500 μm) gepulst ins Vakuum expandiert. Aus dem so entstandenen Überschallmolekularstrahl wird vor dem Eintritt in das Ionisations- und Abzugsvolumen der zentrale Bereich mit einem kegelförmigen Skimmer herausgeschält. Das Lasersystem für die Ionisation der Benzolmoleküle ($1 + 1'$ -resonanzverstärkte Zweiphotonen-Zweifarbenionisation) besteht aus zwei Farbstofflasern (Lumonics HD-500), die von einem Nd-YAG-Laser (Continuum NY-82/20) gepulpt werden. Die beiden Laserstrahlen durchlaufen dasselbe Ionisationsvolumen antiparallel und treffen dort auf den Molekularstrahl. Mit einem gegenüber dem Lichtpuls zeitlich verzögerten Abzugspuls werden die Photoelektronen in Richtung der Detektoren beschleunigt und dort zeitaufgelöst nachgewiesen (Abb. 2). Das ZEKE-Signal in Abhängigkeit von der Laserwellenlänge gibt Aufschluß über die rovibronischen Zustände des ionisierten Moleküls.

Eingegangen am 16. November 1992 [Z 5687]

- [1] O. Ermter, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 791–793; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 782.

[2] R. Janoschek, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1332; R. Janoschek, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1298.

[3] M. Oldani, R. Widmer, G. Grassi, A. Bauder, *J. Mol. Struct.* **1988**, *190*, 31–40.

[4] a) E. Riedle, J. Pliva, *Chem. Phys.* **1991**, *152*, 375–389; b) persönliche Mitteilung von E. Riedle (Garching).

[5] K. Raghavachari, R. C. Haddon, T. A. Miller, V. E. Bondybey, *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 1387–1395.

[6] A. W. Potts, W. C. Price, D. G. Streets, T. A. Williams, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1972**, *54*, 168–181.

[7] H. A. Jahn, E. Teller, *Proc. R. Soc. London A* **1937**, *161*, 220.

[8] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. III*, Van Nostrand, Princeton, USA, 1966.

[9] M. Iwasaki, K. Toriyama, K. Nunome, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 320–322.

[10] S. R. Long, J. T. Meek, J. P. Reilly, *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 3206–3219.

[11] K. Müller-Dethlefs, M. Sander, E. W. Schlag, *Z. Naturforsch. A* **1984**, *39*, 1089–1091.

[12] W. Habenicht, G. Reiser, K. Müller-Dethlefs, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 4809–4820.

[13] K. Müller-Dethlefs, E. W. Schlag, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1991**, *42*, 109–136.

[14] D. Rieger, G. Reiser, K. Müller-Dethlefs, E. W. Schlag, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 12–14.

[15] G. Reiser, O. Dopfer, R. Lindner, G. Henri, K. Müller-Dethlefs, E. W. Schlag, S. D. Colson, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *181*, 1–4.

[16] O. Dopfer, G. Lembach, T. G. Wright, K. Müller-Dethlefs, *J. Chem. Phys.*, im Druck.

[17] R. Metz, S. Bradforth, D. Neumark, *Adv. Chem. Phys.* **1992**, *81*, 1–61.

[18] E. R. Grant, M. G. White, *Nature* **1991**, *354*, 249–250.

[19] G. Drechsler, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1992**, *40*, 20–22.

[20] Römpf *Chemie Lexikon*, 9. Aufl. (Hrsg.: J. Falbe, M. Regitz), Thieme, Stuttgart, 1992 (Stichwort ZEKE-Spektroskopie).

[21] H. Rudolph, V. McKoy, S. N. Dixit, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 2570–2574.

[22] K. Müller-Dethlefs, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 4821–4839.

[23] Für die hilfreiche Zusammenarbeit beim Entwickeln des Anpassungsprogramms für ZEKE-Übergänge möchten wir uns bei E. Riedle (Garching) bedanken.

[24] a) M.-L. Junntila, J. L. Domenech, G. T. Fraser, A. S. Pine, *J. Mol. Spectrosc.* **1991**, *147*, 513–520; b) E. Riedle, T. Knittel, T. Weber, H. J. Neusser, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 4555–4563. c) Die in Tabelle 1 angegebenen Rotationskonstanten für den Zustand $S_1 6^1$ sind gegenüber den in [24b] genannten geringfügig geändert, da die genaueren Werte für den Zustand S_0 aus Lit. [24a] berücksichtigt werden konnten: E. Riedle, noch unveröffentlichte Ergebnisse.

[25] G. Reiser, W. Habenicht, K. Müller-Dethlefs, E. W. Schlag, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *152*, 119–123.

Die Siebenkomponentenreaktion

Von Alexander Dömling und Ivar Ugi*

Professor Friedrich Asinger zum 90. Geburtstag gewidmet

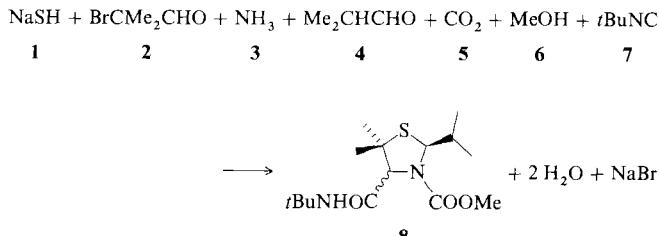
Eintopfreaktionen, in deren Verlauf sich aus mindestens drei verschiedenen Ausgangsstoffen Produkte bilden, die wesentliche Teile der Ausgangsstoffe enthalten, nennen wir Multikomponentenreaktionen (MCR). Diese Bezeichnung umfaßt Reaktionen, an denen mindestens drei verschiedene funktionelle Gruppen beteiligt sind, von denen sich aber einige auch im selben Edukt befinden können. Der MCR entsprechen generell Sequenzen bimolekularer Reaktionsschritte, die nach dem Reißverschlußprinzip verlaufen, d. h. jeder Reaktionsschritt ist Voraussetzung für den darauffolgenden. Die bekanntesten Beispiele für MCR sind die α -Aminoalkylierungen^[1], zu denen beispielsweise die Mannich-Kondensation^[2], die Bucherer-Bergs-Reaktion^[3] und formal auch die Eintopfsynthese der α -Ferrocenylalkylamine^[4] gehören, sowie die Passerini- und Ugi-Reaktion (Vierkomponentenkondensation, 4CC)^[5]. Ein neueres Beispiel für MCR ist die Pauson-Khand-Reaktion^[6].

MCR haben gegenüber anderen Aufbaureaktionen erhebliche Vorteile, denn sie sind letzteren bezüglich des Arbeits-, Zeit- und Materialaufwandes meist überlegen.

Bei der Fünfkomponentenkondensation (5CC) von primären Aminen, Aldehyden, Kohlendioxid, Alkoholen und Isocyaniden zu α -Acylaminocarbonsäureamiden^[17] wurde bisher die höchste Zahl verschiedener Komponenten kondensiert. Die in Lit.^[17] genannte Ugi-Reaktion ist eine 4CC, bei der eine der Komponenten, nämlich der Kohlensäuremonoester, aus zwei Ausgangsstoffen, Alkohol und Kohlendioxid, entsteht.

Welches ist die Maximalzahl an verschiedenen Ausgangsstoffen, die sich in einer MCR umsetzen lassen¹⁸¹? Unseres Erachtens ist es kaum vorstellbar, MCR mit mehr als sieben Reaktionspartnern zu realisieren.

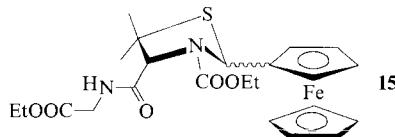
Durch Kombination einer Asinger-Kondensation^[9], deren α -Mercaptoaldehydkomponente aus einem α -Halogenaldehyd und SH^- gebildet wird, mit einer 4CC eines Kohlen säuremonoesters gemäß Schema 1 gelingt es, sieben verschiedene Ausgangsstoffe in 43 % Ausbeute zum Produkt 8 (siehe Experimentelles) zu kondensieren (Siebenkomponentenreaktion, 7CR).



Schema 1. Bruttogleichung der 7CR.

Hierbei bildet sich aus Natriumhydrogensulfid **1** und α -Bromisobutyraldehyd **2** zunächst **9**, das mit Ammoniak **3** und Isobutyraldehyd **4** eine Asinger-Kondensation zu **10** ergibt (Schema 2). Aus Kohlendioxid **5**^[10] und Methanol **6** entsteht im Gleichgewicht **11**^[11]. Das Thiazolin **10** wird von **11** zu **12** protoniert, das sich gemeinsam mit **13** an *tert*-Butylisocyanid **7** zum α -Addukt **14** anlagert, welches sich durch *O,N*-Acylwanderung zu **8** (siehe Experimentelles) um-

[*] Prof. Dr. I. Ugi, Dipl.-Chem. A. Dömling
Organisch-chemisches Institut I der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching



lagert. Eine analoge 7CR zu **15** (siehe Experimentelles) gelingt in 18% Ausbeute mit den sieben Komponenten **1–3, 5, Ferrocenaldehyd, Isocyanessigsäureethylester und Ethanol.**

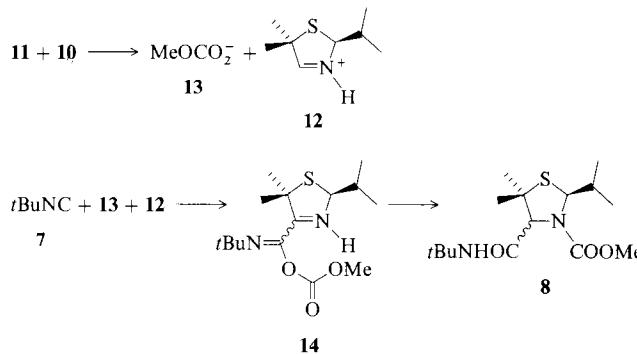
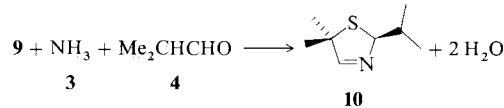
Die durch GC-MS-Analyse und ^1H -NMR-Spektroskopie des Rohgemisches bestimmten Diastereomerenverhältnisse (Tabelle 1) sind dem Mechanismus (Schema 2) entsprechend schlecht. Die relative Konfiguration der beiden Stereozen-

Tabelle 1. Bedingungen und Ergebnisse der Synthesen von **8** und **15**.

Produkt	Umsatz [%] [a]	Ausb. [%] [b]	Diastereo- merenver- hältnis [c]	Lösungs- mittel [d]	p [bar]
8	70	43	2:1	MeOH	16
15	58	18	14:9	EtOH	48

[a] Bezogen auf nicht umgesetztes Asinger-Produkt (bestimmt aus ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung). [b] Reinsubstanz nach Flash-Chromatographie. [c] Bestimmt aus ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung. [d] Alkoholkomponente.

tren der Diastereomere konnte nicht bestimmt werden. Wir nehmen jedoch aufgrund des Mechanismus an, daß die Substituenten des Hauptdiastereomers in 2- und 4-Stellung *trans* zueinander stehen.



Schema 2. Mechanismus der 7CR.

Weitere Untersuchungen sind im Gang, die Siebenkomponentenreaktion auf die entsprechenden Oxazol-^[12], Imidazol-, 1,3-Thiazin-, 1,3-Oxazin- und 1,3-Pyrimidin-Ringsysteme zu erweitern.

Experimentelles

Allgemeine Vorschrift für einen 10-mmol-Ansatz.

Zu einer Lösung von 0.56 g wasserfreiem Natriumhydrogensulfid in 50 mL Alkohol werden bei -10°C 1.51 g α -Bromisobutyraldehyd und 10 mmol Al-

dehyd gegeben und 15 min Ammoniak eingeleitet. Diese Lösung wird mit 10 mmol Isocyanid versetzt und 6 d unter dem in Tabelle 1 angegebenen CO_2 -Druck gerührt. Zur Aufarbeitung wird der Alkohol entfernt, der Rückstand in 20 mL Ethylacetat aufgenommen, mit 20 mL Wasser gewaschen, die abgetrennte organische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird in Hexan/Ethylacetat mit Flashchromatographie aufgetrennt. Ausgewählte physikalische Daten der jeweiligen Hauptdiastereomere:

8: farbloses Pulver, $\text{Fp} = 148^\circ\text{C}$. ^1H -NMR (CDCl_3 , 360 MHz): $\delta = 0.92$ (d, 3 H, $J = 6.89$ Hz), 0.95 (d, 3 H, $J = 6.64$ Hz), 1.34 (s, 9 H), 1.41 (s, 3 H), 1.62 (s, 3 H), 2.67–2.72 (m, 1 H), 3.68 (s, 3 H), 4.1 (s, 1 H), 5.17 (d, 1 H, $J = 5.49$ Hz), 5.45 (s, br, 1 H); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 90 MHz): $\delta = 17.5$, 20.5, 26.7, 28.7, 32.5, 33.4, 51.4, 52.7, 71.7, 77.1, 156.2, 169.0. MS (CI): m/z 317 (MH^+). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1728(s), 1662(s).

15: gelbes Pulver, $\text{Fp} = 160^\circ\text{C}$ (Zers.). ^1H -NMR (CDCl_3 , 360 MHz): $\delta = 1.18$ (tr, 3 H, $J = 7.10$ Hz), 1.30 (tr, 3 H, $J = 7.13$ Hz), 1.46 (s, 3 H), 1.68 (s, 3 H), 4.0–4.28 (m, 13 H, $- \text{Fe}$, zweimal CH2), 4.33 (s, 1 H), 4.53 (s, 1 H), 4.71 (s, 1 H), 6.40 (m, 2 H); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 90 MHz): $\delta = 14.1$, 14.3, 24.7, 33.5, 41.0, 61.5, 61.9, 63.6, 67.8, 68.9, 69.0, 71.7, 75.9, 88.5, 154.9, 166.8, 169.6. MS (CI): m/z 503 (MH^+). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1761(s), 1700(s, br). – Korrekte C,H,N-Analyse für **8** und **15**.

Eingegangen am 2. Dezember 1992 [Z 5720]

- [1] H. Hellmann, G. Opitz, *α -Aminoalkylierungen*, Verlag Chemie, Weinheim, 1960.
- [2] C. Mannich, I. Krösche, *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)* **1912**, 250, 647.
- [3] H. Bergs, *Ger. Pat. 566094*, **1929**; *Chem. Abstr.* **1933**, 27, 1001; H. T. Bucherer, W. Steiner, *J. Prakt. Chem.* **1934**, 140, 291.
- [4] R. Herrmann, I. Ugi, *Tetrahedron* **1981**, 27, 1001.
- [5] M. Passerini, *Gazz. Chim. Ital.* **1921**, 51(II), 126, *ibid.* **1921**, 51 (II), 181; I. Ugi, S. Lohberger, R. Karl in *Comprehensive Organic Synthesis: Selectivity for Synthetic Efficiency*, Vol. 2 (Hrsg.: B. M. Trost, C. H. Heathcock), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 1083.
- [6] I. U. Khand, G. R. Knox, P. L. Pauson, W. R. Watts, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 36; N. E. Schore, *Org. React.* **1990**, 40, 1.
- [7] I. Ugi, C. Steinbrückner, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 2802; E. Haslinger, *Monatsh. Chem.* **1978**, 109, 749.
- [8] Multikomponentenreaktionen sind via Computerrecherche schwer zugänglich. Siehe jedoch die Übersichten „Multicomponent One-Pot Annulations Forming Three to Six Bonds“, G. H. Posner, *Chem. Rev.* **1986**, 86, 831; sowie „Sequentielle Transformationen in der Organischen Chemie – eine Synthesestrategie mit Zukunft“, L. F. Tietze, U. Beifuss, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 137; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, Nr. 2.
- [9] F. Asinger, M. Thiel, *Angew. Chem.* **1958**, 70, 667; F. Asinger, H. Offermanns, *ibid.* **1967**, 79, 953; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, 6, 907.
- [10] Eine aktuelle Anwendung von CO_2 in der Organischen Chemie: G. Zadel, E. Breitmaier, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1070; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1035.
- [11] K. C. Baczko, *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Kohlenstoff Teil C3: Verbindungen*, Verlag Chemie, Weinheim, 1973.
- [12] M. Weber, J. Jakob, J. Martens, *Liebigs Ann. Chem.* **1992**, 1.

Stickstoff- versus Phosphorsubstitution in Cyclobutadien: eine theoretische Beschreibung der Bindungseigenschaften

Von Wolfgang W. Schoeller* und Thilo Busch

Während die Chemie und die Bindungseigenschaften von Cyclobutadien **1** im Detail untersucht wurden^[1, 2], sind Studien an analogen Stickstoffverbindungen wenig und an Phosphorverbindungen sogar völlig unbekannt. Regitz et al.^[3] berichteten kürzlich über die Synthese von Monoazacyclobutadien (Azet) und die Aufklärung seiner Struktur^[3a–c]. Ebenso wurden in den letzten Jahren geeignete Vorstufen für die Synthese von Phosphacyclobutadienen bekannt^[4]. Wir wollten nun mit quantenchemischen ab-initio-Rechnungen auf dem MCSCF-Niveau^[5] feststellen, wie sich die Strukturen und Energien der Stammverbindung **1** von denen der

[*] Prof. Dr. W. W. Schoeller, T. Busch
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld