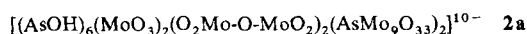
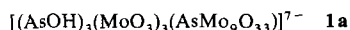


$[(\text{AsOH})_3(\text{MoO}_3)_3(\text{AsMo}_9\text{O}_{33})]^{7-}$ und $[(\text{AsOH})_6(\text{MoO}_3)_2(\text{O}_2\text{Mo-O-MoO}_2)_2(\text{AsMo}_9\text{O}_{33})_2]^{10-}$: Verknüpfung von hoch negativ geladenen Bausteinen**

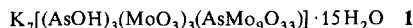
Achim Müller*, Erich Krickemeyer, Stephan Dillinger, Jochen Meyer, Hartmut Bögge und Anja Stammeler

Professor C. N. R. Rao zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Planbarkeit von Synthesen im Bereich der Anorganischen und der supramolekularen Anorganischen Chemie, verbunden mit einer Kontrolle über die zugrundeliegenden Reaktionswege, würde die zielgerichtete Synthese komplexer mesoskopischer Strukturen – selbst mit vorgegebenen Materialeigenschaften – auf der Basis ökonomischer Reaktionen ermöglichen. Die Realisierung dieses Wunschtraumes erfordert zwingend die Aufklärung der bisher weitgehend unbekannten Reaktionsmechanismen, die der Entstehung von großen molekularen Gebilden – z.B. Metallclustern – im Rahmen von konservativen Selbstorganisationsprozessen zugrunde liegen und beispielsweise im Bereich der Polyoxometallatchemie zu einer enormen strukturellen und eigenschaftsrelevanten Variabilität geführt haben^[1–3]. Dabei scheint die Strategie der Erzeugung großer, hoch negativ geladener und damit löslicher Intermediate als (übertragbare) Bausteine in der Reaktionslösung^[4], die durch elektrophile Schutzgruppen (z.B. As^{3+} ^[4a] oder *fac*- $\{\text{MoO}_3\}$ -, anti-Lipscomb“-Einheiten^[4b, 5]) abgefangen und stabilisiert oder (!) durch fortschreitende Kondensationsreaktionen miteinander verknüpft werden können, prinzipiell ein vielversprechender Weg zu sein. Es ist uns jetzt gelungen, die gemischtvalenten diamagnetischen Clusteranionen **1a** und **2a** – mithin die ersten Molybdoarsenate(III) mit facialen Trioxomolybdäneinheiten – zu isolieren.



Die dunkelblauen, gemischtvalenten Salze **1** und **2** wurden durch Elementaranalyse (inklusive manganometrischer Titrations von Mo^{V}), Thermogravimetrie (zur Bestimmung des Kristallwassergehaltes), ESR-, IR-, UV/Vis- und NIR-Spektroskopie sowie Einkristallröntgenstrukturanalyse^[6] charakterisiert.



tion von Mo^{V}), Thermogravimetrie (zur Bestimmung des Kristallwassergehaltes), ESR-, IR-, UV/Vis- und NIR-Spektroskopie sowie Einkristallröntgenstrukturanalyse^[6] charakterisiert.

[*] Prof. Dr. A. Müller, E. Krickemeyer, Dr. S. Dillinger, Dipl.-Chem. J. Meyer, Dr. H. Bögge, A. Stammeler
Fakultät für Chemie der Universität
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I
Postfach 10 01 31, D-33501 Bielefeld
Telefax: Int. + 521/106-6003
E-mail: amueller@cheops.chemie.uni-bielefeld.de

[**] Wir danken Herrn Prof. Dr. M. T. Pope und Herrn Dr. U. Kortz (beide vom Department of Chemistry, Georgetown University, Washington, D.C. (USA)) für wesentliche Hinweise.

Das Clusteranion **1a** besteht aus einem hoch negativ geladenen $\{\text{AsMo}_9\text{O}_{33}\}^{13-}$ -Keggin-Fragment (Abb. 1), das von einem sechsgliedrigen Ring aus jeweils drei elektrophilen $\{\text{AsOH}\}^{2+}$ - und facialen $\{\text{MoO}_3\}^0$ -Einheiten überdacht ist. Diese sind alternierend angeordnet und untereinander sowie mit den Mo-Atomen der nucleophilen, lakunaren $\{\text{AsMo}_9\text{O}_{33}\}^{13-}$ -Einheit über μ_3 -O-Atome verknüpft. Die angegebene Protonierung der in **1a** (und **2a**; siehe unten) an die As^{III} -Zentren gebundenen terminalen Sauerstoffatome ergibt sich eindeutig aus Bindungswertsummierungen^[7], aus den Synthesebedingungen (saure Reaktionsmilieus) und der annähernd gleichen Länge der As-OH- und As- μ -O-Bindungen (Abb. 1 und 2).

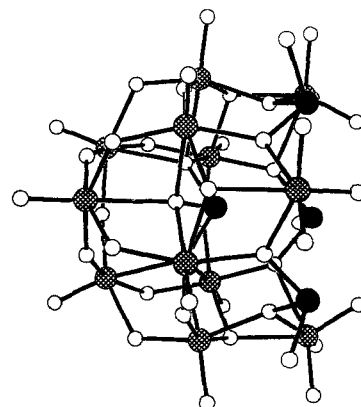


Abb. 1. Struktur des Anions **1a** in Kristallen von **1** (Mo = schraffiert, As = schwarz, O = weiß). Ausgewählte Abstände [pm]: Mo...Mo (kantenverknüpft) 333.7–343.5, Mo...Mo (eckenverknüpft) 365.6–367.0, Mo-O_{term} ($\{\text{MoO}_3\}^0$ -Einheiten) 173.1–176.0, Mo-O_{term} ($\{\text{AsMo}_9\text{O}_{33}\}^{13-}$ -Einheit) 167.1–170.3, As-OH 177.4, As-(μ_3 -O) ($\{\text{AsOH}\}^{2+}$ -Zentren) 178.2–179.3, As-(μ_4 -O) (zentrale AsO_3 -Pyramide) 179.4.

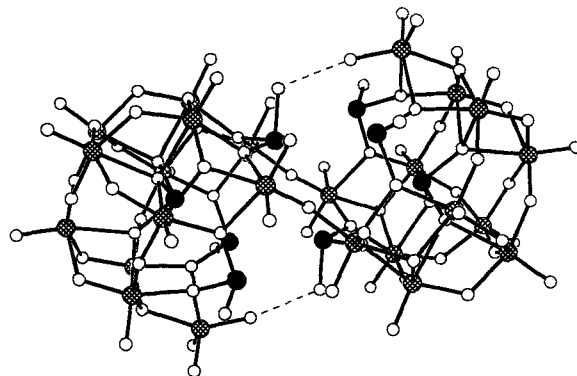


Abb. 2. Struktur des Anions **2a** in Kristallen von **2** (Mo = schraffiert, As = schwarz, O = weiß). Die beiden intramolekularen $\text{As}^{\text{III}}\text{-O-H}\cdots\text{O}=\text{Mo}^{\text{VI}}\text{-O}_2$ -Wasserstoffbrückenbindungen sind als unterbrochene Linien dargestellt. Ausgewählte Abstände [pm]: Mo...Mo (kantenverknüpft) 329.6–347.0, Mo...Mo (eckenverknüpft) 364.4–368.1, Mo-O_{term} ($\{\text{MoO}_3\}^0$ -Einheiten) 171.0–176.0, Mo-O_{term} ($\text{O}_2\text{Mo-O-MoO}_2$ -Brücken) 168.5–170.7, Mo-O_{term} ($\{\text{AsMo}_9\text{O}_{33}\}^{13-}$ -Einheit) 167.4–170.1, As-OH 176.2–179.1, As-(μ_3 -O) ($\{\text{AsOH}\}^{2+}$ -Zentren) 177.2–179.8, As-(μ_4 -O) (zentrale AsO_3 -Pyramide) 178.1–180.0.

1a bildet sich in wässriger Lösung bei einem pH-Wert von etwa 4.5. Wird dieselbe Reaktion jedoch bei einem pH-Wert von 3.0 durchgeführt, so reagieren die hoch nucleophilen $\{\text{AsMo}_9\text{O}_{33}\}^{13-}$ -Gruppen in Form ihres stabilisierten Abgangsprodukts **1a** zum „dimeren“ Clusteranion **2a** (siehe Abb. 2 und das Reaktionsschema in Abb. 3). Dabei erfolgt eine Kondensation über vier $\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3\}$ -Einheiten nach deren Protonierung

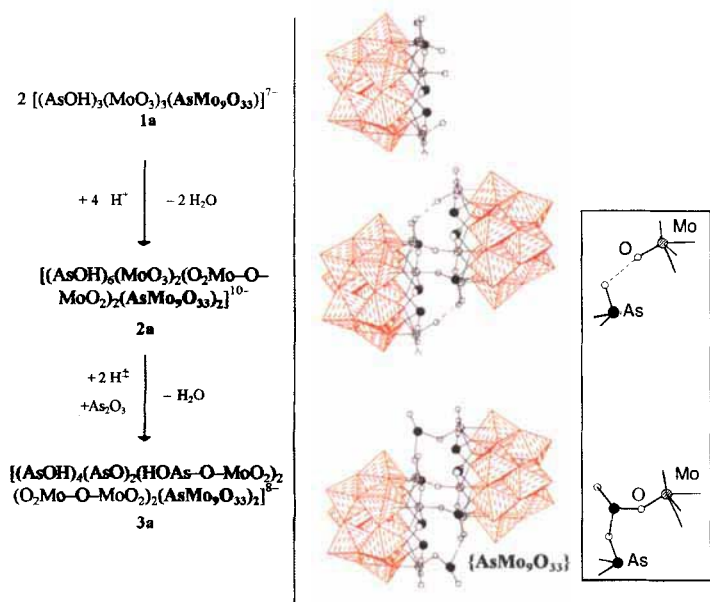
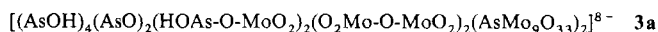


Abb. 3. Reaktionsschema mit den Anionen **1a**–**3a** unter Hervorhebung der jeweils identischen $\{\text{AsMo}_9\text{O}_{33}\}^{13-}$ -Einheit in Polyederdarstellung.

und unter Abspaltung von H_2O aus **1a** unter Bildung von zwei $\text{O}_2\text{Mo}-\text{O}-\text{MoO}_2$ -Brücken, weshalb die sechsgliedrigen Ringe von **2a** nur noch zwei faciale $\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3\}$ -Gruppen aufweisen. Setzt man beim selben pH-Wert der Reaktionslösung eine größere Menge As_2O_3 hinzu, so entsteht durch Weiterreaktion der restlichen Trioxomolybdäneinheiten von **2a** in Gegenwart von Trimethylammonium-Ionen das Clusteranion **3a** (vgl.



Reaktionsschema in Abb. 3)^[8]. **3a** weist eine Vierfachverknüpfung zwischen den beiden $\{(\text{AsOH})_3(\text{MoO}_3)_3(\text{AsMo}_9\text{O}_{33})\}^{7-}$ -Einheiten auf, die aus **2a** bekannten Mo-O-Mo- und noch zwei zusätzliche $\text{O}_2\text{Mo}^{\text{VI}}\text{-O-As}(\text{OH})_{\text{term}}\text{-O-As}$ -Brücken (Abb. 3).

Wichtig ist, daß das freie Elektronenpaar am As^{III} -Zentrum der $\{\text{AsMo}_9\text{O}_{33}\}^{13-}$ -Gruppe in **1**–**3** den Übergang zur sphärischen Struktur verhindert, der bei Oxidation dieses As^{III} -Zentrums zu einem As^{V} -Zentrum möglich ist und unter Umlagerungen des Clustergerüsts zu Anionen vom α -Keggin-Typ mit einem zentralen AsO_4^{3-} -Tetraeder führt (vgl. [8]).

Die facialen MoO_3 -Gruppen (d. h. gerade diejenigen Positionen, an denen nach Protonierung weitere Verknüpfungs- und Kondensationsreaktionen möglich sind) der Clusteranionen **1a** und **2a** werden durch die Bildung jeweils einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen einem ihrer terminalen Sauerstoffatome und der OH-Funktion einer gegenüberliegenden $\{\text{AsOH}\}^{2+}$ -Einheit stabilisiert ($\text{As}^{\text{III}}\text{-O-H}\cdots\text{O}=\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2$ -Abstand von 264 pm für **1** und 257 pm für **2**). Während im Clusteranion **2a** entsprechend der niedrigeren Zahl von facialen Trioxomolybdäneinheiten nur zwei *intramolekulare* $\text{As}^{\text{III}}\text{-O-H}\cdots\text{O}=\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2$ -Wasserstoffbrückenbindungen vorliegen (vgl. Abb. 2), bildet in der Kristallstruktur von **1** jedes Clusteranion jeweils zwei *intermolekulare* $\text{As}^{\text{III}}\text{-O-H}\cdots\text{O}=\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2$ -Wasserstoffbrückenbindungen zu jedem seiner drei Nachbaranionen und damit die maximal mögliche Zahl von sechs derartigen Wasserstoffbrücken aus. Die einzelnen „monomeren“ $[(\text{AsOH})_3(\text{MoO}_3)_3(\text{AsMo}_9\text{O}_{33})]^{7-}$ -Einheiten bilden dabei im Kristallverband eine leicht verzerrte, hexagonal dichteste Kugelpackung und sind so angeordnet, daß die Öffnung eines Clusteranions, dessen Struktur einer angeschnittenen Kugel mit

zentraler $\text{As}^{\text{III}}\text{O}_3$ -Gruppierung ähnelt, in die Richtung der kristallographischen *c*-Achse weist, während die entsprechenden Kugelöffnungen seiner drei Nachbarn in die entgegengesetzte Richtung zeigen. Durch diese Art der Anordnung der einzelnen Clusteranionen **1a** im Kristallverband von **1** entsteht eine zweidimensionale Doppelschichtenstruktur^[9].

Die $\{\text{AsMo}_9\text{O}_{33}\}^{13-}$ -Einheiten der Clusterverbindungen **1**, **2** und **3** haben nach den Ergebnissen titrimetrischer Untersuchungen und Bindungswertsummenbetrachtungen die gleiche Elektronenpopulation (formal jeweils vier Mo^{V} - und fünf Mo^{VI} -Zentren entsprechend Typ III nach Robin-Day): Die Zahl der Elektronen in 4d-Zuständen pro $\{\text{AsMo}_9\text{O}_{33}\}^{13-}$ -Fragment der Anionen **1a**, **2a** und **3a**^[8] beträgt immer vier, wobei die Elektronen bei Raumtemperatur über alle neun Mo-Zentren der $\text{O}=\text{MoO}_5$ -Oktaeder, welche die $\{\text{AsMo}_9\text{O}_{33}\}^{13-}$ -Einheit bilden, delokalisiert sind^[7].

Als Fazit bleibt festzuhalten: Bei ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen wird die Auswahl zwischen den zu **1** und **2** führenden Reaktionswegen ausschließlich durch die unterschiedlich eingestellten pH-Werte der Reaktionslösungen (**1**: 4.5; **2**: 3.0) determiniert. Man kann daher von einem neuen Syntheseprinzip in der Polyoxometallatchemie sprechen, da ephemere, hochreaktive und ansonsten nicht zugängliche reduzierte, hoch negativ geladene Cluster durch elektrophile Schutzgruppen wie $\{\text{MoO}_3\}$ abgefangen und stabilisiert werden können^[4b], wobei die letzteren unter geänderten Reaktionsbedingungen im Rahmen einfacher Kondensationsreaktionen (nach Protonierung an den Sauerstoffatomen mit hoher Elektronendichte) selbst die weitere Verknüpfung anorganischer Basiseinheiten bewirken. Der mit Hinblick auf die bewußt gewählten Reaktionsbedingungen (Einstellen der gewünschten pH-Werte) erfolgte Zusammenbau dieser präorganisierten, übertragbaren und im wässrigen Reaktionsmilieu „existierenden“ anorganischen Basiseinheiten zu höherkernigen Molybdoarsenaten wie **2a** läßt sich zudem auf andere Bereiche der Polyoxometallatchemie übertragen^[4].

Experimentelles

1: 11.2 g (34.1 mmol) $\text{K}_2\text{MoO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Johnson Matthey), 6.0 g (30.3 mmol) As_2O_3 und 20.0 g (205.8 mmol) KSCN werden in einem 500-mL-Erlenmeyer-Kolben bei 95 °C unter Rühren in 400 mL H_2O gelöst (pH-Wert der klaren Lösung ca. 6.2–6.5). Nach Abkühlung auf 85 °C, Einstellung des pH-Wertes mit 10proz. H_2SO_4 auf etwa 5.3 und anschließender Zugabe von 3.2 g (24.6 mmol) $\text{N}_2\text{H}_4\text{SO}_4$ wird 4 min bei dieser Temperatur gerührt. Die nunmehr tiefblaue Lösung wird je nach resultierendem pH-Wert mit 10proz. H_2SO_4 oder 10proz. KOH-Lösung auf einen pH-Wert von ca. 4.5 eingestellt und schnell im Wasserbad auf 25 °C abgekühlt. Vom wieder ausgefallenen As_2O_3 wird abfiltriert. Aus dem Filtrat fallen im geschlossenen 500-mL-Rundkolben bei 5–7 °C langsam dunkelblaue hexagonale Kristalle von **1** aus. Das mitausgefallene As_2O_3 wird unter Schütteln mit der Mutterlauge aufgeschlämmt und von den Kristallen abdekantiert. Dieser Reinigungsschritt wird mit der jeweils filtrierten Mutterlauge solange wiederholt, bis das gesamte As_2O_3 entfernt worden ist. Ausbeute: 5.8 g (77.7% bezogen auf eingesetztes $\text{K}_2\text{MoO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). IR (KBr, Verreibung unter Argon), einige charakteristische Banden: $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 950$ (vs), 900 (m) ($\text{Mo}-\text{O}_{\text{term}}$), 855 (s), 840 (s), 750 (m), 625 (s), 570 (s), 540 (sh) ($\text{As}-\text{OH}$), $\text{As}-\text{O}-\text{Mo}$, $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$); UV/Vis (Festkörperreflexionsspektrum mit Cellulose als Weißstandard): $\lambda [\text{nm}] = 315, 650, 790$; NIR (KBr-Preßling in Transmission): $\lambda [\text{nm}] = 1000, 1500$.

2: Wie bei **1**, aber mit einem wesentlichen Unterschied: Der pH-Wert wird nach der Reduktion mit $\text{N}_2\text{H}_4\text{SO}_4$ mit 10proz. H_2SO_4 auf etwa 3.0 eingestellt. Ausbeute: 6.6 g (88% bezogen auf eingesetztes $\text{K}_2\text{MoO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). IR (KBr, Verreibung unter Argon) einige charakteristische Banden: $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 950$ (vs), 910 (w) ($\text{Mo}-\text{O}_{\text{term}}$), 845 (m), 750 (m), 740 (sh), 700 (w), 640 (m), 560 (s-m), 530 (sh) ($\text{As}-\text{OH}$), $\text{As}-\text{O}-\text{Mo}$, $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$); UV/Vis (Festkörperreflexionsspektrum mit Cellulose als Weißstandard): $\lambda [\text{nm}] = 315, 620, 785$; NIR (KBr-Preßling in Transmission): $\lambda [\text{nm}] = 980, 1540$.

Eingegangen am 24. Juli 1995 [Z 8243]

Stichworte: Arsenverbindungen · Cluster · Molybdänverbindungen · Polyoxometallate

- [1] M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 34.
- [2] M. T. Pope, A. Müller, *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity*, Kluwer, Dordrecht, **1994**.
- [3] M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, Berlin, **1983**.
- [4] a) A. Müller, E. Krickemeyer, S. Dillinger, H. Bögge, W. Plass, A. Proust, L. Dloczik, C. Menke, J. Meyer, R. Rohlfing, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 599; b) M. I. Khan, A. Müller, S. Dillinger, H. Bögge, Q. Chen, J. Zubietta, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1811; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1780.
- [5] Eine wichtige Arbeitshypothese der Polyoxometallatchemie lautet, daß in MO_6 -Oktaedern Metallatome mit drei oder mehr terminalen Sauerstoffatomen im allgemeinen nicht auftreten. Zu dieser „Lipscomb-Regel“ siehe: W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 132.
- [6] Kristalldaten von **1**: $P\bar{3}$, $a = 1432.8(2)$, $c = 1829.8(3)$ pm, $V = 3253(1) \times 10^6$ pm³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ver.}} = 2.78$ g cm⁻³, $T = 188$ K, $R = 0.083$ für 4533 unabhängige Reflexe ($F > 4.0\sigma(F)$). – Kristalldaten von **2**: $P\bar{1}$, $a = 1282.0(4)$, $b = 1380.3(4)$, $c = 1531.5(5)$ pm, $\alpha = 83.46(2)$, $\beta = 77.37(2)$, $\gamma = 68.92(2)^\circ$, $V = 2466(1) \times 10^6$ pm³, $Z = 1$, $\rho_{\text{ver.}} = 3.32$ g cm⁻³, $T = 294$ K, $R = 0.067$ für 6614 unabhängige Reflexe ($F > 4.0\sigma(F)$). Weitere Informationen zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-59227 angefordert werden. Das Clusteranion **2a** konnte auch als Ammoniumsalz $(\text{NH}_4)_8[\text{H}_2(\text{AsOH})_6(\text{MoO}_3)_2(\text{O}_2\text{Mo-O-MoO}_2)_2(\text{AsMo}_9\text{O}_{33})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ **4** isoliert werden.
- [7] Berechnete Bindungswertsummen (nach I. D. Brown in *Structure and Bondings in Crystals*, Vol. II (Hrsg.: M. O'Keeffe, A. Navrotsky), Academic Press, New York, **1981**): **1a**: As 3.0, Mo ($\{\text{AsMo}_9\text{O}_{33}\}$ -Einheit) 5.5, Mo ($\{\text{MoO}_3\}^0$ -Gruppen) 5.8, O (As-O-H) 1.0; **2a**: As 3.0, Mo ($\{\text{AsMo}_9\text{O}_{33}\}$ -Einheit) 5.6, Mo ($\{\text{MoO}_3\}^0$ -Gruppen) 5.9, Mo ($\{\text{O}_2\text{Mo-O-MoO}_2\}$ -Gruppen) 5.85, O (As-O-H) 1.0.
- [8] A. Müller, E. Krickemeyer, M. Penk, V. Wittneben, J. Döring, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 85; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 88.
- [9] Eine genaue Untersuchung der Struktur eines Kristallindivduums von **1** ergab folgende Fehlordnung: Man erhält ein als ca. 1/10 As „verfeinerbares“ Elektrodendichtemaximum zwischen den Sauerstoffatomen der sich gegenüberliegenden $\{\text{AsOH}\}^{2+}$ - und $\{\text{MoO}_3\}^0$ -Gruppen innerhalb einer Doppelschicht. Dies läßt sich so interpretieren, daß im statistischen Mittel etwa jede zehnte der oben beschriebenen As^{III}-O-H...O=Mo^{VI}O₂-Wasserstoffbrücken durch eine kovalente As^{III}-O-As(OH)_{term}-O-Mo^{VI}O₂-Brücke ersetzt ist. Diese entsprechen den As^{III}-O-As(OH)_{term}-O-Mo^{VI}O₂-Brücken in **3**; lediglich die relative Lage der hierdurch verknüpften $\{\text{AsOH}\}_3(\text{MoO}_3)_3(\text{AsMo}_9\text{O}_{33})_3^{7-}$ -Einheiten unterscheidet sich. Auch das Sauerstoffatom der an dieses zusätzliche Arsenatom gebundenen terminalen (OH)_{term}-Gruppe konnte (vorliegende Fehlordnung: mit Kristallwassermolekülen und Kaliumatomen) lokalisiert werden. Die angesprochene Fehlordnung ist in verschiedenen Kristallen von **1** unterschiedlich ausgeprägt oder gar nicht mehr vorhanden. (Wir haben Röntgenstrukturanalysen an mehreren Einkristallen von **1** durchgeführt!)

Synthese chiraler 1,1'-Iminodicarbonsäure-Derivate aus α -Aminosäuren, Aldehyden, Isocyaniden und Alkoholen durch eine diastereoselektive Fünfzentren-Vierkomponenten-Reaktion

Anton Demharter, Werner Hörl, Eberhardt Herdtweck und Ivar Ugi*

Professor Paul von Ragué Schleyer gewidmet

Chemische Verbindungen werden meist über mehrere Reaktionsstufen synthetisiert. Dabei müssen die jeweiligen Zwischenprodukte abgetrennt und gereinigt werden, um sie in den nächsten Stufen als Edukte einsetzen zu können. Die Gesamtausbeute einer solchen iterativen Synthese fällt mit der Zahl der Syntheseschritte stark ab. Viele Zielverbindungen lassen sich jedoch auch durch Mehrkomponentenreaktionen (MCRs)^[1] im Ein-

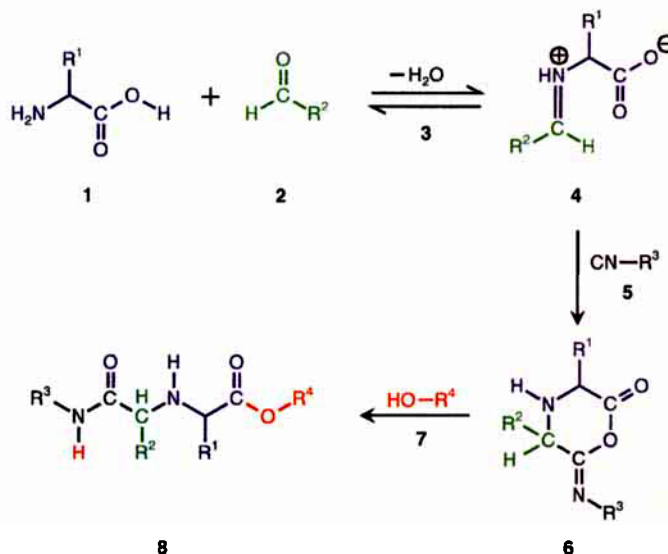
topfverfahren meist sehr viel rascher und in weitaus höheren Ausbeuten herstellen.

Erst 1958, kurz nachdem die Substanzklasse der Isocyanide leicht zugänglich geworden war, wurde die Vierkomponentenreaktion (U-4CR) entdeckt und danach allmählich ihre große Variationsbreite erkannt^[2].

Eine besonders effektive Variante der U-4CR ist die Fünfzentren-Vierkomponenten-Reaktion (U-5C-4CR). Außer durch sehr hohe Ausbeuten, von meist über 95 %, und eine vorzügliche Stereoselektivität ($de \approx 80\%$) zeichnet sie sich besonders durch geringen präparativen Aufwand aus.

Statt der Amin- und Säurekomponenten der U-4CR wird bei der U-5C-4CR eine α -Aminosäure als difunktionelles Edukt eingesetzt. Diese reagiert mit jeweils einem Äquivalent Aldehyd und Isocyanid sowie dem als Lösungsmittel dienenden Alkohol in 1–2 Tagen nahezu quantitativ zu Iminodicarbonsäurederivaten. Iminodicarbonsäure und ihre Derivate sind eine interessante und gut untersuchte Naturstoffklasse. So konnten aus einer Reihe giftiger Pilze Iminodicarbonsäurederivate isoliert werden^[3]. Opine^[4], wie Octopine und Nepaline, die aus *Crown-gall*-Tumoren isoliert werden können, gehören ebenfalls dieser Substanzklasse an. Iminodicarbonsäurederivate sind außerdem als ACE-Hemmer von pharmazeutischem Interesse^[5]. Die U-5C-4CR eröffnet durch ihre einfache präparative Handhabung und die sehr gute Ausbeute einen bequemen Zugang zu dieser pharmazeutisch interessanten Substanzklasse.

Der postulierte Ablauf der U-5C-4CR ist in Schema 1 dargestellt^[6]. Zunächst kondensiert die Aminofunktion der α -Amino-



Schema 1. Postulierter Ablauf der U-5C-4CR.

nosäure **1** mit der Aldehydkomponente **2** unter Wasserabspaltung (**3**) zum entsprechenden Imin **4**. Unter Insertion und α -Addition eines Isocyanids **5** bildet sich das *O*-Acylamid **6**, welches in manchen Fällen isoliert werden kann. Durch nucleophilen Angriff der vierten Komponente, des Alkohols **7** (fünftes reagierendes Zentrum), am Carboxy-Kohlenstoffatom und anschließende Umlagerung entsteht als U-5C-4CR-Produkt das Iminodicarbonsäurederivat **8**. In diesem ist die Säurefunktion der ursprünglich eingesetzten α -Aminosäure mit dem Alkohol verestert. Aus dem Isocyanid ist, in Analogie zum Ablauf bei der U-4CR, ein sekundäres Amid entstanden, und aus dem ehemaligen Carbonyl-Kohlenstoffatom des Aldehyds wurde ein neues Stereozentrum, dessen bevorzugte absolute Konfiguration durch die eingesetzte chirale Aminosäure induziert wird. Aus

[*] Prof. Dr. I. Ugi, Dr. A. Demharter, Dipl.-Chem. W. Hörl
Lehrstuhl für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching
Telefax: Int. + 89/3209-3290
Dr. E. Herdtweck
Lehrstuhl I für Anorganische Chemie der Technischen Universität München