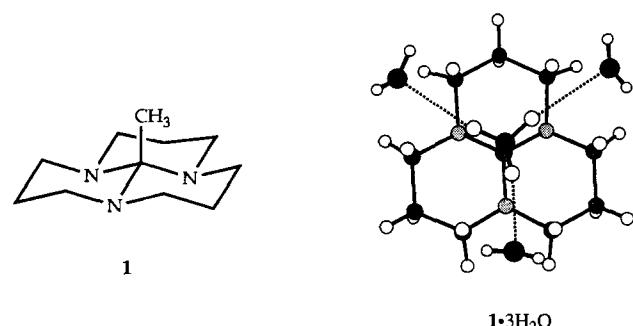


- [11] G. E. Keck, E. J. Enholm, J. B. Yates, M. R. Wiley, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 4079.  
 [12] a) Zur Synthese des Auxiliars siehe M. P. Sibi, P. K. Deshpande, A. J. La Loggia, J. W. Christensen, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 8961. b) Zur Verwendung des Oxazolidinon-Auxiliars in Aldol-, Alkylierungs- und Diels-Alder-Reaktionen siehe M. P. Sibi, P. K. Deshpande, J. Ji, *ibid.* **1995**, *36*, 8965.  
 [13] Ohne diese Radikalstarter wurde kein Allylierungsprodukt gebildet.  
 [14] In einem Kontrollexperiment unter Zusatz von Galvinoxyl, einem Radikalfänger, wurde das Ausgangsmaterial vollständig zurückerhalten.  
 [15] Die Hydrolyse von **6** mit LiOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ergab (*S*)-2-Methyl-4-butensäure ( $[\alpha]_D^{26} = 10.52$  (*c* = 1.150, CHCl<sub>3</sub>); Literaturwert: 10.5 (CHCl<sub>3</sub>) (R. G. Riley, R. M. Silverstein, *Tetrahedron* **1974**, *30*, 1171)).  
 [16] Die Enolat-Allylierung von 4-(Diphenylmethyl)-3-(1-oxopropyl)-2-oxazolidinon ergab **6** in 63% Ausbeute mit > 99% *de* [12b].  
 [17] Die Enolat-Allylierung von 4-(Methylethyl)-3-(1-oxopropyl)-2-oxazolidinon ergab ein 98:2-Gemisch des allylierten Produkts: D. A. Evans, M. D. Ennis, D. J. Mathre, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1737.  
 [18] Die höhere Selektivität der arylsubstituierten Auxiliare zeigt an, daß  $\pi$ -Stapelwechselwirkungen wirksam sein könnten. Experimente, um dies zu klären, sind im Gange.

## Analyse der verblüffenden ekliptischen Konformation der Methylgruppe eines tricyclischen Orthoamid-Trihydrats\*\*

Ito Chao\* und Jye-Chan Chen

Es ist bekannt, daß die gestaffelte Anordnung der Substituenten bei einer C<sub>sp<sup>3</sup></sub>-CH<sub>3</sub>-Bindung gegenüber der ekliptischen bevorzugt ist. Seiler et al.<sup>[1]</sup> wiesen auf die überraschende Struktur des Trihydrats von tricyclischem Orthoamid **1** (**1** · 3H<sub>2</sub>O) im Kristall als einem ersten Beispiel für eine nahezu ekliptische Anordnung an einer C<sub>sp<sup>3</sup></sub>-CH<sub>3</sub>-Bindung (N-C-C-H-Diederwinkel von 8°) hin. Bei dieser ungewöhnlichen Festkörperstruktur



scheint, nach dem intermolekularen C-H...O-Abstand (2.67 Å) und -Winkel (170°) zu urteilen, jede C-H-Bindung der Methylgruppe an einer C-H...O-Wasserstoffbrücke mit einem benachbarten Wassermolekül beteiligt zu sein<sup>[2]</sup>. Da in der Struktur von *wasserfreiem* **1** im Kristall eine gestaffelte C<sub>sp<sup>3</sup></sub>-CH<sub>3</sub>-Anordnung gefunden wurde, führten Seiler et al. ab-initio-Rechnungen an den Modellverbindungen CH<sub>3</sub>-C(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>...OH<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub>...OH<sub>2</sub>...NH<sub>3</sub><sup>[3]</sup>

[\*] Dr. I. Chao, J.-C. Chen  
 Institute of Chemistry  
 Academia Sinica  
 Nankang, Taipei 115 (Taiwan)  
 Telefax: Int. + 2/783-1237  
 E-mail: ichao@chem.sinica.edu.tw

[\*\*] Diese Arbeit wurde von dem National Science Council, Republic of China (Taiwan), gefördert. Dem National Centre for High-Performance Computing und dem Computing Centre of Academia Sinica, Taiwan, wird für die Überlassung von Rechenzeit herzlich gedankt.

durch, um die Torsionsbarriere für die Rotation der Methylgruppe ( $\Delta E_{\text{rot}}$ ) in **1** und die Stärke der C-H...O-Wechselwirkungen im Kristall von **1** · 3H<sub>2</sub>O zu untersuchen. Ihre Ergebnisse standen im Einklang mit der Annahme, daß die ekliptische Konformation in **1** · 3H<sub>2</sub>O durch die C-H...O-Wasserstoffbrücken (ungefähr 2 kcal mol<sup>-1</sup> für jede C-H...O-Wechselwirkung) verursacht wird; dieser Wert ist größer als der abgeschätzte  $\Delta E_{\text{rot}}$ -Wert für C<sub>sp<sup>3</sup></sub>-CH<sub>3</sub> (ungefähr 5.5 kcal mol<sup>-1</sup> auf dem RHF/6-31G\*-Niveau)<sup>[1a]</sup>. Eine wichtige Konsequenz ihrer Ergebnisse war, daß die Konformation aliphatischer Molekülgruppen, die in Nachbarschaft zu Clustern von Wassermolekülen sind, sich von der in nichtwäßrigen Umgebungen unterscheiden kann.

Die auf theoretischen Ergebnissen basierende Schlussfolgerung von Seiler et al. wurde allerdings später von Novoa et al. in Frage gestellt<sup>[4]</sup>. Sie wiesen darauf hin, daß die von Seiler et al. genannte C-H...O-Stabilisierungsenergie zu einem großen Teil auf Fehler durch Überlagerung von Basissätzen (Basis Set Superposition Error, BSSE) beruht. Für die BSSE-korrigierte Bindungsenergie von CH<sub>4</sub>...OH<sub>2</sub> wurde, basierend auf MP2-Rechnungen mit einem Near-Hartree-Fock(HF)-Limit-Basisatz, ein Wert von 0.59 kcal mol<sup>-1</sup> errechnet<sup>[5]</sup>. Um das Problem erneut zu untersuchen, berechneten Novoa et al. die  $\Delta E_{\text{rot}}$ -Werte der Modellverbindungen CH<sub>3</sub>-C(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> und CH<sub>3</sub>-C[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> mit dem größeren Basisatz 6-31++G\*\*. Außerdem führten sie zur Modellierung der C-H...O-Wechselwirkungen in **1** · 3H<sub>2</sub>O MP2/6-31++G\*\*-Rechnungen an CH<sub>4</sub>...OH<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>...OH<sub>2</sub><sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>...OH<sub>2</sub><sub>3</sub> und CH<sub>4</sub>...OH<sub>2</sub>...NH<sub>3</sub>, AM1-Rechnungen von **1** und **1** · 3H<sub>2</sub>O sowie Kern-Kern-Potential-Rechnungen für **1** · 3H<sub>2</sub>O im Kristall durch. Die ab-initio-HF/6-31++G\*\*-Rechnungen an CH<sub>3</sub>-C(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> und CH<sub>3</sub>-C[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> lieferten weiterhin einen  $\Delta E_{\text{rot}}$ -Wert für **1** von ungefähr 5.5 kcal mol<sup>-1</sup>. Die sich durch die drei C-H...O-Kontakte ergebende Gesamtstabilisierungsenergie in **1** · 3H<sub>2</sub>O wurde jedoch mit ab-initio-Rechnungen auf ca. 2.5 kcal mol<sup>-1</sup> und bei allen eingesetzten Methoden auf weniger als 3 kcal mol<sup>-1</sup> veranschlagt. Daher glauben Novoa et al. nicht, daß die C-H...O-Wasserstoffbrücken zu der ekliptischen Anordnung der Methylgruppe im Kristall **1** · 3H<sub>2</sub>O führen. Sie meinten, daß die beobachtete Struktur von **1** · 3H<sub>2</sub>O einem lokalen Energieminimum entsprechen könnte<sup>[4]</sup>.

Zur Lösung chemischer Probleme der „realen Welt“ ist es durch die Begrenzung der Rechenkapazität oft unumgänglich, kleine Modellsysteme zu verwenden. Es ist jedoch nicht trivial, die Gültigkeit von Modellen einzuschätzen. Man hat gezeigt, daß die Stärke eines Wasserstoffbrückenzentrums durch das absolute Minimum ( $V_{\min}$ ) seines elektrostatischen Molekülpotentials (Molecular Electrostatic Potential, MEP) abgeschätzt werden kann<sup>[6]</sup>. Die Stärke eines Wasserstoffbrückenzentrums kann ebenfalls durch das absolute Maximum ( $V_{\max}$ ) auf einer MEP-Oberfläche abgeschätzt werden, die durch die 0.002 e Bohr<sup>-3</sup>-Umrisßlinie der Elektronendichte ( $\rho$ ) des Moleküls definiert ist<sup>[7]</sup>. Daher berechneten wir MEPs auf RHF/6-31G\*-Niveau, um eine relative Größe für die Fähigkeit zur Bildung von Wasserstoffbrücken von Modellen zu erhalten<sup>[8a]</sup>. Die Abbildungen 1a und 1b zeigen, daß der  $V_{\min}$ -Wert von H<sub>2</sub>O (-62.1 kcal mol<sup>-1</sup>) kleiner ist als der von H<sub>2</sub>O...NH<sub>3</sub> (-78.6 kcal mol<sup>-1</sup>). Dies stimmt mit dem Befund überein, daß die Polarisierung von H<sub>2</sub>O durch NH<sub>3</sub> die Stärke der C-H...O-Wasserstoffbrücke erhöht<sup>[1a, 4]</sup>. Tatsächlich ist im Kristall von **1** · 3H<sub>2</sub>O jedes H<sub>2</sub>O-Molekül nicht nur an ein Stickstoffatom und eine C-H-Bindung von **1** über Wasserstoffbrücken gebunden, sondern auch an zwei benachbarte H<sub>2</sub>O-Moleküle über Wasserstoffbrücken. Insgesamt bilden sechs H<sub>2</sub>O-Moleküle einen sesselförmigen Cluster, der von zwei Mo-

lekturen **1** sandwichartig umgeben wird, wobei die Stickstoffatome dem  $\text{H}_2\text{O}$ -Cluster zugewandt sind. Der in Abbildung 1c aufgeführte Wert für  $V_{\min}$  zeigt, daß das Hinzufügen von zwei weiteren Molekülen  $\text{H}_2\text{O}$  im Modell  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{NH}_3$  die Fähigkeit zur  $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrückenbildung von  $\text{H}_2\text{O}$  verringert. Werden jedoch alle Heteroatome im wasserstoffverbrückten Cluster im Modell berücksichtigt (Abb. 1d), ist der Wert für  $V_{\min}$  negativer als der für die Modellverbindung  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{NH}_3$ <sup>[9]</sup>.

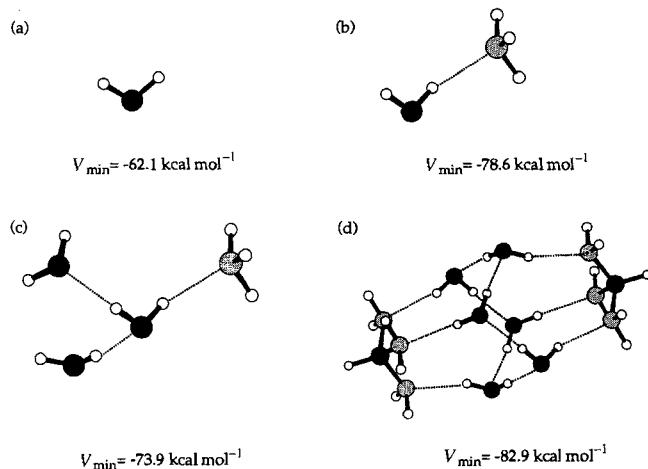


Abb. 1.  $V_{\min}$  von a) isoliertem  $\text{H}_2\text{O}$ , b) von mit  $\text{NH}_3$  wasserstoffverbrücktem  $\text{H}_2\text{O}$ , c) von mit einem  $\text{NH}_3$ - und zwei  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen wasserstoffverbrückten  $\text{H}_2\text{O}$  und d) von  $\text{H}_2\text{O}$  in Gegenwart eines vollständigen Netzwerkes von  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ - und  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{N}$ -Wasserstoffbrücken. Alle Geometrien sind Koordinaten aus der Röntgenstrukturanalyse.

Da zu erwarten ist, daß Vielkörpereffekte im Festkörper die Polarisierung der Elektronen von Heterobindungen weiter erhöhen wird, ist es vorstellbar, daß  $\text{H}_2\text{O}$  im Kristall von **1** · 3  $\text{H}_2\text{O}$  ein besserer Wasserstoffbrückenacceptor sein sollte als isoliertes  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{NH}_3$ . Andererseits betragen die Werte von  $V_{\max}$  für  $\text{CH}_4$  und **1** 11.7 bzw. 12.5  $\text{kcal mol}^{-1}$ . Im Hinblick auf  $V_{\max}$ -Werte für einen guten Wasserstoffbrückendonor wie  $\text{CHF}_3$  ( $V_{\max} = 42.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) ist die Fähigkeit von **1** als Wasserstoffbrückendonor nur leicht größer als die von  $\text{CH}_4$ <sup>[10]</sup>. Aufgrund dieser Analysen glauben wir, daß die von Novoa et al. untersuchten Modellverbindungen die untere Grenze für die Stärke der  $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$ -Bindung im Kristall von **1** · 3  $\text{H}_2\text{O}$  bilden<sup>[11]</sup>.

Wir bestimmten  $\Delta E_{\text{rot}}$  von **1** mit ab-initio-HF- und DFT(*Density Functional Theory*)-Rechnungen am eigentlichen Molekül und nicht an vereinfachten Modellen<sup>[8]</sup>. Da der mit den HF/6-31G\*- und HF/6-31+ + G\*\*-Niveaus<sup>[4]</sup> berechnete  $\Delta E_{\text{rot}}$ -Wert von Ethan (beide liefern 2.98  $\text{kcal mol}^{-1}$ ) gut mit dem des Experiments (2.88  $\text{kcal mol}^{-1}$ )<sup>[12]</sup> übereinstimmt, wurden diese Niveaus auch zur Berechnung von **1** eingesetzt. Die errechneten Barrieren  $\Delta E_{\text{rot}}$  betrugen 1.96 und 2.00  $\text{kcal mol}^{-1}$  auf 6-31G\*-bzw. 6-31+ + G\*\*-Niveau. Diese Energiebarrieren sind um mehr als 3  $\text{kcal mol}^{-1}$  kleiner als die der Modellverbindungen auf demselben Niveau. Wichtiger ist, daß diese niedrigen Energiebarrieren es der  $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$ -Wechselwirkung ermöglicht, die nahezu ekliptische Konformation in **1** · 3  $\text{H}_2\text{O}$  zu induzieren. Ergebnisse aus DFT-Rechnungen bestätigen diese Schlussfolgerung.  $\Delta E_{\text{rot}}$  von **1** beträgt 1.56  $\text{kcal mol}^{-1}$  auf BLYP/6-31G\*-Niveau und 1.04  $\text{kcal mol}^{-1}$  auf BLYP/6-31+ + G\*\*//BLYP/6-31G\*-Niveau<sup>[13]</sup>.

Man kann sich nun die Frage stellen, warum sich die  $\Delta E_{\text{rot}}$ -Werte von **1** und  $\text{CH}_3-\text{C}(\text{NH}_2)_3$  so signifikant unterscheiden. Bei der Untersuchung der RHF/6-31+ + G\*\*-optimierten Geo-

metrie von **1** fanden wir Abstände zwischen  $\text{H}_a$  und  $\text{H}_b$  in **1**, die sowohl in der ekliptischen als auch in der gestaffelten Konformation (Abb. 2) geringer sind als die Summe der van-der-Waals-Radien der Wasserstoffatome (2.4 Å), während diese kurzen Kontakte in  $\text{CH}_3-\text{C}(\text{NH}_2)_3$  fehlen. Die durch das axiale Wasserstoffatom erzeugte sterische Beanspruchung um die Methylgruppe erklärt die größeren Werte für die Abstände  $\text{H}_a \cdots \text{N}$  und Winkel  $\text{H}-\text{C}_1-\text{C}_2$  in **1** im Vergleich zu denjenigen von  $\text{CH}_3-\text{C}(\text{NH}_2)_3$  in entsprechenden Konformationen (Abb. 2). Es ist allerdings nicht ersichtlich, warum **1** und  $\text{CH}_3-\text{C}(\text{NH}_2)_3$  in ekliptischer Konformation ähnliche  $\text{C}_1-\text{C}_2$ -Bindungslängen aufweisen, während die  $\text{C}_1-\text{C}_2$ -Bindung in **1** in der gestaffelten Konformation länger als die in  $\text{CH}_3-\text{C}(\text{NH}_2)_3$  ist. Um dies zu verstehen, untersuchten wir die Molekülorbitale (MOs) von **1** und  $\text{CH}_3-\text{C}(\text{NH}_2)_3$ . Wir fanden, daß die Orbitalenergien von 2/3 der besetzten MOs von **1** absinken, wenn man die gestaffelte Konformation durch Rotation in die ekliptische überführt. Obwohl sich die Energie der meisten MOs durch die Rotation nur um einen geringen Betrag erniedrigt, sinkt sie bei einigen deutlich. Beispielsweise wird die Orbitalenergie der entarteten Orbitale 47 und 48 durch die Rotation von der gestaffelten zur ekliptischen Konformation um 2.58  $\text{kcal mol}^{-1}$  reduziert (Abb. 3). Für  $\text{CH}_3-\text{C}(\text{NH}_2)_3$  neh-

men die Orbitalenergien der Mehrzahl der besetzten Orbitale durch die Rotation von der gestaffelten zur ekliptischen Konformation zu. Bei den Orbitalen, deren Energie bei der Rotation abnimmt, ist das Ausmaß der Energieabnahme weniger bedeutsam als bei **1** (die stärkste Energieabnahme beträgt

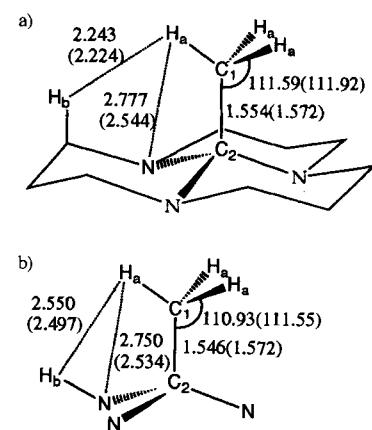


Abb. 2. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] aus RHF/6-31+ + G\*\* optimiertem a) **1** und b)  $\text{CH}_3-\text{C}(\text{NH}_2)_3$ . Werte in Klammern für das ekliptische Konformer, sonst für das gestaffelte Konform.

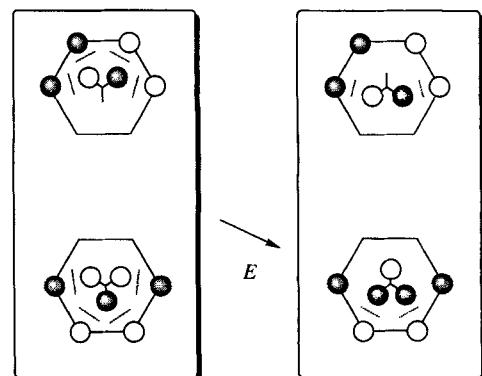


Abb. 3. Vereinfachte Darstellung von entarteten Orbitalen {47 und 48} von **1** in gestaffelter (links) und ekliptischer Konformation (rechts). Nur die Lagen axialer Wasserstoffatome und der Wasserstoffatome der Methylgruppe sind abgebildet. Knotenebenen zwischen den Wasserstoffatomen mit kurzen Kontaktten sind durch gestrichelte Linien dargestellt. Die Orbitalenergie des ekliptischen Konformers liegt aufgrund der geringeren Anzahl von Knotenebenen um 2.58  $\text{kcal mol}^{-1}$  niedriger als die des gestaffelten Konformers.

men die Orbitalenergien der Mehrzahl der besetzten Orbitale durch die Rotation von der gestaffelten zur ekliptischen Konformation zu. Bei den Orbitalen, deren Energie bei der Rotation abnimmt, ist das Ausmaß der Energieabnahme weniger bedeutsam als bei **1** (die stärkste Energieabnahme beträgt

1.04 kcal mol<sup>-1</sup>).  $\text{CH}_3-\text{C}(\text{NH}_2)_3$  ist mit anderen Worten wegen des Fehlens des axialen H-Atoms ein mangelhaftes Modell zur Abschätzung des  $\Delta E_{\text{rot}}$ -Werts von **1**. Ein voll optimiertes  $\text{CH}_3-\text{C}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ -Molekül<sup>[4]</sup> ist gleichfalls kein gutes Modell für **1**, da die H-Atome der  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen die den **1** entsprechenden Positionen nicht einnehmen werden, weil so eine starke Abstoßung zwischen benachbarten H-Atomen vermieden werden kann (Abb. 4). Schließlich sollte noch erwähnt werden, daß MM3-Molekülmechanik-Rechnungen<sup>[14]</sup> ohne ein zugrundeliegendes MO-Konzept 3.98 und 4.38 kcal mol<sup>-1</sup> für  $\Delta E_{\text{rot}}$  von **1** bzw.  $\text{CH}_3-\text{C}(\text{NH}_2)_3$  liefern.

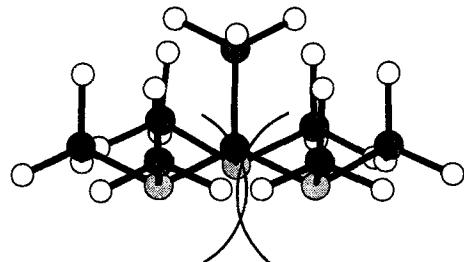


Abb. 4. Ungünstige Kontakte zwischen den Wasserstoffatomen in  $\text{CH}_3-\text{C}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ .

Zusammenfassend haben wir festgestellt, daß 1) die von Novoa et al. veranschlagte Stärke der drei C—H···O-Wasserstoffbrücken (2.5 kcal mol<sup>-1</sup>) die untere Grenze für die Stärke dieser Wechselwirkung ist und 2)  $\Delta E_{\text{rot}}$  von **1** gleich oder weniger als 2 kcal mol<sup>-1</sup> aufgrund der Existenz von proximalen, axialen Wasserstoffatomen beträgt. Daher kommen wir zu der Schlußfolgerung, daß die einzigartige Struktur von **1** · 3  $\text{H}_2\text{O}$  im Kristall durch die C—H···O-Wechselwirkung verursacht wird, die die niedrige Rotationsbarriere in **1** überwindet. Ferner demonstrieren diese Ergebnisse die Gefahr, sich auf kleine Modellsysteme zur Lösung diffiziler Fragestellungen bei großen Molekülen zu verlassen.

Eingegangen am 7. August 1995 [Z 8292]

**Stichworte:** Elektrostatisches Molekülpotential · Semiempirische Rechnungen · Wasserstoffbrücken

- [1] a) P. Seiler, G. R. Weisman, E. D. Glendening, F. Weinhold, V. B. Johnson, J. D. Dunitz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1216; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1175; b) P. Seiler, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **1989**, *72*, 1125.
- [2] R. D. Green, *Hydrogen Bonding by C—H Groups*, Wiley, New York, **1974**; G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 290, zit. Lit.; J. Bernstein, M. C. Etter, L. Leiserowitz in *Structural Correlation*, Vol. 2 (Hrsg.: H.-B. Bürgi, J. D. Dunitz), VCH, Weinheim, **1994**, S. 431–507.
- [3] In der Struktur von **1** · 3  $\text{H}_2\text{O}$  im Kristall bildet jedes an einer C—H···O-Wasserstoffbrücke beteiligte Wassermolekül auch eine Wasserstoffbrücke mit einem Stickstoffatom eines benachbarten Moleküls **1** aus.
- [4] J. J. Novoa, P. Constans, M.-H. Whangbo, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 640; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 588.
- [5] J. J. Novoa, B. Tarron, M.-H. Whangbo, J. M. Williams, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 5179.
- [6] J. S. Murray, S. Raganathan, P. Politzer, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3734.
- [7] J. S. Murray, P. Politzer, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6715.
- [8] a) Alle MEP-Rechnungen und HF-Optimierungen wurden ausgeführt mit Gaussian 92: M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1992**. Für  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CHF}_3$  und **1** wurde  $V_{\text{max}}$  bei  $\rho = 0.002 \text{ e Bohr}^{-3}$  entlang des C-H-Bindungsvektors bestimmt. b) Alle DFT-Rechnungen wurden ausgeführt mit Gaussian 94: M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, R. J. Cheeseman, T. A. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski,

B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1995**.

[9] Da eine C—H···O-Wasserstoffbrücke wesentlich schwächer als O—H···O- und O—H···N-Wasserstoffbrücken ist, wurde keine C—H···O-Wasserstoffbrücken in den in Abbildung 1 gezeigten Modellverbindungen berücksichtigt.

[10] Nicht BSSE-korrigierte C—H···O-Bindungsenergien von  $\text{CH}_4 \cdots \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CHF}_3 \cdots \text{H}_2\text{O}$  betragen auf RHF/6-31G\*-Niveau  $-0.56$  [5] bzw.  $-4.05 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

[11] Durch die Verwendung von MEP als Maß für die Fähigkeit als Wasserstoffbrückendonor/-acceptor zu fungieren, vernachlässigten wir den Beitrag der Dispersionsenergie für nichtbindende Wechselwirkungen. Allerdings ändert sich aufgrund der anziehenden Wirkung der Dispersionsenergie und aufgrund der Tatsache, daß im Kristall häufiger Dispersionskräfte auftreten als in Modellverbindungen, unsere Schlußfolgerung, daß die Modellsysteme die untere Grenze für die Stärke der C—H···O-Wechselwirkungen liefern, nicht.

[12] E. Hirota, Y. Endo, S. Saito, J. L. Duncan, *J. Mol. Spectrosc.* **1981**, *89*, 285.

[13] a) Die Abkürzung BLYP steht für das Becke-Funktional (A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098), das für die Bestimmung der Austauschenergie verwendet wird; das Funktional von Lee, Yang und Parr (C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785) dient zur Bestimmung der Korrelationsenergie. b) Die für Ethan errechnete Torsionsbarriere von  $\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{CH}_3$  beträgt 2.75 kcal mol<sup>-1</sup> auf BLYP/6-31G\*-Niveau und 2.65 kcal mol<sup>-1</sup> auf BLYP/6-31 + + G\*\*-Niveau; für  $\text{CH}_3-\text{C}(\text{NH}_2)_3$  errechnet sich 5.07 kcal mol<sup>-1</sup> auf BLYP/6-31G\*-Niveau und 4.62 kcal mol<sup>-1</sup> auf BLYP/6-31 + + G\*\*-Niveau.

[14] MM3 (92): N. L. Allinger, University of Georgia, Athens, GA.

## Asymmetrische Dihydroxylierung zum schnellen Aufbau von chiralen Dendrimeren aus 1,2-Diolen\*\*

Han-Ting Chang, Chien-Tien Chen, Teruyuki Kondo, Gary Siuzdak und K. Barry Sharpless\*

An der Nahtstelle zwischen klassischer Organischer Chemie und Polymerchemie ist die Forschung auf dem rasch expandierenden Gebiet der Dendrimere angesiedelt<sup>[1]</sup>. Diese Makromoleküle weisen einen polyfunktionellen Zentralbaustein auf, der kovalent von Schichten aus sich wiederholenden Einheiten umgeben ist, die ebenfalls mehrere funktionelle Gruppen tragen. Es ergeben sich so Strukturen, die eine endliche Zahl von Generationen und funktionellen Endgruppen aufweisen. Das wichtigste Ziel bei der Erforschung der Dendrimere war es zunächst, verlässliche Strategien für deren effizienten Aufbau zu entwickeln, besonders im Hinblick auf eine Steuerung der Homogenität, der Verzweigungsmuster, der Größe von Hohlräumen, der Topologie und der Oberflächenfunktionalitäten. In neuerer Zeit, nachdem die genannten Herausforderungen erfolgreich gemeistert wurden, richtet sich das Hauptaugenmerk auf die Synthese von Komponenten mit speziellen Funktionen, sowohl an der Peripherie als auch im Inneren des Dendrimers<sup>[2]</sup>. Dessen ungeachtet gibt es nur wenige Studien über chirale Dendrimere. Meist werden hierbei Substanzen aus dem chiral pool (Nucleotide, Aminosäuren, Weinsäure) als Verzweigungselemente oder Endgruppen verwendet und derivatisiert und so Biopolymere<sup>[3]</sup> sowie abiotische Kaskaden-Verbindungen<sup>[4, 5]</sup> aufgebaut. Die Gruppe von Seebach leistete für die Synthese von chiralen Starburst-Dendrimeren<sup>[6]</sup> Pionierarbeit.

[\*] Prof. K. B. Sharpless, H.-T. Chang, Dr. C.-T. Chen, Dr. T. Kondo, Dr. G. Siuzdak

Department of Chemistry, The Scripps Research Institute

10666 North Torrey Pines Road, La Jolla, CA 92037 (USA)

Telefax: Int. + 619/784-7562

E-mail: sharples@scripps.edu

[\*\*] K. B. S. dankt den National Institutes of Health (GM 28384) und der W. M. Keck Foundation für die finanzielle Förderung und Dr. Pui Tong Ho für viele hilfreiche Diskussionen.