

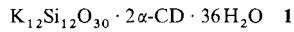
- b) D. A. Foucher, R. Ziembinski, R. Petersen, J. K. Pudelski, M. Edwards, Y. Ni, J. Massey, D. R. Jaeger, G. J. Vancso, I. Manners, *ibid.* **1994**, *27*, 3992; c) J. K. Pudelski, R. Rulkens, D. A. Foucher, A. J. Lough, P. M. Macdonald, I. Manners, *ibid.* **1995**, *28*, 7301.
- [8] a) M. T. Nguyen, A. F. Diaz, V. V. Dement'ev, K. H. Pannell, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1389; b) M. Tanaka, T. Hayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 334; c) S. Barlow, L. Rohl, S. Shi, C. M. Freeman, D. O'Hare, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7578; d) M. Hmyene, A. Yasser, M. Escorne, A. Percheron-Guegan, F. Garnier, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 564.
- [9] R. Rulkens, Y. Ni, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 12121.
- [10] Y. Ni, R. Rulkens, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4102.
- [11] Für die anionische ROP-Synthese muß **1** extrem rein sein und typischerweise mehrfach (ca. viermal) sublimiert und umkristallisiert werden. Es müssen strikt wasserfreie und anaerobe Reaktionsbedingungen angewendet werden [10].
- [12] Y. Ni, R. Rulkens, J. K. Pudelski, I. Manners, *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, *16*, 637.
- [13] N. P. Reddy, H. Yamashita, M. Tanaka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2263.
- [14] T. J. Peckham, J. A. Massey, M. Edwards, I. Manners, *Macromolecules* **1996**, *29*, 2396.
- [15] J. B. Sheridan, P. Gómez-Elipe, I. Manners, *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, *17*, 319.
- [16] D. L. Zechel, K. C. Hultsch, R. Rulkens, D. Balaishis, Y. Ni, J. K. Pudelski, A. J. Lough, I. Manners, D. A. Foucher, *Organometallics* **1996**, *15*, 1972.
- [17] a) J. K. Pudelski, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7265; b) J. K. Pudelski, D. A. Foucher, C. H. Honeyman, P. M. Macdonald, I. Manners, S. Barlow, D. O'Hare, *Macromolecules* **1996**, *29*, 1894.
- [18] Das ^1H -NMR-Spektrum von **4** zeigt drei breite Signale in der SiMe_2 -Region in einem Integrationsverhältnis von 1:2:1. Ähnlich zeigt das ^{29}Si -NMR-Spektrum drei Gruppen von Resonanzsignalen in einem Intensitätsverhältnis von 1:2:1. In jedem Fall stammt das stärkste Signal (das zentrale Signal) von der $\text{Cp}^{\text{H}}\text{-Si-Cp}^{\text{Me}}$ -Umgebung) [17].
- [19] Für die unlösliche Fraktion aus **5**: $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -CPMAS-NMR (59.5 MHz): $\delta = -7.8$ (brs, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CPMAS-NMR (73.5 MHz)): $\delta = 2.6$ (br, SiMe), 14.4 (brs, C_2Me_4), 68.1 (s, *ipso*- Cp^{Me}), 77.3 (br, Cp^{H}); 84.6 (br, Cp^{Me}). DSC: $T_g = 154^\circ\text{C}$, $T_m = 285^\circ\text{C}$. Elementaranalyse von $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{FeSi}$: ber. C 64.43, H 7.43; gef. C 63.77, H 7.31. Für die löslichen Fraktionen aus **5**: GPC (THF, Polystyrol-Standard): $M_n = 1100$; PDI = 2.02. ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.59$ (s, 6H, SiMe), 1.65 (s, 6H, C_2Me_4), 1.83 (s, 6H, C_3Me_4), 3.74 (s, 2H, C_5H_4), 3.87 (s, 2H, C_5H_4).
- [20] Im ^1H -NMR-Spektrum des löslichen Extraks aus **5** in CDCl_3 wurde nur ein Signal für die Methylsubstituenten am Silicium (bei $\delta = 0.59$) gefunden, während für das lösliche, durch thermische ROP-Synthese erhaltene Polymer **4** drei Resonanzsignale (bei $\delta = 0.38$, 0.59, 0.81) in einem Verhältnis von 1:2:1 detektiert wurden.
- [21] Versuche, zwischen **4** und **5** durch Festkörper- ^{13}C - und ^{29}Si -CPMAS-NMR zu unterscheiden, waren erfolglos, weil die Signalauflösung nicht ausreichte.
- [22] Versuche zur Polymerisation des permethylierten [1]Ferroenophans [$\text{Fe}(\eta^5\text{C}_5\text{Me}_4)\text{SiMe}_2$] unter Verwendung von Übergangsmetallkatalysatoren (Toluol, 25 °C, 1 Mol-% PtCl_2 oder [$\text{Pt}(1.5\text{-cod})_2$]) waren erfolglos. Dies unterstützt ebenso wie die Mikrostruktur von **7** den Mechanismus des $\text{Cp}^{\text{H}}\text{-Si}$ -Bindungsbruches für **5**.
- [23] Für **7**: GPC (THF, Polystyrol-Standard): $M_n = 2.4 \times 10^4$, PDI = 2.3. ^1H -NMR (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.23$ –0.36 (m, 6H, Ar- SiMe), 0.81 (br, 6H, fc- SiMe), 1.76–1.87 (m, 12H, C_5Me_4), 2.20–2.60 (m, 2H, CH_2), 3.80–4.10 (m, 4H, C_5H_4), 7.03–7.60 (m, 4H, Ar); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (79.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -6.5$, -6.4 ($\text{Cp}^{\text{Me}}\text{-Si-Cp}^{\text{H}}$), -5.9 – -5.7 (m, $\text{Cp}^{\text{Me}}\text{-Si-Ar}$); -3.8 – -3.6 (m, $\text{CH}_2\text{-Si-Ar}$), -2.1 – -2.3 (m, $\text{Cp}^{\text{H}}\text{-Si-CH}_2$). DSC: $T_g(1) = 66^\circ\text{C}$, $T_g(2) = 147^\circ\text{C}$.
- [24] J. K. Pudelski, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7265.
- [25] Steuerung der Kettenlänge von Oligo(carbosilanen) ($M_n = 500$ –4800) unter Verwendung von Et_3SiH über die ROP-Synthese von Cyclocarbosilanen in Gegenwart von Pt^{II} -Katalysatoren bei 100 °C: W. R. Bamford, J. C. Lovie, J. A. C. Watt, *J. Chem. Soc. C* **1966**, 1137.
- [26] Die Daten waren reproduzierbar, da ähnliche Molekulargewichtsverteilungen für die gleichen Verhältnisse in verschiedenen Experimenten erhalten wurden. Der Wert für M_n war höher als für das Verhältnis 1: Et_3SiH berechnet, da **1** schneller am katalytischen Zentrum zu reagieren scheint.
- [27] J. B. Sheridan, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1996**, *15*, 2195.
- [28] I. Manners, *Polyhedron* **1996**, *15*, 4311.
- [29] Für **9**: GPC (THF, Polystyrol-Standard): $M_n = 8.2 \times 10^3$, PDI = 1.7. ^1H -NMR (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.20$ –0.36 (m, 20H, OSiMe), 0.53 (s, 24H, fc- SiMe_2), 4.09–4.53 (m, 32H, C_5H_4), 4.69 (br, 1H, CpSi-H), 5.10 (br, 1H, OSi-H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -2.8$ (br, MeHSiO), -1.3 (br, MeSiO-fc), -0.5 (s, Me_2Sifc), 1.7 (s, Me_2SiO), 71.8–74.0 (m, C_5H_4); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (79.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -36.9$ (br, MeHSiO), -29.1 (br, MeSiO-fc), -21.0 (Me_2SiO), -18.2 (s, fc-SiH), -6.4 (s, fc- SiMe_2), 11.2 (s, Me_2SiO endständig). IR (Nujol, Si-H-Streckschwingung): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2150$ (OSi-H), 2114 (CpSi-H). Elementaranalyse: ber. C 56.54, H 6.50; gef. C 55.99, H 6.19. DSC: $T_g(1) = -120^\circ\text{C}$, $T_g(2) = -87^\circ\text{C}$.

Ein molekularer Doppelsechserringsilicat-Cyclodextrin-Verbund aus wäßrig-alkalischer Lösung**

Klaus Benner, Peter Klüfers* und Jörg Schuhmacher

Natur und Technik scheinen sich unterschiedlicher Strategien zum Aufbau von (Alumo-)Silicatnetzwerken zu bedienen. Während bei der Zeolithproduktion durch den Zusatz organischer Additive zum Silicat/Wasser-Gel eine Strukturierung der wäßrigen Bereiche im Sinne eines Vorbildens von Poren angestrebt wird,^[11] scheint in der belebten Natur unmittelbar die Einbindung neuer Kieselsäurebausteine in das wachsende Silicatnetzwerk gesteuert zu werden.^[2] Eine der grundlegenden Fragen bei der grenzflächenvermittelten Biomineralisierung^[3] betrifft die Natur der Wechselwirkung zwischen der organischen Matrix und dem Keim des späteren Biominerals – oder eines neuen Materials, das im Sinne einer biomimetischen Synthese entwickelt werden soll. Als organische Matrices bei der Kristallkeimbildung in Organismen sind Biopolymere von Bedeutung, welche die anorganisch/organische Grenzfläche durch polare Wechselwirkungen wie Ionenbindungen und Wasserstoffbrückenbindungen strukturieren können.^[4] Im Falle der Abscheidung amorphen Polykieselsäuren in Pflanzen werden Polysaccharide als die wahrscheinliche organische Matrix angesehen.^[2] Wir berichten nun über die Struktur eines molekularen anorganisch/organischen Verbundes aus einem Doppelsechserring-silicat und dem Oligosaccharid α -Cyclodextrin (Cyclomaltohexaose, α -CD). Der Aufbau der Kristallbausteine vermittelt einen Eindruck, auf welche Weise eine durch Wasserstoffbrückenbindungen vermittelte, ausgedehnte Silicat-Polyol-Grenzfläche auf atomarer Ebene organisiert sein könnte.

Bei der Reaktion von α -Cyclodextrin und Tetramethoxysilan in Kalilauge entstehen (anstelle eines beabsichtigten Polyolato-silicats) trikline Kristalle eines Kaliumdicyclohexasilicat- α -Cyclodextrin-Addukts der Formel **1**. Die Röntgenstrukturana-



lyse^[5] ergibt als markanten Baustein ein zwischen zwei α -Cyclodextrin-Tori eingelagertes Dicyclohexasilicat-Ion (Abb. 1), dessen Aufbau von einer häufigen sekundären Baueinheit (secondary building unit, SBU) von Zeolithstrukturen wohlbekannt ist,^[11] das aber auch in isolierter Form im Mineral Milarit sowie in einigen isotypen synthetischen Silicaten vorliegt (Abstände und Winkel siehe Tabelle 1: Einträge 8–10).^[6] Während die meist wasserfreien Milarit-Phasen durch Kation-Silicat-Kontakte charakterisiert sind, sind in **1** die (formal anionischen) terminalen Silicat-O-Atome als Acceptoren in isolierte Wasserstoffbrückenbindungen eingebunden, zugunsten derer das für die Konformation des α -Cyclodextrin-Torus maßgebliche Wasserstoffbrückenbindungsystsem auf dem weiten Ende des Kegelstumpfes vollständig gelöst ist (Tabelle 1: Eintrag 1). Als Donoren treten dabei alle 24 sekundären Hydroxygruppen des α -Cyclodextrin-Torus auf, als Acceptoren alle 12 formalen O⁻-Funktionen des Silicats

[*] Prof. Dr. P. Klüfers, Dipl.-Chem. K. Benner, Dipl.-Chem. J. Schuhmacher
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Gebäude 30.45, D-76128 Karlsruhe
Telefax: Int. +721/608-4290
E-mail: klufer@achibm2.chemie.uni-karlsruhe.de

[**] Polyol-Metall-Komplexe, 23. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Förderkennzeichen KI-624/4-1) gefördert. – 22. Mitteilung: P. Klüfers, H. Piotrowski, J. Uhendorf [13a].

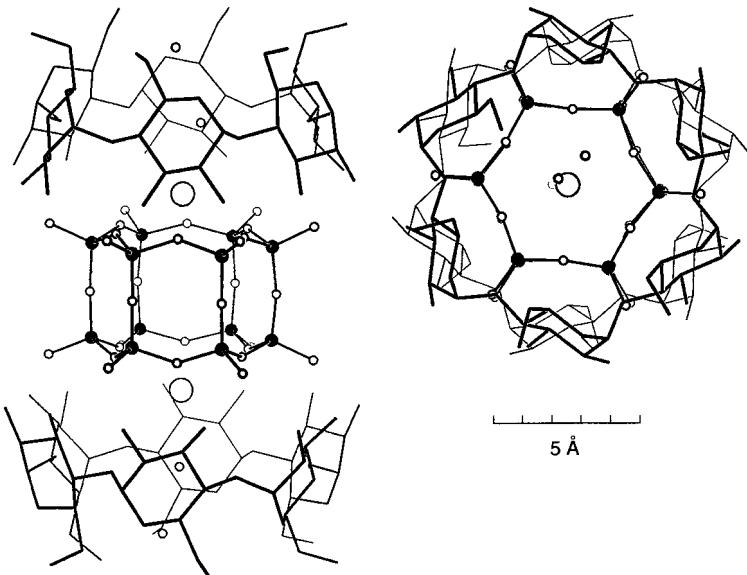


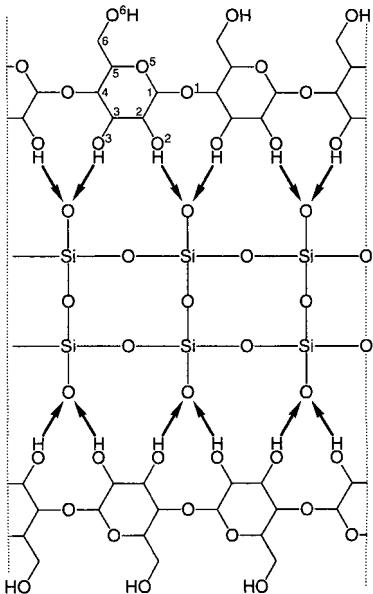
Abb. 1. Eines der beiden symmetrisch unabhängigen Silicat-Cyclodextrin-Aggregate in **1**. Oben: Projektion fast senkrecht zur C_6 -Achse der nichtkristallographisch D_6 -symmetrischen Aggregate; unten: Projektion entlang der C_6 -Achse. Die Höhe des Aggregats entspricht der kristallographischen b -Achse; der eingezeichnete Maßstab gilt für beide Abbildungsteile. Die großen Kreise stehen für K^+ -Ionen, die kleinen Kreise im Innern der Cyclodextrinringe stellen den gesamten Wassergehalt des hydrophoben Hohlraumes dar.

Tabelle 1. Mittelwerte (\bar{x}) und Variationskoeffizienten (s_{rel}) von Abständen und Winkeln in **1** (in Klammern: Vergleichswerte für α -CD · 7.57H₂O [a]).

Nr.	\bar{x}	$s_{\text{rel}}/\%$
1	Interglucose-O2-O3-Abstand/Å	3.366 (2.981)
2	Kegelbasiswinkel/ $^\circ$ [b]	72.0 (78.7)
3	Faltungssamplitude der Pyranoseringe/Å [c]	0.556 (0.561)
4	Acetal-Bindungswinkel/ $^\circ$	118.4 (118.4)
5	Cyclodextrin-OH \cdots Silicat-O _{term} /Å nur O2-Donoren/Å	2.634 2.664
	nur O3-Donoren/Å	2.605
6	Wasser \cdots Silicat-O _{term} /Å [d]	2.742
7	$K^+ \cdots O$: K^+ im CD-Hohlraum zu Silicat-O _{br} /Å übrige K^+ zu CD-OH/Å übrige K^+ zu Wasser/Å	2.872 2.859 2.865
8	Si-O: Kanten der Prismengrundfläche/Å Prismenlängskanten/Å Si-O _{term} /Å	1.634 1.612 1.582
9	Si-O-Si: in der Prismengrundfläche/ $^\circ$ entlang der Prismenlängskanten/ $^\circ$	144.4 174.1
10	O-Si-O: in der Prismengrundfläche/ $^\circ$ auf dem Prismenmantel/ $^\circ$ zu O _{term} / $^\circ$	103.6 108.7 111.8
	0.4 1.0 0.7	1.3 2.1 0.4

[a] K. K. Chacko, W. Saenger, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1708–1715. [b] Winkel zwischen den besten Ebenen durch die Pyranose-Ringatome (Ebene 1) und durch die Acetal-O-Atome eines Cyclodextrintritors (Ebene 2). [c] D. Cremer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1354–1358; die Sesselkonformation der Pyranoseringe ist nur wenig gestört, alle θ -Werte sind kleiner als 11° . [d] Zur Mittelung wurden Werte < 3.1 Å berücksichtigt; in der Häufigkeitsverteilung liegt eine Lücke zwischen 3.1 und 3.2 Å.

(Schema 1). Das flexible^[17] Oligosaccharid liegt in einer Konformation mit unüblich flachem Kegelwinkel vor, ohne daß jedoch an den geometrischen Parametern des angenähert D_6 -symmetrischen Aggregats sterische Spannung abzulesen wäre (Tabelle 1: Einträge 2–4).^[18] Neben dem Saccharid tritt auch Wasser als Donor in Wasserstoffbrückenbindungen zu den Silicat-O[−]-



Schema 1. Numerierungsschema der Cyclodextrinatome und Wasserstoffbrückenbindungen in **1**, dargestellt an einem halbierten und abgerollten Aggregat.

Funktionen auf; im Schnitt sind 1.3 H₂O-Moleküle an jede O[−]-Position gebunden. Das Dodekasilikat-Ion liegt so in einer Umgebung vor, wie sie für Kristallstrukturen wasserreicher Salze des gut untersuchten homologen kubischen Octamers [Si₈O₂₀]^{8−} die Regel ist, indem im Mittel ungefähr drei Donorfunktionen an einen O[−]-Acceptor binden (Abstände siehe Tabelle 1: Einträge 5–6).^[19] Eine Anreicherung des in wäßrig-alkalischen Silicatlösungen unbedeutenden^[10] prismatischen Dodekamers in den Mutterlaugen von **1** beruht in diesem Lichte vor allem auf einem entropisch günstigen Verzicht, zahlreiche Wasserdonoren zu binden.

Die Ladung des Silicat-Ions wird durch Kalium-Ionen kompensiert, die keinen unmittelbaren Kontakt zu den Silicat-O[−]-Funktionen haben. Die Umgebung der Gegenionen besteht vielmehr im Mittel aus 3.5 Wassermolekülen und 3.5 Cyclodextrin-O2/3-Atomen. Dies gilt für zehn der zwölf Kalium-Ionen einer Formeleinheit; die beiden übrigen sind Teil des Silicat-Cyclodextrin-Aggregats, indem sie von den Basisflächen des hexagonalen Silicatprismas koordiniert werden.^[11] Als Folge ragen sie zusammen mit je einem Aqua-Liganden in den hydrophoben Cyclodextrin-Hohlraum hinein (Abb. 1; Tabelle 1: Eintrag 7). Die Kristallstruktur von **1** setzt das Grundmotiv des molekularen Aggregates fort, indem entlang [010] „anorganische“ Silicatschichten mit „organischen“ Cyclodextrin-Doppelschichten in einer hexagonalen Stabpackung abwechseln (Abb. 2).

Das zwanglose ineinandergreifen der Bausteine von **1** gibt Anlaß zu der Spekulation, daß das Silicat-Ion unter dem dirigierenden Einfluß des Oligosaccharids unmittelbar an der Cyclodextrinmatrix aufgebaut worden ist, so daß **1** als ein Modell für die Keimbildung an Polysaccharid-Oberflächen angesehen werden kann. Greifbarer jedoch gibt **1** eine Vorstellung vom Aufbau thermodynamisch stabiler Polysaccharid-Silicat-Verbände in kieselsäurehaltigen Pflanzen, in denen die Silicat-Komponente allein instabil wäre.^[12]

1 ist nach unserer Kenntnis der erste molekulare Verbund, in dem ein Cyclodextrin als vielzähliger Wasserstoffbrückenbindungsdonor vorliegt. Zusammen mit ihrer kürzlich nachgewiesenen Eignung als vielzählige Liganden in Metallkomplexen,^[13] stellen sich die Cyclodextrine für die Supramolekulare

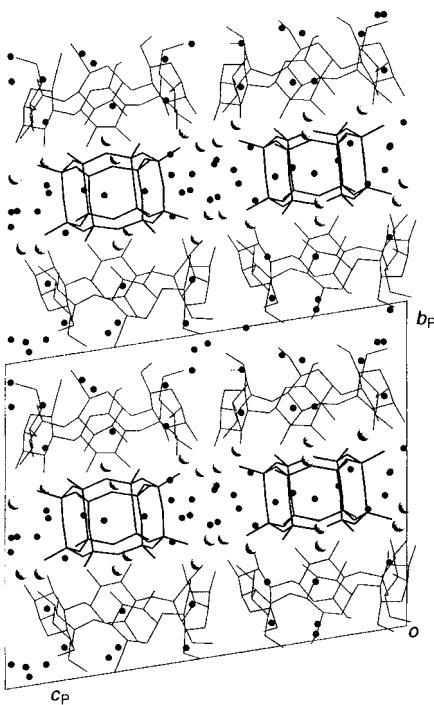


Abb. 2. Eine Projektion der Elementarzelle von 1 entlang [100] zeigt die Schichtung „anorganischer“ und „organischer“ Baublocke und die Verteilung der Wassermoleküle (kleine schwarze Kreise); die Kalium-Ionen sind hell-gerastert dargestellt; b_P und c_P bezeichnen die Projektionen von b bzw. c auf (100).

Chemie als Bausteine mit hohem Informationsgehalt dar, die den gezielten Aufbau von Assoziaten durch paßgenaue Verknüpfung von Bindungsstellenmustern ermöglichen.^[14]

Arbeitsvorschrift

In eine Lösung von 1.32 g α -Cyclodextrin in 10 mL Wasser, 1.83 g $\text{Si}(\text{OMe})_4$ und 4 mL 3 M KOH läßt man Ethanol-dämpfe eindiffundieren. Nach einigen Tagen bilden sich farblose Plättchen von 1. Besser ausgebildete Kristallplatten werden erhalten, wenn die Lösung vor der Fällung mit Ethanol für 1 d auf 140 °C erhitzt wird.

Eingegangen am 7. Oktober 1996 [Z 9628]

Stichworte: Biomineralisation · Cyclodextrine · Silicium · Supramolekulare Chemie

- [1] A. Dyer in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Vol. 8 (Hrsg.: R. B. King), Wiley, Chichester, 1994, S. 4364–4391; der Grundgedanke wird durch neuere Arbeiten modifiziert, in denen ein gemeinsam von Silicat, Wasser und Kationen aufgebautes Netzwerk gesehen wird [9].
- [2] a) S. Mann, C. C. Perry, *Ciba Found. Symp.* 1986, 121, 40–58; b) A. G. Sangster, M. J. Hodson, *ibid.* 1986, 121, 90–107; c) C. C. Perry in *Biomineralization, Chemical and Biochemical Perspectives* (Hrsg.: S. Mann, J. Webb, R. J. P. Williams), VCH, Weinheim, 1989, S. 223–256.
- [3] R. B. Frankel in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: R. B. King), Wiley, New York, 1994, S. 269–279.
- [4] L. Addadi, S. Weiner in *Biomineralization, Chemical and Biochemical Perspectives* (Hrsg.: S. Mann, J. Webb, R. J. P. Williams), VCH, Weinheim, 1989, S. 133–156.
- [5] $\text{K}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{30} \cdot 2\text{C}_{36}\text{H}_{60}\text{O}_{30} \cdot 36\text{H}_2\text{O}$, $M_r = 3880.446$, Kristallgröße $0.34 \times 0.23 \times 0.06$ mm, triklin, $P1$, $a = 14.779(2)$, $b = 21.620(3)$, $c = 25.680(4)$ Å, $\alpha = 98.413(12)$, $\beta = 91.097(12)$, $\gamma = 107.278(10)^\circ$, $V = 7734.1(18)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.6663(4)$ g cm⁻³, $T = 200$ K, Stoe-IPDS-Flächendetektor, MoK_α (Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.71069$ Å), $\mu = 0.537$ mm⁻¹, 67835 hkl gemessen, $2\theta_{\text{max}} = 48^\circ$, 45650 hkl unabh., Lp-Korrektur, $R_{\text{int}} = 0.0632$, keine Absorptionskorrektur, $\sigma(I)/I$ im Mittel 0.1130, 29953 hkl mit $I > 2\sigma(I)$, Direkte Methoden (SHELXS), Verfeinerung mit voller Matrix gegen F^2 (SHELXL), $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + (0.1287 P)^2$, $3P = \max(F_o^2; 0 + 2F_c^2)$, abs. Strukturparameter nach H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* 1983, 39, 876–881; $-0.04(4)$, H-Atome an C in berechneter Lage mit gemeinsamem U , 1910 Parameter, 3 geometrische Einschränkungen, $R1(2\sigma) = 0.0764$, $wR2 = 0.2159$, $S = 0.991$.

max. Verschiebung/ $\sigma = 0.004$, $\Delta\rho_{\text{max}} = 2.89$ eÅ⁻³ in der Nähe eines Kalium-Atoms. Röntgenographischer Wassergehalt: 16.7%. Auswertung und Darstellung mit PLATON und SCHAKAL. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-405903 angefordert werden.

- [6] F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates*, Springer, Berlin, 1985, S. 97–99, 194.
- [7] K. B. Lipkowitz, *J. Org. Chem.* 1991, 56, 6357–6367.
- [8] Man beachte, daß von O3 kürzere Wasserstoffbrückenbindungen ausgehen als von O2. Es ist eine Folge der Geometrie eines (nicht durch unsymmetrisch verteilte intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen verzerrten) Cyclodextrin-Torus, daß die O3-Atome weiter innen liegen als die O2-Atome [13a], damit also auch dem nach innen gebundenen Silicat-Ion näher sind; in I ist dies nur unvollkommen durch eine Rotation des Silicat-Prismas in Richtung auf die O2-Atome ausgeglichen.
- [9] R. K. Harris, D. Yu. Naumov, A. Samadi-Maybodi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1996, 3349–3355, zit. Lit.
- [10] D. Hoebbel, A. Varga, B. Fahlke, G. Engelhardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1985, 521, 61–68.
- [11] Die Kalium-Ionen scheinen an das fertige Aggregat zu binden und nicht etwa dessen Bildung mitzubestimmen, wie Versuche mit Natrium als Kation zeigen. Ein gleich aufgebautes Silicat-Cyclodextrin-Addukt wird auch aus Natronlauge erhalten, in der homologen Natriumverbindung ist jedoch nur ein Teil der Plätze an der Prismengrundfläche mit Natrium-Ionen belegt, während andere Positionen frei von (den hier ungünstig kleinen) Kationen bleiben.
- [12] Diskussionsbeitrag von R. J. P. Williams in Lit. [2a, b]. Die Formulierung von R-O-H ··· O-Si-Brücken in Organismen verlangt deprotonierte Silanolfunktionen im Neutralbereich; zur Acidität von Polykieselsäuren siehe A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, 1995, S. 924f.
- [13] a) P. Klüfers, H. Piotrowski, J. Uhendorf, *Chem. Eur. J.*, im Druck; b) P. Klüfers, J. Schuhmacher, *Angew. Chem.* 1994, 106, 1925–1927; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 1863–1865; c) R. Fuchs, N. Habermann, P. Klüfers, *ibid.* 1993, 105, 895–897 bzw. 1993, 32, 852–854.
- [14] D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* 1996, 108, 1243–1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 1154–1196, beurteilen Cyclodextrine als Bausteine mit niedrigem Informationsgehalt, da sie ihrer Bewertung deren wenig spezifische Wirt-Gast-Chemie, aber nicht deren Polyfunktionalität zugrunde legen.

Weitreichende elektrostatische Effekte in der Synthese: dipolkontrollierte nucleophile Addition an ein Naphthochinonacetal – Modelluntersuchungen zur Darstellung von Diepoxin σ^{**}

Peter Wipf* und Jae-Kyu Jung

Die faciale Selektivität nucleophiler Additionen an Carbonylgruppen voraussagen und erklären zu können demonstriert die Stärke der mechanistischen Organischen Chemie. Grundlegend waren hier die Entwicklung der Cram-,^[1] Prelog-,^[2] und Cornforth-Regeln^[3] sowie der Felkin-Anh.-^[4] und Cieplak-Modelle.^[5, 6] Zahlreiche damit verbundene theoretische Analysen wurden durch Computerstudien sterischer und hyperkonjugativer elektronischer Effekte ergänzt.^[7] In auffälligem Gegensatz dazu betonen andere Modelle, die elektrostatische Effekte berücksichtigen, zunehmend den Einfluß von Coulomb-Wechselwirkungen bei der π -facialen Stereoselektion.^[8] Wir haben vor kurzem das erste quantitative Modell zur Voraussage des Verhältnisses von α - zu β -facialem 1,2-Angriff auf Dienone 1 (Abb. 1) vorgestellt.^[9] Zwischen der Größe der mit schnellen

* Prof. Dr. P. Wipf, J.-K. Jung
Department of Chemistry, University of Pittsburgh
Pittsburgh, PA, 15260 (USA)
Telefax: Int. + 412/624-0787

** Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und dem von der American Chemical Society verwalteten Petroleum Research Fund gefördert. Finanzielle Unterstützung wurde ferner von der A. P. Sloan Foundation und der Camille and Henry Dreyfus Foundation gewährt.