

- [3] Y. Sugihara, H. Fujita, I. Murata, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1130–1131.
- [4] Y. Aoki, A. Immura, I. Murata, *Tetrahedron* 46 (1990) 6659–6672.
- [5] K. Hafner, H. Welches, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 606 (1957) 90–99. Wir danken Prof. K. Hafner für Azulen.
- [6] Ähnliches Verfahren siehe: M. Müller, S. Braun, K. Hafner, *Angew. Chem.* 92 (1980) 633–635; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 621–623.
- [7] H. Prinzbach, H. Bingmann, D. Hunkler, *Tetrahedron Lett.* 1978, 649–652; H. Prinzbach, H. Bingmann, A. Beck, D. Hunkler, E. Sauter, E. Hädicke, *Chem. Ber.* 114 (1981) 1697–1722; H. Prinzbach, L. Knothe, *Pure Appl. Chem.* 58 (1986) 25–37.
- [8] Normalerweise ist die Hydridabspaltung von einem tertiären Zentrum wie in 10 unter den üblichen Bedingungen eine ungünstige Reaktion; deswegen muß das zu eliminierende Wasserstoffatom thermisch oder photochemisch entfernt werden. Bei den Versuchen, 10 ein Wasserstoffatom zu entziehen, entstand im vorliegenden Fall ein teeres Material.
- [9] K. Hafner, A. Stephan, C. Bernhard, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 650 (1961) 42–62.
- [10] Die Dehydrierung von 10 → 3a wurde unter Verwendung von *p*-Chloranil und 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon untersucht. Das dabei entstandene grünliche, instabile Produkt zeigt ein ähnliches UV/VIS-Spektrum wie 3b; wegen der geringen Ausbeute konnte die Struktur jedoch nicht aufgeklärt werden.
- [11] Alle neuen Verbindungen wurden durch spektroskopische Daten und zufriedenstellende Elementaranalysen vollständig charakterisiert.
- [12] K. Komatsu, M. Fujimori, K. Okamoto, *Tetrahedron* 33 (1977) 2791–2797; K. Komatsu, persönliche Mitteilung.
- [13] a) W. K. Schenk, R. Kyburz, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 1099–1119; b) H. Prinzbach, H.-W. Schneider, *Angew. Chem.* 85 (1973) 1112–1114; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 1007–1009.
- [14] Theoretische Untersuchungen siehe: R. Zahradník, J. Michl, J. Kopecký, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 31 (1966) 640–648; *ibid.* 29 (1964) 1932–1944; R. Zahradník, J. Michl, *ibid.* 30 (1965) 3550–3559; T. Nakajima, *Pure Appl. Chem.* 28 (1971) 219–238; A. Toyota, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 48 (1975) 1152–1156; Z. Zhou, R. G. Parr, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 7371–7379. Versuchte Synthese siehe: J. Beeby, P. J. Garratt, *J. Org. Chem.* 38 (1973) 3051–3052.
- [15] HMO- π -Bindungsordnungen p für 3a: $p_{1,2} = 0.6957$, $p_{2,2a} = 0.5681$, $p_{2a,3} = 0.5236$, $p_{3,4} = 0.7236$, $p_{4,5} = 0.5589$, $p_{5,6} = 0.7362$, $p_{6,6a} = 0.4941$, $p_{6a,7} = 0.6033$, $p_{7,7a} = 0.5974$, $p_{7a,8} = 0.5346$, $p_{8,9} = 0.6960$, $p_{9,10} = 0.6059$, $p_{10,11} = 0.6617$, $p_{11,12} = 0.6344$, $p_{12,12a} = 0.6118$, $p_{12a,12b} = 0.4737$, $p_{1,12b} = 0.5623$, $p_{2a,2b} = 0.4839$, $p_{2b,12b} = 0.5379$, $p_{2b,6a} = 0.5096$, $p_{7a,12a} = 0.4709$.
- [16] Bei Raumtemperatur gegen eine gesättigte Kalomelelektrode in CH_3CN mit $0.1 \text{ M} \text{Bu}_4\text{NClO}_4$ als Leitelektrolyt gemessen, Pt-Arbeitselektrode, $n = 200 \text{ mVs}^{-1}$. Die Abstände zwischen den Peaks betrugen 50, 100 und 60 mV für die erste und zweite Oxidations- bzw. erste Reduktionsstufe.
- [17] Amphoter Kohlenwasserstoffe siehe: K. Nakasuiji, K. Yoshida, I. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1432–1433; *ibid.* 105 (1983) 5136–5137; *Chem. Lett.* 1982, 969–970; S. Sasaki, K.-U. Klabunde, I. Murata, J. Toyoda, K. Nakasuiji, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 172–173.
- [18] Versuche, 3b durch Protonierung und Eliminierung des Triphenylmethylrests in 3a umzuwandeln, waren erfolglos.

Alkan-Kaskadenpolymere mit einer Micellen-Topologie: Micellansäure-Derivate**

Von George R. Newkome*, Charles N. Moorefield, Gregory R. Baker, Andrew L. Johnson und Rajani K. Behera

Die Synthese hochmolekularer, stark verzweigter, multifunktioneller Moleküle mit einer vorbestimmten dreidimensionalen Morphologie findet zunehmend Interesse^[1]. Bei der Entwicklung von Strategien zur Herstellung solcher Kaska-

[*] Prof. G. R. Newkome, C. N. Moorefield, G. R. Baker, A. L. Johnson, R. K. Behera
Center for Molecular Design and Recognition
Department of Chemistry
University of South Florida
Tampa, FL 33620 (USA)

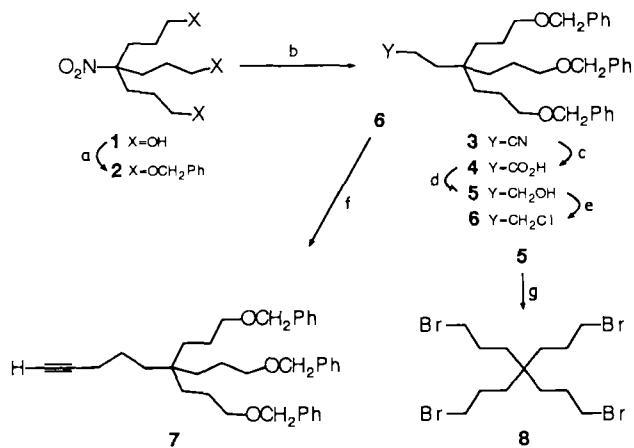
[**] Chemistry of Micelles, 11. Mitteilung. Die Ergebnisse wurden erstmals vorgetragen (von G. R. N.) auf einem Symposium über „Self-Assembling Structures“ beim 199sten Treffen der American Chemical Society in Boston, MA, USA, April 1990 (Abstracts ORGN 317). Diese Arbeit wurde vom Petroleum Research Fund, verwaltet durch die American Chemical Society, und von der National Science Foundation gefördert. – 10. Mitteilung: C. D. Weis, G. R. Newkome, *J. Org. Chem.* 55 (1990) 5801.

denpolymere müssen mehrere Faktoren beachtet werden, darunter der Initiatorkern, die Synthesebausteine (oder Repeptiereinheiten), Abstandshalter (oder Spacer), Verzweigungscentren, dichtestmögliche Packungen und Porosität. Die Auswahl der Synthesebausteine wird durch die Art der gewünschten Verzweigung (z. B. Kohlenstoffatom oder Heteroatom) und durch die Strategie bestimmt, durch welche eine Schicht (oder Lage) nach der anderen synthetisiert wird. Bisher dienten als Verzweigungscentren oder als Ankuppelpunkte weiterer Bausteine vor allem Heteroatome. Hier berichten wir über das erste Beispiel eines reinen Alkan-Kaskadenpolymers, eines derivatisierten „Micellans“, welches die charakteristischen Merkmale einer globulären Mische aufweist.

Aufgrund unseres Interesses^[2] an Design und Anwendung von Kaskadenpolymeren synthetisierten wir solche mit quartären C-Atomen als Verzweigungscentren sowie einer maximalen Anzahl terminaler funktioneller Gruppen, wobei die wichtigsten Verknüpfungen Amidbindungen waren. In einer multiplikativen Reaktionsfolge wurden ein Trialkylmethantricarboxylat^[3] und 2-Amino-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol (Tris(hydroxymethyl)aminomethan, „Tris“) als Bausteine eingesetzt. Die Reaktionsträgheit der Neopentyl-C-Atome bei nucleophilen Substitutionen erforderte den Einbau von Spacereinheiten. Die hierfür erforderlichen zusätzlichen Reaktionsschritte konnten durch den Einsatz von „Bishomo-Tris“^[4] umgegangen werden. Später stellten wir fest, daß im allgemeinen drei Kohlenstoffatome benötigt werden, um die Distanz zu gewährleisten, die notwendig ist, um die Reaktionsverzögerung, welche durch ein benachbartes quartäres Zentrum verursacht wird, zu beschränken. Deshalb wurden $\text{C}[(\text{CH}_2)_3\text{Br}]_4$ und $\text{XC}[(\text{CH}_2)_3\text{Y}]_3$ als idealer Alkyl-Initiatorkern^[5] bzw. als Bausteine für den iterativen Aufbau eines Kaskadenpolymers gewählt.

Da das Nitrotriol 1^[6] als Schlüsselkomponente zur Darstellung von Bishomo-Tris^[4] diente, wurde es als Ausgangsverbindung für die Darstellung der gewünschten Initiatorkerne und Bausteine gewählt. Die Addition eines tertiären Radikals an ein elektronenarmes Alken wie Acrylnitril oder Methylacrylat nach einer wenig benutzten Reaktionsvorschrift^[7] liefert die um drei Kohlenstoffatome homologisierte^[8] quartäre Verbindung. Obwohl die Ausbeuten dieser Reaktion nicht besonders gut sind (30–65%), ließ sich eine Reihe von tetra-bishomologisierten Analoga von Pentaerythrol sehr leicht herstellen.

Aus dem Triol 1 (Schema 1) wurde mit Benzylchlorid der Triether 2 (78%) erhalten^[9], der zum Nitril 3 (61%) cyan-

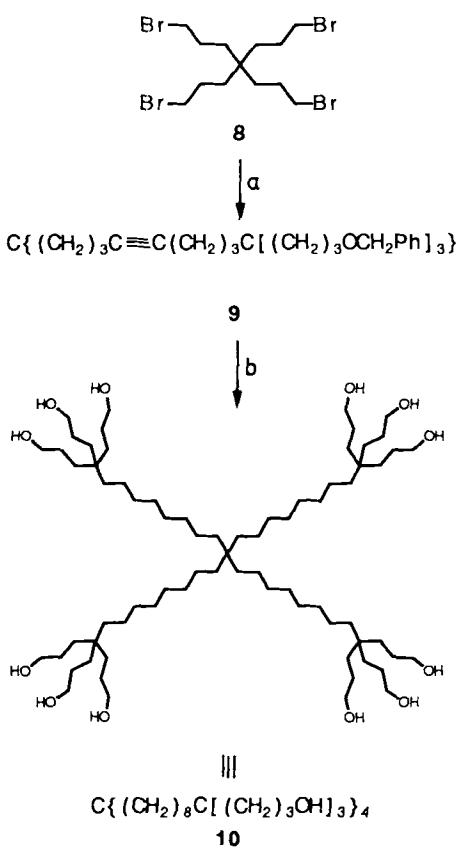


Schema 1. a) PhCH_2Cl , Me_2SO , KOH ; b) Acrylnitril, $n\text{Bu}_3\text{SnH}$, Azobisisobutyronitril, PhCH_3 , 110°C ; c) KOH , $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$, H_2O_2 , Δ ; d) $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$, THF , Δ ; e) SOCl_2 , CH_2Cl_2 , Pyridin; f) $\text{HC}\equiv\text{CLi} \cdot \text{en}$, Me_2SO , 40°C ; g) HBr , H_2SO_4 , 100°C .

ethyliert wurde^[7]. **3** ist durch ¹³C-NMR-chemische Verschiebungen für das quartäre C-Atom ($\delta = 36.5$), die Cyangruppe ($\delta = 120$) und die CH_2CN -Gruppe ($\delta = 11.6$) sowie durch das Wegfallen des Signals bei $\delta = 94$ für das NO_2 -substituierte C-Atom charakterisiert. Die Hydrolyse^[10] des Nitriks **3** verlief glatt (92%) und lieferte die Carbonsäure **4**, was ¹³C-NMR-spektroskopisch durch das Signal bei $\delta = 179.8$ (CO_2H) belegt wird. Die Säure **4** wurde mit 1.0 M BH_3 -THF-Lösung (Überschuß) zum Alkohol **5** umgesetzt (>95%, ¹³C-NMR: $\delta(\text{CH}_2\text{OH}) = 63.3$). **5** reagierte mit SOCl_2 im Überschuß und einer katalytischen Menge Pyridin in CH_2Cl_2 zum Chlorid **6**^[11] (¹³C-NMR: $\delta(\text{CH}_2\text{Cl}) = 45.6$). Die Weiterreaktion mit einem Komplex aus Lithiumacetylid und Ethylendiamin^[12] in Dimethylsulfoxid lieferte das Alkin **7** (¹³C-NMR: $\delta(\text{C}\equiv\text{CH}) = 84$, $\delta(\text{C}\equiv\text{CH}) = 68.1$).

Eine verbesserte Synthese des Tetrabromids **8** (Initiatorkern) konnte durch eine Bromierung des Alkohols **5** mit $\text{HBr}/\text{H}_2\text{SO}_4$ erzielt werden. Ausgehend von Nitromethan konnte **8** in einer Acht-Stufen-Synthese in 24% Gesamtausbeute erhalten werden. Dagegen waren von Zitronensäure ausgehend^[13] 17 Stufen (Gesamtausbeute < 2%) und von Tetrahydropyran-4-on ausgehend^[15] 12 Stufen (Gesamtausbeute < 5%) erforderlich.

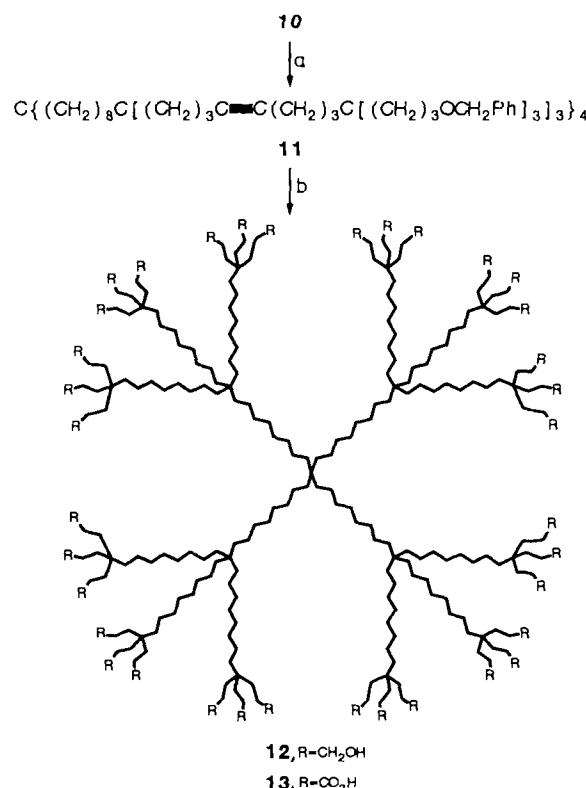
Die Alkylierung des quaterdirektionalen Initiatorkerns **8** mit sechs Äquivalenten des terminalen Alkins **7** (Schema 2)



Schema 2. a) Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA), Lithiumdiisopropylamid (LDA), 6 Äquiv. Alkin 1, Tetramethylethylendiamin (TMEDA) 0–40°C, 1.5 h; b) EtOH, THF, 10% Pd-C/H₂ (4 atm), 60°C, 4 d.

ergab nach Reinigung 67% des Dodecabenzylethers **9**^[14], was durch das Fehlen der $\text{C}\equiv\text{CH}$ -¹³C-NMR-Signale und durch ein neues Signal bei $\delta = 80.9$ ($\text{C}\equiv\text{C}$) nachgewiesen werden konnte. Der Dodecabenzylether **9** ist in CHCl_3 und CH_2Cl_2 löslich, in CH_3CN und EtOH dagegen unlöslich. Durch Reduktion der Dreifachbindungen und gleichzeitige

Entfernung der Schutzgruppen mit $\text{Pd-C}/\text{H}_2$ erhielten wir den Dodecaalkohol **10** (91%). Dies machte sich im ¹³C-NMR-Spektrum durch das Fehlen der Resonanzen der Alkin-C-Atome und derjenigen der zu den Dreifachbindungen α -ständigen C-Atome ($\delta = 19.8$) sowie durch ein neues Signal bei $\delta = 64.1$ (CH_2OH) bemerkbar. Der Alkohol **10** ist wenig löslich in CHCl_3 und H_2O , aber sehr gut in EtOH und MeOH. Mit SOBr_2 konnte **10** in 53% Ausbeute zum Dodecabromid (¹³C-NMR: $\delta(\text{CH}_2\text{Br}) = 34.8$) umgesetzt werden, deren Alkylierung^[15] mit 18 Äquivalenten des Alkins **7** den Hexatricontabenzylether **11** (49%) ergab, womit eine zweite Schicht aufgebaut war (Schema 3). Die Reduk-



Schema 3. a) 1. OH_2Cl_2 , SOBr_2 , Pyridin; 2. 18 Äquiv. Alkin **1**; b) EtOH/THF, 10% Pd-C/H₂ (4 atm), 60°C, 4 d.

tion und gleichzeitige Entfernung der Schutzgruppen von **11** (vgl. **9** → **10**) lieferte mit 89% Ausbeute den Hexatricontabenzylether **12**, ein „ $[8^2 \cdot 3]$ -Micellanol“^[16]. Der Polyether **11** sowie das Polyol **12** weisen die gleichen Löslichkeitseigenschaften und zum Großteil die gleichen ¹³C- und ¹H-NMR-Signale auf wie ihre niedrigeren Analoga **9** bzw. **10**. Die Löslichkeit in Wasser erhöht sich, wenn man **12** mit RuO_4 ^[17] zur Hexatricontacarbonsäure **13** – $[8^2 \cdot 3]$ -Micellansäure – oxidiert und nachfolgend mit NH_4OH oder $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ deprotoniert. Das Fehlen der ¹³C-NMR-Signale für die Hydroxymethyl-Gruppen ($\delta = 64.0$) und das neue Signal für die Carboxylat-Gruppen ($\delta = 187.4$) sowie die hohe Wasserlöslichkeit bestätigen, daß die Umsetzung zum Ammoniumsalz stattgefunden hatte. Über die Micellen-Eigenschaften von **13** wird in der folgenden Zuschrift berichtet^[18].

Eingegangen am 29. März 1991 [Z 4546]

- [1] D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard III, *Angew. Chem.* **102** (1990) 119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 138; Y. H. Kim, O. W. Webster, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 4592; C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *ibid.* **112** (1990) 7638; siehe auch I. Amato, *Sci. News* **138** (1990) 288; Y.-X. Chen, *Youji Huaxue* **10** (1990) 289 [*Chem. Abstr.* **113** (1990) 190809t].
- [2] G. R. Newkome, Z.-q. Yao, G. R. Baker, V. K. Gupta, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 2003; G. R. Newkome, Z.-q. Yao, G. R. Baker, V. K. Gupta, P. S. Russo, M. J. Saunders, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 849; G. R. Newkome, G. R. Baker, M. J. Saunders, P. S. Russo, V. K. Gupta, Z.-q. Yao, J. E. Miller, K. Bouillion, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 752; G. R. Newkome, G. R. Baker, S. Arai, M. J. Saunders, P. S. Russo, K. J. Theriot, C. N. Moorefield, J. E. Miller, T. R. Lieux, M. E. Murray, K. Phillips, L. Pascal, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 8485; G. R. Newkome, X. Lin, *Macromolecules* **24** (1991) 1443; G. R. Newkome, Y. Hu, F. R. Fronczek, *Tetrahedron Lett.* **32** (1991) 1133.
- [3] G. R. Newkome, G. R. Baker, *Org. Prep. Proced. Int.* **18** (1986) 451; J. Skarzewski, *Tetrahedron* **45** (1989) 4593.
- [4] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, K. J. Theriot, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 5552.
- [5] G. R. Newkome, V. K. Gupta, R. W. Griffin, S. Arai, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 5480.
- [6] Von der Firma Aldrich kommerziell erhältlich.
- [7] N. Ono, H. Miyake, A. Kamimura, I. Hamamoto, R. Tamura, A. Kaji, *Tetrahedron* **41** (1985) 4013.
- [8] L. M. Rice, B. S. Sheth, T. B. Zalucky, *J. Pharm. Chem.* **60** (1971) 1760.
- [9] I. Iwashige, H. Saeki, *Chem. Pharm. Bull.* **15** (1967) 1803.
- [10] A. I. Vogel: *Textbook of Practical Organic Chemistry*, 4. Aufl., Longmans, London 1978, S. 478.
- [11] S. Pizey: *Synthetic Reagents*, Vol. 1, Wiley, New York 1974, S. 321–357.
- [12] W. N. Smith, O. F. Beumel, Jr., *Synthesis* **1974**, 441.
- [13] C. K. Ingold, L. C. Nickolls, *J. Chem. Soc., Trans.* **1922**, 1646.
- [14] ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchungen erwiesen sich wegen der charakteristischen chemischen Verschiebungen der inneren C-Atome und der erwartungsgemäß längeren *T₁*-Zeiten [19] der quartären C-Atome als besonders nützlich. Alle Kaskadenverbindungen wurden durch Umkehrphasen-HPLC mit nichtwäßrigem Eluenten gereinigt. Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen. ¹³C-NMR-Zuordnungen wurden aufgrund von berechneten Werten, Signalintensitäten und DEPT-NMR-Experimenten getroffen. Eine fortlaufende Numerierung, ausgehend vom quartären C-Atom, vereinfacht wegen der vorhandenen Molekülsymmetrie, die Beschreibung. Ausgewählte physikalische Daten für **9–13**: **9**: ¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): δ = 1.10–1.65 (m, 80 H), 2.00–2.21 (m, 16 H), 3.35 (br. t, 24 H), 4.45 (s, 24 H), 7.28 (s, 60 H); ¹³C-NMR (360 MHz, CDCl₃): δ = 19.3 (C-4, C-7), 22.8 (C-3, C-8), 23.3 (C-12), 32.4 (C-11), 35.6 (C-2, C-9), 36.4 (C-10), 36.7 (C-1), 71.1 (C-13), 72.6 (C-14), 80.1 (C-5, C-6), 127.2, 127.3, 128.1, 138.4 (C₆H₅); IR (Reinsubstanz): ν = 3080, 3030, 2925, 2860, 1100, 745, 699 cm⁻¹. **10**: ¹H-NMR (CD₃OD): δ = 1.08–1.32 (m, 112 H), 3.37 (t, 24 H, *J* = 6.5 Hz); ¹³C-NMR (CD₃OD): δ = 23.9, 24.1 (C-3, C-8), 27.4 (C-12), 30.8 (C-5, C-6), 31.7, 31.8 (C-4, C-7), 33.6 (C-11), 37.5 (C-10), 37.8, 37.9 (C-2, C-9), 38.1 (C-1), 63.8 (C-13); IR (Reinsubstanz): ν = 3700–3000, 2850, 2920, 1480, 1575, 1065 cm⁻¹. **11**: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.05–1.70 (m, 300 H), 2.00–2.22 (m, 48 H), 3.36 (br. t, 72 H), 4.43 (s, 72 H), 7.27 (s, 180 H); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 19.3 (C-13, C-16), 22.8 (C-12, C-17), 23.2 (C-3, C-8, C-21), 29.0 (C-5, C-6), 32.0 (C-4, C-7), 32.3 (C-20), 35.5 (C-11, C-18), 35.8 (C-2, C-9), 36.3 (C-19), 36.4 (C-10), 36.5 (C-1), 71.0 (C-22), 72.6 (C-23), 80.1 (C-14, C-15), 127.2, 127.3, 128.0, 138.3 (C₆H₅); IR (Reinsubstanz): ν = 3080, 3030, 2925, 2860, 1100, 745, 700 cm⁻¹. **12**: ¹H-NMR (CD₃OD): δ = 1.15–1.87 (m, 400 H), 3.50 (t, 72 H, *J* = 6.5 Hz); ¹³C-NMR (CD₃OD): δ = 23.8 (C-3, C-8), 24.7 (C-12, C-17), 27.4 (C-21), 29.5 (C-5, C-6), 30.7 (C-14, C-15), 30.8 (C-4, C-7), 31.6 (C-13, C-16), 33.6 (C-20), 37.5 (C-11, C-18), 37.6 (C-2, C-9), 37.7 (C-1, C-10, C-19), 63.9 (C-22); IR (Reinsubstanz): ν = 3700–3000, 2850, 2920, 1480, 1575, 1065 cm⁻¹. **13**: ¹H-NMR (NaOD/D₂O): δ = 1.11–1.70 (m, 328 H), 2.05–2.20 (m, 72 H); ¹³C-NMR (NaOD/D₂O): δ = 24.9 (C-3, C-8), 25.3 (C-12, C-17), 28.5 (C-5, C-6), 32.1 (C-4, C-7), 32.9, (C-14, C-15), 33.0 (C-13, C-16), 34.8 (C-21), 35.2 (C-20), 38.0 (C-2, C-9), 38.3 (C-11, C-18), 39.2 (C-1, C-10, C-19), 187.4 (C-22); IR (Reinsubstanz): ν = 3400–2700, 2920, 2850, 1715 cm⁻¹.
- [15] Die Alkylierung [12] der entsprechenden Chlor- und Iododerivate erwies sich als ebenso geeignet.
- [16] [8² · 3]-Nomenklatur: 8 ist die Zahl der Kohlenstoffatome zwischen den Verzweigungscentren, 2 die der Schichten, und 3 die der Kohlenstoffatome nach dem äußersten Verzweigungscentrum; als Micellanol wird ein Kohlenwasserstoffgerüst mit terminalen Hydroxygruppen bezeichnet.
- [17] H. Irngartinger, W. Reimann, P. Garner, P. Dowd, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 3046.
- [18] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, G. R. Baker, M. J. Saunders, S. H. Grossman, *Angew. Chem.* **103** (1991) 1207; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30** (1991) Nr. 9.
- [19] E. Breitmaier, W. Voelter: *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, VCH, New York 1987, S. 183–186.

Unimolekulare Micellen **

Von George R. Newkome*, Charles N. Moorefield, Gregory R. Baker, Mary J. Saunders und Steven H. Grossman

Über die Aggregation von Amphiphilen und die daraus resultierende Micellenchemie gibt es zahlreiche Veröffentlichungen^[1]. Die Struktur von Micellen hängt nicht nur vom molekularen Aufbau des Amphiphils ab, sondern auch von verschiedenen anderen Faktoren, z. B. Temperatur und Konzentration^[2]. Basierend auf Arbeiten von Shinkai et al.^[3] und Menger et al.^[4], die wasserlösliche Calixarene bzw. „Hexapus“ synthetisierten – Verbindungen, die Micelleneigenschaften aufweisen –, schienen unsere Untersuchungen^[5] sowie die anderer Arbeitskreise^[6] zum Design und zur Synthese von Kaskadenpolymeren sehr geeignet zur Kontrolle der molekularen Topologie, Stabilität und der damit verbundenen Micelleneigenschaften. Wir haben das erste, symmetrische, sich in vier Richtungen verzweigende (quaterdirektionale) Alkan-Kaskadenpolymer ($[8^2 \cdot 3]$ -Micellansäure)^[7] dargestellt, welches äquidistant vom zentralen Neopentylkern 36 Carboxyreste enthält. Wegen der unverkennbaren micellenartigen Topologie wurden die Säuregruppierungen zu den entsprechenden Ammonium- und Tetramethylammoniumcarboxylaten **1** bzw. **2** (Abb. 1) umgesetzt, um die Ei-

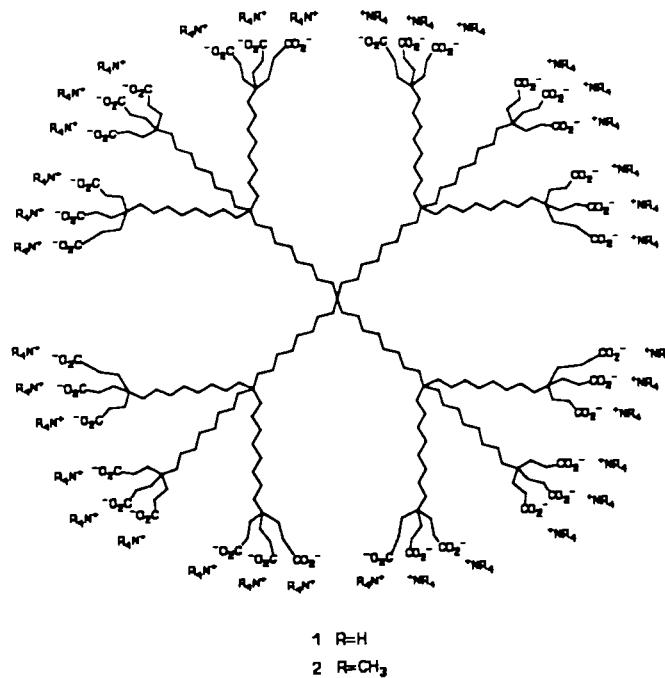


Abb. 1. Zwei Ammoniumsalze eines Zwei-Schichten-Kaskadenpolymers.

[*] Prof. G. R. Newkome, C. N. Moorefield, G. R. Baker, M. J. Saunders, S. H. Grossman
Center for Molecular Design and Recognition
Department of Chemistry
University of South Florida
Tampa, FL 33620 (USA)

[**] Chemistry of Micelles. 13. Mitteilung. Die Ergebnisse wurden erstmals vorgetragen (von G.R.N.) auf dem Symposium über „Self-Assembling Structures“ beim 199sten Treffen der American Chemical Society in Boston, MA, USA, April 1990 (Abstracts ORGN 317). Diese Arbeit wurde vom Petroleum Research Fund, verwaltet durch die American Chemical Society, und die National Science Foundation sowie das Florida High Technology and Industrial Council gefördert. Wir danken den Professoren J. Rebek, Jr. (MIT), P. S. Russo (LSU) und R. Potter (USF) für wertvolle Diskussionen. – 12. Mitteilung: G. R. Newkome, Y. Hu, M. J. Saunders, F. R. Fronczek, *Tetrahedron Lett.* **32** (1991) 1133.