

- [3] Y. Sugihara, H. Fujita, I. Murata, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1130–1131.
- [4] Y. Aoki, A. Imamura, I. Murata, *Tetrahedron* 46 (1990) 6659–6672.
- [5] K. Hafner, H. Weldes, *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 teeriges 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 grüne, 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. Zahradnik, J. Michl, J. Kopecky, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 31 (1966) 640–648; *ibid.* 29 (1964) 1932–1944; R. Zahradnik, 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- $\pi$ -Bindungsordnungen  $p$  für **3a**:  $p_{1,2} = 0.6957$ ,  $p_{2,2a} = 0.5681$ ,  $p_{2a,3} = 0.5236$ ,  $p_{3,4} = 0.7236$ ,  $p_{4,5} = 0.5589$ ,  $p_{5,6} = 0.7362$ ,  $p_{6,6a} = 0.4941$ ,  $p_{6a,7} = 0.6033$ ,  $p_{7,7a} = 0.5974$ ,  $p_{7a,8} = 0.5346$ ,  $p_{8,9} = 0.6960$ ,  $p_{9,10} = 0.6059$ ,  $p_{10,11} = 0.6617$ ,  $p_{11,12} = 0.6344$ ,  $p_{12,12a} = 0.6118$ ,  $p_{12a,12b} = 0.4737$ ,  $p_{1,12b} = 0.5623$ ,  $p_{2a,12b} = 0.4839$ ,  $p_{2b,12b} = 0.5379$ ,  $p_{2b,6a} = 0.5096$ ,  $p_{7a,12a} = 0.4709$ .
- [16] Bei Raumtemperatur gegen eine gesättigte Kalomelektrode in  $\text{CH}_3\text{CN}$  mit 0.1 M  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  als Leitelektrolyt gemessen, Pt-Arbeitslektrode,  $n = 200 \text{ mVs}^{-1}$ . Die Abstände zwischen den Peaks betragen 50, 100 und 60 mV für die erste und zweite Oxidations- bzw. erste Reduktionsstufe.
- [17] Amphotere 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.* 103 (1991) 198–199; *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

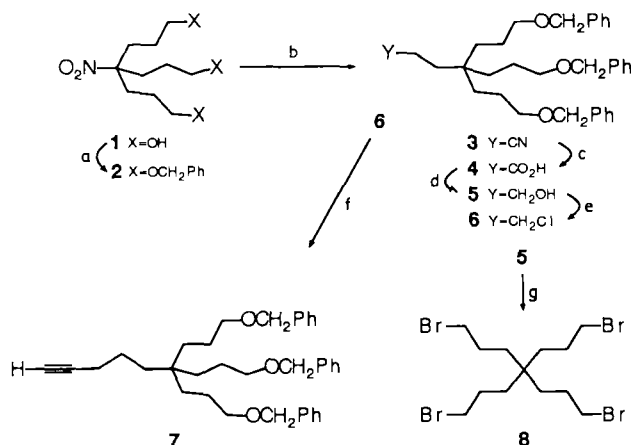
Die Synthese hochmolekularer, stark verzweigter, multifunktionaler Moleküle mit einer vorbestimmten dreidimensionalen Morphologie findet zunehmend Interesse<sup>[1]</sup>. Bei der Entwicklung von Strategien zur Herstellung solcher Kaska-

denpolymere müssen mehrere Faktoren beachtet werden, darunter der Initiator, die Synthesebausteine (oder Reptiereinheiten), Abstandshalter (oder Spacer), Verzweigungszentren, 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 Verzweigungszentren oder als Ankuppelungspunkte 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 Mizelle aufweist.

Aufgrund unseres Interesses<sup>[2]</sup> an Design und Anwendung von Kaskadenpolymeren synthetisierten wir solche mit quartären C-Atomen als Verzweigungszentren sowie einer maximalen Anzahl terminaler funktioneller Gruppen, wobei die wichtigsten Verknüpfungen Amidbindungen waren. In einer multiplikativen Reaktionsfolge wurden ein Trialkylmethantricarboxylat<sup>[3]</sup> 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“<sup>[4]</sup> 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-Initiator<sup>[5]</sup> bzw. als Bausteine für den iterativen Aufbau eines Kaskadenpolymers gewählt.

Da das Nitrotriol **1**<sup>[6]</sup> als Schlüsselkomponente zur Darstellung von Bishomo-Tris<sup>[4]</sup> 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<sup>[7]</sup> liefert die um drei Kohlenstoffatome homologisierte<sup>[8]</sup> quartäre Verbindung. Obwohl die Ausbeuten dieser Reaktion nicht besonders gut sind (30–65%), ließ sich eine Reihe von tetra-bishomologisierten Analoga von Pentaerythritol sehr leicht herstellen.

Aus dem Triol **1** (Schema 1) wurde mit Benzylchlorid der Trisether **2** (78%) erhalten<sup>[9]</sup>, der zum Nitril **3** (61%) cyan-



Schema 1. a)  $\text{PhCH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{Me}_2\text{SO}$ ,  $\text{KOH}$ ; b) Acrylnitril,  $n\text{Bu}_3\text{SnH}$ , Azobisisobutyronitril,  $\text{PhCH}_3$ ,  $110^\circ\text{C}$ ; c)  $\text{KOH}$ ,  $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\Delta$ ; d)  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ ,  $\text{THF}$ ,  $\Delta$ ; e)  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Pyridin; f)  $\text{HC}\equiv\text{CLi} \cdot \text{en}$ ,  $\text{Me}_2\text{SO}$ ,  $40^\circ\text{C}$ ; g)  $\text{HBr}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $100^\circ\text{C}$ .

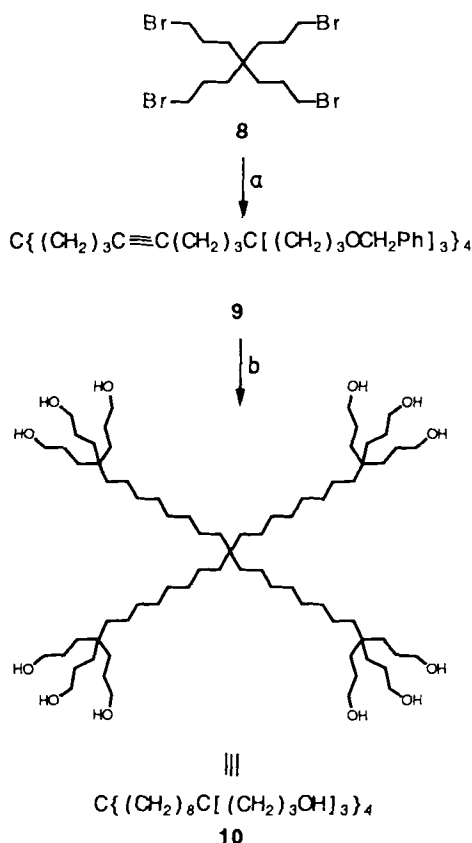
[\*] Prof. G. R. Newkome, C. N. Moorefield, G. R. Baker, A. L. Johnson, R. K. Behera  
Center for Molecular Design and Recognition  
Department of Chemistry  
University of South Florida  
Tampa, FL 33620 (USA)

[\*\*] 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.

ethyliert wurde<sup>[7]</sup>. **3** ist durch <sup>13</sup>C-NMR-chemische Verschiebungen für das quartäre C-Atom ( $\delta = 36.5$ ), die Cyan-Gruppe ( $\delta = 120$ ) und die CH<sub>2</sub>CN-Gruppe ( $\delta = 11.6$ ) sowie durch das Wegfallen des Signals bei  $\delta = 94$  für das NO<sub>2</sub>-substituierte C-Atom charakterisiert. Die Hydrolyse<sup>[10]</sup> des Nitrils **3** verlief glatt (92%) und lieferte die Carbonsäure **4**, was <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch durch das Signal bei  $\delta = 179.8$  (CO<sub>2</sub>H) belegt wird. Die Säure **4** wurde mit 1.0 M BH<sub>3</sub> · THF-Lösung (Überschuß) zum Alkohol **5** umgesetzt (>95%, <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta(\text{CH}_2\text{OH}) = 63.3$ ). **5** reagierte mit SOCl<sub>2</sub> im Überschuß und einer katalytischen Menge Pyridin in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zum Chlorid **6**<sup>[11]</sup> (<sup>13</sup>C-NMR:  $\delta(\text{CH}_2\text{Cl}) = 45.6$ ). Die Weiterreaktion mit einem Komplex aus Lithiumacetylid und Ethylendiamin<sup>[12]</sup> in Dimethylsulfoxid lieferte das Alkin **7** (<sup>13</sup>C-NMR:  $\delta(\text{C}\equiv\text{CH}) = 84$ ,  $\delta(\text{C}\equiv\text{C}) = 68.1$ ).

Eine verbesserte Synthese des Tetrabromids **8** (Initiator-kern) konnte durch eine Bromierung des Alkohols **5** mit HBr/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erzielt werden. Ausgehend von Nitromethan konnte **8** in einer Acht-Stufen-Synthese in 24% Gesamtausbeute erhalten werden. Dagegen waren von Zitronensäure ausgehend<sup>[13]</sup> 17 Stufen (Gesamtausbeute < 2%) und von Tetrahydropyran-4-on ausgehend<sup>[5]</sup> 12 Stufen (Gesamtausbeute < 5%) erforderlich.

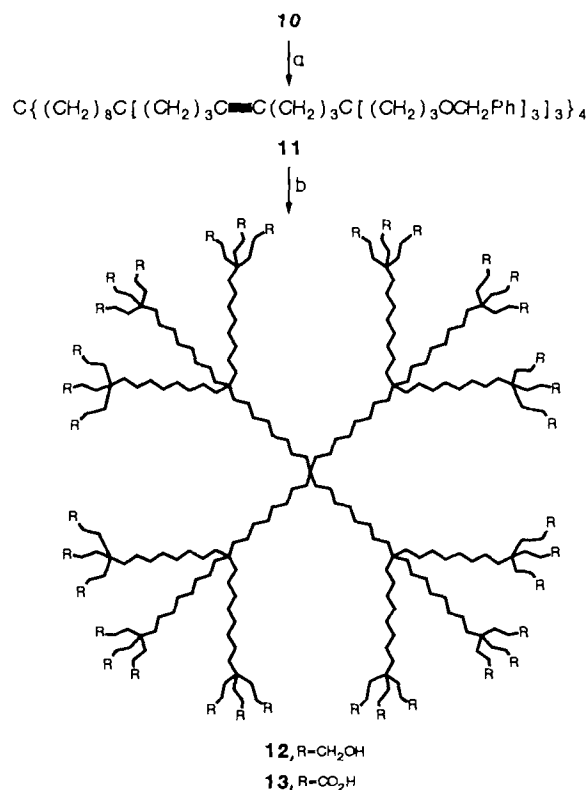
Die Alkylierung des quaterdirektionalen Initiator-kerns **8** mit sechs Äquivalenten des terminalen Alkins **7** (Schema 2)



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

ergab nach Reinigung 67% des Dodecabenzyloethers **9**<sup>[14]</sup>, was durch das Fehlen der C≡CH-<sup>13</sup>C-NMR-Signale und durch ein neues Signal bei  $\delta = 80.9$  (C≡C) nachgewiesen werden konnte. Der Dodecabenzylolether **9** ist in CHCl<sub>3</sub> und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> löslich, in CH<sub>3</sub>CN und EtOH dagegen unlöslich. Durch Reduktion der Dreifachbindungen und gleichzeitige

Entfernung der Schutzgruppen mit Pd-C/H<sub>2</sub> erhielten wir den Dodecaalkohol **10** (91%). Dies machte sich im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum durch das Fehlen der Resonanzen der Alkin-C-Atome und derjenigen der zu den Dreifachbindungen  $\alpha$ -ständigen C-Atome ( $\delta = 19.8$ ) sowie durch ein neues Signal bei  $\delta = 64.1$  (CH<sub>2</sub>OH) bemerkbar. Der Alkohol **10** ist wenig löslich in CHCl<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O, aber sehr gut in EtOH und MeOH. Mit SOBr<sub>2</sub> konnte **10** in 53% Ausbeute zum Dodecabbromid (<sup>13</sup>C-NMR:  $\delta(\text{CH}_2\text{Br}) = 34.8$ ) umgesetzt werden, deren Alkylierung<sup>[15]</sup> 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<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, SOBr<sub>2</sub>, Pyridin; 2. 18 Äquiv. Alkin **1**; b) EtOH/THF, 10% Pd-C/H<sub>2</sub> (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<sup>2</sup> · 3]-Micellanol“<sup>[16]</sup>. Der Polyether **11** sowie das Polyol **12** weisen die gleichen Löslichkeitseigenschaften und zum Großteil die gleichen <sup>13</sup>C- und <sup>1</sup>H-NMR-Signale auf wie ihre niedrigeren Analoga **9** bzw. **10**. Die Löslichkeit in Wasser erhöht sich, wenn man **12** mit RuO<sub>4</sub><sup>[17]</sup> zur Hexatricontacarbonsäure **13** – [8<sup>2</sup> · 3]-Micellansäure – oxidiert und nachfolgend mit NH<sub>4</sub>OH oder (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NOH deprotoniert. Das Fehlen der <sup>13</sup>C-NMR-Signale für die Hydroxymethyl-Gruppen ( $\delta = 64.0$ ) und das neue Signal für die Carboxylat-Gruppen ( $\delta \approx 187.4$ ) sowie die hohe Wasserlöslichkeit bestätigten, daß die Umsetzung zum Ammoniumsalz stattgefunden hatte. Über die Micelleneigenschaften von **13** wird in der folgenden Zuschrift berichtet<sup>[18]</sup>.

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, B. Phillips, L. Pascal, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 8458; 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] <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopische Untersuchungen erwiesen sich wegen der charakteristischen chemischen Verschiebungen der inneren C-Atome und der erwartungsgemäß längeren T<sub>1</sub>-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. <sup>13</sup>C-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: <sup>1</sup>H-NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.10–1.65 (m, 80H), 2.00–2.21 (m, 16H), 3.35 (br. t, 24H), 4.45 (s, 24H), 7.28 (s, 60H); <sup>13</sup>C-NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 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 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); IR (Reinsubstanz): ν̄ = 3080, 3030, 2925, 2860, 1100, 745, 699 cm<sup>-1</sup>. 10: <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD): δ = 1.08–1.32 (m, 112H), 3.37 (t, 24H, J = 6.5 Hz); <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD): 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): ν̄ = 3700–3000, 2850, 2920, 1480, 1575, 1065 cm<sup>-1</sup>. 11: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.05–1.70 (m, 300H), 2.00–2.22 (m, 48H), 3.36 (br. t, 72H), 4.43 (s, 72H), 7.27 (s, 180H); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 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 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); IR (Reinsubstanz): ν̄ = 3080, 3030, 2925, 2860, 1100, 745, 700 cm<sup>-1</sup>. 12: <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD): δ = 1.15–1.87 (m, 400H), 3.50 (t, 72H, J = 6.5 Hz); <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD): 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): ν̄ = 3700–3000, 2850, 2920, 1480, 1575, 1065 cm<sup>-1</sup>. 13: <sup>1</sup>H-NMR (NaOD/D<sub>2</sub>O): δ = 1.11–1.70 (m, 328H), 2.05–2.20 (m, 72H); <sup>13</sup>C-NMR (NaOD/D<sub>2</sub>O): 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): ν̄ = 3400–2700, 2920, 2850, 1715 cm<sup>-1</sup>.
- [15] Die Alkylierung [12] der entsprechenden Chlor- und Iodderivate erwies sich als ebenso geeignet.
- [16] [8<sup>2</sup>·3]-Nomenklatur: 8 ist die Zahl der Kohlenstoffatome zwischen den Verzweigungszentren, 2 die der Schichten, und 3 die der Kohlenstoffatome nach dem äußersten Verzweigungszentrum; 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<sup>[1]</sup>. Die Struktur von Micellen hängt nicht nur vom molekularen Aufbau des Amphiphils ab, sondern auch von verschiedenen anderen Faktoren, z. B. Temperatur und Konzentration<sup>[2]</sup>. Basierend auf Arbeiten von Shinkai et al.<sup>[3]</sup> und Menger et al.<sup>[4]</sup>, die wasserlösliche Calixarene bzw. „Hexapus“ synthetisierten – Verbindungen, die Micelleneigenschaften aufweisen –, schienen unsere Untersuchungen<sup>[5]</sup> sowie die anderer Arbeitskreise<sup>[6]</sup> 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<sup>2</sup>·3]-Micellansäure)<sup>[7]</sup> 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-

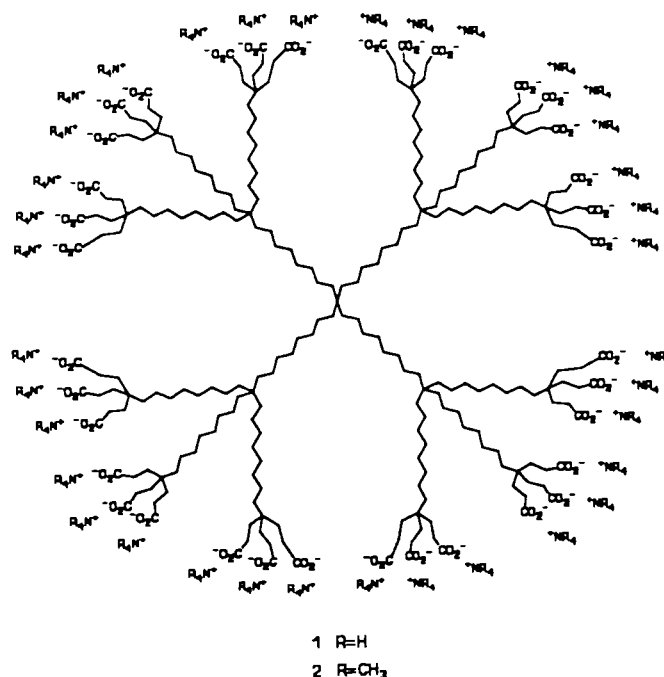


Abb. 1. Zwei Ammoniumsalze eines Zwei-Schichten-Kaskadenpolymers.

[\*] 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.