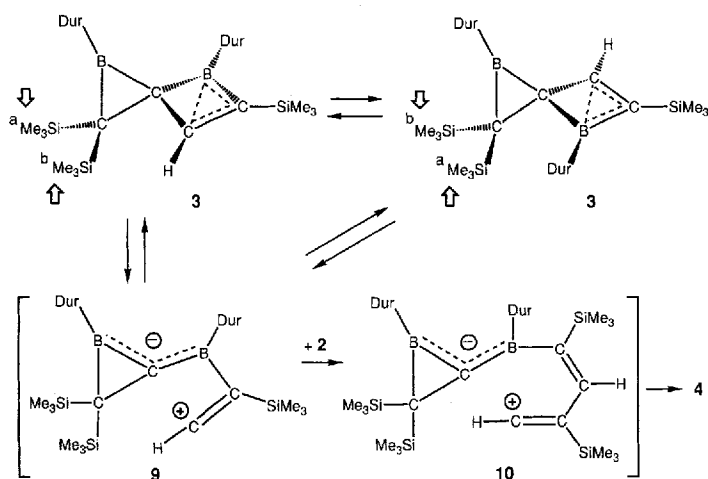


Schmelzen von **4** entsteht **8** als einziges Produkt. Die Konstitution von **8** ist durch eine Kristallstrukturanalyse^[10] gesichert. Zwischenprodukt dieser Umlagerung dürfte das Zwitterion **7** sein, das als σ -Komplex einer intramolekularen elektrophilen Substitution von **4A** verstanden werden kann. Die Wanderung des Protons zum carbanionischen C-Atom neben dem Boratom im Sechsring ergibt **8**.

Für die geminalen Trimethylsilylgruppen in **3** weisen das ^1H - und das ^{13}C -NMR-Spektrum nur unterhalb von -30°C zwei scharfe Signale auf, die sich bei höheren Temperaturen verbreitern und bei 30 bzw. 20°C koaleszieren. Die Barriere des Austauschs wurde zu 14 kcal mol^{-1} abgeschätzt. Als Zwischenstufe schlagen wir das Zwitter-Ion **9** vor, in dem die negative Ladung durch π - π -Delokalisierung in einem 1,3-Diboraallyl-Anion und die positive des Vinyl-Kations^[11] durch C-Si- und C-B-Hyperkonjugation stabilisiert werden. Die Bildung von **4** läßt sich zwanglos mit der Addition von **9** an **2** und der Cyclisierung des gebildeten **10** erklären.



Arbeitsvorschriften

3: Zu 1.53 g (3.3 mmol) **1** in 20 mL Pentan werden bei -78°C 0.46 mL (3.3 mmol) **2** getropft. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf -30°C erwärmt und bei dieser Temperatur im Vakuum bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. **3** kristallisiert bei -30°C über Nacht. Die Kristalle werden abfiltriert (D3-Umkehrfritte) und mit wenig Pentan gewaschen.

4: Zu einer Lösung von 1.66 g (3.62 mmol) **1** in 20 mL Pentan werden bei -78°C 1.0 mL (7.24 mmol) **2** getropft. Nach Erwärmen auf -10°C und Einengen der Lösung wird **4** abfiltriert (D3-Umkehrfritte).

8: **4** wird durch fünfminütiges Erhitzen auf 143°C quantitativ in **8** umgewandelt.

Eingegangen am 17. März 1994 [Z 6771]

[1] A. Berndt, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1034–1058, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 985–1009, zit. Lit.

[2] Kristallstrukturanalysen: Farblose Kristalle von **3** und **4** wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) bei -80°C mit $\text{Cu}_K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 154.178\text{ pm}$) untersucht. – **3:** $\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{B}_2\text{Si}_3$, Kristallabmessungen $0.3 \times 0.3 \times 0.5\text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 895.5(2)$, $b = 2088.4(4)$, $c = 1901.2(4)\text{ pm}$, $\beta = 95.01(3)^\circ$, $V = 3542.0 \times 10^{-30}\text{ m}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.044\text{ g cm}^{-3}$; 4954 gemessene Reflexe bis $2\theta_{\text{max}} = 110^\circ$ (ω -Scans), davon 4446 unabhängig, 3341 Reflexe mit $F_o > 3\sigma(F_o)$ nach Lorentz- und Polarisationskorrektur für die weiteren Rechnungen verwendet, keine Absorptionskorrektur ($\mu = 13.6\text{ cm}^{-1}$). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen F_o mit voller Matrix verfeinert. Alle H-Atome wurden aus Differenz-Fouriersynthesen lokalisiert und mit gruppenweise gemeinsam verfeinerten isotropen Temperaturfaktoren auf ihren Bindungspartnern reitend einbezogen. Für alle übrigen Atome außer Bor wurden anisotrope Temperaturfaktoren verwendet. $R = 0.056$, $wR = 0.049$ ($w = 1/\sigma^2(F_o)$), maximale Restelektronendichte 0.33 e \AA^{-3} . – **4:** $\text{C}_{38}\text{H}_{64}\text{B}_2\text{Si}_4$, Kristallabmessungen $0.6 \times 0.6 \times 0.3\text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 1226.0(2)$, $b = 1361.3(3)$, $c = 2545.3(5)\text{ pm}$, $\beta = 102.09(3)^\circ$, $V = 4153.8 \times 10^{-30}\text{ m}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.047\text{ g cm}^{-3}$;

5860 gemessene Reflexe bis $2\theta_{\text{max}} = 110^\circ$ (ω -Scans), davon 5219 unabhängig, 3760 Reflexe mit $F_o > 3\sigma(F_o)$ nach Lorentz- und Polarisationskorrektur für die weiteren Rechnungen verwendet; die Strukturlösung und Verfeinerung wie bei **3** führte zu $R = 0.080$, $wR = 0.063$ und einer maximalen Restelektronendichte von 0.54 e \AA^{-3} . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58199 angefordert werden.

- [3] Für ein Boracyclobuten ohne starke 1,3-Wechselwirkung wurde ein B1-C3-Abstand von 205.5 pm ermittelt: B. Glaser, E. P. Mayer, H. Nöth, W. Rattay, U. Wietelmann, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 449–456.
- [4] R. Wehrmann, H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 369–370; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 369–370.
- [5] D. Cremer, J. Gauss, P. von R. Schleyer, P. H. M. Budzelaar, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 370–371; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 370–371.
- [6] P. Willershausen, C. Kybart, N. Stamatis, W. Massa, M. Bühl, P. von R. Schleyer, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1278–1280; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1238–1240.
- [7] M. Bühl, P. von R. Schleyer, M. A. Ibrahim, T. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2466–2471.
- [8] P. Willershausen, G. Schmidt-Lukasch, C. Kybart, J. Allwohn, W. Massa, M. L. McKee, P. von R. Schleyer, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1417–1420; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1384–1386.
- [9] P. von R. Schleyer, P. Buzek, T. Müller, Y. Apeloig, H.-U. Siehl, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1558–1561; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1471–1473; J. B. Lambert, S. Zhang, C. L. Stern, J. C. Huffman, *Science* **1993**, *260*, 1917–1918.
- [10] Der 1,3-Abstand im Vierring von **8** beträgt $189.9(11)\text{ pm}$ und der Faltungswinkel längs dieser Diagonalen 31° . Die beiden Ringen gemeinsame formale C-C-Doppelbindung ist mit $139.2(8)\text{ pm}$ bemerkenswert lang. Vollständige Angaben der Kristallstrukturanalyse: H.-J. Winkler, C. Balzereit, W. Massa, A. Berndt, *Acta Cryst.*, eingereicht.
- [11] H.-U. Siehl, F.-P. Kaufmann, Y. Apeloig, V. Braude, D. Danovich, A. Berndt, N. Stamatis, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1546–1549; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1479–1482.

Chlortrioxid: spektroskopische Eigenschaften, Molekülstruktur und photochemisches Verhalten**

Hinrich Grothe und Helge Willner*

Seit langem wird das symmetrische ClO_3 -Radikal als Zwischenstufe bei der Bildung von Chlorylperchlorat $\text{O}_2\text{ClOClO}_3$ aus ClO_2 und O_3 ^[1,2] und bei der Gasphasen-Photolyse von ClO_2 ^[3] postuliert. Trotz seiner Schlüsselstellung für das Verständnis des Reaktionsverhaltens binärer Chloroxide und seiner möglichen Bedeutung für die Stratosphärenchemie^[4] konnte seine Existenz bisher nicht zweifelsfrei belegt werden. Die Bestimmung des Molekulargewichts an der Gasphase über Cl_2O_6 ^[5] und die magnetischen Eigenschaften von flüssigem Cl_2O_6 ^[6] führten zur Formulierung des Gleichgewichts $\text{Cl}_2\text{O}_6 \rightleftharpoons 2\text{ClO}_3$, das in viele Lehrbücher der Anorganischen Chemie eingegangen ist. Wir konnten jedoch vor einigen Jahren zeigen, daß ein solches Gleichgewicht nicht vorliegt^[2]. Mangels experimenteller Befunde wurden zur Voraussage der molekülphysikalischen Eigenschaften des ClO_3 -Radikals in jüngster Zeit umfangreiche ab-initio-Rechnungen für verschiedene Isomere durchgeführt^[7,8] und so z. B. die Struktur und das Infrarotspektrum des symmetrischen ClO_3 -Radikals berechnet^[8]. An dieser Stelle beschreiben wir den erstmaligen experimentellen Nachweis von ClO_3 durch Vakuum-

[*] Prof. Dr. H. Willner, Dipl.-Chem. H. Grothe
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Callinstraße 9, D-30167 Hannover
Telefax: Int. + 511/762-3006

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (Projekt 01VOZ08/8), von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Blitzpyrolyse von Chlorperchlorat Cl_2O_4 mit nachfolgender Matrixisolierung der Produkte.

Durch Vakuum-Blitzpyrolyse thermolabiler Verbindungen lassen sich kurzlebige Spezies erzeugen und in Matrix leicht spektroskopisch charakterisieren. Auf diesem Weg ließ sich z. B. das $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}\cdot$ -Radikal durch Pyrolyse von Peroxyacetylnitrat herstellen und IR-spektroskopisch nachweisen^[9]. Wir haben nun die Pyrolyseprodukte von Chlorperchlorat^[10] (verdünnt in Neon, Argon oder Sauerstoff jeweils 1:400) untersucht. Bei einer Pyrolysetemperatur von 400 °C, einem Cl_2O_4 -Partialdruck von 10^{-3} mbar und einer Verweilzeit der Cl_2O_4 -Moleküle in der Pyrolysestrecke von einigen ms zerfallen 50 % des Cl_2O_4 in ClO und ein neues Chloroxid. Der Anteil an zerfallenem Cl_2O_4 läßt sich durch Vergleich mit IR-Spektren der matrixisolierten Ausgangsverbindungen, d.h. ohne Pyrolyse feststellen. ClO wird durch das UV-Spektrum der matrixisolierten Produkte identifiziert (Abb. 1): Wie in der Gasphase absorbiert ClO auch in der

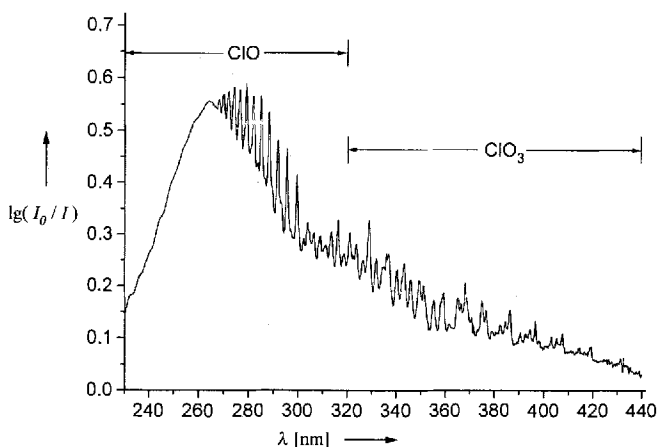


Abb. 1. UV-Spektrum der in einer Ne-Matrix isolierten Produkte aus der Vakuum-Blitzpyrolyse von Cl_2O_4 . Unterhalb von 250 nm absorbiert unzersetztes Cl_2O_4 , so daß in diesem Bereich das Bandenprofil von ClO gestört ist.

Matrix charakteristisch im Bereich von 230 bis 330 nm; die Absorptionsbande weist eine Schwingungsfineinstruktur auf^[11]. Außerdem stimmen die Werte der intensitätsschwachen IR-Absorptionen von 843.76 (^{35}ClO) und 836.57 cm^{-1} (^{37}ClO) in der Ne-Matrix mit den in der Gasphase gemessenen Werten (ν_0 ,

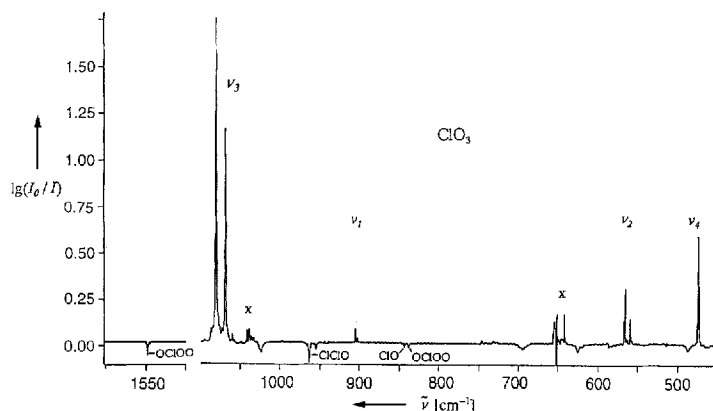


Abb. 2. Differenzspektrum aus den IR-Spektren der Pyrolyseprodukte von Cl_2O_4 , die in einer Ne-Matrix vor und nach der Photolyse mit Licht der Wellenlängen > 420 nm isoliert wurden. Die Banden des ClO_3 -Radikals weisen nach oben und die des OCIOO -Isomers nach unten. Nicht vollständig kompensierte Banden des photostabilen Chlorperchlorats sind durch X markiert. ClO ist das Photolyseprodukt von ClOCl aus der Hydrolyse von Chlorperchlorat.

$^2\Pi_{3/2}$) von 844.199 und 837.106 cm^{-1} ^[12] gut überein. Abbildung 2 zeigt das vollständige IR-Spektrum des neuen Chloroxids, und die Wellenzahlen der IR-Banden sind in Tabelle 1 aufgelistet. Das Intensitätsverhältnis dieser Banden war bei mehreren Experimenten gleich. Die Intensität nimmt im Verlauf der Photolyse der Matrix gleichmäßig ab, was darauf hindeutet, daß die Banden von einer Spezies hervorgerufen werden. Die Schwelle für die Photodissoziation liegt bei 530 nm, und das Photolyseprodukt weist Banden bei $\tilde{\nu}(\text{OO}) = 1549.1$ und $\tilde{\nu}(^{35}\text{ClO}) = 839.4 \text{ cm}^{-1}$ (Ne-Matrix) auf. Die Photolyse des neuen Chloroxids in einer O_2 -Matrix liefert hingegen ClO_2 und O_3 .

Tabelle 1. Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] der Grundschnungen des in einer Ne-Matrix isolierten Chlortrioxidradikals, relative Bandenintensität I [a] und Zuordnung [b].

ab initio [c]	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}_3$	$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}_3$	$^{35}\text{Cl}^{18}\text{O}_3$	$^{37}\text{Cl}^{18}\text{O}_3$	I [a]	Zuordnung [b]
1080 (77)	1081.27	1069.44	1047.06	1034.69	100	$\nu_3(e) = \nu_{as}(\text{ClO})$
915 (2)	905.04	902.59	860.23	857.45	3.5	$\nu_1(a_1) = \nu_s(\text{ClO})$
581 (21)	566.63	559.44	549.63	542.48	12	$\nu_2(a_1) = \delta_s(\text{OCIO})$
479 (16)	475.76	474.09	452.14	450.66	21	$\nu_4(e) = \delta_{as}(\text{OCIO})$

[a] $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}_3$ -Isotopomer, $I(\nu_3) = 100$. [b] Zuordnung zur Punktgruppe C_{3v} . [c] Mit dem RMP2/6-311G(2df)-Basissatz für $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}_3$ berechnete Schwingungswellenzahlen [cm^{-1}] und Intensitäten [kmol^{-1}] (in Klammern)[8].

Die IR-Banden des neuen Chloroxids weisen ein Isotopenmuster auf, wie man es für ein Molekül mit einem Chloratom erwartet. Bei Experimenten mit ^{18}O -angereichertem Cl_2O_4 wurden vier Isotopomere festgestellt (Abb. 3), was auf drei Sauerstoffatome

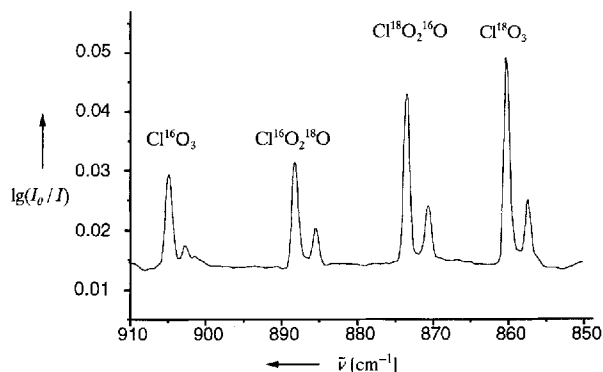


Abb. 3. IR-Banden der symmetrischen Cl-O-Streckschwingung ν_1 von ^{18}O -angereichertem, in einer Ne-Matrix isoliertem ClO_3 .

pro Molekül schließen läßt. Diese Befunde und die Zahl von vier IR-aktiven Grundschnungen belegen eindeutig das Vorliegen von ClO_3 mit C_{3v} -Symmetrie, für die die irreduzible Schwingungsdarstellung (a) gilt.

$$\Gamma_{\text{vib}} = 2a_1 (\text{IR, Raman p}) + 2e (\text{IR, Raman dp}) \quad (\text{a})$$

Schließlich läßt die gute Übereinstimmung der gemessenen mit den berechneten Werten (vgl. Tabelle 1) keinen Zweifel am Nachweis des ClO_3 -Radikals und sichert die Zuordnung der Schwingungen ab.

Durch Analyse der vollständigen Schwingungsspektren von vier Isotopomeren des ClO_3 -Radikals mit C_{3v} -Symmetrie wurden der Bindungswinkel über die Produktregel in der Rasse e und das allgemeine Valenzkraftfeld berechnet. Die notwendige An-

harmonizitätskorrektur der Grundschrwingungen erfolgte gemäß Lit.[13]. Aus dem Vergleich der Isotopenpaare $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}_3$ / $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}_3$ und $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}_3$ / $^{35}\text{Cl}^{18}\text{O}_3$ ergibt sich so ein O-Cl-O-Bindungswinkel von $113.5 \pm 2^\circ$ (ab-initio-berechnet: 114° [18]). Die Cl-O-Kraftkonstante beträgt $6.21 \times 10^2 \text{ Nm}^{-1}$, und durch Vergleich der entsprechenden Kraftkonstanten und Bindungslängen von ClO_2 [13] (7.055 Nm^{-1} , 146.98 pm) und ClO [12] (4.713 Nm^{-1} , 156.96 pm) kann man für ClO_3 eine Cl-O-Bindungslänge von $150.0 \pm 1 \text{ pm}$ (ab-initio-berechnet: 144.5 pm [18]) abschätzen. Wie zu erwarten sind im ClO_3 -Radikal der O-Cl-O-Bindungswinkel und die Cl-O-Kraftkonstante jeweils größer als im ClO_3^- -Ion (106.6° , $5.87 \times 10^2 \text{ Nm}^{-1}$)[14].

Das UV-Spektrum von ClO_3 (Abb. 1) wird unterhalb 300 nm durch das von ClO überlagert. Es zeigt wie die UV-Spektren von ClO und ClO_2 [11] eine ausgeprägte Schwingungsfeinstruktur, weist jedoch einen geringeren Absorptionsquerschnitt auf als das von ClO . Die UV-Anregung von ClO_3 mit Licht der Wellenlänge $> 420 \text{ nm}$ führt in Matrix zu OCIO und O . In einer O_2 -Matrix wird das O-Atom zu O_3 abgefangen; in einer Ne-Matrix reagiert es mit OCIO zu OCIOO , einem unsymmetrischen ClO_3 -Isomer. Aus der Lage der O-O-Schwingung und aus der geringen Rotverschiebung der Cl-O-Schwingung gegenüber der entsprechenden von ClO in einer Ne-Matrix (s.o.) folgt, daß die Bindung zwischen ClO und O_2 sehr schwach ist. Dieses Isomer absorbiert UV-Licht unterhalb von 295 nm. Nach der Photolyse fehlen die Banden von OCIOO im IR-Spektrum, und es verbleibt ein van-der-Waals-Komplex $[\text{ClO}/\text{O}_2]$ im Matrixkäfig mit $\tilde{\nu}(\text{ClO}) = 844.4 \text{ cm}^{-1}$.

Eingegangen am 5. März 1994 [Z6731]

- [1] H. J. Schumacher, G. Stieger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1929**, 184, 272.
- [2] M. Jansen, G. Schatte, K. M. Tobias, H. Willner, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 1703.
- [3] a) F. Zabel, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1991**, 95, 893; b) A. J. Colussi, S. P. Sander, R. R. Fridl, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 4442.
- [4] a) V. Handwerk, R. Zellner, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1986**, 90, 92; b) R. Simonaitis, J. Heicklen, *Planet. Space Sci.* **1975**, 23, 1567.
- [5] C. F. Goodeve, F. A. Todd, *Nature* **1933**, 132, 514.
- [6] J. Fargenharson, C. F. Goodeve, F. D. Richardson, *Trans. Faraday Soc.* **1936**, 32, 790.
- [7] a) T. Rathmann, R. N. Schindler, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1992**, 96, 421; b) *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 190, 539.
- [8] A. Rauk, E. Tschnikow-Roux, Y. Chen, M. P. McGrath, L. Radom, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 7947.
- [9] P. Bruckmann, H. Willner, *Environ. Sci. Technol.* **1983**, 17, 352.
- [10] Das Chlorperchlorat wurde durch Umsetzung von CsClO_4 im Überschuß mit ClSO_3F in 5 Tagen bei -20°C in Anlehnung an die Vorschrift von K. O. Christe, C. J. Schack, E. C. Curtis, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 1589, synthetisiert. Zur Herstellung von ^{18}O -angereichertem CsClO_4 wurde CsCl in einem PFA-Gefäß (PFA = Tetrafluorethylen-Perfluor(propylvinylether)-Copolymer) in H_2^{18}O (Johnson-Matthey) gelöst und mit XeF_2 im Überschuß zunächst bei Raumtemperatur und dann 2 Stunden bei 80°C oxidiert.
- [11] „Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling“: W. B. Demore, D. M. Golden, R. F. Hampson, C. J. Howard, C. E. Kolb, N. J. Molina, A. R. Ravishankara, S. P. Sander, *JPL Publ.* **1992**, 20.
- [12] J. B. Burkholder, P. D. Hammer, C. J. Howard, A. G. Maki, G. Thompson, C. Chackerian, Jr., *J. Mol. Spectrosc.* **1987**, 124, 139.
- [13] H. S. P. Müller, H. Willner, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 10589.
- [14] H. Siebert in *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie* (Hrsg.: M. Becke-Goecking), Springer, Berlin, **1966**.

Stabile, flexible Fasern und starre Röhren aus einkettigen, perfluoralkylierten Amphiphilen**

Françoise Giulieri, Marie-Pierre Krafft und Jean G. Riess*

Supramolekulare Verbände aus Amphiphilen haben im Grenzgebiet zwischen Chemie, Physik und Biologie beträchtliches Interesse geweckt. So werden beispielsweise Vesikeln als Modelle für Membranen und als Trägerstoffe für Arzneimittel intensiv untersucht[1]. In jüngster Vergangenheit fanden Mikrostrukturen mit zylindrischer Geometrie wie Stäbe, Röhren und Bänder große Aufmerksamkeit[2, 3]. Einige dieser Strukturen können möglicherweise als Bausteine in der biomolekularen Technik (Transportsysteme, Materialien für die Mikrochirurgie etc.) oder als neue Elemente für molekulare Vorrichtungen zur Informationsverarbeitung und Signalzeugung in der Materialwissenschaft (Verbundwerkstoffe, Flüssigkristalle für die Elektrooptik und die Mikroelektronik) verwendet werden[4]. Da zylindrische Strukturen höher organisiert sind als Vesikeln, kann ihre Untersuchung – unter Verwendung der Prinzipien der Selbstorganisation[3] – Einsichten gewähren in die molekularen Grundlagen der Evolution.

Als eine der Hauptantriebskräfte für die Bildung von langgestreckten Strukturen gelten die hydrophoben Wechselwirkungen zwischen den hydrophoben Ketten der Amphiphile. Diese Wechselwirkungen schienen jedoch nicht auszureichen. Sie müssen durch intermolekulare Wechselwirkungen verstärkt werden, etwa durch H-Brückenbindungen, Polymerisation, Metallbeschichtung, Miteinbeziehung von starren, stabförmigen Struktursegmenten und meist durch Verwendung chiraler Moleküle[2, 3, 5]. Ein Stabilisator, beispielsweise Natriumdodecylsulfat, wird oft verwendet, um eine Kristallisation zu vermeiden. Helicale Fasern konnten aus Dispersionen chiraler Amphiphile hergestellt werden, die von Alkylaldonamiden[6, 7], Aminosäuren[8] und konjugierten Phospholipidnucleosiden[9] abstammten. Cochleate Lipidzylinder, die dadurch gebildet werden, daß unilamellare Vesikeln zu Doppelschichten verschmelzen, welche sich dann spiralförmig verdrehen, erhält man nach Zugabe von Ca^{2+} -Ionen zu Phospholipiden[10]. Auch konnten ultradünne, mit Metall beschichtbare, hohle Kapillare durch Polymerisation von Phosphatidylcholinen mit zwei Alkin-Einheiten hergestellt werden[3, 11].

Vor kurzem berichteten wir über die Bildung von äußerst stabilen, hitzesterilisierbaren Vesikeln aus einkettigen fluorierten Amphiphilen ohne Verwendung von Zusatzstoffen[12]. Wurden Dispersionen dieser Vesikel mit Ultraschall behandelt, so entstanden längliche Aggregate. Die Verwendung hochfluorierter Verbindungen in Medizin und Biologie wurde kürzlich in einem Übersichtsartikel zusammenfassend beschrieben[13].

Wir fanden nun, daß sich stabile zylinderförmige Aggregate, sowohl flexible lange Fasern als auch starre hohle Röhren, spontan bei Raumtemperatur in verdünnten Lösungen nicht-chiraler, fluorierter einkettiger Amphiphile bilden – ohne Ultraschallbehandlung oder die Hilfe von H-Brückenbindungen, Polymerisation oder stabilisierenden Zusatzstoffen. Dies zeigt, daß die star-

[*] Prof. J. G. Riess, F. Giulieri, Dr. M.-P. Krafft
Unité de Chimie Moléculaire, associée au CNRS
Université de Nice-Sophia Antipolis, Faculté des Sciences
F-06108 Nice Cedex 2 (Frankreich)
Telefax: Int. + 9352-9020

[**] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique und der ATTA gefördert. Dem Centre Commune de Microscopie Appliquée (CCMA, Prof. G. Nicaise, S. Pagnotta, J. P. Laugier) der Universität von Nice-Sophia Antipolis danken wir für seine Unterstützung.