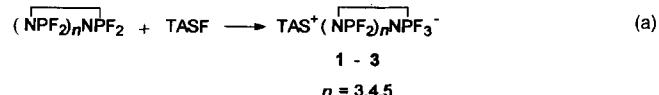


- [1] Übersichtsartikel: a) M. A. Gallop, R. W. Barrett, W. J. Dower, S. P. A. Fodor, E. M. Gordon, *J. Med. Chem.* **1994**, *37*, 1233–1251; b) E. M. Gordon, R. W. Barrett, W. J. Dower, S. P. A. Fodor, M. A. Gallop, *ibid.* **1994**, *37*, 1385–1401.
- [2] A. Varki, *Glycobiology* **1993**, *3*, 97–130.
- [3] a) H. Paulsen, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 184–201; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 155–173; b) R. R. Schmidt, *ibid.* **1986**, *98*, 213–236 bzw. **1986**, *25*, 212–235; c) H. Paulsen, *ibid.* **1990**, *102*, 851–867 bzw. **1990**, *29*, 823–839; d) O. Kanie, O. Hindsgaul, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **1992**, *2*, 674–681; e) K. Toshima, K. Tatsuta, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1503–1531; f) R. R. Schmidt, W. Kinzy, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1994**, *50*, 21–124. Übersichtsartikel über die 1994 synthetisierten Oligosaccharide und die dabei verwendeten Methoden: g) „Glycosylation Methods in Oligosaccharide Synthesis“: F. Barresi, O. Hindsgaul in *Modern Synthetic Methods*, Vol. 7 (Hrsg.: B. Ernst, C. Leumann), *Helvetica Chimica Acta*, Basel, **1995**, S. 281–330; h) *J. Carbohydr. Chem.* **1995**, *14*, 1043–1087. Beispiel für eine hoch regioselektive Glycosylierung eines Disaccharid-Acceptors mit vier freien OH-Gruppen: i) S. J. Danielsky, J. Gervay, J. M. Peterson, F. E. McDonald, K. Koseki, T. Oriyama, D. A. Griffith, C. H. Wong, D. P. Dumas, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8329–8331.
- [4] B. Ernst, B. Wagner, *Helv. Chim. Acta* **1989**, *7*, 165–171.
- [5] M. M. Palcic, L. D. Heerze, M. Pierce, O. Hindsgaul, *Glycoconjugate J.* **1988**, *5*, 49–63.
- [6] Die Trisaccharide wurden von C-18-Umkehrphasen-Säulen mit MeOH/H₂O (82/18) und die Tetrasaccharide mit MeOH/H₂O (90/10) eluiert.
- [7] Das Gemisch aus den benzylierten Oligosacchariden wurde an einer Kieselgelsäule mit einem Eluentengradienten (MeOH/CH₂Cl₂ (3/97) → CH₂Cl₂/MeOH/H₂O (60/35/6)) vorge trennt und nach Debenzylierung HPLC-chromatographisch an Whatman-PAC-Säulen (CH₃CN/H₂O 91/9) weiter fraktioniert.
- [8] Die Methylierungsanalyse (B. Lindberg, J. Lonngren, *Methods Enzymol.* **1978**, *50*, 3–33) wurde am Complex Carbohydrate Research Center, University of Georgia, durchgeführt.
- [9] Die Methylierungsanalyse ergab darüber hinaus, daß alle sechs α-Fucosyl-Trisaccharide eine 3-O-substituierte GlcNAc-Einheit und einen unsubstituierten Fuc-Rest enthalten.
- [10] R. U. Lemieux, K. Bock, L. T. J. Delbaere, S. Koto, V. S. Rao, *Can. J. Chem.* **1980**, *58*, 631–653.
- [11] Orientierende Versuche ergaben, daß Tetra-O-benzyl-D-galactopyranosylchloracetimidat mit 1 unter Bildung aller sechs möglichen α-Galactosyl-Trisaccharide umgesetzt wird, deren relatives Verhältnis dem der Trisaccharide in den Gemischen A–C ähnelt.
- [12] βGal(1 → n)βGlcNAc-O(CH₂)_nOC₆H₄-p-OMe (*n* = 3, 4, 6) wurden durch mehrstufige Synthesen im Gramm-Maßstab synthetisiert und vollständig charakterisiert: Y. Ding, J. Labbe, O. Kanie, O. Hindsgaul, *Bioorg. Med. Chem.*, eingereicht.

(*n* = 3–17 sind bekannt^[6]); als Fluorid-Ionen-Donor wählten wir das gut in organischen Solventien lösliche (Me₂N)₃S⁺Me₃SiF₂[−] (TAS-fluorid)^[7]. Wie Strukturuntersuchungen an TAS⁺S₃N₃O₃F₄[−] zeigen^[8], geht im Anion einer der axialen Fluorosubstituenten des pentakoordinierten Schwefelzentrums starke nichtbindende Wechselwirkungen mit den anderen beiden Schwefelzentren ein, das Fluorid ist dreifach (1 + 2) koordiniert^[8]. Das S₃N₃O₃F₄[−] entspricht Phosphazan-Anion P₃N₃F₇[−] geht bereits bei –40 °C Folgereaktionen ein (Bildung von P₃N₃F₅NPF₂NPH₂NPF₅^{2−}^[9]). Die primären Fluorid-Additionsprodukte sind jedoch bei den höhlgliedrigen Ringen (NPF₂)_n (*n* = 4–6) isolierbar, wie diese Arbeit zeigt.



Aus der Umsetzung von TASF mit P₄N₄F₈ in CH₃CN bei –30 °C [Gl. (a)] konnte das Salz **1** in quantitativer Ausbeute als farbloser Festkörper, Schmp. 79 °C, isoliert werden. **2** und **3** verbleiben nach Abziehen der flüchtigen Produkte und des Lösungsmittels in nahezu analysenreiner Form als zähe, schwach gelbe Rückstände; die Schmelzpunkte der Verbindungen liegen unterhalb von 0 °C.

Eindeutig charakterisiert wurden die Produkte durch NMR-Spektroskopie sowie (im Falle von **1** und **3**) durch Röntgenstrukturanalyse. Die ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektren der cyclischen Anionen zeigen bis zum Festpunkt des als Solvens benutzten CD₃CN jeweils nur ein Signal, alle Fluor- und Phosphorkerne sind aufgrund schneller Austauschvorgänge in den einzelnen Anionen äquivalent. Die beobachtete Aufspaltung der Signale (Tabelle 1) spricht für einen intramolekularen Austausch der Fluorosubstituenten zwischen den einzelnen Phosphorzentren.

Tabelle 1. ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Daten von Cyclophosphazan-Ionen (CD₃CN-Lösung, –40 °C) [a].

Anion	$\delta^{31}\text{P}$	$\delta^{19}\text{F}$	<i>J(P,F)</i>
P ₃ N ₃ F ₇ [−]	– 5 (oct)	– 46 (quar)	258
P ₄ N ₄ F ₉ [−]	– 17.8 (dez)	– 53.43 (quin)	185.3
P ₅ N ₅ F ₁₁ [−]	– 23.77 (dod)	– 54.7 (sextett)	157.2
P ₆ N ₆ F ₁₃ [−]	– 21.4 (tede)	– 52.9 (sep)	136

[a] quar = Quartett, quin = Quintett, sep = Septett, oct = Oktett, dez = Dezett, dod = Dodecaplett, tede = Tetradecaplett.

In Abbildung 1 ist die Struktur des P₄N₄F₉[−]-Ions von **1** dargestellt^[10]. Durch die Addition des Fluorid-Ions an eines der tetrakoordinierten Phosphorzentren erfolgt – im Vergleich zum neutralen P₄N₄F₈^[11] – eine starke Konformationsänderung, die Sattel- geht in eine Bootkonformation über. Durch die starke syn-Neigung der F(1)P(1)F(2)-Achse nähert sich F(1) den anderen drei Ring-Phosphoratomen auf 275.3 pm (F(1)P(2)), 276.5 pm (F(1)P(4)) und 305.9 pm (F(1)P(3)). Diese Abstände sind deutlich kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien (325 pm); F(1) bildet die Spitze einer stark verzerrten quadratischen Pyramide, es liegt (1 + 3) tetrakoordiniert vor. Diese starken Wechselwirkungen lassen den raschen, intramolekularen Fluoraustausch in Lösung verstehen.

P₅N₅F₁₁[−] konnte bisher nur NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden (Tabelle 1). Der rasche Fluoraustausch in Lösung und die Flexibilität des PN-Gerüsts^[12] lassen erwarten,

Fluorphosphazan-Ionen: ein Weg zur Komplexierung von Fluorid-Ionen**

Enno Lork, Dieter Böhler und Rüdiger Mews*

Professor Herbert W. Roesky zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Einbindung von Anionen in molekulare Werte ist sowohl in der Anorganischen als auch in der Organischen Chemie ein aktuelles Forschungsthema^[1–3]. Entsprechende Versuche zur Komplexierung des Fluorid-Ions waren bisher wenig erfolgreich^[4]. Wir bemühen uns, mit multifunktionellen Schwefel- und Phosphorverbindungen dieses Ziel zu erreichen. Als Wirtmoleküle geeignet erschienen uns „Sulfanurfluorid“ (1,3,5-Tri fluor-1,3,5-trioxo-1λ⁶,3λ⁶,5λ⁶-2,4,6-trithiatriazin) (NS(O)F)₃^[5] und die isoelektronischen Cyclofluorophosphazene (NPF₂)_n.

[*] Prof. Dr. R. Mews, Dr. E. Lork

Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Universität Leobener Straße NW2, Postfach 330440, D-28334 Bremen
Telefax: Int. + 421-2184267

Dr. D. Böhler
Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn Dr. P. G. Watson für hilfreiche Diskussionen.

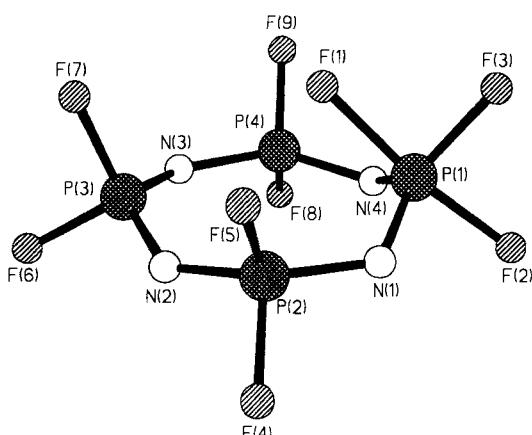


Abb. 1. Struktur des $P_4N_4F_9^-$ -Ions im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P(1)-F(1) 171.4(1), P(1)-F(3) 162.8(1), P(1)-N(1) 160.6(2), P(1)-N(4) 160.8(2), P(1)-F(3) 156.4(1), N(1)-P(2) 153.2(2), N(4)-P(4) 153.5(2), P-N 152.3(2)–155.6(2), P-F 152.7(2)–153.9(2); F(1)P(1)F(2) 171.26(8), F(1)P(1)F(3) 84.68(8), F(1)P(1)N(1) 92.81(8), F(1)P(1)N(4) 92.24(9), F(2)P(1)N(1) 91.65(8), F(2)P(1)N(4) 91.45(9), F(3)P(1)N(1) 117.59(9), F(3)P(1)N(4) 118.08(9), N(1)P(1)N(4) 124.33(11), F(2)P(1)F(3) 86.59(8), P(1)N(1)P(2) 127.10(11), P(1)N(4)P(4) 130.40(12), PNP 138.0(2)–140.7(2), NPN 123.74(11)–125.67(11).

daß in der Festkörperstruktur wahrscheinlich ein Fluoratom verbrückend mit allen fünf Phosphorzentren intramolekular wechselwirkt.

Die Struktur des – in der seitlichen Ansicht S-förmigen $P_6N_6F_{13}^-$ -Ions von 3 ist in Abbildung 2 gezeigt^[13, 14]. Alle PN-

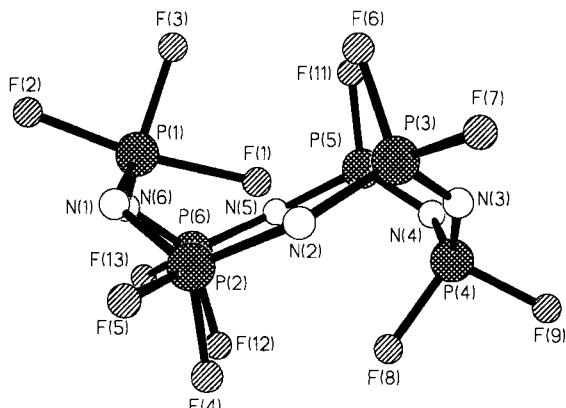


Abb. 2. Struktur des $P_6N_6F_{13}^-$ -Ions im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P(1)-F(1) 172.1(7), P(1)-F(2) 161.9(7), P(1)-F(3) 155.6(7), P(1)-N(1) 159.5(10), P(1)-N(6) 160.8(10), N(1)-P(2) 156.3(9), N(6)-P(6) 149.3(10), P-N 152.0(11)–153.9(10), P-F 149.9(7)–154.1(9); F(1)P(1)F(2) 172.2(4), F(1)P(1)F(3) 84.6(4), F(1)P(1)N(1) 92.9(4), F(1)P(1)N(6) 91.0(4), F(2)P(1)N(1) 90.4(4), F(2)P(1)N(6) 92.9(5), F(3)P(1)N(1) 117.3(5), F(3)P(1)N(6) 117.8(4), N(1)P(1)N(6) 124.9(5), F(2)P(1)F(3) 87.7(4), P(1)N(1)P(2) 129.2(6), P(1)N(6)P(6) 131.8(7), PNP 142.3(8)–144.6(7), NPN 122.2(6)–126.3(6).

(152.6(4) pm) und PF-Bindungslängen (152.1(3) pm) zu den tetrakoordinierten Zentren sind im Rahmen der Standardabweichungen identisch, die Bindungsverhältnisse am pentakoordinierten Zentrum entsprechen denen von P(1) in $P_4N_4F_9^-$. Im $P_6N_6F_{13}^-$ -Ion bilden die Atome P(2)N(2)P(3)P(5)N(5) und P(6) eine zentrale Ebene, von der die genannten Atome nur wenig (maximal 7.4 pm) abweichen. P(1) liegt 163 pm oberhalb, P(4) 167 pm unterhalb dieser Ebene. Ungewöhnlich ist die Lage von F(1), das als Zentrum dieses Anions angesehen werden kann. F(1) liegt nur 54 pm oberhalb der zentralen Ebene, eine weitere Annäherung ist aufgrund der abstoßenden Wechselwirkung zu

N(5) und N(2) (nichtbindende Abstände 288.9 bzw. 290.4 pm, die Summe der van-der-Waals-Radien von N und F wird mit 290 pm angegeben) nicht möglich. Die Abstände von F(1) zu den Phosphoratomen P(2) (272.0 pm) P(3) (288.3 pm), P(5) (291.9 pm) und P(6) (270.4 pm) in der Ebene sind alle deutlich kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien von P und F. Der Abstand von F(1) zu P(4) auf der anderen Seite der Ringebene ist mit 294.7 pm nur unwesentlich länger. Aus den Wechselwirkungen mit den sechs Phosphoratomen des Ringsystems resultiert für F(1) eine verzerrt oktaedrische Koordination, der „Coronatligand“ $P_6N_6F_{13}$ umhüllt das zentrale Fluorid-Ion dreidimensional. Die Koordinationssphäre des zentralen Fluorid-Ions ist in Abbildung 3 verdeutlicht. Bemerkenswert ist, daß

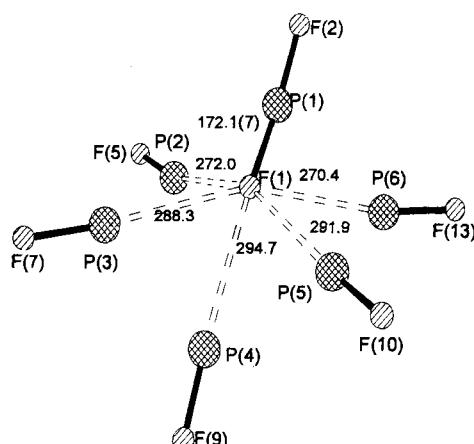


Abb. 3. Koordination des zentralen Fluorid-Ions im $P_6N_6F_{13}^-$ -Ion.

alle F ··· P-F-Winkel nicht stark von 180° abweichen. Wie weit dieses rein elektrostatisch bedingt ist oder ob zur Bindungsbeschreibung Mehrzentrenmodelle herangezogen werden können, sollen theoretische Untersuchungen zeigen. Neben der Frage der Bindungsbeschreibung für die intramolekularen Wechselwirkungen über Fluoridbrücken ist im Bereich der Fluorophosphazan-Ionen interessant, ob in den größeren Ringen höhere Koordinationszahlen für Fluorid erreicht werden können, ob und wann Mehrfachadditionen von Fluorid-Ionen erfolgen und über welche Reaktionswege die intramolekularen Fluorid-Austauschvorgänge ablaufen.

Experimentelles

1: In einem λ-förmigen Durangefäß mit Teflonventil werden in einem Schenkel zu 0.6 g $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiF}_2^-$ (2.18 mmol) in 5 mL CH_3CN bei -196°C 0.8 g (2.66 mmol) $(\text{NP}_2)_4$ kondensiert. Das Reaktionsgefäß wird in ein -35°C kaltes Ethanolbad gegeben und 15 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion werden 10 mL Et_2O hinzukondensiert. 1 fällt als farbloser Feststoff aus. Von dem Festkörper wird in den anderen Schenkel abdekantiert, Lösungsmittel und flüchtige Produkte werden im dynamischen Vakuum zunächst bei -30°C entfernt, danach wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt.

2, 3: Nach Zugabe des Ethers bei -35°C bildet sich eine zweite Phase, von der abdekantiert wird. Weitere Aufarbeitung wie für **1** beschrieben.

Eingegangen am 21. Juni,
veränderte Fassung am 11. August 1995 [Z 8118]

Stichworte: Fluorverbindungen · Heterocyclen · Phosphazene · Stickstoffverbindungen · Wirt-Gast-Chemie

- [1] F. P. Schmidtchen, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **1988**, *36*, 8.
- [2] B. Dietrich, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 1457.
- [3] D. E. Kaufmann, A. Otten, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1917; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1832.

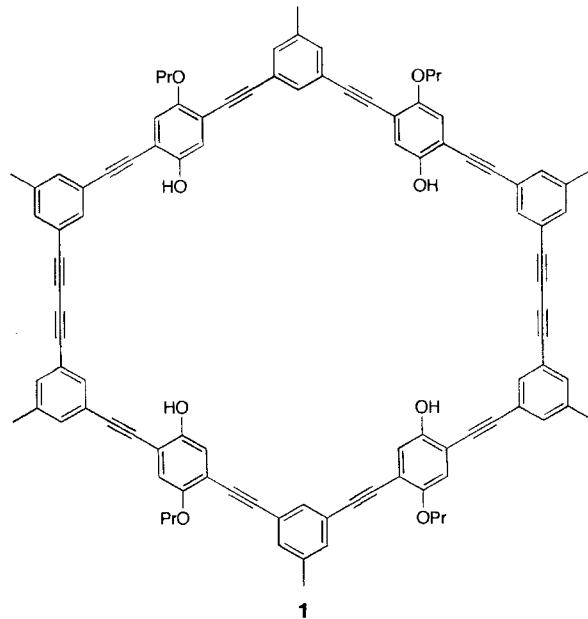
- [4] Fluorid-Ionen werden an perfluorierte Kronenether addiert: R. Lagow, T.-Y. Lin, H. W. Roesky, W. D. Clark, W.-H. Lin, J. S. Brodbelt, S. D. Maleknia, C. C. Liou in *Inorganic Fluorine Chemistry: Toward the 21st Century* (Hrsg.: J. S. Thrasher, S. H. Strauss) (*ACS Symp. Ser.* **1994**, 555, 216).
- [5] F. Seel, G. Simon, *Z. Naturforsch. B* **1964**, 19, 354.
- [6] A. C. Chapman, N. L. Paddock, D. H. Paine, H. T. Searle, D. R. Smith, *J. Chem. Soc.* **1960**, 3608.
- [7] W. J. Middleton (du Pont), US-A 3940402, **1976**; *Org. Synth.* **1985**, 64, 221.
- [8] E. Lork, R. Mews, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1113.
- [9] E. Lork, P. G. Watson, R. Mews, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1717.
- [10] Röntgenstrukturanalyse von **1** ($C_6H_{18}F_9N_4P_4S$), $M = 515.21$; Kristallgröße $0.8 \times 0.6 \times 0.5$ mm 3 ; monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 787.6(2)$, $b = 1797.7(4)$, $c = 1393.9(8)$ pm, $\beta = 95.22(3)^\circ$, $V = 1.9654(8)$ nm 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.741$ Mg m $^{-3}$, $\mu = 0.581$ mm $^{-1}$. Ein zur Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristall wurde mit Kel-F-Öl an einem Glasfaden fixiert und auf einem Siemens P4-Vierkreisdiffraktometer bei -100°C vermessen. Mit graphitmonochromatisierter Mo $K\alpha$ -Strahlung wurden im $\omega/2\theta$ -Scan 5901 Intensitäten gesammelt ($2.6^\circ < \theta < 27.9^\circ$). Nach Mittelung verblieben 4491 Reflexe. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. Die Verfeinerungsrechnungen konvergierten bei $wR_2 = 0.1090$ (Verfeinerung gegen F^2) für alle 4491 Reflexe und 252 Variable ($R1 = 0.0406$ für 3592 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$). Schweratome bekamen individuelle anisotrope Auslenkungsparameter, H-Atome wurden berechnet mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren. Eine Differenz-Fourier-Synthese zeigte außerhalb von $+511$ e nm $^{-3}$ und -366 e nm $^{-3}$ keine Restelektronendichte. Die Strukturlösung und die Herstellung der Zeichnungen wurden mit dem SHELXTL-Programmsystem [15] durchgeführt, die Verfeinerungsrechnungen erfolgten mit dem Programm SHELXL-93 [16, 17].
- [11] Nach eigenen Untersuchungen und nach bisher unveröffentlichten Ergebnissen von B. Krebs und G. Henkel sowie von H. Oberhammer und G. Haist liegt $P_4N_4F_8$ sowohl im Festkörper als auch in der Gasphase in einer nichtplanaren Sattelkonformation (D_{2d} -Symmetrie) vor, in der die vier Phosphoratome eine Ebene bilden.
- [12] Die Struktur eines der beiden bisher kristallographisch charakterisierten Konformere von $P_4N_5F_{10}$ (J. G. Hartsuiker, A. J. Wagner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 1425) entspricht der $P(1)N(1)P(2)N(2)P(3)P(5)N(5)P(6)N(6)$ -Einheit des $P_6N_6F_{13}^-$ -Ions.
- [13] Röntgenstrukturanalyse von **3** ($C_{18}H_{18}F_{12}N_4P_4S$), $M = 681.17$; Kristallgröße $0.4 \times 0.3 \times 0.2$ mm 3 ; orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 798.4(2)$, $b = 1416.0(3)$, $c = 2197.2(4)$ pm, $V = 2.4840(9)$ nm 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.821$ Mg m $^{-3}$, $\mu = 0.631$ mm $^{-1}$. Ein zur Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristall wurde mit Kel-F-Öl an einem Glasfaden fixiert und auf einem Siemens P4 Vierkreisdiffraktometer bei -100°C vermessen. Mit graphitmonochromatisierter Mo $K\alpha$ -Strahlung wurden im $\omega/2\theta$ -Scan 4650 Intensitäten gesammelt ($2.7^\circ < \theta < 23.8^\circ$). Nach Mittelung verblieben 3534 Reflexe. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. Die Verfeinerungsrechnungen konvergierten bei $wR_2 = 0.0904$ (Verfeinerung gegen F^2) für alle 3534 Reflexe und 323 Variable ($R1 = 0.0584$ für 1438 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$). Schweratome bekamen individuelle anisotrope Auslenkungsparameter, H-Atome wurden berechnet mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren. Eine Differenz-Fourier-Synthese zeigte außerhalb von $+327$ e nm $^{-3}$ und -319 e nm $^{-3}$ keine Restelektronendichte. Die Strukturlösung und die Erstellung der Zeichnungen wurden mit dem SHELXTL-Programm-system [15] durchgeführt, die Verfeinerungsrechnungen erfolgten mit dem Programm SHELXL-93 [16, 17].
- [14] In der einzigen bisher bekannten Struktur eines zwölfgliedrigen Cyclophosphazens, $(NPMe_2)_6$, liegt das PN-Gerüst als „double tub“ vor: R. T. Oakley, N. L. Paddock, S. J. Rettig, J. Trotter, *Can. J. Chem.* **1977**, 55, 3118.
- [15] Siemens SHELXTL-Plus: Release for Siemens R3 Crystallographic Research Systems, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, WI, **1989**.
- [16] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Universität Göttingen, **1993**.
- [17] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitates angefordert werden.

Synthese und Struktur eines formtreuen makrocyclischen Amphiphils

Sigurd Höger* und Volker Enkelmann

Die Synthese und das Komplexierungsverhalten formtreuer, strukturell wohldefinierter Makrocyclen haben in den letzten Jahren großes Interesse auf sich gezogen^[1]. So sind zum Beispiel die natürlich vorkommenden Cyclodextrine und deren Derivate im wässrigen Milieu in der Lage, organische Gäste auf Grund des hydrophoben Effekts einzuschließen und sogar in bestimmten Fällen Reaktionen an ihnen zu katalysieren^[2]. Auch Wirtmoleküle mit einem hydrophoben Außen- und einem hydrophilen Innerraum sind dargestellt und als Enzymmodelle im Detail untersucht worden^[3]. Sehr große Anstrengungen wurden in jüngster Zeit unternommen, um Makrocyclen mit Innenräumen im Nanometerbereich darzustellen^[4]. Diese eignen sich nicht nur zur Komplexierung großer Gastmoleküle, sondern bieten möglicherweise auch einen Zugang zu „organischen Zeolithen“^[5].

Hier berichten wir über die Synthese und Kristallstruktur von **1**, einem makrocyclischen Amphiphil mit einem kettensteifen molekularen Rückgrat und hydrophilen und hydrophoben Sub-



stituenten. Ziel unserer Untersuchungen ist die Synthese kompartimentierter Makrocyclen, d. h. abgegrenzter molekulärer Systeme definierter Gestalt und Größe^[6], bei denen sich die Polarität des Innenraums in Abhängigkeit von der Polarität des umgebenden Lösungsmittels und/oder eingeschlossener Gäste ändert.

Die Darstellung größerer Mengen der hier beschriebenen Makrocyclen setzte den effektiven Zugang zu einem einfach geschützten Bisacetylen vom Typ **2** voraus. Anfängliche Versuche, dies durch Deprotonierung des entsprechenden Bisacetylens mit EtMgBr und Absfangen des Anions mit Trimethylsilylchlorid (TMSCl) zu erreichen, führten zu einer statistischen Mischung aus ungeschütztem, doppelt geschütztem und den beiden isome-

[*] Dr. S. Höger, Dr. V. Enkelmann
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Ackermannweg 10, D-55128 Mainz
Telefax: Int. + 6131/379100