

Eine neue Strategie zur Festphasensynthese von O-Glycopeptiden**

Von Tim Bielfeldt, Stefan Peters, Morten Meldal,
Klaus Bock und Hans Paulsen*

Glycoproteine rücken wegen ihrer vielfältigen biochemischen Wirkungen in den letzten Jahren immer stärker in den Mittelpunkt des Interesses^[1]. Sie sind in hohem Maße an Erkennungs- und Abwehrprozessen der Zelle beteiligt^[2]. Als neuerer Befund sei die Wechselwirkung von Leukozyten mit Endothelzellen unter Mitwirkung der Rezeptoren der Lectin-Zelladhäsionsmolekül(LEC-CAM)-Familie genannt^[3]. Teile von Glycoproteinen, die Saccharid- und Peptidreste enthalten, sind im Hinblick auf die Funktion dieser Segmente und die Spezifität der weiteren Biosynthese von Glycoproteinen von Interesse^[4]. Die Isolierung derartiger Glycopeptide aus natürlichen Quellen ist oft schwierig, und in der Regel sind sie besser durch eine chemische Synthese zugänglich. Bei einer O-Glycopeptidsynthese wird sowohl für das Verfahren in Lösung als auch das Festphasenverfahren^[5] zunächst ein Baustein synthetisiert, der α -glycosidisch an der Hydroxygruppe des Threonins (Thr) oder Serins (Ser) einen acetylierten 2-Acetamido-2-desoxy-D-galactopyranose-(GalNAc)-Rest enthält. Die Aminosäure enthält bevorzugt das orthogonale Schutzgruppenmuster Fluoren-9-ylmethoxy-carbonyl (Fmoc)/tert-Butyl (*t*Bu)^[6] oder Fmoc/Pentafluorophenyl (Pfp)^[7]. Dieser Baustein mit Saccharidrest kann in einer normalen Festphasen-Peptidsynthese an beliebiger Stelle in eine Peptidkette eingeschleust werden^[8].

Die Gewinnung der glycosidischen Aminosäure erfordert jedoch eine Reihe von Syntheseschritten. Die Herstellung der α -glycosidischen Bindung von GalNAc mit Thr oder Ser ist nur mit 2-Azido-2-desoxy-D-galactose als Glycosyldonor möglich^[9]. Es folgt dann nach Reduktion und weiteren Schritten die Überführung in den aktivierte Ester der Aminosäure. Wir haben jetzt eine neue Strategie entwickelt, die den Syntheseweg zu O-Glycopeptiden drastisch verkürzt. Die Glycosidsynthese mit dem 2-Azido-2-desoxy-D-galactose-Donor wird direkt mit dem aktivierten Ester der Aminosäure durchgeführt. So erhält man in einer Stufe einen geeigneten Baustein, der 2-Azido-2-desoxy-D-galactose enthält und der direkt für die Peptidsynthese an der Festphase eingesetzt werden kann. Auf diesem Wege lassen sich Peptide gewinnen, die an beliebiger Stelle 2-Azido-2-desoxy-D-galactose-Reste α -glycosidisch gebunden enthalten. Die Überführung der Azidogruppen in die Acetamidofunktionen kann nach Fertigstellung der Peptidkette am festen Träger erfolgen. Auch die Entacetylierung aller Zuckerreste ist am polymer gebundenen Peptid möglich. Im abschließenden Schritt wird das fertige Glycopeptid vom Harz abgespalten.

Das neue Verfahren lässt sich wie folgt realisieren: Mit dem Halogenid **1**^[10] lassen sich die Aminosäurederivate **2** und **3**^[11] in Gegenwart von $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{AgClO}_4$ zu **4** und **5** glycosidieren. Die Stereoselektivität $\alpha:\beta$ beträgt 14:1 für Thr und 6:1 für Ser und ist höher als bei anderen Aminosäurederivaten^[6]. Obwohl die Säurefunktion der Glycosylaminosäuren durch den Pfp-Rest stark aktiviert ist, lassen sich die Produkte durch präparative Umkehrphasen(RP)-HPLC mit Acetonitril/Wasser (RP-18, 7 μm) auch in Grammgengen

[*] Prof. Dr. H. Paulsen, Dipl.-Chem. T. Bielfeldt, Dipl.-Chem. S. Peters
Institut für Organische Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Dr. M. Meldal, Prof. Dr. K. Bock
Department of Chemistry, Carlsberg Laboratory
Gamle Carlsberg Vej 10, DK-2500 Copenhagen Valby (Dänemark)

[**] Diese Arbeit wurde von der Studienstiftung des Deutschen Volkes und der Stiftung Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie gefördert.

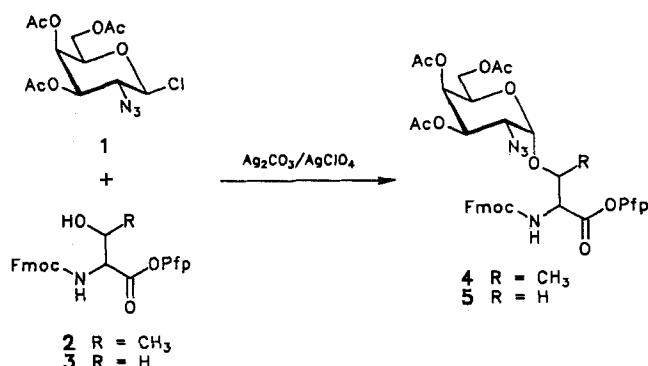
Eingegangen am 13. Januar 1992 [Z 5119]

CAS-Registry-Nummern:

1a, 141634-78-8; **1b**, 130434-04-7; **1c**, 130434-06-9; **1d**, 141634-79-9; **3a**, 51037-17-3; **3b**, 130434-08-1; **3c**, 130434-09-2; **3d**, 141634-80-2; **4b**, 141634-81-3; **4c**, 141634-82-4; **4d**, 141663-42-5; **5b**, 141663-43-6; **5c**, 141663-44-7; **5d**, 141663-45-8; **6b**, 141634-83-5; **6c**, 141634-84-6; **6d**, 141634-85-7.

- [1] Übersichten: D. Bryce-Smith, A. Gilbert in *Rearrangements in Ground and Excited States*, Vol. 3 (Hrsg.: P. de Mayo), Academic Press, New York, 1980, S. 349–379; P. A. Wender, T. W. von Geldern in *Photochemistry in Organic Synthesis* (Hrsg.: J. D. Coyle), The Royal Society of Chemistry, 1986, S. 226–255.
- [2] R. Gleiter, B. Treptow, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1452; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1427.
- [3] H. Hogeveen, D. M. Kok in *The Chemistry of Triple-Bonded Functional Groups, Suppl. C, Part 2* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, 1983, Kap. 23, zit. Lit.
- [4] J. W. van Straten, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 4667; L. W. Jenneskens, F. J. J. de Kanter, L. A. M. Turkenburg, H. J. R. de Boer, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 4401.
- [5] L. W. Jenneskens, H. J. R. de Boer, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8941.
- [6] Röntgenstruktur eines [5]Metacyclophanes: L. W. Jenneskens, J. C. Klammer, H. J. R. de Boer, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, C. H. Stam, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 236; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 238.
- [7] H. Irngartinger, D. Kalfass, E. Litterst, R. Gleiter, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1987**, *43*, 266; R. Hoffmann, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2907; H. Günther, *ibid.* **1970**, 5173.
- [8] L. A. M. Turkenburg, J. W. van Straten, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3256; G. B. M. Kostermans, M. Hogenbirk, L. A. M. Turkenburg, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *ibid.* **1987**, *109*, 2855.
- [9] G. B. M. Kostermans, P. van Dansik, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7887; *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 4531.
- [10] Die Bestrahlungen wurden im 250 mL-Gefäß unter Argon mit einer Philips-HPK-125 W-Lampe bei Konzentrationen von 0.003 mol L⁻¹ durchgeführt. Lösungsmittel: Diethylether.
- [11] S. Hirano, H. Hara, T. Hiyama, S. Fujita, H. Nozaki, *Tetrahedron* **1975**, *31*, 2219.

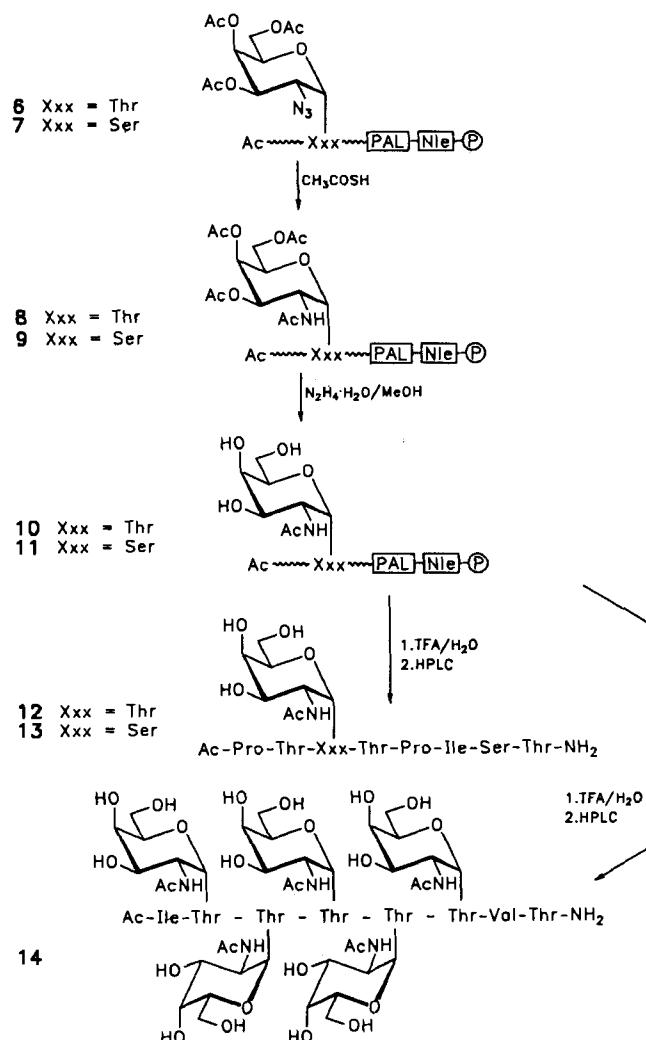
ohne Hydrolyse reinigen (Ausbeute 78 % für Thr, 70 % für Ser). Die Charakterisierung von **4** und **5** erfolgt durch ^1H -NMR-Spektroskopie und FAB-Massenspektrometrie^[12]. Die Verbindungen **4** und **5** sind als feste Substanzen bei -20°C stabil und daher gut lagerbar.



Die aktivierten Ester **4** und **5** können direkt in der Festphasensynthese eingesetzt werden. Als Harz wird ein Polydimethylacrylamid-Harz (P)^[13] verwendet, an das Norleucin (Nle) als interner Standard und 5-(4-Aminomethyl-3,4-dimethoxyphenoxy)valeriansäure^[5d, e, 14] als säurelabiler Peptid-Amid-Linker (PAL) geknüpft werden. Hieran erfolgt der schrittweise Aufbau der Peptidkette. Die Fmoc-Abspaltungen werden stets mit 50 % Morpholin in DMF (*N,N*-Dimethylformamid) durchgeführt^[15]. Alle *nicht-glycosylierten* Aminosäuren werden als 3,4-Dihydro-4-oxo-1,2,3-benzotriazin-3-yl(Dhbt)-ester gekuppelt^[16]. Werden die glycosylierten Bausteine **4** oder **5** mit dem Pfp-Rest eingesetzt, so wird bei der Kupplung 3,4-Dihydro-3-hydroxy-4-oxo-1,2,3-benzotriazin (Dhbt-OH) zugefügt, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit der Kupplung wahrscheinlich durch Umancylierung zu den entsprechenden Dhbt-Aktivestern gesteigert wird. Dieser Zusatz hat ferner den Vorteil, daß eine gelbe Farbreaktion^[16, 17], die durch Ionenpaarbildung von Dhbt-OH und freien Aminogruppen des Harzes hervorgerufen wird, den Fortgang der Kupplungsreaktion anzeigen. Sobald die gelbe Farbe verschwunden ist, ist die Kupplung vollständig. Die Hydroxygruppen der *nicht-glycosylierten* Thr- oder Ser-Reste werden als *tert*-Butylether geschützt. Im letzten Schritt der Glycopeptidsynthese wird der *N*-Terminus mit Acetanhydrid (Ac_2O) in DMF (1:7) acetyliert, da *N*-Acetylglycopeptidamide gewünscht werden. Auf diesem Wege lassen sich die polymer gebundenen Glycopeptide **6** und **7** aufbauen.

An den Harzen **6** und **7** werden jetzt gleichzeitig mit Thioessigsäure in einem Schritt, wie in Schema 1 gezeigt, alle vorhandenen Azidogruppen reduziert und in *N*-Acetyl-Gruppen überführt. Entscheidend ist, daß eine mehrfach destillierte Thioessigsäure von hoher Reinheit ($\text{GC} > 99\%$) verwendet wird. Damit verläuft die Reaktion einheitlich und ist nach 48 h abgeschlossen. Die Reaktion läßt sich einfach IR-spektroskopisch an dem vollständigen Verschwinden der Azido-Absorptionsbande bei $\tilde{\nu} = 2117 \text{ cm}^{-1}$ (KBr-Fenster) beobachten. Im Anschluß werden die Harze **8** und **9** mit Hydrazinhydrat in Methanol (1:7) etwa 6 h behandelt^[5d-f, 17, 18], wobei alle Zuckerreste zu **10** und **11** entacytyliert werden. Die Abspaltung der fertigen Glycopeptide erfolgt mit 95 proz. wäßriger Trifluoressigsäure (TFA) in 2 h. Die erhaltenen *N*-Acetylglycopeptidamide **12** und **13** werden dann durch RP-HPLC gereinigt und sind mit denen auf anderem Wege dargestellten identisch^[19].

Das neue Verfahren läßt sich wahlweise in einem „Multiple-column“-Peptidsynthesizer oder einem vollautomatischen Peptidsynthesizer durchführen^[17, 20]. Werden mehrere variable Peptidsequenzen mit wenig Zuckerresten benötigt, so ist das Multiple-column-Verfahren zu bevorzugen. Hiermit wurden z.B. die Glycopeptide **12** und **13** neben anderen Glycopeptiden synthetisiert^[18, 19]. **12** und **13** sind in hohen Ausbeuten von 77 und 72 %^[21] rein zu erhalten. An einem vollautomatischen Peptidsynthesizer wurde die komplexe Struktur **14** mit fünf vicinalen Zuckerresten synthetisiert. Hierzu ist zu bemerken, daß hier die Peptidsynthese



Schema 1. Glycopeptid-Festphasensynthese der Verbindungen **12**, **13** und **14**. \sim = Peptidkette, die übrigen Abkürzungen sind im Text erklärt.

durch das Verschwinden der gelben Farbreaktion des Dhbt-OH-Salzes photometrisch beobachtet und gesteuert werden kann^[17, 20]. Auch bei der Synthese des *para*-glycosidierten Octapeptides **14** gelingt die Reduktion der Azidogruppen und die Entacytylierung der Kohlenhydrate ohne Schwierigkeiten, und **14** wird in Ausbeuten von 40 %^[21] rein isoliert. Die ^1H -NMR- und FAB-MS-Daten sowie Aminosäureanalyse stimmen mit der Struktur überein^[22]. Dieses Beispiel dürfte die Leistungsfähigkeit der neuen Methode demonstrieren. Sowohl **12** und **13** als auch **14** sind Partialstrukturen der Wiederholungseinheit des Human-Intestinal-Mucins^[23] und sollen hinsichtlich der Spezifität von Glycosyl-Transferasen getestet werden.

Eingegangen am 25. Januar 1992 [Z5150]

- [1] a) H. Kunz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 297–311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 294–308; b) H. Paulsen, *ibid.* **1990**, *102*, 851–867 bzw. **1990**, *29*, 823–839.
- [2] J. Montreuil, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1980**, *37*, 157–223.
- [3] a) J. L. Winkelhake, *Glycoconjugate J.* **1991**, *8*, 381–386; b) T. A. Springer, *Nature* **1990**, *346*, 425–434.
- [4] I. Brockhausen, G. Möller, G. Merz, K. Adermann, H. Paulsen, *Biochemistry* **1990**, *29*, 10206–10212.
- [5] a) H. Paulsen, G. Merz, U. Weichert, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1425–1427; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1365–1367; b) H. Paulsen, G. Merz, S. Peters, U. Weichert, *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 1165–1173; c) B. Lüning, T. Norberg, C. Rivera-Baeza, T. Tejbrant, *Glycoconjugate J.* **1991**, *8*, 450–455; d) E. Bardaji, J. L. Torres, P. Clapés, F. Albericio, G. Barany, R. E. Rodriguez, M. P. Sacristán, G. Valencia, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1991**, 1755–1759; e) F. Filira, L. Biondi, F. Cavaggioni, B. Scolaro, R. Rocchi, *Int. J. Pept. Protein Res.* **1990**, *36*, 86–96; f) F. Filira, L. Biondi, B. Scolaro, M. T. Foffani, S. Mammi, E. Peggion, R. Rocchi, *Int. J. Biol. Macromol.* **1990**, *12*, 41–49.
- [6] H. Paulsen, K. Adermann, *Liebigs Ann. Chem.* **1989**, 751–769.
- [7] a) M. Meldal, K. J. Jensen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 483–485; b) A. M. Jansson, M. Meldal, K. Bock, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6991–6994; c) M. Meldal, K. Bock, *ibid.* **1990**, *31*, 6987–6990; d) K. J. Jensen, M. Meldal, K. Bock, *Peptides* **1991**, Proc. 12th Am. Pept. Symp., im Druck.
- [8] S. Peters, T. Bielfeldt, M. Meldal, K. Bock, H. Paulsen, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 5067–5070.
- [9] H. Paulsen, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 184–201; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 155–173.
- [10] H. Paulsen, A. Richter, V. Sinnwell, W. Stenzel, *Carbohydr. Res.* **1978**, *64*, 339–364.
- [11] I. Schön, C. Kisfaludy, *Synthesis* **1986**, 303–305.
- [12] 4: $[\alpha]_D^{22} = +39.8$ ($c = 1.0$ in Chloroform); $F_p = 78^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 27°C , TMS): $\delta = 7.58$ – 7.14 (4 m, 8 H; Aren-H), 5.96 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 1 H; Thr-NH), 5.59 (dd, 1 H; H4), 5.48 (dd, $^3J(3,4) = 3.0$ Hz, 1 H; H3), 5.02 (d, $^3J(1,2) = 3.5$ Hz, 1 H; H1), 4.72 (m, 1 H; Thr-CH α), 4.48 (dd, $^2J = 10.5$ Hz, $^3J = 4.0$ Hz, 1 H; Fmoc-CH β -a), 4.37 (dd, $^3J = 3.5$ Hz, 1 H; Fmoc-CH β -b), 4.24 (m, 1 H; Thr-CH β), 4.15–3.98 (m, 4 H; Fmoc-CH, H5, 2 \times H6), 3.62 (dd, $^3J(2,3) = 11.0$ Hz, 1 H; H2), 1.72, 1.66 (2 s, 9 H; 3 \times COCH₃), 1.13 (d, $^3J = 6.5$ Hz, 3 H; Thr-CH γ). FAB-MS: m/z 821.2 ($M + 1$) (ber. für $\text{C}_{37}\text{H}_{33}\text{F}_5\text{N}_4\text{O}_{12}$: $M_r = 820.2$). – 5: $[\alpha]_D^{22} = +77.8$ ($c = 1.0$ in Chloroform); $F_p = 73^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 27°C , TMS): $\delta = 7.78$ –7.29 (4 m, 8 H; Aren-H), 6.03 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 1 H; Ser-NH), 5.46 (dd, 1 H; H4), 5.31 (dd, $^3J(3,4) = 3.0$ Hz, 1 H; H3), 5.01 (d, $^3J(1,2) = 3.6$ Hz, 1 H; H1), 4.96 (m, 1 H; Ser-CH α), 4.48 (m, 2 H; Fmoc-CH₂), 4.34 (dd, $^2J = 11.2$ Hz, $^3J = 3.4$ Hz, 1 H; Ser-CH β -a), 4.26 (t, 1 H; Fmoc-CH), 4.18 (t, 1 H; H5), 4.10 (dd, $^3J = 3.8$ Hz, 1 H; Ser-CH β -b), 4.08 (dd, $^2J(6a,b) = 11.0$ Hz, $^3J(5,6a) = 6.0$ Hz, 1 H; H6a), 4.03 (dd, $^3J(5,6b) = 7.6$ Hz, 1 H; H6b), 3.72 (dd, $^3J(2,3) = 11.0$ Hz, 1 H; H2), 2.16, 2.07, 1.98 (3 s, 9 H, 3 \times COCH₃). FAB-MS: m/z 807.3 ($M + 1$) (ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{31}\text{F}_5\text{N}_4\text{O}_{12}$: $M_r = 806.2$).
- [13] E. Atherton, C. J. Logan, R. C. Sheppard, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1981**, 538–546.
- [14] a) F. Albericio, N. Kneib-Cordonier, S. Biancalana, L. Gera, R. J. Masada, D. Hudson, G. Barany, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3730–3743; b) H. Dür, A. G. Beck-Sickinger, G. Schnorrenberg, W. Rapp, G. Jung, *Int. J. Pept. Protein Res.* **1991**, *38*, 146–153.
- [15] P. Schultheiß-Reimann, H. Kunz, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 64; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 62.
- [16] E. Atherton, J. L. Holder, M. Meldal, R. C. Sheppard, R. M. Valerio, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1988**, 2887–2894.
- [17] L. R. Cameron, J. L. Holder, M. Meldal, R. C. Sheppard, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1988**, 2895–2901.
- [18] a) H. Kunz, H. Waldmann, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 618–622; b) H. Kunz, S. Birnbach, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 354–355; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 360.
- [19] S. Peters, T. Bielfeldt, M. Meldal, K. Bock, H. Paulsen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, im Druck.
- [20] a) A. Holm, M. Meldal, *Peptides 1988* (Hrsg.: G. Jung, E. Bayer), Proc. 20th Eur. Pept. Symp. de Gruyter, Berlin, **1989**, S. 208–210; b) A. Dryland, R. C. Sheppard, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 859–876.
- [21] Die Ausbeute bezieht sich auf den Belegungsgrad des Harzes und den Anknüpfungsgrad der ersten Aminosäure. Beides wurde durch quantitative Aminosäureanalyse mit Nle als internem Standard bestimmt.
- [22] 14: $[\alpha]_D^{22} = +113.7$ ($c = 1.0$ in Wasser); FAB-MS: m/z 1893.9 ($M + 1$) (ber. für $\text{C}_{77}\text{H}_{132}\text{N}_{14}\text{O}_{40}$: $M_r = 1892.9$).
- [23] J. R. Gum, J. C. Byrd, J. W. Micks, N. W. Toribara, D. T. A. Lampert, Y. S. Kim, *J. Biol. Chem.* **1989**, *264*, 6480–6487.

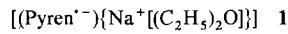
Die Kristallstruktur von $\{(\text{Pyren}^-)\{\text{Na}^+[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]\}\}$: ein Modell für stapelförmige Radikal-anionensalze **

Von Wolfgang Jost, Martin Adam, Volker Enkelmann und Klaus Müllen*

Die Beschreibung der durch Reduktion von aromatischen Kohlenwasserstoffen entstehenden Ionen anhand ihrer Kristallstrukturen beschränkt sich zumeist auf diamagnetische Spezies^[1–3]. Strukturen paramagnetischer Radikal-anionen^[4–6] sind kaum bekannt, intensiv untersucht wurden dagegen die durch Elektrokristallisation leicht zugänglichen Radikalkationensalze^[7] aromatischer Kohlenwasserstoffe. Letztere bilden elektrisch leitfähige Einkristalle mit Stapelstrukturen und dienen, weil der Ladungstransport in Richtung der Stapelachse erfolgt, als Modelle für eindimensionale elektrische Leiter. Bei unserer Suche nach entsprechenden Radikalionsalzen haben wir nun die Titelverbindung hergestellt und ihre Kristallstruktur aufgeklärt.

Reduziert man 202 mg Pyren (10^{-3} mol) in 20 mL Ether mit Natrium, so erhält man bei 193 K nach zwölf Stunden eine tiefrote Lösung, die nadelförmige Kristalle enthält. Diese Lösung wird auf 298 K erwärmt und dann über einen Zeitraum von 24 Stunden auf 253 K abgekühlt. Dabei bilden sich dunkle, metallisch-glänzende Kristalle, die unter Inertbedingungen bei Raumtemperatur stabil sind.

Die Kristallstrukturanalyse beweist die Formel **1**^[8]. Wie in Abbildung 1 gezeigt, bildet sich eine Stapelstruktur, in der



die Pyreneinheiten entlang der a -Achse in einem Winkel von $59.6(3)^\circ$ gegeneinander verkippt sind. In dem dadurch gebil-

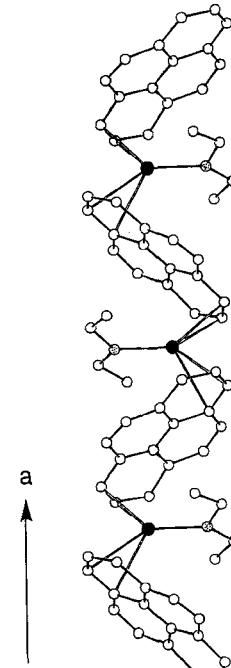


Abb. 1. Ausschnitt aus der polymeren Struktur von **1**. Gezeigt ist die Stapelung der Pyreneinheiten entlang der a -Achse. Natrium-Ionen als schwarze, O-Atome als punktierte und C-Atome als weiße Kugeln dargestellt. Abstände und Winkel siehe Text.

[*] Prof. Dr. K. Müllen, Dipl.-Chem. W. Jost, Dipl.-Chem. M. Adam, Priv.-Doz. Dr. V. Enkelmann
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Ackermannweg 10, W-6500 Mainz

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.