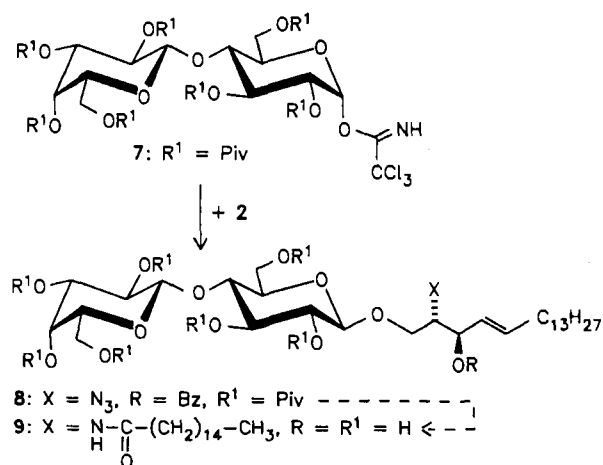


sich am besten *O*-pivaloyliertes *O*- α -D-Glucosyl-trichloracetimidat **3** bewährt, das mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ als Katalysator in Dichlormethan das Glucosid **4**^[7] in 94% Ausbeute lieferte. Abspaltung der *O*-Acylschutzgruppen mit Natriummethanolat/Methanol und Reduktion der Azidogruppe mit Schwefelwasserstoff in Pyridin/Wasser ergab als Zwischenstufe das Glucopsychosin **5**, das als Stoffwechselprodukt bei der Gaucher-Krankheit eine große Bedeutung hat^[8].

Das Glucopsychosin **5** ist eine bequeme Ausgangsverbindung für die Synthese von D-Glucocerebrosiden mit



verschiedenen Fettsäureresten an der Aminogruppe, wie sie in der Natur vorkommen^[1]. Beispielsweise wurde durch Umsetzen mit Palmitinsäurechlorid/Natriumacetat das von uns früher hergestellte D-Glucocerebrosid **6** aufgebaut^[2]. In gleicher Weise und in vergleichbaren Ausbeuten konnte aus per-*O*-pivaloyliertem *O*-Lactosyltrichloracetimidat **7** und Azidosphingosin **2** über das Glycosid **8**^[7] und das entsprechende „Lactopsychosin“ das Lactosylceramid **9** als Glycosphingolipid hergestellt werden; diese Verbindung, die ebenfalls bereits nach dem „Ceramidverfahren“ aufgebaut worden war, wurde durch Vergleich strukturell gesichert^[9].

Eingegangen am 23. März,
veränderte Fassung am 15. Mai 1986 [Z 1717]

- [1] N. Sharon, H. Lis, *Chem. Eng. News* 58, Heft 13 (1981) 21; S. Hakamori, *Annu. Rev. Biochem.* 50 (1981) 733; Y.-T. Li, S.-C. Li, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* 40 (1982) 235; H. Paulsen, *Angew. Chem.* 94 (1982) 184; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 155; S. Hakamori in J. N. Kaufer, S. Hakamori (Hrsg.): *Handbook of Lipid Research*, Vol. 3, Plenum Press, New York 1983, S. 1-150; F. Sarmientos, G. Schwarzmann, K. Sandhoff, *Eur. J. Biochem.* 146 (1985) 59; R. R. Schmidt, *Angew. Chem.* 98 (1986) 213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 212.
- [2] R. R. Schmidt, R. Kläger, *Angew. Chem.* 97 (1985) 60; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 65.
- [3] M. Sugimoto, T. Ogawa, *Glycoconjugate J.* 2 (1985) 5; K. Koike, M. Sugimoto, Y. Nakahara, T. Ogawa, *ibid.* 2 (1985) 105; M. Sugimoto, T. Hori-saki, T. Ogawa, *ibid.* 2 (1985) 11.
- [4] Das Trichloracetimidat-Verfahren lieferte bessere Ausbeuten als das Koenigs-Knorr- oder das Helferich-Weis-Verfahren; siehe dazu [2, 3].
- [5] R. R. Schmidt, P. Zimmermann, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 481.
- [6] R. R. Schmidt, P. Zimmermann, unveröffentlicht.
- [7] ¹H-NMR-Daten (250 MHz, CDCl_3 , TMS int.): 2: 8.14 (m, 2H, Bz), 7.58 (m, 1H, Bz), 7.47 (m, 2H, Bz), 5.87-6.05 (m, 1H, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$), 5.53-5.69

(m, 2H, $=\text{CH}-\text{CH}-\text{OBz}$), 3.57-3.86 (m, 3H, CH_2-O , $\text{CH}-\text{N}_3$), 1.95-2.15 (m, 3H, OH, $=\text{CH}-\text{CH}_2$), 1.13-1.47 (m, 22H, aliph.), 0.86 (t, 3H, CH_3). - 4: 8.05 (m, 2H, Bz), 7.58 (m, 1H, Bz), 7.45 (m, 2H, Bz), 5.83-5.99 (m, 1H, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$), 5.45-5.65 (m, 2H, $=\text{CH}-\text{CH}-\text{OBz}$), 5.02-5.37 (m, 3H, H-2, H-3, H-4), 4.58 (d, 1H, H-1, $J=7.9$ Hz), 3.58-4.25 (m, 6H, H-6, H-6', H-5, $\text{CH}-\text{N}_3$, CH_2-O), 2.06 (m, 2H, $=\text{CH}-\text{CH}_2$), 1.04-1.45 (m, 58H, Piv, aliph.), 0.89 (t, 3H, CH_3). - 8: 8.05 (m, 2H, Bz), 7.58 (m, 1H, Bz), 7.47 (m, 2H, Bz), 5.82-5.98 (m, 1H, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$), 5.43-5.59 (m, 2H, $=\text{CH}-\text{CH}-\text{OBz}$), 5.40 (d, 1H, H-4 oder H-4', $J=7.6$ Hz), 5.08-5.27 (m, 2H), 4.82-5.03 (m, 2H), 4.50-4.63 (m, 3H, H-1, H-1', H-4 oder H-4'), 3.71-4.26 (m, 7H), 3.50-3.63 (m, 2H), 2.06 (m, 2H, $=\text{CH}-\text{CH}_2$), 1.03-1.45 (m, 85H, Piv, aliph.), 0.89 (t, 3H, CH_3).

- [8] O. Nilsson, J.-E. Männson, G. Håkansson, L. Svennerholm, *Biochim. Biophys. Acta* 712 (1982) 453; O. Nilsson, L. Svennerholm, *J. Neurochem.* 39 (1982) 709; H. Igisu, K. Suzuki, *J. Lipid Res.* 25 (1984) 1000; M. Vaccaro, M. Muscillo, K. Suzuki, *Eur. J. Biochem.* 146 (1985) 315.
- [9] R. Kläger, *Dissertation*, Universität Konstanz 1985.

Filme aus immobilisierten Doppelschichten mit mesogenen Azobenzol-Amphiphilen - elektrisch steuerbare Permeabilität**

Von Yoshio Okahata*, Shinsuke Fujita und Naomi Iizuka

Die Immobilisierung synthetischer und natürlicher Doppelschichten ermöglicht vielseitige Verwendungen dieser neuen Materialien, z. B. als Membranen, deren Permeabilität steuerbar ist^[1]. Kürzlich gelang uns die Herstellung einer „verkorkten“ Hüllmembran^[2] und eines Films aus immobilisierten Doppelschichten aus Dialkylammoniumamphiphilen und Polyanionen^[3], wobei die Permeabilität der Membran durch ein elektrisches Feld senkrecht zu ihr (Abb. 1, Methode B) steuerbar ist. Das elektrische Feld erzeugt kurzlebige Poren in der Doppelschicht der Hüllmembran oder des Films, so daß die Permeabilität der Membran stark ansteigt. Wir berichten hier über die Herstellung von Filmen aus immobilisierten Doppelschichten aus den flüssigkristallinen Amphiphilen **1a-c**, die einen Azobenzol-Chromophor enthalten. Die Permeabilität der Filme wurde durch ein elektrisches Feld *parallel zur Membran* (Abb. 1, Methode A) gesteuert; es verursacht eine Orientierungsänderung der Chromophore im Doppelschichtfilm.

Die Synthese der Azobenzol-Amphiphile **1a-c** beschrieben wir kürzlich^[4], und die Filme wurden nach erprobtem Verfahren^[3] hergestellt. Eine wäßrige Dispersion (2 mL) der Azobenzol-Amphiphile **1a-c** ($3 \cdot 10^{-5}$ mol) und eine wäßrige Lösung (2 mL) von Natriumpolystyrolsulfonat (NaPSS) ($M_r = 2 \cdot 10^6$, $3 \cdot 10^{-5}$ mol) wurden bei 70°C gemischt. Der Niederschlag wurde gewaschen, in Chloroform gelöst und mit Ethanol erneut ausgefällt. Das getrocknete gelbe Pulver (Rückgewinnung: 80%) wurde in Chloroform gelöst und auf ein Minipolyesternetz (270 mesh, 38 mm²) aufgebracht. Die Dicke des Films wurde aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen zu 100 µm abgeschätzt. Der polyionische Film war transparent, mechanisch stabil und wasserunlöslich.

Der Doppelschichtcharakter der polyionischen Filme wurde an dem von **1a** durch Röntgenbeugung bewiesen:

[*] Dr. Y. Okahata, S. Fujita, N. Iizuka
Department of Polymer Chemistry, Tokyo Institute of Technology
Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152 (Japan)

[**] Permeability-controllable membranes, 6. Mitteilung. Wir danken Prof. M. Shimomura, Tokyo University of Agriculture and Technology, für Diskussionsbeiträge. - 5. Mitteilung: Y. Okahata, K. Ariga, O. Shimizu, *Langmuir*, im Druck.

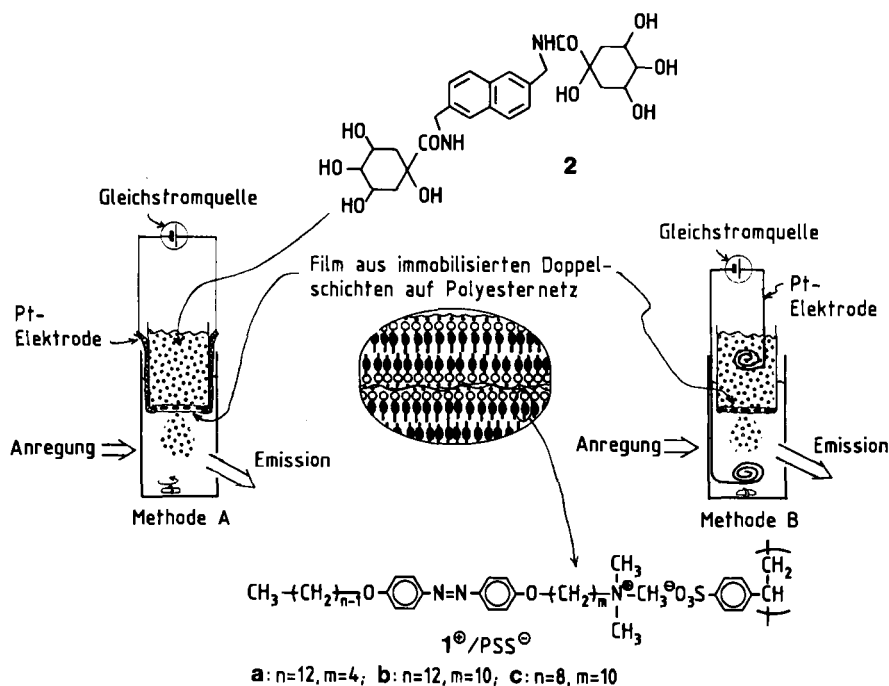


Abb. 1. Schematische Darstellung der Versuchsanordnung (siehe Text).

Es wurde ein intensives Beugungsbild mit 3.5 nm-Abständen erhalten, was mit dem Durchmesser einer Doppelschicht aus **1a** in Einklang ist. Die Strukturdaten ähneln denen, die an wäßrigen Dispersionen und aufgezogenen Filmen aus den Amphiphilen **1** ermittelt wurden^[5]. Die Befunde sprechen dafür, daß Filme aus Azobenzol-Amphiphilen – genau wie Filme aus immobilisierten Dialkylamphiphilen^[3] – ausgedehnte Lamellarstrukturen bilden. Die Azobenzol-Amphiphilfilme wandeln sich bei Raumtemperatur oder leicht darüber vom festen in den flüssigkristallinen Zustand um. DSC(differential scanning calorimetry)-Messungen ergaben folgende Phasenumwandlungstemperaturen: **1a**: 25°C, **1b**: 56°C, **1c**: 64°C.

Der Durchtritt der wasserlöslichen, neutralen, fluoreszierenden Verbindung **2**^[6] (10^{-3} M) durch die $1^+/\text{PSS}^-$ -Filme auf dem Polyesternetz wurde spektrofluorimetrisch bei 340 nm (Anregung bei 280 nm) nachgewiesen (Abb. 1). Durchtrittsraten P wurden in Ab- und Anwesenheit eines elektrischen Feldes – parallel (Methode A) oder senkrecht zur Membran (Methode B) – bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Für die Untersuchung wurde die nichtionische Verbindung **2** gewählt, um elektrostatische Wechselwirkungen mit den Elektroden und den polyionischen Doppelschichtfilmen zu vermeiden.

Tabelle 1. Durchtritt des wasserlöslichen Farbstoffs **2** durch Filme aus immobilisierten Doppelschichten bei Anlegen eines elektrischen Felds (4 V zwischen zwei Pt-Elektroden) bei 50°C. P = Durchtrittsraten.

Film	Methode A			Methode B		
	P_0 [a]	P	$\frac{P}{P_0}$	P_0 [a]	P	$\frac{P}{P_0}$
1a ⁺ /PSS ⁻	2.0	10	5.0	2.0	3.5	1.8
1b ⁺ /PSS ⁻	1.8	11	6.1	1.8	2.2	1.4
1c ⁺ /PSS ⁻	1.6	16	10	1.6	2.1	1.3
2C₁₈N⁺2C₁ /PSS ⁻	12	12	1.0	12	120	10

[a] P_0 = Durchtrittsraten bei Abwesenheit eines elektrischen Felds.

In Abwesenheit eines elektrischen Feldes war der Durchtritt von **2** durch den $1^+/\text{PSS}^-$ -Film sehr langsam, unabhängig von der Länge der Spacer und Alkylengruppe von

1⁺. Bei Anlegen einer Spannung von 4 V (250 µA) mit dem Feldgradient parallel zur Membran (Methode A) erhöhte sich die Permeabilität sofort um den Faktor 5.0–10; sie fiel auf den ursprünglichen Wert ($P = (1.8\text{--}2.2) \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) zurück, wenn die Spannung abgeschaltet wurde, und zwar selbst nach 5–10 min – ebenfalls unabhängig von der Länge der Spacer und der Alkylengruppe. Die Permeabilitätsänderung war jeweils 30 s nach Anlegen der Spannung abgeschlossen, und es gab keine Induktionsphasen, die von einem Schwellen der Membran herrührten. Die Permeabilitätsänderung war bei verschiedenen Temperaturen (zwischen 10°C und 60°C) induzierbar, unabhängig von Phasenumwandlungen in der Doppelschicht. Der Prozeß war ohne Schaden für die Filme wiederholt reproduzierbar. Die Permeabilität der Membran erhöhte sich erst ab 1.5 V (50 µA), und sie stieg kontinuierlich mit steigendem Potential von 1.5–8.0 V (50–500 µA).

Wurde eine Spannung von 4 V senkrecht zur Membran angelegt (Methode B), erhöhte sich die Permeabilität der $1^+/\text{PSS}^-$ -Filme nur um einen Faktor 1.3–1.8. Bei Filmen aus Dimethyldioctadecylammonium(**2C₁₈N⁺2C₁**)-Amphiphilen und PSS⁻ hingegen konnte die Permeabilität nur dann stark (Faktor 10) erhöht werden, wenn eine Spannung senkrecht zur Membran angelegt wurde^[3a]. Dabei wirkt der Film wegen der geringen Leitfähigkeit als Kondensator, und das Transmembran-Potential kann durch „Kurzschlüsse“ kurzlebige Löcher in der flüssigkristallinen Doppelschicht verursachen, was die Permeabilitätssteigerung bewirkt. Ganz anders verhält es sich bei den $1^+/\text{PSS}^-$ -Filmen: Sie enthalten die leitfähigen Chromophore in den Doppelschichten, so daß sich kein hohes Transmembran-Potential aufbauen kann und keine Kurzschlüsse möglich sind.

Wird bei den $1^+/\text{PSS}^-$ -Filmen die Spannung parallel zur Membran angelegt, könnte die Orientierung der Chromophore verändert werden. In den entstehenden ungeordneten Doppelschichten wäre die Permeabilität erhöht. Es ist bekannt, daß die Orientierung der mesogenen Azobenzol-Chromophore in **1**⁺ stark temperaturabhängig ist, und daß sich die UV/VIS-Spektren der Chromophore bei Phasenumwandlungen der Doppelschichten ändern^[5]. Die Ab-

sorptionsspektren der $1^{\oplus}/\text{PSS}^{\ominus}$ -Filme ändern sich jedoch nicht, unabhängig davon, ob ein elektrisches Feld senkrecht oder parallel angelegt wird. Die Permeabilität von $2\text{C}_{18}\text{N}^{\oplus}2\text{C}_1/\text{PSS}^{\ominus}$ -Filmen ändert sich nicht bei Anlegen eines elektrischen Felds parallel zur Membran, da die schlecht leitenden „Dialkyl“-Doppelschichten sich im elektrischen Feld nicht ausrichten. Die Filme mit den leitfähigen, flüssigkristallinen Chromophoren verändern also ihre Permeabilität bei einem elektrischen Feld parallel zur Membran, die mit den schlecht leitenden Dialkyl-Amphiphilen verändern die Permeabilität bei einem elektrischen Feld senkrecht zur Membran.

Für die Permeabilitätsänderungen ist es wichtig, daß die Doppelschicht flüssig ist; sie kann nicht induziert werden, wenn Filme aus starren polymeren Flüssigkristallen wie Poly(benzylglutamat) verwendet werden. Die Doppelschichten von 1^{\oplus} werden an der hydrophilen Kopfgruppe durch Kontakt mit den Polyanionen immobilisiert, behalten aber die Eigenschaften einer Flüssigkeit. An künstlichen Membranen, deren Permeabilität durch ein elektrisches Feld steuerbar ist, sollten sich Transportmechanismen biologischer Membranen studieren lassen.

Eingegangen am 17. Februar,
veränderte Fassung am 15. April 1986 [Z 1671]

- [1] Y. Okahata, *Acc. Chem. Res.* 19 (1986) 57; T. Kunitake, A. Tsuge, N. Nakashima, *Chem. Lett.* 1984, 1783; T. Kajiyama, A. Kumano, M. Takayanagi, T. Kunitake, Y. Okahata, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 88 (1984) 1216.
- [2] Y. Okahata, S. Hachiya, T. Seki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1377; Y. Okahata, S. Hachiya, K. Ariga, T. Seki, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2863.
- [3] a) Y. Okahata, K. Taguchi, T. Seki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1122; b) Y. Okahata, G. En-na, K. Taguchi, T. Seki, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5300.
- [4] T. Kunitake, Y. Okahata, M. Shimomura, S. Yasunami, K. Takarabe, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5401; M. Shimomura, R. Ando, T. Kunitake, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 87 (1983) 1134.
- [5] T. Kunitake, S. Shimomura, T. Kajiyama, A. Harada, K. Okuyama, M. Takayanagi, *Thin Solid Films* 121 (1984) 89.
- [6] Y. Okahata, N. Iizuka, G. Nakamura, T. Seki, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1985, 1591.

$\text{E}_2\text{Te}_3\text{Hal}$, gemischtvalente Telluridhalogenide von Gallium und Indium mit eindimensionalen Struktureinheiten**

Von Sabine Paashaus und Rüdiger Kniep*

Die ternären Systeme E-Te-Hal (E = Ga, In; Hal = Cl, Br, I) enthalten auf den Schnitten $\text{E}_2\text{Te}_3\text{-EHal}_3$ die Phasen ETeHal mit inkongruentem Schmelzverhalten^[1]. Auf den von diesen ternären Phasen zu den binären Chalkogeniden $\text{ETe}^{[2]}$ verlaufenden Schnitten konnten wir thermodynamisch stabile, gemischtvalente Verbindungen der Summenformel $\text{E}_2\text{Te}_3\text{Hal}$ identifizieren. Bisher wurden folgende Verbindungen rein erhalten: $\text{Ga}_3\text{Te}_3\text{Cl}$ (Fp = 718°C, kongruent), $\text{Ga}_3\text{Te}_3\text{Br}$ (Fp = 733°C, kongruent) und $\text{Ga}_3\text{Te}_3\text{I}$ (Fp = 692°C, kongruent) durch Kristallzucht aus der Schmelze nach der Bridgman-Methode sowie $\text{In}_3\text{Te}_3\text{Br}$ (Fp = 381°C, inkongruent) und $\text{In}_3\text{Te}_3\text{I}$ (Fp = 394°C, inkongruent) durch Anlassen stöchiometrischer Mischungen

[*] Prof. Dr. R. Kniep, Dipl.-Chem. S. Paashaus
Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

bei 240°C. Die intensiv roten Kristalle haben hohes Reflexionsvermögen und nadeligen Habitus und sind sehr leicht längs der Fasern spaltbar.

Die erste Kristallstrukturanalyse wurde an $\text{Ga}_3\text{Te}_3\text{I}$ durchgeführt^[3]. Abbildung 1 zeigt das makromolekulare Bauelement der Struktur, in dem $\text{GaTe}_{3/3}\text{I}$ -Tetraeder und $\text{Ga}_2\text{Te}_{6/3}$ -Gruppierungen (gestaffelte Konformation) verknüpft sind. Die kurzen Ga-Ga-Abstände in den zentralen

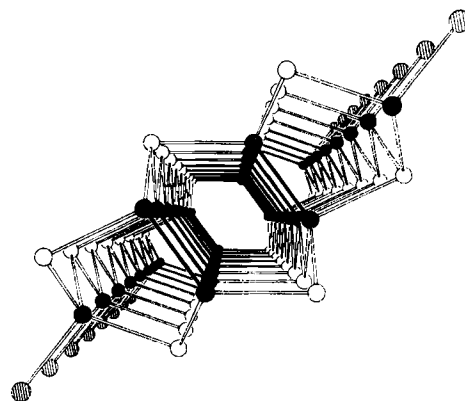
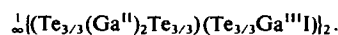


Abb. 1. Blick entlang [001] in das eindimensionale Strukturelement von $\text{Ga}_3\text{Te}_3\text{I}$: Ga = ●, I = ○, Te = ○; jedes Telluratombildet mit drei Galliumatomen eine trigonale Pyramide (Bindungslängen Ga-Te: 2.633(1) bis 2.693(5) Å).

Sechsringen (2.454(2) Å) sind mit entsprechenden Bindungslängen in Ga_2I_3 ($\text{Ga}_2^{\text{I}}\text{Ga}_2^{\text{II}}\text{I}_6$; 2.388(5) Å^[4]) und GaTe (2.434 Å^[2]) vergleichbar, so daß für diese Galliumatome die Oxidationsstufe +2, für die iodgebundenen (Ga-I: 2.536(1) Å) dagegen +3 anzunehmen ist. $\text{Ga}_3\text{Te}_3\text{I}$ ist damit die erste gemischtvalente Verbindung, die ein Element der dritten Hauptgruppe mit den Oxidationsstufen +2 und +3 enthält. Der makromolekulare Zusammenhang entspricht der Strukturformel



Im Strukturverband sind die parallel [001] verlaufenden Stränge bezüglich ihrer zentralen Achsen etwa hexagonal dichtest angeordnet. In Richtung [100] aufeinanderfolgende Makromoleküle sind jeweils translationsäquivalent. Die kürzesten intermolekularen Abstände (3.863(5) Å) findet man zwischen den terminalen Iodatomen und denjenigen Telluratomen, die an der tetraedrischen Koordination der Ga^{III} -Zentren beteiligt sind.

Eingegangen am 10. März,
veränderte Fassung am 6. Mai 1986 [Z 1696]

- [1] InTeHal : R. Kniep, A. Wilms, H.-J. Beister, K. Syassen, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 1520; GaTeHal : R. Kniep, A. Wilms, H.-J. Beister, *Mater. Res. Bull.* 18 (1983) 615.
- [2] InTe : J. H. C. Hogg, H. H. Sutherland, *Acta Crystallogr. Sect. B* 32 (1976) 2689; GaTe : M. Julien-Pouzol, S. Jaulmes, M. Guittard, F. Alpini, *ibid.* B 35 (1979) 2848.
- [3] Kristallographische Daten von $\text{Ga}_3\text{Te}_3\text{I}$: 1408 (1462) Reflexe; $R = 4.8\%$; $\text{Pna}2_1$; $a = 11.168(4)$, $b = 19.529(10)$, $c = 4.102(2)$ Å; $Z = 3$; $\rho_{\text{ver}} = 4.00$ g/cm³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52010, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [4] G. Gerlach, W. Höhle, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 486 (1982) 7.