

- [5] Es wurden auch IR-Messungen an KBr-Preßlingen durchgeführt. Dabei weist das Auftreten einer neuen O-H-Bande bei 3309 cm^{-1} (90 K) auf einen partiellen Halogenaustausch hin; dieses Signal ist der $\text{Pt} \cdots \text{Br} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrücke zuzuordnen. Die Intensität dieser neuen Bande nimmt mit der Dauer der Pulverisierung der Probe zu. Bei KCl-Preßlingen tritt dieses Phänomen nicht auf, was angesichts des vorliegenden Austauscheffekts plausibel erscheint. Die Verschiebung zu höheren Wellenzahlen – im Vergleich zu denen von $\text{Pt} \cdots \text{Cl} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ – deutet auf eine schwächere H-Brückenbindung zum Bromid hin.
- [6] C. Sandorfy in *The Hydrogen Bond*, Vol. 2 (Hrsg.: P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy), North-Holland, Amsterdam, 1976, S. 613.
- [7] D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, J. G. Grasselli, *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Academic Press, Boston, 1991, S. 45.
- [8] Es wurde folgende Gleichung benutzt: $\Delta H^0 = -1.28 (\Delta\nu)^{1/2}$. Siehe z.B. S. G. Kazarian, P. A. Hamley, M. Poliakoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9069.

Ein dreidimensionaler Ferrimagnet aus Ferricyanid- und $[\text{Ni}(\text{tren})]^{2+}$ -Bausteinen**

M. Salah El Fallah, Eva Rentschler, Andrea Caneschi, Roberta Sessoli und Dante Gatteschi*

Dimetallkomplexe, die dem Berliner Blau ähneln, sind als magnetische Materialien bekannt, die unterschiedliche Eigenschaften aufweisen und von denen einige bei hohen Temperaturen magnetisch geordnet sind^[1–10]. Der Ursprung des magnetischen Verhaltens liegt in der dreidimensionalen Struktur der Verbindungen, in denen die Metallionen durch Cyanidbrücken verbunden sind, die starke ferro- oder antiferromagnetische Wechselwirkungen vermitteln. Diese Materialien können als molekulare Magnete betrachtet werden, denn sie sind mit den Synthesemethoden der Molekülchemie herstellbar. Was aber die Möglichkeiten der Abstimmung der magnetischen Eigenschaften betrifft, ähneln sie eher ionischen Magneten. Sie können wie bei Ionengittern nur durch Veränderung der wechselwirkenden Metallzentren verändert werden, während dies bei molekularen Magneten durch Variation des organischen Teils möglich ist.

Vor kurzem haben verschiedene Gruppen einen Hybrid-Ansatz verfolgt, bei dem $[\text{M}(\text{CN})_6]^{n-}$ -Ionen mit Übergangsmetallkomplexen kombiniert wurden, um die Liganden zur Variation der Strukturen zu nutzen. Als Variationen von $[\text{Ni}_3^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$ wurden beispielsweise $[\text{Ni}(\text{en})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[11] (en = Ethylendiamin) und $[\text{Ni}(\text{pn})_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[12] (pn = Propylendiamin) synthetisiert, die eine Strickleiter- bzw. eine zweidimensionale Struktur haben. Die magnetischen Phasenübergänge beider Verbindungen scheinen bei niedrigerer Temperatur aufzutreten als beim Berliner Blau. Wir haben nun festgestellt, daß mit dem Nickelkomplex des vierzähligen Liganden Tris(2-aminoethyl)amin (tren) die Verbindung $[\text{Ni}(\text{tren})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ **1** entsteht, die eine dreidimensionale Struktur aufweist und sich bei ca. 8 K zu einem Ferrimagneten ordnet.

[*] Prof. D. Gatteschi, Dr. M. S. El Fallah, Dr. E. Rentschler, Dr. A. Caneschi, Dr. R. Sessoli
Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Firenze
Via Maragliano, 75/77, I-50144 Firenze (Italien)
Telefax: Int. + (55)354845
E-mail: gatteschi@chimati1.chim1.unifi.it

[**] Wir danken dem Consorzio Interuniversitario Nazionale per la Chimica dei Materiali (INCM) und dem Human Capital and Mobility Grant ERB-CHICT940957 für Stipendien. tren = Tris(2-aminoethyl)amin.

Die Struktur von **1** wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt^[13]. Die asymmetrische Einheit enthält vier Eisenionen auf den speziellen Positionen (1/2,0,0), (0,0,0), (0,1/2,0) und (1/2,0,1/2), die mit den Nickelionen durch Cyanidbrücken verbunden sind (Abb. 1 und 2). Die Ni-Fe-Abstände liegen zwischen 4.958(2) und 5.119(3) Å. Jedes Ni^{II} -Zentrum ist von vier Stickstoffatomen des tren-Liganden und zwei Stickstoffatomen von Cyanid-Gruppen oktaedrisch umgeben. Die Ni-N-Abstände liegen zwischen 2.08(1) und 2.13(1) Å für Ni-N(tren) und zwischen 2.01(1) und 2.15(1) Å für Ni-N(CN). Die Fe-C-Abstände betragen zwischen 1.91(1) und 1.97(1) Å, während die Fe-C-N-Bindungswinkel wie erwartet nur in dem schmalen Be-

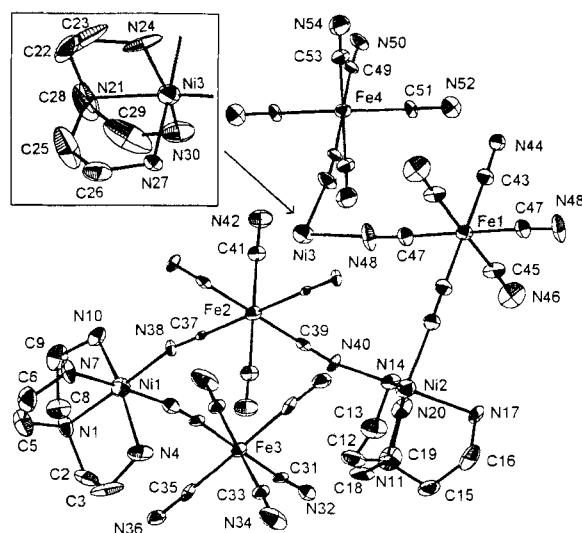


Abb. 1. Struktur von **1** (ohne H_2O -Moleküle) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni1-N38 2.042(11), Ni1-N32 2.055(11), Ni2-N44 2.056(11), Ni2-N40 2.149(11), Ni3-N48 2.008(12), Ni3-N50 2.061(11), Fe1-C45 1.91(2), Fe1-C47 1.913(14), Fe1-C43 1.946(14), Fe2-C41 1.945(14), Fe2-C37 1.950(13), Fe2-C39 1.965(14), Fe3-C35 1.915(14), Fe3-C31 1.921(13), Fe3-C33 1.933(2), Fe4-C51 1.905(13), Fe4-C53 1.928(14), Fe4-C49 1.931(14), C31-N32-Ni1 171.4(10), C37-N38-Ni1 165.6(9), C39-N40-Ni2 148.7(9), C43-N44-Ni2 163.3(10), C47-N48-Ni3 177.5(13), C49-N50-Ni3 170.0(10), N38-Ni1-N32 91.0(4), N44-Ni2-N40 89.4(4), N48-Ni3-N50 89.8(4), N46-C45-Fe1 179(2), N48-C47-Fe1 175.2(13), N44-C43-Fe1 176.3(11), N40-C39-Fe2 169.8(10), N42-C41-Fe2 179.3(11), N38-C37-Fe2 177.8(9), N32-C31-Fe3 177.2(10), N36-C35-Fe3 177.6(11), N34-C33-Fe3 178.1(11), N54-C53-Fe4 178.0(12), N52-C51-Fe4 178.3(11), N50-C49-Fe4 174.5(11).

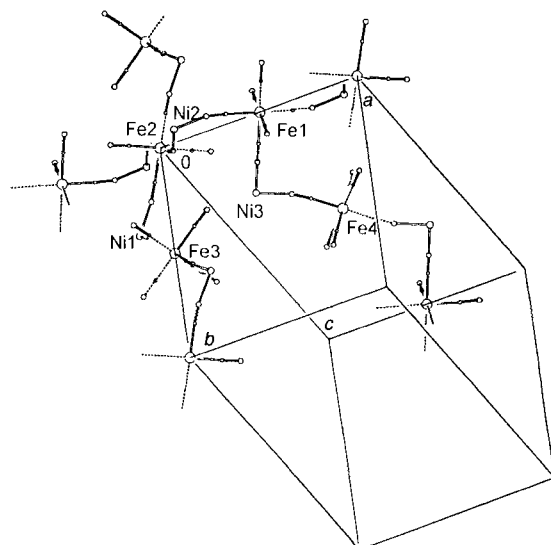


Abb. 2. Vereinfacht dargestellte Packung der Bausteine in **1** (H_2O -Moleküle sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen).

reich zwischen $175(1)$ und $179(1)^\circ$ liegen. Die Ni-N-C-Winkel weichen deutlich von 180° ab und betragen zwischen $149(1)$ und $177(1)^\circ$. Es gibt zwei unterschiedliche Typen von $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Gruppen. Die eine verbrückt vier $[\text{Ni}(\text{tren})]^{2+}$ -Gruppen, die andere nur zwei. Wir können sie als Fe_\square bzw. Fe_Δ bezeichnen. Die dreidimensionale Struktur von **1** kann durch zu den drei Zellachsen parallele Ni-Fe-Ketten beschrieben werden. Wie man in Abbildung 2 erkennen kann, werden die Ketten parallel zur *a*-Achse aus Ni- Fe_\square -Einheiten aufgebaut, während die Ketten parallel zur *b*- und *c*-Achse jeweils vom Ni- Fe_\square -Ni- Fe_Δ -Ni-Typ sind. Jede Fe_\square -Gruppe gehört zu zwei unterschiedlichen, zueinander orthogonalen Ketten.

Das magnetische Verhalten von **1** in einem Feld der Stärke 1 T^[14] wird in Abbildung 3 gezeigt. Der Wert von $\chi_m T$ von

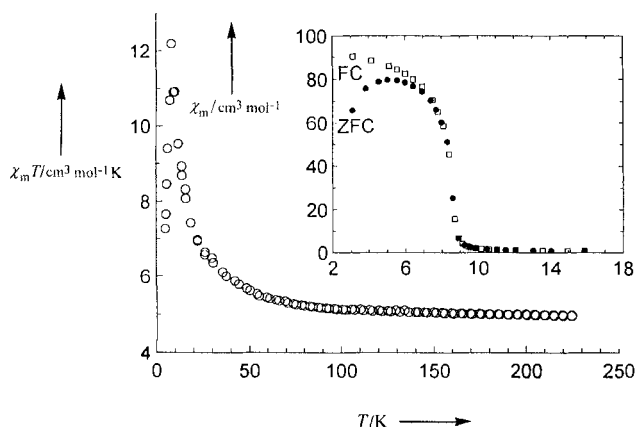


Abb. 3. $\chi_m T$ -Auftragung über *T* einer polykristallinen Probe von **1** bei einem Feld von 1 T. Im Einschub wird die χT -Kurve bei zero-field-cooled (ZFC)- und field-cooled-Magnetisierung dargestellt.

$4.96 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$ bei 225 K liegt nahe bei dem, der für ungekoppeltes Ni_3Fe_2 erwartet wird ($4.88 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$ mit $g_{\text{Ni}} = 2.3$ und $g_{\text{Fe}} = 2.2$). Er steigt mit sinkender Temperatur langsam an und erreicht ein Maximum von $12.19 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$ bei ca. 8.4 K. Unterhalb dieser Temperatur sinkt der Wert wieder. Das gleiche Verhalten wurde bei vielen Verbindungen beobachtet, die sich bei einer kritischen Temperatur von ca. 10 K ferromagnetisch ordnen, wie beispielsweise $[\text{Ni}(\text{en})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ und $[\text{Ni}(\text{pn})_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{ClO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ ^[11, 12]. Die ferromagnetische Wechselwirkung zwischen Fe^{III} - und Ni^{II} -Ionen läßt sich durch die strikte Orthogonalität der magnetischen Orbitale der Ni^{II} - und der low-spin- Fe^{III} -Zentren erklären.

Um die magnetischen Ordnungsvorgänge von **1** zu beschreiben, wurde die Magnetisierung zwischen 3 und 16 K gemessen (Einschub in Abb. 3). Die Magnetisierung, die nach Abkühlen der Probe ohne Feld beim anschließenden Erwärmen in einem Feld von 80 G gemessen wurde (zero-field-cooled (ZFC)-Magnetisierung), weist ein Maximum bei 5.5 K auf und fällt unterhalb 8 K schnell mit steigender Temperatur ab. Beim erneuten Abkühlen der Probe führt der Kurvenverlauf unter 8 K zu einem Plateau, was den Übergang zu einer magnetisch geordneten Phase bestätigt.

Der Verlauf der reduzierten Magnetisierung $M/N\mu_B$ (Abb. 4) zeigt eine spontane Magnetisierung nahe dem Feld Null, die den Wert 1.98 erreicht. Dies entspricht dem Spinzustand $S = 1$. Wird die angelegte Feldstärke auf 1 T erhöht, steigt die Magnetisierung weniger stark als erwartet. Über 1 T wird die Kurve steiler und erreicht bei 7 T den Wert 7.2. Es wurde eine Hysterese mit einem Koercitivfeld kleiner als 30 G beobachtet. Dies scheint

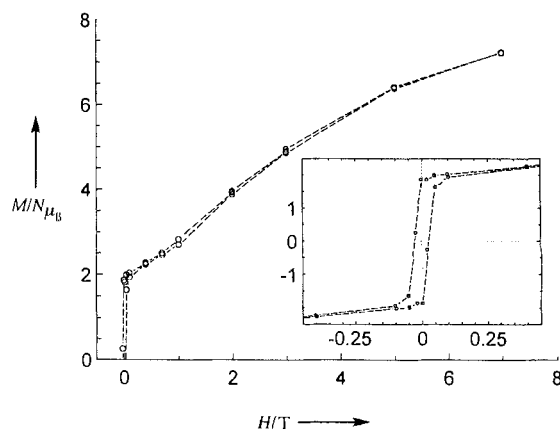


Abb. 4. $M/N\mu_B$ -H-Auftragung einer polykristallinen Probe von **1** bei 3 K. Die Hysterese-Kurve wird im Einschub dargestellt.

auf eine schwache magnetische Anisotropie und die Abwesenheit irreversibler Bewegungen der Domängengrenzen hinzuweisen, was zu einer großen Hysterese führen würde^[15].

Die rasche Sättigung der Magnetisierung beim Wert $S = 1$ bei schwachem Feld, das starke Ansteigen in einem Feld von ca. 2 T und das schwache Ansteigen bei höheren Feldstärken läßt eine ferrimagnetische Ordnung vermuten. Diese wird durch eine schwache antiferromagnetische Wechselwirkung bestimmt, die sich bei äußeren Feldstärken über 1 T umkehrt. Ni-Fe-Wechselwirkungen sind normalerweise ferromagnetisch. Es konnte festgestellt werden, daß die Bindungslängen einer verbrückenden CN-Gruppe (C39, N40) zu den Metallionen Fe2 und Ni2 in **1** jeweils im Vergleich mit den anderen vergrößert sind. Nimmt man an, daß bei sehr geringen Feldstärken die alternierenden Ni- Fe_\square -Ni- Fe_Δ -Ni-Ketten bereits ferromagnetisch geordnet und Ni2 und Fe2 sehr schwach antiferromagnetisch gekoppelt sind, resultiert ein nicht kompensierter Spin von $S = 1$, was mit dem beobachteten Wert von 1.98 der reduzierten Magnetisierung übereinstimmt.

1 ist ein Beispiel eines dreidimensionalen molekularen Ferrimagneten. Da aber das dreidimensionale Gitter durch die Wechselwirkung von Ketten entsteht, ist die magnetische Vernetzung schwach und die kritische Temperatur liegt tiefer als bei $\text{Ni}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$ ^[5]. Die schwache Wechselwirkung, die durch eine CN-Gruppe vermittelt wird, senkt die kritische Temperatur weiter.

Experimentelles

Zu einer Lösung von 3 mmol $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ in 50 mL Wasser werden 3 mmol des Liganden gegeben. Nach einigen Minuten Rühren wird die erhaltene Lösung mit 2 mmol $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ gelöst in 30 mL Wasser, versetzt. Langsames Eindunsten der erhaltenen Lösung ergibt für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle. Die Elementaranalyse lieferte befriedigende Ergebnisse.

Eingegangen am 28. März 1996 [Z 8982]

Stichworte: Eisenverbindungen · Ferrimagnetismus · Magnetochemie · Nickelverbindungen

- [1] F. Herren, P. Fischer, A. Lüdi, W. Hälgl, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 956.
- [2] R. Klenze, B. Kanellakopoulos, G. Trageser, H. H. Eysel, *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 5819.
- [3] W. D. Griebler, D. Babel, *Z. Naturforsch. B* **1982**, 37, 832.
- [4] W. Kurtz, D. Babel, *Solid State Commun.* **1983**, 48, 277.
- [5] V. Gadet, M. Bujoli-Doeuff, L. Force, M. Verdaguer, K. E. Malkhi, A. Deroy, J. P. Besse, C. Chappert, P. Veillet, J. P. Renard, P. Beauvillain in *Magnetic Molecular Materials*, Vol. 198 (Hrsg.: D. Gatteschi, O. Kahn, J. S. Miller, F. Palacio), NATO ASI Series E, Plenum, New York, **1991**, S. 281.
- [6] V. Gadet, T. Mallah, I. Castro, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9213.

- [7] T. Mallah, M. Thiébaud, M. Verdaguier, P. Veillet, *Science* **1993**, 262, 1554.
 [8] W. R. Entley, G. S. Girolami, **1994**, 33, 5165; *ibid.* *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 2262.
 [9] T. Mallah, S. Ferlay, C. Auberger, C. Hélyar, F. L'Hermite, R. Ouahès, J. Vaissermann, M. Verdaguier, P. Veillet, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1995**, 273, 141.
 [10] W. R. Entley, C. R. Treadway, G. S. Girolami, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1995**, 273, 153.
 [11] M. Ohba, N. Maruono, H. Okawa, T. Enoki, J. M. Latour, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 11566.
 [12] M. Ohba, H. Okawa, T. Ito, A. Ohto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1545.
 [13] Physikalische und kristallographische Daten von **1**: $M_r = 1146.90$, triklin, $P\bar{1}$, $a = 14.205(5)$, $b = 14.665(5)$, $c = 15.318(5)$ Å, $\alpha = 63.170(5)$, $\beta = 82.740(5)$, $\gamma = 80.280(5)^\circ$, $V = 2802(2)$ Å³, $F(000) = 1196$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.359$ g cm⁻³, $\mu = 5.638$ mm⁻¹, Kristalldimensionen $= 0.2 \times 0.2 \times 0.4$ mm³, $T = 25^\circ\text{C}$, ω -2 θ -Scan, $4.30 < \theta_{\text{max}} < 49.94$. 4908 Reflexe wurden gemessen, davon waren 4680 symmetrieunabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0859$), 4678 mit $I > 4\sigma(I)$. Korrekturen: Lorentz- und Polarisationskorrektur, empirische Absorptionskorrektur mit dem DIFABS-Programm (max./min. = 1.2/0.8) [16]; Strukturlösung: Direkte Methoden (SIR92 [17]); 4678 Reflexe mit $I > 4\sigma(I)$ wurden in die Verfeinerung (SHELX93 [18]) einbezogen; die Position der nicht zu H₂O-Molekülen gehörenden H-Atome wurden mittels des Reiter-Modells mit gleichen isotropen Temperaturfaktoren in die Verfeinerung einbezogen. Ein beachtlicher Teil der Wassermoleküle war fehlgeordnet, was sich in großen Temperaturfaktoren zeigte. Eine Verfeinerung mit gespaltenen Lagen führte zu einem komplexen Modell mit dreiviertel-, halb- und viertelbesetzten Lagen für etliche Wassermoleküle. In der Summe wurden sechs Wassermoleküle gefunden. Die abschließende Verfeinerung führte zu $R_1 = 0.0787$, $wR_2 = 0.2282$ (alle Daten), max./min. Restelektronendichte: $0.64/-0.52$ e Å⁻³. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-63“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: techcd@chemcrs.cam.ac.uk).
 [14] Die Messungen des magnetischen Verhaltens einer polykristallinen Probe wurden mit einem Métrolique-MSO3-SQUID-Gerät durchgeführt. Der Beitrag des Probenhalters wurde bei gleichen Temperaturen und Feldstärken separat bestimmt. Diamagnetische Korrekturen wurden aus Pascal-Konstanten abgeschätzt.
 [15] A. H. Morrish, in *The Physical Principles of Magnetism*, Wiley, **1965**, S. 382.
 [16] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, 39, 158.
 [17] A. Altomare, G. Casciarano, C. Giacovazzo, A. Cuaghiardi, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, 27, 1045.
 [18] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Universität Göttingen, **1993**.

Saccharid-Ummantelung oligovalenter Amine: Synthese Thioharnstoff-verbrückter Cluster-Glycoside aus Glycosylisothiocyanaten**

Thisbe K. Lindhorst* und Christoffer Kieburg

Die spezifische Wechselwirkung zwischen Kohlenhydraten und Proteinen ist für viele Zelladhäsionsphänomene von grundlegender Bedeutung^[1]. So wird die Rekrutierung von Leukozyten an den Ort chronischer oder akuter Entzündungen durch die Wechselwirkung zwischen Selectinen und dem Sialyl-Lewis^x-Tetrasaccharid eingeleitet^[2]. Die Phagozytose von Bakterien wird durch Kohlenhydrat-Protein-Wechselwirkungen vermittelt^[3].

[*] Dr. T. K. Lindhorst, C. Kieburg
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Martin-Luther-King-Platz 6, D-20146 Hamburg
 Telefax: Int. + 40/4123-4325
 E-mail: tkind@chemie.uni-hamburg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Prof. J. Thiem sind wir für seine wertvolle Unterstützung zu Dank verpflichtet. Herrn Dr. V. Havlicek danken wir für die Aufnahme der Elektrospray-Massenspektren, Frau Dipl.-Chem. A. Jacob für die MALDI-TOF-Experimente und Herrn Dr. V. Sinnwell für die Hochtemperatur-NMR-Messungen.

Auch die Adhäsion von Mikroben an ihre Wirtszellen hängt in vielen Fällen von der Interaktion bakterieller und viraler Lektine mit den Oberflächensacchariden des Wirtes ab^[4], und das Mannose-bindende Protein (MBP)^[5], ein Produkt der primären Immunantwort, erkennt Oligosaccharide auf der Oberfläche von Bakterien, die es von eigenen Zuckerepitopen unterscheiden kann^[6]. Es gibt sogar Hinweise darauf, daß Kohlenhydrat-Protein-Wechselwirkungen bei der Steuerung des Auswachsens von Neuriten eine Rolle spielen^[7].

Für die Untersuchung und die Manipulation von Kohlenhydrat-Protein-Wechselwirkungen werden geeignete Glycomimetica benötigt, die mit den natürlichen Kohlenhydrat-Liganden konkurrieren können^[8]. Dafür hat sich in vielen Fällen das „Clustern“ von Sacchariden als günstig erwiesen, weil die Vielfachung spezifischer Zuckerepitope in einem Molekül zu teilweise stark erhöhten Aviditäten bei den untersuchten Adhäsionsvorgängen führt^[9]. Dieses Phänomen wird als „Cluster-Effekt“ bezeichnet und wurde zuerst für das Galectin auf Hepatozyten nachgewiesen^[10]. Seitdem wurde das Clustern von Glycosiden vor allem im Zusammenhang mit der Inhibierung des Hämagglutinins des Influenza-Virus untersucht^[11]. Häufig wurden für den mehrfachen Einbau von Sacchariden in ein Molekül Copolymerisationen^[12] oder Telomerisationen^[13] verwendet, während inzwischen zunehmend Dendrimere als Kernbausteine für die Synthese von Cluster-Glycosiden mit exakt definierter Struktur eingesetzt werden^[14]. In jüngster Zeit ist auch das Clustern von Sialyl-Lewis^x-Tetrasacchariden im Zusammenhang mit der Kontrolle der Leukozytenrekrutierung bei entzündlichen Prozessen untersucht worden^[15].

Kürzlich haben wir eine praktische Methode zur Herstellung von Glycosylisothiocyanaten beschrieben^[16], welche diese vielseitigen Kohlenhydratderivate leicht im Grammaßstab zugänglich macht. Wir zeigen, daß Glycosylisothiocyanate zur Herstellung von Cluster-Glycosiden ideal geeignet sind. Die leicht ablaufende Reaktion von Isothiocyanaten und Aminen zu Thioharnstoffen läßt sich allgemein auf die Umsetzung von Glycosylisothiocyanaten mit oligovalenten Aminen übertragen und liefert sofort die entsprechenden mehrarmigen, Thioharnstoff-verbrückten Glykokonjugate.

Wir haben die Reaktion mit dem trivalenten Tris(2-aminoethyl)amin **1** und unterschiedlich konfigurierten, sowohl Mono- als auch Disaccharid-Glycosylisothiocyanaten durchgeführt und die entsprechenden, dreifach zuckerfunktionalisierten Produkte in sehr guten Ausbeuten erhalten. Die Zuckereinheiten lassen sich nach Zemplen problemlos mit Natriummethanolat in Methanol entschützen, ohne daß die Thioharnstoffgruppe angegriffen wird (Schema 1). So lieferten die acetylierten Glycosylisothiocyanate der *gluco*-, *manno*-, *galacto*-, *cellobio*- und *lacto*-Reihe die Tris(2-glycosylthioharnstoffethyl)amine **2–6** in Ausbeuten zwischen 70 und 85% über zwei Stufen^[17].

Die Konfiguration am anomeren Zentrum der Zuckerreste wird durch die Konfiguration des eingesetzten Glycosylisothiocyanates festgelegt und bleibt während der Reaktion unangetastet. Es besteht allerdings die Gefahr der basenkatalysierten O → N-Acylgruppenwanderung aus den acetylgeschützten Glycosylisothiocyanaten auf die endständigen Aminogruppen der Kern-Moleküle: Bei falscher Reaktionsführung bildet sich lediglich der Bis(glycosylthioharnstoff)-Cluster, während die dritte Aminogruppe acetyliert und damit blockiert wird, was zu niedrigeren Ausbeuten und Strukturdefekten in der Peripherie des Clusters führt. Diese unerwünschte Reaktion kann dadurch unterdrückt werden, daß man das oligovalente Kern-Molekül in stark verdünnter Lösung zu einer siedenden Lösung des jeweiligen Glycosylisothiocyanates in Dichlormethan tropft.