

Wir konnten zeigen, daß sich Glycosylisothiocyanate mit dendritischen Polyaminen zu Thioharnstoff-verbrückten Cluster-Glycosiden mit definierter Struktur verknüpfen lassen. Ausgehend von einfachsten Edukten können so in lediglich zwei Reaktionsschritten unterschiedlichste Cluster-Glycoside – auch im Grammaßstab – zügig bereitgestellt werden, deren Kohlenhydratepitope hinsichtlich Zahl und Art ohne weiteres variiert werden können.

# Experimentelles

**12:** Eine Lösung von 40 mg (0.028 mmol) **9** ( $G = 1.0$ ) in 10 mL DMF wird langsam zu einer siedenden Lösung von 122 mg (0.31 mmol, 11.2 Äquiv.) 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- $\alpha$ -D-mannopyranosylisothiocyanat in 50 mL Dichlormethan getropft. Das Reaktionsgemisch wird 6 h unter Rückfluß erhitzt, das Lösungsmittel anschließend abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel 0.04–0.063 mm;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ , 9/1). Das acetylierte Produkt wird in 80 mL absolutem Methanol gelöst und der pH-Wert der Lösung mit einer frisch bereiteten 1 N Natriummethanolat-Lösung auf 8–9 eingestellt. Das Reaktionsgemisch wird bei 40 °C gerührt bis die Reaktion beendet ist, dann wird mit Ionenaustauscher (Dowex,  $\text{H}^+$  W50  $\times$  8) neutralisiert, vom Ionenaustauscher abfiltriert, mit Wasser gewaschen und das Methanol abdestilliert. Der verbleibende Rückstand wird gefriergetrocknet. Man erhält 49 mg (0.015 mmol, 55 %) **12** als weißes Lyophilisat. MALDI-TOF-MS (Matrix: 2,5-Dihydroxybenzoesäure):  $m/z$ : 3192 (ber. ( $\text{C}_{118}\text{H}_{216}\text{N}_{34}\text{O}_{52}\text{S}_8$ ): 3198.31 [ $(M+H)^+$ ]).

Eingegangen am 21. März,  
veränderte Fassung am 21. Mai 1996 [Z8961]

**Stichworte:** Dendrimere · Glycokonjugate · Glycosylthioharnstoffe

- [1] a) M. Fukuda, *Bioorg. Med. Chem.* **1995**, 3, 207–215; b) Y. C. Lee, R. T. Lee, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 26, 323–327.
- [2] A. Giannis, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 188–191; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 178–181.
- [3] I. Ofek, N. Sharon, *Infect. Immun.* **1988**, 56, 539–547.
- [4] a) N. Sharon, *FEBS Lett.* **1987**, 217, 145–157; b) K.-A. Karlsson, *Ann. Rev. Biochem.* **1989**, 58, 309–350; c) *Curr. Opin. Struct. Biol.* **1995**, 5, 622–635.
- [5] a) W. I. Weis, R. Kahn, R. Fourme, K. Dricakamer, W. A. Hendrickson, *Science* **1991**, 254, 1608–1615; b) M. W. Turner, *Biochem. Soc. Trans.* **1994**, 22, 88–94.
- [6] a) R. A. B. Ezekowitz, *Curr. Biol.* **1992**, 2, 147–149; b) J. G. Raynes, *Biochem. Soc. Trans.* **1994**, 22, 69–74.
- [7] T. Feizi, *TIBS* **1994**, 19, 233–234.
- [8] Y. C. Lee, *Biochem. Soc. Trans.* **1993**, 21, 460–463.
- [9] a) S. A. DeFrees, F. C. A. Gaeta, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7549–7550; b) E. S. Litischer, K. Juntunen, A. Seppo, L. Penttilä, R. Niemälä, O. Renkonen, P. M. Wassarman, *Biochemistry* **1995**, 34, 4662–4669.
- [10] a) D. T. Connolly, R. R. Townsend, K. Kawaguchi, W. R. Bell, Y. C. Lee, *J. Biol. Chem.* **1982**, 257, 939–945; b) Y. C. Lee, R. R. Townsend, M. R. Hardy, J. Lönngren, J. Arnarp, M. Haraldsson, H. Lönn, *ibid.* **1983**, 258, 199–202; c) E. A. L. Biessen, D. M. Beuting, H. C. P. F. Roelen, G. A. van de Marel, J. H. van Boom, T. J. C. van Berkel, *J. Med. Chem.* **1995**, 38, 1538–1546.
- [11] a) S. Sabesan, J. Ø. Duus, S. Neira, P. Domaille, S. Kelm, J. C. Paulson, K. Bock, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8363–8375; b) C. Unverzagt, S. Kelm, J. C. Paulson, *Carbohydr. Res.* **1994**, 251, 285–301.
- [12] a) A. Spaltenstein, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 686–687; b) K. H. Mortell, M. Gingras, L. L. Kiessling, *ibid.* **1994**, 116, 12053–12054.
- [13] a) S. Aravind, W. K. C. Park, S. Brochu, R. Roy, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 7739–7742; b) W. K. C. Park, S. Aravind, A. Romanowska, J. Renaud, R. Roy, *Methods Enzymol.* **1994**, 242, 294–304; c) R. Roy, D. Zanini, S. J. Meinier, A. Romanowska, *ACS Symp. Ser.* **1994**, 560, 104–119.
- [14] a) R. Roy, D. Zanini, S. J. Meinier, A. Romanowska, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1869–1872; b) T. Toyokuni, A. K. Singhal, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 231–242; c) R. Roy, W. K. C. Park, Q. Wu, S.-N. Wang, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 4377–4380; d) D. Zanini, W. K. C. Park, R. Roy, *ibid.* **1995**, 36, 7383–7386; e) K. Aoi, K. Itoh, M. Okada, *Macromolecules* **1995**, 28, 5391–5393; f) N. Jayaraman, S. A. Negogodiev, J. F. Stoddart, *Abstr. Pap. Eurocarb VIII* (Sevilla) **1995**, A-148; g) R. Roy in *Modern Methods in Carbohydrate Synthesis* (Hrsg.: S. H. Khan, R. A. O'Neill), Harwood, Amsterdam, **1996**, S. 378–402.
- [15] a) G. Kretschmar, U. Sprengard, H. Kunz, E. Bartnik, W. Schmidt, A. Toepfer, B. Hörsch, M. Krause, D. Seiffge, *Tetrahedron* **1995**, 51, 13015–13030; b) U. Sprengard, M. Schudok, W. Schmidt, G. Kretschmar, H. Kunz, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 359–362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 321–324.
- [16] T. K. Lindhorst, C. Kieburg, *Synthesis* **1995**, 1228–1230.
- [17] Tris[2-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- $\alpha$ -D-mannopyranosyl)thioharnstoffethyl]amin ( $\text{C}_{51}\text{H}_{75}\text{N}_3\text{O}_{22}\text{S}_3$ ): FAB-MS:  $m/z$ : 1314 ( $M+H^+$ ), 1336 ( $M+Na^+$ );  $[\alpha]_D^{20} = +50.4$  ( $c = 1.0$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ );  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO):  $\delta = 8.75$  (d, 3 H,

$\text{NHCH}$ ), 7.61 (br. s, 3 H,  $\text{NHCH}_2$ ), 5.95 (dd, 3 H, H-1), 5.39 (dd, 3 H, H-3), 5.11 (m, 6 H, H-2, H-4), 4.18 (dd, 3 H, H-6), 4.00 (dd, 3 H, H-6'), 3.89 (ddd, 3 H, H-5), 3.60 (d, 6 H,  $\text{CH}_2\text{NH}$ ), 2.72 (t, 6 H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 2.13, 2.02, 2.01, 1.97 (je s, je 9 H, 12OAc)  $J(\text{NH}, \text{H}1) = 8.0$ ,  $J(2,3) = 3.5$ ,  $J(3,4) = 9.7$ ,  $J(4,5) = 9.6$ ,  $J(5,6) = 5.1$ ,  $J(5,6') = 2.5$ ,  $J(6,6') = 12.2$  Hz;  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.89 MHz, DMSO):  $\delta = 182.84$  (C=S), 170.03, 169.64, 169.61, 169.39 (C=O), 79.20 (C-1), 69.28, 68.98, 68.43, 66.09 (C-2, C-3, C-4, C-5), 62.01 (C-6), 52.08 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 41.99 ( $\text{CH}_2\text{NH}$ ), 20.62, 20.57, 20.45, 20.43 ( $\text{COCH}_3$ ). – Tris[2-( $\alpha$ -D-mannopyranosyl)thioharnstoffethyl]amin **3** ( $\text{C}_{27}\text{H}_{51}\text{N}_7\text{O}_{15}\text{S}_3$ ): Elektrospray-MS:  $m/z$ : 810 ( $M+H^+$ );  $[\alpha]_D^{20} = +91.5$  ( $c = 1.0$  in  $\text{H}_2\text{O}$ );  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 5.55$  (br. s, 3 H, H-1), 4.08 (br. s, 3 H, H-2), 3.89–3.86 (m, 6 H, H-3, H-6), 3.78 (dd, 3 H, H-6'), 3.74–3.69 (m, 9 H, H-4,  $\text{CH}_2\text{NH}$ ), 3.57 (ddd, 3 H, H-5), 2.87 (t, 6 H,  $\text{CH}_2\text{N}$ );  $J(3,4) = 9.1$ ,  $J(4,5) = 9.1$ ,  $J(5,6) = 2.1$ ,  $J(5,6') = 6.4$ ,  $J(6,6') = 12.2$  Hz;  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.89 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 181.94$  (C=S), 82.84 (C-1), 74.02, 70.94, 69.95, 67.72 (C-2, C-3, C-4, C-5), 61.27 (C-6), 52.78 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 43.11 ( $\text{CH}_2\text{NH}$ );  $J(\text{H}1, \text{C}1) = 165$  Hz.

- [18] D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard III, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 119–157; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 113–151.
- [19] In Zusammenarbeit mit dem Forschungszentrum Borstel testen wir derzeit die Eigenschaften von Cluster-Mannosiden als Inhibitoren der Agglutination von Typ-1-Fimbrien aus *Escherichia coli* mit Hefezellen in Abhängigkeit von Struktur und Zahl der mit Zuckerbausteinen funktionalisierten Arme der Cluster-Mannoside (N. Firon, S. Ashkenazi, D. Mirelman, I. Ofek, N. Sharon, *Infect. Immun.* **1987**, 55, 472–476). Für die Untersuchung der biologischen Funktionen von Glycoproteinen des CD66-Clusters werden ebenfalls Cluster-Mannoside benötigt (S. L. Sauter, S. M. Rutherford, C. Wagener, J. E. Shively, S. A. Hefta, *J. Biol. Chem.* **1993**, 268, 15510–15516).

## Hervorragende Gelbildung durch und chirale Aggregate aus Alkylamiden, die aus *trans*-1,2-Diaminocyclohexan erhalten wurden

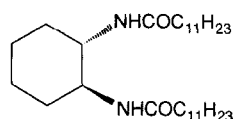
Kenji Hanabusa\*, Manabu Yamada, Mutsumi Kimura und Hirofusa Shirai

Der Entwicklung von Bausteinen, die sich zu Supermolekülen im Nanomaßstab organisieren können, wird sehr viel Interesse entgegengebracht<sup>[1, 2]</sup>. Wir untersuchen Gelbildner zum Härten organischer Flüssigkeiten und interessieren uns besonders für selbstkomplementäre Moleküle, in denen funktionelle Gruppen eines Moleküls mit komplementären Gruppen eines Nachbarmoleküls wechselwirken<sup>[3–6]</sup>, da unsere bisherigen Ergebnisse zeigen, daß derartige Wechselwirkungen, die zu makromolekülartigen Aggregaten führen, für die Gelbildung notwendig sind. Hier berichten wir über die bemerkenswerte Fähigkeit von Alkylamiden, die aus *trans*-1,2-Diaminocyclohexan erhalten wurden, zur Gelbildung und über die in organischen Lösungsmitteln resultierenden chiralen Aggregate.

In jüngster Zeit gab es mehrere Berichte über eine thermoreversible Gelbildung durch niedermolekulare organische Verbindungen<sup>[7–13]</sup>. Wir haben Verbindungen, die thermoreversible physikalische Gele bilden, untersucht, wobei intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen und van-der-Waals-Wechselwirkungen die wichtigsten Triebkräfte sind. Drei Hauptbedingungen müssen gute Gelbildner erfüllen: 1) Sie müssen durch intermolekulare Wechselwirkungen zu makromolekülartigen Aggregaten führen. 2) Diese Aggregate müssen sich verflechten. 3) Es darf zu keiner Kristallisation des metastabilen Gels kommen.

[\*] Prof. K. Hanabusa, M. Yamada, Dr. M. Kimura, Prof. H. Shirai  
Department of Functional Polymer Science  
Faculty of Textile Science & Technology  
Shinshu University  
Ueda, Nagano 386 (Japan)  
Telefax: Int. + 268/24-7248  
E-mail: hanaken@gipc.shinshu-u.ac.jp

Wir haben uns nun auf das einfache Diamid **1** konzentriert, in der Erwartung, daß es durch das Zusammenwirken zweier nichtkovalenter Kräfte – der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Amidfunktionen benachbarter Moleküle und der hydrophoben Wechselwirkung der langen Kohlenwasserstoffketten-makromolekulartige Aggregate bildet. Das (1*R*,2*R*)-Cyclohexanderivat **1** wurde durch Umsetzung von (1*R*,2*R*)-(–)-1,2-Diaminocyclohexan mit Lauroylchlorid



**1** *trans* (1*R*, 2*R*)  
**2** *trans* (1*S*, 2*S*)

in Gegenwart von Triethylamin in THF erhalten.

Ein typischer Test zur Gelbildung wurde wie folgt durchge-

führt: Eine abgewogene Menge **1** wurde in einem mit Septum verschlossenen Reagenzglas mit einer organischen Flüssigkeit (1 mL) gemischt und die Mischung so lange erhitzt, bis sich der Feststoff gelöst hatte. Die resultierende Lösung wurde eine Stunde lang auf 25 °C gekühlt und die Gelbildung dann visuell überprüft. Wenn das Gel einmal gebildet ist, ist es auch stabil, und man kann das Reagenzglas umdrehen, ohne daß das Gel seine Form ändert. Die gebildeten Gele waren so stabil, daß sie sich selbst innerhalb eines halben Jahres nicht in viskoelastische Fluide oder Kristalle umwandelten. Die minimal zur Gelbildung nötigen Konzentrationen von **1** sind in Tabelle 1 zusam-

Tabelle 1. Für die Gelbildung bei 25 °C minimal benötigte Konzentration *c* von **1** in g pro L Lösungsmittel.

Lösungsmittel	<i>c</i> (1)	Lösungsmittel	<i>c</i> (1)
Hexan	6	1,4-Dioxan	12
Cyclohexan	11	Benzol	20
Methanol	20	Toluol	12
Ethanol	33	Chlorbenzol	22
1-Propanol	44	Nitrobenzol	12
2-Propanol	40	Dimethylsulfoxid	12
Ethylacetat	8	<i>N,N</i> -Dimethylformamid	10
Aceton	10	<i>N,N</i> -Dimethylacetamid	11
2-Butanon	15	Sojaöl	7
Cyclohexanon	13	Kerosin	7
Acetonitril	5	Leichtöl	8
Pyridin	25	Siliconöl	2
Tetrachlormethan	23	Paraffinöl	3

mengefaßt. Überraschenderweise kann **1** mit einer Vielzahl organischer Flüssigkeiten wie Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Ketonen, Estern, Ethern, aprotischen, polaren Verbindungen, aromatischen Verbindungen, Mineralöl und Speiseöl physikalische Gele bilden und so diese Flüssigkeiten härten. Über einen solchen universellen Gelbildner wurde bisher mit Ausnahme des Octadecylamids von *N*-Benzyloxycarbonyl-L-valyl-L-valin<sup>[7]</sup> nicht berichtet. Die zur Gelbildung bei einem Liter Hexan, Ethanol, Ethylacetat, Acetonitril, Tetrachlormethan, Toluol oder *N,N*-Dimethylformamid nötigen Menge **1** betragen 6 g, 33 g, 8 g, 5 g, 23 g, 12 g bzw. 10 g. Das bedeutet, daß 1 Molekül **1** mit etwa 600 Molekülen Hexan, 200 Molekülen Ethanol, 600 Molekülen Ethylacetat, 1800 Molekülen Acetonitril, 200 Molekülen Tetrachlormethan, 400 Molekülen Toluol und 600 Molekülen *N,N*-Dimethylformamid wechselwirkt. Es ist wichtig anzumerken, daß das aus *cis*-1,2-Diaminocyclohexan hergestellte, **1** entsprechende *cis*-Isomer mit keiner der Flüssigkeiten ein Gel bildet. Außerdem entstehen mit dem Racemat aus **1** und dem *S,S*-Enantiomer **2** nur instabile Gele, die innerhalb einiger Stunden Cokristalle bilden, obwohl **2** selbst die gleichen Gelbildungseigenschaften wie **1** zeigt. Die Einführung einer hydropho-

ben Gruppe größer als Hexanoyl in (1*R*,2*R*)-(–)-1,2-Diaminocyclohexan ist für die Gelbildung Voraussetzung. Dies zeigt das Scheitern der Gelbildung, wenn der lipophile Rest auf eine Kette aus vier Kohlenstoffatomen verkürzt wird.

Das FT-IR-Spektrum eines mit **1** oder **2** gebildeten Cyclohexangels enthält charakteristische breite Banden bei 3279 und 1637 cm<sup>-1</sup>, die den N–H- bzw. C=O-Schwingungen der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zugeordnet werden. Das FT-IR-Spektrum von **1** (in KBr) enthält ebenfalls zwei Banden in diesem Bereich (bei 3286 und 1638 cm<sup>-1</sup>), was das Vorliegen von Wasserstoffbrücken auch hier anzeigt. Diese Ergebnisse stimmen mit dem überein, was man erwartet, wenn sowohl im Gel als auch im Feststoff Assoziation durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei äquatorial angeordneten Amideinheiten auftritt und dabei lange Sequenzen aus Wasserstoffbrückenbindungen entstehen. Das FT-IR-Spektrum einer homogenen Cyclohexanlösung des *cis*-Isomers von **1** zeigte breite Banden bei 3300 und 1671 cm<sup>-1</sup>, die Gruppen ohne Wasserstoffbrückenbindungen zugeordnet werden können. Die Werte des *cis*-Isomers lassen sich erklären, wenn man annimmt, daß makromolekulartige Aggregate nicht entstehen, weil axial positionierte Amideinheiten keine Wasserstoffbrücken bilden können. Deshalb hat das *cis*-Isomer auch keine Gelbildungsfähigkeit.

Der Sol-Gel-Übergang von **1** ist temperaturabhängig: Die zur Gelbildung minimal nötige Konzentration steigt mit der Temperatur. Aus dem Sol-Gel-Phasendiagramm, in dem diese Konzentration gegen die Temperatur aufgetragen ist, lassen sich die thermodynamischen Parameter<sup>[14]</sup> für den Übergang vom Sol zum Gel in Toluol wie folgt ermitteln:  $\Delta H(40^\circ\text{C}) = -65 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta S(40^\circ\text{C}) = -160 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Diese Werte zeigen, daß der enthalpische Beitrag die ungünstige Entropieänderung bei der Gelbildung überkompensiert. Der Wert für  $\Delta H$  legt nahe, daß bei der Bildung des Gels in Toluol zwei Wasserstoffbrücken pro Molekül neu entstehen. Die thermodynamischen Parameter stimmen mit den Beobachtungen aus den FT-IR-Spektren überein.

Um die chirale Struktur der Aggregate im Gel zu untersuchen, wurde dessen Circular dichroismus gemessen. In Abbildung 1 sind die CD-Spektren lockerer Gele (1 mM; 0,0677 Gew.-%) aus **1** oder **2** und Acetonitril wiedergegeben. Für die Interpretation wichtig ist, daß gezeigt werden konnte, daß die Beiträge durch Lineardichroismus zu den CD-Spektren nahezu vernachlässigbar sind. Das CD-Spektrum von **1** zeigt bei 20 °C bemerkenswert starke Banden, die von den Amideinheiten herrühren:  $[\theta]_{201} = +4.20 \times 10^4$ ,  $[\theta]_{213} = -1.73 \times 10^5 \text{ }^\circ\text{cm}^2 \text{ dmol}^{-1}$ . (Die entsprechenden Werte

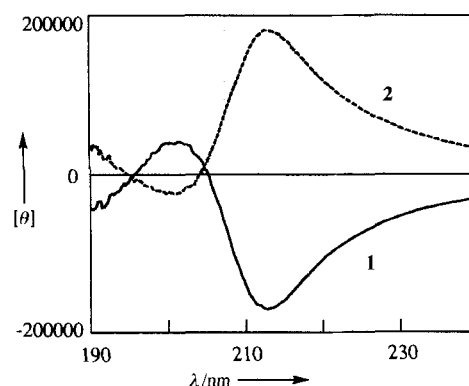
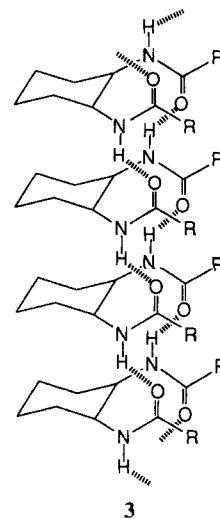


Abb. 1. CD-Spektren von **1** und **2** in Acetonitril;  $c(1) = c(2) = 1.0 \text{ mM}$ . Die molare Elliptizität  $[\theta]$  ist in  $^\circ\text{cm}^2 \text{ dmol}^{-1}$  angegeben.  $T = 20^\circ\text{C}$ .

für das *S,S*-Enantiomer **2** sind  $[\theta]_{201} = -2.69 \times 10^4$  und  $[\theta]_{213} = +1.82 \times 10^5 \text{ }^\circ\text{cm}^2\text{dmol}^{-1}$ .) Diese starken Banden nehmen mit zunehmender Temperatur ab und verschwinden bei 50 °C, wenn das lockere Gel in eine isotrope Lösung übergeht. Das Verschwinden der CD-Signale in der isotropen Lösung führte uns zu der Folgerung, daß die CD-Banden von einem chiralen Aggregat aus **1** herrühren und nicht von einer chiralen Konformation von **1**. In Anbetracht der Tatsache, daß ein solch stark verstärkter CD aus einer Excitonkopplung zwischen organisierten Chromophoren resultiert, deutet der beobachtete CD darauf hin, daß das aus **1** gebildete Aggregat zu helicalen Stapeln organisiert ist.

Die Ergebnisse der CD-spektroskopischen Studien veranlaßten uns, die chiralen Aggregate unter dem Elektronenmikroskop zu untersuchen. Tatsächlich konnten im Elektronenmikroskop<sup>[15–19]</sup> und im optischen Mikroskop<sup>[20, 21]</sup> bereits helicale Überstrukturen aus chiralen, niedermolekularen Verbindungen beobachtet werden. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)-Aufnahmen eines **1**-Acetonitril-Gels, das mit Osmiumsäure negativ anfärbt wurde, sind in Abbildung 2 gezeigt. Man er-

Molecular-Modeling-Studien legen nahe, daß sich die beiden äquatorialen Amid-NH- und Amid-CO-Gruppen in **1** jeweils antiparallel zueinander und senkrecht zum Cyclohexanring anordnen, wodurch sich ein durch zwei intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen jedem Molekül stabilisiertes, ausgedehntes molekulares Band bildet (**3**). Das resultierende asymmetrische Band könnte die CD-spektroskopisch und durch TEM nachgewiesene Überstruktur verursachen. Wir nehmen an, daß die bandartigen Molekülaggregate durch intermolekulare Wasserstoffbrücken gebildet werden. Anschließend verhaken sich diese ineinander und wandeln sich durch van-der-Waals-Wechselwirkungen in helicale, faserartige Aggregate um, die letztendlich die organischen Flüssigkeiten immobilisieren.



Eingegangen am 11. März 1996 [Z 8917]

**Stichworte:** Amide • Gelbildung • Supramolekulare Chemie • Wasserstoffbrücken

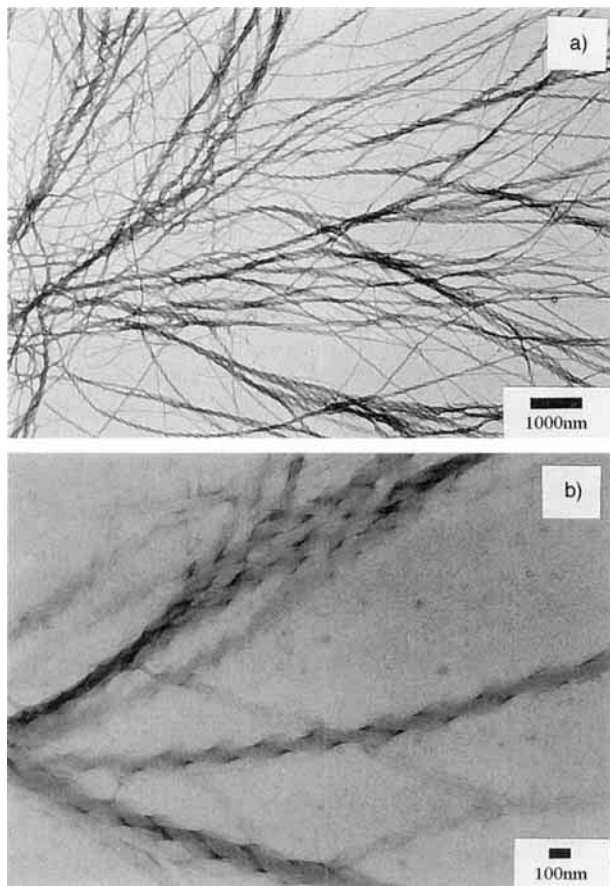


Abb. 2. TEM-Aufnahmen eines lockeren **1**-Acetonitril-Gels (1 mM **1**), angefärbt mit Osmiumsäure. a) 7000fache, b) 30 000fache Vergrößerung.

kennt zahlreiche verflochtene Aggregate aus helicalen Fasern mit Durchmessern von 40–70 nm. Die Helicität der Fasern war bei **1** immer rechtshändig und beim *S,S*-Enantiomer **2** immer linkshändig. Die Ganghöhen der Helices in Abbildung 2 sind fast gleich (ca. 150 nm, Abb. 2b). Es ist noch nicht bekannt, ob die beobachteten Fasern die Einheit der helicalen Struktur sind, die die starke CD-Bande hervorruft.

- [1] F. Vögtle, *Supramolecular Chemistry*, Wiley, Chichester, 1991.
- [2] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, 1995.
- [3] M. Reza, J. R. Granja, R. A. Milligan, D. E. McRee, N. Khazanovich, *Nature* **1993**, 366, 324.
- [4] S. Hanessian, A. Gomtsyan, M. Simard, S. Roelens, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4495.
- [5] S. J. Geib, C. Vicent, E. Fan, A. D. Hamilton, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 83; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 119.
- [6] E. Fan, J. Yang, S. J. Geib, T. C. Stoner, M. D. Hopkins, D. Hamilton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1251.
- [7] K. Hanabusa, J. Tange, Y. Taguchi, T. Koyama, H. Shirai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 390.
- [8] K. Hanabusa, Y. Matsumoto, T. Miki, T. Koyama, H. Shirai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1401, zit. Lit.
- [9] K. Hanabusa, Y. Naka, T. Koyama, H. Shirai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2683.
- [10] M. Jokic, J. Makarevic, M. Zinic, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1723.
- [11] H. T. Stock, N. J. Turner, R. McCague, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2063.
- [12] P. Terech, I. Furman, R. G. Weiss, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 9558.
- [13] F. M. Menger, Y. Yamasaki, K. K. Catlin, T. Nishimi, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 616; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 585.
- [14] J. E. Eldridge, J. D. Ferry, *J. Phys. Chem.* **1954**, 58, 992.
- [15] T. Tachibana, S. Kitagawa, H. Takeno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, 43, 2418.
- [16] N. Nakashima, S. Asakuma, J.-M. Kim, T. Kunitake, *Chem. Lett.* **1984**, 1709.
- [17] P. Terech, R. H. Wade, *J. Colloid Interface Sci.* **1988**, 125, 542.
- [18] H. Yanagawa, Y. Ogawa, H. Fukuta, K. Tsuno, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 4567.
- [19] J.-H. Fuhrhop, C. Boettcher, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1768.
- [20] N. Nakashima, S. Asakuma, T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 509.
- [21] T. Shimizu, M. Hato, *Thin Solid Films* **1989**, 180, 179.