

Gegensatz hierzu haben natürlich Sc4 und Sc2 die größte Sc-Te-Überlappungspopulation. Ein Ladungsfluß unter den unterschiedlichen Typen von Scandiumatomen der Sc-Sc- und Sc-Te-Bindungen spiegelt sich in der relativen MOP wider, die für Sc6 und Sc1 am größten und für Sc4 und Sc2 am kleinsten ist.

Ähnliche stark reduzierte Chalkogenide der 3. Gruppe werden zur Zeit untersucht, so z.B. Sc₉Te₂^[13] als Ergebnis der Kondensation von vier Ketten aus kantenverknüpften Oktaedern zu Viererblöcken. Die Spannung zwischen Elektronenarmut und Metallreichtum läßt eine vielfältige und neue Chemie dieser Chalkogenide erwarten.

Experimentelles

Sc₂Te₃ [8] wurde durch Umsetzung von Sc und Te im Verhältnis 2:3 in geschmolzenem SiO₂ bei 900 °C hergestellt; die Reaktionsdauer betrug 72 h. Ein Preßling aus Sc₂Te₃ und Sc-Spiegel mit Sc₂Te-Stöchiometrie wurde beidseitig für je 20 s im Lichtbogen aufgeschmolzen, in eine Tantalampulle eingeschlossen, im Vakuumschmelzofen bei 1125 °C für 72 h zur Reaktion gebracht und anschließend in Schritten von 5 °C h⁻¹ auf 850 °C abgekühlt. Das Produkt wurde später über Guinier-Pulveraufnahme als einphasiges Sc₂Te identifiziert und enthielt Kristalle für die Strukturbestimmung [14].

Eingegangen am 24. Februar 1997 [Z 10153]

Stichworte: Cluster • Festkörperstrukturen • Scandium • Selten-erdmetallverbindungen • Tellur

- [1] T. E. Weirich, A. Simon, R. Pöttgen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 630.
- [2] B. Harbrecht, R. Leersch, *J. Alloys Compd.* **1996**, 238, 13.
- [3] R. L. Abdon, T. Hughbanks, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2414; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2328.
- [4] S.-J. Kim, K. S. Nanjundawamy, T. Hughbanks, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 159.
- [5] B. Harbrecht, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1696; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1660.
- [6] H. F. Franzen, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1996**, 33, 197.
- [7] a) K. R. Poeppelmeier, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 1107; b) H. Mattausch, J. B. Hendricks, R. Eger, J. D. Corbett, A. Simon, *ibid.* **1980**, 19, 2128; c) J. D. Martin, J. D. Corbett, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 234; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 233.
- [8] a) A. A. Men'kov, L. N. Komissarova, Ju. P. Simanov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1961**, 141, 364; b) J. G. White, J. P. Dismukes, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 1760.
- [9] J. D. Corbett, *J. Alloys Compd.* **1995**, 229, 10.
- [10] J. P. Owens, H. F. Franzen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, 30, 427.
- [11] H. F. Franzen, L. J. Norrby, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1968**, 24, 601.
- [12] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1963**, 39, 1397; M. Whangbo, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 6093. Energieparameter für Scandium (3d, - 6.12; 4s, - 6.74; 4p, - 3.38 eV) wurden aus iterativen Ladungsrechnungen mit der kleineren Sc₉Te₂-Zelle erhalten [13], Tellur-Parameter sind Lit. [4] entnommen. Alle Orbitalgrößen-Parameter sind Standardwerte des Programms.
- [13] P. A. Maggard, J. D. Corbett, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [14] Kristallstrukturanalyse von Sc₂Te: orthorhombisch, Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62), *Z* = 12, Gitterkonstanten *a* = 20.178(5), *b* = 3.9186(7), *c* = 10.675(2), *V* = 844.1(5) Å³ aus Guinier-Pulveraufnahmen verfeinert (*λ* = 1.540562 Å, 23 °C); 2229 Reflexe (*h*, *k*, *l*; 2θ < 54°) wurden auf einem CAD4-Diffraktometer gesammelt (MoKα, ω-2θ, μ = 146.8 cm⁻¹), Kristallabmessungen 0.4 × 0.1 × 0.1 mm³. Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden (SHELXS [15]), die Verfeinerung mit dem Programmpaket TEXSAN [16]. Anisotrope Verfeinerung ergab *R*(*F*)/*R*_w = 0.043/0.055 mit 839 unabhängigen Reflexen (*I*₀ > 3σ) und 56 Variablen; empirische Absorptionskorrektur mit zwei ψ-Scans, DIFABS [17] ergab nach isotroper Verfeinerung relative Transmissionskoeffizienten von 0.470–1.00 (*R*_{gem.} = 0.042%). Die größte Restelektronendichte betrug 2.5 e Å⁻³, im Abstand von 0.79 Å zu Te3. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können bei J. C. D. oder beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-406 579 angefordert werden.
- [15] M. Sheldrick, SHELXS-86. Universität Göttingen, **1986**.
- [16] TEXSAN, Version 6.0, Molecular Structure Corp., The Woodlands, Texas, **1990**.
- [17] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, 39, 158.

Direkte Festphasen-Glycosylierung von Peptiden an einem neuartigen Polyethylenglycol-Harz**

Axel Schleyer, Morten Meldal,* M. Renil, Hans Paulsen und Klaus Bock

Die derzeit effektivste Methode zur Synthese von Glycopeptiden ist die Festphasensynthese mit entsprechend glycosylierten Aminosäurebausteinen.^[1–5] Diese Methode erfordert allerdings für jedes Saccharid, das eingefügt werden soll, eine neue Synthese des entsprechenden Glycosylaminosäurebausteins. Für die Gewinnung einer Vielzahl von Glycopeptiden, bei denen sowohl der Kohlenhydrat- als auch der Peptidteil variiert werden kann, wäre es effizienter, Saccharideinheiten direkt und stereoselektiv an freie Hydroxygruppen von Aminosäureketten zu knüpfen, die als Peptide am Harz gebunden sind. Mit diesem Verfahren zur Glycosylierung könnte eine Kohlenhydrat-Bibliothek mit einer vorgefertigten Peptid-Bibliothek kombiniert werden.

Es wurde bereits gezeigt, daß festphasengebundene Glycopeptide und Oligosaccharide mit freier Hydroxygruppe an der Saccharideinheit mit Glycosyltrichloracetimidaten glycosyliert werden können.^[6,8] Dagegen führten alle Versuche, freie Hydroxygruppen von Thr oder Ser, die als Peptide an Harzen, wie PEGA, Tenta Gel, Polyhipe und Macrosorb, mit einem Rink-Linker oder an Polystyrol über einen Wang-Linker gebunden waren, direkt zu glycosylieren, nicht zum Erfolg.^[6] Ein neuerer Bericht beschreibt die Glycosylierung eines N-terminalen Thr-Restes an einem festphasengebundenen Tripeptid, allerdings in sehr geringer Ausbeute.^[7]

Systematische Studien der Eigenschaften von polymeren Trägern haben ergeben, daß diese einen großen Einfluß auf das Ergebnis der Festphasenreaktion haben^[9] und keineswegs als festes, inertes Material in der Reaktionsmischung angesehen werden können.^[10] Die feste Phase wechselwirkt mit den reaktiven Zwischenstufen, weshalb das Ergebnis der Festphasenreaktion stark von ihr abhängt. Mit dem Wunsch, einen polymeren Träger mit einem ausgewogenen Verhältnis von hydrophilem und hydrophobem Charakter zu entwickeln, wurde die neue Klasse vernetzter Polymere, die Polyethylenglycol-Polyacrylamid(PEGA)-Harze, entwickelt und in die Peptid- und Glycopeptidsynthese eingeführt.^[1–5,11] Diese Festphase bewährte sich ausgezeichnet für die Glycopeptidsynthese mit Glycosylaminosäurebausteinen.^[12] Es erschien allerdings vorteilhaft, die Amidbindungen im Gerüst der Polymermatrix zu eliminieren, um so das Harz für einen breiteren Bereich von organischen Reaktionen einsetzen zu können. Dies führte zur Entwicklung eines inerten, PEG-vernetzten Harzes, Polyoxyethylen-Polyoxypropylen (POEPOP), bei dem alle PEGA-Amidbindungen durch entsprechend stabile Etherbindungen ersetzt sind und trotzdem die Ausgewogenheit zwischen hydrophilem und hydrophobem Charakter erhalten bleibt.^[13] PEG-OH wurde mit Epichlorhydrin zu einer Mischung aus einfach und zweifach epoxidiertem PEG umgesetzt und dann in Gegenwart von *t*BuOK in einer anionenkatalysierten Polymerisation in das

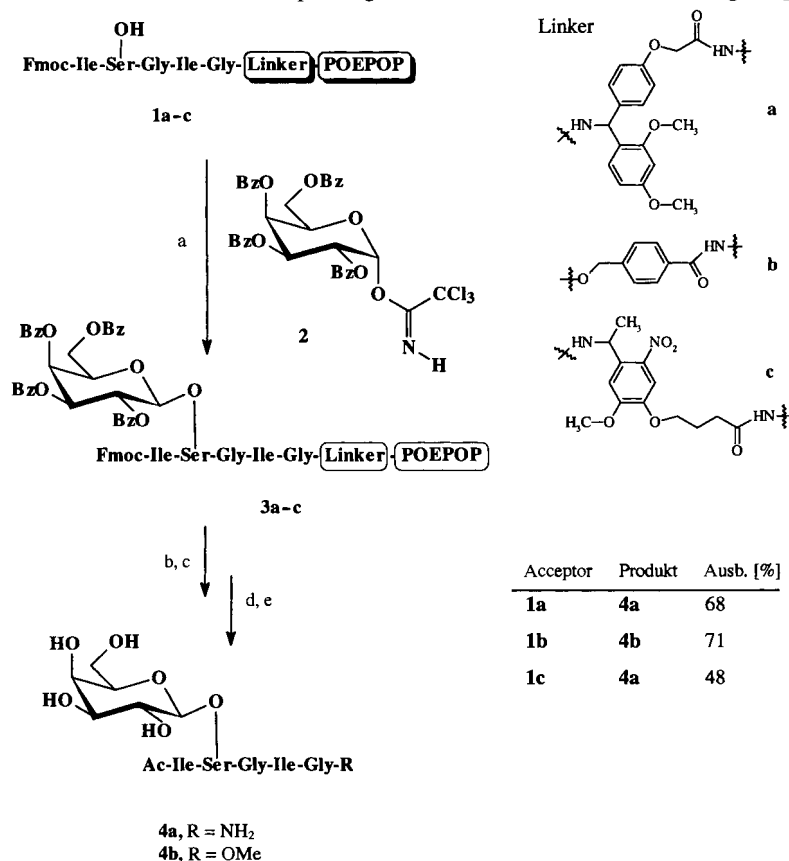
* Prof. Dr. M. Meldal, Dr. A. Schleyer, Dr. M. Renil, Prof. Dr. K. Bock
Department of Chemistry, Carlsberg Laboratory
Gamle Carlsberg Vej 10, DK-2500 Valby, Copenhagen (Dänemark)
Telefax: Int. + 45/33274708
E-mail: MPM@CRC.DK

Prof. Dr. H. Paulsen
Institut für Organische Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-20146 Hamburg
Telefax: Int. + 40/4123-3438

** Diese Arbeit wurde von der Europäischen Union gefördert (Grant SCI*-CT92-0765).

POEPOP-Harz überführt. Das Produkt wurde granuliert und in feuchter, gequollener Form mit 1-mm-Sieben abgetrennt. Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Gelphase zeigt, daß PEG in hohem Maße in diese Harztype eingebaut war. Nach Waschen mit Säure und Nachspülen wurde der polymere Träger 24 h im Hochvakuum getrocknet und war dann für eine Festphasensynthese einsatzfähig.

An dem POEPOP-Harz wurde ein einfaches Peptapeptid als Festphasen-Glycosylacceptor synthetisiert. Hierbei wurden drei Linker verwendet, die über einen Glycinrest an die Hydroxygruppe des POEPOP-Harzes gebunden wurden: a) ein Rink-Linker,^[14] b) der Hydroxymethylbenzoesäureamid (HMBA)-Linker und c) ein UV-labiler Linker^[15] (Schema 1). Die getrockneten Acceptoren **1a–c** ließen sich mit acht Äquivalenten Perbenzoylgalactopyranosyltrichloracetimidat **2**^[16] glycosylieren. Die Reaktion in Dichlormethan unter Zusatz von Molekularsieb liefert bei Raumtemperatur unter leichtem Rühren die harzgebundenen Glycopeptide **3a–c**. Diese Standardbedingungen wurden für alle hier beschriebenen Glycosylierungen angewendet. Von kleinen Proben des Harzes wurde jeweils das Produkt abgespalten und durch dünnschichtchromatographische Analyse untersucht, wobei sich ergab, daß die Glycosylierung in der Regel nach 24 h vollständig war. Nach Beendigung der Reaktion wurde der N-Terminus acetyliert, das Produkt vom Harz abgespalten und entschützt, wobei die Glycopeptide **4a** und **4b** in 48–71 % Ausbeute bezogen auf das Acceptorpeptid erhalten wurden. Eine ROESY-Konnektivität zwischen $\text{Gal}^{\text{H}1}$ und $\text{Ser}^{\text{H}\beta}$ bewies die entsprechende glycosidische Bindung (Abb. 1). In allen drei Fällen konnte eine quantitative Glycosylierung erreicht werden. Die niedrigere Ausbeute (48 %) des mit dem UV-labilen Linker hergestellten Glycopeptides ist auf Nebenreaktionen während der UV-Abspaltung zurückzuführen.



Schema 1. Drei Linker wurden bei der Glycosylierung von Peptiden an POEPOP-Harz verwendet. a) Bz₄- α -D-Gal-TCA, TMS-OTf, CH₂Cl₂; b) Piperidin; c) Ac₂O; d) 1. 95proz. TFA, 2. NaOMe, MeOH, 3. hv (250–350 nm); e) NaOMe, MeOH. TCA = Trichloracetimidat.

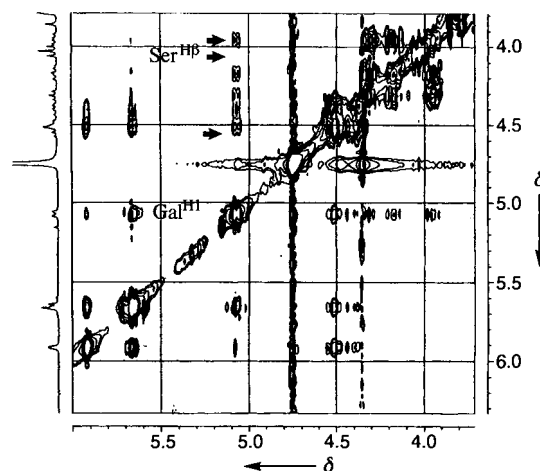


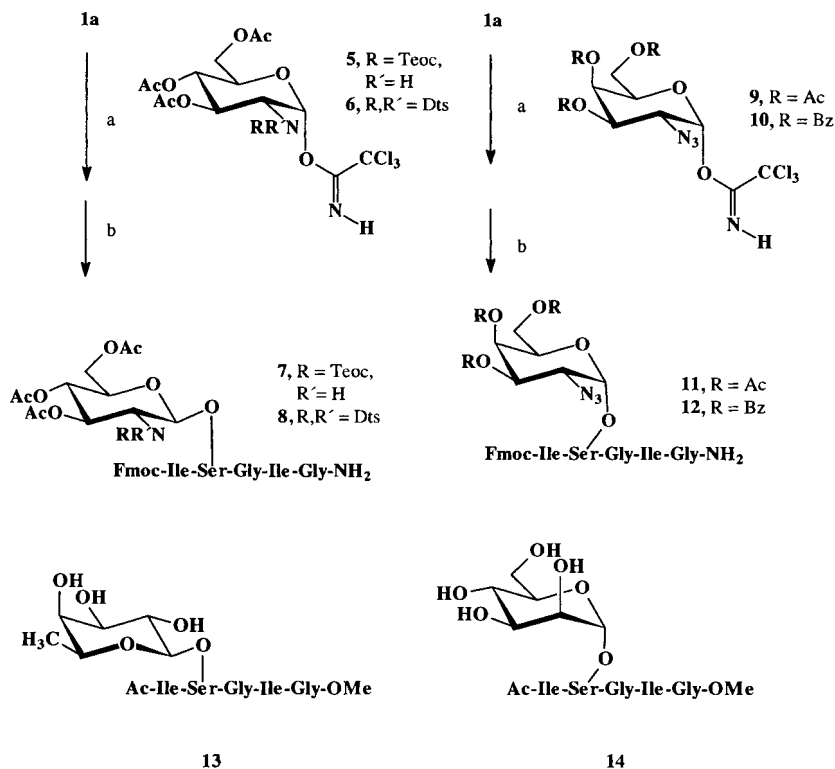
Abb. 1. ^1H -NMR-ROESY-Spektrum von Ac-1S(Bz₄Gal- β)GJG-NH₂. Die Kreuzpeaks des Protons am anomeren Zentrum ($\delta = 5.1$) mit dem β -Proton von Ser ($\delta = 3.95$ und 4.2) belegen die Konnektivität zwischen Gal^{H1} und Ser^{H β} . Fmoc = 9-Fluorenylmethoxycarbonyl.

Bei 2-Aminogalactopyranosyldonoren ist der Schutz der 2-Aminogruppe von Bedeutung, da diese die Stereoselektivität der β -Glycosylierung und die milden Deblockierungsbedingungen bestimmt. Hierfür haben sich die Trichlorethoxycarbonyl- (Teoc)- und die *N*-Dithiasuccinyl (Dts)-Gruppe als geeignet erwiesen. Das Acceptorpeptid **1a** wurde 1.5 h (DC-Kontrolle) mit fünf Äquivalenten der Teoc- oder Dts-geschützten 2-Amino-2-desoxygalactopyranosyltrichloracetimide **5**^[17, 18] bzw. **6**^[19, 20] glycosyliert; nach Abspaltung vom Harz mit 95proz. Trifluoressigsäure (TFA) wurden die geschützten 2-Amino-2-desoxy- β -D-galactopyranosylpeptide **7** und **8** in 53 bzw. 74 % Ausbeute erhalten (Schema 2).

Die perbenzoylierten sowie peracetylierten 2-Azido-2-desoxy- α -D-galactopyranosyltrichloracetimide **9** bzw. **10** wurden als Glycosyldonoren ausgewählt, um eine α -glycosidische Verknüpfung von 2-Acetamido-2-desoxy- α -D-galactopyranose mit dem Acceptorpeptid **1a** zu erreichen. Die 2-Azido-2-desoxyglycosyldonoren gehen keine Nachbargruppenreaktionen an der 2-Position ein und führen zu α -glycosylierten Produkten. Die Glycosylierung von **1a** mit **9** und **10** lieferte nach 2.5 h (DC-Kontrolle) und anschließender Abspaltung vom Harz mit 95proz TFA die geschützten Glycopeptide **11** bzw. **12** in 41 bzw. 78 % Ausbeute bezogen auf den Acceptor.

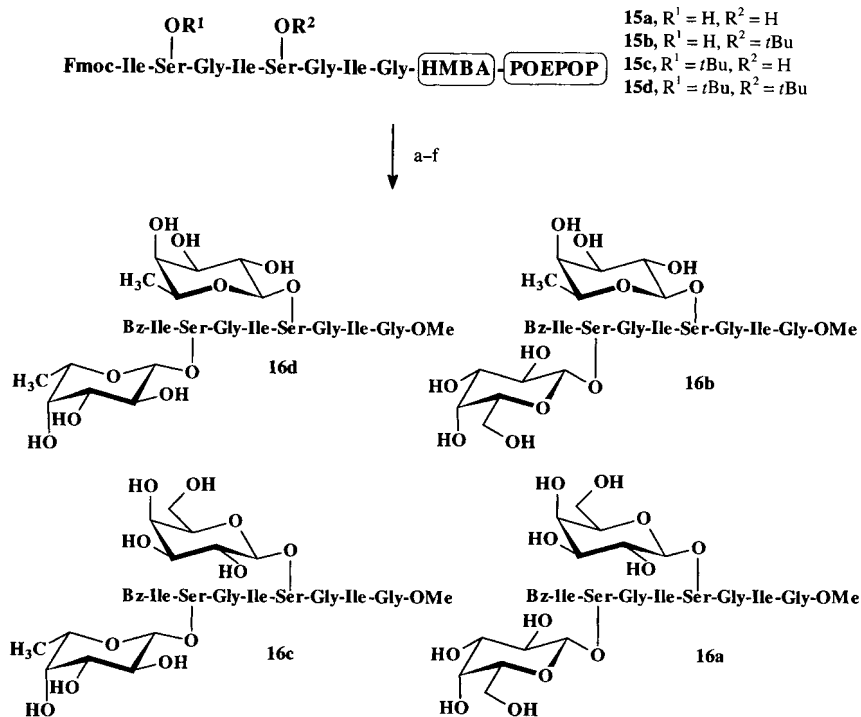
Der Acceptor **1b** wurde analog mit acht Äquivalenten der peracetylierten Trichloracetimide von D-Mannose (1 h) und L-Fucose (30 min) mit 0.1 Äquivalenten Trimethylsilyltrifluormethansulfonat (TMS-OTf) in CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur glycosyliert. Nach Abspaltung der Fmoc-Gruppe mit Piperidin in DMF und anschließender N-Acetylierung sowie Behandlung mit MeOH/NaOMe bei pH 9–10 wurden unter Abspaltung vom Harz die Glycopeptide **13** und **14** erhalten, die bezogen auf den Acceptor in 68 bzw. 62 % Ausbeute isoliert wurden.

Die beschriebene Methode der Glycopeptidsynthese würde vielseitiger anwendbar und nützlich für die Synthese von Glycopeptid-Bibliotheken sein, wenn mehr als eine freie Hydroxygruppe an einer Peptidkette gleichzeitig glycosyliert werden könnten. Es wurden daher die vier Acceptorpeptide **15a–d** nach dem Verfahren der kombinatorischen Chemie in gleichen Anteilen synthetisiert. Nach Abspaltung der Fmoc-



Schema 2. Stereoselektive β - und α -Glycosylierung von Peptiden mit Aminozuckern an fester Phase mit TCAs und TMS-OTf. a) 0.1 Äquiv. TMS-OTf in CH_2Cl_2 ; b) TFA/ H_2O , HPLC. Das β -L-Fucopyranosid **13** und das α -D-Mannopyranosid **14** wurden analog hergestellt.

Gruppe wurde das erhaltene, freie Amin mit Benzoesäure, *O*-(1*H*-Benzotriazol-1-yl)-1,1,3,3-tetramethyluroniumtetrafluoroborat (TBTU) und *N*-Ethylmorpholin (NEM) in THF benzyliert (Schema 3). Jede Komponente dieser Substanzmischung



Schema 3. Synthese einer kleinen Glycopeptid-Bibliothek durch zwei aufeinanderfolgende direkte Glycosylierungen mit einer an der festen Phase gebundenen Mischung aus unterschiedlichen Peptiden. a) Piperidin/DMF; b) BzOH, TBTU, NEM; c) BzGal-TCA, TMS-OTf; d) TFA/ H_2O ; e) Ac₃Fuc-TCA, TMS-OTf; f) NaOMe/MeOH.

wurde zunächst in zwei Glycosylierungszyklen mit vier Äquivalenten Perbenzoyl-D-galactopyranosyltrichloracetimidat **2** (24 h) unter den angegebenen Standardbedingungen umgesetzt. Das Harz wurde sorgfältig mit Dichlormethan gewaschen und 90 min mit 95proz. TFA behandelt, um die noch vorhandenen Ether-*t*Bu-Gruppen abzuspalten. Nach Waschen mit Dichlormethan und Trocknen wurde das Acceptorharz in einer zweiten Glycosylierung in zwei Zyklen jeweils mit vier Äquivalenten Peracetyl-L-fucopyranosyltrichloracetimidat umgesetzt (30 min). Nach Abspaltung vom Harz mit NaOMe wurden die Produkte durch präparative Umkehrphasen-HPLC getrennt und durch ein- und zweidimensionale ^1H -NMR-Spektroskopie sowie matrixunterstützte Laserdesorption/ionisations-Flugzeit-Massenspektrometrie (MALDI-TOF-MS; Tabelle 1) analysiert: Es

Tabelle 1. Mit MALDI-TOF-MS bestimmte m/z -Werte der gereinigten Verbindungen.

Verbindung	m/z [$M + \text{Na}^+$]	Verbindung	m/z [$M + \text{Na}^+$]
4a	670.8	14	686.9
4b	689.2	16a	1169.7
7	1152.4	16b	1154.2
8	1095.1	16c	1154.2
11	1002.5	16d	1136.7
13	671.8		

Es handelte sich um die gewünschten vier β -galactosylierten und β -fucosylierten Glycopeptide **16a–d**.^[21]

Die Methode der Festphasen-Glycosylierung an POEPOP-Harz ist eine äußerst wirksame Methode, um eine variable Zahl von Glycopeptiden zu synthetisieren. Dieses Verfahren hat sich in vieler Hinsicht als ein wertvolle Alternative erwiesen, um einen oder mehrere Monosaccharidreste an festphasengebundene Peptidblöcke einzuführen. Aus Rink-Linker-gebundenen Glycosylacceptor-Peptiden erhält man nach stereoselektiver β -Glycosylierung mit perbenzoylierten oder peracetylierten Trichloracetimidaten von D-Galactose, 2-Desoxy-2-dithiosuccinimido-D-galactopyranose und 2-Desoxy-2-trichlorethoxycarbamido-D-glucopyranose und anschließender Abspaltung vom Harz die entsprechenden Glycopeptide in hohen Ausbeuten. Die geschützten β -D-Galactopyranosylpeptide wurden in Lösung zu den ungeschützten Verbindungen deblockiert. Mit perbenzoylierten oder peracetylierten 2-Azido-2-desoxy- α -D-galactopyranosyltrichloracetimidaten entstanden die entsprechenden α -glycosylierten Produkte in guten Ausbeuten.

An über den HMBA-Linker an das Harz geknüpften Peptiden war ebenfalls eine Glycosylierung mit den peracetylierten Trichloracetimidaten von L-Fucopyranose, D-Mannopyranose und D-Galactopyranose möglich und lieferte nach alkalischer Abspaltung vom Harz mit NaOMe direkt die entsprechenden ungeschützten Glycopep-

tide. *t*Bu-Ether-Schutzgruppen sind bei kurzen Glycosylierungszeiten ausreichend stabil. Bei längeren Reaktionszeiten können die *t*Bu-Gruppen, besonders die der *t*Bu-Ester, abgespalten werden (hier nicht gezeigt). Eine Modellverbindungs-bibliothek aus vier Octapeptiden mit je zwei unterschiedlichen Glycosylacceptor-Gruppen wurde unter Nutzung von temporären *t*Bu-Schutzfunktionen durch quantitative Glycosylierung hergestellt. Die peracetylierten Trichloracetimide von L-Fucose und D-Galactopyranose wurden dazu in zwei sequenziellen Glycosylierungen verwendet, um vier unterschiedliche, nach der Abspaltung vom Harz ungeschützte Glycopeptide zu erhalten.

Eingegangen am 6. März 1997 [Z10204]

Stichworte: Festphasensynthesen • Glycopeptide • Glycosylierungen • Verbindungsbibliotheken

- [1] S. Lavielle, N. C. Ling, R. C. Guillemin, *Carbohydr. Res.* **1981**, *89*, 221–228; H. Paulsen, G. Merz, U. Weichert, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1425–1427; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1365–1367; H. Kunz, B. Dombo, *ibid.* **1988**, *100*, 732–734 bzw. **1988**, *27*, 711–713; M. Meldal, K. J. Jensen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 483–485;
- [2] S. Peters, T. Bielfeld, M. Meldal, K. Bock, H. Paulsen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1992**, 1163–1171.
- [3] M. Meldal, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **1994**, *4*, 710–718.
- [4] M. Meldal in *Neoglyconjugate: Preparation and Applications* (Hrsg.: Y. C. Lee, R. T. Lee), Academic Press, San Diego, **1994**, S. 145–198.
- [5] H. Paulsen, S. Peters, T. Bielfeld in *Glycoproteins: Chemical Synthesis of Glycopeptides* (Hrsg.: J. Montreuil, J. F. G. Vliegthart, H. Schachter), Elsevier, Amsterdam, **1995**, S. 87–121.
- [6] H. Paulsen, A. Schleyer, N. Mathieux, M. Meldal, K. Bock, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1997**, 281–293.
- [7] O. Seitz, H. Kunz, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 813–826.
- [8] L. Yan, L. C. M. Taylor, R. Goodnow, Jr., D. Kahne, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6953–6954.
- [9] M. Meldal in *Methods of Enzymology: Solid-Phase Peptide Synthesis* (Hrsg.: G. Fields), Academic Press, San Diego, **1997**, im Druck.
- [10] R. C. Sheppard, *Science Tools* **1986**, *33*, 9–16.
- [11] M. Meldal, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 3077–3080.
- [12] M. Meldal, K. Bock, *Glycoconjugate J.* **1994**, *11*, 59–63.
- [13] M. Renil, M. Meldal, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 6185–6188.
- [14] H. Rink, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 3787–3790.
- [15] C. P. Holmes, D. Jones, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2318–2319.
- [16] R. R. Schmidt, W. Kinzy, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1994**, *21*–123; S. Rio, J.-M. Beau, J.-C. Jacquinet, *Carbohydr. Res.* **1991**, *219*, 71–90.
- [17] T. M. Windholz, B. R. Jonston, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 2555–2558.
- [18] H. Paulsen, B. Helpap, *Carbohydr. Res.* **1991**, *216*, 289–313.
- [19] E. Meinjohans, M. Meldal, H. Paulsen, K. Bock, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1995**, 405–415.
- [20] G. Barany, R. B. Merrifield, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7363–7365.
- [21] Laut ¹H-NMR-Spektrum wurden Bz-IS(Fuc)GIS(Gal)GIG-OMe und Bz-IS-(Gal)GIS(Fuc)GIG-OMe, die bei der HPLC zusammen eluiert werden, in gleichen Anteilen gebildet. Die Kombination der entsprechenden COSY- und NOESY-Spektren zeigte die NOE-Kreuzpeaks für Fuc^{H1}/Gal^{H1} und Ser^{Hβ} bei δ = 4.0, 3.9, 3.8 und 3.7, woraus folgte, daß die Zuckereinheiten mit den Ser-Hydroxygruppen glycosidisch verknüpft sind.

Selbstorganisation mehrerer Komponenten: bevorzugte Bildung eines rhomboiden [2 × 3]-Gitters aus einer Mischung von unterschiedlichen Liganden**

Paul N. W. Baxter, Jean-Marie Lehn,* Boris O. Kneisel und Dieter Fenske

Selbstorganisationsprozesse sind eine besonders attraktive Methode zur Synthese nanometergroßer supramolekularer Aggregate, weil die gewünschte Komplexität der Strukturen dieser Spezies in einem Einstufenprozeß ausgehend von einer Mischung geeignet zugeschnittener molekularer Vorstufen erreicht werden kann.^[1–4] Die Bildung mehratomiger, metallreicher Koordinationsnetze durch ionengesteuerte Selbstorganisation ist besonders interessant hinsichtlich der neuen optischen, magnetischen und Redoxeigenschaften, die die hergestellten anorganischen Architekturen möglicherweise aufweisen. Kürzlich beschriebene Beispiele dieser Verbindungsklasse schließen Helicate^[3, 5], Käfige^[6], Rotaxane^[7] und molekulare Gitter^[8, 9] ein. Die Bildung eines [3 × 3]-Gitters aus Silberionen^[8] war ein erstes Indiz für die Zugänglichkeit von selbstorganisierten zweidimensionalen, quadratischen [n × n]-G-Anordnungen aus Metallionen (n = 3). Diese kann man als Ionenpunkte auffassen. Ausgehend von der Bildung [n × n]-symmetrischer Gitter sind ihre unsymmetrischen [m × n]-G-Verwandten eine besondere Herausforderung als Syntheseeziele, da sie den Zugang zu einer potentiell viel größeren Verbindungsklasse ermöglichen und somit eine größere Vielfalt an Eigenschaften und möglichen Anwendungen vermuten lassen.

Wir beschreiben hier die Bildung des ersten rhomboiden Gitters **1**, das sich spontan und bevorzugt durch Selbstorganisation bildet, wenn der tritope Ligand **2** und der ditope Ligand **3** mit AgCF₃SO₃ im stöchiometrischen Verhältnis von 2:3:6 in Nitromethan gemischt werden (Schema 1); die entsprechenden quadratischen Gitter wurden als Nebenprodukte in kleinen Mengen ebenfalls nachgewiesen (siehe Schema 2). Unser Strukturvor-schlag für das Reaktionsprodukt, **1**-(CF₃SO₃)₆, basiert auf einer Elementaranalyse, ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und ¹⁰⁹Ag-NMR-Untersuchungen sowie einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse. Das Komplexkation **1** besteht aus einem zweidimensionalen, rhomboiden [2 × 3]-G-Koordinationsnetz aus sechs Silber(I)-Kationen und ist daher das erste Mitglied einer homologen Serie (nahezu) rechteckiger [m × n]-Gitter (m ≠ n). Das ¹H-NMR-Spektrum^[10] der Lösung, die man durch Auflösen von **2**, **3** und AgCF₃SO₃ im Molverhältnis 2:3:6 in CD₃NO₂ erhält, lieferte das erste Indiz für die Struktur von **1**: Das Spektrum war einfach und zeigte keinerlei Signalüberlappungen. Der Ligand **2** befand sich nur in einer chemischen und magnetischen Umgebung, was sich in einem Satz von fünf Arensignalen im Verhältnis 2:2:2:2:2 äußerte, die den Protonen H3, H4 und H5 der äußeren Pyridinringe und den Protonen H4' und H5' der inneren Pyridazinringe zugeordnet wurden. Der Ligand **3** gab zwei Signalsätze im Verhältnis 2:1. Jeder Signalsatz wies vier Linien

[*] Prof. Dr. J.-M. Lehn, Dr. P. N. W. Baxter
Laboratoire de Chimie Supramoléculaire, Institut Le Bel
Université Louis Pasteur, CNRS URA 422
4, rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)
Telefax: Int. + 3 88411020
E-mail: lehn@chimie.u-strasbg.fr

B. O. Kneisel, Prof. D. Fenske
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Geb.-Nr. 30.45, D-76128 Karlsruhe

[**] Wir danken Patrick Maltès für die Aufnahme der ¹H-¹H-ROESY-NMR- und der ¹⁰⁹Ag-NMR-Spektren.