

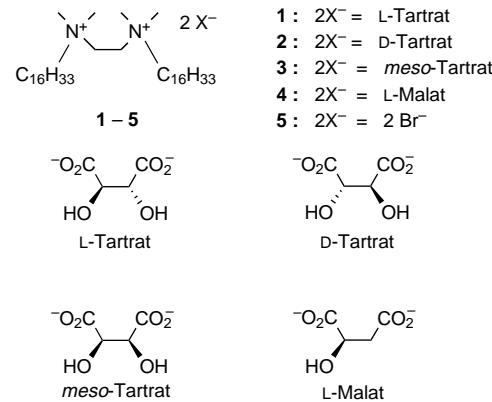
- H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8192; e) D. Schröder, W. Zummack, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5857; f) K. K. Irikura, J. L. Beauchamp, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 8344; g) K. K. Irikura, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2769; h) K. K. Irikura, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 75; i) P. B. Armentrout, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 430; j) B. S. Freiser, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 353.
- [18] a) A. E. Stevens, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6449; b) D. B. Jacobson, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 67; c) D. B. Jacobson, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2605; d) D. Stöckigt, H. Schwarz, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2817.
- [19] D. M. Lynn, B. Mohr, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1627.
- [20] S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, R. H. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974.
- [21] P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100.
- [22] Ein intramolekularer π -Komplex wurde für $[\text{RuCl}_2(\text{=CHR})(\text{PCy}_3)]$ für Fälle postuliert, in denen R Doppelbindungen enthält (Z. Wu, A. D. Benedicto, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **1993**, *26*, 4975), und wird in den in Lit.[9] beschriebenen Schemata zum Mechanismus angenommen.
- [23] J. Tallarico, P. J. Bonitatebus, M. L. Snapper, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7157.
- [24] a) C. A. Toledano, H. Rudler, J.-C. Daran, Y. Jeannin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 574; b) C. A. Toledano, A. Parlier, H. Rudler, J.-C. Daran, Y. Jeannin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 576.
- [25] a) E. A. Ofstead, J. P. Lawrence, M. L. Senyek, N. Calderon, *J. Mol. Catal.* **1980**, *8*, 227; b) K. J. Ivin, G. Lapen, J. J. Rooney, *Makromol. Chem.* **1982**, *183*, 9.
- [26] a) P. A. Patton, T. J. McCarthy, *Macromolecules* **1984**, *17*, 2939; b) P. A. Patton, T. J. McCarthy, *Polym. Prepr.* **1985**, *26*, 66; c) P. A. Patton, T. J. McCarthy, *Macromolecules* **1987**, *20*, 778.
- [27] ADMET = acyclic diene metathesis. Eine Verringerung der Geschwindigkeiten wurde bei der ADMET-Polymerstaion festgestellt: K. Brzezinska, P. S. Wolfe, M. D. Watson, K. B. Wagener, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 2065.
- [28] Die Verweilzeit der Ionen in der Kollisionszelle wurde durch gleichzeitiges schnelles Scannen beider Quadrupole mit einem variablen Massenoffset („neutral loss scan“) ermittelt. Aus dem Ionenstrom als Funktion des Massenoffsets und der Scangeschwindigkeit läßt sich die Verweilzeitverteilung berechnen. Die gemessenen Verweilzeiten liegen im Bereich von mehreren ms für Kollisionsgasdrücke von mehreren mTorr. Die Resultate stimmen sehr gut mit den Simulationen überein; Reaktionen in der Kollisionszelle können demnach als thermische Reaktionen bei der Kamertemperatur (70°C) betrachtet werden.
- [29] In Lit.[19] wird eine zehnfache Beschleunigung der Reaktion durch Verschiebung des vorgelagerten Gleichgewichts nach Protonierung des Liganden beschrieben. Unter diesen Bedingungen betrug das aus NMR-Daten ermittelte Verhältnis von Monophosphan- zu Bisphosphankomplex 1:2. Das vorgelagerte Gleichgewicht für die Phosphandissoziation kann also nicht als Hauptgrund für die Geschwindigkeitssteigerung beim Übergang von der Flüssig- zur Gasphase verantwortlich sein.
- [30] a) W. E. Farneth, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7891; b) W. N. Olmstead, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4219; c) O. I. Asubiojo, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3715; d) M. J. Pellerite, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5993; e) S. Sharma, P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 19; f) G. Caldwell, T. F. Magnera, P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 959; g) T. B. McMahon, T. Heinis, G. Nicol, J. K. Hovey, P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7591.
- [31] a) W. J. Kelly, N. Calderon, *J. Macromol. Sci. Chem. A* **1975**, *9*, 911; b) T. J. Katz, J. McGinnis, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1592; c) R. H. Grubbs, P. L. Burk, D. D. Carr, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3265; d) T. J. Katz, R. Rothschild, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2519; e) T. J. Katz, J. McGinnis, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1903.
- [32] a) B. L. Goodall, W. J. Kroenke, R. J. Minchak, L. F. Rhodes, *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, *47*, 607; b) M. McCann, D. McDonnell, B. L. Goodall, *J. Mol. Catal. A* **1995**, *96*, 31; c) L. F. Rhodes (B. F. Goodrich, USA), EP-B 0 435 146 A2, **1990** [*Chem. Abstr.* **1991**, *115*, 184150]; d) A. M. Mazany (B. F. Goodrich, USA), EP-B 0 755 938 A1, **1995** [*Chem. Abstr.* **1997**, *126*, 200209].

Zwillingstenside als neue niedermolekulare Gelbildner in organischen Lösungsmitteln und Wasser**

Reiko Oda, Ivan Huc* und Sauveur J. Candau

In den letzten zehn Jahren wurde in mehreren Veröffentlichungen die Selbstorganisation von kleinen Molekülen in Lösung zu ausgedehnten Aggregaten wie Stäben, Bändern, Helices oder Röhren beschrieben. Wenn diese Strukturen ausreichend lang und ineinander verschlungen sind, können sie die Lösungsmittelmoleküle in ihrem Netz festhalten, was zur Bildung von Gele führt.^[1] Obwohl die Bildung der Aggregate bislang selten auf molekularer Ebene aufgeklärt werden konnte,^[2] wird allgemein angenommen, daß der Wachstumsprozeß von Aggregaten in Wasser oder organischen Lösungsmitteln durch einen oder mehrere Faktoren bestimmt wird: Das Vorhandensein von Chiralitätszentren bewirkt häufig Helicität und verringert die bei Racematen vorhandene Kristallinität;^[1] gerichtete, attraktive Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen^[3] oder die Fläche-auf-Fläche-Stapelung von Arenen über π - π -Wechselwirkungen^[4] unterstützen das Entstehen einer linearen Molekulanordnung. Es wurde außerdem nachgewiesen, daß in dimeren Tensiden (Zwillingstensiden)^[5] kovalente Verbindungen zwischen geladenen Kopfgruppen die Bildung wurmartiger Micellen und Röhren in Wasser fördern.^[6, 7] Hier berichten wir darüber, daß durch die Verknüpfung von Kopfgruppen in Zwillingstensiden auch bei deren Aggregation in organischen Lösungsmitteln die Bildung ähnlicher Gele ermöglicht wird wie in wäßriger Lösung.

Die Verbindungen **1–5** bestehen aus Dimeren von Cetyltrimethylammonium(CTA)-Ionen und unterschiedlichen Ge-



[*] Dr. I. Huc

Laboratoire de Chimie Supramoléculaire
 Université Louis Pasteur
 4 rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)
 Fax: (+33) 388-35-80-99
 E-mail: ihuc@chimie.u-strasbg.fr

Dr. R. Oda, Dr. S. J. Candau
 Laboratoire de Dynamique des Fluides Complexes
 Université Louis Pasteur, Strasbourg (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde von der Firma Rhône-Poulenc und vom Centre National de la Recherche Scientifique gefördert. Wir danken M. Schmutz für die Hilfe bei der Elektronenmikroskopie.

genionen. Lösungen von **1** und **2** bilden in chlorhaltigen Lösungsmitteln (CH_2Cl_2 , CHCl_3 , $\text{Cl}_2\text{CHCHCl}_2$) Gele, die monatelang stabil bleiben. Bei Temperaturen über 40°C sind die Lösungen völlig klar und flüssig. Läßt man sie dagegen bei 25°C mehrere Stunden stehen, werden sie nicht mehr ganz durchsichtig und viskos. Diese Verdickung der Lösung ist so ausgeprägt, daß ein Gel sogar noch in einer Konzentration von 10 mm (Gelpunkt für CHCl_3) in einem Reagensglas von 1 cm Durchmesser auf den Kopf gestellt werden kann, ohne daß Flüssigkeit austritt. Das bedeutet, daß ein Molekül der Verbindung **1** etwa 1200 Moleküle CHCl_3 immobilisieren kann. Bei Konzentrationen unterhalb des Gelpunkts trennt sich das Gemisch in eine Gelpartie und eine Schicht aus freiem Lösungsmittel.

Bei einer äquimolaren Mischung warmer Lösungen von **1** und **2** tritt keine Gelbildung ein, und das Racemat fällt teilweise aus. Die *meso*-Verbindung **3** löst sich nur schwach in chlorhaltigen Lösungsmitteln und bildet ebenfalls kein Gel. Die Chiralität scheint also in diesem System wesentlich für die Gelbildung zu sein. Die Gele werden leicht durch Zugabe von Alkoholen (5–10% Vol.-%) zerstört, was den Schluß nahelegt, daß auch Wasserstoffbrückenbindungen für den Zusammenschnitt des Gels eine Rolle spielen. Die Bedeutung der Wasserstoffbrückenbindungen geht auch daraus hervor, daß Verbindung **4**, bei der eine der in **1** vorhandenen Hydroxygruppen fehlt, in organischen Lösungsmitteln kein Gel bildet. Dennoch sind die Restmengen von Wasser,^[8] die in einer frisch geöffneten Flasche des Lösungsmittels enthalten sind, nötig, um die polaren Gruppen teilweise zu solvatisieren. In wasserfreien Lösungsmitteln bilden **1** und **2** keine Gele, sondern sie kristallisieren.

Die wahrscheinlichste Struktur dieser Gele ist also die eines verschlungenen Netzes aus langen Fasern, bei dem die polaren Gruppen sich im Inneren des Aggregats befinden und die unpolaren Kohlenwasserstoffketten von Solvensmolekülen umgeben sind, entsprechend einer invertierten, langgestreckten Micelle oder einem invertierten Band.^[9] Trotzdem reichen Wasserstoffbrückenbindungen und Chiralität nicht aus, um die Bildung von Fasern zu erklären. Auch die Verknüpfung zwischen den Ammonium-Kopfgruppen spielt eine entscheidende Rolle. Tatsächlich ist die monomere Form, $(\text{CTA})_2\text{L}$ -Tartrat, ohne weiteres in chlorhaltigen Lösungsmitteln löslich und bildet keine Gele. In Wasser beherrschen hydrophobe Effekte den Prozeß der Tensidaggregation. Kurze und starre kovalente Verknüpfungen bewirken die Annäherung von geladenen Kopfgruppen, die sich sonst gegenseitig abstoßen würden. Das Ergebnis ist eine Änderung der spontanen Krümmung der Wasser-Tensid-Grenzfläche, wie sie durch den Abschirmungseffekt von Salzen^[10] oder eines hydrophoben Gegenions^[11] eintritt. In nichtpolaren Medien wird die Aggregation von elektrostatischen Kräften bestimmt. Möglicherweise bewirkt die Verknüpfung von Kopfgruppen die wechselseitige Verbrückung von Bis-Anionen und Bis-Kationen, was eine Voraussetzung für die Zusammenlagerung zu einem nichtkovalenten Polymer ist.^[12]

Die Textur der Gele wurde mit einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) untersucht. Die Aufnahmen zeigen sehr regelmäßige und lange helicale Fasern (Abb. 1A). Die

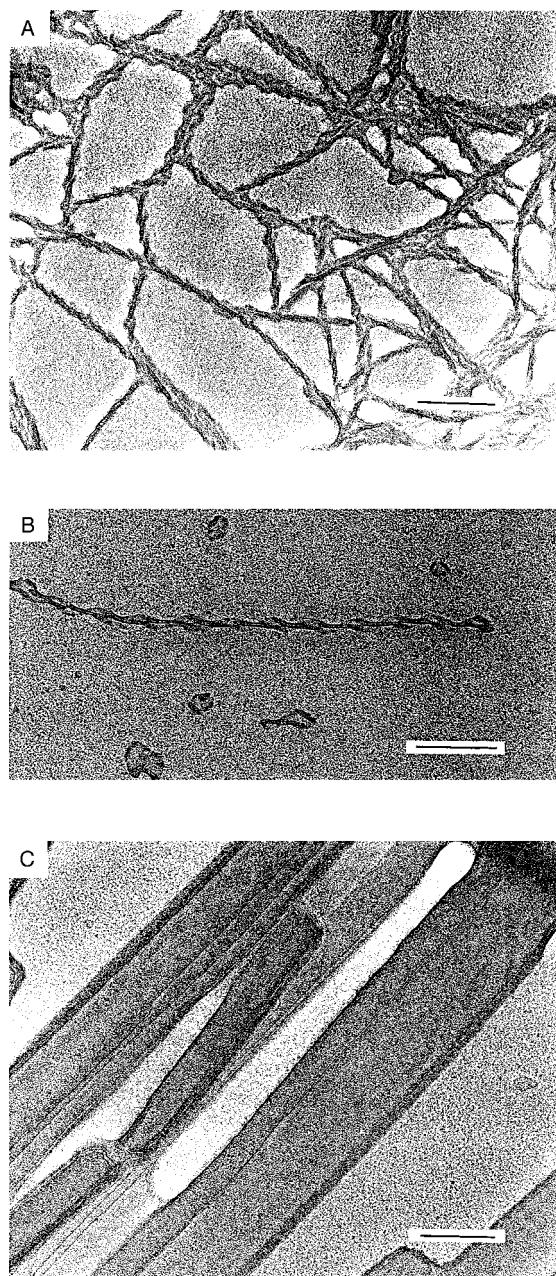


Abb. 1. TEM-Aufnahmen eines Gels, das in einer Lösung von **1** in CHCl_3 gebildet wurde (A); einer einzelnen Helix von **1** in Wasser (B) sowie eines Gels, das in einer Lösung von **1+2** in Wasser gebildet wurde (C). Der Balken entspricht einer Länge von 200 nm.

Ganghöhe beträgt 130 nm bei einer Breite von 20 nm und einer Länge von über einem Mikrometer. Das *L*-Tartrat **1** bildet ausschließlich rechtsgängige Helices, sein Enantiomer **2** linksgängige. Diese Helices sind stark ineinander verschlungen und teilweise parallel zu Domänen angeordnet. Obwohl die innere Struktur der Helices auf den TEM-Bildern nicht erkennbar ist, deutet ihre Dicke darauf hin, daß es sich um Überstrukturen handelt, die wahrscheinlich aus gestapelten Stäben oder Bändern bestehen.

Außerdem in den oben erwähnten chlorhaltigen Lösungsmitteln bilden **1** und **2** auch in anderen polarisierbaren Lösungsmitteln wie CCl_4 , Toluol, Xylol, Chlorbenzol oder Pyridin Gele, allerdings erst bei etwas höheren Konzentrationen (ca.

20–30 mm). Die Verbindungen **1** und **2** sind unlöslich in Kohlenwasserstoffen, Et_2O , EtOAc oder Aceton. In Alkoholen findet keine Gelbildung statt. Wir haben jedoch festgestellt, daß **1** und **2** zu den wenigen Verbindungen gehören, die die vielseitige Eigenschaft haben, sowohl in Wasser als auch in organischen Lösungsmitteln Gele zu bilden.^[9a, 13] Dies konnte aufgrund der Tatsache vermutet werden, daß das Dibromid **5** in Wasser ebenfalls lange Röhren bildet.^[6] Für dieses System ist das Vorhandensein von Chiralität zur Gelbildung in wäßrigen Lösungen nicht erforderlich. Eine racemische Mischung aus **1** und **2** (**1+2**) bildet durchweg Gele in Wasser, ohne zu kristallisieren. Hingegen sind **3** und **4** keine Gelbildner, was beweist, daß selbst in Wasser die Zahl und die Orientierung der Hydroxygruppen der Tartratmoleküle einen kritischen Einfluß haben.

Bei der Verdünnung der Gele mit Wasser wurde keine Phasentrennung (Gelpunkt) erhalten. Auch bei Konzentrationen, die kleiner als 1 mm sind, setzte sich die Gelbildung immer durch die gesamte Probe fort; diese Gele wurden lediglich leichter und irreversibel durch mechanische Krafteinwirkung zerstört. Interessanterweise wies das aus **1+2** gebildete Gel eine größere Viskosität und eine geringere Labilität auf als die Gele, die nur aus **1** oder **2** entstanden. Auf den TEM-Aufnahmen von **1+2** entdeckten wir Plättchen aus vielen Schichten von mehreren μm Länge und 0.1–0.3 μm Breite (Abb. 1C), auf denen von **1** und **2** sahen wir mehrschichtige Bänder, die rechtsgängige bzw. linksgängige Helices bilden (Abb. 1B). Die Ganghöhe der Helices beträgt 250 nm, was ungefähr der doppelten Ganghöhe der in Chloroform gebildeten Helices entspricht. Insgesamt sind die in Wasser gebildeten Strukturen denjenigen in Chloroform sehr ähnlich. Insbesondere bilden die beiden Enantiomere sowohl in Wasser als auch in Chloroform Helices mit jeweils derselben Chiralität.

Auf der Grundlage der hier vorgestellten Ergebnisse schlagen wir vor, daß sowohl die in Wasser als auch die in organischen Lösungsmitteln gebildeten Aggregate eine mehrschichtige Struktur aufweisen, die in Abbildung 2 gezeigt ist. Die Schichten aus kationischen Kopfgruppen werden durch verbrückende Bis-Anionen und ein Netz von Wasserstoffbrückenbindungen, das auch einige Wassermoleküle einschließt, in enger Nachbarschaft gehalten. In wäßriger Lösung

werden die polaren Kopfgruppen der äußeren Schichten des Stapels zum Solvens hin exponiert, während in organischen Lösungsmitteln nur die hydrophoben Ketten dem Lösungsmittel zugewandt sind. Wegen der Ähnlichkeit der inneren Struktur der Aggregate in unterschiedlichen Lösungsmitteln führt ein gegebenes chirales Anion unabhängig vom jeweiligen Medium zu einer ähnlichen helicalen Anordnung.

Die hier vorgestellten neuen Gelbildner mit niedrigen Molekulargewichten sind mit keiner der bekannten Familien von Gelbildnern organischer Lösungsmittel verwandt.^[1a] Kovalente Verknüpfungen zwischen den geladenen Kopfgruppen sowie das Vorhandensein von Chiralitätszentren in den Gegenionen sind dabei entscheidende Faktoren für die Festlegung der Morphologie der Aggregate und für ihr Gelbildungsvermögen in verschiedenen Lösungsmitteln.

Experimentelles

5 wurde wie zuvor beschrieben synthetisiert.^[6] Um **1–4** sowie die CTA-Tartrate herzustellen, wurde **5** (gelöst in einem Wasser-Methanol-Gemisch) oder CTA-Bromid mit Wasser von einem stark basischen Anionenaustauscher (Dowex 1 \times 8, 50–100 mesh, 10 Äquiv.) eluiert. Die Ammoniumhydroxide wurden mit einem Äquivalent der entsprechenden Weinsäure versetzt, und die Lösung wurde dann lyophilisiert. Die Produkte wurden aus $\text{CHCl}_3/\text{Et}_2\text{O}$ (1/9, v/v) oder $\text{EtOH}/\text{Et}_2\text{O}$ (1/9, v/v) umkristallisiert.

Eingegangen am 9. April 1998 [Z11713]

Stichwörter: Amphiphile • Elektronenmikroskopie • Gele • Selbstorganisation • Tenside

- [1] a) P. Terech, R. G. Weiss, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 3133–3159; b) J.-H. Fuhrhop, W. Helfrich, *ibid.* **1993**, *93*, 1565–1582; c) J. M. Schnur, *Science* **1993**, *262*, 1669; d) A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 65–71; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 63–68.
 [2] F. M. Menger, Y. Yamasaki, K. K. Catlin, T. Nishimi, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 616–617; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 585–586.
 [3] a) K. Hanabusa, M. Yamada, M. Kimura, H. Shirai, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2086–2088; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1949–1951; b) J.-H. Fuhrhop, C. Boettcher, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1768–1776.
 [4] a) F. Placin, M. Colomès, J.-P. Desvergne, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 2665–2668; b) C. S. Snijder, J. C. de Jong, A. Meetsma, F. van Bolhuis, B. L. Feringa, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 594–597.

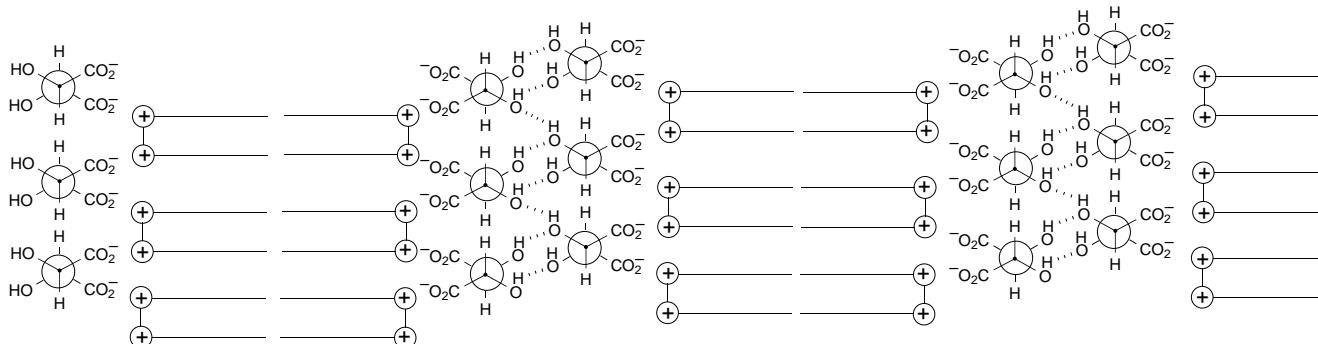
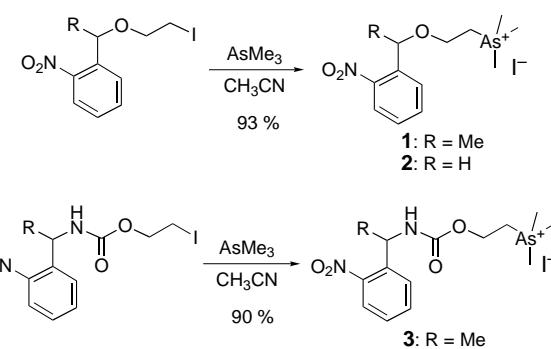


Abb. 2. Vorschlag für die Struktur der Aggregate von **2**, die in Wasser und in organischen Lösungsmitteln gebildet werden. Die dimeren Kationen sind schematisch gezeichnet, die d-Tartratmoleküle sind in der Newman-Projektion dargestellt. Das Vorhandensein weiterer Konformere des Tartrats kann ebensowenig ausgeschlossen werden wie das von Anionen-Brücken, die die Lücke zwischen zwei kationischen Schichten überspannen.

- [5] F. M. Menger, C. A. Littau, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10083–10090; R. Zana, M. Benraou, R. Rueff, *Langmuir* **1991**, *7*, 1072–1075.
- [6] R. Oda, I. Huc, S. J. Candau, *Chem. Commun.* **1997**, 2105–2106, zit. Lit.
- [7] R. Zana, Y. Talmon, *Nature* **1993**, *362*, 228–230.
- [8] Die Zugabe von Wasser im Überschuss zum Organogel führt zur Entmischung und zur Bildung eines Niederschlags.
- [9] a) N. Yamada, E. Koyama, T. Imai, K. Matsubara, S. Ishida, *Chem. Commun.* **1996**, 2297–2298; b) M. Tata, V. T. John, Y. Y. Waguespack, G. L. McPherson, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9464–9470; c) K. Hanabusa, H. Kobayashi, M. Suzuki, M. Kimura, H. Shirai, *Colloid Polym. Sci.* **1998**, *276*, 252–259.
- [10] M. Sasaki, T. Imae, S. Ikeda, *Langmuir* **1989**, *5*, 211–215.
- [11] a) S. Gravsholt, *J. Colloid Interface Sci.* **1976**, *57*, 575–577; b) K. Bijma, J. B. F. N. Engberts, *Langmuir* **1997**, *13*, 4843–4849.
- [12] J.-M. Lehn, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1993**, *69*, 1–17.
- [13] M. Jokić, J. Makarević, Mladen Žinić, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1723–1724.

Schema 1. Synthese von **1–3**.

die Arsen als Schweratom enthalten. Sie wurden hergestellt, um die Untersuchung der katalytischen Prozesse von Cholinesterasen durch zeitaufgelöste Kristallographie zu erleichtern.

Sowohl Acetylcholinesterase (AChE) als auch Butyrylcholinesterase (BuChE) hydrolysierten den Neurotransmitter Acetylcholin sehr schnell zu Acetat und Cholin.^[4] Obwohl die dreidimensionalen Strukturen von AChE^[5] und von mehreren AChE-Inhibitor-Komplexen^[6] gelöst wurden, bleiben noch Fragen offen zur Bewegung des Substrats zum und des Produkts vom aktiven Zentrum, die im Hinblick auf die hohe Wechselzahl (20000 s^{-1}) gestellt wurden.^[7] Ein idealer Ansatz für die Untersuchung dieser Fragen ist die gerade aufkommende zeitaufgelöste Laue-Kristallographie^[8] unter Verwendung maskierter cholinriger Liganden.^[8–11] Diese Liganden sind in der Lage, photochemisch entweder Cholin (Enzymprodukt) oder Carbamoylcholin (Enzymsubstrat) freizusetzen, was die Einleitung und Steuerung der Katalyse durch AChE in verschiedenen Stadien ermöglicht.^[11] Die nach dem Laue-Verfahren mit einer Datensammelzeit von 1 ms bestimmte dreidimensionale Struktur des AChE-Komplexes^[12] ist der durch herkömmliche monochromatische Kristallographie ermittelten recht ähnlich. Bei zeitaufgelösten kristallographischen Untersuchungen kann es aber schwierig sein, Cholin in den Elektronendichtekarten zu lokalisieren, da das aktive Zentrum des Enzyms Wassermoleküle enthält,^[5, 6] deren Elektronendichte sich sehr wahrscheinlich mit der des Cholins überlagern würde. Die Verwendung von Schwermetallderivaten des Cholins, z.B. Arsenocholin, sollte zur Überwindung dieses Problems beitragen, da dies zu stärkeren Maxima in den Elektronendichtekarten führen sollte. Daher wurde Arsen als Schweratomersatz für Stickstoff in den Cholinteil der photolabilen, inaktivierten cholinernen Liganden **1–3** eingebaut. **1** und **2** sind potentielle photolabile Vorstufen von Arsenocholin für die zeitaufgelösten kristallographischen Untersuchungen an Cholinesterasen, und **3** ist eine für Arsenocarbamoylcholin, vorausgesetzt, sie behalten die erforderlichen biochemischen und photochemischen Eigenschaften bei. Wir beschreiben hier ihre Synthese, photochemische und biochemische Charakterisierungen sowie die Strukturen von **2** und seinem N-Homologen im Kristall.

Die Synthese von **1–3** (Schema 1) gelang fast quantitativ durch Substitution von Iod in den entsprechenden Vorstufen durch Trimethylarsan. Die Struktur von **2** im Kristall (Abb. 1a)

2-Nitrobenzylarsoniumverbindungen, die photochemisch schweratomhaltige cholinerge Liganden freisetzen, für zeitaufgelöste kristallographische Untersuchungen an Cholinesterasen**

Ling Peng, Florian Nachon, Jakob Wirz und Maurice Goeldner*

In der makromolekularen Kristallographie werden häufig Schweratomderivate verwendet; sie sind wichtig, um korrekte Beugungsphasen zu erhalten, die für die Lösung der dreidimensionalen Struktur von Proteinen erforderlich sind.^[1] Bei photolabilen, „maskierten“ Vorstufen biologisch interessanter Verbindungen, die durch Lichteinwirkung schnell von einer inaktiven in eine aktive Form umgewandelt werden können („caged compounds“), ist die zeitlich und räumlich gesteuerte Freisetzung von Enzymsubstraten oder Rezeptorliganden durch Photolyse möglich.^[2] Daher sind sie wichtige Hilfsmittel bei zeitaufgelösten kristallographischen Untersuchungen^[3] struktureller Veränderungen auf atomarem Niveau während einer enzymatischen Reaktion. Wir stellen hier die 2-Nitrobenzylarsoniumverbindungen **1–3** (Schema 1) als photolabile Vorstufen cholinriger Liganden vor,

[*] Prof. Dr. M. Goeldner, Dr. L. Peng, F. Nachon
Laboratoire de Chimie Bio-organique
UMR 7514 CNRS – Faculté de Pharmacie
Université Louis Pasteur de Strasbourg
BP 24, F-67401 Illkirch cedex (Frankreich)
Fax: (+33) 3-88-67-88-91
E-mail: goeldner@bioorga.u-strasbg.fr

Prof. Dr. J. Wirz
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Klingelbergstrasse 80, CH-4056 Basel (Schweiz)
E-mail: wirz2@ubaclu.unibas.ch

[**] Diese Arbeit wurde von der Europäischen Union (Biotechnologieprogramm Nr. 960081), der Association Française contre les Myopathies, dem Centre National de la Recherche Scientifique und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.