

sen Potential für die DNA-Erkennung und zur Genregulation auszuloten. Design, Synthese und Untersuchungen höherer Oligomere von **1** sowie der entsprechenden Endiin-Derivate sind im Gange.

Eingegangen am 2. November 1994 [Z 7449]

**Stichworte:** DNA-Binder · DNA-Spaltung · Molekulare Erkennung · Oligosaccharide

- [1] K. C. Nicolaou, W.-M. Dai, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1453; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1387.
- [2] J. W. Low, *Chemtracts* **1993**, *6*, 205.
- [3] P. E. Nielsen, *Bioconjugate Chem.* **1991**, *2*, 1.
- [4] E. Uhlmann, A. Peyman, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 543.
- [5] P. B. Dervan in *Nucleic Acids and Molecular Biology*, Vol. 2 (Hrsg.: F. Eckstein, D. M. J. Lilley), Springer, Heidelberg, **1988**, S. 49–64.
- [6] P. B. Dervan in *Oligodeoxynucleotides: Antisense of Gene Expression* (Hrsg.: J. S. Cohen), CRC Press, Boca Raton, FL, **1989**, S. 197–210.
- [7] C. Helene, J.-J. Toulme in *Oligodeoxynucleotides: Antisense of Gene Expression* (Hrsg.: J. S. Cohen), CRC Press, Boca Raton, FL, **1989**, S. 137–172.
- [8] M. D. Lee, K. M. Manning, D. R. Williams, N. A. Kuck, R. T. Testa, D. B. Borders, *J. Antibiot.* **1989**, *42*, 1070.
- [9] T. Li, Z. Zeng, V. A. Estevez, K.-U. Baldenius, K. C. Nicolaou, G. F. Joyce, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3709.
- [10] K. C. Nicolaou, S.-C. Tsay, T. Suzuki, G. F. Joyce, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7555.
- [11] L. Gomez-Paloma, J. A. Smith, W. J. Chazin, K. C. Nicolaou, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3697.
- [12] K. C. Nicolaou, R. D. Groneberg, T. Miyazaki, N. A. Stylianides, T. J. Schulze, W. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8193. Für eine spätere Synthese von **1** siehe: R. L. Halcomb, S. H. Boyer, S. J. Danishefsky, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 314; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 338.
- [13] S. N. Ho, S. H. Boyer, S. L. Schreiber, S. J. Danishefsky, G. R. Crabtree, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1994**, *91*, 9203.
- [14] Die TCCT-Sequenz kann gegen eine TCTC- oder eine TTTT-Sequenz ausgetauscht werden, siehe Lit. [9–11], zit. Lit.
- [15] S. L. Walker, A. H. Andreotti, D. E. Kahne, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 1351.
- [16] J. Aiyar, S. J. Danishefsky, D. M. Crothers, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7552.
- [17] K. C. Nicolaou, C. W. Hummel, M. Nakada, K. Shibayama, E. N. Pitsinos, H. Saimoto, Y. Mizuno, K.-U. Baldenius, A. L. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7625.
- [18] Alle neuen Verbindungen lieferten zufriedenstellende spektroskopische und analytische Daten.
- [19] Ausgewählte spektroskopische und physikalische Daten von **2**, **4** und **5**: **2**: farbloser Feststoff;  $R_f = 0.52$  (Kieselgel,  $\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1/4);  $[\alpha]_D^{23} = -41$  ( $c = 0.50$ ,  $\text{MeOH}$ ); IR (in Substanz):  $\tilde{\nu} = 3600–3200, 2973, 2933, 1673, 1455, 1416, 1392, 1319, 1239, 1100, 1066, 959 \text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 5.62$  (br. s, 2H, D-1), 5.43 (br. s, 2H, E-1), 5.09 (br. d,  $J = 10.0$  Hz, 2H, B-1), 4.49 (br. s, 2H, D-2), 4.38 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H, A-1), 4.25 (br. s, 2H, B-3), 4.18 (dq,  $J = 9.5, 6.0$  Hz, 2H, D-5), 4.06 (dq,  $J = 10.5, 6.5$  Hz, 2H, B-5), 4.01–3.92 (m, 4H, E-5,  $\text{CHHCH}_2\text{OCH}_2\text{CHH}$ ), 3.96 (dd,  $J = 9.5, 9.5$  Hz, 2H, A-3), 3.92 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.87 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.84–3.71 (m, 12H, B-4, D-3, E-5',  $\text{CHHCH}_2\text{OCH}_2\text{CHH}$ ), 3.69 (dq,  $J = 9.5, 6.5$  Hz, 2H, A-5), 3.61 (dd,  $J = 9.5, 9.5$  Hz, 2H, D-4), 3.57 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.42 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.37 (dd,  $J = 9.5, 8.0$  Hz, 2H, A-2), 2.89 (m, 2H, E-4), 2.80 (m, 4H,  $2 \times \text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$ ), 2.47 (m, 2H, E-2<sub>ax</sub>), 2.38 (s, 6H,  $\text{ArCH}_3$ ), 2.28 (dd,  $J = 9.5, 9.5$  Hz, 2H, A-4), 2.00 (m, 2H, B-2<sub>ax</sub>), 1.79 (m, 2H, B-2<sub>ax</sub>), 1.50 (m, 2H, E-2<sub>ax</sub>), 1.41 (d,  $J = 6.5$  Hz, 6H, B-6), 1.39 (d,  $J = 6.5$  Hz, 6H, A-6), 1.28 (d,  $J = 6.0$  Hz, 6H, D-6), 1.22 (br. t,  $J = 6.8$  Hz, 6H,  $2 \times \text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 194.1, 153.2, 152.0, 144.6, 134.6, 132.5, 99.8, 94.2, 81.7, 80.6, 77.1, 72.6, 72.3, 72.1, 71.6, 71.3, 70.5, 69.4, 69.3, 68.2, 62.3, 61.5, 59.9, 57.5, 56.2, 42.7, 41.6, 39.0, 35.2, 25.7, 19.4, 18.8, 14.7, 10.0; MS (Positivionen-ESI):  $m/z$  1996;  $[(M + H)^+]$ , ber. für  $\text{C}_{78}\text{H}_{124}\text{I}_2\text{N}_4\text{O}_3\text{S}_2$ ; 1996. **4**: farbloser Feststoff;  $R_f = 0.15$  (Kieselgel, 2%  $\text{MeOH}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ );  $[\alpha]_D^{23} = -21$  ( $c = 1.7$ ,  $\text{CHCl}_3$ ); IR (in Substanz):  $\tilde{\nu} = 2953, 2926, 2876, 1694, 1682, 1454, 1260, 1084, 1017 \text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 80 °C):  $\delta = 7.84$  (d,  $J = 7.5$  Hz, 2H, FMOC), 7.63 (d,  $J = 7.5$  Hz, 2H, FMOC), 7.39 (dd,  $J = 7.5, 7.5$  Hz, 2H, FMOC), 7.31 (dd,  $J = 7.5, 7.5$  Hz, 2H, FMOC), 5.42–5.37 (m, 2H, B-1, D-1), 5.08 (br. s, 1H, E-1), 4.75 (q,  $J = 6.5$  Hz, 1H, A-5), 4.47–4.38 (m, 5H, A-1, B-3, D-2,  $\text{CH}_2\text{-FMOC}$ ), 4.28 (t,  $J = 6.0$  Hz, 1H, benzyl, FMOC), 4.22 (br. s, 1H, A-3), 4.05 (dq,  $J = 9.0, 6.5$  Hz, 1H, D-5), 4.00 (dq,  $J = 10.0, 6.5$  Hz, 1H, B-5), 3.84–3.72 (m, 5H, A-2, E-3, E-5, E-5',  $\text{CHHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), 3.82 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.78 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.70 (dd,  $J = 9.0, 9.0$  Hz, 1H, D-4), 3.68 (dd,  $J = 10.0, 2.5$  Hz, 1H, B-4), 3.66–3.42 (m, 8H, D-3,  $\text{CHHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), 3.40 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.31 (m, 1H, E-4), 3.17 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 2.31 (s, 3H,  $\text{ArCH}_3$ ), 2.24 (m, 1H, E-2<sub>ax</sub>), 1.98 (m, 2H, B-2<sub>ax</sub>, E-5), 1.44 (d,  $J = 6.5$  Hz, 3H, A-6), 1.29 (d,  $J = 6.5$  Hz, 3H, B-6) 1.17 (d,  $J = 6.5$  Hz, 3H, D-6), 0.99–0.91 (m, 36H,  $4 \times \text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ ), 0.67–0.58 (m,$

27H,  $4 \times \text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$ ); MS (Positivionen-ESI):  $m/z$  1750;  $[(M + \text{Na})^+]$ , ber. für  $\text{C}_{80}\text{H}_{131}\text{IN}_2\text{O}_{21}\text{SSi}_4$ ; 1750. **5**: farbloser Feststoff;  $R_f = 0.46$  (Kieselgel, Ether/Petrolether 1/1);  $[\alpha]_D^{23} = -14$  ( $c = 0.99$ ,  $\text{CHCl}_3$ ); IR (in Substanz):  $\tilde{\nu} = 2954, 2936, 2876, 1700, 1456, 1417, 1239, 1140, 1085, 1016, 1004 \text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 80 °C):  $\delta = 7.83$  (d,  $J = 7.5$  Hz, 4H, FMOC), 7.62 (d,  $J = 7.0$  Hz, 4H, FMOC), 7.38 (dd,  $J = 7.5, 7.5$  Hz, 4H, FMOC), 7.30 (dd,  $J = 7.5, 7.0$  Hz, 4H, FMOC), 5.42–5.37 (m, 4H, B-1, D-1), 5.08 (br. s, 2H, E-1), 4.73 (q,  $J = 7.0$  Hz, 2H, A-5), 4.45–4.37 (m, 10H, A-1, B-3, D-2,  $\text{CH}_2\text{-FMOC}$ ), 4.26 (t,  $J = 6.0$  Hz, 2H, benzyl, FMOC), 4.22 (br. s, 2H, A-3), 4.05 (dq,  $J = 9.0, 6.5$  Hz, 2H, D-5), 3.99 (dq,  $J = 10.5, 6.5$  Hz, 2H, B-5), 3.83–3.73 (m, 10H, A-2, E-3, E-5, E-5',  $\text{CHHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), 3.81 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.77 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.70 (dd,  $J = 9.0, 9.0$  Hz, 2H, D-4), 3.67 (dd,  $J = 10.5, 2.5$  Hz, 2H, B-4), 3.63–3.52 (m, 8H, D-3,  $\text{CHHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), 3.39 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.32 (m, 2H, E-4), 3.16 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 2.31 (s, 6H,  $\text{ArCH}_3$ ), 2.23 (m, 2H, E-2<sub>ax</sub>), 1.95 (m, 4H, B-2<sub>ax</sub>), 1.43 (d,  $J = 7.0$  Hz, 6H, A-6), 1.28 (d,  $J = 6.5$  Hz, 6H, B-6), 1.16 (d,  $J = 6.5$  Hz, 6H, D-6), 0.98–0.90 (m, 72H,  $8 \times \text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ ); MS (Positivionen-ESI):  $m/z$  3394;  $[(M_{\text{AVE}} - 2\text{H}^+ + 2\text{Na}^+)]$ , ber. für  $\text{C}_{156}\text{H}_{252}\text{I}_2\text{N}_4\text{O}_3\text{S}_2\text{Si}_8$ ; 3394.

[20] Details dieser NMR-Untersuchungen werden an anderer Stelle veröffentlicht.

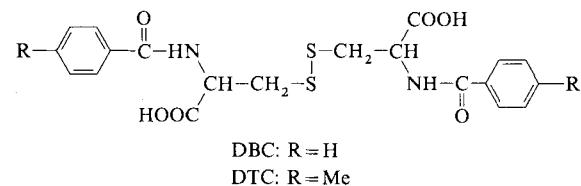
[21] Wir danken Dr. Peter Vogt und Dr. Chen Liu für ihre Ergebnisse. Über diese und ähnliche Untersuchungen werden wir später berichten.

## Struktur einer selbstorganisierten, gelbildenden Faser im Kristall\*\*

Fredric M. Menger\*, Yasuhiro Yamasaki, Kelly K. Catlin und Taisei Nishimi

Vor fast siebzig Jahren sagte die Chemikerin Dorothy Jordan, daß „gels are easier to recognize than to define“<sup>[1]</sup>. Dennoch wollen wir eine Definition vorschlagen: Gele sind halbstarre, kolloidale Systeme mit einem hohen Flüssigkeitsgehalt. Das Protoplasma gilt als das am weitesten verbreitete Beispiel für diesen besonderen Aggregatzustand. Ein Gel wird von einem molekularen, oft faserähnlichen Netzwerk gebildet, dessen Kapillarräume das Dispersionsmittel enthalten. Die meisten Gelbildner sind Polymere, z.B. Gelatine<sup>[2]</sup>, Polyacrylsäure<sup>[3]</sup>, Hyaluronsäure<sup>[4]</sup>, aber auch relativ kleine Moleküle wie Butansäure-4-(2-anthryloxy)cholesterylester<sup>[5]</sup>, 5-Hexadecyl-2,4,6-triaminopyrimidin<sup>[6]</sup>, *N*-Octylgluconamid<sup>[7]</sup> und Arborole<sup>[8]</sup> können die Gelbildung induzieren.

Wir interessieren uns seit längerer Zeit für den wenig bekannten, aber bemerkenswerten Gelbildner Dibenzoyl-L-cystin (DBC)<sup>[9]</sup>. Obwohl in den meisten Gelen 1–10% Gelbildner



vorhanden sein müssen, bewirkt DBC in Wasser bis zu Konzentrationen von 2 mM (0.1%) eine Verfestigung. Bei Untersuchungen zur Selbstorganisation solch geringer Mengen an DBC zu einem makroskopischen Netzwerk erhielten wir eine Röntgenstrukturanalyse einer Gel-,faser<sup>†</sup>. Strukturdaten auf atomarer

[\*] Prof. F. M. Menger, Y. Yamasaki, K. K. Catlin, T. Nishimi  
Department of Chemistry, Emory University  
Atlanta, GA 30322 (USA)  
Telefax: Int. + 404/727-6586

[\*\*] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health gefördert.

Ebene sind für Gelnetze nahezu nicht erhältlich, und es ist nur dem Zufall zu verdanken, daß diese Daten zugänglich wurden. Vor der Diskussion der Einzelheiten werden wir zuerst die Eigenschaften von Acylcystinen in Wasser beschreiben.

Bei einer Konzentration von 4 mM DBC in Ethanol (5%)/Wasser entsteht ein festes, durchsichtiges und thermisch reversibles Gel. Da DBC in reinem Wasser zur Kristallisation neigt, wurde Ethanol zugesetzt; offenbar besteht zwischen der Gelbildung und der Kristallisation ein empfindliches Gleichgewicht. Verbindungen, in denen die S-S-Verknüpfung von DBC durch eine  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ - oder  $\text{CH}=\text{CH}$ -Gruppe ersetzt wurde<sup>[10]</sup>, sind nicht gelbildungsfähig. Dies bedeutet, daß der  $\text{CH}_2\text{-S-S-CH}_2$ -Diederwinkel<sup>[11]</sup> von ca. 90° eine Schlüsselrolle beim Aufbau des Molekülnetzwerks spielt. Auch aus verestertem DBC oder bei basischen pH-Werten entstehen keine Gele, was entweder auf eine günstige  $\text{COOH}/\text{COOH}$ -Anziehung oder eine nachteilige  $\text{CO}_2^-/\text{CO}_2^-$ -Abstoßung schließen läßt. Durch Zugabe von NaCl (0.1 M) werden die Gele weich, während der Zusatz von mehr als 10% Dioxan zur Kristallisation führt.

Diacetyl-L-cystin geliert in Ethanol (5%)/Wasser nicht. Di-n-octanoyl-L-cystin (4 mM) bildet nur ein weiches, trübes Gel. Wegen der hervorragenden Qualität des DBC-Gels vermuteten wir, daß die Faserbildung durch aromatische  $\pi$ - $\pi$ -Stapelwechselwirkungen stabilisiert wird. Diese Schlußfolgerung ist reizvoll, denn Wasserstoffbrückenbindungen als einzige Adhäsionskraft zwischen den in Wasser gelösten DBC-Molekülen wären zu ungünstig, da sich normalerweise bevorzugt Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wasser- und DBC-Molekülen bilden müßten.

Die Organisation von DBC-Molekülen scheint vielmehr kooperativ zu erfolgen wie die Micellenbildung von Surfactanten. Dies wurde durch einen einfachen, aber aufschlußreichen Versuch bestätigt: wir legten ein Stück Parafilm ( $2.0 \times 2.0 \text{ cm}^2$ ) auf die Oberfläche gealterter DBC-Gele und beschwerten diesen anschließend vorsichtig in der Mitte mit bekannten Gewichten, bis er versank. Die graphische Auftragung des aufgelegten Gewichts gegen die DBC-Konzentration (nicht abgebildet) ergab einen scharfen Kurvenknick bei 1.6 mM, ein Wert, der qualitativ als „kritische gelbildungsfähige Konzentration“ bezeichnet werden könnte.

$^{13}\text{C}$ -NMR-Untersuchungen zur Spin-Gitter-Relaxation an DBC zeigten, daß die Gelbildung keinen sichtbaren Einfluß auf die  $T_1$ -Werte hat<sup>[9]</sup>. Dies interpretieren wir als einen Hinweis auf das Vorliegen zweier unterschiedlicher Zustände, und zwar auf eine monomere Spezies, die „normale“  $T_1$ -Werte aufweist, und auf einen durch Selbstorganisation von Monomeren entstandenen Zustand, dessen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale durch lange Korrelationszeiten bis zur Nichtbeobachtbarkeit verbreitert sind. Diese Schlußfolgerung wurde durch die Linienbreite des DBC-Methylensignals in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren bestätigt: Im Konzentrationsbereich von 0.5–10 mM DBC, in dem die Flüssigkeit/Gel-Umwandlung erfolgt, wurde keine Linienverbreiterung beobachtet. Ein quantitativer Vergleich der NMR-Signalflächen von DBC mit denen eines internen Standards (2 mM DSS) zeigte schließlich, daß in Ethanol (5%)/Wasser 15% Monomer (mit normaler Linienbreite) und 85% geliertes Material (dessen Signale im Grundlinienrauschen verschwunden) vorliegen. In Ethanol (25%)/Wasser besteht DBC aus 40% Monomer und 60% Aggregat, während in Ethanol (50%)/Wasser nur 20% DBC in faserförmigen Zustand vorliegen. Die scharfen Signale für die Monomere belegen ferner, daß bezüglich der NMR-Zeitskala zwischen den Monomeren und den Fasern kein Austausch stattfindet. Daher ist die DBC-Faser, anders als ein micellares Aggregat, ein ziemlich statisches System.

Eindeutige Strukturinformationen waren zugänglich, als unerwartet kristallines Di(*p*-toluoyl)-L-cystin (DTC) aus der Lösung ausfiel, bevor sich das Gel setzen konnte. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle, Schmp. 194.5–196 °C, wurden durch Umkristallisieren des Feststoffs aus Methanol/Ethylacetat erhalten. Die weiterhin bestehende Frage, ob die Festkörperstruktur die Eigenschaften der Verbindung in Lösung widerspiegelt oder nicht, ist aus mehreren Gründen vorsichtig zu bejahen: a) Einer Theorie entsprechend<sup>[10]</sup> ist die Gelbildung eine Art unvollständige Kristallisation (man stellt sich das Gel als Verband von mikrokristallinen, von Wasser umgebenen Struktureinheiten vor). Kleine Änderungen der Bedingungen oder in der Molekülstruktur (in unserem Fall die zusätzliche Methylgruppe am Arenring in DTC) können sich zugunsten des kristallinen Zustands auswirken. b) Bei unserer Arbeit mit Acylcystin-Gele standen sich heraus, daß die Gele im Gleichgewicht mit dem kristallinen Zustand stehen. So kristallisiert DBC aus Gelen, wie erwähnt, wenn nicht 5% Ethanol oder wenn mehr als 10% Dioxan dem Wasser zugesetzt werden. Die Kristallisation scheint zu jeder Zeit möglich und zu plötzlich einzutreten, um eine Reorganisation der Moleküle in der Gelfaser zu einer völlig anderen Festkörperstruktur zu postulieren. c) Die Kristallstruktur in Abbildung 1 zeigt linear assoziierte DTC-Moleküle, wie man es für ein faserförmiges System erwarten würde. Unser Wissens ist dies die erste Abbildung einer durch Selbstorganisation entstandenen Gelfaser auf atomarer Ebene.

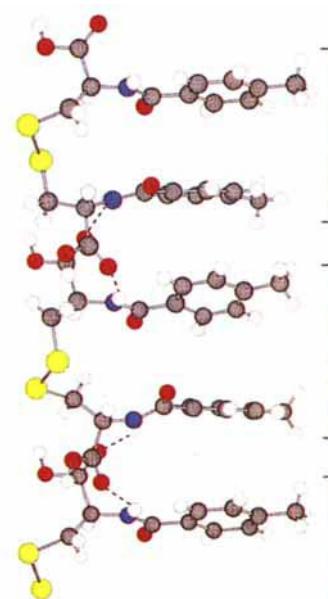


Abb. 1. Struktur von Di(*p*-toluoyl)-L-cystin (DTC) im Kristall. Rote Kugeln entsprechen Sauerstoff-, blaue Stickstoff- und gelbe Schwefelatomen. Die gestrichelten Linien stellen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Amid-NH- und Carboxy-CO-Gruppen dar. Die N/O-Abstände in Å (und N/H/O-Winkel in °), die die Struktur stabilisieren, betragen 3.156 (130.4), 3.172 (148.6), 3.123 (148.0) und 2.888 (135.2).

Die Struktur im Kristall zeigt ein lineares Grundgerüst, das Disulfideinheiten mit alternierenden  $\text{CH}_2\text{-S-S-CH}_2$ -Diederwinkel von 87 und 99° enthält. Die durch Selbstorganisation gebildete Struktur wird durch lange Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Amid-NH- und Carboxy-CO-Gruppen (mit N/O-Abständen im Bereich von 2.9–3.2 Å) stabilisiert. Eine Assoziation innerhalb der Faser über die Carboxygruppen scheint nur eine geringe Rolle zu spielen, da diese übereinandergestapelt und nicht coplanar angeordnet sind. Ionisiert man die Carboxygruppen, so wird das Gel offenbar durch elektrostatische Abstoßung zerstört. Die Arenringe befinden sich auf einer Seite des Grundgerüsts und sind jeweils um 22° gegeneinander geneigt. Die Abstände zwischen den Methylgruppen der Toluoylsubstituenten wiederholen sich in der Reihenfolge 6.66, 4.12, 7.36 und 3.96 Å.

Demnach wird die Gelfaser durch eine günstige Anordnung des Grundgerüsts zusammengehalten, die durch Wasserstoffbrückenbindungen und  $\pi$ - $\pi$ -Stapelwechselwirkungen (oder hydrophobe Wechselwirkungen) stabilisiert wird. Dieses zufällige Zusammentreffen von Strukturmerkmalen erklärt die Fähigkeit von Acylcysteinen, bei bemerkenswert niedrigen Konzentrationen zu gelieren.

Abbildung 2 zeigt, wie zwei benachbarte Stränge durch kooperative Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Carboxywasserstoffatomen und Amidsauerstoffatomen zusam-

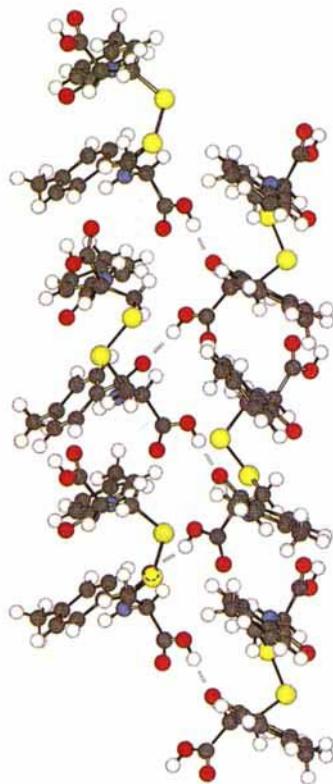


Abb. 2. Struktur zweier DTC-Stränge im Kristall, die durch kooperative Wasserstoffbrückenbindung zwischen Carboxywasserstoffatomen und Amid-CO-Gruppen (gestrichelte Linien) zusammengehalten werden. Die stabilisierenden O/O-Abstände in Å (und O/H/O-Winkel in °) betragen 2.614 (172.4), 2.653 (159.0), 2.609 (157.6), 2.624 (172.4) und 2.614 (172.3).

mengehalten werden. Alle O/O-Abstände betragen etwa 2.6 Å. Die einzelnen Stränge fügen sich offenbar zu Multifilamentfasern zusammen, die – nach unserer Meinung – die Gelbildung von wäßrigen Lösungen hervorrufen<sup>[12]</sup>.

In Anbetracht der DNA-ähnlichen Struktur von DTC in Abbildung 1 stellt sich die Frage, ob Acylcystine, die anstelle der Toluoylgruppen Nucleinsäurebasen tragen, selbstreduplizierende Eigenschaften haben<sup>[13]</sup>.

Eingegangen am 26. August 1994 [Z 7270]

**Stichworte:** Cystine · Gele · Selbstorganisation · Strukturaufklärung

- [1] Y. Osada, S. B. Ross-Murphy, *Sci. Am.* **1993**, Nr. 5, 82.
- [2] D. R. Eyre, *Science* **1980**, 207, 1315.
- [3] Y.-L. Yin, R. K. Prud'homme, F. Stanley in *Polyelectrolyte Gels* (Hrsg.: R. S. Harland, R. K. Prud'homme), American Chemical Society, Washington, **1992**, Kap. 6.
- [4] D. A. Gibbs, E. W. Merrill, K. A. Smith, E. A. Balazs, *Biopolymers* **1968**, 6, 777.
- [5] Y. Lin, B. Kachar, R. G. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 5542.
- [6] K. Hanabusa, T. Miki, Y. Taguchi, T. Kogama, H. Shirai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1382.
- [7] J.-H. Fuhrhop, S. Svenson, C. Boettcher, E. Rössler, H.-M. Vieth, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4307.

- [8] G. R. Newkome, G. R. Baker, S. Arai, M. J. Saunders, P. S. Russo, K. J. Theriot, C. N. Moorefield, L. E. Rogers, J. E. Miller, T. R. Lieux, M. E. Murray, B. Phillips, L. Pascal, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8458.
- [9] F. M. Menger, K. S. Venkatasubban, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 3413.
- [10] C. G. L. Wolf, E. K. Rideal, *Biochem. J.* **1922**, 16, 548.
- [11] B. Panippan, *J. Chem. Educ.* **1977**, 54, 670.
- [12] Zu selbstorganisierten Fasern, die aus völlig anderen Verbindungen zusammengesetzt sind, vgl. J.-H. Fuhrhop, W. Helffrich, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1565; F. Giulieri, M.-P. Krafft, J. G. Riess, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1583; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1515; F. M. Menger, S. J. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 5987.
- [13] Einkristall-Strukturdaten für  $C_{22}H_{24}N_2O_6S_2$ : monoklin, Raumgruppe  $P2_1$  (Nr. 4),  $a = 11.853(2)$ ,  $b = 10.965(3)$ ,  $c = 17.641(4)$  Å,  $\beta = 95.45(2)^\circ$ ,  $V = 2282.5(12)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ . Von 3946 gemessenen Reflexen waren 3366 symmetrieeinabhängig, davon 2957 mit  $I > 4 \sigma(I)$ ;  $R = 0.0646$ . Die Bestimmung der Gitterparameter und die Messung der Intensitäten erfolgte mit einem Siemens-P4RA-Diffraktometer (Cu $K\alpha$ -Strahlung,  $\mu = 2.472$ ,  $2\theta_{\max} = 109.0^\circ$ ). Die empirische Absorptionskorrektur und die Strukturlösung wurde mit SHELXS-86, die Strukturverfeinerung mit SHELXTL IRIS durchgeführt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1 EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

## Synthese der ersten isomeren [2]Catenate durch Selbstorganisation an zwei unterschiedlichen Metall-Ionen\*\*

Claude Piguet\*, Gérald Bernardinelli, Alan F. Williams und Bernard Bocquet

Der gezielte Aufbau von Molekülstrukturen und -topologien ist ein Hauptanliegen der supramolekularen Chemie<sup>[1]</sup>, und die Selbstorganisation von maßgeschneiderten Liganden und Metall-Ionen ist vielfältig angewendet worden, um organisierte dreidimensionale Strukturen herzustellen<sup>[2–4]</sup>. Durch Komplexbildung oligo(mehrzähliger) Liganden an zwei oder mehreren Metall-Ionen sind doppelhelicale<sup>[2–5]</sup>, tripelhelicale<sup>[4, 6, 7]</sup>, toroidale<sup>[8]</sup> und zylinderförmige<sup>[9]</sup> homopolynukleare Strukturen aufgebaut worden. Die vor kurzem entwickelten Segmentliganden, die sich aus verschiedenen, über geeignete Spacer<sup>[10]</sup> miteinander verknüpften Ligandeneinheiten zusammensetzen, eröffnen einen Zugang zu vorprogrammierten, heteropolynuklearen Komplexen, in denen jedes Metall-Ion eine seinen stereochemischen „Vorlieben“ entsprechende Koordinationsstelle besetzt<sup>[11, 12]</sup>. So konnte kürzlich gezeigt werden, daß der Ligand  $L^1$ , der zwei- und dreizähnige Ligandeneinheiten enthält (Schema 1), mit einem Gemisch aus Fe<sup>II</sup>- und Ag<sup>I</sup>-Ionen zu dem selbstorganisierten heterodinuklearen, doppelhelicalen Komplex  $[FeAg(L^1)_2]^{3+}$  reagiert, in dem das Fe<sup>II</sup>-Zentrum durch zwei dreizähnige Ligandeneinheiten pseudoooktaedrisch und das Ag<sup>I</sup>-Ion pseudotetraedrisch durch die verbleibenden zweizähnigen Ligandeneinheiten koordiniert ist<sup>[11]</sup>.

Der Ligand 1,1'-Dimethyl-2,2'-bis(6-methylpyridin-2-yl)-5,5'-(pyridin-2,6-diylibis[(1-methyl-1H-benzimidazol-2,5-diylibis(1H-benzimidazol)]  $L^2$ <sup>[10]</sup>, eine logische Erweiterung des Liganden  $L^1$ , reagiert in Acetonitril mit Fe<sup>II</sup>- und

[\*] Dr. C. Piguet, Dr. A. F. Williams, B. Bocquet  
Département de Chimie Minérale, Analytique et Appliquée  
Université de Genève  
30 quai Ernest Ansermet, CH-1211 Genève 4 (Schweiz)  
Telefax: Int. + 22/702-6069

Dr. G. Bernardinelli  
Laboratoire de Cristallographie aux Rayons-X, Université de Genève  
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Schweizer Nationalstiftung gefördert.