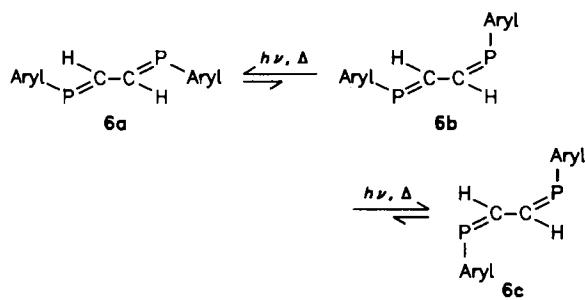


isomere **6a** (*E,E*) und **6b** (*E,Z*) an, das durch fraktionierende Kristallisation aus Toluol getrennt werden kann. Das Isomer **6c** (*Z,Z*) ist ausschließlich durch Bestrahlung ($\lambda = 254$ nm) oder Erwärmung in Benzol (60°C) aus **6b** erhältlich. Die Zuordnung der drei Isomere (passende IR- und MS-Daten sowie korrekte Elementaranalysen) zu den vorgeschlagenen Strukturen gründet sich – in Kenntnis ähnlicher substituierter Phosphaalkene^[10-13] – auf NMR-spektroskopische Daten^[14]. Das ^1H -NMR-Spektrum von **6b** zeigt das typische Erscheinungsbild eines ABXY-Systems, das sich bei Phosphorentkopplung zu einem Doppeldoublett mit 14.4 Hz für die $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante vereinfacht. Die übrigen, aus den experimentellen Spektren nicht zu bestimmenden Kopplungskonstanten wurden durch Simulation ermittelt^[14].



Die 1,4-Diphospha-1,3-butadiene eignen sich als Liganden für σ -koordinierte Komplexe mit Übergangsmetallen^[15]. Versuche, mit Maleinsäureanhydrid, Acetylendicarbonsäureester, Dimethylbutadien und Cyclopentadien pericyclische Reaktionen durchzuführen, verliefen negativ^[15].

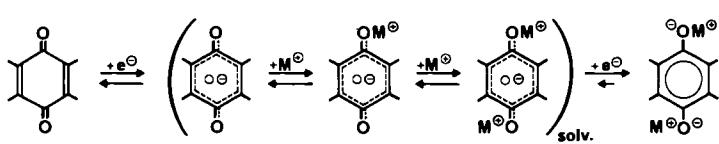
Eingegangen am 25. März 1987 [Z 2160]

- [1] a) R. Appel, V. Barth, W. Paulen, F. Knoch, *Phosphorus Sulfur* 26 (1986) 1; b) R. Appel, V. Winkhaus, F. Knoch, *Chem. Ber.* 120 (1987) 125; c) R. Appel, C. Casser, *ibid.* 118 (1985) 3419; d) R. Appel, J. Menzel, F. Knoch, *ibid.* 118 (1985) 4068.
- [2] a) R. Appel, V. Barth, F. Knoch, *Chem. Ber.* 116 (1983) 938; b) G. Märkl, H. Sejpka, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 171.
- [3] R. Appel, U. Kündgen, F. Knoch, *Chem. Ber.* 118 (1985) 1352.
- [4] R. Appel, P. Fölling, W. Schuhn, F. Knoch, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 1661.
- [5] W. K. Mahler, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 2306.
- [6] A. Ecker, U. Schmidt, *Chem. Ber.* 106 (1973) 1453.
- [7] C. Charrier, J. Guilhem, F. Mathey, *J. Org. Chem.* 46 (1985) 3.
- [8] L. Ricard, N. Maigrot, C. Charrier, F. Mathey, *Angew. Chem.* 99 (1987) 590; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 548.
- [9] 3: Hellegelbe Kristalle, Zers. ab 210°C ; ^{13}C -NMR (20 MHz, CDCl_3 , δ -Werte, Auswahl): 177.7 (dd, $J_{\text{CP}}=19.6$ Hz, $^2J_{\text{CCP}}=16$ Hz, P=C); ^{31}P -NMR (32.4 MHz, CDCl_3 , H_3PO_4 ext.): $\delta=188.7$ (s).
- [10] G. Becker, O. Mundt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 462 (1980) 130.
- [11] G. Becker, M. Rössler, W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 473 (1981) 7.
- [12] M. Yoshifiji, K. Toyota, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 1727.
- [13] R. Appel, J. Menzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 534 (1986) 100.
- [14] **6a**: Gelbe Kristalle, Zers. ab 260°C , Ausbeute 29%; ^1H -NMR (60 MHz, CDCl_3 , δ -Werte, Auswahl): 8.3 (dd, $J_{\text{HH}}=0$ Hz, $^2J_{\text{PH}}=4.7$ Hz, $^3J_{\text{PH}}=1.1$ Hz, 2 H, P=C–H); ^{13}C -NMR (20 MHz, CDCl_3 , δ -Werte, Auswahl): 176.3 (pseudo t, $J=10.25$ Hz, P=C); ^{31}P -NMR (32.4 MHz, CDCl_3 , H_3PO_4 ext.): $\delta=269.5$ (s). – **6b**: Gelbe Kristalle, Zers. ab 150°C , Ausbeute 39%; ^1H -NMR (60 MHz, CDCl_3 , δ -Werte, Auswahl, ABXY-System): $\delta_A=8.25$, $\delta_B=6.52$, P=C–H, $J_{\text{AH}}=14.4$ Hz, $J_{\text{AX}}=22.2$ Hz, $J_{\text{AY}}=10.7$ Hz, $J_{\text{BV}}=39.4$ Hz, $J_{\text{BX}}=17$ Hz, $J_{\text{XY}}=188$ Hz; ^{13}C -NMR (20 MHz, CDCl_3 , δ -Werte, Auswahl): 167.5 (dd, $J_{\text{CP}}=46.5$ Hz, $^2J_{\text{CCP}}=17.1$ Hz, P=C), 171 (dd, $J_{\text{CP}}=36.3$ Hz, $^2J_{\text{CCP}}=28.8$ Hz, P=C); ^{31}P -NMR (32.4 MHz, CDCl_3 , H_3PO_4 ext., AB-System): $\delta_A=243.1$ $\delta_B=284.5$, $J_{\text{AB}}=188$ Hz. – **6c**: Gelber Feststoff, keine Elementaranalyse; ^1H -NMR (60 MHz, CDCl_3 , δ -Werte, Auswahl): 6.85 (dd, $J_{\text{HH}}=0$ Hz, $^2J_{\text{PH}}=30$ Hz, $^3J_{\text{PH}}=26$ Hz, P=C–H); ^{13}C -NMR (20 MHz, CDCl_3 , δ -Werte, Auswahl): 161 (pseudo t, $J=38$ Hz, P=C); ^{31}P -NMR (32.4 MHz, CDCl_3 , H_3PO_4 ext.): $\delta=246$ (s).
- [15] R. Appel et al., unveröffentlicht.

Die Spinverteilung in Ionenpaaren aus Alkalimetall-Kationen und 1-Aminoanthrachinon-Radikalionen**

Von Hans Bock*, Bernhard Hierholzer und Petra Schmalz

Die zweistufige reversible Reduktion von *p*-Chinonen in aprotischer Lösung wird durch Metallsalze beeinflußt^[1-3]; insbesondere wird das zweite Elektron bei erheblich niedrigerem Potential irreversibel eingelagert. Als Ursache läßt sich die Anlagerung von Metall-Kationen M^\oplus an das solvatisierte Semichinon-Radikalion $[\text{Q}^{\bullet\bullet}]_{\text{solv}}$ unter Bildung von Kontaktionenpaar-Radikalalen $[\text{Q}^{\bullet\bullet}\text{M}^\oplus]_{\text{solv}}$ und Tripelionen-Radikalkationen $[\text{M}^\oplus\text{Q}^{\bullet\bullet}\text{M}^\oplus]_{\text{solv}}$. ESR-spektroskopisch nachweisen, z. B. mit $\text{M}^\oplus=\text{Li}^\oplus$ ^[3] (vgl. Schema 1). Die positive Gesamtladung des Tripelionen-Radikalions $[\text{M}_2\text{Q}]^{\oplus\oplus}$ und das in ihm bereits vorgebildete Endprodukt, ein Salz eines Hydrochinon-Dianions, erklären sowohl die beträchtliche Erniedrigung des zweiten Reduktionspotentials als auch die Irreversibilität der abschließenden Elektroneneinlagerung^[3].



Schema 1.

Für ENDOR-Experimente^[4] mit dem Ziel, die Spinverteilung in den intermediären Kontaktionenpaar-Radikalalen $[\text{X}^{\bullet\bullet}\text{M}^\oplus]_{\text{solv}}$ aufzuklären^[4,5], eignet sich 1-Aminoanthrachinon^[6]. Es zeigt in Dimethylformamid (DMF) mit Tetra-*n*-butylammonium-perchlorat (TBAP) als Leitsalz zwei reversible oder quasireversible Halbstufen-Reduktionspotentiale bei -0.91 und -1.57 V ($\Delta E=65$ bzw. 100 mV). Zusätze von z. B. LiClO_4 oder $\text{Ba}[\text{ClO}_4]_2$ beeinflussen das 1. Halbstufenpotential nur geringfügig ($\varepsilon_{1/2}^{\text{I}} < 0.05$ V); die deutliche Absenkung des zweiten um 0.37 bzw. 0.48 V auf -1.20 bzw. -1.09 V ($\Delta E=120$ bzw. 130 mV) weist auf Ionenpaar-Bildung (siehe Schema 1) hin^[2-5]. Der Abstand O...N in der peri-ständigen Chelatzange beträgt nur ca. 250 pm, so daß sich die Elektronendichten der O- und N-Elektronenpaare bei der bevorzugten Komplex-Konformation, in der der Winkel ω zwischen der Winkelhalbierenden von HNH und der Sechsring-Ebene (Abb. 1) nahe 0° ist, nahekommen. Im Anthrasemichinon-Radikalion wird die Elektronendichte an den Sauerstoffatomen durch π -Delokalisation der negativen Überschlußladung in Richtung der effektiven Ionenladung (M^\oplus) gesteigert. Die ESR-Signale der 1-Aminoanthrasemichinon-Ionenpaar-Radikale lassen sich sättigen, so daß hochauflöste ENDOR-Spektren (Abb. 1) registriert^[7] und durch TRIPLE-Experimente^[4] die Vorzeichen der einzelnen Kopplungen a_{H} und a_{M^\oplus} bestimmt werden können.

Die ENDOR-Spektren (Abb. 1) der durch stöchiometrische Alkalimetall-Reduktion von 1-Aminoanthrachinon erzeugten^[7] und durch THF-Solvatation zusätzlich stabilisi-

[*] Prof. Dr. H. Bock, Dipl.-Chem. B. Hierholzer, Dipl.-Chem. P. Schmalz
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[**] Elektronentransfer und Ionenpaar-Bildung, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Land Hessen, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der A.-Messer-Stiftung gefördert. – 1.-3. Mitteilung: [1]-[3].

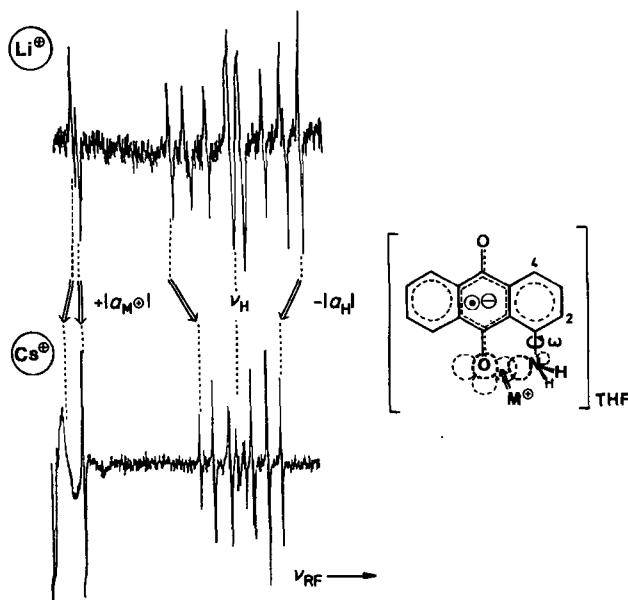


Abb. 1. ENDOR-Spektren von 1-Aminoanthrasemichinon-Ionenpaar-Radikalen mit Li^+ und Cs^+ in Tetrahydrofuran (THF) bei 200 K [5].

sierter Kontaktionenpaar-Radikale mit Li^+ und Cs^+ , deren Ionenradien mit 60 bzw. 170 pm am stärksten differieren, zeigen signifikante Unterschiede: Die Spreizung der ^1H -Signalpaare um die Frequenz ν_H nimmt ab, die Metallkation-Kopplungen $a_{M^{\bullet}}$ steigen. TRIPLE-Experimente^[4] belegen verschiedenartige Vorzeichen der Kopplungen a_X : Für alle Ringprotonen ($X = \text{H}$) sind sie infolge π/σ -Spinpolarisation erwartungsgemäß negativ; für alle angelagerten Alkalimetall-Kationen mit hinreichend großen Hyperfeinaufspaltungskonstanten ($X = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$) dagegen positiv (vgl. [4]).

Zur Struktur der 1-Aminoanthrachinon-Chelate in THF liefern die Messungen folgende Hinweise: Eine Stickstoff-Kopplung ($a_{^4\text{N}} = 0.06 \text{ mT}$) wird nur mit dem alkylumhüllten und daher weitgehend wechselwirkungsfreien nBu_4N^+ -Gegenkation beobachtet^[7], d. h. wenn eine durch H-Brückenbildung begünstigte erhebliche Drehung der NH_2 -Gruppe (Abb. 1: ω nahe 90°) eine weitgehende n_N/π -Delokalisierung zuläßt. Die positiven M^{\bullet} -Kopplungen legen nahe, daß sich das Gegenkation außerhalb der π -Knotenebene befindet und das N -Elektronenpaar daher nicht vollständig in Richtung des Semichinon-Sauerstoffatoms gedreht ist (Abb. 1: $0^\circ < \omega < 90^\circ$). Dies stimmt mit der Erwartung überein, daß Alkalimetall-Kationen energetisch bevorzugt an der Stelle mutmaßlich höchster Elektronendichte der O,N -Chelatzange „andocken“ sollten, d. h. nahe dem Semichinon-Sauerstoffatom, aber außerhalb der in der π -Knotenebene liegenden $\text{O} \cdots \text{N}$ -Achse. Für vergleichbare Strukturen aller hier untersuchten Kontaktionenpaare spricht, daß die ENDOR-Signale in allen Fällen temperaturunabhängig sind^[2].

Die Ringprotonen-Kopplungen in den 1-Aminoanthrasemichinon-Chelaten $[\text{Q}^{\bullet\bullet}\text{M}^{\bullet}]_{\text{THF}}$ nehmen erwartungsgemäß^[1,4] mit steigender effektiver Ionenladung $1/r_M$ (Abb. 2 oben) zu. Dieser Befund ist in Einklang mit dem Modell^[4], daß die durch Coulomb-Wechselwirkungen $\text{C}=\text{O}^{\bullet\bullet} \cdots \text{M}^{\bullet}$ erhöhte Ladung an den Semichinon-O-Atomen deren π -Spinpopulation zugunsten der an den Ringwasserstoffatomen zurückdrängt.

Die Abhängigkeit der Coulomb-Wechselwirkung $\text{C}=\text{O}^{\bullet\bullet} \cdots \text{M}^{\bullet}$ von den Alkalimetall-Kationen läßt sich durch Korrelation ihrer s-Spindichten ρ_M mit ihren Volumina r_M^3 (Abb. 2 unten) verdeutlichen. Hierzu wird angenommen, daß die Strukturen aller in THF gelösten Radikale

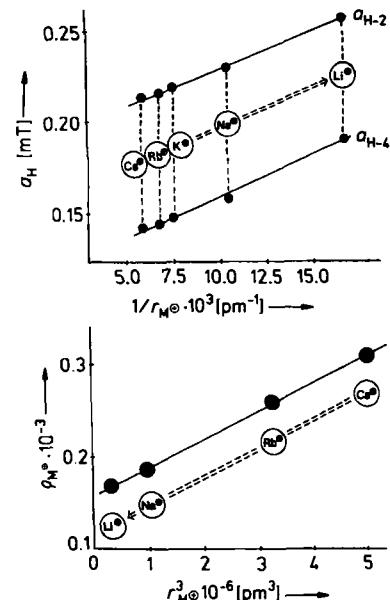


Abb. 2. Korrelationen von ENDOR-Daten der Ionenpaare aus Alkalimetall-Kationen und 1-Aminoanthrachinon-Radikalanion. Oben: Auftragung der ^1H -Kopplungskonstanten der Ringprotonen $a_{\text{H-2}}$ und $a_{\text{H-4}}$ gegen die effektiven M^{\bullet} -Ionenladungen $1/r_M$. Unten: Auftragung der M^{\bullet} -Spindichten ρ_M gegen die Kationenvolumina r_M^3 (vgl. Text).

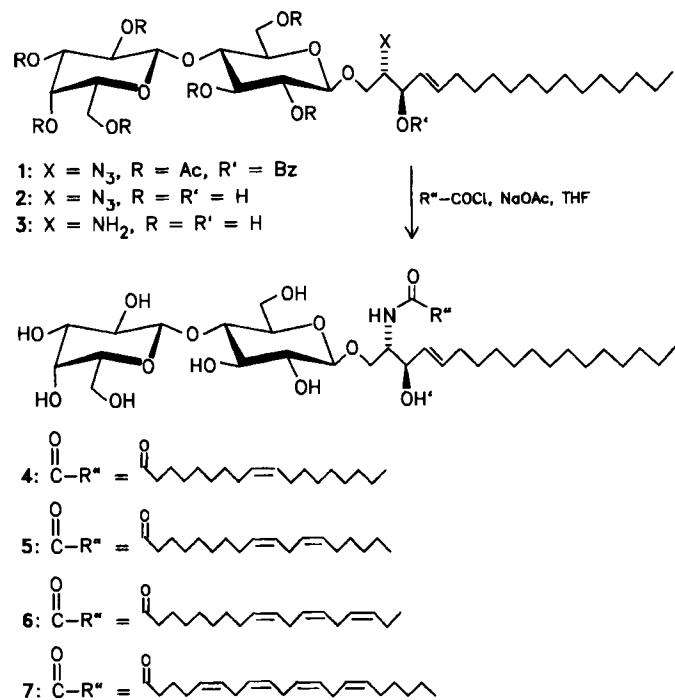
Chelate vergleichbar sind und daß die Spindichten ρ_M der nahezu kugelsymmetrischen Chelat-Kationen nach der Beziehung $\rho_M = a_M \cdot |Q_M|^{-1}$ (analog der McConnell-Beziehung^[8a]) aus den ENDOR-Kopplungskonstanten a_M (Abb. 1) und den an Atomstrahlen bestimmten Hyperfeinaufspaltungen $|Q_M|$ von Alkalimetallen^[8b] abgeschätzt werden können. Die resultierende lineare Regression $\rho_M = 0.157 + 0.0293 \cdot r_M^3$ mit einem Korrelationskoeffizienten $r = 0.999$ (Abb. 2 unten) belegt, daß mit steigendem Kationenvolumen r_M^3 zunehmend positive π -Spindichte ρ_M übertragen wird. Nach dem Coulomb-Wechselwirkungsmodell $\text{C}=\text{O}^{\bullet\bullet} \cdots \text{M}^{\bullet}$ trägt hierzu vor allem die mit der effektiven Ionenladung von Cs^+ nach Li^+ abnehmende Spindichte der O-„Haftstellen“ bei^[2]. Dieser Effekt führt zugleich zu erhöhter π -Spinpopulation der Ringkohlenstoffatome, welche sich durch das Anwachsen der Ringprotonen-Kopplungen nachweisen läßt (Abb. 1 und 2 oben).

Eingegangen am 23. März 1987 [Z 2164]

- [1] H. Bock, B. Hierholzer, F. Vögtle, G. Hollmann, *Angew. Chem.* 96 (1984) 74; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1983) 57.
- [2] H. Bock, D. Jaculi, *Angew. Chem.* 96 (1984) 298; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 305; vgl. D. Jaculi, *Diplomarbeit*, Universität Frankfurt 1983.
- [3] H. Bock, B. Solouki, P. Rosmus, R. Dammel, P. Hänel, B. Hierholzer, U. Lechner-Knoblauch, H. P. Wolf in H. Sakurai (Hrsg.): *Organosilicon and Bioorganosilicon Chemistry*. Ellis Horwood, Chichester 1985, S. 45ff (siehe besonders S. 59–69). Vgl. hierzu auch H. Bock, B. Solouki, S. Agen, G. Brähler, R. Dammel, J. Giordan, P. Hänel, H. Herrmann, B. Hierholzer, T. Hirabayashi, D. Jaculi, W. Kaim, U. Lechner-Knoblauch, S. Mohmand, H. Müller, P. Rittmeyer, B. Roth, U. Stein, *Nova Acta Leopoldina*, N. F. 59 (1985) 92; H. Bock, *Abh. Math.-Naturwiss. Kl. Akad. Wiss. Lit. Mainz* 1986, Nr. 2, S. 1–35.
- [4] Vgl. z. B.: W. Lubitz, M. Plato, K. Möbius, D. Biehl, *J. Phys. Chem.* 83 (1979) 3401; H. Kurreck, B. Kirste, W. Lubitz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 171; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 173 und jeweils zit. Lit. Über ESR-Untersuchungen an Semichinon-Ionenpaaren berichten beispielsweise E. A. C. Lucken, *J. Chem. Soc.* 1964, 4234; N. Hirota in E. T. Kaiser, L. Kevan (Hrsg.): *Radical Ions*, Wiley-Interscience, New York 1968, S. 35f.; T. E. Gough, P. R. Hindle, *Can. J. Chem.* 47 (1969) 1698, 3393.

- [5] Zusammenfassend berichten über Untersuchungen an Ionenpaaren unter verschiedenartigen Gesichtspunkten z. B. a) J. M. Masnovi, J. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 7881; b) E. S. Gould, *Acc. Chem. Res.* 18 (1985) 22; c) W. Kaim, *ibid.* 18 (1985) 160; d) A. Streitwieser, Jr., *ibid.* 17 (1984) 353; e) J. M. Lehn, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 2303; f) A. Kaifer, D. A. Gustowski, L. Echegoyen, V. J. Gatto, R. A. Schultz, T. P. Cleary, C. R. Mor, D. M. Goli, A. M. Rios, G. W. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1958 und jeweils zit. Lit. Vgl. auch [4].
- [6] Reduzierbare Chelatbildner mit O- oder N-Haftstellen wurden für ESR/ENDOR-Untersuchungen an Radikal-Ionenpaaren bereits mehrfach verwendet; Beispiele sind: a) Kronenether mit reduzierbaren π -Systemen wie Chinonen (vgl. [1]); b) ortho-Chinone (vgl. z. B.: J. A. Pedersen: *CRC Handbook of EPR Spectra from Quinols*, CRC Press, Boca Raton, FL, USA 1985 oder [2]); c) Semidione (vgl. z. B.: G. A. Russell, C. E. Osuch, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5979 oder [4]); d) N-Heterocyclen wie α,α' -Bipyridyl (vgl. z. B.: W. Kaim, *ibid.* 104 (1982) 3833 und jeweils zit. Lit.).
- [7] 1-Aminosemianthrachinon-Radikal anion mit nBu_4N^+ als weitgehend wechselwirkungsfreiem Gegenkation läßt sich in DMF/TBAP-Lösung elektrochemisch erzeugen. Für die ESR-Untersuchungen wird THF als Lösungsmittel gewählt, weil es relativ zu polaren Solventien wie DMF die Bildung von Kontaktionenpaaren begünstigt (vgl. z. B.: K. A. M. Greber, K. S. Chen, J. K. S. Wan, *Rev. Chem. Intermed.* 5 (1984) 37; E. Lesniewska-Lada, M. K. Kalinowski, *Electrochim. Acta* 28 (1983) 1415 und jeweils zit. Lit.). Die Ionenpaare Alkalimetall-Kation-1-Aminoanthrachinon werden in THF durch Reduktion von 1-Aminoanthrachinon an entsprechenden Metallspiegeln hergestellt; zur Präparation von Rb- und Cs-Spiegeln bewährte sich die thermische Zersetzung ihrer Azide in Gegenwart feinkörnigen Eisenpulvers. Die ENDOR-Messungen erfolgten mit einem Spektrometer Bruker 220 D; unter den verwendeten Magnetfeldern von etwa 3.4 kG betragen die Frequenzen ν_X der einzelnen Isotope (rel. Häufigkeit): 1H 14.46 MHz (99.98%), 7Li 5.62 MHz (92.6%), ^{23}Na 3.82 MHz (100%), ^{87}Rb 4.73 MHz (27%) und ^{133}Cs 1.90 MHz (100%).
- [8] a) H. McConnell, *J. Chem. Phys.* 24 (1956) 632; b) vgl. beispielsweise J. Bolton, J. Wertz: *Electron Spin Resonance - Elementary Theory and Applications*, McGraw-Hill, New York 1972.

den können^[3]. Da die Fettsäure erst im letzten Reaktionsschritt mit der Aminogruppe des Sphingosinteils verknüpft wird, ist dieses Syntheseverfahren auch für empfindliche Säuren geeignet. Wir haben es nun genutzt, um Lactosylsphingolipide mit ungesättigten Fettsäuren zu synthetisieren, die die Membranbildung und die Membranfluidität fördern^[4]. Dazu wurden *O*-acetyliertes *O*-(α -Lactosyl)trichloracetimidat^[5] als Donor und 3-*O*-benzoyliertes Azidosphingosin^[6] als Acceptor mit $BF_3 \cdot OEt_2$ als Katalysator zum Glycosid 1^[7] (Ausbeute 85%) umgesetzt. Bei sukzessiver Zugabe von 0.05 Äquivalenten Katalysator konnte die konkurrierende Orthoesterbildung vollständig zurückgedrängt werden. Desacylierung mit Natriummethanolat/Methanol ergibt quantitativ 2, und Reduktion der Azidgruppe mit H_2S /Pyridin lieferte das bereits auf anderem Wege erhaltene Lactopsychosin 3^[3]. Für die Anknüpfung von Öl-, Linol-, Linolen- und Arachidonsäure bewährten sich am besten deren Säurechloride, die mit Oxalylchlorid erzeugt wurden. Ihre Reaktion mit 3 in Anwesenheit von Natriumacetat in Tetrahydrofuran (THF)/Wasser führt in guten Ausbeuten (65–74%) zu den Lactosylceramiden 4–7. Diese können durch Peracetylierung und nachfolgende Desacylierung mit Florisil^[8] (4, 5) oder direkt durch Reversed-Phase-Chromatographie (6, 7; RP₁₈^[8], *n*-Butanol/Methanol/Wasser, 50:32:18) rein erhalten werden^[7].



Lactosylceramide mit ungesättigten Fettsäuren – Synthese und Verwendung zur Erzeugung von Doppelschichtmembranen**

Von Richard R. Schmidt*, Thomas Bär und Hans-Juergen Apell

Professor Wolfgang Pfleiderer zum 60. Geburtstag gewidmet

Glycosphingolipide sind Membranbausteine, die mit ihrem Lipidteil, dem *N*-acylierten Sphingosin (=Ceramid), am Aufbau der äußeren Plasmamembran-Doppelschicht beteiligt sind. Der hydrophile Kohlenhydratteil wird dadurch auf der äußeren Membranoberfläche lokalisiert, so daß er die Spezifität der Wechselwirkungen mit Zellen und verschiedenen Biofaktoren determinieren kann^[1]. C_{18} -Sphingosin ist die wichtigste Sphingosinbase in den meisten Geweben der Mammalia; beträchtliche Mengen des C_{20} -Homologen werden in den Gangliosiden des Gehirns gefunden. Als *N*-Acylgruppen werden unsubstituierte und α -Hydroxyfettsäuren angetroffen, die Doppelbindungen enthalten können^[2].

Doppelschichtmembranen konnten mit den bisher zur Verfügung stehenden, chemisch meist uneinheitlichen Glycosphingolipiden nicht erhalten werden. Wir haben kürzlich ein Syntheseverfahren entwickelt, mit dem Glycosphingolipide in sehr guten Ausbeuten rein hergestellt wer-

[*] Prof. Dr. R. R. Schmidt, Dipl.-Chem. T. Bär
 Fakultät für Chemie der Universität
 Postfach 5560, D-7750 Konstanz
 Dr. H.-J. Apell
 Fakultät für Biologie der Universität Konstanz

[**] Glycosylinidate, 30. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. Dr. P. Läuger, Konstanz, für wertvolle Diskussionen. – 29. Mitteilung: R. R. Schmidt, G. Effenberger, *Liebigs Ann. Chem.*, im Druck.

Um die Komplexität der Zellmembranen zu verstehen, müssen zunächst in einfachen Modellen die Eigenschaften und Wirkungsweisen einzelner Membrankomponenten untersucht werden^[9]. Deshalb haben wir mit der Doppelschicht-Technik von Müller et al.^[9, 10] Doppelschichtmembranen mit den Glycosphingolipiden 4–7 aufgebaut und durch Messungen der elektrischen Kapazität an „schwarzen Filmen“ (black bilayer membrane, BLM) die Dicke der Membranen ermittelt^[11, 12]. Aus 3- bis 4proz. Lösungen von 4–7 in *n*-Decan/1-Butanol (100:1) konnten Doppelschichtmembranen beachtlicher Lebensdauer (bis zu mehreren Stunden) und Stabilität gegen höhere Spannungen (Messungen bis 300 mV) erzeugt werden (Fläche