

Daten zeigen, daß bei hohen Drücken ein nichtsolvolytischer, hochstereoselektiver Verteilungsprozeß stattgefunden hat^[4]. Nach mehreren Tagen (Eintrag 5) resultierte eine statistische Verteilung des Deuteriumatoms [20% C(9), 40% C(1,8) und 40% C(2,3)] über die *syn*-Fläche. Unter Normaldruck und sonst gleichen Bedingungen wurde keine signifikante Verteilung des markierten Atoms beobachtet. Trotz einer Dunkelfärbung der Triflatlösung unter Druck konnte NMR-spektroskopisch keine wesentliche Zersetzung nachgewiesen werden. Dies ist erstaunlich, da mindestens zehn Automerisierungen – wovon jede die Bildung des Ionenpaares und eine interne Rückbildung des Triflats beinhaltet – nötig sind, um das Deuteriumatom gleichmäßig ($\pm 3\%$) über die fünf Positionen zu verteilen. Im Gegensatz hierzu trat bei einem thermisch induzierten Deuteriumaustausch (in heißem Toluol) eine vollständige Zersetzung des Triflats auf, lange bevor eine statistische Verteilung des Deuteriumatoms erreicht wurde^[1].

Chemische Reaktionen können durch Druck auf zwei Arten beeinflusst werden^[5]. Die erste und intuitiv naheliegende folgt dem Prinzip von Le Chatelier: Eine Druckerhöhung bewirkt eine Volumenabnahme, weshalb Reaktionsgeschwindigkeiten bei Druckzunahme stark ansteigen, wenn Moleküle im Übergangszustand assoziieren (negatives Aktivierungsvolumen). Die zweite ist weniger naheliegend, nämlich die Elektrostriktion: Die durch eine Ladung (ein Ion) in einem Dielektrikum (einem Solvens) induzierte Polarisierung verstärkt die intermolekularen Kräfte, was eine dichtere Packung des Dielektrikums und damit eine Verringerung seines Volumens zur Folge hat. Deshalb können Prozesse, die eine Ladungstrennung beinhalten, durch Druckerhöhung begünstigt werden. Unserer Meinung nach ist die Elektrostriktion die Triebkraft der von uns hier geschilderten Prozesse. In diesem außergewöhnlichen Fall steuert der Druck die relative Geschwindigkeit, mit der ein Cyclobutanrelativ zu einem Cyclopentanring rotiert.

Eingegangen am 8. Mai 1995 [Z 7967]

Stichworte: Automerisierungen · Carbokationen · Elektrostriktion · Hochdruckchemie

[1] U. P. Spitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10174.

[2] a) P. von R. Schleyer, J. J. Harper, G. L. Dunn, V. J. DiPasquo, J. R. E. Hoover, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 698; b) R. E. Leone, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 889; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 860; c) R. E. Leone, J. C. Barborak, P. von R. Schleyer, *Carbonium Ions*, Wiley-Interscience, New York, **1973**, S. 1863–1869; d) A. P. Marchand, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1011; e) J. C. Barborak, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3080; f) P. Ahlberg, G. Jonsäll, C. Engdahl, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1983**, *223*.

[3] Die Apparatur (LECCO, Modell PG-200 HPC) besteht aus einer Stahlkammer, die eine Probenhalterung, umgeben von Hydrauliköl (Rizinusöl), enthält. Zur Druckerhöhung diente ein hydraulisch betriebener Druckkolben mit differentieller Fläche. Die Probe befand sich in einem mit Glasstopfen verschlossenen Teflonröhrchen.

[4] Während der Druckzunahme entsteht beträchtliche adiabatische Wärme, die die experimentellen Ergebnisse beeinflussen könnte. Um diese Gefahr zu reduzieren, wurden die Experimente mit in Eiswasser vorgekühlten Proben durchgeführt und der Druck nur relativ langsam erhöht.

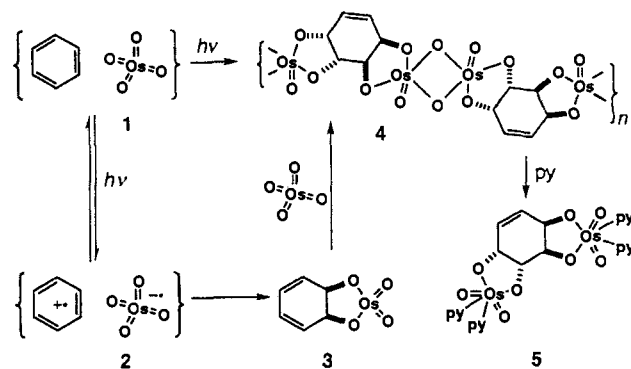
[5] Einen exzellenten und ausführlichen Überblick über den Einfluß des Drucks auf organische Reaktionen findet man bei W. J. le Noble in *High Pressure Organic Chemistry*, Vol. 37 (Hrsg.: W. J. le Noble), Elsevier, New York, **1988**, S. 1.

Katalytische, photoinduzierte Charge-Transfer-Osmylierung, ein neuer Weg von Arenen zu Cyclitderivaten**

William B. Motherwell* und Alvin S. Williams

Stämme von *Pseudomonas putida* können Benzol stereospezifisch *cis*-dihydroxylieren^[1]. Dies hat in jüngster Zeit starkes Interesse unter synthetisch arbeitenden Organikern hervorgerufen. Die erhaltenen *cis*-Diendole und funktionalisierten chiralen Derivate wurden häufig zur Synthese biologisch wichtiger Verbindungen, z.B. Condurite, Inosite, Prostaglandine und Kohlenhydrate, benutzt^[2–4]. Es war deshalb wünschenswert, eine einfache *chemische* Methode zur Synthese dieser nützlichen Bausteine zu entwickeln, besonders, da bei den gemeinhin verwendeten Reagentien für die In-vitro-Oxidation von Arenen, wie Ozon oder Rutheniumtetroxid, die Reaktion von der Spaltung des Kohlenstoffrings begleitet wird. Wir stellen hier die Ergebnisse einer vorläufigen Studie vor, in der erstmals eine direkte, metallkatalysierte Eintopfumwandlung von Benzol und einigen einfachen Arenen in Condurit- und Inositderivate gelang.

Ausgangspunkt für unsere Arbeit waren Befunde von Kochi und Wallis^[5]. Danach führt die UV-Bestrahlung des Elektronen-Donor-Acceptor(EDA)-Komplexes **1**^[6], der durch Mischen von Benzol mit Osmiumtetroxid gebildet wird, in Gegenwart eines Überschusses von OsO₄ und bei einer Frequenz größer oder gleich der des Absorptionsmaximums zu dem polymeren 2:1-Addukt **4** (Schema 1). Wie am Beispiel von Benzol gezeigt wurde, kann das Polymer durch Zugabe von Pyridin in das Monomer **5** umgewandelt werden. Nach dem vorgeschlagenen Mechanismus bildet sich durch photochemisch induzierte Ladungsübertragung im Komplex **1** zuerst das Ionenpaar **2**, das zum Osmatester **3** weiterreagiert; es folgt eine zweite, thermische *anti*-Osmylierung.



Schema 1.

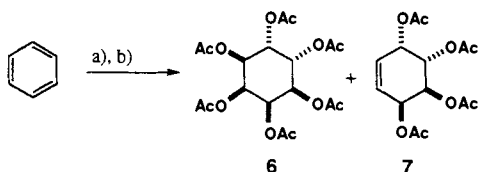
Obwohl die Ausbeuten an isolierten Addukten wie **5** selbst bei stöchiometrischer Reaktion gering sind, waren wir zuversichtlich, den Prozeß durch sorgfältige Wahl von Lösungsmittel und Sauerstoffüberträger in bezug auf Osmium katalytisch machen zu können. Die Bildungswärme des Benzol-OsO₄-EDA-Komplexes war auf etwa 0.5 kcal mol⁻¹ geschätzt worden^[6]; deshalb

[*] Prof. W. B. Motherwell, A. S. Williams
Department of Chemistry, Christopher Ingold Laboratories
University College London
GB-London, WC1 0AJ (Großbritannien)
Telefax: Int. +171/380-7524

[**] Wir danken B. P. Research für ein Stipendium für A. S. W.

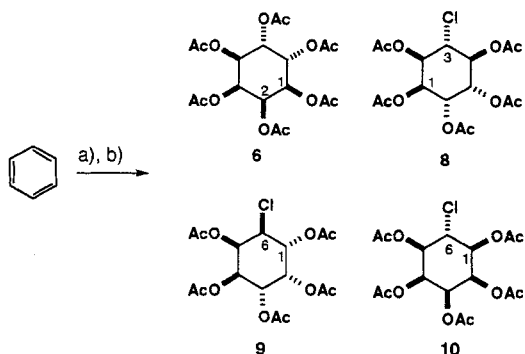
war es äußerst wichtig, die Verwendung oder Erzeugung jeglicher Moleküle zu vermeiden, die aufgrund ihrer Donorfähigkeit zu stabileren OsO_4 -Komplexen führen würden. Eine Reihe von einfachen Kontrollexperimenten reichte aus, um zu zeigen, daß Verbindungen wie *N*-Methylmorpholin, Pyridin, Aceton und *tert*-Butylalkohol allesamt die Bildung des EDA-Komplexes inhibieren. Die Verwendung einer wäßrigen BaClO_3 -Lösung^[7] in einem Zweiphasensystem mit dem Aren boten hingegen geeignete Bedingungen für die katalytische Photoosmylierung.

In einem typischen Experiment der frühen Phase dieser Studie führte die Bestrahlung von Benzol (0.65 mL) in Gegenwart einer wäßrigen BaClO_3 -Lösung (0.22 M, 75 mL) und Osmiumtetroxid (25 mg, 1.3 Mol-%) nach reduktiver Aufarbeitung mit Natriumdisulfid und Acetylierung in 31% Ausbeute^[8] zum *meso*-Derivat *allo*-Inosithexaacetat **6** (Schema 2). Das Tetraacetat **7** von Condurit E^[9], das von dem zwar vorwiegenden, aber weniger reaktiven *anti*-Isomer auf der Tetraolstufe abgeleitet ist^[10], wurde ebenfalls in 5% Ausbeute gebildet. Das entspricht einer Umsatzzahl (Turnover) von 76 für Osmiumtetroxid.



Schema 2. a) OsO_4 (kat.), $h\nu$, $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ (0.22 M); b) Ac_2O , Et_3N , DMAP; **6** + **7** (6:2:1) 36%.

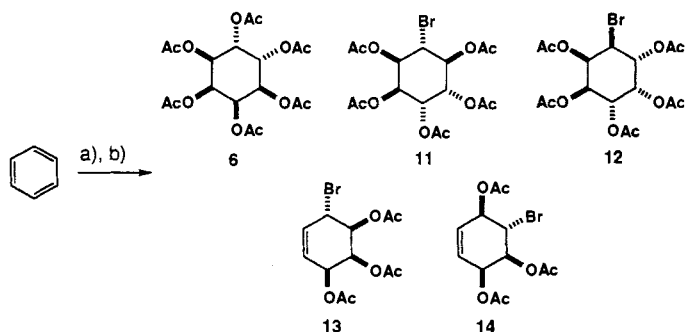
Später, bei Untersuchungen unter Verwendung höherer Chlorkonzentrationen (1.10 M) und eines kleineren Wasser-Aren-Verhältnisses (1:1.5) (siehe *Experimentelles*), waren wir erstaunt festzustellen, daß auch die Bildung von Desoxychlorinositen möglich ist (Schema 3). In einer derartigen Photoosmylierung von Benzol (15 mL) wurde nach Acetylierung nicht nur das erwartete *allo*-Inosithexaacetat im Gramm-Maßstab (1.120 g) gebildet, sondern es entstanden auch die Desoxychlor-*chiro*-, *neo*- und *epi*-Inosite **8**–**10** (0.616 g im Verhältnis 2:2:1). Dies entspricht einer Umsatzzahl für Osmiumtetroxid von 108.



Schema 3. a) OsO_4 (kat.), $h\nu$, $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ (1.10 M); b) Ac_2O , Et_3N , DMAP; **8**:**9**:**10** (2:2:1).

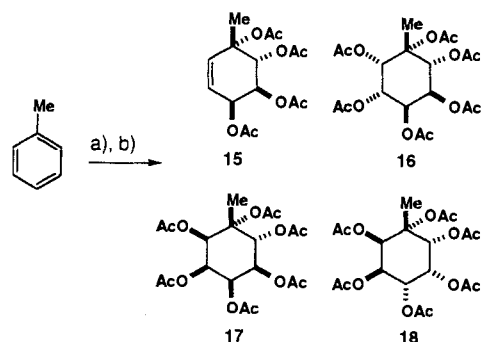
Da die Bildung der Derivate **8**, **9** und **10** auf eine konkurrierende *trans*-Addition der Hypochlorigsäure (HOCl) bei einer frühen Zwischenstufe hinwies, war es von Interesse, das Verhalten des noch reaktiveren Bromat-Ions als Sauerstoffüberträger zu untersuchen. Dabei wurden bromierte Derivate selbst unter den ursprünglichen „Standardbedingungen“ gefunden, welche

mit dem Chlorat-Ion nur zu Produkten der vicinalen Dihydroxylierung führten (Schema 4). Es entstanden sogar mehr Bromderivate als *allo*-Inosithexaacetat **6** (7.7%). Das Hauptdiastereomer, das in 15.7% Ausbeute isoliert wurde, ist nach ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sowie einer Röntgenstrukturanalyse^[11] das Desoxybrom-*chiro*-inosit **11**. Das Desoxybrom-*neo*-inosit **12** (3.1%) und die Bromcondurite C **13** und F **14** (2.3%, **13**:**14** = 1:5) wurden ebenfalls isoliert.



Schema 4. a) OsO_4 (kat.), $h\nu$, NaBrO_3 (0.22 M); b) Ac_2O , AcOH ; **6** 7.7%, **11** + **12** (5:1:1) 18.8%, **13** + **14** (1:5) 2.3%.

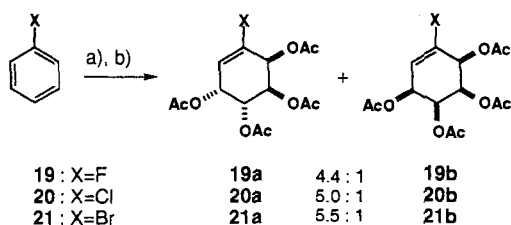
Ein erstes Screening einfacher monosubstituierter Arene gab folgende Ergebnisse: Die Oxidation von Toluol (Schema 5) führte zum C-methylierten Condurit-Isomer E **15** und zu einem Isomerengemisch von C-methylierten *allo*-Inositen **16**, **17** und **18** (im Verhältnis 2:2:1) mit einer Gesamtausbeute von 13% (Umsatzzahl 29) und einem Condurit-Inositol-Verhältnis von 1:5.



Schema 5. a) OsO_4 (kat.), $h\nu$, $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ (0.22 M); b) Ac_2O , Et_3N , DMAP; **15** 2.2%, **16** + **17** + **18** (2:1:1) 10.8%.

Eine Untersuchung der relativen Konfiguration von **15** (Röntgenstrukturanalyse)^[11] ergab, daß es der Vorläufer des Hauptteils der Inositderivate, **16** und **17**, ist; dieser Befund legte nahe, daß der erste Schritt der Photoosmylierung an der 1,2- oder 3,4-Position eintritt. Anders als bei der Etard-Oxidation^[12] wird Benzaldehyd nur in Spuren gebildet.

Wie aufgrund der höheren Ionisationspotentiale zu erwarten war, werden halogenierte Arene unter den zuerst ausgearbeiteten Bedingungen tatsächlich nur langsam katalytisch oxidiert (Schema 6, Gesamtausbeuten: **19** 0.6%, **20** 3.4%, **21** 2.6%). Es ist bemerkenswert, daß keine Inositderivate detektiert werden konnten; wahrscheinlich ist die übrigbleibende Doppelbindung – ein Vinylhalogenid – gegenüber weiterer Osmylierung resistent. In diesen Experimenten werden die *anti*-Tetraole bevorzugt gebildet^[13]. Bei der OsO_4 -katalysierten, vicinalen Dihydroxylierung des 2,3-Diols, das bei der Oxidation von Brom-



Scheme 6. a) OsO_4 (kat.), $h\nu$, $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ (0.22 M); b) Ac_2O , Et_3N , DMAP; 19 0.6%, 20 3.4%, 21 2.6%.

benzol mit *Pseudomonas putida* gebildet wird, beträgt das Verhältnis von 21a:21b 1.1:1.0^[3c].

Angesichts der großen Zahl von (kinetisch) diskreten photochemischen und thermischen Schritten, die an der Bildung und oxidativen Hydrolyse von regio- und stereoisomeren Osmatestern in jeder einzelnen Reaktionssequenz beteiligt sind, überrascht es nicht festzustellen, daß Temperatur, relative Konzentrationen der Reaktanten und Reagentien sowie Bestrahlungsdauer und -intensität die Natur und das Verhältnis der isolierten Produkte beeinflussen. Obwohl wir noch keine systematische Optimierung durchgeführt haben, deuten die vorliegenden Ergebnisse an, daß die kontrollierte katalytische vicinale Dihydroxylierung von Benzol und einfachen Arenen zu nützlichen, funktionalisierten Inosit- und Conduritderivaten führt, ohne dabei den carbocyclischen Ring zu spalten.

Experimentelles

6, 8, 9, 10: Zu 10 mL entionisiertem Wasser in einem mit Teflonstopfen verschlossenen 25-mL-Florentiner-Pyrexkolben wurden 3.53 g $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$, 15 mL Benzol und 25 mg (0.1 mmol) in 0.25 mL CCl_4 gegeben. Das Zweiphasensystem wurde kräftig gerührt und mit einer 400 W-Mitteldruck-Hg-Lampe 43 h bestrahlt. Danach wurde die Lösung auf 0 °C gekühlt und mit 15 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ reduziert, 2 h gerührt und unter vermindertem Druck zur Trockne eingedunstet. Die getrockneten Salze wurden fein zerrieben, mit 70 mL Et_3N , 20 mL Ac_2O und katalytischen Mengen 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) versetzt und die Mischung 3 h auf 70 °C erhitzt. Nach Abkühlung der Reaktionsmischung auf 0 °C wurden 100 mL Wasser zugegeben; es wurde durch Celite gefiltert und dreimal mit je 100 mL Ether extrahiert. Nach Waschen des Extraktes mit 100 mL gesättigter NaCl-Lösung, Trocknen über MgSO_4 und Konzentrieren bei vermindertem Druck wurde ein gelbes Öl erhalten, das beim Stehen kristallisierte. Säulenchromatographie (SiO_2 , 70% Ether in Petrol-ether) ergab, in der Reihenfolge ihrer Eluierung, 8 und 9 als 1:1-Mischung (0.495 g, 1.21 mmol), 10 (0.121 g, 0.30 mmol) und 6 (1.120 g, 2.59 mmol). 8 wurde von 9 durch HPLC (SiO_2 , 25% EtOAc in Hexan) getrennt.

6: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 55 °C, CHCl_3): δ = 2.05 (bs, 18H; 6 \times CH_3), 5.30 (m, 2H; H-3, 6), 5.44 (m, 4H, H-1, 2, 4, 5); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz): δ = 20.5–20.6 (6 \times CH_3), 67.4–67.7 (6 \times CH), 169.2, 169.3, 169.5 (6 \times OCOMe); MS (70 eV, NH_3): m/z (%): 450 ($[M + \text{NH}_4]^+$); korrekte Elementaranalyse; Schmp. 140–141 °C (Methanol) (Lit. [10]: 138–139 °C).

8: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , RT, CHCl_3): δ = 2.00, 2.07, 2.11, 2.17, 2.20 (5 \times s, 15H; 5 \times CH_3), 4.15 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 10.9, 10.9 Hz, 1H; H-3), 5.21 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 10.3, 2.8 Hz, 1H; H-5), 5.31 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 11.0, 2.7 Hz, 1H; H-2), 5.36 (m, $^3J(\text{H,H})$ = 2.9, 5.6 Hz, 2H; H-1, 6), 5.49 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 10.3, 10.3 Hz, 1H; H-4); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz): δ = 20.4, 20.5, 20.5, 20.6, 20.7 (5 \times CH_3), 57.4 (CH; C-3), 67.1, 67.5, 69.3, 70.5, 70.8 (5 \times CH), 168.7, 169.0, 169.3, 169.3, 169.7 (5 \times OCOMe); MS (70 eV, NH_3): m/z (%): 428 (34.8), 426 (100) [$M + \text{NH}_4]^+$; korrekte Elementaranalyse; Schmp. 146–147 °C (Ethanol) (Lit. [14]: 144 °C).

9: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , RT, CHCl_3): δ = 2.00 (s, 6H; 2 \times CH_3), 2.07, 2.16, 2.20 (3 \times s, 9H; 3 \times CH_3), 4.34 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 11.1, 3.0 Hz, 1H; H-6), 5.23 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 11.0, 3.0 Hz, 1H; H-4), 5.32 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 11.2, 2.8 Hz, 1H; H-1), 5.34 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 11.2, 3.0 Hz, 1H; H-3), 5.65 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 3.0, 3.0 Hz, 1H; H-2), 5.72 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 3.0, 2.9 Hz, 1H; H-5); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz): δ = 20.4, 20.5, 20.6 (5 \times CH_3), 54.7 (CH; C-6), 67.0, 68.4, 68.6, 69.4, 69.5 (5 \times CH), 169.3, 169.4, 169.6, 169.7, 169.9 (5 \times OCOMe); MS (70 eV, NH_3): m/z (%): 428 (34.7), 426 (100) [$M + \text{NH}_4]^+$; korrekte Elementaranalyse; Schmp. 137–139 °C (Ethanol).

10: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , RT, CHCl_3): δ = 2.08 (s, 6H; 2 \times CH_3), 2.10 (s, 6H; 2 \times CH_3), 2.12 (s, 3H; CH_3), 4.36 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 11.1, 3.0 Hz, 1H; H-6), 5.37 (m, 5H; H-1, 2, 3, 4, 5); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, 55 °C): δ = 20.4 (4 \times CH_3), 20.6 (CH₃), 54.0 (CH; C-6), 67.7 (CH; C-3), 68.3 (2 \times CH; C-1, 5), 71.1 (2 \times CH; C-2, 4), 169.0–169.2 (5 \times OCOMe); MS (70 eV, NH_3): m/z (%): 428 (33.1), 426 (92.4) [$M + \text{NH}_4]^+$; korrekte Elementaranalyse; Schmp. 170–171 °C (Ethanol) [Lit. [15]: 185 °C (2-Propanol)].

Eingegangen am 16. Mai 1995 [Z 7991]

Stichworte: Aren-Oxidation · Charge-Transfer · Condurite · Inosite · Osmylierung

- [1] D. T. Gibson, I. R. Koch, R. E. Kallio, *Biochemistry* **1968**, 7, 2653.
- [2] a) S. V. Ley, F. Sternfeld, S. Taylor, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 225; b) S. V. Ley, F. Sternfeld, *ibid.* **1988**, 29, 5305; c) S. V. Ley, A. J. Redgrave, *Synlett* **1990**, 393.
- [3] a) H. A. J. Carless, O. Z. Oak, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 1719; b) H. A. J. Carless, K. Busia, *ibid.* **1990**, 31, 1617; c) H. A. J. Carless, K. Busia, Y. Dove, S. S. Malik, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1993**, 2505.
- [4] a) T. Hudlicky, M. Mandel, J. Rouden, R. S. Lee, B. Bachmann, T. Dudding, K. J. Yost, J. S. Merola, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1994**, 1553; b) T. Hudlicky, J. Rouden, H. Luna, S. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 5099; c) T. Hudlicky, H. F. Olivo, B. McKibben, *ibid.* **1994**, 116, 5108.
- [5] J. M. Wallis, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 1679; *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8207.
- [6] P. R. Hammond, R. R. Lake, *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 3819.
- [7] K. A. Hoffmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1912**, 45, 3329.
- [8] Die Ausbeuteangaben basieren auf eingesetztem Startmaterial.
- [9] Zur Synthese von (+)- und (–)-Condurit E siehe S. Takano, T. Yoshimitsu, K. Ogasawara, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 54; Z.-M. Wang, K. Kakiuchi, K. B. Sharpless, *ibid.* **1994**, 59, 6895.
- [10] T. Tschamber, F. Backenstrass, H. Fritz, J. Streith, *Helv. Chim. Acta* **1992**, 75, 1052.
- [11] Röntgenstrukturanalysen: W. B. Motherwell et al., unveröffentlicht.
- [12] W. H. Hartford, M. Darin, *Chem. Rev.* **1958**, 58, 1.
- [13] Zur Selektivitätsanalyse siehe H. C. Kolb, M. S. VanNieuwenhze, K. B. Sharpless, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 2483.
- [14] G. E. McCasland, *Adv. Carbohydr. Chem.* **1965**, 20, 24.
- [15] G. E. McCasland, S. Furuta, V. Bartuska, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 2096.

Micellen in der Gasphase**

Gary Siuzdak* und Brian Bothner

Micellen aus Tensiden sind primitive Vesikel, wie sie mit dem Ursprung des Lebens in Zusammenhang gebracht werden. Ihre Bildung ging der Entwicklung biochemischer Wechselwirkungen, der Membranbildung und dem Beginn der Zellentwicklung voraus. Micellen werden – in Anlehnung an ihre Funktionen in der frühzeitlichen Ursuppe – in der Biochemie intensiv genutzt, um den Transport hydrophober Materials zu vereinfachen und chemische Reaktionen durchzuführen. Sie werden mit den verschiedensten Methoden untersucht, z.B. mit Gelpermeationschromatographie^[1], durch Lichtstreuung^[2] und durch Messung der Grenzflächenspannung^[3,4]. Wir nutzen nun die „Pneumatically - Assisted - Electrospray“ (Ionenspray) - Ionisierung (ESI), um den Transfer von Micellen aus der kondensierten Phase in die Gasphase zu erreichen. Frühere Studien mit der Electrospray-Technik^[5] an Glycolipiden führten zum Nachweis von Ca^{2+} -abhängigen Glycolipiddimeren, mit dem Hinweis darauf, daß die Bildung dieser Dimere zum Teil auf der nicht-kovalenten Spaltung von Glycolipidmicellen beruhte. Wir wollten nun intakte Micellenmassen spektrometrisch nachweisen.

Die Electrospray-Technik ermöglicht den Transfer geladener Moleküle aus einer flüssigen in die Gasphase, indem ein feiner Sprühnebel hochgeladener Tröpfchen erzeugt wird. Die Probenlösung wird von der Spitze einer Metallspritze, die auf ca. 5000 V gehalten wird, versprüht. Bevor die Tröpfchen in das

[*] Dr. G. Siuzdak, B. Bothner
Department of Chemistry
The Scripps Research Institute
La Jolla, CA 92037 (USA)
Telefax: Int. + 619/554-6687

[**] Die Autoren danken Drs. Klaus Huber, Robert S. Cantor und Joseph F. Krebs für hilfreiche Anregungen bei der Erstellung des Manuskripts sowie dem Lucille P. Markey Charitable Trust und den National Institutes of Health (Förder-Nr. 1 S10 RR07273-01) für finanzielle Unterstützung.