

bezweifelt werden, dass dieses unter den physiologischen Bedingungen geöffnet wird. Eher scheint der Epoxidring als solcher chemisch unverändert an den Rezeptor zu gelangen oder ist an einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung zur 3-OH-Funktion beteiligt, so dass eine günstige Konformation resultiert.<sup>[9]</sup>

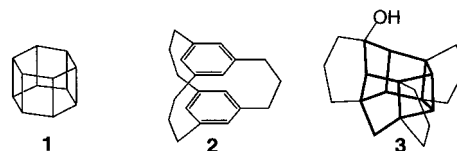
Eingegangen am 27. April 1999 [Z13320]

- [1] a) Isolierung der Epothilone: G. Höfele, N. Bedorf, K. Gerth, H. Reichenbach (GBF), DE-B 4138042, **1993** [*Chem. Abstr.* **1993**, 120, 52841]; b) Antitumoraktivität: D. M. Bollag, P. A. McQueney, J. Zhu, O. Hensens, L. Koupal, J. Liesch, M. Goetz, E. Lazarides, C. M. Woods, *Cancer Res.* **1995**, 55, 2325; c) Übersicht über die Chemie und Biologie der Epothilone: K. C. Nicolaou, F. Roschangar, D. Vourloumis, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2120; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2014.
- [2] a) D.-S. Su, A. Balog, D. Meng, P. Bertinato, S. J. Danishefsky, Y.-H. Zheng, T.-C. Chou, L. He, S. B. Horwitz, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2178; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2093; b) K. C. Nicolaou, N. Wissinger, J. Pastor, S. Ninkovic, F. Sarabia, Y. He, D. Vourloumis, Z. Yang, T. Li, P. Giannakakou, E. Hamel, *Nature* **1997**, 387, 268.
- [3] a) D.-S. Su, D. Meng, P. Bertinato, A. Balog, E. J. Sorensen, S. J. Danishefsky, Y. H. Zheng, T.-C. Chou, L. He, S. B. Horwitz, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 775; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 757; b) K. C. Nicolaou, S. Ninkovic, F. Sarabia, D. Vourloumis, Y. He, H. Vallberg, M. R. V. Finlay, Z. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7974; c) D. Meng, P. Bertinato, A. Balog, D.-S. Su, T. Kamenecka, E. J. Sorensen, S. J. Danishefsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10073; d) S. A. May, P. A. Grieco, *Chem. Commun.* **1998**, 1597; e) D. Schinzer, A. Bauer, J. Schieber, *Synlett* **1998**, 861; f) A. Ballog, C. Harris, K. Savin, X.-G. Zhang, T.-C. Chou, S. J. Danishefsky, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2821; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2675; g) J. Mulzer, A. Mantoulidis, E. Öhler, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 8633; h) J. D. White, R. G. Carter, K. F. Sundermann, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 684.
- [4] Übersicht: H. C. Kolb, M. S. VanNieuwenzhe, K. B. Sharpless, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 2483
- [5] ent-15: W. Oppolzer, D. Dupuis, G. Poli, T. M. Raynham, G. Bernardinelli, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 5885.
- [6] W. Oppolzer, G. Poli, *Tetrahedron. Lett.* **1986**, 27, 4717.
- [7] a) Übersicht: J. Gorzynski Smith, *Synthesis* **1983**, 629. Epoxide als Intermediate in Naturstoffsynthesen z. B.: b) Monensin: G. Schmid, T. Tukuyama, K. Akasaka, Y. Kishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 259; c) Lonomycin A: D. A. Evans, A. M. Ratz, B. E. Huff, G. S. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 3448; d) Brevetoxin: K. C. Nicolaou, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 644; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 589. Zur Stabilität von früh angelegten Epoxiden bei der Synthese von Epoxid-Naturstoffen siehe z. B.: e) E. J. Corey, B. B. Snider, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 2549; f) E. J. Corey, J. P. Dittami, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 256; g) D. A. Evans, A. S. Kim, R. Metternich, V. J. Novack, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5921.
- [8] G. Höfle, N. Glaser, M. Kiffe, H. J. Hecht, F. Sasse, H. Reichenbach, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2090; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1971.
- [9] M. Wang, X. Xia, Y. Kim, D. Hwan, J. M. Jansen, M. Botta, D. C. Liotta, J. P. Snyder, *Org. Lett.* **1999**, 1, 43.

## Bildung einer neuartigen Käfigverbindung mit einem Pentacyclo[6.3.0.1<sup>4,11</sup>.0<sup>2,6</sup>.0<sup>5,10</sup>]dodecan-Skelett durch Photolyse von [3<sub>4</sub>](1,2,4,5)Cyclophan\*\*

Chultack Lim, Mikio Yasutake und Teruo Shinmyozu\*

Prismane bilden eine faszinierende Familie von (CH)<sub>n</sub>-Polyedern,<sup>[1]</sup> aus der einige Mitglieder – Prisman,<sup>[2]</sup> Cuban<sup>[3]</sup> und Pentaprisman<sup>[4, 5]</sup> – erfolgreich synthetisiert worden sind. Seit kurzem konzentriert man sich auf das herausfordernde Ziel, höhere Prismane und besonders die Hexaprismane **1** zu synthetisieren. Trotz vieler Versuche haben sich diese der Synthese bisher entzogen, hauptsächlich mangels geeigneter Synthesewege und wegen der gegenüber den niedrigeren Prismanen zu erwartenden höheren Spannung. Bei unserem Versuch zum Aufbau des Hexaprisman skeletts durch Photolyse mehrfach verbrückter [3<sub>n</sub>]Cyclophane (*n* = 3–6) optimierten wir zunächst die Reaktionsbedingungen unter Verwendung des kleinsten Homologen, [3<sub>3</sub>](1,3,5)Cyclophan **2**.

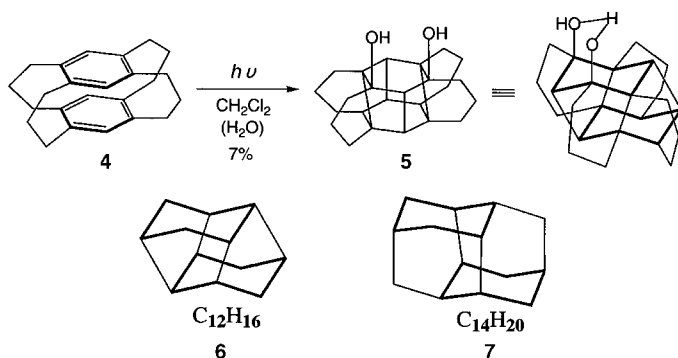


Dabei stellten wir fest, dass **2** bei Bestrahlung mit einer Niederdruck-Hg-Lampe in H<sub>2</sub>O-gesättigtem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in das Bishomopentaprisman **3** überführt wird.<sup>[6]</sup> Um die Hexaprisman-Derivate zu synthetisieren und weitere Informationen über den Reaktionsmechanismus zu erhalten, wurde die Photolyse des nächsthöheren Homologen von **2**, [3<sub>4</sub>](1,2,4,5)Cyclophan **4**, untersucht,<sup>[7]</sup> das kürzlich durch eine verbesserte und praktikable Synthesemethode leicht zugänglich geworden ist.<sup>[8]</sup>

Eine Lösung von **4** in H<sub>2</sub>O-gesättigtem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (6.9 × 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>) wurde mit einer Niederdruck-Hg-Lampe 1.5 h bei Raumtemperatur unter Ar bestrahlt. Der Verlauf der Reaktion wurde dabei mittels HPLC und DC verfolgt. Die säulenchromatographische Trennung des Rohprodukts (Kieselgel; AcOEt/Hexan, 1/2) lieferte die Ausgangsverbindung **4** (45 %) und die neue Käfigverbindung **5** in Form farbloser Kristalle (7 %; Schema 1).<sup>[9]</sup> Das Massenspektrum deutete auf die Summenformel C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub> (*m/z* 352.2). Das Fragmentation des

[\*] Prof. Dr. T. Shinmyozu, Dr. C. Lim  
Institute for Fundamental Research of Organic Chemistry (IFOC)  
Kyushu University  
Hakozaki 6-10-1, Fukuoka 812-8581 (Japan)  
Fax: (+81) 92-642-2735  
E-mail: shinmyo@ms.ifoc.kyushu-u.ac.jp  
M. Yasutake  
Department of Chemistry  
Graduate School of Science, Kyushu University  
Hakozaki 6-10-1, Fukuoka 812-8581 (Japan)

[\*\*] Multibridged [3<sub>n</sub>]Cyclophanes, 8. Mitteilung. Diese Arbeit wurde durch einen Grant-in-Aid („Herstellung delokalisierte elektronischer Systeme“, No. 11133244) vom japanischen Ministerium für Bildung, Wissenschaft, Sport und Kultur gefördert. – 7. Mitteilung: Lit. [8]; 6. Mitteilung: Lit. [6].



Schema 1. Die photochemische Reaktion von **4** in  $\text{H}_2\text{O}$ -gesättigtem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  unter Bestrahlung mit einer Niederdruck-Hg-Lampe lieferte die neuartige Käfigverbindung **5**, deren Gerüst **6** nebst Diamantan **7** ebenfalls dargestellt sind.

Basispeaks ( $m/z$  335.2) stammt aus der Dehydratisierung von  $M^+$ . Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum treten die Signale der Hydroxyprotonen bei  $\delta = 4.15$  als Singulett auf. Das protonenentkoppelte  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **5** zeigt sechs Signale ( $\delta = 17.7, 19.2, 23.0, 25.6, 26.1, 35.8$ ) für die sekundären, fünf ( $\delta = 44.9, 48.1, 52.5, 57.4, 58.3$ ) für die tertiären und drei ( $\delta = 50.6, 54.6, 85.1$ ) für die quartären Kohlenstoffatome, was auf eine Struktur mit einer gewissen Symmetrie hindeutet. Von den Signalen der quartären Kohlenstoffatome wird das am stärksten entschirmte bei  $\delta = 85.1$  denen zugeordnet, die eine Hydroxygruppe tragen. Die Strukturaufklärung von **5** erfolgte schließlich auf der Basis der Kristallstrukturanalyse.<sup>[10]</sup>

Die neuartige polycyclische Verbindung ist aus sechs Cyclohexan-Sesseln aufgebaut. Vier stammen aus den ursprünglich vorhandenen Trimethylenbrücken, zwei wurden aus den Benzolringen gebildet (Abbildung 1). Nach unserer Kenntnis wurde das Pentacyclo[6.3.0.1<sup>4,11</sup>.0<sup>2,6</sup>.0<sup>5,10</sup>]dodecanskelett **6** von Evtushenko et al. als Mitglied der  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}$ -

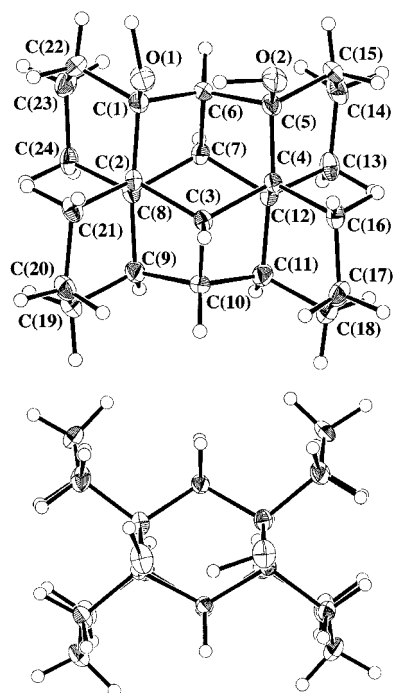


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung von **5** (Ellipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Familie entworfen,<sup>[11]</sup> aber bislang noch nicht synthetisiert. Es ähnelt Diamantan **7** (Pentacyclo[7.3.1.1<sup>4,12</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>6,11</sup>]tetradeccan), das 1965 erstmals von Schleyer et al. synthetisiert worden war und „Congressan“ genannt wurde.<sup>[12]</sup> Bei **5** sind allerdings der obere und der untere Cyclohexan-Sessel an vier Positionen direkt miteinander verbunden (C2-C8, C4-C12, C3-C10, C6-C7), wogegen bei **7** die letzten beiden Positionen über  $\text{C}_1$ -Einheiten verbunden sind. Verbindung **5** ist  $\text{C}_s$ -symmetrisch, wobei die Symmetrieebene (C3-C6-C7-C10) zwischen den beiden Hydroxygruppen liegt. Während die Bindungslängen und -winkel von Diamantan **7** nicht ungewöhnlich sind,<sup>[13]</sup> sind die Bindungen C3-C10 und C6-C7 zwischen dem oberen und dem unteren Cyclohexan-Sessel in **5** bemerkenswert lang (1.603(4), 1.610(4) Å) im Vergleich zu den RHF/6-31G\*-optimierten C-C-Bindungslängen (1.552 Å) eines Cyclopentanrings. Diese vergrößerten Bindungslängen werden gut durch die RHF/6-31G\*-Niveau-MO-Rechnungen innerhalb von  $\pm 0.003$  Å wiedergegeben. Der obere und der untere Sechsering des Skeletts **6** sind verzerrte Cyclohexan-Sessel; die Diederwinkel zwischen den Ebenen C1-C2-C4-C5 und C5-C6-C1 (104.2°) sowie C8-C9-C11-C12 und C9-C10-C11 (101.9°) sind weitaus kleiner als die zwischen den Ebenen C1-C2-C4-C5 und C2-C3-C4 (152.8°) sowie C8-C9-C11-C12 und C8-C7-C12 (155.6°, Abbildung 2). Der entsprechende,

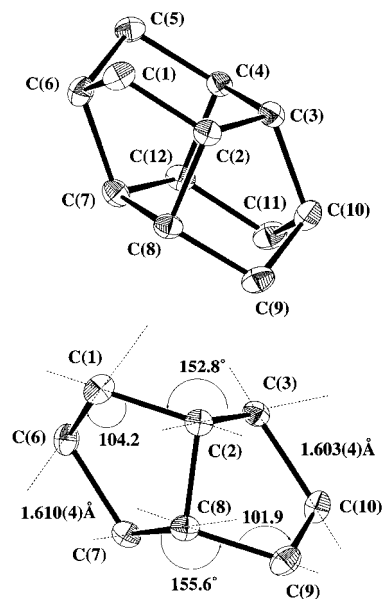


Abbildung 2. Struktur des Skeletts **6** von **5** im Kristall (der Übersichtlichkeit wegen wurden die H-Atome weggelassen). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(1)-C(2) 1.521(4), C(1)-C(6) 1.546(4), C(2)-C(3) 1.587(4), C(2)-C(8) 1.537(4), C(3)-C(4) 1.588(4), C(3)-C(10) 1.603(4), C(4)-C(5) 1.526(4), C(4)-C(12) 1.536(4), C(5)-C(6) 1.548(4), C(6)-C(7) 1.610(4), C(7)-C(8) 1.578(4), C(7)-C(12) 1.578(4), C(8)-C(9) 1.528(4), C(9)-C(10) 1.531(4), C(10)-C(11) 1.532(4), C(11)-C(12) 1.534(4); C(1)-C(2)-C(3) 115.6(2), C(1)-C(6)-C(7) 103.8(2), C(1)-C(2)-C(8) 100.6(2), C(2)-C(3)-C(4) 116.0(2), C(2)-C(3)-C(10) 102.3(2), C(3)-C(4)-C(5) 115.9(2), C(3)-C(4)-C(12) 97.9(2), C(4)-C(5)-C(6) 99.8(2), C(5)-C(6)-C(1) 111.9(3), C(5)-C(6)-C(7) 103.8(2), C(6)-C(7)-C(8) 103.6(2), C(6)-C(1)-C(2) 100.0(2), C(6)-C(7)-C(12) 103.8(2), C(7)-C(8)-C(9) 115.7(2), C(7)-C(8)-C(2) 97.9(2), C(8)-C(9)-C(10) 100.3(2), C(8)-C(2)-C(3) 98.3(2), C(9)-C(10)-C(11) 106.9(3), C(10)-C(11)-C(12) 99.9(2), C(10)-C(3)-C(4) 102.7(2), C(11)-C(12)-C(7) 115.9(2), C(11)-C(12)-C(4) 100.8(3), C(12)-C(7)-C(8) 114.7(2), C(12)-C(4)-C(5) 100.7(2), C(6)-C(1)-C(5)-C(4) 104.2(2), C(10)-C(11)-C(9)-C(8) 101.9(2), C(3)-C(2)-C(4)-C(5) 152.8(2), C(7)-C(12)-C(8)-C(9) 155.6(2).

durch RHF/6-31G\*-Niveau-MO-Rechnungen ermittelte Wert für einen Cyclohexanring in Sesselkonformation beträgt 130.5°. Ohne C<sub>1</sub>-Brücken wie in Diamantan **7** ist der Cyclohexan-Sessel in **6** deutlich deformiert, d. h., die Bindungen C3-C10 und C6-C7 sind verlängert, und die Spannungsenergie von **6** ist weitaus höher (MM3-Rechnungen<sup>[14]</sup> zufolge 54.8 kcal mol<sup>-1</sup>) als die von **7**.

Es wurde eine neue polycyclische Verbindung **5** mit einem Pentacyclo[6.3.0.1<sup>4,11</sup>.0<sup>2,6</sup>.0<sup>5,10</sup>]dodecan-Skelett durch Photolyse von **4** in H<sub>2</sub>O-gesättigter CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung gebildet. Vorge schlagen wird folgende Reaktionsverlauf: Zunächst entsteht das Hexaprismanderivat, das protoniert wird. Die entstandenen Carbokationen äquilibrieren und das stabilste Kation wird wie bei der photochemischen Reaktion von **2** durch ein Hydroxid-Ion abgefangen.<sup>[6]</sup>

Eingegangen am 9. April 1999 [Z13266]

- [1] Übersichten: a) H. Dodziuk in *Topics in Stereochemistry*, Vol. 21 (Hrsg.: E. L. Eliel, S. H. Wilen), Wiley, **1994**, S. 351–380; b) M. A. Forman, *Org. Prep. Proced. Int.* **1994**, 26, S. 291–320.
- [2] T. J. Katz, N. Acton, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 2738–2739.
- [3] P. E. Eaton, T. W. Cole, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 3157–3158.
- [4] P. E. Eaton, Y. S. Or, S. J. Branca, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2134–2136.
- [5] P. E. Eaton, U. R. Chakraborty, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3634–3635.
- [6] Y. Sakamoto, T. Kumagai, K. Matohara, C. Lim, T. Shinmyozu, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 919–922.
- [7] T. Shinmyozu, S. Kusumoto, S. Nomura, H. Kawase, T. Inazu, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1815–1818.
- [8] W. Sentou, T. Satou, M. Yasutake, C. Lim, Y. Sakamoto, T. Itoh, T. Shinmyozu, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 1223–1231.
- [9] Ausgewählte spektroskopische Daten und Elementaranalyse von **5**: Schmp. 268–270°C (Zersetzung); <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 1.11 (d, *J* = 3.1 Hz, 1H), 1.13 (d, *J* = 3.1 Hz, 1H), 1.23–1.78 (m, 24H), 1.81 (d, *J* = 5.2 Hz, 1H), 1.89 (d, *J* = 2.7 Hz, 2H), 2.23 (d, *J* = 5.2 Hz, 1H), 4.15 (s, 2H, -OH); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, DEPT): δ = 17.7 (2 × sek.), 19.2 (2 × sek.), 23.0 (2 × sek.), 25.6 (2 × sek.), 26.1 (2 × sek.), 35.7 (2 × sek.), 44.9 (tert.), 48.0 (tert.), 50.6 (2 × quart.), 52.5 (2 × tert.), 54.6 (2 × quart.), 57.4 (tert.), 58.2 (tert.), 85.2 (2 × quart.); FAB-MS: *m/z*: 352.2 [*M*<sup>+</sup>]; C,H-Analyse (%): ber. für C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub> · 0.25 H<sub>2</sub>O: C 80.74, H 9.17; gef.: C 80.43, H 9.07.
- [10] Kristallstrukturdaten von **5**: C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>, *T* = 23°C, MoK<sub>α</sub>-Strahlung (Rigaku-AFC7R-Diffraktometer, λ = 0.71070 Å), Kristallabmessungen 0.30 × 0.05 × 0.40 mm<sup>3</sup> (farbloses Prisma), *a* = 9.219(3), *b* = 14.821(3), *c* = 6.995(2) Å, α = 94.09(2), β = 110.93(2), γ = 82.08(2)°, triklin, Raumgruppe *P*1̄ (Nr. 2), *Z* = 2, μ(Mo) = 0.82 cm<sup>-1</sup>, *M*<sub>r</sub> = 352.52, *V* = 884.0(4) Å<sup>3</sup>, Leistung der Anode: 45 kV × 250 mA, ρ<sub>ber.</sub> = 1.324 g cm<sup>-3</sup>, 2θ<sub>max</sub> = 55.0°, *F*(000) = 384, 4381 gemessene Reflexe, 1975 beobachtet (*I* < 3σ(*I*)), 363 Parameter. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit dem Programm Sir88 verfeinert.<sup>[11]</sup> Die Daten wurden bezüglich Lorentz-Polarisation korrigiert. Das Daten-Parameter-Verhältnis war 5.44. *R* = 0.044, *R*<sub>w</sub> = 0.043, GOF = 1.01, max./min. Reste elektronendichte +0.22/–0.22 e Å<sup>-3</sup>. Alle Rechnungen wurden mit dem kristallographischen Softwarepaket teXsan (Molecular Structure Corporation) durchgeführt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-114176“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [11] A. V. Evtushenko, M. S. Malchanova, B. B. Smirnov, V. A. Shlyapochnikov, *Russ. Chem. Bull.* **1996**, 45, 2302–2308.

- [12] a) C. Cupas, P. von R. Schleyer, D. J. Trecker, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 917–918; b) I. L. Karle, J. Karle, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 918–919; c) T. M. Grund, E. Osawa, V. Z. Williams, Jr., P. von R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **1974**, 39, 2979–2986; d) T. M. Grund, M. Nomura, P. von R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **1974**, 39, 2987–2994; e) T. M. Grund, P. von R. Schleyer, G. D. Unruh, G. J. Gleicher, *J. Org. Chem.* **1974**, 39, 2995–3003.
- [13] M. C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, D. Viterbo, *J. Appl. Crystallogr.* **1989**, 22, 389–403.
- [14] Die Rechnungen wurden mit dem MM3-92-Kraftfeld durchgeführt und die Ergebnisse mit dem Programm CAChe (Sony/Tektronics Co) graphisch dargestellt. Das MM3-Programm (Technical Utilization Corporation) wurde von N. L. Allinger et al. an der University of Georgia entwickelt. Für die Ab-Initio-MO-Rechnungen wurde das Programm Gaussian 94<sup>[15]</sup> auf einer Silicon-Graphics-Octane-Workstation verwendet, die Ergebnisse wurden mit dem Programm Insight II (Ryoka Systems, Inc.) graphisch dargestellt.
- [15] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1995**.

## Direkter Nachweis von toxischem 2,4-Decadienal in oxidiertem Low-Density-Lipoprotein durch Festphasenmikroextraktion

Dieter Spiteller und Gerhard Spiteller\*

9-Hydroxy-10,12-octadecadiensäure (9-HODE) induziert zusammen mit α,β-ungesättigten Aldehyden, vor allem 2,4-Decadienal, die Freisetzung von Interleukin-1β (IL-1β) aus Makrophagen.<sup>[1]</sup> IL-1β wiederum regt die Proliferation glatter Muskelzellen an.<sup>[2, 3]</sup> Dieser Prozess wird in Zusammenhang mit der Atherogenese gebracht,<sup>[1]</sup> zumal ein erhöhter Spiegel an IL-1β in atherosklerotischen Plaques gefunden wurde.<sup>[4]</sup> 2,4-Decadienal war allerdings nach Kupfer(II)-Ionen-induzierter Luftoxidation des Low-Density-Lipoproteins (LDL) nur in Spuren nachweisbar.<sup>[1]</sup> Dieser Nachweis erforderte außerdem langwierige Trennoperationen und die Herstellung des 2,4-Dinitrophenylhydrazon-Derivates.<sup>[1, 5]</sup>

Ein schonendes Nachweisverfahren, für das weder Probenauflösung noch Derivatisierung erforderlich sind, ist die Festphasenmikroextraktion (solid-phase microextraction, SPME).<sup>[6, 7]</sup> Eine Artefaktbildung bei der Aufarbeitung wird somit vermieden. Zur Charakterisierung α,β-ungesättigter Aldehyde<sup>[8]</sup> eignet sich hervorragend die Elektronenstoß-Massenspektrometrie (electron impact mass spectrometry, EI-MS). Wir nutzten die Kombination SPME/EI-MS, um Einblick in das Geschehen bei der künstlichen Oxidation von

[\*] Prof. Dr. G. Spiteller, Dipl.-Chem. D. Spiteller  
Lehrstuhl für Organische Chemie I der Universität  
Universitätsstraße 30, 95440 Bayreuth (Deutschland)  
Fax: (+49) 921-552671  
E-mail: gerhard.spiteller@uni-bayreuth.de