

Terphenyleinheiten durch zylindrische Bereiche der hydrophilen lateralen Gruppen unterbrochen sind. Obgleich die Selbstorganisation dieser zwei Klassen von Mesogenen für niedermolekulare Materialien ungewöhnlich ist, hat sie eine große Ähnlichkeit zu den Überstrukturen einiger linearer Dreiblock-Copolymere, bei denen die Mikrophasenseparation u. a. zu der in Abbildung 5c dargestellten Zylinderstruktur führen kann.^[1, 9]

Wir haben hiermit gezeigt, daß intrinsisch smektogene rigide Bolaamphiphile zur Selbstorganisation in columnaren Mesophasen gezwungen werden können, wenn ihre smekti sche Ordnung durch große lipophile laterale Substituenten gestört wird. Ihre Phasenstruktur resultiert aus der Kombination von Mikrosegregation und Rigidität auf molekularer Ebene. Es ist auch denkbar, daß die Anwendung dieses Strukturkonzepts auf makromolekulare Systeme zu neuen Phasenstrukturen mit besonderen makroskopischen Eigen schaften führt.

Eingegangen am 9. November 1998 [Z12631]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1077–1080

Stichwörter: Amphiphile • Blockcopolymere • Flüssigkristalle • Mesophasen • Mikrosegregation

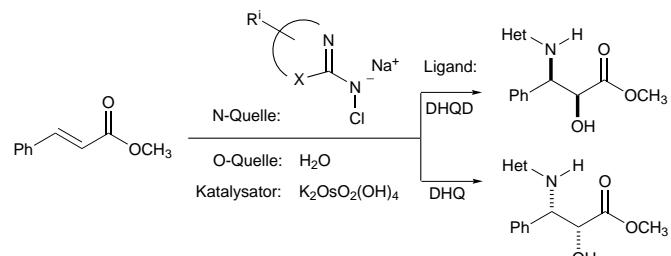
- [1] I. W. Hamley, *The Physics of Block Copolymers*, Oxford University Press, Oxford, **1998**, S. 24.
- [2] C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1485.
- [3] F. Hildebrandt, J. A. Schröter, C. Tschierske, R. Festag, M. Wittenberg, J. H. Wendorff, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 564; b) R. Plehnert, J. A. Schröter, C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2611; c) J. A. Schröter, C. Tschierske, M. Wittenberg, J. H. Wendorff, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10669.
- [4] Alle analytischen Daten stimmen mit der vorgeschlagenen Struktur überein, z. B. **6**: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 7.48$ (d, 2 H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.8$ Hz; arom. H), 7.34 (m, 2 H; arom. H), 6.95 (m, 3 H; arom. H), 4.93 (d, 1 H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 5.1$ Hz; OH), 4.86 (d, 1 H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 5.1$ Hz; OH), 4.64 (m, 2 H; OH), 4.00–3.75 (m, 6 H; $\text{ArOCH}_2\text{CH}/\text{OH}$), 3.46 (m, 4 H; CH_2OH), 2.60 (t, 2 H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.5$ Hz; ArCH_2CH_2), 1.54 (m, 2 H; ArCH_2CH_2), 1.21 (br. s. 16 H; $(\text{CH}_2)_8$), 0.82 (t, 3 H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.8$ Hz; CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 159.4, 157.33, 134.1, 133.5, 132.5, 129.0, 128.7, 126.1, 116.3, 113.4, 71.6, 71.4, 71.1, 71.0, 64.3, 64.2, 32.7, 31.2, 30.8, 30.5, 30.4, 30.3, 30.1, 23.5, 15.3; \text{ESI-MS: } m/z (\%): 495 (100) [M+Li $^+$]; Elementaranalyse: gef. (ber. für. $\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{O}_6$): C 70.95 (71.28), H 8.94 (9.08).$
- [5] J.-H. Fuhrhop, D. Fritsch, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 130.
- [6] a) R. Festag, V. Hessel, P. Lehmann, H. Ringsdorf, J. H. Wendorff, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1994**, *113*, 222; b) W. V. Dahlhoff, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 1367.
- [7] a) F. Henrich, C. Tschierske, H. Zaschke, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 440; b) F. Henrich, S. Diele, C. Tschierske, *Liq. Cryst.* **1994**, *17*, 827; c) F. Henrich, C. Tschierske, S. Diele, C. Sauer, *J. Mater. Chem.* **1994**, *4*, 1547.
- [8] Bei bolaamphiphilen Molekülen, in denen die Kopfgruppen über flexible Alkylketten verknüpft sind, wurden bisher nur wenige Beispiele für columnare Mesophasen gefunden. Die Selbstorganisation dieser Verbindungen ist ähnlich der gewöhnlicher Amphiphile: a) A. Gulik, V. Luzzati, M. De Rosa, A. Gambacorta, *J. Mol. Biol.* **1985**, *182*, 131; b) H. Gutman, A. Loewenstein, Z. Luz, R. Poupko, H. Zimmermann, *Liq. Cryst.* **1991**, *9*, 607; c) R. Auzély-Velty, T. Benvegnù, D. Plusquellec, G. Mackenzie, J. A. Haley, J. W. Goodby, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2665; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2511.
- [9] C. Auschra, R. Stadler, *Macromolecules* **1993**, *26*, 2171.

Katalytische asymmetrische Aminohydroxylierung mit Amino- substituierten Heterocyclen als Stickstoffquelle**

Lukas J. Gooßen, Hong Liu, K. Ruprecht Dress und
K. Barry Sharpless*

Professor Theodore Cohen zum 70. Geburtstag gewidmet

Die β -Aminoalkohol-Einheit tritt in zahlreichen biologisch aktiven Verbindungen auf,^[1] und die Osmium-katalysierte asymmetrische Aminohydroxylierung (AA) von Olefinen ist eine effiziente Methode zur enantioselektiven Synthese dieser wichtigen Funktionalität.^[2] Als Stickstoffquelle für die AA wurden Sulfonamide,^[2a, 3] Amide^[4] und Carbamate^[5] eingesetzt, und seit der ersten Veröffentlichung hierzu^[2a] haben sich die Anwendungsbreite und die Selektivität der Reaktion rasch weiterentwickelt. Die erhaltenen N-geschützten Aminoalkohole wurden meistens in die freien Aminoal kohole überführt, so daß die Entwicklung eines Satzes orthogonaler Schutzgruppen unser Hauptanliegen war.^[2–5] Gegenwärtige Entwicklungen in der kombinatorischen Chemie regten uns an, diese Reaktion für die direkte Einführung von medizinisch wertvollen heterocyclischen Substrukturen in Olefine zu nutzen.^[6] Hier berichten wir über eine enantioselektive Methode zur vicinalen Addition einer Hydroxygruppe und von Amino-substituierten Heterocyclen an Olefine (Schema 1).



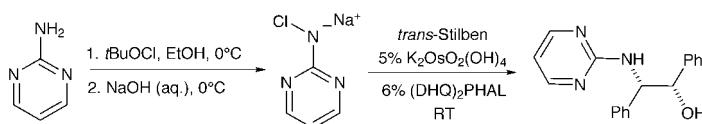
Schema 1. Die Aminohydroxylierung mit Amino-substituierten Heterocyclen. R^i steht für den restlichen Teil des Heterocyclus. Het = Heterocclus, DHQ = Dihydrochininin, DHQD = Dihydrochininidin.

Versuche, die Variationsbreite der Stickstoffquellen in der AA auf heterocyclic substituierte Amine auszuweiten, verliefen wegen sehr geringer Umsatzzahlen und wegen Nebenreaktionen (z. B. Chlorierung des Rings)^[7] zunächst

[*] Prof. K. B. Sharpless, Dr. L. J. Gooßen, Dr. H. Liu, Dr. K. R. Dress
Department of Chemistry
and
The Skaggs Institute for Chemical Biology
The Scripps Research Institute
10550 North Torrey Pines Road, La Jolla, CA 92037 (USA)
Fax: (+1) 619-784-7562
E-mail: sharples@scripps.edu

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (GM-28384), dem National Institute of General Medical Sciences, der National Science Foundation (CHE-95311552), der W. M. Keck Foundation und dem Skaggs Institute for Chemical Biology unterstützt. L.J.G. und K.R.D. danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Postdoktoranden-Stipendien.

enttäuschend, bis Jerina et al. der Durchbruch mit der Verwendung eines Adenin-Derivats als Stickstoffquelle für die Aminohydroxylierung eines Olefins gelang.^[8] In Zusammenarbeit mit Jerinas Arbeitsgruppe haben wir dann eine generelle Methode für diese Umsetzung entwickelt;^[9] dabei wurde aber keine asymmetrische Induktion erzielt. Wir begründeten dies damit, daß die Größe der Adenin-Einheit und die spezielle Anordnung der Heteroatome darin zur Bevorzugung des „zweiten Katalysecyclus“^[3] führen, wodurch der gewünschte Chiralitätstransfer vom Alkaloid-Liganden ausgeschlossen wird. Glücklicherweise haben wir danach festgestellt, daß einfache Aminopyrimidine und Aminotriazine exzellente Reagentien für die AA sind. Nach geringen Veränderungen der ursprünglichen Prozedur wurde Stilben mit 2-Aminopyrimidin als Stickstoffquelle mit hohen Enantiomerenüberschüssen in eines der Enantiomere des entsprechenden Aminoalkohols überführt (Schema 2).



Schema 2. Die Aminohydroxylierung von *trans*-Stilben mit 2-Aminopyrimidin. (DHQ)₂PHAL = 1,4-Bis(dihydrochinimyl)phthalazin.

Es ist wichtig, daß die N-Chlorierung in Abwesenheit von Wasser durchgeführt wird, um die elektrophile aromatische Substitution zu verhindern. Die Deprotonierung mit wäßriger Natronlauge liefert die Chloraminsalze, die relativ stabil sind, besonders in einer Inertgasatmosphäre. Ein kleiner Unterschub an Natronlauge stellte sicher, daß auch dann kein Überschub an Hydroxidionen vorlag, wenn etwas Chloramin

durch Nebenreaktionen verbraucht wurde. Es stellte sich heraus, daß die einzigen geeigneten Lösungsmittelsysteme Gemische aus primären Alkoholen und Wasser (ungefähr im Verhältnis 2:1) sind. Mit Gemischen aus Wasser und Acetonitril oder *tert*-Butylalkohol wurde kein Umsatz beobachtet. Die Verwendung von stark polaren protischen Lösungsmitteln scheint die Geschwindigkeit der Hydrolyse der relativ elektronenreichen Osmium-Azaglycolat-Zwischenstufe entscheidend zu erleichtern.

Für die Untersuchung der Reaktivität anderer Heterocyclen wurde Stilben als Olefinsubstrat gewählt, weil es mit üblichen Stickstoffquellen mittelmäßige Enantioselektivitäten lieferte. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Die mit diesen heterocyclischen Stickstoffquellen erhaltenen Enantiomerenüberschüsse von 56 bis 97% sind sehr beeindruckend, gemessen an denen, die mit den zuvor üblichen Stickstoffquellen für die AA erreicht wurden.^[10] Offensichtlich hängt der *ee*-Wert sowohl von sterischen als auch von elektronischen Eigenschaften der Heterocyclen ab. Kleinere Stickstoffquellen scheinen höhere Enantiomerenüberschüsse zu liefern als die sterisch anspruchsvolleren Systeme (Nr. 1 und 2 gegenüber 3 und 5 in Tabelle 1). Weniger elektronenziehende Substituenten am Stickstoffatom scheinen sich günstig auf den Enantiomerenüberschuß auszuwirken (Nr. 1 und 3 gegenüber 2 und 5). Die chemischen Ausbeuten sind befriedigend bis gut; Nebenprodukte sind in erster Linie am Ring chlorierte Aminoaldehyde (Nr. 1).

Um die Anwendungsbreite dieser Reaktion hinsichtlich der Olefine zu untersuchen, haben wir eine Reihe von Olefinen mit 2-Amino-4,6-dimethyl-1,3,5-triazin als Stickstoffquelle untersucht; dieses wählten wir, weil bei seiner Verwendung

Tabelle 1. Die Aminohydroxylierung von Stilben mit verschiedenen Amino-substituierten Heterocyclen.

Nr.	Substrat	Produkt ^[a]	Ausb. [%] ^[b]	% ee ^[c]	Schmp. [°C]	[α] _D ^{20[d]}
1			45	97	132 (Zers.)	-0.7 (<i>c</i> = 0.59)
2			50	88	190 (Zers.)	-0.7 (<i>c</i> = 1.14)
3			86	87	-[e]	+19.8 (<i>c</i> = 0.98)
4			60	56	119 (Zers.)	-11.2 (<i>c</i> = 0.13)
5			65	67	130 (Zers.)	-3.2 (<i>c</i> = 0.29)

[a] Hauptprodukt aus der Reaktion mit (DHQ)₂PHAL. [b] Ausbeute der isolierten Produkte nach Chromatographie an Kieselgel. [c] Bestimmt durch HPLC an chiraler stationärer Phase. [d] Konzentration in g pro 100 mL EtOH/CHCl₃ (1:1). [e] Nicht bestimbar.

mit Stilben eine mäßige Enantioselektivität erzielt wurde (Tabelle 1, Nr. 3). Eine bemerkenswert große Auswahl von Olefinen lieferte gute Ausbeuten und Enantioselektivitäten unter den von uns angewendeten Bedingungen (Tabelle 1). Zimtsäureester und Fumarsäureester (Nr. 1 und 2) gehören zu den besten Substraten, während die Enantioselektivität für die trisubstituierten Olefine niedrig ist (Nr. 5). Im Unterschied zu den hochregioselektiven Adenin-Derivaten^[9] liefer-ten die einfachen heterocyclischen Stickstoffquellen mäßige Regioselektivitäten, ähnlich denen früherer Varianten der AA. Für alle unsymmetrischen Olefine wurde eine starke Bevorzugung für das Isomer mit dem Stickstoffatom in der benzyllischen Position beobachtet; Isopropylzimtsäureester lieferte nur ein einziges Regiosommer. Die Regiosomere waren durch präparative Dünnschichtchromatographie (DC) trennbar.

Diese neue Generation von Stickstoffquellen hat den Anwendungsbereich der Osmium-katalysierten AA stark erweitert. Die AA ist damit als Möglichkeit etabliert, komplexe heterocyclische Fragmente in Kohlenwasserstoffgerüste einzuführen, wenn geeignete C-C-Doppelbindungen vorhanden sind.

Experimentelles

Repräsentative Vorschrift für die Aminohydroxylierung (Reaktion von 2-Aminopyrimidin mit *trans*-Stilben): Alle Lösungsmittel wurden durch mehrmaliges Einfrieren, Abpumpen und Auftauen unter Stickstoff von Sauerstoff befreit; alle Reaktionen wurden in einer Argonatmosphäre durchgeführt. 2-Aminopyrimidin (160 mg, 1.75 mmol) wurde in wasserfreiem Ethanol (20.0 mL) gelöst. Die Lösung wurde in einem Eisbad gekühlt. *tert*-Butylhypochlorit (190 mg, 1.75 mmol) wurde zugegeben. Man ließ die Lösung auf Raumtemperatur (RT) erwärmen und rührte 30 min.

Tabelle 2. Die Aminohydroxylierung verschiedener Olefine mit 2-Amino-4,6-dimethyl-1,3,5-triazin (TriazINH₂).

Nr.	Substrat	Produkt ^[a]	Regio-selektivität ^[b]	(DHQ) ₂ PHAL	% ee ^[c] (DHQD) ₂ PHAL	Ausb. [%] ^[d]
1			> 20:1	99	98	97
2			—	92	81	94
3			—	87	87	86
4			—	79	71	92
5			> 20:1	41	37	60
6			5:1	86	80	74
7			6:1	95	95	79
8			6:1	98	96	80
9			2:1	46	48	75
10			7:1	45	38	81

[a] Hauptprodukt aus der Reaktion mit $(\text{DHQ})_2\text{PHAL}$. [b] Bestimmt durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. [c] Bestimmt durch HPLC an chiraler stationärer Phase. [d] Ausbeuten der isolierten Produkte der Reaktion mit dem $(\text{DHQ})_2\text{PHAL}$ -Liganden; wenn Regioisomere möglich sind, ein Gemisch beider Regioisomere. Ähnliche Ausbeuten und Regioselektivitäten wurden mit dem $(\text{DHQD})\text{-PHAL}$ -Liganden erhalten.

Dann wurde wieder auf 0 °C gekühlt, und wäßrige Natronlauge (1.00 M, 1.50 mL, 1.50 mmol) wurde zugegeben. Man erwärmt die Lösung in einem Wasserbad wieder auf RT und gab Wasser (8.5 mL) zu. Schließlich wurden nacheinander *trans*-Stilben (90.1 mg, 0.50 mmol), (DHQ)₂PHAL (23.3 mg, 30 µmol, 6 Mol-%) und K₂O₂(OH)₄ (9.2 mg, 25 µmol, 5 Mol-%) zugegeben. Das Gemisch wurde 12 h bei RT gerührt. Nach Zugabe einer gesättigten Lösung von NaHSO₃ (4 mL) und Wasser (10 mL) wurde das Gemisch 1 h bei RT gerührt. Man überführte das Gemisch in einen Scheidetrichter und gab EtOAc (80 mL) zu. Die organische Phase wurde abgetrennt und mit Wasser (40 mL) und gesättigter wäßriger Kochsalzlösung (40 mL) gewaschen. Nachdem das Gemisch über MgSO₄ getrocknet worden war, wurde das Lösungsmittel verdampft, und man erhielt einen braunen Rückstand. Das Produkt wurde durch Säulenchromatographie isoliert (SiO₂, CH₂Cl₂/MeOH, 1:99–5:95), und man erhielt 66 mg (45%) Produkt in Form eines reinen weißen Feststoffs. Als eine zweite Fraktion wurden geringe Mengen des entsprechenden Ring-chlorierten Produkts isoliert. Schmp. 132 °C (Zers.); HR-MS (FAB): ber. für C₁₈H₁₇N₃O (MH⁺): 292.1450, gef.: 292.1460; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 8.12 (d, ³J(H,H) = 8 Hz, 2H; N=CH), 7.37–7.21 (m, 10H; Ph), 6.45 (t, ³J(H,H) = 8 Hz, 1H; py), 6.28 (br. d, ³J(H,H) = 13 Hz, 1H; NH), 5.29 (dd, ³J(H,H) = 13, 7 Hz, 1H; CHN), 5.07 (d, ³J(H,H) = 7 Hz, 2H; CHO), 4.08 (s, 1H; OH); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 162.2, 157.9, 141.4, 140.5, 128.5, 128.1, 127.5, 127.4, 127.1, 126.4, 111.0, 78.0, 61.7; [α]_D²⁰ = −0.7 (c = 0.59, in EtOH/CHCl₃ 1:1, α = −0.4°); HPLC (Chiralpak AS, iPrOH/Hexan 3:7, 1 mL min^{−1}): t_r = 5.1 (1S,2S), 7.2 min (1R,2R).

Bestimmung der absoluten Konfiguration: (1S,2S)-2-Amino-1,2-diphenylethanol wurde durch Reaktion mit 2-Brompyrimidin in eine authentische Probe des oben erwähnten (1S, 2S)-Enantiomers überführt.^[12]

Alle anderen Verbindungen wurden in ähnlicher Weise hergestellt. Regioisomere konnten in der Regel durch präparative DC getrennt werden. Es ist ratsam, die Lösungsmittelpolarität so hoch wie möglich zu halten; für einige unpolare Olefine war aber die Zugabe einer kleinen Menge *n*-Propanol nötig, um die Bildung eines homogenen Gemisches zu gewährleisten. Eine Katalysatorbeschickung von 5% reicht aus, um sogar Heterocyclen, die zu elektrophiler aromatischer Substitution neigen, umzusetzen. In den meisten Fällen ist es jedoch möglich, den Katalysatorgehalt ohne einen Verlust von Enantioselektivität auf 1% zu senken; z.B. lieferte Isopropylzimtsäureester (Tabelle 2, Nr. 1) nach 24 h 96% ee in 51% Ausbeute. Es ist außerdem normalerweise möglich, den Überschuss an chloriertem Salz des heterocyclischen Amins auf zwei Äquivalente zu senken.

Eingegangen am 22. Oktober 1998 [Z12558]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1080–1083

Stichwörter: Aminoalkohole • Aminohydroxylierungen • Asymmetrische Synthesen • Heterocyclen • Homogene Katalyse

- [1] a) *The Merck Index*, 12. Aufl., Chapman&Hall, New York, **1996**; b) G. Shaw in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, Vol. 7 (Hrsg.: A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven), Pergamon, New York, **1996**, S. 397–429.
- [2] a) G. Li, H.-T. Chang, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 449–452; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 451–454; b) G. Schlingloff, K. B. Sharpless in *Asymmetric Oxidation Reactions: A Practical Approach* (Hrsg.: T. Katsuki), Oxford University Press, Oxford, **1998**; c) H. C. Kolb, K. B. Sharpless in *Transition Metals for Fine Chemicals and Organic Synthesis*, Vol. 2 (Hrsg.: M. Beller, C. Bolm), WILEY-VCH, Weinheim, **1998**, S. 243–260.
- [3] J. Rudolph, P. C. Sennhenn, C. P. Vlaar, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2991–2995; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2810–2813.
- [4] M. Bruncko, G. Schlingloff, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1580–1583; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1483–1486.
- [5] a) G. Li, H. H. Angert, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2995–2999; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2813–2815; b) K. L. Reddy, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1207–1217.

- [6] a) F. Balkenhohl, C. von dem Bussche-Hünnefeld, A. Lansky, C. Zechel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2436–2487; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2288–2337; b) A. Nefzi, J. M. Ostresh, R. A. Houghton, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 449–472.
- [7] I. Lengyel, V. Cesare, R. Stephan, *Synth. Commun.* **1998**, *28*, 1891–1896, zit. Lit.
- [8] A. S. Pilcher, H. Yagi, D. J. Jerina, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3520–3521.
- [9] K. R. Dress, L. J. Gooßen, H. Liu, D. M. Jerina, K. B. Sharpless, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 7669–7672.
- [10] Zum Beispiel 62% ee mit Chloramin-T;^[2a] 75% ee mit Chloramin-M;^[3] 94% ee mit *N*-Bromacetamid;^[4] 91% ee mit *N*-Halogen carbamaten.^[5]
- [11] Insgesamt 23% des aus 2-Amino-5-chlorpyrimidin erhaltenen Aminoalkohols wurden isoliert.
- [12] C. G. Overberger, I. C. Kogon, R. Minin, *Org. Synth. Coll. Vol. IV* **1963**, 336–337.

Hochauflösende Kalorimetrie: neue Perspektiven für das Studium von Phasenübergängen**

Yoshitzugu Nakagawa und Rolf Schäfer*

Neue Entwicklungen in der Mikrokalorimetrie erlauben mittlerweile die thermische Untersuchung von Substanzmengen im Sub-µg-Bereich.^[1] Die kalorimetrische Untersuchung von Substanzmengen im pg-Bereich, wie sie z.B. für die Oberflächenanalytik von Interesse wäre, stellt allerdings immer noch eine große experimentelle Herausforderung dar. Obwohl vor allem die Arbeiten von King und Mitarbeitern^[2] die thermische Untersuchung von Adsorptionsprozessen ermöglicht haben, steht einer Verbreitung dieser hochauflösenden Methode mit einer Wärmeempfindlichkeit im nJ-Bereich immer noch die Forderung nach Anwendung unter einfachen Laborbedingungen im Weg.

Wir stellen hier die Leistungsfähigkeit eines Kalorimeters vor, das die thermische Untersuchung von Substanzmengen im Nano- und Picogrammbereich mit pJ-Empfindlichkeit unter einfachen Laborbedingungen ermöglicht. Das Kalorimeter^[3] basiert auf Techniken, die in der Rastersondenmikroskopie gebräuchlich sind, und ist an ein Konzept angelehnt, mit dem bereits der Nachweis einer Oberflächenreaktion im Hochvakuum gelang.^[4] Mit dem Kalorimeter konnten wir an Luft einen Fest-fest-Phasenübergang bei *n*-Alkanen mit einer

[*] Dr. R. Schäfer

Institut für Physik der Universität
Klingelbergstrasse 82, CH-4056 Basel (Schweiz)
Fax: (+41) 61-267-3795
E-mail: schaefer@ubaclu.unibas.ch

Dipl.-Phys. Y. Nakagawa
Toray Research Center, 3-3-7 Sonoyama, Otsu 520-0842 (Japan)

[**] Wir bedanken uns bei Prof. Dr. Güntherodt für die intensiven Diskussionen und seine fortwährende Unterstützung. Diese Arbeit wurde durch den Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.