

# Einfache Synthese eines $\beta$ (1-3)-verknüpften gal-galactal-Disaccharids und dessen Verwendung in der *N*-Iodsuccinimid-aktivierten *O*-Glycopeptidsynthese \*\*

Von Horst Kessler \*, Andreas Kling und Matthias Kottenhahn

$\alpha$ -O-Glycopeptide mit gal- $\beta$ (1-3)-galNAc-Disaccharidbausteinen sind in der Natur weit verbreitet<sup>[1]</sup>. Das Disaccharid gal- $\beta$ (1-3)-galNAc ist der Core A vieler *O*-Glycopeptide und wurde darüber hinaus als immundeterminierendes Strukturelement eines tumorassoziierten Antigens, des T-Antigens (Thomson-Friedenreich-Antigens), identifiziert<sup>[2]</sup>. Da T-spezifische immunreaktive Strukturelemente bei bestimmten Carcinom-Arten, nicht aber in gesundem Gewebe nachgewiesen wurden, könnte sich das T-/anti-T-System bei der Diagnostik von Tumorerkrankungen als nützlich erweisen<sup>[3]</sup>. Das starke Interesse an T-antigenen Strukturen wird an den zahlreichen Arbeiten zur Synthese des Core-A-Disaccharids<sup>[4]</sup> und entsprechender *O*-Glycopeptide<sup>[5]</sup> ersichtlich.

In unseren Untersuchungen zur Synthese von 2-Desoxyglycopeptiden durch *N*-Iodsuccinimid(NIS)-aktivierte Addition von Aminosäuren und Peptiden als Glycosylacceptoren an Glycale<sup>[6, 7]</sup> prüften wir daher auch die Addition von Aminosäurederivaten an den gal- $\beta$ (1-3)-galactal-Baustein 1 (Abb. 1).

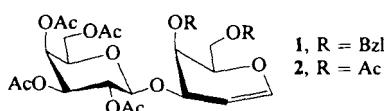
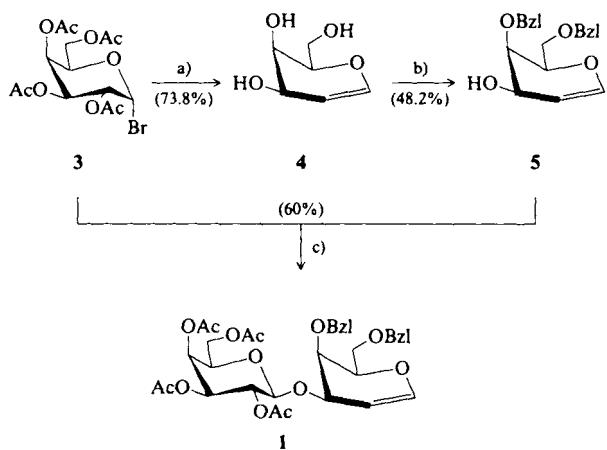


Abb. 1. Geschützte gal- $\beta$ (1-3)-galactal-Disaccharide.

Eine zwölfstufige Synthese des Disaccharidglycals 2 (11.5–14% Gesamtausbeute) wurde bereits von *Bencomo, Jacquinet* und *Sinay*<sup>[4b]</sup> beschrieben. Dieser Weg schien uns für die geringe Gesamtausbeute zu lang. Daher folgt unsere Synthese des Disaccharidglycals 1 einem anderen Konzept (Schema 1).

Zunächst wird das 3-OH-ungeschützte Galactalderivat 5 durch selektive Benzylierung der 4- und 6-OH-Funktion aus Galactal 4 erzeugt. Anschließend werden 5 und 3 unter Koenigs-Knorr-Bedingungen zum Disaccharidglycal 1 gekuppelt.

Die selektive Einführung von Schutzgruppen in 4 ist das Hauptproblem dieses Synthesekonzepts. Nach *Kinzy* und *Schmidt*<sup>[8]</sup> ist eine selektive Silylierung der 4- und 6-OH-Funktion von Galactal 4 nicht möglich, auch bei der Benzoylierung von 4 hatte sich gezeigt, daß die allylische 3-OH-Funktion deutlich reaktiver ist als die 4-OH-Funktion<sup>[9]</sup>; eine selektive enzymatische Desacetylierung von Peracetyl-galactal ist nach *Holla*<sup>[10]</sup> anders als beim Glucal-Analogon ebenfalls nicht möglich. Dagegen kann die selektive Benzylierung der 4- und 6-OH-Funktion erreicht werden (Schema 1). Nebenprodukt ist hier das perbenzylierte Galactal.



Schema 1. Synthese des Disaccharidglycals 2',3',4',6'-Tetra-*O*-acetyl-*D*-galactopyranosyl- $\beta$ (1-3)-4,6-di-*O*-benzyl-*D*-galactal 1 in vier Stufen mit 21.3% Gesamtausbeute. a) 1) Zn/Eisessig (90%); 2) KCN/Methanol (82%). b) Dimethylformamid (DMF), 2.2 Äquiv. NaH, 0 °C, 2 h; 2.2 Äquiv. Benzylbromid BzLBr, 0 °C, 3 h. c) 1.8 Äquiv. Ag<sub>2</sub>CO/0.2 Äquiv. Ag-Triflat, 2.7 Äquiv. 3, CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, Raumtemperatur (RT), 2 h.

*Flowers*<sup>[11]</sup> hatte bereits an Methylgalactopyranosiden gezeigt, daß bei der Benzylierung die 4-OH-Gruppe reaktiver ist, und *Bovin* et al.<sup>[12]</sup> erwähnten 1983 eine mögliche Synthese von 4,6-Di-*O*-benzyl-*D*-galactal durch Umsetzung von Galactal mit NaH/Benzylbromid, maßen diesem Sachverhalt jedoch wenig Bedeutung bei, denn sie synthetisierten das Glycal 5 in elf Stufen mit 13.5% Gesamtausbeute auf einem anderen Weg. Der Zugang zu 5 gemäß Schema 1 scheint einer solch komplexen Synthese deutlich überlegen.

Die Kupplung von 5 und 3 unter Koenigs-Knorr-Bedingungen zu 1 erfordert eine sorgfältige Wahl der Katalysatoren. Die allylische Enolacetalsstruktur des Produkts kann in Gegenwart von Nucleophilen Lewis-Säure-katalysiert leicht zu Nebenreaktionen führen, bei denen komplexe Disaccharidgemische entstehen. Die in der Legende zu Schema 1 angegebene Reagentienkombination erwies sich für die Synthese am günstigsten (Tabelle 1); sie lieferte 1 ausgehend von 3 mit ca. 21% Gesamtausbeute.

1 wurde anschließend unter NIS-Aktivierung<sup>[6, 14]</sup> mit dem Aminosäurebaustein Fmoc-Ser-OBzL umgesetzt. Es zeigte dabei die erwartete hohe Reaktivität (83.5% Gesamtausbeute). Die bei der Addition an Monosaccharidglycale beobachtete praktisch vollständige  $\alpha$ -Diastereoselektivität<sup>[6]</sup> konnte allerdings nicht erreicht werden. Neben dem erwünschten 1,2-*trans*- $\alpha$ -Produkt 6 (250MHz-<sup>1</sup>H-NMR: <sup>3</sup>J(1,2) = 2.7 Hz) entstehen sowohl das 1,2-*trans*- $\beta$ -Produkt 7 (270MHz-<sup>1</sup>H-NMR: <sup>3</sup>J(1,2) = [9, <sup>3</sup>J(2,3) = 7.4 Hz] als auch das 1,2-*cis*- $\alpha$ -Produkt 8 (270MHz-<sup>1</sup>H-NMR: <sup>3</sup>J(1,2) = 3.78, <sup>3</sup>J(2,3) = 11.2 Hz) (Abb. 2). Wegen der höheren Reaktivität der enolischen Doppelbindung<sup>[12]</sup> entstehen *beide* möglichen Iodonium-Strukturen, was die Entstehung der Produkte 6–8 erklären kann. Durch die hohe Elektronendichte der Arensubstituenten an C-4 bzw. C-6 kann das  $\alpha$ -Iodonium-Intermediat zum C-1-Carbokation geöffnet werden, aus dem das 1,2-*cis*-Produkt 8 gebildet wird. 6 und 8 liefern nach Deiodierung die gleiche 2-Desoxy- $\alpha$ -*O*-Glycosylaminosäure.

In immunologischen Tests konnte gezeigt werden, daß eine Partialstruktur von Asialoglycophorin A mit den Aminosäuren 43–48 eine stark T-antigene Wirkung aufweist<sup>[15]</sup>. Nachdem *Paulsen* et al.<sup>[15c]</sup> das lineare Diglycohexapeptid synthetisiert hatten, war unser Ziel die Synthese des entsprechenden cyclischen Peptid-Analogons *cyclo*(Val<sup>43</sup>-Ser-Glu(ObzL)-Ile-Ser-D-Val<sup>48</sup>) 9 und dessen Überführung in das

[\*] Prof. Dr. H. Kessler, Dr. A. Kling  
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching  
Dr. M. Kottenhahn  
Degussa AG, ZN Wolfgang-FCO  
Rodenhäuser Chaussee 4, D-6450 Hanau 1/Wolfgang

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. M.K. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Doktoranden- und Studienabschluß-Stipendium.

Tabelle 1. Ausbeuten und Reaktionsbedingungen für die Umsetzung von **3** mit **5** zu **1**. Die optimalen Parameter sind **fettgedruckt**.

5:3	Katalysator [a]	Lösungsmittel	T	t	Ausbeute an 1
1:1	Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /Toluol	0 °C → RT	1 d	25.8 %
1:1	Et <sub>4</sub> NCl	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /Toluol	0 °C → RT	2 d	keine Reaktion
1:1	NaH	DMF/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0 °C → RT	1 d	?
1:1	AgO	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	0 °C → RT	2 d	keine Reaktion
1:1	HgO/HgBr <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	0 °C → RT	1 d	25 %
1:1	(Bu <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> O [13]	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	0 °C → RT	2 d	keine Reaktion
1:1.1	Ag-triflat/Collidin	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	–40 °C → RT	1 d	25–30 %
1:1.1	1.1 Äquiv. Ag-triflat	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	RT	5 h	Zersetzung
1:2	0.9 Äquiv. Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /0.1 Äquiv. Ag-triflat	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	RT	4 h	47 %
1:2.7	1.8 Äquiv. Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /0.2 Äquiv. Ag-triflat	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	RT	1 h	47.3 %
<b>1:2.7</b>	<b>1.8 Äquiv. Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/0.2 Äquiv. Ag-triflat</b>	<b>CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub></b>	<b>RT</b>	<b>2 h</b>	<b>60 %</b>
1:2.7	1.8 Äquiv. Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /0.2 Äquiv. Ag-triflat	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	RT	3 h	47.5 %

[a] Äquiv.-Angaben auf 5 bezogen.

2-Desoxy-Analogon des T-Antigens durch direkte Glycosidierung nach dem NIS-Verfahren.

Das lineare Hexapeptid wurde in einer konvergenten Synthese nach den klassischen Methoden der Peptidchemie erhalten. Anschließende Azid-Cyclisierung<sup>[16]</sup> und HPLC-Reinigung ergaben das cyclische Hexapeptid **9** in 37% Ausbeute<sup>[17]</sup>.

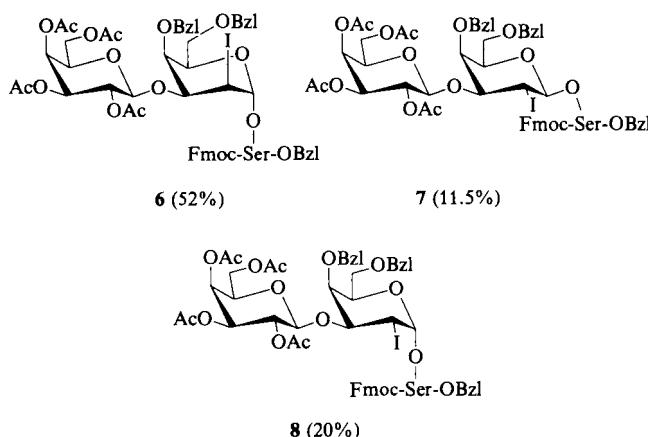


Abb. 2. Produkte und Ausbeuten bei der NIS-aktivierten Addition von Fmoc-Ser-OBzI an das Disaccharidglycal 1.

Umsetzungen zu *O*-Glycopeptiden nach dem NIS-Verfahren verlaufen bei höheren Temperaturen mit deutlich besseren Ausbeuten, doch konnte 9 aufgrund seiner Thermolabilität nur bei Raumtemperatur glycosidiert werden. Das nach Aufarbeitung<sup>[6]</sup> und Kieselgelfiltration (CHCl<sub>3</sub>/Aceton 4/1, anschließend Elution des Produkts mit 2-Propanol) erhaltenen Rohprodukt (33 % Ausbeute) zeigt im FAB-Massenspektrum ausschließlich den Molekülpeak für ein Monoglycosidungsprodukt ( $M + \text{Na}^+ = 1509$ ). Untersuchungen zur genauen Struktur sind derzeit im Gange.

Wir haben hier eine einfache Synthese des universell einsetzbaren Disaccharidglycals 1 sowie dessen Verwendung in der *O*-Glycopeptidsynthese beschrieben. Dabei entsteht beim NIS-Verfahren mit Fmoc-Ser-OBzL ein Diastereomengemisch, das auch ein nicht erwartetes *cis*-Additionsprodukt enthält. Das gewünschte  $\alpha$ -Epimer wird jedoch in deutlichem Überschuß gebildet.

## *Experimentelles*

**5** ( $M = 326.39$ ,  $C_{20}H_{22}O_4$ ): Eine unter Argon gerührte Lösung von 8.9 mmol **4** in 14 mL wasserfreiem DMF wurden 19.58 mmol NaH (60 proz. in Mineralöl) bei  $0^\circ\text{C}$  zugesetzt. Nach 2 h Reaktion bei  $0^\circ\text{C}$  (Suspension) wurden 19.58 mmol **ZiBr** schnell zugetropft und die Mischung weitere 3 h bei  $0^\circ\text{C}$  gehalten. Dabei erstarrte sie. Es wurde aufgetaut, mit 50 mL Benzol versetzt,

1 x mit 20 mL Wasser gewaschen, die Wasserphase 3 x mit je 15 mL Benzol nachgewaschen und die organische Phase anschließend im Wasserstrahlvakuum eingedampft. Der Rückstand wurde durch Chromatographie an Kieselgel mit Ethylacetat/Isohexan 3/5 gereinigt. Dabei fiel als Hauptfraktion (1.4 g = 48.2%) 5 an. Eine Nebenfraktion (39%) enthält perbenzyliertes 4, eine weitere Nebenfraktion (8%) ein anderes dibenzyliertes 4. Öliges 5 kristallisiert in der Kälte und kann aus Isohexan umkristallisiert werden.  $F_p = 65^\circ\text{C}$  ( $68^\circ\text{C}^{[14]}$ ),  $[\alpha]_D^{20} = 12.06$  ( $c = 0.6$  in  $\text{CHCl}_3$ ) ( $[\alpha]_D = -17^{[14]}$ ) (keine Angabe von Temperatur und Lösungsmittel); der von uns angegebene Drehwert wurde mehrfach reproduziert.  $R_f = 0.64$  (Ethylacetat/Isohexan 1/1), 0.37 (Ethylacetat/Isohexan 1/2).  $-250\text{ MHz}^{-1}\text{H-NMR}([\text{D}_6]\text{DMSO})$ :  $\delta = 7.15 - 7.4$  (m, 10 H,  $\text{H}_{\text{phenyl}}$ ), 6.27 (dd, 1 H, H-1,  $^3J(1,2) = 6.19$ ,  $^4J(1,3) = 1.75$  Hz), 4.86 (d, 1 H, OH-3,  $^3J(\text{OH},3) = 5.83$  Hz), 4.85, 4.45 (je d, 2 H,  $\text{PhCH}_2$ ), 4.46 (d, 2 H,  $\text{PhCH}_2$ ), 4.63 (ddd, 1 H, H-2,  $^4J(2,4) = 1.39$  Hz), 4.35 (m, 1 H, H-3), 4.14 (m, 1 H, H-5), 3.72 (dd, 1 H, H-4), 3.7 - 3.53 (m, 2 H, H-6).  $-75\text{ MHz}^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta = 144.2$  (C-1), 137.7 (quärtäre  $\text{C}_{\text{phenyl}}$ ), 127.8 - 128.6 (C<sub>phenyl</sub>), 102.9 (C-2), 75.2 (C-5), 74.2, 73.5 ( $\text{Ph}-\text{CH}_2$ ), 73.2 (C-4), 68.1 (C-6), 62.8 (C-3).

1 ( $M = 656.68$ ,  $C_{34}H_{40}O_5$ ): In einem ausgeheizten Dunkelglaskolben wurden 300 mg Molekularsieb, 100 mg geglühtes  $CaSO_4$  und 0.55 mmol  $Ag_2CO_3$ /0.061 mmol Ag-triflat in 5 mL Nitromethan suspendiert und eine Stunde bei RT gerührt. 0.826 mmol mit Toluol coevaporiertes 3 wurden anschließend in 5 mL Nitromethan gelöst und bei RT zur Katalysatursuspension gegeben. Nach 15 min wurden 0.306 mmol 5 als Feststoff zugesetzt, und es wurde 2.0–2.5 h nachgerührt. Nun wurde die Reaktionsmischung durch Celite in einen Überschuss Toluol filtriert. Es wurde am Rotavapor ( $35^\circ C$ ) zur Trockene eingedampft und der Rückstand zwischen Diethylether und Wasser verteilt. Der nach Eindampfen der Diethyletherphase verbliebene Rückstand wurde an Kieselgel mit Diethylether/Isohexan 4/1 chromatographiert. 120 mg farbloses Öl = 60%,  $[\alpha]_D^{20} = -42.5$  ( $c = 1.3$  in  $CHCl_3$ ),  $R_f = 0.23$  (Diethylether/Isohexan 4/1).  $250\text{ MHz}^1H\text{-NMR}$  ( $CDCl_3$ , interner Standard TMS):  $\delta = 7.2$ –7.4 (m, 10 H,  $H_{Ph,pp}$ ), 6.37 (dd, 1 H, H-1,  $^3J(1,2) = 6.4$ ,  $^4J(1,3) = 1.9$  Hz), 5.4 (dd, 1 H, H-4',  $^3J(4',5) = 1.5$  Hz), 5.27 (dd, 1 H, H-2',  $^3J(2',3') = 10.45$  Hz), 5.03 (dd, 1 H, H-3',  $^3J(3',4') = 3.53$  Hz), 4.9, 4.56 (je d, 2 H,  $Ph\text{-}CH_2$ ), 4.70 (m, 1 H, H-2,  $^3J(2,3) = 7.9$  Hz), 4.63 (d, 1 H, H-1',  $^3J(1',2') = 7.97$  Hz), 4.54 (m, 1 H, H-3), 4.42 (dd, 2 H,  $Ph\text{-}CH_2$ ), 4.14, 4.15 (m, 3 H, H-5, H-6' überlagert), 3.91, 3.92 (m, 2 H, H-5', H-4, überlagert), 3.52–3.68 (m, 2 H, H-6), 1.95–2.15 (4 x s, 12 H,  $CO\text{-}CH_3$ ).  $62.9\text{ MHz}^{13}C\text{-NMR}$  ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 169.1$ –170.3 ( $CO\text{-}CH_3$ ), 144.8 (C-1), 137.9–138.5 (quartäre  $C_{Phenyl}$ ), 127.5–128.3 ( $C_{Phenyl}$ ), 99.5 (C-1'), 98.4 (C-2), 75.75 (C-5), 73.2 ( $Ph\text{-}CH_2$ ), 71.0, 70.8 (C3, C4, C3', C5'), 68.8 (C-2'), 68.4 (C-6), 67.0 (C-4'), 61.2 (C-6'), 20.5–20.6 (4 x  $CO\text{-}CH_3$ ).

Eingegangen am 14. November 1989 [Z 3631]

- [1] J. Montreuil in A. Neuberger, L. L. van Deenen (Hrsg.): *Comprehensive Biochemistry*, Vol. 19 BII, Elsevier, Amsterdam 1989, S. 1–189.
  - [2] a) S. Hakomori, *Annu. Rev. Immunol.* 2 (1984) 103–126; b) P. Vaith, G. Uhlenbrück, *Z. Immunitätsforsch.* 154 (1978) 1–14.
  - [3] a) G. F. Springer, *Bull. Inst. Pasteur (Paris)* 81 (1983) 127–158; b) G. F. Springer, S. Murthy, P. R. Desai, W. A. Fry, H. Tegtmeyer, E. F. Scanlon, *Klin. Wochenschr.* 60 (1982) 121–131.
  - [4] a) H. Paulsen, M. Paal, *Carbohydr. Res.* 135 (1984) 71–84; b) V. V. Bencommo, J.-C. Jacquinet, P. Sinay, *Carbohydr. Res.* 110 (1982) C9–C11.
  - [5] a) H. Paulsen, M. Schultz, J. D. Klammann, B. Waller, M. Paal, *Liebigs Ann. Chem.* 1985, 2028–2048; b) H. Paulsen, M. Schultz, *ibid.* 1986, 1435–1447; c) *Carbohydr. Res.* 159 (1987) 37–52; d) B. Ferrari, A. Pavia, *Tetrahedron* 41 (1985) 1393–1349; e) H. Kunz, S. Birnbach, *Angew. Chem.* 98 (1986) 354–355; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 360; f) W. Kinzy, R. R. Schmidt, *Carbohydr. Res.* 166 (1987) 265–267.
  - [6] H. Kessler, M. Kotzenhahn, A. Kling, C. Kolar, *Angew. Chem.* 99 (1987) 919–921; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 888–890.
  - [7] H. Kessler, M. Kotzenhahn in G. Jung, E. Bayer (Hrsg.): *Peptides 1988* (Proc. 20th Eur. Pept. Symp.), W. de Gruyter, Berlin 1989, S. 331–333.

- [8] W. Kinzy, R. R. Schmidt, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 1981–1984.  
 [9] M. Kottenhahn, *Dissertation*, Universität Frankfurt 1989.  
 [10] W. Holla, *Angew. Chem.* 101 (1989) 222–223; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 220.  
 [11] H. M. Flowers, *Carbohydr. Res.* 39 (1975) 245–251.  
 [12] N. V. Bovin, S. E. Zurabyan, A. Korlin, *J. Carbohydr. Chem.* 2 (1983) 249–262.  
 [13] J. C. Jacquinet, P. Sinay, *Tetrahedron* 35 (1979) 365–371.  
 [14] J. Thiem, H. K. Schwentner, J. Schwentner, *Synthesis* 1978, 696–698; J. Thiem, M. Gerken, G. Snatzke, *Liebigs Ann. Chem.* 1983, 448–461.  
 [15] F. G. Hanisch, G. H. Farrar, R. Schmalisch, G. Uhlenbrück, *Immunobiology (Stuttgart)* 165 (1983) 147–160.  
 [16] Y. S. Klausner, M. Bodanszky, *Synthesis* 1974, 549–559.  
 [17] A. Kling, *Dissertation*, Universität Frankfurt 1989.

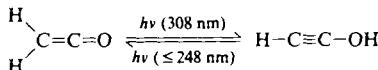
Tabelle 1. Fundamentalschwingungen  $\bar{v} [\text{cm}^{-1}]$  von Keten und seinen  $^2\text{H}$ - und  $^{18}\text{O}$ -Isotopomeren.

Mode	$^1\text{H}_2\text{CC}^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$	$^1\text{H}^2\text{HCC}^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$	$^2\text{H}_2\text{CC}^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$
$v_1(\text{A}_1, v_1(\text{CH}))$	3063.0 3062.9	3108.8 3109.0	2259.8 2255.9
$v_2(\text{A}_1, v_1(\text{C=O}))$	2142.2 2115.4	2131.9 2102.3	2112.7 2087.9
$v_2(\text{A}_1, v_1(^3\text{C=O}))$	2085.6 2058.0		
$v_3(\text{A}_1, \delta(\text{CH}_2))$	1380.4 1376.6	1287.5 1278.3	1225.0 1213.5
$v_4(\text{A}_1, v_1(\text{C=C}))$	1111.4 1108.0		920.2 915.2
$v_5(\text{B}_1, v_1(\text{CH}))$	3154.8 3154.6	2311.1 2307.9	2374.2 2373.8
$v_6(\text{B}_1, \delta(\text{CH}_2))$	973.2 972.2	860.9 858.9	848.9 847.4
$v_7(\text{B}_1, \gamma(\text{C=C=O}))$	438 434	398 395	371 368
$v_8(\text{B}_2, \omega(\text{CH}_2))$	590 587	555 550	542 537
$v_9(\text{B}_2, \delta(\text{C=C=O}))$	524 524	492 492	433 433

## Reversible Photoisomerisierung von Keten zu Ethinol \*\*

Von Remo Hochstrasser und Jakob Wirz\*

Ethinol und substituierte Hydroxyacetylene wurden erst in den letzten Jahren durch Tandem-Massenspektrometrie<sup>[11]</sup>, Matrix-IR-Spektroskopie<sup>[12]</sup> und Blitzlichtphotolyse in wässriger Lösung<sup>[3]</sup> charakterisiert. Sie wurden durch Elektronenstoß-initiierte<sup>[11]</sup> oder durch thermisch<sup>[2a]</sup> oder photochemisch initiierte<sup>[2b, 3]</sup> Cycloreversion von Vorläufern erzeugt. Wir haben jetzt gefunden, daß längere Bestrahlung von matrixisoliertem Keten mit einem gepulsten XeCl-Excimerlaser (308 nm) praktisch ausschließlich Ethinol liefert. Das Produkt wird nicht von Fragmentierungsnebenprodukten wie CO im Matrixkäfig beeinflußt. Die Photoisomerisierung von Ethinol zu Keten erfolgt, wie früher beschrieben<sup>[2b]</sup>, durch Bestrahlung im kurzweligen UV-Bereich bei 248, 222 oder 185 nm (Schema 1).



Schema 1.

Keten wurde durch Pyrolyse von Acetanhydrid hergestellt<sup>[4]</sup>, mit einem 200- bis 500fachen Überschuß Argon gemischt und auf einem gekühlten CsI-Fenster abgeschreckt. Das Fenster wurde während der Kondensation bei 23 K gehalten, um eine klare Matrix zu erzeugen. Danach wurde es auf 12 K gekühlt, bevor das FT-IR-Spektrum im Bereich von 3630 bis 630  $\text{cm}^{-1}$  bei einer Auflösung von 0.2  $\text{cm}^{-1}$  mit einem durch flüssigen Stickstoff gekühlten, schmalbandigen Quecksilbercadmiumtellurid(MCT)-Detektor aufgenommen wurde. Sechs verschiedene Mischungen von Acetanhydrid-Isotopomeren wurden durch Reaktion von Natriumacetat mit  $\text{POCl}_3$  hergestellt, um die sechs  $^1\text{H}/^2\text{H}$ - und  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Isotopomere von Keten nachzuweisen<sup>[5]</sup>. Die Grundschwingungen sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Lage der Absorptionsbanden der drei  $^1\text{H}/^2\text{H}$ -Ketene stimmt innerhalb weniger  $\text{cm}^{-1}$  mit den von Moore und Pimentel<sup>[6]</sup> angegebenen Werten überein.

Keten weist im nahen UV eine schwache Absorptionsbande auf,  $\lambda_{\text{max}} = 310 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 10 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[7]</sup>, während Ethinol in diesem Bereich vermutlich nicht absorbiert. Die

Proben wurden daher mit einem XeCl-Excimerlaser bestrahlt (308 nm, 20 ns, 50 mJ pro Puls). Der Reaktionsablauf wurde durch IR-Spektroskopie verfolgt. Nach 5 d Bestrahlung mit einer Pulsrate von 20 Hz waren ca. 90% des Ausgangsmaterials umgesetzt. Die meisten neuen Banden konnten durch Vergleich mit früher gewonnenen Daten<sup>[2b]</sup> problemlos den Banden  $v_1$  bis  $v_5$  von Ethinol und seinen Isotopomeren zugeordnet werden (Tabelle 2). Alle diese Banden zeigten keine Aufspaltungen und nahmen mit zunehmender Bestrahlungsdosis kontinuierlich zu; ihre Intensitätsverhältnisse blieben während des ganzen Experiments erhalten. Drei weitere Banden konnten Kohlenmonoxid (2138  $\text{cm}^{-1}$  für  $\text{C}^{16}\text{O}$  und 2087  $\text{cm}^{-1}$  für  $\text{C}^{18}\text{O}$ ) und Ethen (1439 und 952  $\text{cm}^{-1}$ ) zugeordnet werden. Einige schwache Banden zwischen 2110 und 1900  $\text{cm}^{-1}$  konnten nicht identifiziert werden. Die OH-Gruppe erwies sich als besonders empfindlich für Matrix-Umgebungseffekte: Die  $\text{O}^1\text{H}$ -Streckschwingungen der CO-komplexierten Moleküle<sup>[2b]</sup> waren um 90–130  $\text{cm}^{-1}$  gegenüber denen von isoliertem Ethinol rotverschoben.

Tabelle 2. Fundamentalschwingungen  $\bar{v} [\text{cm}^{-1}]$  oberhalb 630  $\text{cm}^{-1}$  (relative Intensität in Klammern) von isoliertem Ethinol und dessen  $^2\text{H}$ - und  $^{18}\text{O}$ -Isotopomeren, gebildet durch Photoisomerisierung von Keten.

	$v_1$ ( $\text{A}'$ , $v(\text{OH})$ )	$v_2$ ( $\text{A}'$ , $v(\text{CH})$ )	$v_3$ ( $\text{A}'$ , $v(\text{C}\equiv\text{C})$ )	$v_4$ ( $\text{A}'$ , $v(\text{CO})$ )	$v_5$ ( $\text{A}'$ , $\delta(\text{COH})$ )
$^1\text{HCC}^{16}\text{O}^1\text{H}$	3588.2(70)	3345.2(75)	2202.1(80)	1054.6(15) [a]	1231.3(100)
$^1\text{HCC}^{16}\text{O}^2\text{H}$	2650.2(35)	3345.1(30)	2199.4(100)	1043.6(25)	944.4(15)
$^2\text{HCC}^{16}\text{O}^1\text{H}$	3588.2(30)	2624.6(100)	2099.1(10)	1045.8(20)	1230.1(30)
$^2\text{HCC}^{16}\text{O}^2\text{H}$	2650.6(20)	2624.4(100)	2094.5(20)	1040.9(60)	943.0(15)
$^1\text{HCC}^{18}\text{O}^1\text{H}$	3577.0(50)	3344.2(90)	2194.2(100)	1019.0(50)	1226.3(70)
$^1\text{HCC}^{18}\text{O}^2\text{H}$	2634.0(30)	3344.2(40)	2192.4(100)	1009.6(30)	937.2(30)
$^2\text{HCC}^{18}\text{O}^1\text{H}$	3577.0(40)	2623.3(100)	2068.7(30)	1018.1(60)	1224.8(40)
$^2\text{HCC}^{18}\text{O}^2\text{H}$	2635.2(10)	2623.3(100)	2066.0(50)	1009.6(20)	936.2(30)

[a] Breit (ca. 5  $\text{cm}^{-1}$  Weite auf halber Höhe). Aufgrund der Summenregel wäre die Bande bei ca. 1049  $\text{cm}^{-1}$  zu erwarten.

Für den Bereich von 630 bis 220  $\text{cm}^{-1}$  wurde ein DTGS-Detektor (DTGS = deuteriertes Triglycinsulfat) verwendet. Hier mußte die Auflösung auf 1  $\text{cm}^{-1}$  begrenzt werden, um Störungen durch die Schwingungen des geschlossenen He-Kühlsystems zu vermeiden. Die spektroskopischen Änderungen bei der Bestrahlung waren jedoch zu gering, um die Ethinol-Biegeschwingungen  $v_6$  bis  $v_9$  eindeutig zu identifizieren. Höhere Konzentrationen von Ethinol konnten durch Bestrahlung von Hydroxycyclobutendion<sup>[2b]</sup> erzeugt werden, aber dies führte zu Bandenaufspaltungen, die nicht durchwegs aufgelöst werden konnten. Bereiche für die Lage der Biegeschwingungen  $v_6$  bis  $v_9$  sind in Tabelle 3 angeführt. Einige der Zuordnungen bleiben unsicher; zudem muß daran erinnert werden, daß diese Werte durch die Wechselwirkungen mit den CO-Fragmenten beeinflußt sind.

Für Ethinol sind zwei theoretische Kraftfelder bestimmt worden (3-31G<sup>[8a]</sup> und MP2/6-31G<sup>\*\*[8b]</sup>). Die Bandenlagen

[\*] Prof. Dr. J. Wirz, Dr. R. Hochstrasser  
Institut für Physikalische Chemie der Universität  
Klingelbergstrasse 80, CH-4056 Basel (Schweiz)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Teil des Projekts Nr. 2000-5.515) sowie von den Firmen Ciba-Geigy AG, Sandoz AG, F. Hoffmann-La Roche & Cie. AG und von der Ciba-Stiftung unterstützt.