

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

α -*O*-Glycopeptide mit gal- $\beta(1-3)$ -galNAc-Disaccharidbausteinen sind in der Natur weit verbreitet^[1]. 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^[2]. 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^[3]. Das starke Interesse an T-antigenen Strukturen wird an den zahlreichen Arbeiten zur Synthese des Core-A-Disaccharids^[4] und entsprechender *O*-Glycopeptide^[5] ersichtlich.

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

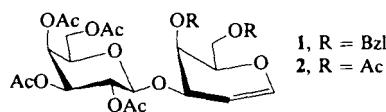
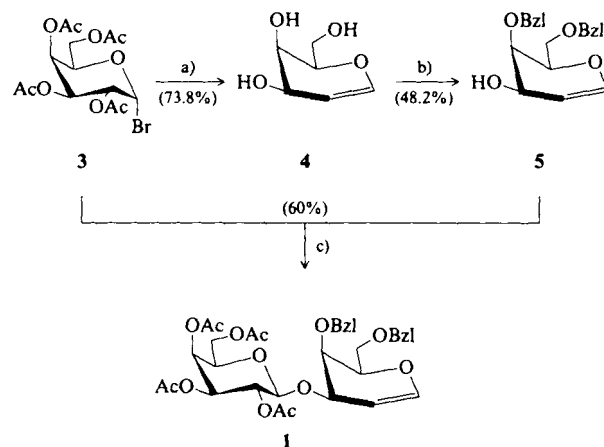


Abb. 1. Geschützte gal- $\beta(1-3)$ -galactal-Disaccharide.

Eine zwölfstufige Synthese des Disaccharidglycals 2 (11.5–14% Gesamtausbeute) wurde bereits von Bencomo, Jacquinet und Sinay^[4b] 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^[8] ist eine selektive Silylierung der 4- und 6-OH-Funktion von Galactal 4 nicht möglich, auch bei der Benzylierung von 4 hatte sich gezeigt, daß die allylische 3-OH-Funktion deutlich reaktiver ist als die 4-OH-Funktion^[9]; eine selektive enzymatische Desacetylierung von Peracetyl-galactal ist nach Holla^[10] anders als beim Glucal-Analogen 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 BzBr, 0°C, 3 h. c) 1.8 Äquiv. Ag₂CO₃/0.2 Äquiv. Ag-triflat, 2.7 Äquiv. CH₃NO₂, Raumtemperatur (RT), 2 h.

Flowers^[11] hatte bereits an Methylgalactopyranosiden gezeigt, daß bei der Benzylierung die 4-OH-Gruppe reaktiver ist, und Bovin et al.^[12] 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 Enolacetalstruktur 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^[6,14] 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 α -Diastereoselektivität^[6] konnte allerdings nicht erreicht werden. Neben dem erwünschten 1,2-*trans*- α -Produkt 6 (250MHz-¹H-NMR: ³J(1,2) = 2.7 Hz) entstehen sowohl das 1,2-*trans*- β -Produkt 7 (270MHz-¹H-NMR: ³J(1,2) = [9, ³J(2,3) = 7.4 Hz) als auch das 1,2-*cis*- α -Produkt 8 (270MHz-¹H-NMR: ³J(1,2) = 3.78, ³J(2,3) = 11.2 Hz) (Abb. 2). Wegen der höheren Reaktivität der enolischen Doppelbindung^[12] 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 α -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- α -*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^[15]. Nachdem Paulsen et al.^[15c] das lineare Diglycohexapeptid synthetisiert hatten, war unser Ziel die Synthese des entsprechenden cyclischen Peptid-Analogons cyclo(Val⁴³-Ser-Glu(Obzl)-Ile-Ser-D-Val⁴⁸) 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
Rodenbacher 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 ₂ CO ₃	CH ₂ Cl ₂ /Toluol	0 °C → RT	1 d	25.8 %
1:1	Et ₄ NCl	CH ₂ Cl ₂ /Toluol	0 °C → RT	2 d	keine Reaktion
1:1	NaH	DMF/CH ₂ Cl ₂	0 °C → RT	1 d	?
1:1	AgO	CH ₃ NO ₂	0 °C → RT	2 d	keine Reaktion
1:1	HgO/HgBr ₂	CH ₃ NO ₂	0 °C → RT	1 d	25 %
1:1	(Bu ₃ Sn) ₂ O [13]	CH ₃ NO ₂	0 °C → RT	2 d	keine Reaktion
1:1.1	Ag-triflat/Collidin	CH ₂ Cl ₂	−40 °C → RT	1 d	25–30 %
1:1.1	1.1 Äquiv. Ag-triflat	CH ₃ NO ₂	RT	5 h	Zersetzung
1:2	0.9 Äquiv. Ag ₂ CO ₃ /0.1 Äquiv. Ag-triflat	CH ₃ NO ₂	RT	4 h	47 %
1:2.7	1.8 Äquiv. Ag ₂ CO ₃ /0.2 Äquiv. Ag-triflat	CH ₃ NO ₂	RT	1 h	47.3 %
1:2.7	1.8 Äquiv. Ag₂CO₃/0.2 Äquiv. Ag-triflat	CH₃NO₂	RT	2 h	60 %
1:2.7	1.8 Äquiv. Ag ₂ CO ₃ /0.2 Äquiv. Ag-triflat	CH ₃ NO ₂	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^[16] und HPLC-Reinigung ergaben das cyclische Hexapeptid 9 in 37% Ausbeute^[17].

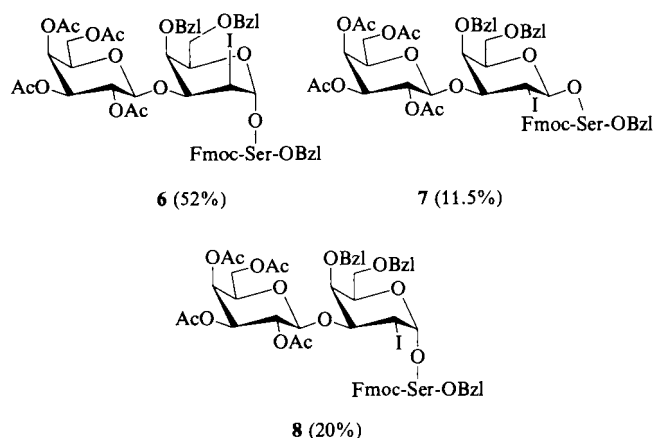


Abb. 2. Produkte und Ausbeuten bei der NIS-aktivierten Addition von Fmoc-Ser-OBzl an das Disaccharidglycal 1.

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^[6] und Kieselgelfiltration (CHCl₃/Aceton 4/1, anschließend Elution des Produkts mit 2-Propanol) erhaltene Rohprodukt (33% Ausbeute) zeigt im FAB-Massenspektrum ausschließlich den Molekülpeak für ein Monoglycosidierungsprodukt ($M + Na^+ = 1509$). 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 α-Epimer wird jedoch in deutlichem Überschuß gebildet.

Experimentelles

5 ($M = 326.39$, C₂₀H₂₂O₄): Einer unter Argon gerührten Lösung von 8.9 mmol 4 in 14 mL wasserfreiem DMF wurden 19.58 mmol NaH (60 proz. in Mineralöl) bei 0 °C zugesetzt. Nach 2 h Reaktion bei 0 °C (Suspension) wurden 19.58 mmol BzlBr schnell zutropfen und die Mischung weitere 3 h bei 0 °C gehalten. Dabei erstarrte sie. Es wurde aufgetaut, mit 50 mL Benzol versetzt,

1 × mit 20 mL Wasser gewaschen, die Wasserphase 3 × 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 perbenzilyliertes 4, eine weitere Nebenfraktion (8%) ein anderes dibenzilyliertes 4. Öliges 5 kristallisiert in der Kälte und kann aus Isohexan umkristallisiert werden. Fp = 65 °C (68 °C^[14]), $[\alpha]_D^{20} = 12.06$ ($c = 0.6$ in CHCl₃) ($[\alpha]_D = -17^{[14]}$ (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 MHz-¹H-NMR([D₆]DMSO): $\delta = 7.15\text{--}7.4$ (m, 10H, H_{phenyl}), 6.27 (dd, 1H, H-1, ³J(1,2) = 6.19, ⁴J(1,3) = 1.75 Hz), 4.86 (d, 1H, OH-3, ³J(OH,3) = 5.83 Hz), 4.85, 4.5 (je d, 2H, PhCH₂), 4.46 (d, 2H, PhCH₂), 4.63 (ddd, 1H, H-2, ⁴J(2,4) = 1.39 Hz), 4.35 (m, 1H, H-3), 4.14 (m, 1H, H-5), 3.72 (dd, 1H, H-4), 3.7–3.53 (m, 2H, H-6)–75 MHz-¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 144.2$ (C-1), 137.7 (quartäre C_{phenyl}), 127.8–128.6 (C_{phenyl}), 102.9 (C-2), 75.2 (C-5), 74.2, 73.5 (Ph-CH₂), 73.2 (C-4), 68.1 (C-6), 62.8 (C-3).

1 ($M = 656.68$, C₃₄H₄₀O₁₃): In einem ausgeheizten Dunkelglaskolben wurden 300 mg Molekularsieb, 100 mg geglähtes CaSO₄ und 0.55 mmol Ag₂CO₃/0.061 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 Katalysatorsuspension 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 °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 CHCl₃), $R_f = 0.23$ (Diethylether/Isohexan 4/1). −250 MHz-¹H-NMR (CDCl₃, interner Standard TMS): $\delta = 7.2\text{--}7.4$ (m, 10H, H_{phenyl}), 6.37 (dd, 1H, H-1, ³J(1,2) = 6.4, ⁴J(1,3) = 1.9 Hz), 5.4 (dd, 1H, H-4', ³J(4',5') = 1.5 Hz), 5.27 (dd, 1H, H-2', ³J(2',3') = 10.45 Hz), 5.03 (dd, 1H, H-3', ³J(3',4') = 3.53 Hz), 4.9, 4.56 (je d, 2H, Ph-CH₂), 4.70 (m, 1H, H-2, ³J(2,3) = 7.9 Hz), 4.63 (d, 1H, H-1', ³J(1',2') = 7.97 Hz), 4.54 (m, 1H, H-3), 4.42 (dd, 2H, Ph-CH₂), 4.14, 4.15 (m, 3H, H-5, H-6' überlagert), 3.91, 3.92 (m, 2H, H-5', H-4, überlagert), 3.52–3.68 (m, 2H, H-6), 1.95–2.15 (4 × s, 12H, CO-CH₃). −62.9 MHz-¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 169.1\text{--}170.3$ (CO-CH₃), 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-CH₂), 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 × CO-CH₃).

Eingegangen am 14. November 1989 [Z 3631]

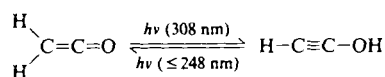
- [1] J. Montreuil in A. Neuberger, L. L. van Deenen (Hrsg.): *Comprehensive Biochemistry*, Vol. 19 BII, Elsevier, Amsterdam 1989, S. 1–189.
- [2] a) S. Hakomori, *Annu. Rev. Immunol.* 2 (1984) 103–126; b) P. Vaith, G. Uhlenbruck, *Z. Immunitätsforsch.* 154 (1978) 1–14.
- [3] a) G. F. Springer, *Bull. Inst. Pasteur (Paris)* 81 (1983) 127–158; b) G. F. Springer, S. Murthy, P. R. Desai, W. A. Fry, H. Tegtmeier, 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. Klamann, 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) 1939–1949; 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. Kottenhahn, A. Kling, C. Kolar, *Angew. Chem.* 99 (1987) 919–921; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 888–890.
- [7] H. Kessler, M. Kottenhahn 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. Zurabyau, 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. Uhlenbruck, *Immunobiology (Stuttgart)* 165 (1983) 147–160.
 [16] Y. S. Klausner, M. Bodanszky, *Synthesis* 1974, 549–559.
 [17] A. Kling, *Dissertation*, Universität Frankfurt 1989.

Reversible Photoisomerisierung von Keten zu Ethinol**

Von Remo Hochstrasser und Jakob Wirz*

Ethanol und substituierte Hydroxyacetylene wurden erst in den letzten Jahren durch Tandem-Massenspektrometrie^[1], Matrix-IR-Spektroskopie^[2] und Blitzlichtphotolyse in wässriger Lösung^[3] charakterisiert. Sie wurden durch Elektronenstoß-initiierte^[1] oder durch thermisch^[2a] oder photochemisch initiierte^[2b,3] 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^[2b], durch Bestrahlung im kurzwelligen UV-Bereich bei 248, 222 oder 185 nm (Schema 1).



Schema 1.

Keten wurde durch Pyrolyse von Acetanhydrid hergestellt^[4], 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 cm⁻¹ bei einer Auflösung von 0.2 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 POCl₃ hergestellt, um die sechs ¹H/²H- und ¹⁶O/¹⁸O-Isotopomere von Keten nachzuweisen^[5]. Die Grundschnitungen sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Lage der Absorptionsbanden der drei ¹H/²H-Ketene stimmt innerhalb weniger cm⁻¹ mit den von Moore und Pimentel^[6] angegebenen Werten überein.

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

Tabelle 1. Fundamentalschnitungen $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$ von Keten und seinen ²H- und ¹⁸O-Isotopomeren.

Mode	¹ H ₂ CC ¹⁶ O/ ¹⁸ O	¹ H ² HCC ¹⁶ O/ ¹⁸ O	² H ₂ CC ¹⁶ O/ ¹⁸ O
$\nu_1(A_1, \nu_1(\text{CH}))$	3063.0 3062.9	3108.8 3109.0	2259.8 2255.9
$\nu_2(A_1, \nu(\text{C}=\text{O}))$	2142.2 2115.4	2131.9 2102.3	2112.7 2087.9
$\nu_3(A_1, \nu(^{13}\text{C}=\text{O}))$	2085.6 2058.0		
$\nu_4(A_1, \delta(\text{CH}_2))$	1380.4 1376.6	1287.5 1278.3	1225.0 1213.5
$\nu_5(A_1, \nu(\text{C}=\text{C}))$	1111.4 1108.0		920.2 915.2
$\nu_6(B_1, \nu_{\text{as}}(\text{CH}))$	3154.8 3154.6	2311.1 2307.9	2374.2 2373.8
$\nu_7(B_1, \nu(\text{CH}_2))$	973.2 972.2	860.9 858.9	848.9 847.4
$\nu_8(B_2, \gamma(\text{C}=\text{C}=\text{O}))$	438 434	398 395	371 368
$\nu_9(B_2, \omega(\text{CH}_2))$	590 587	555 550	542 537
$\nu_{10}(B_2, \delta(\text{C}=\text{C}=\text{O}))$	524 524	492 492	433 433

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^[2b] problemlos den Banden ν_1 bis ν_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 cm⁻¹ für C¹⁶O und 2087 cm⁻¹ für C¹⁸O) und Ethen (1439 und 952 cm⁻¹) zugeordnet werden. Einige schwache Banden zwischen 2110 und 1900 cm⁻¹ konnten nicht identifiziert werden. Die OH-Gruppe erwies sich als besonders empfindlich für Matrix-Umgebungseffekte: Die O¹H-Streckschnitungen der CO-komplexierten Moleküle^[2b] waren um 90–130 cm⁻¹ gegenüber denen von isoliertem Ethinol rotverschoben.

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

	ν_1 (A', $\nu(\text{OH}))$	ν_2 (A', $\nu(\text{CH}))$	ν_3 (A', $\nu(\text{C} \equiv \text{C})$)	ν_4 (A', $\nu(\text{CO}))$	ν_5 (A', $\delta(\text{COH}))$
¹ HCC ¹⁶ O ¹ H	3588.2(70)	3345.2(75)	2202.1(80)	1054.6(15) [a]	1231.3(100)
¹ HCC ¹⁶ O ² H	2650.2(35)	3345.1(30)	2199.4(100)	1043.6(25)	944.4(15)
² HCC ¹⁶ O ¹ H	3588.2(30)	2624.6(100)	2099.1(10)	1045.8(20)	1230.1(30)
² HCC ¹⁶ O ² H	2650.6(20)	2624.4(100)	2094.5(20)	1040.9(60)	943.0(15)
¹ HCC ¹⁸ O ¹ H	3577.0(50)	3344.2(90)	2194.2(100)	1019.0(50)	1226.3(70)
¹ HCC ¹⁸ O ² H	2634.0(30)	3344.2(40)	2192.4(100)	1009.6(30)	937.2(30)
² HCC ¹⁸ O ¹ H	3577.0(40)	2623.3(100)	2068.7(30)	1018.1(60)	1224.8(40)
² HCC ¹⁸ O ² H	2635.2(10)	2623.3(100)	2066.0(50)	1009.6(20)	936.2(30)

[a] Breit (ca. 5 cm⁻¹ Weite auf halber Höhe). Aufgrund der Summenregel wäre die Bande bei ca. 1049 cm⁻¹ zu erwarten.

Für den Bereich von 630 bis 220 cm⁻¹ wurde ein DTGS-Detektor (DTGS = deuteriertes Triglycinsulfat) verwendet. Hier mußte die Auslösung auf 1 cm⁻¹ begrenzt werden, um Störungen durch die Schnitungen des geschlossenen He-Kühlsystems zu vermeiden. Die spektroskopischen Änderungen bei der Bestrahlung waren jedoch zu gering, um die Ethinol-Biegeschwingungen ν_6 bis ν_9 eindeutig zu identifizieren. Höhere Konzentrationen von Ethinol konnten durch Bestrahlung von Hydroxycyclobutendion^[2b] erzeugt werden, aber dies führte zu Bandenaufspaltungen, die nicht durchwegs aufgelöst werden konnten. Bereiche für die Lage der Biegeschwingungen ν_6 bis ν_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^[8a] und MP2/6-31G^{**[8b]}). 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.