

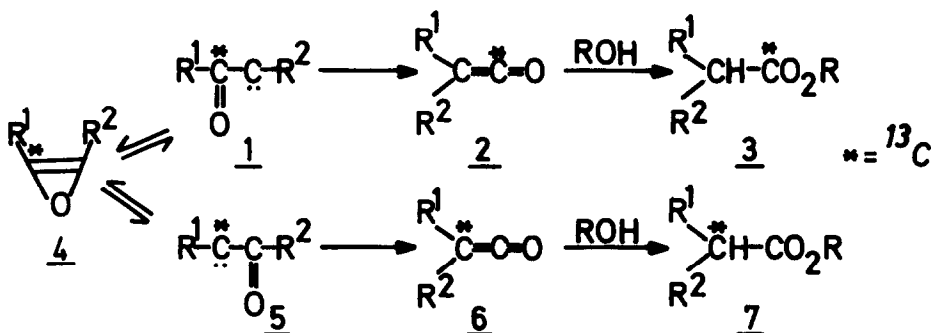
ZUR FORMYLCARBEN-OXIREN-ISOMERISIERUNG

Klaus-Peter Zeller

Institut für Organische Chemie der Universität, D-7400 Tübingen

(Received in Germany 26 November 1976; received in UK for publication 12 January 1977)

Die Carben-Carben-Umlagerung von α -Oxocarbenen ($1 \rightleftharpoons 4 \rightleftharpoons 5$) ist an einer Vielzahl offenkettiger, substituierter Vertreter nachgewiesen¹. Die Reaktion beansprucht großes Interesse, da sie Oxirene (4) als potentielle 4π -Antiaromaten einschließt. Die zahlreichen, zum Teil recht widersprüchlichen quantenmechanischen Berechnungen^{1b,2} zur thermodynamischen und kinetischen Stabilität des Oxirensystems relativ zum isomeren α -Oxocarben beziehen sich alle auf das unsubstituierte Oxiren und Formylcarben.



Bei der Photolyse des Diazoacetaldehyds - einer geeigneten Formylcarben-Vorstufe - in einer Argonmatrix bei 8 K konnte IR-spektroskopisch nur Ketten als Reaktionsprodukt erfaßt werden³. Selbst wenn Oxiren als Zwischenstufe durchlaufen wird, muß es demnach eine extrem kurze Lebensdauer besitzen. Dieser Befund sowie die theoretischen Arbeiten machten eine experimentelle Überprüfung der Formylcarben-Oxiren-Isomerisierung am markierten Diazoacetaldehyd wünschenswert^{1b}.

[Carbonyl-¹³C]-Diazoacetaldehyd (8) wird aus [¹³C]-Natriumformiat über [Formyl-¹³C]-Essigsäureameisensäureanhydrid⁴ durch Formylierung von Diazomethan⁵ zugänglich; M⁺ m/e = 71, 91 % ¹³C; IR (CCl₄) $\bar{\nu}$ [cm⁻¹], 1615 (¹³CO), 1650 (¹²CO), 2100, 2125 (NN).

