## 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  $\alpha$ -Oxocarbenen  $(\underline{1} \rightleftharpoons \underline{4} \rightleftharpoons \underline{5})$  ist an einer Vielzahl offenkettiger, substituierter Vertreter nachgewiesen  ${}^1$ . Die Reaktion beansprucht großes Interesse, da sie Oxirene  $(\underline{4})$  als potentielle  $4\pi$ -Antiaromaten einschließt. Die zahlreichen, zum Teil recht widersprüchlichen quantenmechanischen Berechnungen  ${}^{1b},{}^2$  zur thermodynamischen und kinetischen Stabilität des Oxirensystems relativ zum isomeren  $\alpha$ -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 Keten als Reaktionsprodukt erfaßt werden <sup>3</sup>. Selbst wenn Oxiren als Zwischenstufe durchlaufen wird, muß es demnach eine extrem kurze Lebens-dauer besitzen. Dieser Befund sowie die theoretischen Arbeiten machten eine experimentelle Über-prüfung der Formylcarben-Oxiren-Isomerisierung am markierten Diazoacetaldehyd wünschenswert <sup>1b</sup>.

[Carbonyl- $^{13}$ C]-Diazoacetaldehyd (8) wird aus [ $^{13}$ C]-Natriumformiat über [Formyl- $^{13}$ C]-Essigsäure-ameisensäureanhydrid  $^{4}$  durch Formylierung von Diazomethan  $^{5}$  zugänglich: M\*\* m/e = 71, 91 %  $^{13}$ C; IR (CCl<sub>4</sub>)  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>], 1615 ( $^{13}$ Co), 1650 ( $^{12}$ Co), 2100, 2125 (NN).

Die Photolyse von 8 mit der pyrex-gefilterten Strahlung einer Hanovia-450 W-Mitteldrucklampe in Äther, dem zum Abfangen des gebildeten Ketens 5 Vol% Benzylalkohol zugemischt werden, führt zu  $^{13}$ C-markiertem Essigsäurebenzylester (3 und 7, R = R = H, R = CH<sub>2</sub>Ph). Die Verteilung der  $^{13}$ C-Markierung über die Carbonylfunktion und die Methylgruppe des Esters kann  $^{13}$ C-NMR-spektroskopisch und durch hochauflösende Massenspektrometrie bestimmt werden.

H-C-ONa CH<sub>3</sub>COCI H-C-O-C-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> H-C-C-H 
$$\frac{hv/5^{\circ}C}{-N_2}$$
 H-C-C-H  $\frac{g}{0}$  O  $\frac{g}{0}$   $\frac{g}$ 

Im PFT- $^{13}$ C-NMR-Spektrum des unmarkierten Essigsäurebenzylesters erhält man folgende Absorptionen (ppm, tieffeld gegen TMS): 170.6 (CO), 136.1, 128.5, 128.1 (C arom.), 66.1 (OCH 2), 20.7 (CH 3). Das Spektrum des markierten Esters zeigt, daß ca. 8 % der  $^{13}$ C-Anreicherung in die Methylgruppe gewandert sind. Aus dem Intensitätsverhältnis der Ionen bei m/e 16.025 ( $^{13}$ CH 3<sup>+</sup>) und m/e 15.023 ( $^{12}$ CH 3<sup>+</sup>) im hochaufgelösten Massenspektrum errechnet sich der Anteil an Methyl- $^{13}$ C-Essigsäurebenzylester (7) zu (6.7 ± 0.5) %. Beide Methoden ergeben somit in guter Übereinstimmung eine Oxiren-Beteiligung von 13 bis 16 %.

Im Vergleich mit Benzoyl-phenylcarben <sup>6</sup> zeigt Formylcarben eine signifikant geringere Neigung zur Valenzischerisierung in das entsprechende Oxiren. Offensichtlich erleichtert die wesentlich ausgeprägtere Wanderungsfähigkeit des Wasserstoffs im Vergleich zur Phenylgruppe <sup>1a</sup> die Wolff-Umlagerung, so daß ein höherer Anteil des primär gebildeten Carbens ohne vorherige Sauerstoff-wanderung Keten bildet.

Mein Dank gilt Fräulein B. Schmauz für ihre experimentelle Mitarbeit und Herrn Prof. Dr. H. Meier für die großzügige Förderung dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Gewährung einer Sachbeihilfe (Ze 143/2) herzlich gedankt.

## Literatur

- 1 Zusammenfassung: a) H. Meier u. K.-P. Zeller, Angew.Chem. 87, 52 (1975); Int.Ed. 14, 32 (1975) b) C. Wentrup, Topics Curr. Chem. 62, 173 (1976)
- 2 O.P. Strausz, R.K. Gosavi, A.S. Denes u. I.G. Csizmadia, J. Am. chem. Soc. <u>98</u>, 4784 (1976)
- 3 A. Krantz, J.C.S. Chem. Comm. 1972, 694
- 4 L.I. Krimen, Org. Synth. 50, 1 (1970)
- 5 J. Hooz u. G.F. Morrison, Org. Prep. Proc. Int. 3, 227 (1971)
- 6 K.-P. Zeller, H. Meier, H. Kolshorn u. E. Müller, Chem. Ber. 105, 1875 (1972).