

Über die Valenzisomerie von Diazoverbindungen und Diazirinen

Erika Voigt und Herbert Meier*

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen,
D-7400 Tübingen 1, Auf der Morgenstelle

Eingegangen am 24. März 1975

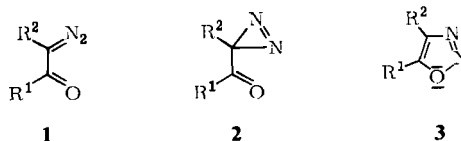
Am Beispiel des Systems 3-Diazo-2-oxoindolin/2'-Oxospiro[diazirin-3,3'-indolin] und der entsprechenden 1-Methyl-derivate ist es zum ersten Mal gelungen, die reversible, photochrome Valenzisomerisierung zwischen Diazoverbindungen und Diazirinen zu untersuchen. Anhand der Ergebnisse der Photolyse- und Thermolyseexperimente werden die theoretischen Wege für diese Valenzisomerisierung unter Ringschluß bzw. Ringöffnung oder Eliminierung und Wiederanlagerung von Stickstoff diskutiert.

On the Valence Isomerism of Diazo Compounds and Diazirines

The system 3-diazo-2-oxoindoline/2'-oxospiro[diazirine-3,3'-indoline] and the corresponding methyl derivatives are the first examples of a reversible, photochromic valence isomerism between diazo compounds and diazirines. Using the results of photolysis and thermolysis experiments, the theoretical routes of this valence isomerization by ring closure and ring opening, or by elimination and readdition of nitrogen, respectively, are discussed.

Die Diskussion um die offene oder cyclische Struktur der Diazoverbindungen ist ein Stück Geschichte der organischen Chemie¹⁾. Nach der Entscheidung zugunsten der offenkettigen Form²⁾ setzte die Synthese der ersten Diazirine ein neues Schlaglicht³⁾.

Bei den α -Diazocarbonyl-Verbindungen sind zwei cyclische Valenzisomere in Betracht zu ziehen:



Während 1,2,3-Oxadiazole bisher unbekannt sind, existieren viele alkyl- oder arylsubstituierte Diazirine⁴⁾.

¹⁾ Th. Curtius, J. Prakt. Chem. **39**, 107 (1889); H. v. Pechmann, Ber. Deut. Chem. Ges. **27**, 1888 (1894); J. Thiele, ebenda **44**, 2522 (1911); A. Angeli und G. Marchetti, Atti R. Accad. Lincei **16**, II, 790 (1907) [C. **1908**/I, 739]; A. Angeli, ebenda **20**, I, 626 (1911) [C. **1911**/I, 260].

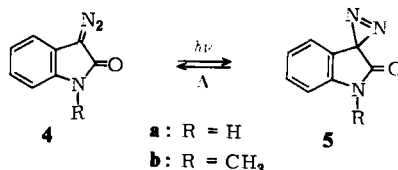
²⁾ H. Boersch, Monatsh. Chem. **65**, 331 (1935); vgl. auch D. A. Ramsay, J. Chem. Phys. **17**, 666 (1949). B. L. Crawford, W. H. Fletcher und D. A. Ramsay, ebenda **19**, 406 (1951); K. Clusius und U. Lüthi, Chimia **8**, 96 (1954).

³⁾ S. R. Paulsen, Angew. Chem. **72**, 781 (1960); E. Schmitz und R. Ohme, ebenda **73**, 115 (1961); Tetrahedron Lett. **1961**, 612.

⁴⁾ E. Schmitz, Dreiringe mit zwei Heteroatomen, S. 114ff., Springer Verlag, Berlin 1967.

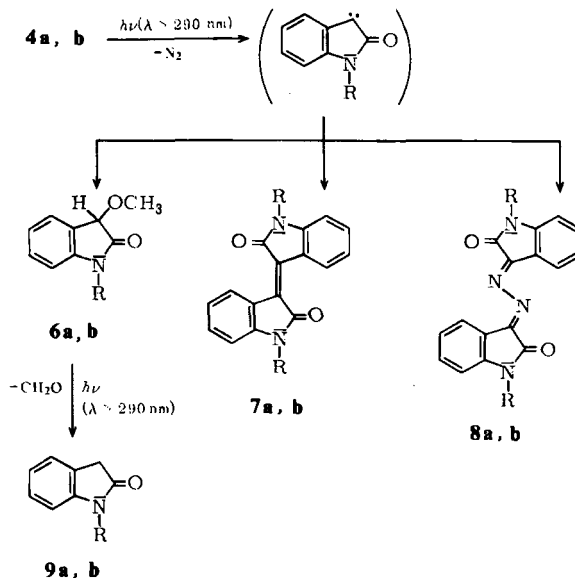
Bei dem Versuch, Diphenyldiazirin über die Diaziridinstufe zu synthetisieren, wird nur das isomere Diphenyldiazomethan isoliert⁵⁾. Auch verschiedene andere Arbeiten⁶⁾ lieferten Hinweise dafür, daß bei thermischer oder photochemischer Anregung von Diazirinen als Primär- oder Sekundärprodukte Diazoverbindungen entstehen.

Die umgekehrte Reaktion, der Ringschluß, wurde an einigen Carbamoyldiazomethanen beobachtet⁷⁾. Die leicht erfolgende thermische oder photolytische Stickstoff-Eliminierung aus Diazoverbindungen und Diazirinen läßt von vornherein für die reversible Valenzisomerisierung (Valenztautomerie) einen begrenzten Spielraum erwarten. Ihre Realisierung ist uns kürzlich zum ersten Mal am Beispiel des photochromen Systems 3-Diazo-2-oxoindolin/2'-Oxospiro[diazirin-3,3'-indolin] gelungen⁸⁾:



Photolysen

Bei der Belichtung⁹⁾ von **4a, b** in Methanol erhält man unter Stickstoff-Abspaltung über die Carben-Zwischenstufe durch Insertion in die OH-Bindung des Methanols 3-



⁵⁾ C. G. Overberger und J. P. Anselme, *Tetrahedron Lett.* **1963**, 1405.

⁶⁾ C. B. Moore und G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **41**, 3504 (1964); M. J. Amrich und J. A. Bell, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 292 (1964); H. M. Frey und I. D. R. Stevens, *Proc. Chem. Soc. London* **1962**, 79; H. M. Frey, *Pure Appl. Chem.* **9**, 527 (1964); IUPAC-Symp. Photochemistry, Straßburg 1964, Abstr. S. 527; Butterworth, London 1964. C. G. Overberger und J. P. Anselme, *J. Org. Chem.* **29**, 1188 (1964).

⁷⁾ G. Lowe und J. Parker, *Chem. Commun.* **1971**, 1135; R. A. Franich, G. Lowe und J. Parker, *J. C. S. Perkin I* **1972**, 2034.

⁸⁾ E. Voigt und H. Meier, *Angew. Chem.* **87**, 109 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 103 (1975).

⁹⁾ Vgl. auch E. J. Moriconi und J. J. Murrey, *J. Org. Chem.* **29**, 3577 (1964).

Methoxyoxindol (**6a**) bzw. 3-Methoxy-1-methyloxindol (**6b**). In geringem Umfang entstehen daneben (<5%) Isoindigo (**7a**) und das Azin **8a** bzw. die Methylderivate **7b** und **8b**. Bei weiterer Belichtung gehen **6a** und **b** unter Formaldehyd-Abspaltung¹⁰⁾ in einer Norrish II-Reaktion fast quantitativ in Oxindol (**9a**) bzw. 1-Methyloxindol (**9b**) über.

Verfolgt man den Reaktionsablauf bei Raumtemperatur (Abb. 1), so stellt man fest, daß zu Beginn der Photolyse ein weiteres Produkt entsteht, das sich bis ≈ 15 Mol-% anreichert und dann wieder verschwindet. Auf den Umsatz bezogen, strebt die maximale Ausbeute gegen 50% bei kleinen Umsätzen.

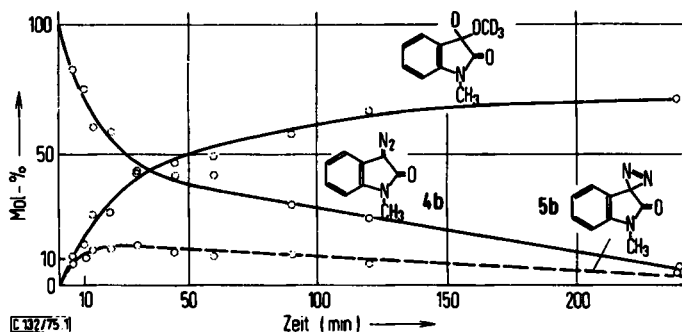


Abb. 1. Belichtung von 3-Diazo-1-methyl-2-oxindolin (**4b**) in CD_3OD (27°C , $\lambda > 290$ nm, Mol-% ohne Berücksichtigung des Lösungsmittels)

Unterbricht man die Belichtung in dieser Anfangsphase, so läßt sich eine farblose bis schwach gelb gefärbte, kristalline Verbindung isolieren, die sich bei Raumtemperatur in festem oder gelöstem Zustand in die rote Ausgangsverbindung **4** zurückverwandelt. Ihre Photolyse bei -10°C liefert dieselben Produkte wie **4**. Aus kryoskopischen Mol.-Masse-Bestimmungen und aus dem Erhalt des Kohlenstoffgerüsts (^{13}C -Daten) folgt, daß es sich um ein zur Ausgangsverbindung **4a, b** valenzisomeres System handeln muß. Die Gesamtheit der analytischen Daten spricht eindeutig für das 2'-Oxospiro[diazirin-3,3'-indolin] (**5**) und gegen ein 1,2,3-Oxadiazol.

In Tab. 1 und Abb. 2 sind die relevanten IR- und ^{13}C -NMR-Daten festgehalten.

Tab. 1. Charakteristische Valenzschwingungen in den IR-Spektren von **4a, b** und **5a, b** (cm^{-1})

	N-H		-N \equiv N		-N=N-		>C=O	
	KBr	CH_2Cl_2	KBr	CH_2Cl_2	KBr	CH_2Cl_2	KBr	CH_2Cl_2
4a	3100	3430/3180	2085	2110	—	—	1670	1685
5a	3180	3380/3145	—	—	1630	1620	1740/1690	1720
4b	—	—	2110	2110	—	—	1680	1690
5b	—	—	—	—	1620	1615	1730	1730

¹⁰⁾ Vgl. R. Srinivasan, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 2475 (1962).

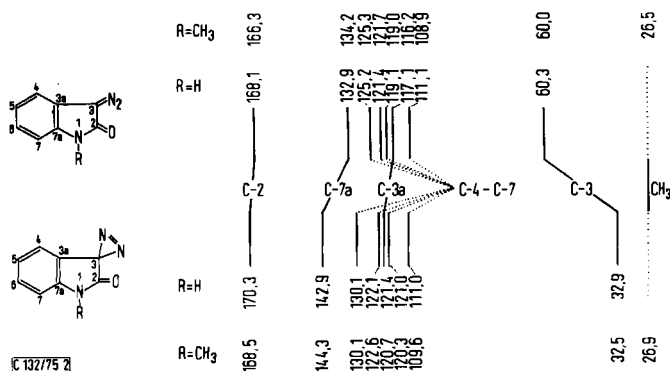


Abb. 2. ^{13}C -NMR-Daten von **4a**, **b** und **5a**, **b** (DMSO, ppm-Werte bez. auf TMS als Standard)

Während sich die NN-Valenzschwingung beim Übergang **4** \rightarrow **5** vom Dreifachbindungs- in den Doppelbindungsbereich langwellig verschiebt, erhöht sich die Wellenzahl der CO-Streckschwingung. Die relativ langwellige Lage dieser Bande in den α -Diazocarbonylverbindungen geht auf den durch Beteiligung einer Diazoniumenolat-Grenzstruktur verringerten Doppelbindungscharakter der Carbonylgruppe zurück.

In den ^{13}C -NMR-Spektren von **4** und **5** sind besonders die quartären Kohlenstoffatome interessant. Das Signal von C-3 ist im Diazirin gegenüber der Diazoverbindung um ca. 28 ppm zu höherem Feld verschoben. Während die Absorption bei 60 ppm in dem für α -Diazocarbonylverbindungen bekannten Bereich liegt, gibt es unseres Wissens für Diazirine noch keine Vergleichsdaten. Die übrigen quartären Kohlenstoffatome C-3a, C-7a und C-2 liegen alle im Diazirin bei tieferem Feld. Das läßt sich mit der teilweisen Delokalisierung der hohen negativen Partialladung am Diazokohlenstoff C-3 erklären. Während in C-2 und C-3a nur der induktive Effekt wirksam ist, überlagern sich in C-7a induktiver und mesomerer Effekt. Das steht im Einklang mit der bei **4a**, **b** gegenüber **5a**, **b** beobachteten Hochfeldverschiebung von ≈ 2 bzw. ≈ 4 ppm für C-2 bzw. C-3a und der größeren Hochfeldverschiebung von 10 ppm für C-7a.

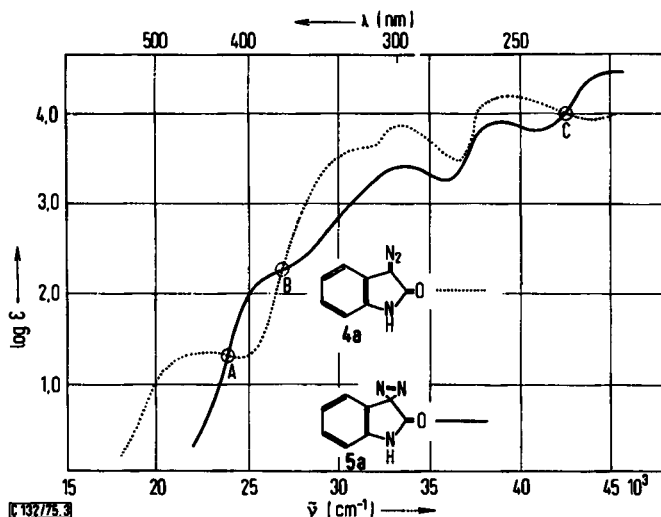
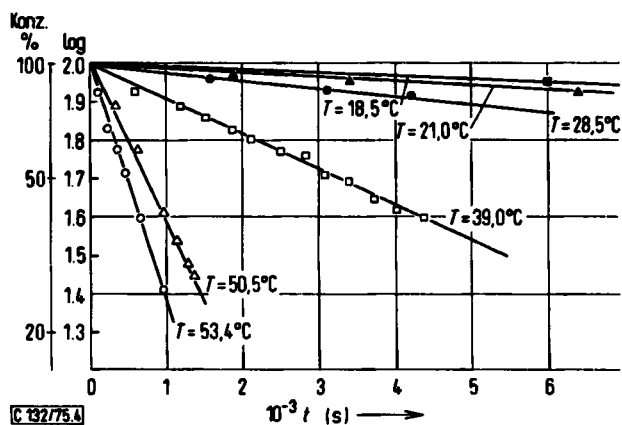
Thermolysen

Die Thermolyse von 3-Diazo-2-oxoindolin (**4a**) bzw. seiner 1-Methylverbindung **4b** führt unter Stickstoffabspaltung zu Isoindigo **7** und dem Azin **8**^{9, 11}.

Zur photochemischen Valenzisomerisierung **4** $\xrightarrow{h\nu}$ **5** existiert die thermische Rückreaktion **5** $\xrightarrow{\Delta}$ **4**, die in festem Zustand oder in Lösung praktisch quantitativ verläuft.

In Abb. 3. sind die UV-VIS-Spektren von **4a** und **5a** wiedergegeben. Der einheitliche Ablauf der thermischen Rückisomerisierung findet seine Bestätigung im Auftreten der isosbestischen Punkte A, B und C. Zur Ermittlung der Aktivierungsparameter haben wir den Prozeß **5b** $\xrightarrow{\Delta}$ **4b** im Intervall zwischen 18 und 54°C bei sechs verschiedenen Temperaturen untersucht. Abb. 4 zeigt die jeweilige Abnahme der Konzentration von **5b** in Abhängigkeit von der Zeit. Man erhält streng eine Kinetik 1. Ordnung.

¹¹⁾ H. Staudinger und J. Goldstein, Ber. Deut. Chem. Ges. **49**, 1923 (1916).

Abb. 3. UV- und VIS-Spektren von **4a** und **5a** in MethanolAbb. 4. Abnahme der Konzentration von **5b** (bez. auf die Ausgangskonzentration 100%) als Funktion der Zeit (≈ 0.2 M Lösung in C_6D_6)

Tab. 2 enthält die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten, Tab. 3 die Aktivierungsparameter.

Tab. 2. Geschwindigkeitskonstanten k und Halbwertszeiten $t_{1/2}$ für die Reaktion $5b \xrightarrow{v} 4b$

T (°C)	18.5	21.0	28.5	39.0	50.5	53.4
$10^5 k$ (s^{-1})	1.34	2.82	4.53	21.9	97.0	145
$t_{1/2}$ (min)	862	410	255	83	12	8

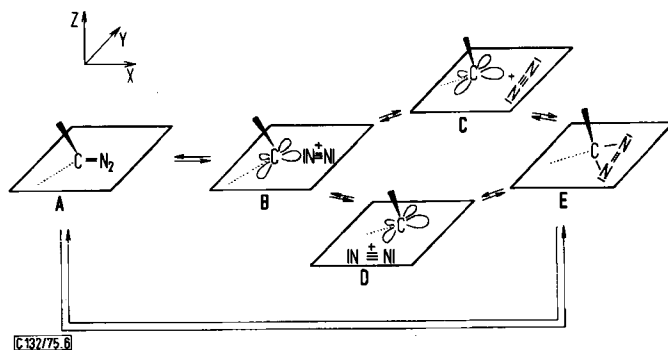
Tab. 3. Aktivierungsparameter für die Reaktion $5b \xrightarrow{\nu} 4b$

	E_a [kcal/mol]	A [s ⁻¹]	ΔH^\ddagger [kcal/mol]	ΔG^\ddagger [kcal/mol]	ΔS^\ddagger $\left[\frac{\text{cal}}{\text{Grad} \cdot \text{mol}} \right]$
25°C	27.1	$2.1 \cdot 10^{15}$	26.5	23.6	9.7

Durch die Ungenauigkeit der ¹H-NMR-spektroskopischen Konzentrationsbestimmung und durch die Temperaturschwankungen von $\pm 0.2^\circ\text{C}$ ergibt sich ein Fehler von $\pm 6\%$ für E_a , ΔH^\ddagger und ΔG^\ddagger , d. h. die erste berechnete Kommastelle ist nicht mehr sinnvoll. Bei ΔS^\ddagger ist der Fehler größer. Eindeutig ist jedoch $\Delta S^\ddagger > 0$. Die Konfiguration des Übergangszustandes hat also eine hohe statistische Wahrscheinlichkeit.

Diskussion der Reaktionsmechanismen

Im nachfolgenden Schema sind die Möglichkeiten für die wechselseitige Valenzisomerisierung Diazoverbindung \rightleftharpoons Diazirin zusammengestellt. Außer dem direkten Weg des Ringschlusses $A \rightarrow E$ bzw. der Ringöffnung $E \rightarrow A$ gibt es die Eliminierungs-Additions-Mechanismen, wobei sich die Wechselwirkungskomplexe **B**, **C** und **D** nur in der gegenseitigen Orientierung von Stickstoff und Carbenrest unterscheiden.



Reaktionsschema für die Valenzisomerisierung Diazoverbindung \rightleftharpoons Diazirin

A, **B**, **C** und **E** gehören zur Punktgruppe C_{2v} , **D** zu C_s . Als pericyclische Synchronreaktionen sind dabei nur der lineare chelotrope Schritt $E \rightleftharpoons C$ und der nichtlineare chelotrope Schritt $E \rightleftharpoons D$ aufzufassen. Für die Umwandlung $E \rightleftharpoons C$ ist das in der C_{2v} -Symmetrie enthaltene Symmetrieelement Σ_{xz} ein Woodward-Hoffmann-Symmetrieelement. Die übrigen, nicht pericyclischen Reaktionsschritte sind koplanar, wobei Σ_{xy} entlang der Reaktionskoordinate erhalten bleibt.

In Abb. 5 sind die Orbitale in ihrer energetischen Reihenfolge¹²⁾ und ihr Symmetrieverhalten zusammengestellt. **A** und **E** werden dabei durch die Stammverbindungen

¹²⁾ J. M. André, M. C. André, G. Leroy und J. Weiler, *Int. J. Quantum Chem.* **3**, 1013 (1969); M. B. Robin, H. Basch, N. A. Kuebler, K. B. Wiberg und G. B. Ellison, *J. Chem. Phys.* **51**, 45 (1969); B. J. Ransil, *Revs. Mod. Phys.* **32**, 245 (1960); W. L. Jorgensen und L. Salem, *Orbitale organischer Moleküle*, Verlag Chemie, Weinheim 1974.

Diazomethan und Diazirin repräsentiert, **B**, **C** und **D** durch Singulettmethylen und Stickstoff.

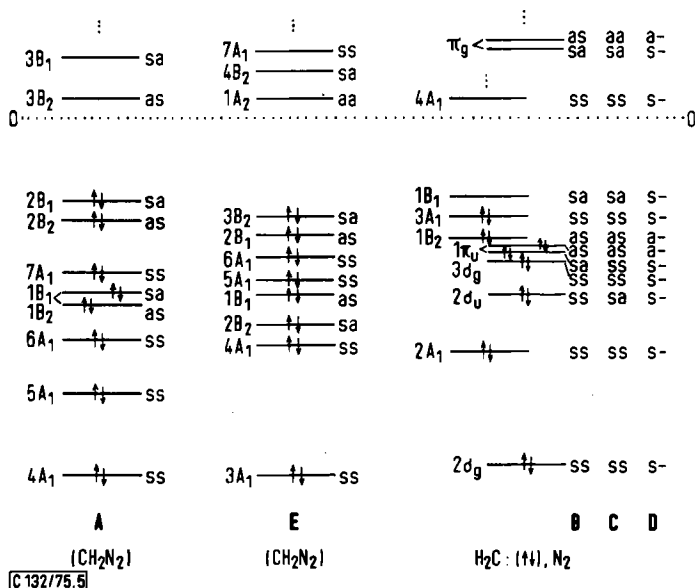


Abb. 5. Schema der Orbital-Energien und -Symmetrien bez. Σ_{xy} und Σ_{xz} von **A** (Diazomethan) **B**, **C**, **D** (Singulett-Methylen, N₂) und **E** (Diazirin)

Aus dem Symmetrieverhalten gegenüber Σ_{xz} erkennt man unmittelbar, daß für die lineare chelotrope Reaktion $E \rightleftharpoons C$ im Grundzustand eine Korrelation nicht möglich ist. In **E** sind zwei antisymmetrische Operationen, in **C** nur eine. Da die beiden untersten antibindenden Orbitale des Diazirins genau wie das oberste besetzte antisymmetrisch bez. Σ_{xz} sind, ist eine lineare chelotrope Ringöffnung auch bei den energieärmsten elektronisch angeregten Diazirinzuständen nicht erlaubt. Es bleibt somit als Synchronreaktion allenfalls der nichtlineare chelotrope Prozeß $E \rightleftharpoons D$, wobei aus sterischen Gründen der Stickstoff als suprafaciale und das Carben als antarafaciale Komponente fungieren sollten.

Die Reaktionsschritte $A \rightleftharpoons B$ und $A \rightleftharpoons E$ sind koplanar¹³⁾. Diazomethan und Diazirin korrelieren im Grundzustand als verschiedene Minima auf derselben Energiehyperfläche. Eine symmetrieerlaubte Korrelation ist auch zu **B** möglich, wenn man sich auf den energieärmsten Singulettmethylen-Zustand mit leerem p-Orbital bezieht ($3A_1^2$, $1B_1^0$)¹⁴⁾.

Von der Diazoverbindung **A** ausgehend sind der Ringschluß zu **E** und die Stickstoff-Eliminierung zu **B** Konkurrenzprozesse. Die Aktivierungsbarriere ist für $A \rightarrow B$ wesentlich niedriger als für $A \rightarrow E$. So wurde für die thermische N₂-Abspaltung aus Diazomethan der Wert $E_a \approx 32$ kcal/mol gefunden¹⁵⁾. Das entspricht etwa der zu 30 kcal/mol bestimm-

¹³⁾ Vgl. dazu L. Salem, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 3486 (1974).

¹⁴⁾ Vgl. auch J. Michl, Mol. Photochem. **4**, 257 (1972), und A. Devaquet, Fortschr. chem. Forsch. **54**, 1 (1975).

¹⁵⁾ P. S. Shantorovitch, Dokl. Akad. Nauk SSSR **116**, 255 (1957) [C. A. **52**, 12527e (1958)]; B. S. Rabinovitch und D. W. Setser, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 750 (1961); D. W. Setser und B. S. Rabinovitch, Can. J. Chem. **40**, 1425 (1962); W. J. Dunning und C. C. McCain, J. Chem. Soc. **B** **1966**, 68.

ten Energiedifferenz zwischen Diazirin und Diazomethan¹⁶⁾. Um zu einer bei Raumtemperatur stabilen Diazirinverbindung zu kommen, müßte aber noch einmal eine zusätzliche Energiebarriere überwunden werden. Es ist somit nicht erstaunlich, daß bisher kein Beispiel eines thermischen Ringschlusses $A \rightarrow E$ gefunden wurde.

Für die Ringöffnung $E \rightarrow A$ im Grundzustand ist entscheidend, daß die thermische Anregung einen Reaktionsweg auf der Energiehyperfläche einleitet, der zu einem Übergangszustand führt, von dem aus eine Desaktivierung zum Minimum A erfolgt und nicht zum Randextremum des dissoziierten Zustands. Das erste direkte Beispiel dafür ist der Prozeß $5 \xrightarrow{v} 4$. In den anderen untersuchten Fällen ist die N_2 -Abspaltung bevorzugt. Beim Dimethyldiazirin wurde für die Zersetzung die Aktivierungsenergie $E_a \approx 33$ kcal/mol gemessen¹⁷⁾. Selbst ein relativ labiles Diazirin wie das 2-Oxospiro[cyclohexan-1,3'-diazirin] (**10**) fragmentiert bei Raumtemperatur mit einer Halbwertszeit von rund einer Stunde^{18, 4)}.



Die thermische Labilität von **5a, b** und **10** im Vergleich z. B. zum Spiro[cyclohexan-1,3'-diazirin] (**11**)¹⁹⁾ hat die Pseudokonjugation des Dreirings mit der Carbonylfunktion zur Ursache. Dadurch wird die C–N-Bindungsordnung herabgesetzt (*Walsh-Modell*).

Bei den photochemischen Valenzisomerisierungen ist zu beachten, daß die untersten angeregten Singulettzustände von Diazomethan und Diazirin ebenfalls korrelieren. Nach einer EHMO-Rechnung von *Hoffmann*²⁰⁾ nähern sich die S_0 - und S_1 -Energiehyperflächen bei einer intermediären Geometrie an. Dieser „funnel“ ist jedoch ohne größeren zusätzlichen Energieaufwand nur vom Diazirin aus zu erreichen. Die photochemische Valenzisomerisierung Diazoverbindung \rightarrow Diazirin sollte also nur über S_2 oder höhere Singulettzustände zu erreichen sein. Diese theoretische Aussage über die Grundkörper ließ sich am System **4a, b** $\xrightarrow{h\nu}$ **5a, b** verifizieren. Einstrahlung in die langwelligste Absorption von **4** bei ≈ 480 nm erwies sich im Gegensatz zur Einstrahlung bei 300 nm als völlig wirkungslos (vgl. Abb. 3). Trotz dieser Übereinstimmung soll nicht übersehen werden, daß die in diesem Kapitel an den Orbital-Energien und -Symmetrien der Grundkörper aufgestellten Regeln keinesfalls unmittelbar auf substituierte Systeme übertragbar sind. Bezieht man in die photochemische Valenzisomerisierung $A \rightleftharpoons E$ Carben-Zwischenstufen ein⁶⁾, so ist zu beachten, daß die untersten angeregten Singulettzustände sowohl von Diazomethan wie von Diazirin nicht mit einem energiearmen Zustand der Wechselwirkungskomplexe **B, C** oder **D** korrelieren. Man muß dazu auf höhere, antibindende Carbenorbitale bzw. auf π_c^* -Orbitale des Stickstoffs zurückgreifen. Für den linearen chelotropen Schritt

¹⁶⁾ G. S. Paulett und R. Ettinger, *J. Chem. Phys.* **39**, 825, 3534 (1963); **41**, 2557 (1964); J. A. Bell, ebenda **41**, 2556 (1964).

¹⁷⁾ H. M. Frey und I. D. R. Stevens, *J. Chem. Soc.* **1962**, 3865.

¹⁸⁾ E. Schmitz, A. Stark und Ch. Hörig, *Chem. Ber.* **98**, 2509 (1965); E. Schmitz, XIII, IUPAC-Kongreß, Boston 1971, Vol. 2, S. 283 ff., Butterworth, London 1971.

¹⁹⁾ E. Schmitz und R. Ohme, *Chem. Ber.* **94**, 2166 (1961); *Org. Synth.* **45**, 83 (1965).

²⁰⁾ R. Hoffmann, *Tetrahedron* **22**, 539 (1966).

$E \rightleftharpoons C$ hat das bereits Hoffmann postuliert²⁰⁾. Eine wahrscheinlichere Alternative stellen jedoch auch hier die Photoreaktion über höher angeregte Singulettzustände von A und E dar.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*.

Experimenteller Teil

Die UV-Spektren wurden mit einem Beckman-Spektrographen DK 2, die IR-Spektren mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer 221, die H-NMR-Spektren mit den Varian-Geräten A-60-A und EM 360, die ¹³C-NMR-Spektren mit einem HFX-90-Gerät der Firma Bruker und die Massenspektren mit einem MS-9-Gerät der AEI aufgenommen. Die angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Die Ausgangsverbindungen *3-Diazo-2-oxoindolin* (4a) und *3-Diazo-1-methyl-2-oxoindolin* (4b) wurden nach Literaturangaben^{21,9)} synthetisiert und säulenchromatographisch gereinigt.

Die in der Literatur bereits beschriebenen Verbindungen 7a, b, 8a, b und 9a, b wurden durch Vergleich mit authentischen Proben identifiziert.

Für die Photolysen wurde eine Hanovia-450-Watt-Quecksilber-Mitteldrucklampe mit Pyrex-Filter verwendet. Alle Belichtungen wurden in 100–200 ml absol. Methanol unter Stickstoffspülung vorgenommen.

Belichtung von 3-Diazo-2-oxoindolin (4a): 1 g 4a wurde 1 h belichtet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Benzol/Aceton (100/5) an einer Kieselgelsäule chromatographisch aufgetrennt; nacheinander wurden folgende Verbindungen isoliert:

Isoindigo (7a), Ausb. < 1%.

3-Methoxyoxindol (6a): Ausb. 300 mg (30%), farblose Nadeln, Schmp. 124°C (Benzol/Cyclohexan). Charakteristische IR-Banden (KBr): 3250 (NH), 1740/1690 cm⁻¹ (CO).

¹H-NMR (CDCl₃, ppm-Werte bez. auf TMS): δ = 9.40 (NH); 6.78–7.38 (m, 4H, arom. H), 4.88 (s, 1H, 3-H); 3.48 (s, 3H, OCH₃).

C₉H₉NO₂ (163.2) Ber. C 66.30 H 5.52 N 8.60 O 19.63
Gef. C 66.42 H 5.63 N 8.40 O 19.55

Oxindol (9a), Ausb. 210 mg (25%).

3,3'-Azinodi(oxindol) (8a), Ausb. < 4%.

Belichtung von 3-Diazo-1-methyl-2-oxoindolin (4b): 4 g wurden 4 h belichtet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Benzol/Aceton (100/5) an einer Kieselgelsäule chromatographisch aufgetrennt; nacheinander wurden folgende Verbindungen isoliert:

1-Methylisindigo (7b), Ausb. < 1%.

3-Methoxy-1-methyloxindol (6b) wurde als rotes Öl isoliert (2.1 g ± 50%) und durch Vakuumdestillation gereinigt. Sdp. 150°C/11 Torr. Charakteristische IR-Bande (in reiner Phase): 1720 cm⁻¹ (C=O).

C₁₀H₁₁NO₂ (177.2) Ber. C 67.70 H 6.22 N 7.92 O 18.16
Gef. C 67.55 H 6.03 N 7.66 O 18.76

¹H-NMR-Signale (ppm-Werte bez. auf TMS) von 6b

Lösungsmittel	Aromat. H	3-H	OCH ₃	NCH ₃
CDCl ₃	6.60–7.35 (m, 4H)	4.70 (s, 1H)	3.45 (s, 3H)	3.08 (s, 3H)
CD ₃ OD	6.85–7.62 (m, 4H)	4.75 (s, 1H)	3.45 (s, 3H)	3.10 (s, 3H)

²¹⁾ M. P. Cava, R. L. Litle und P. R. Napier, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 2257 (1958).

1-Methyloxindol (**9b**), Ausb. 420 mg (12.2%).

3,3'-Azinobis(1-methyloxindol) (**8b**), Ausb. 95 mg (2.7%).

Darstellung von 2'-Oxospiro[diazirin-3,3'-indolin] (5a): 2 g **4a** wurden 30 min belichtet. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei kaltem Wasserbad (5–10°C) entfernt und der Rückstand mit Benzol/Aceton (100/5) an einer Kieselgelsäule chromatographiert. Als erste Fraktion wurde das blaßgelbe Diazirin **5a** eluiert. Nach Entfernung des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer bei kaltem Wasserbad (5–10°C) ergab der Rückstand, i. Hochvak. vollständig getrocknet, 100 mg blaßgelbes, kristallines Diazirin **5a**. Schmp. 169–172°C (Zers.).

Kryoskop. Mol.-Masse-Bestimmung in Benzol: 3 Messungen liefern eine durchschnittliche Mol.-Masse von $166 \pm 10\%$ (ber. 159). — ¹H-NMR (DMSO/CDCl₃, ppm-Werte bez. auf TMS): $\delta = 10.82$ (NH); 7.60–6.60 (m, 4 arom. H.).

Eine Elementaranalyse wurde wegen der thermischen Rückisomerisierung nicht ausgeführt.

Darstellung von 1'-Methyl-2'-oxospiro[diazirin-3,3'-indolin] (5b): 2 g 3-Diazo-1-methyl-2-oxoindolin (**4b**) wurden 25 min belichtet. Die weitere Aufarbeitung folgte der Darstellung von **5a**. Ausb. 230 mg gelbe Kristalle, deren Schmp. sowie Analysendaten wegen der thermischen Rückisomerisierung nicht ermittelt wurden.

¹H-NMR (ppm-Werte bez. auf TMS) von **5b**

Lösungsmittel	Aromat. H	NCH ₃
CD ₃ OD	6.42–7.52 (m, 4 H)	3.26 (s, 3 H)
C ₆ D ₆	6.05–7.05 (m, 4 H)	2.55 (s, 3 H)

Belichtung von 3-Diazo-1-methyl-2-oxoindolin (4b) in CD₃OD: 325 mg **4b** wurden in 5 ml CD₃OD gelöst. Aliquote Teile dieser Lösung wurden bei 27°C in Quarz-NMR-Röhrchen mit pyrex-gefiltertem UV-Licht bestrahlt. Nach Belichtungszeiten zwischen 5 und 240 min wurden ¹H-NMR-Spektren aufgenommen und graphisch integriert.

Thermische Isomerisierung von 1'-Methyl-2'-oxospiro[diazirin-3,3'-indolin] (5b): 0.2 M Lösungen von **5b** in Hexadeuteriobenzol wurden im Wasserbad bei 18.5, 21.0, 28.5, 39.0, 50.5 und 53.4°C auf $\pm 0.2^\circ\text{C}$ thermostatisiert, die Isomerisierung wurde anhand der ¹H-NMR-Spektren verfolgt.

Belichtung von 2'-Oxospiro[diazirin-3,3'-indolin] (5a): 100 mg **5a** wurden bei –10°C 15 min belichtet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Benzol/Aceton (100/5) an Kieselgel chromatographiert. Dabei wurden 25 mg (25%) 3-Methoxyoxindol (**6a**) und 5 mg (5%) Oxindol (**9a**) isoliert.

[132/75]