

André J. Hubert\*) und Hans Reimlinger

## Thermolyse und Photolyse von Benzotriazolyl-(1)-Derivaten

Aus Union Carbide European Research Associates, B-1180 Brüssel

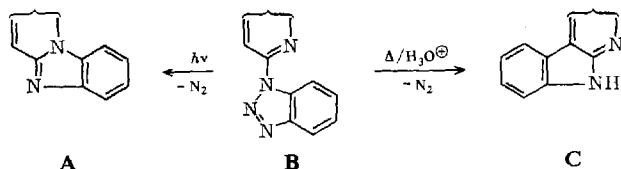
(Eingegangen am 13. April 1970)

Photolyse und Thermolyse verschiedener Heterocyclen, substituiert mit einer Benzotriazolyl-(1)-Gruppe in Nachbarstellung zum Ringstickstoff (**3a–k**, **4a–c**), wurden untersucht. Die Photolyse lieferte im Falle der Benzimidazol-Derivate Benzimidazo[1,2-*a*]benzimidazole (**5**), in allen anderen Fällen verlief sie undefiniert. Bei der Thermolyse in Polyphosphorsäure entstanden nur in 4 Fällen definierte Produkte, und zwar die kondensierten Benzimidazole **7–10**. Die Funktion der Phosphorsäure bei diesen Pyrolysen wurde untersucht.

### Thermolysis and Photolysis of 1-Benzotriazolyl Derivatives

The photolysis and thermolysis of different heterocycles containing a 1-benzotriazolyl substituent adjacent to their ring nitrogens (**3a–k**, **4a–c**) have been studied. The photolysis of benzimidazole derivatives gave benzimidazo[1,2-*a*]benzimidazoles (**5**). In all other cases undefined decomposition products were obtained. Thermolysis in polyphosphoric acid afforded well-defined products only in 4 cases; these were also condensed benzimidazoles (**7–10**). The function of phosphoric acid in these pyrolyses has been studied.

Heterocyclen, substituiert mit einer Benzotriazolyl-Gruppe in  $\alpha$ -Stellung zum Ringstickstoff (**B**), verlieren beim Erhitzen in Phosphorsäure oder in Gegenwart von Lewis-Säuren Stickstoff und gehen analog zur Graebe-Ullmann-Synthese fast ausschließlich in 2,3-kondensierte Indole (**C**) über<sup>1)</sup>. Bei der Photolyse entstehen dagegen kondensierte Benzimidazole (**A**)<sup>2)</sup>. Diese Regel wurde jedoch vom 1-[Benzotriazolyl-(1)]-isochinolin und vom 2-[Benzotriazolyl-(1)]-chinolin durchbrochen, welche in beiden Fällen dasselbe Produkt vom Typ **A** bzw. Typ **C** liefern<sup>2)</sup>.



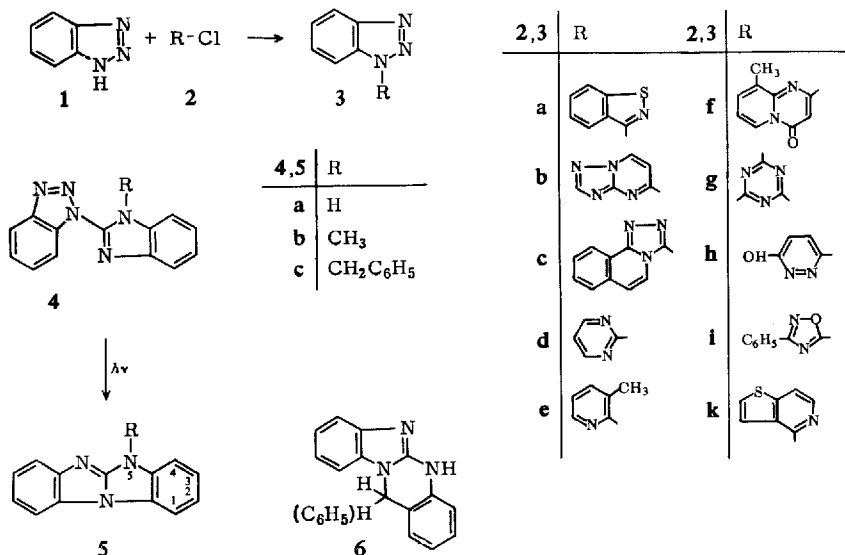
Im folgenden werden Photolyse und Thermolyse weiterer Benzotriazolyl-(1)-Derivate (**3a–k** und **4a–c**) beschrieben. Sie wurden aus Benzotriazol (**1**) und den bekannten chlor-substituierten Heterocyclen **2a–g**, **i** und **k** sowie aus 2-Chlor-

\*) Jetzige Adresse: Universität Lüttich, Institut de Chimie Physique, Sart Tilman, B-4000 Liège.

1) W. Lawson, W. H. Perkin, Jr. und R. Robinson, J. chem. Soc. [London] **125**, 626 (1924); siehe auch R. A. Abramovitch und I. D. Spenserin, Advances in Heterocyclic Chemistry, Bd. 3, S. 128, Academic Press, New York 1964.

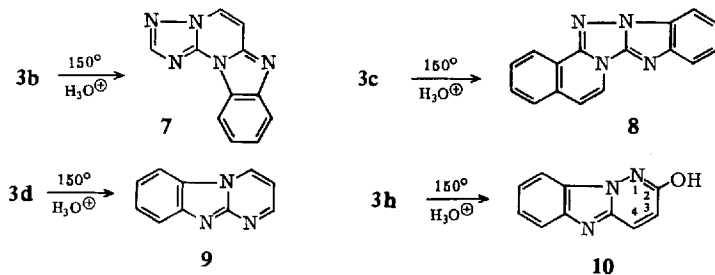
2) A. Hubert, J. chem. Soc. [London] C **1969**, 1334.

benzimidazol oder dessen *N*-Methyl- oder *N*-Benzyl-Derivat durch Erhitzen ohne Solvens auf  $\sim 150^\circ$  in Ausbeuten von 10–80% dargestellt. Im Falle des 6-Chlor-3-methoxy-pyridazins erfolgte unter diesen Bedingungen gleichzeitig Ätherspaltung zum Hydroxyderivat **3h**. Bei Verwendung von *o*-Phenylendiamin anstelle des Benzotriazols nahm die Reaktion in den meisten Fällen einen komplexen Verlauf<sup>3)</sup>.



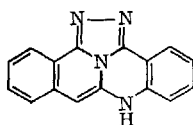
Die Bestrahlung der 2-[Benzotriazolyl-(1)]-benzimidazole (**4a–c**) mit pyrexgefiltertem UV-Licht einer Quecksilber-Hochdrucklampe<sup>2)</sup> während 30–60 Min. bei  $20^\circ$  lieferte die Benzimidazo[1.2-*a*]benzimidazole **5a** (25%), **5b** (30%) und **5c** (30%). Eine Cyclisierung durch Einschlebung in die Methyl- bzw. Benzylgruppe zu **6** trat nicht ein, denn **5b** und **5c** zeigten keine NH-Bande im IR und ihre UV-Spektren waren dem von **5a** sehr ähnlich (s. Tab. 4). Die Benzotriazolyl-(1)-Derivate **3a–k** lieferten bei der Bestrahlung mit gefiltertem UV-Licht undefinierte Zersetzungsprodukte.

Beim Erhitzen in Polyphosphorsäure auf  $\sim 150^\circ$  verloren **3b, c, d** und **h** Stickstoff unter Bildung kondensierter Derivate des Typs A; **3a, e, f, i** und **k** ergaben undefinierte Zersetzungsprodukte.

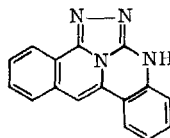


<sup>3)</sup> H. Reimlinger und J. J. M. Vandewalle, unveröffentlichte Versuche.

Das Fehlen der NH-Bande im IR-Spektrum des in 60proz. Ausbeute erhaltenen Thermolyseproduktes von **3b** schließt die linear kondensierte Alternativstruktur zugunsten der Struktur **7** aus. Auch beim Zersetzungsprodukt von **3c** (30% Ausb.) fehlt eine NH-Schwingung. Das UV-Spektrum zeigt außerdem keinerlei Ähnlichkeit mit dem des Tetraaza-benz[*d*]aceanthrylens<sup>4)</sup> (**11**). Wir bevorzugen daher Struktur **8**



11



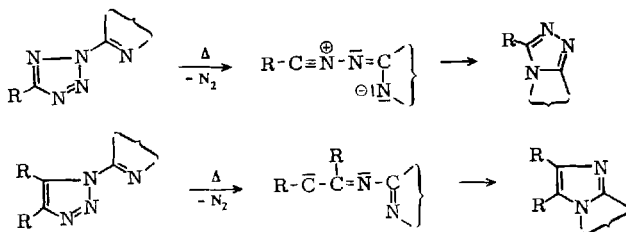
12

vor **12**, die auf eine Insertion in 5-Stellung des *s*-Triazolo[3.4-*a*]isochinolins zurückginge. Die Bildung von **8** ist allerdings überraschend, denn es gelang bisher nicht, *s*-Triazolo[3.4-*a*]isochinoline mit einem in 2.3-Stellung kondensierten Fünfring durch 1.5-Dipolare Cyclisierung<sup>5)</sup> oder verschiedene Cyclokondensationen darzustellen<sup>5)</sup>. Das aus **3d** entstehende Fragment ist symmetrisch und kann intramolekular nur zum Pyrimido[1.2-*a*]benzimidazol (**9**) (Typ A) cyclisieren.

Wegen gleichzeitiger Anwesenheit einer OH-Absorption (bzw. NH-Absorption im Tautomeren) im Bereich infraroter NH-Schwingungen des Zerfallsproduktes von **3h** (50% Ausb.) bedarf es hier eines anderen Kriteriums zur Strukturzuordnung. Die Signale der Pyridazin-Protonen im NMR-Spektrum (τ 2.92 und 1.93) sowie ihre (den Olefinen angenäherte) Kopplungskonstante von 9.8 Hz stehen mit der Struktur **10** im Einklang. In Deuteriofluoressäure wird nur 1 Proton ausgetauscht.

Die Erwartung eines dreifach kondensierten *s*-Triazins bei der Thermolyse von 2.4.6-Tris[benzotriazolyl-(1)]-*s*-triazin (**3g**) erfüllte sich nicht, sie verlief undefiniert, ebenso die Thermolyse des 1.2-Benzisothiazol-Derivates **3a**, im Gegensatz zum 1.3-Isomeren<sup>2)</sup>. Während **4a-c** durch Photolyse in **5a-c** übergeführt wurden, lieferten deren Thermolysen keine definierten Reaktionsprodukte. Auch die Thermolysen und Photolysen von **3e** und **k** verliefen undefiniert. Die Spaltung von **3i** wird weiter unten diskutiert.

Diese sowie frühere Ergebnisse zeigen, daß der Verlauf der Thermolyse und Photolyse von Verbindungen des Typs **B** keiner generellen Regel gehorcht. Huisgen<sup>6)</sup> wies bereits darauf hin, daß die Thermolyse der *N*-Acyl-*v*-triazole im Vergleich zur Spaltung der *N*-Acyl-tetrazole bei Temperaturen erfolgt, die etwa 200° höher liegen, und führte die unterschiedliche Thermostabilität beider Ringsysteme auf die verschiedenen Energieniveaus der Zwischenstufen zurück. Während im Falle der *N*-Acyl-tetrazole ein „All-octett“-1.5-Dipol<sup>5)</sup> entsteht, bildet sich beim *N*-Acyl-*v*-triazol ein „1.5-Dipol“ mit Kohlenstoff-Sextett als Zwischenstufe.



<sup>4)</sup> H. Reimlinger, W. R. F. Lingier und J. J. M. Vandewalle, unveröffentlichte Versuche.

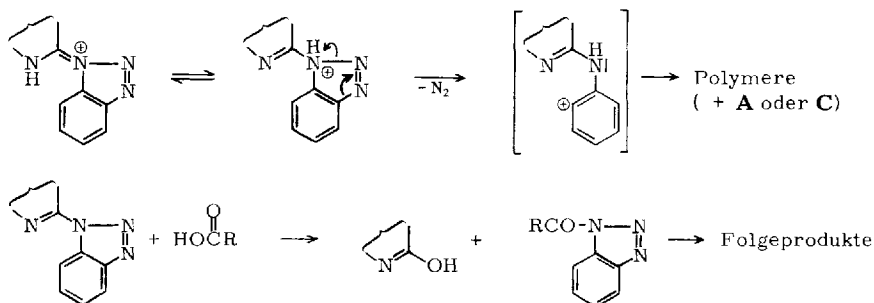
<sup>5)</sup> H. Reimlinger, Chem. Ber. **103**, 1900 (1970).

<sup>6)</sup> R. Huisgen und M. Seidel, Chem. Ber. **94**, 2510 (1961).

Niedrigere Temperatur der Stickstoffabspaltung und höhere Selektivität werden durch Anwesenheit von Phosphorsäure erreicht. Die Benzotriazolyl-(1)-Derivate **3a–k** und **4a–c** verloren in Polyphosphorsäure bereits bei 150° rasch 1 Mol Stickstoff, im inerten Solvens dagegen erst bei viel höheren Temperaturen. In Biphenyl (Sdp. 255°) beobachteten wir z. B. im Falle von **3d** bei 250° keine Gasentwicklung, in Phenanthren erst oberhalb 270°. Diese Pyrolyse führte in der Hauptsache zu polymeren, dunklen Zersetzungsprodukten, die dünnschichtchromatographisch nachweisbare Spuren an Verbindungen des Typs **C** oder **A** enthielten. Zugabe von Polyphosphorsäure bewirkte keine Stickstoffabspaltung, da sie in den hochsiedenden, inerten Solventien nicht löslich ist. Fügten wir jedoch ein Gemisch aus Phosphorsäuretributylester und Polyphosphorsäure oder Orthophosphorsäure (89proz.;  $d = 1.75$ ) zum inerten Solvens (z. B. 1-Methyl-naphthalin), so erlitt z. B. **3d** im einphasigen System bereits bei 135° Zersetzung unter lebhafter Stickstoffentwicklung, und wir isolierten 42% **9**.

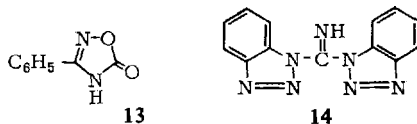
Dabei mußte jedoch das molare Verhältnis Säure/Ester  $\geq 1$  sein. Bei zu hoher Esterkonzentration traten Nebenreaktionen unter Dunkelfärbung in den Vordergrund. Die *RG* der Stickstoffentbindung hing vom molaren Verhältnis Säure/Benzotriazolyl-Derivat ab. War letzteres  $< 1$ , so fiel sie relativ schnell auf 0. Beim Erhitzen von **3d** in Polyphosphorsäure war die Stickstoffentwicklung bereits bei 120° sichtbar; in Trichloressigsäure dagegen erfolgte Spaltung ohne Stickstoffentwicklung unter Bildung eines Vielkomponenten-Gemisches, welches chromatographisch nicht getrennt werden konnte. Beim Siedepunkt der Essigsäure blieb **3d** praktisch unverändert. Katalytische Mengen von Trichloressigsäure oder molare Verhältnisse Trichloressigsäure/Benzotriazolyl-Derivat von 0.75 oder 6 vermochten bei 150–200° keine Stickstoffentwicklung hervorzurufen. Wir isolierten neben geringen Mengen Ausgangsprodukt ausschließlich schwarze, viskose Zersetzungsprodukte.

Diese Ergebnisse lassen sich am besten mit einer Protonierung des Benzotriazolyl-Derivates deuten. Eine heterolytische Abspaltung einer Stickstoffmolekel wird durch die positive Ladung am Ring-Stickstoff der Ammoniumstrukturen erleichtert. Mit Chloressigsäure erfolgt vielleicht „Umacylierung“ in Acyl-benzotriazol und  $\alpha$ -Hydroxy-Heterocyclus, die z. T. Folgereaktionen unterliegen können.



Diese Spaltung wurde mit Polyphosphorsäure auch beim 3-Phenyl-5-[benzotriazolyl-(1)]-1,2,4-oxadiazol (**3i**) beobachtet. Im Hinblick auf die bekannte<sup>7)</sup> äußerst leichte nucleophile Substituierbarkeit in 5-Stellung des 1,2,4-Oxadiazols war die Bildung von 5-Oxo-3-phenyl-4,5-dihydro-1,2,4-oxadiazol (**13**) aus **3i** nicht überraschend.

<sup>7)</sup> C. Moussebois und F. Eloy, *Helv. chim. Acta* **47**, 838 (1964).



Beim Versuch, aus **1** und Bromcyan 1-Cyan-benzotriazol darzustellen, erhielten wir an dessen Stelle das noch unbekannte Ketimin **14**.

Für die Aufnahme und Diskussion der NMR-Spektren danken wir Herrn Dipl.-Ing. R. Merényi, E. R. A., Brüssel. Herrn Dr. F. Eloy, E. R. A., Brüssel, danken wir für die Überlassung von Substanzen.

## Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von M. L. Hubert und L. Kumps)

Die Schmp. sind unkorrigiert. Die Registrierung der IR-Spektren (KBr) erfolgte mit einem Perkin-Elmer-Gerät PE 21, die der NMR-Spektren mit einem Gerät Varian A 60 (Tetramethylsilan als innerer Standard) und die Aufnahme der UV-Spektren mit einem Gerät Cary 14. Die Elementaranalysen wurden von Herrn F. E. Goes in unserem Institut nach der Ultramikro-Schnellmethode<sup>8)</sup> durchgeführt.

### 1-Substituierte Benzotriazole (3a–k, 4a–c)

*Allgemeine Arbeitsweise:* Äquimolare Mengen von Benzotriazol (**1**) und Chlor-Derivat **2a–k**, 2-Chlor-benzimidazol sowie dessen 1-Methyl- und 1-Benzyl-Derivat erwärmte man, bis Chlorwasserstoff entwich ( $\sim 150^\circ$ ). Bei dieser Temp. erhitzte man bis zum Aufhören der HCl-Entwicklung (2 Min. bis 1 Stde.) und kristallisierte das Rohprodukt aus Äthanol um. Ausbb., Schmp. und Analysendaten sind in Tab. 1, Absorptionsmaxima der UV- und IR-Spektren in Tab. 2 aufgeführt.

*Die Photolyse der Benzotriazolyl-(1)-Derivate* wurde an anderer Stelle beschrieben<sup>2)</sup>, Bestrahlungsdauer 30–60 Min. bei  $20^\circ$ . Ausbb., Schmp. und Analysenwerte sind in Tab. 3, UV- und IR-Absorptionen in Tab. 4 aufgeführt.

### Thermolyse der Benzotriazolyl-(1)-Derivate in Polyphosphorsäure

*Allgemeine Arbeitsweise:* Die Benzotriazolyl-Derivate (**3a–k**, **4a–c**) löste man in Polyphosphorsäure ( $\sim 5$  ccm/g) und erwärmte auf  $140$ – $150^\circ$  bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung. Danach goß man die Lösung in Wasser, neutralisierte mit verd., wäßriger  $NH_3$ -Lösung und filtrierte den Niederschlag ab oder extrahierte mit Äther, wenn sich das Produkt als Öl abschied. Ausbb., Schmp. und Analysenwerte s. Tab. 5; Spektraldaten s. Tab. 6.

<sup>8)</sup> W. Walisch, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).

<sup>9)</sup> A. Reissert, Ber. deutsch. chem. Ges. **61**, 1680 (1928).

<sup>10)</sup> H. Reimlinger, Publikation in Vorbereitung.

<sup>11)</sup> G. S. Sidhu, S. Naqui und D. S. Iyengar, J. heterocycl. Chem. **3**, 158 (1966).

<sup>12)</sup> Org. Syntheses, Coll. Vol. IV, S. 182 (1963).

<sup>13)</sup> O. Seide, Ber. deutsch. chem. Ges. **57**, 1802 (1924).

<sup>14)</sup> E. A. Ingold und F. D. Popp, J. heterocycl. Chem. **4**, 523 (1967).

<sup>15)</sup> O. Diels, Ber. deutsch. chem. Ges. **32**, 691 (1899).

<sup>16)</sup> J. Druey, K. Meier und K. Eichenberger, Helv. chim. Acta **37**, 121 (1954).

<sup>17)</sup> T. Fujita, T. Fujii und A. Ide, J. pharmac. Soc. Japan [Yakugaku Zasshi] **84**, 1061 (1964), C. A. **62**, 5270 (1965).

<sup>18)</sup> F. Eloy und A. Deryckere, Bull. Soc. chim. belges, im Druck.

<sup>19)</sup> A. Ricci und P. Vivarelli, Gazz. chim. ital. **97**, 758 (1967).

<sup>20)</sup> N. P. Bednyagina und I. Y. Postovskii, Zhur. Obschei. Khim. **30**, 1431 (1960), C. A. **55**, 1586 (1961).

Tab. I. Ausbb., Schmpp. und Analysenwerte der dargestellten 1-substituierten Benzotriazole 3 und 4

Ausgangsprodukt	Endprodukt	Ausb. (%)	Schmpp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Elementaranalyse C H N
3-Chlor-1,2-benz- isothiazol (2a) <sup>9)</sup>	3-[Benzotriazolyl-(1)]- 1,2-benzisothiazol (3a)	15	162°	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> S (252.2)	Ber. 61.90 3.20 22.21 Gef. 61.36 3.46 22.20
5-Chlor-s-triazolo- [2,3- <i>a</i> ]pyrimidin (2b) <sup>10)</sup>	5-[Benzotriazolyl-(1)]-s-triazolo- [2,3- <i>a</i> ]pyrimidin (3b)	50	290°	C <sub>17</sub> H <sub>7</sub> N <sub>7</sub> (237.2)	Ber. 55.69 2.97 41.34 Gef. 55.70 3.00 41.40
3-Chlor-s-triazolo- [3,4- <i>a</i> ]isochinolin (2c) <sup>11)</sup>	3-[Benzotriazolyl-(1)]-s-triazolo- [3,4- <i>a</i> ]isochinolin (3c)	30	248°	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> N <sub>6</sub> (286.3)	Ber. 67.12 3.52 29.36 Gef. 67.02 3.90 29.67
2-Chlor- pyrimidin (2d) <sup>12)</sup>	2-[Benzotriazolyl-(1)]- pyrimidin (3d)	50	154°	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> N <sub>5</sub> (197.2)	Ber. 60.90 3.58 35.52 Gef. 60.96 3.81 35.75
2-Chlor-3-methyl- pyridin (2e) <sup>13)</sup>	3-Methyl-2-[benzotriazolyl- (1)]-pyridin (3e)	50	68 – 70°	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> (210.2)	Ber. 68.55 4.79 26.65 Gef. 68.21 4.73 26.66
2-Chlor-4-oxo-9-methyl-4 <i>H</i> - pyrido[1,2- <i>a</i> ]pyrimidin (2f) <sup>14)</sup>	4-Oxo-9-methyl-2-[benzotriazolyl- (1)]-pyrido[1,2- <i>a</i> ]pyrimidin (3f)	20	244°	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> N <sub>5</sub> O (277.3)	Ber. 64.97 4.00 25.26 Gef. 64.45 4.37 24.92
2,4,6-Trichlor- s-triazin (2g) <sup>15)</sup>	2,4,6-Tris-[benzotriazolyl- (1)]-s-triazin (3g)	80	350°	C <sub>21</sub> H <sub>12</sub> N <sub>12</sub> (432.4)	Ber. 58.33 2.80 38.87 Gef. 57.97 3.05 39.00
6-Chlor-3-methoxy- pyridazin <sup>16)</sup>	6-Hydroxy-3-[benzotriazolyl- (1)]-pyridazin (3h)	10	270°	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> N <sub>5</sub> O (213.2)	Ber. 56.33 3.31 32.85 Gef. 55.97 3.70 32.87
5-Chlor-3-phenyl- 1,2,4-oxadiazol (2i) <sup>17)</sup>	3-Phenyl-5-[benzotriazolyl- (1)]-1,2,4-oxadiazol (3i)	72	145°	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> N <sub>5</sub> O (263.3)	Ber. 63.87 3.45 26.61 Gef. 63.67 3.70 26.72
4-Chlor-thieno[3,2- <i>c</i> ]- pyridin (2k) <sup>18)</sup>	4-[Benzotriazolyl-(1)]-thieno- [3,2- <i>c</i> ]pyridin (3k)	16	140 – 142°	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> S (252.2)	Ber. 61.90 3.20 22.21 Gef. 61.86 3.32 22.50
2-Chlor- benzimidazol <sup>19)</sup>	2-[Benzotriazolyl-(1)]- benzimidazol (4a)	50	250°	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> N <sub>5</sub> (235.2)	Ber. 66.37 3.86 29.77 Gef. 66.27 3.95 30.09
2-Chlor-1-methyl- benzimidazol <sup>20)</sup>	1-Methyl-2-[benzotriazolyl- (1)]-benzimidazol (4b)	50	154°	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> N <sub>5</sub> (249.3)	Ber. 67.45 4.45 28.10 Gef. 67.34 4.70 27.87
2-Chlor-1-benzyl- benzimidazol <sup>20)</sup>	1-Benzyl-2-[benzotriazolyl- (1)]-benzimidazol (4c)	60	144°	C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> N <sub>5</sub> (325.4)	Ber. 73.83 4.65 21.53 Gef. 73.46 4.74 21.42

Tab. 2. UV- und IR-Absorptionsmaxima von Benzotriazolyl-(1)-Derivaten

Produkt	UV-Absorptionen (in Äthanol) nm ( $\epsilon$ )	IR-Absorptionen (KBr) ( $\text{cm}^{-1}$ )
<b>3a</b>	324 (12600); 218 (36400)	1503; 1072; 964; 742
<b>b</b>	318 (15800); 267 (8400)	1628; 1542; 1468; 1428; 1029; 747
<b>c</b>	332 (9600); 304 (10400); 292 (10500)	1550; 1051; 785; 742; 693
<b>d</b>	300 (12000); 260 (13200)	1569; 1460; 1428; 1288; 741
<b>f</b>	360 (7700); 346 (7500); 308 (19000); 259 (18900); 234 (14700)	1691; 1041; 810; 750
<b>g</b>		1600; 1562; 1455; 1290
<b>h</b>	307 (10500) 302 (8880); 269* (8840); 238* (32250)	3422; 1680; 1597; 995; 747 1625; 1460; 1430; 1350; 1325; 1025; 750; 728
<b>k</b>	315 (11400); 296 (10000); 230 (32500)	1526; 1480; 1450; 1220; 1105; 1050; 833; 747
<b>4a</b>	315 (8330); 280 (6600); 272 (6200); 233 (13000)	3310; 1567; 1290; 1065; 747
<b>b</b>	305 (9350); 280 (9500); 275 (8800); 222 (17000)	1533; 1373; 1298; 1032; 747
<b>c</b>	304 (11700); 281 (13400); 275 (12700); 226 (28000)	1533; 1066; 752; 720; 696

\* ) Schulter.

Tab. 3. Ausbb., Schmp. und Analysenwerte der Photolyseprodukte

Produkt	Ausb. (%)	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Elementaranalyse		
				C	H	N
Benzimidazo[1.2- <i>a</i> ]-benzimidazol ( <b>5a</b> )	25 (76)*)	310°	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> (207.2)	Ber. 75.34 Gef. 74.73	4.38 4.70	20.28 19.86
5-Methyl-benzimidazo[1.2- <i>a</i> ]benzimidazol ( <b>5b</b> )	30 (58)*)	154°	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> (221.3)	Ber. 75.99 Gef. 75.98	5.01 5.20	18.99 19.15
5-Benzyl-benzimidazo[1.2- <i>a</i> ]benzimidazol ( <b>5c</b> )	30	144°	C <sub>20</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> (297.3)	Ber. 80.78 Gef. 80.52	5.09 4.94	14.13 14.35

\* ) UV-spektroskopisch bestimmt <sup>2)</sup>.

Tab. 4. UV- und IR-Absorptionsmaxima der Photolyseprodukte

Produkt	UV-Absorptionen (in Äthanol) nm ( $\epsilon$ )	IR-Absorptionen (KBr) ( $\text{cm}^{-1}$ )
<b>5a</b>	304 (6700); 285 (17600); 238 (60000)	2701 (breit); 1647; 1574; 1501; 1219; 736
<b>5b</b>	304 (8200); 288 (19000); 238 (62600)	1647; 1569; 1505; 739; 728; 709
<b>5c</b>	304 (6600); 287 (16700); 239 (57500)	1638; 1567; 1499; 736

Tab. 5. Ausbb., Schmp. und Analysenwerte der Thermolyseprodukte

Produkt	Ausb. (%)	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Elementaranalyse		
				C	H	N
<i>s</i> -Triazolo[2'.3':3.2]pyrimido-[1.6- <i>a</i> ]benzimidazol ( <b>7</b> )	60	216°	C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> N <sub>5</sub> (209.2)	Ber. 63.15 Gef. 62.87	3.37 3.48	33.48 34.01
Benzimidazo[1'.2':1.5]triazolo-[3.4- <i>a</i> ]isochinolin ( <b>8</b> )	30	270°	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> (246.3)	Ber. 74.15 Gef. 74.25	4.09 4.18	22.75 21.90
Pyrimido[1.2- <i>a</i> ]benzimidazol ( <b>9</b> )	60	192°	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> (169.2)	Ber. 70.99 Gef. 70.70	4.17 4.24	24.84 24.91
2-Hydroxy-pyridazino-[1.6- <i>a</i> ]benzimidazol ( <b>10</b> )	50	325°	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O (185.2)	Ber. 64.86 Gef. 64.59	3.81 4.06	22.69 22.79

Tab. 6. UV- und IR-Absorptionsmaxima der Thermolyseprodukte

Produkt	UV-Absorptionen (in Äthanol) nm ( $\epsilon$ )	IR-Absorptionen (KBr) ( $\text{cm}^{-1}$ )
<b>7</b>	336 (6400); 320 (13600); 310 (14000); 248 (30000); 243 (38000); 233 (39000)	1638; 1432; 1162; 761; 742; 692
<b>8</b>	278 (28500); 238 (27900); 223 (31400)	1649; 1559; 1213; 789; 730
<b>9</b>	365 (2400); 320 (6100); 245 (41500); 205 (23500)	1620; 1604; 1498; 1455; 1420; 1319; 767
<b>10</b>	315 (10100)	3378; 1448; 1428; 833; 744; 730

*NMR-Spektrum von 10* (CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>D): Pyridazinring:  $\tau$  2.92 (d; 3-H), 1.93 (d; 4-H), Verhältnis 1 : 1,  $J = 9.8$  Hz; Phenyl:  $\tau$  2.1 (m) und 2.5 (m), Verhältnis 2 : 2. 1 Proton wird ausgetauscht.

*Thermolyse von 3d in 1-Methyl-naphthalin unter Säurekatalyse*: Zur Emulsion von 0.6 g (30.0 mMol) *Polyphosphorsäure* und 0.6 g (22.5 mMol) *Phosphorsäure-tributylester* in 5 g 1-Methyl-naphthalin gab man 0.19 g (1.0 mMol) *2-[Benzotriazolyl-(1)]-pyrimidin (3d)* und erwärmte, wobei eine klare Lösung entstand. Bei 135° setzte die Stickstoffentwicklung unter Abscheidung eines gelben Niederschlages ein. Die Lösung wurde bis auf 200° Badtemp. erwärmt und nach 30 Min. auf Wasser gegossen. Man neutralisierte mit verd., wäßrigem *Ammoniak* und extrahierte mit Äther/Benzol (1:1). Nach Abdampfen der Solventien kristallisierte das Rohprodukt in der Kälte aus 1-Methyl-naphthalin. Aus Äthanol 75 mg (42%) **9**, Schmp. 196°. Identifiziert durch IR-Vergleich.

*Erhitzen von 3d in 1-Methyl-naphthalin ohne Säurezusatz*: Nach 3 Stdn. Erhitzen in siedendem 1-Methyl-naphthalin wurde **3d** praktisch quantitativ zurückgewonnen. Bei Zugabe von *Polyphosphorsäure* zur Lösung von **3d** in 1-Methyl-naphthalin bildeten sich zwei Phasen, die sich auch beim Siedepunkt nicht mischten. **3d** wurde nach 3stdg. Erhitzen unter Rückfluß quantitativ zurückgewonnen.

*Pyrolyse von 3d in siedendem Biphenyl*: 0.19 g (1.0 mMol) **3d** wurden in 10 g Biphenyl 3 Stdn. in einer Stickstoffatmosphäre unter Rückfluß erhitzt, Biphenyl abdestilliert und der Rückstand in heißem Methanol aufgenommen. In der Kälte kristallisierten 0.14 g **3d** aus. Im Dünnschichtchromatogramm des schwarzen, viskosen Eindampfrückstandes wurden Ausgangsprodukt, wenig Biphenyl, undefinierte Zersetzungsprodukte und Spuren von *Pyrimido[1.2-a]benzimidazol (9)* nachgewiesen.

*Pyrolyse von 3d in Phenanthren*: 0.19 g (1.0 mMol) **3d** wurden in 5 g Phenanthren 3 Stdn. unter Stickstoff auf 280° erhitzt. Danach wurde Phenanthren i. Vak. abgezogen. Aus dem teerigen Rückstand konnte keine kristalline Verbindung abgetrennt werden.

*Spaltung von 3-Phenyl-5-[benzotriazolyl-(1)]-1.2.4-oxadiazol(3i) in Polyphosphorsäure*: 1.0 g (2.5 mMol) **3i** in 10 ccm *Polyphosphorsäure* wurden in einem Bad von 150° 30 Min. erhitzt, wobei keine Gasentwicklung beobachtet wurde. Danach goß man auf Wasser, neutralisierte mit *Ammoniumhydroxid* und filtrierte. 10 mg *5-Oxo-3-phenyl-4.5-dihydro-1.2.4-oxadiazol (13)*, Schmp. 196° (Lit.<sup>7)</sup>: 196°), IR-Vergleich mit authent. Produkt<sup>7)</sup>.

*Imino-bis-[benzotriazolyl-(1)]-methan (14)*: Zu 0.24 g (10 mMol) *Natriumhydrid* in 20 ccm Dimethylsulfoxid gab man 1.19 g (10 mMol) *Benzotriazol (1)* in 10 ccm Dimethylsulfoxid. Nach Aufhören der Wasserstoffentwicklung fügte man tropfenweise 1.06 g (10 mMol) *Bromcyan* in 10 ccm Dimethylsulfoxid unter Eiskühlung zu, goß danach auf Eis/Wasser, filtrierte ab und kristallisierte aus Äthanol um. 0.31 g (12%), Schmp. 180°.

IR (KBr): 3445, 3235, 1695, 1460, 1290, 1160, 1030, 935, 847/cm.

UV (Äthanol): 282 ( $\epsilon$  6920) und 253 nm (13800).

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>N<sub>7</sub> (263.3) Ber. C 59.31 H 3.45 N 37.25 Gef. C 59.21 H 3.78 N 37.17