

### 236. Photoisomerisierung von Pyrazolen und Indazolen zu Imidazolen bzw. Benzimidazolen und 2-Amino-benzonitrilen

von H. Tiefenthaler, W. Dörscheln, H. Göth und H. Schmid<sup>1)</sup>

(14. IX. 67)

Im Rahmen unserer Arbeiten über die Photochemie von Heterocyclen wurde festgestellt, dass Indazole und Pyrazole [2] [3], Benzisoxazole [4] und 3-Hydroxyisoxazole [5] photoisomerisiert werden. In der vorliegenden Arbeit berichten wir nun über die inzwischen weitergeführten Untersuchungen über das photochemische Verhalten von Pyrazolen und Indazolen.

*Pyrazole:* Beim Bestrahlen der im Formelschema 1 aufgeführten Pyrazole **1–9** bei Gegenwart von 4–8 Mol-% Benzophenon, am besten in 1,2-Dimethoxyäthan mittels eines Hg-Hochdruckstrahlers, resultieren unter «Bindungsüberkreuzung» der Gruppierung  $-N(2)=C(3)\leftarrow_{R'}$  die entsprechenden Imidazole in chemischen Ausbeuten von 16–32% (Formelschema 1; vgl. auch Tabellen 1 und 4)<sup>2)</sup>, neben unverändertem Ausgangsmaterial und nicht identifizierten höhermolekularen Produkten. Die verwendeten Pyrazole können am N(1) unsubstituiert oder alkyliert sein.

Tabelle 1. Bestrahlung der Pyrazole<sup>a)</sup> mit 3,5 bis 8,5 Mol-% Benzophenon

| Pyrazole                         | Lsm. b) | $c \times 10^2$<br>[Mol/l] | Temp.<br>[°C] | Bestrauhungs-<br>dauer<br>[Std.] | Photo-<br>produkt<br>[%] |
|----------------------------------|---------|----------------------------|---------------|----------------------------------|--------------------------|
| Pyrazol ( <b>1</b> )             | A       | 3,1                        | 90            | 4,5                              | <b>10</b> (16)           |
| 3-Methylpyrazol ( <b>2</b> )     | A       | 2,6                        | 90            | 4,5                              | <b>11 + 12</b> (32)      |
| 4-Methylpyrazol ( <b>3</b> )     | C       | 3,2                        | 25            | 38,0                             | <b>12</b> (29,5)         |
| 3,5-Dimethylpyrazol ( <b>4</b> ) | A       | 2,2                        | 90            | 4,5                              | <b>13</b> (20)           |
| 1-Methylpyrazol ( <b>5</b> )     | B       | 2,6                        | 25            | 38,0                             | <b>14</b> (29)           |
| 1,3-Dimethylpyrazol ( <b>6</b> ) | A       | 2,4                        | 90            | 4,5                              | <b>15</b> (26)           |
| 1,4-Dimethylpyrazol ( <b>7</b> ) | D       | 2,0                        | 90            | 4,0                              | <b>16</b> (22)           |
| 1-Phenylpyrazol ( <b>8</b> )     | A       | 1,4                        | 90            | 4,5                              | <b>17</b> (24)           |
| 1-Benzylpyrazol ( <b>9</b> )     | D       | 1,3                        | 90            | 4,0                              | <b>18</b> (21)           |

a) Unter den angegebenen Versuchsbedingungen liess sich die photolytische Umwandlung von 4-Nitropyrazol, 4-Chlorpyrazol sowie 1-Benzoylpyrazol in die entsprechenden Imidazolderivate nicht nachweisen.

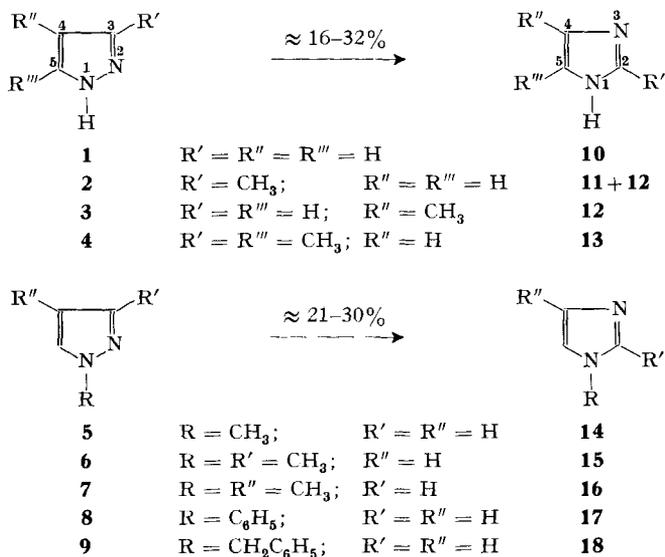
b) A = Dioxan; B = Essigester; C = Methanol; D = 1,2-Dimethoxyäthan.

Die Beobachtung, wonach 1,3-Dimethylpyrazol (**6**) und 1,4-Dimethylpyrazol (**7**) in 1,2- bzw. 1,4-Dimethylimidazol (**15** bzw. **16**) übergehen, zeigt, dass die Gruppierung N(2)–C(3) und nicht die Gruppierung N(1)–C(5) die Bindungsüberkreuzung eingeht. Die Tatsache ferner, dass aus einem Pyrazol stets nur ein einziges Imidazol entsteht (so namentlich aus **3**, **6** und **7** nur **12**, **15** und **16**) schliesst aus, dass vorgängig

<sup>1)</sup> 9. Mitteilung über Photoreaktionen von Heterocyclen; 8. Mitteilung siehe [1].

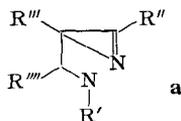
<sup>2)</sup> Die Ausbeuten sind nicht optimiert.

## Formelschema 1



der N,C-Bindungsüberkreuzung eine C(3)-C(4)- oder C(4)-C(5)-Bindungsüberkreuzung stattfindet. Die Einführung von Elektronenakzeptoren (1-Benzoylpyrazol, 4-Chlor- und 4-Nitro-pyrazol) scheint die Photoisomerisierung stark zu erschweren oder zu verhindern: neben unverändertem Ausgangsmaterial resultieren nur harzartige Stoffe<sup>3)</sup>. Hingegen wird 3-Amino-4-cyano-pyrazol mit Licht von 253 nm in 4-Amino-5-cyano-imidazol umgewandelt [6]. Sensibilisierung durch Benzophenon ist nicht unbedingt notwendig, erhöht aber etwas die Ausbeute.

Bereits früher wurde für diese Photoisomerisierung ein über das Azirinderivat **a** verlaufender Reaktionsweg diskutiert [3]. Diese Auffassung findet eine gute Stütze in der kürzlich erschienenen Arbeit von ULLMAN & SINGH [7], die für die lichtinduzierte Umwandlung von 3,5-Diphenylisoxazol in 2,5-Diphenyloxazol ein Benzoylazirin-Derivat als Zwischenprodukt nachgewiesen haben.



*Indazole*: Aus dieser Reihe hat man drei Arten von Verbindungen bestrahlt: a) N(1)-alkylierte Indazole, b) N(2)-alkylierte Indazole, und c) Indazole ohne Substituent an einem der beiden Stickstoffatome. Die genannten Verbindungen wurden in ca. 0,01M Lösung, vornehmlich in 1,2-Dimethoxyäthan, bei Temperaturen zwischen 25 und 90° mit einer Hochdruck-Quecksilberlampe bis zur beginnenden Verfärbung der Lösung bestrahlt. Die Aufarbeitung erfolgte chromatographisch. Die verwendeten Indazole, die Bestrahlungsbedingungen und die Ausbeuten an Photo-

<sup>3)</sup> 4-Chlorimidazol wird durch UV.-Licht nur langsam verändert.

produkten sind in Tabelle 2, die Charakterisierung der Photoprodukte in den Tabellen 6 und 7 enthalten (s. exper. Teil). Sauerstoffausschluss ist nicht unbedingt notwendig. Eine Zusammenfassung der Resultate ist in den folgenden Formelschemata 2-4 wiedergegeben.

Tabelle 2. *Bestrahlung der Indazole*<sup>a)</sup>

| Indazole                               | Lsm <sup>b)</sup> | $c \times 10^3$<br>[Mol/l] | Temp.<br>[°C] | Bestrahlungs-<br>dauer<br>[Std.] | Benz-<br>imidazol<br>[[%]] | Benzo-<br>nitril<br>[[%]]     |
|----------------------------------------|-------------------|----------------------------|---------------|----------------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| Indazol (58)                           | D                 | 1,4                        | 90            | 5                                | <b>65</b> (27,0)           | <b>69</b> (Sp.) <sup>c)</sup> |
|                                        | B                 | 3,5                        | 25            | 14                               | (18,5)                     | (Sp.)                         |
|                                        | C                 | 2,8                        | 25            | 10                               | (13,5)                     | (Sp.)                         |
|                                        | F                 | 1,2                        | 90            | 4                                | (Sp.) <sup>c)</sup>        | (7,0)                         |
|                                        | G                 | 1,2                        | 25            | 1                                | (n. n.) <sup>c)</sup>      | (n. n.)                       |
|                                        | H                 | 1,4                        | 90            | 1                                | (n. n.)                    | (n. n.)                       |
| 1-Methylindazol (19)                   | D                 | 1,5                        | 90            | 5                                |                            | <b>25</b> (33,5)              |
| 2-Methylindazol (29)                   | D                 | 2,1                        | 90            | 1                                | <b>35</b> (96,0)           |                               |
| 3-Methylindazol (53)                   | D                 | 0,7                        | 90            | 6                                | <b>56</b> (36,0)           |                               |
|                                        | C                 | 2,3                        | 25            | 15                               | (19,0)                     |                               |
| 4-Methylindazol (59)                   | B                 | 2,1                        | 25            | 15                               | <b>66</b> (21,5)           | (Sp.)                         |
|                                        | C                 | 2,5                        | 25            | 14                               | (14,0)                     | (Sp.)                         |
| 5-Methylindazol (60)                   | B                 | 3,0                        | 25            | 14                               | <b>67</b> (10,5)           | (Sp.)                         |
|                                        | C                 | 3,0                        | 25            | 14                               | (5,5)                      | (Sp.)                         |
| 6-Methylindazol (61)                   | B                 | 3,0                        | 25            | 15                               | <b>67</b> (18,0)           | (Sp.)                         |
|                                        | C                 | 3,0                        | 25            | 12                               | (11,0)                     | (Sp.)                         |
| 7-Methylindazol (62)                   | D                 | 0,7                        | 90            | 3                                | <b>66</b> (35,0)           | (Sp.)                         |
|                                        | B                 | 3,0                        | 25            | 14                               | (15,5)                     | (Sp.)                         |
|                                        | B                 | 3,0                        | 80            | 14                               | (18,0)                     | (Sp.)                         |
|                                        | C                 | 3,0                        | 25            | 10                               | (9,0)                      | (Sp.)                         |
|                                        | C                 | 3,0                        | 70            | 9                                | (13,0)                     | (Sp.)                         |
|                                        | E                 | 3,0                        | 80            | 14                               | (18,0)                     | (Sp.)                         |
|                                        | A                 | 2,3                        | 25            | 15                               | (26,5)                     | (Sp.)                         |
|                                        | A                 | 0,6                        | 90            | 3                                | (30,5)                     | (Sp.)                         |
|                                        | I                 | 3,0                        | 25            | 12                               | (n. n.)                    | (n. n.)                       |
| 1,7-Dimethylindazol (22)               | D                 | 0,5                        | 90            | 6                                |                            | <b>28</b> (51,0)              |
| 2,4-Dimethylindazol (40)               | D                 | 2,0                        | 90            | 1                                | <b>43</b> (79,0)           |                               |
| 2,5-Dimethylindazol (45)               | D                 | 0,5                        | 90            | 1                                | <b>47</b> (78,5)           |                               |
| 2,6-Dimethylindazol (49)               | D                 | 1,9                        | 90            | 1,5                              | <b>51</b> (83,0)           |                               |
| 2-Äthylindazol (30)                    | D                 | 1,4                        | 90            | 1,3                              | <b>36</b> (73,5)           |                               |
| 3-Äthylindazol (54)                    | D                 | 1,2                        | 90            | 5                                | <b>57</b> (31,5)           |                               |
| 6-Methyl-2-äthyl-indazol (50)          | D                 | 1,3                        | 90            | 1,3                              | <b>52</b> (88,5)           |                               |
| 2-Isopropylindazol (31)                | D                 | 1,8                        | 90            | 1                                | <b>37</b> (92,5)           |                               |
| 4-Methyl-2-isopropyl-indazol (41)      | D                 | 1,8                        | 90            | 1                                | <b>44</b> (66,5)           |                               |
| 2-( <i>t</i> -Butyl)-indazol (32)      | D                 | 1,7                        | 90            | 1                                | <b>38</b> (79,0)           |                               |
| 5,7-Di-( <i>t</i> -butyl)-indazol (70) | D                 | 1,3                        | 90            | 5                                | <b>71</b> (76,5)           | <b>72</b> (2,0)               |
|                                        | F                 | 1,3                        | 90            | 5                                | (24,0)                     | (13,0)                        |

<sup>a)</sup> Unter den angegebenen Versuchsbedingungen liess sich die photolytische Umwandlung von 4-Methyl-2-(*t*-butyl)-indazol, 5-Chlorindazol, 6-Chlorindazol, 2-Phenylindazol, 3-Phenylindazol, 1-Methyl-3-phenyl-indazol, 1,3-Dimethylindazol, 4,5-Benzindazol, 6,7-Benzindazol, sowie 6-Nitroindazol in die entsprechenden Benzimidazole bzw. Benzonitrile nicht nachweisen.

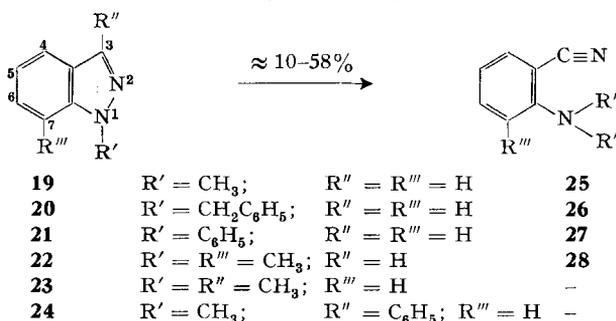
Tabelle 2 (Fortsetzung)

| Indazole                               | Lsm <sup>b)</sup> | $c \times 10^2$<br>[Mol/l] | Temp.<br>[°C] | Bestrahlungs-<br>dauer<br>[Std.] | Benz-<br>imidazol<br>[ (% ) ] | Benzo-<br>nitril<br>[ (% ) ] |
|----------------------------------------|-------------------|----------------------------|---------------|----------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| 6-Methoxyindazol ( <b>64</b> )         | A                 | 0,7                        | 90            | 3                                | <b>68</b> (30,0)              | (n. n.)                      |
| 1-Benzylindazol ( <b>20</b> )          | D                 | 0,6                        | 25            | 14                               |                               | <b>26</b> (9,5)              |
|                                        | A                 | 0,6                        | 90            | 5                                |                               | (7,5)                        |
| 2-Benzylindazol ( <b>33</b> )          | D                 | 0,7                        | 90            | 1                                | <b>39</b> (72,5)              |                              |
| 1-Phenylindazol ( <b>21</b> )          | D                 | 0,8                        | 90            | 2,5                              |                               | <b>27</b> (58,0)             |
| 2-Methyl-5-chlor-indazol ( <b>46</b> ) | D                 | 1,0                        | 90            | 2                                | <b>48 + 35</b><br>(30,0)      |                              |

b) A = Dioxan; B = Essigester; C = Methanol; D = 1,2-Dimethoxyäthan; E = Äthanol; F = Heptan; G = Methylchlorid; H = Eisessig; I = Aceton.

c) Sp. = Spuren; n. n. = unter den angegebenen experimentellen Bedingungen dünn-schicht-chromatographisch nicht nachgewiesen.

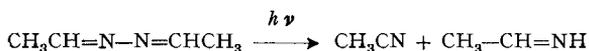
Formelschema 2



a) *N*(1)-alkylierte Indazole (**19–24**), Formelschema 2: Die Verbindungen **19–22** gaben neben unverändertem Ausgangsmaterial ein Photoprodukt, das nicht das *N*(1)-alkylierte Benzimidazol, sondern das unter Öffnung des Pyrazolringes gebildete 2-Alkylamino-benzonitril darstellt. Die präparativen Ausbeuten an den Nitrilen betragen bei den *N*-Methylverbindungen 30–50%, beim 1-Phenylindazol 58%, beim 1-Benzylindazol jedoch nur ca. 10%. Bei Substitution des C(3) durch Methyl oder Phenyl (**23**, **24**) unterbleibt die Photoreaktion; neben Harzen isolierte man hier nur unverändertes Ausgangsmaterial. Offenbar kann deshalb von C(3) nur ein H-Atom (oder Proton) an N(1) wandern.

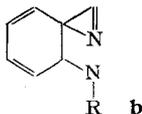
Diese neue photochemische Isomerisierungsreaktion findet eine chemische Parallele in der durch Erhitzen mit Natriumamid in Xylol bewirkten Umwandlung von 1-Aryl- und 1-Alkyl-indazolen in die entsprechenden Nitrile, die allerdings unter den Versuchsbedingungen weiterreagierten [8].

Ein Nitril, nämlich Acetonitril, entsteht neben Ammoniak, Stickstoff, Methan, Äthan und Buten-(2) bei der Gasphasenphotolyse von Acetaldazin. Zur Deutung der experimentellen Fakten wurde unter anderem die nachfolgende intramolekular ablaufende, primäre photochemische Zersetzungsreaktion postuliert [9]:



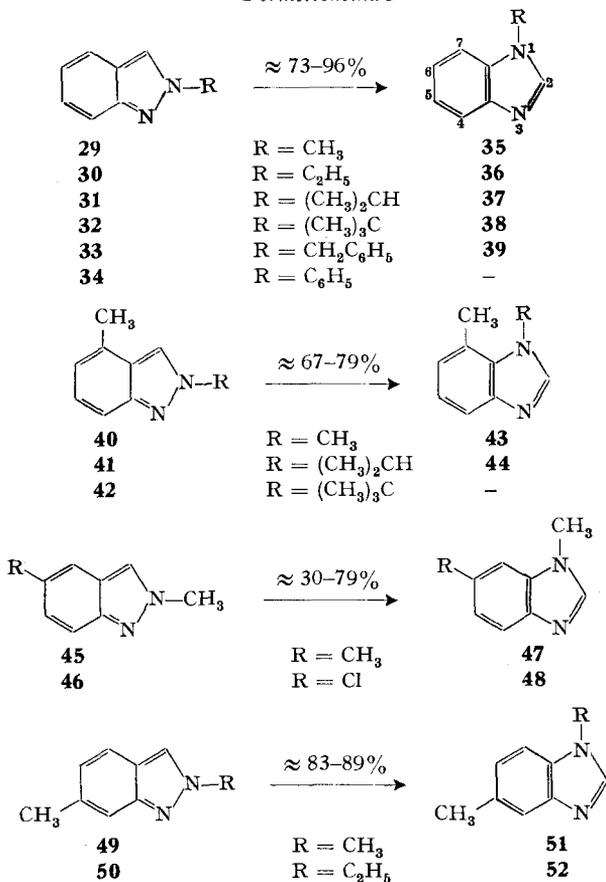
Ob diese Photoreaktion mit derjenigen der N(1)-substituierten Indazole mechanistisch näher verwandt ist, lässt sich zurzeit nicht sagen.

Nimmt man für die Photo-Umlagerung der N(1)-alkylierten Indazole ein Azirin-Zwischenprodukt **b** an, so liesse sich damit wohl die Bildung der Nitrile, aber nicht das Nichtentstehen der entsprechenden Benzimidazole deuten<sup>4)</sup> (siehe später).



b) N(2)-alkylierte Indazole (29–34, 40–42, 45–46, 49–50), Formelschema 3: Diese chinoiden Verbindungen lagern sich mit Ausnahme von **34** und **42** in recht guten Ausbeuten in die entsprechenden 1-alkylierten Benzimidazole um. Ein gutes Lösungsmittel für die Photoreaktion scheint 1,2-Dimethoxyäthan zu sein.

Formelschema 3

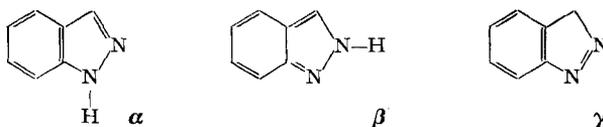


<sup>4)</sup> Salicylsäurenitrile bilden sich neben Benzoxazolen bei der Bestrahlung von Benzisoxazolen [4].

2-Methyl-5-chlor-indazol (**46**) liefert ein uneinheitliches Produkt, das aus ca. 30% eines Gemisches des erwünschten 1-Methyl-6-chlor-benzimidazols (**48**) mit 1-Methylbenzimidazol (**35**) besteht. Aus der Reaktionsträgheit von **34** kann man schliessen, dass N(2) nicht mit einem Arylrest substituiert sein darf. Sterische Gründe (Wechselwirkung der *peri*-ständigen Substituenten im Produkt) sind vermutlich verantwortlich für das starke Absinken der Benzimidazol-Ausbeuten beim Übergang vom N(2)-methylierten zum N(2)-*t*-butylierten 4-Methylindazol (**40** bzw. **42**). N(2)-(*t*-Butyl)-indazol (**32**) liefert das Umlagerungsprodukt **38** in 79-proz. Ausbeute.

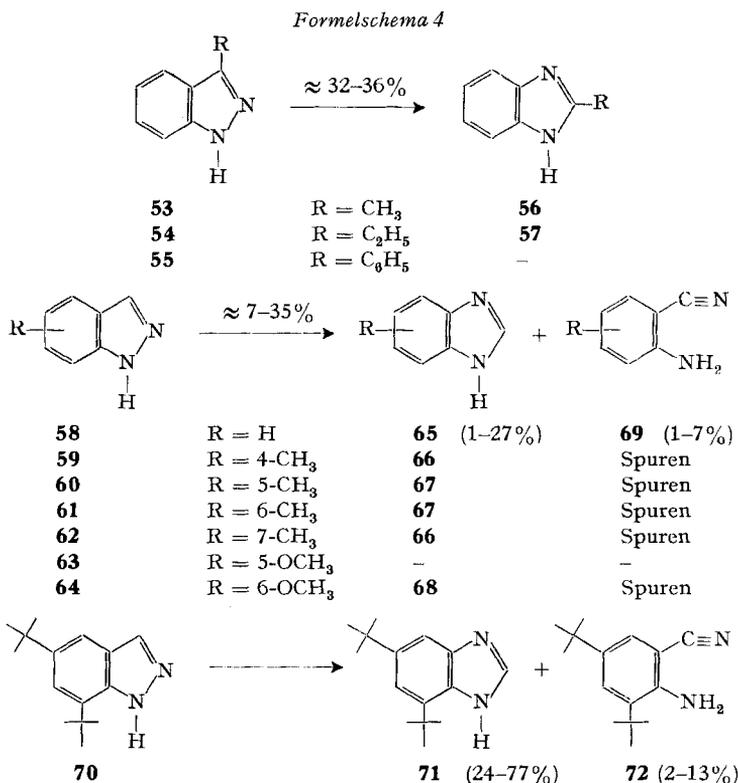
Bei der UV.-spektroskopischen Verfolgung der Umlagerung von 2-Methylindazol (**29**) in Äthanol bei 20° fand man keine Hinweise für das Auftreten von Zwischenprodukten, wie aus der Existenz von zwei isosbestischen Punkten bei 260 und 226 nm hervorgeht. Die gebildeten Benzimidazole sind photochemisch wesentlich stabiler als die Indazole. Bei Kreuzversuchen, die durch Bestrahlung einer Mischung von 2-Äthylindazol (**30**) und 2,6-Dimethylindazol (**49**) in 1,2-Dimethoxyäthan ( $c$  jeweils =  $0,4 \times 10^{-2}M$ ) (Versuch a) sowie eines Gemisches von 2-Äthyl-6-methylindazol (**50**) und 2-Methylindazol (**29**) ( $c = 10^{-2}M$ ) (Versuch b) ausgeführt wurden, liessen sich weder im Versuch a noch im Versuch b «Kreuzprodukte» nachweisen. Die Umlagerungsreaktion ist daher mit grosser Wahrscheinlichkeit intramolekularer Natur. Aus der Edukt-Produkt-Beziehung ergibt sich ferner, dass die Gruppierung –N(2)–C(3)= die Bindungsüberkreuzung eingeht; N(1) verändert seine Stellung hinsichtlich des Benzolkerns nicht.

c) Indazole ohne Substituenten an N(1) und N(2) (**53–55**, **58–64** und **70**), Formelschema 4: Für diese Stoffe sind die drei tautomeren Formen  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  in Betracht zu ziehen.



UV.- [10] und NMR.-spektroskopische [11] Studien haben ergeben, dass im Grundzustand erwartungsgemäss (vgl. [12]) praktisch nur die vollaromatische benzoide Form  $\alpha$  populiert ist. Im angeregten Zustand kann dieses Verhältnis aber verändert sein (vgl. [13]). Ein fixiertes 3*H*-Indazol, nämlich spiro-[Fluoren-9,3'-indazol] liefert bei der Bestrahlung in Benzol unter Abspaltung von Stickstoff ein Diradikal, das in Fluoraden und durch Reaktion mit dem Lösungsmittel in Bifluoraden und 9-Phenylfluoren-Derivate übergeht [14]. Bei unseren Bestrahlungsversuchen wurde das mögliche Auftreten von stickstofffreien Reaktionsprodukten nicht untersucht. Der angeregte Zustand von Verbindungen des Types  $\alpha$  sollte nach unseren Befunden mit den fixierten Indazolsystemen zu 2-Amino-benzonitrilen, der angeregte Zustand der chinoiden Form  $\beta$  zu Benzimidazolen führen. Tatsächlich gibt Indazol (**58**) in 1,2-Dimethoxyäthan neben viel Ausgangsmaterial und etwas Harzen 27% Benzimidazol (**65**) und ca. 1% 2-Amino-benzonitril (**69**). 5,7-Di-(*t*-butyl)-indazol (**70**) liefert unter denselben Bedingungen 77% Imidazol **71** neben 2% Nitril **72**. Im unpolaren Lösungsmittel Heptan fällt die Ausbeute an Imidazol sehr stark (auf 1 bzw. 24%), während diejenige an Nitril auf 7 bzw. 13% zunimmt. Die anderen

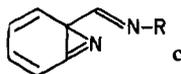
im Schema 4 aufgeführten Indazole liefern mit Ausnahme der 5-Methoxyverbindung – das 6-Methoxyderivat lagert sich zu 30% um – in 11–36% Ausbeute praktisch nur Imidazole. Nitrile liessen sich höchstens in Spuren nachweisen. Aus den nachfolgenden Indazolen liessen sich weder Benzimidazole noch Amino-benzonitrile erhalten: 5-Methoxy-, 5-Chlor-, 6-Chlor- und 6-Nitro-indazol.



Wie erwähnt, ist für die Photo-Umlagerung von 3,5-Diphenylisoxazol in 2,5-Diphenyloxazol das 2-(2*H*)-Benzoylazirin als Zwischenprodukt nachgewiesen worden [7]. Es ist wohl möglich, dass entsprechende Azirin-Zwischenprodukte auch bei der Photo-Umlagerung von alkylierten Isoxazolen zu alkylierten Oxazolen [4], von Benzisoxazolen zu Benzoxazolen [4] und von Pyrazolen zu Imidazolen auftreten. Für die lichtinduzierte Isomerisierung von 3-Hydroxy-isoxazolen zu 2-(3*H*)-Oxazonen lassen sich den Azirinen entsprechende  $\alpha$ -Lactam-Zwischenprodukte postulieren [5].

Während Benzisoxazol und seine *ar.*-Methylderivate mit Licht in 15–50-proz. Ausbeute zu Benzoxazolen umgelagert und in 10–30-proz. Ausbeute zu Salicylsäurenitrilen aufgespalten werden, geben die am N(1) alkylierten Indazole keine Benzimidazole, sondern nur 2-Alkylamino-benzonitrile, obwohl sie elektronisch den Benzisoxazolen entsprechen. Daraus kann geschlossen werden, dass die Zwischenprodukte vom Typ **b** (S. 2248) zumindest keine wichtige Rolle für die Photochemie von N(1)-Alkylindazolen spielen.

Im Falle der N(2)-alkylierten Indazole müsste das **b** entsprechende Azirin-Zwischenprodukt am N(1) eine negative und am N(2) eine lokalisierte positive Ladung tragen. Man würde erwarten, dass solch ein Stoff noch instabiler wäre als **b**. Das alternative, nicht geladene Azirin **c**, das **a** entspricht, kann auf keinen Fall in direkter Weise zu einem N(1)-alkylierten Benzimidazol führen.



Ein allerdings nicht sehr gewichtiger Hinweis gegen das Auftreten von **b** liefert die Beobachtung, dass bei der Photolyse von Indazol in Wasser oder 0,1N wässriger  $H_2SO_4$  zwar Benzimidazol entsteht, die Bildung von Benzisoxazol oder Benzoxazol aber nicht nachgewiesen werden konnte. Diese Stoffe hätten sich bilden können, wenn in **b** die Iminogruppe zur Ketogruppe hydrolysiert worden wäre.

Von den weiteren Formulierungsmöglichkeiten für die Photo-Umlagerung von Indazolen und N(2)-alkylierten Indazolen zu Benzimidazolen ziehen wir eine solche vor, die ein Zwischenprodukt der Struktur **d** mit aromatischem carbocyclischem Ring einschliesst<sup>5) 6)</sup>.



Zusammenfassend ergibt sich, dass die photochemische Umlagerung von Pyrazolen und Indazolen eine allgemeine Reaktion darstellt. Pyrazole und N(2)-alkylierte (aber nicht -phenylierte) Indazole gehen dabei in zum Teil sehr guten chemischen Ausbeuten mit verschiedenen Mechanismen in Imidazole bzw. Benzimidazole über. N(1)-alkylierte oder -phenylierte Indazole führen zu den entsprechenden 2-Aminobenzonitrilen. Am Stickstoff unsubstituierte Indazole geben in 1,2-Dimethoxyäthan bevorzugt Benzimidazole, während in Heptan-Lösung die Nitrilbildung überwiegt. Die erwähnten photochemischen Umlagerungen werden zum Teil durch Substituenten stark beeinflusst.

Dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS danken wir sehr für die Unterstützung dieser Arbeit. Den Herren PD Dr. M. HESSE und H. BILD verdanken wir die Massenspektren, Herrn H. FROHOFER die Analysen.

### Experimenteller Teil

*Allgemeine Bemerkungen:* Smp. auf Monoskop IV (unkorrigiert). UV.-Spektren in 95-proz. Äthanol; Angaben der Extremwerte in nm (log $\epsilon$ ). IR.: Angaben in  $cm^{-1}$ . Massenspektren (MS.) an ATLAS CH-4; Direkteinlass; 70 eV; Angaben in  $m/e$  (%). NMR.-Spektren bei 60 MHz in  $CDCl_3$ ; chemische Verschiebungen relativ zu internem Tetramethylsilan. – Dünnschichtchromatogramme an Kieselgel G (MERCK). Cer(IV)-sulfat-Reagens (CR): Helv. 29, 1853 (1946); 33, 512 (1950). Kaliumjodoplatinat (KP): Helv. 35, 29 (1952). Präparative Chromatogramme an Kieselgel (MERCK; 0,05–0,2 mm). Als Laufmittel für die Dünnschichtchromatogramme und für präparative Trennungen dienten Benzol, Chloroform/Pentan (1:1), Benzol/Essigester-Gemisch (13:1), Essigester und Essigester/Methanol-Gemische (vgl. Tab. 3). Gas-Chromatogramme an ERBA Fractovap

<sup>5)</sup> Diese Photoreaktion wird von Prof. H. LABHART und cand. chem. J. P. DUBOIS, Physikalisch-chemisches Institut der Universität Zürich, zurzeit weiter untersucht; vgl. [15].

<sup>6)</sup> Phänomenologisch verwandt sind die photochemischen Arylthiophen-Umlagerungen [16], die in sehr geringer Ausbeute realisierte Pyrazin  $\rightarrow$  Pyrimidin-Umlagerung [17] und die Decarboxylierung von N-Phenylsydnon [18].

Mod. C p-AID/ff mit Polyäthylenglykol 2000 auf Chromosorb W, 100–120 mesh, und 4% XE-60 an Chromosorb G, 80–100 mesh. – Abdampfoperationen im Rotationsverdampfer bei 20–30°. Destillationen im Kugelrohr und Luftbad. Bestrahlungen in halbzylindrischen Quarzgefäßen [19] mit PHILIPS 93 110-E-Hochdrucklampen und HANAU NK-6/20-Niederdrucklampen unter Argon. Bei Sauerstoffanwesenheit tritt raschere Verfärbung der Reaktionslösung auf. Lösungsmittel und Temperaturen (Wasserbad) siehe Tab. 1 und 2. – Lösungsmittel: Ohne besondere Reinigung wurden verwendet die MERCK-Präparate: Methanol, Heptan, Methylenchlorid und Aceton; Essigsäure-äthylester sowie Eisessig und 99-proz. Feinsprit wurden frisch destilliert; Dioxan und 1,2-Dimethoxyäthan wurden fraktioniert und die Mittelfraktion vor Versuchsbeginn über Alox (WOELM, neutral, Aktivität I) filtriert. – Die Ausgangsmaterialien und die Photoprodukte wurden, soweit bekannt, nach den Angaben der Literatur hergestellt; neue Verbindungen siehe unter 3. und 4.

Tabelle 3. Lösungsmittelgemische für Dünnschichtchromatographie und präparative Chromatogramme

| LSm. | Zusammensetzung        | LSm. | Zusammensetzung          |
|------|------------------------|------|--------------------------|
| I    | Benzol                 | V    | Essigester/Methanol 15:1 |
| II   | Pentan/Chloroform 1:1  | VI   | Essigester/Methanol 13:1 |
| III  | Essigester             | VII  | Essigester/Methanol 10:1 |
| IV   | Benzol/Essigester 13:1 | VIII | Essigester/Methanol 9:1  |

**1. Bestrahlung von Pyrazolen.** – Herstellung der Ausgangsmaterialien nach Angaben der Literatur; Reinheitskontrolle durch Dünnschicht- und Gas-Chromatographie sowie (wo möglich) durch Smp. und Analysen (Tab. 4).

Tabelle 4. Charakterisierung der Pyrazole und Imidazole

| Substanz                  | Rf-Werte <sup>a)</sup><br>Essigester/<br>Methanol (9:1) | Farb-<br>reaktionen <sup>b)</sup> | Identifikation <sup>c)</sup> |
|---------------------------|---------------------------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------|
| Pyrazol (1)               | 0,62                                                    | gelbbraun                         |                              |
| 3-Methylpyrazol (2)       | 0,53                                                    | blaugrau                          |                              |
| 4-Methylpyrazol (3)       | 0,61                                                    | braun                             |                              |
| 3,5-Dimethylpyrazol (4)   | 0,52                                                    | graubraun                         |                              |
| 1-Methylpyrazol (5)       | 0,61                                                    | graubraun                         |                              |
| 1,3-Dimethylpyrazol (6)   | 0,53                                                    | braun                             |                              |
| 1,4-Dimethylpyrazol (7)   | 0,63                                                    | braun                             |                              |
| 1-Phenylpyrazol (8)       | 0,69                                                    | braun                             |                              |
| 1-Benzylpyrazol (9)       | 0,62                                                    | braun                             |                              |
| Imidazol (10)             | 0,19                                                    | braun                             | A; M.-Smp.; IR.              |
| 2-Methylimidazol (11)     | 0,23                                                    | graubraun                         | A; M.-Smp.; IR.              |
| 4-Methylimidazol (12)     | 0,22                                                    | graubraun                         | IR.; Pikrat; A               |
| 2,5-Dimethylimidazol (13) | 0,14                                                    | graubraun                         | A; M.-Smp.; IR.; Pikrat      |
| 1-Methylimidazol (14)     | 0,23                                                    | braun                             | IR.; Pikrat; A               |
| 1,2-Dimethylimidazol (15) | 0,13                                                    | graubraun                         | IR.; Pikrat; A               |
| 4-Dimethylimidazol (16)   | 0,15                                                    | blaugrau                          | IR.; Pikrat; A               |
| 1-Phenylimidazol (17)     | 0,41                                                    | graubraun                         | IR.; Pikrat; A               |
| 1-Benzylimidazol (18)     | 0,29                                                    | blaugrau                          | A; M.-Smp.; IR.              |

<sup>a)</sup> Für die präparative Chromatographie der Photolyselösungen diente dasselbe Lsm.

<sup>b)</sup> Besprühen CR + KP.

<sup>c)</sup> A: Analyse; M.-Smp.: Misch-Schmelzpunkt; Pikrat: Identifikation durch Smp. und Misch-Smp. des Pikrates.

1-Methylimidazol (14) aus 1-Methylpyrazol (5): Man löste in 120 ml Essigester 254 mg 1-Methylpyrazol ( $c = 2,6 \times 10^{-3} M$ ) und 25 mg Benzophenon ( $c = 1,2 \times 10^{-3} M$ ). Die Lösung wurde bei 25° 38 Std. unter Argon mit der Hg-Hochdrucklampe bestrahlt. Ein Dünnschichtchromatogramm der nun schwach gelb gefärbten Photolyselösung zeigte neben Harzen, unverändertem Ausgangsmaterial und Benzophenon die Anwesenheit eines neuen Produktes an. Nach sorgfältigem Abdampfen wurde der Rückstand mit Gemisch VIII an Kieselgel ( $12 \times 2$  cm) chromatographiert. Zuerst wurden Benzophenon und 1-Methylpyrazol und dann das Photoprodukt eluiert; nach Destillation bei 40–50°/0,01 Torr erhielt man 75 mg (29%) eines farblosen, hygroskopischen Öls, das auf Grund seines Rf-Wertes und des IR.-Spektrums identisch mit 1-Methylimidazol war. Ferner hat man das Photoprodukt in das *Pikrat* umgewandelt: Smp. und Misch-Smp. nach Umkristallisieren aus Wasser: 157–158°.

$C_{10}H_9O_7N_5$  (311,20) Ber. C 38,59 H 2,92 N 22,51% Gef. C 38,38 H 3,23 N 22,70%

Tabelle 5. Dünnschichtchromatographie und Farbreaktionen von Indazolen

| Indazole                              | R <sub>ST</sub> -Wert <sup>a)</sup> | Farbreaktion <sup>b)</sup> | Farbreaktion <sup>c)</sup> |
|---------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Indazol                               | 1,00                                | braun                      | blau                       |
| 1-Methylindazol                       | 0,98                                | gelb                       | dunkelblau                 |
| 2-Methylindazol                       | 0,80                                | dunkelblau                 | dunkelblau                 |
| 3-Methylindazol                       | 0,95                                | gelb                       | violett                    |
| 4-Methylindazol                       | 1,04                                | braun                      | dunkelblau                 |
| 5-Methylindazol                       | 1,00                                | braun                      | blau                       |
| 6-Methylindazol                       | 0,95                                | braun                      | braunblau                  |
| 7-Methylindazol                       | 0,98                                | braun                      | blaugrau                   |
| 1,7-Dimethylindazol                   | 1,00                                | gelb                       | violett                    |
| 2,4-Dimethylindazol                   | 0,86                                | blau                       | blau                       |
| 2,5-Dimethylindazol                   | 0,78                                | gelbbraun                  | hellblau                   |
| 2,6-Dimethylindazol                   | 0,76                                | gelb                       | braun                      |
| 2-Äthylindazol                        | 0,89                                | gelb                       | blau                       |
| 3-Äthylindazol                        | 1,02                                | hellgelb                   | hellblau                   |
| 6-Methyl-2-äthyl-indazol              | 0,97                                | gelb                       | braunblau                  |
| 2-Isopropylindazol                    | 0,95                                | gelbbraun                  | braunblau                  |
| 4-Methyl-2-isopropyl-indazol          | 1,00                                | gelb                       | blaubraun                  |
| 2-( <i>t</i> -Butyl)-indazol          | 1,03                                | gelbbraun                  | blauviolett                |
| 4-Methyl-2-( <i>t</i> -butyl)-indazol | 1,04                                | gelb                       | braunblau                  |
| 5,7-Di-( <i>t</i> -butyl)-indazol     | 1,03                                | gelbbraun                  | braun                      |
| 5-Methoxyindazol                      | 0,94                                | braun                      | braun                      |
| 6-Methoxyindazol                      | 0,91                                | braun                      | braun                      |
| 5-Chlorindazol                        | 0,97                                | braun                      | dunkelblau                 |
| 1-Benzylindazol                       | 1,06                                | gelb                       | gelbbraun                  |
| 6-Chlorindazol                        | 1,02                                | braun                      | braun                      |
| 2-Benzylindazol                       | 1,07                                | violettbraun               | blau                       |
| 1-Phenylindazol                       | 1,06                                | gelb                       | braun                      |
| 2-Phenylindazol                       | 1,10                                | gelb                       | dunkelbraun                |
| 3-Phenylindazol                       | 1,06                                | gelb                       | dunkelviolett              |
| 1-Methyl-3-phenyl-indazol             | 1,04                                | gelb                       | braun                      |
| 4,5-Benzindazol                       | 0,97                                | gelb                       | blaubraun                  |
| 6,7-Benzindazol                       | 1,00                                | gelb                       | dunkelbraun                |
| 6-Nitroindazol                        | 1,02                                | gelb                       | braunblau                  |
| 2-Methyl-5-chlor-indazol              | 0,86                                | –                          | blau                       |

a) R<sub>ST</sub>-Wert: Rf-Werte bezogen auf die Wanderungsstrecke von Indazol = 1,00.

b) KP.

c) CR + KP.

In analoger Weise wurden die anderen Experimente ausgeführt (Tab. 1 und 4). Das Lösungsmittel (Methanol, Essigester, Dioxan und 1,2-Dimethoxyäthan) scheint keinen grossen Einfluss auf die Ausbeute an Imidazol zu haben. Im Dunkeln keine Reaktion.

*2- und 4-Methylimidazol (11 bzw. 12) aus 3-Methylpyrazol (2)*: 256 mg **2** ( $c = 2,6 \times 10^{-2} M$ ) und 25 mg Benzophenon wurden in 120 ml siedendem Dioxan 4,5 Std. mit der Hochdrucklampe bestrahlt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das Rohprodukt mit VIII an Kieselgel ( $12 \times 1,2$  cm) chromatographiert. Nach Abtrennung von Benzophenon und unumgesetztem Ausgangsmaterial erhielt man die Photoprodukte enthaltenden Fraktionen. Nach dem Abdampfen und Destillieren bei  $45-60^{\circ}/0,01$  Torr resultierte ein farbloses Öl (82,5 mg; 32%). Auf Grund von 60-MHz-NMR-Spektren bestand dieses Gemisch aus  $52 \pm 5\%$  4-Methylimidazol und  $48 \pm 5\%$  2-Methylimidazol. Ersteres zeigt ein Dublett ( $J \approx 1$  Hz) bei 7,58 ppm (H-2), ein Multipllett von 6,9-6,7 ppm (H-5) und ein Methyl-Dublett ( $J \approx 1$  Hz) bei 2,28 ppm. Im 2-Methylimidazol erscheinen die beiden Protonen 4 und 5 als Singulett bei 6,98 ppm und die Methylgruppe als Singulett bei 2,43 ppm; die bei sehr kleiner Feldstärke erscheinenden NH-Signale wurden nicht gemessen.

Aus dem Gemisch der Imidazole liess sich durch Umkristallisieren aus Pentan das bei  $137-138^{\circ}$  schmelzende 2-Methylimidazol abtrennen und auf übliche Weise identifizieren.

**2. Bestrahlung von Indazolen.** - Vgl. Tab. 2, 5, 6 und 7. Nach einem Vorversuch gaben Bestrahlungen mit Hochdrucklampen raschere Reaktionen, so dass stets diese Lichtquelle (PHILIPS 93110 E) verwendet wurde. Bestrahlungsgefässe: Quarz.

*1-Methyl-benzimidazol (35) aus 2-Methylindazol (29)*: 100 mg **29** ( $c = 2,1 \times 10^{-2} M$ ) in 35 ml 1,2-Dimethoxyäthan wurden bei  $90^{\circ}$  1 Std. mit einer Hg-Hochdrucklampe bestrahlt. Nach dieser

Tabelle 6. *Dünnschichtchromatographie und Farbreaktionen von Benzimidazolen und 2-Aminobenzonitrilen*

| Benzimidazole                                 | R <sub>ST</sub> -Wert <sup>a)</sup> | Farbreaktion <sup>b)</sup> | Farbreaktion <sup>c)</sup> |
|-----------------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Benzimidazol                                  | 0,40                                | gelb                       | hellblau                   |
| 1-Methyl-benzimidazol                         | 0,35                                | blau                       | blau                       |
| 2-Methyl-benzimidazol                         | 0,34                                | blau                       | blau                       |
| 4-Methyl-benzimidazol                         | 0,46                                | gelb                       | hellblau                   |
| 5-Methyl-benzimidazol                         | 0,41                                | gelb                       | blau                       |
| 6-Methoxy-benzimidazol                        | 0,45                                | gelb                       | braun                      |
| 1,7-Dimethyl-benzimidazol                     | 0,55                                | blau                       | blau                       |
| 1,6-Dimethyl-benzimidazol                     | 0,41                                | blaugrün                   | blaugrün                   |
| 1,5-Dimethyl-benzimidazol                     | 0,40                                | blau                       | braunblau                  |
| 1-Äthyl-benzimidazol                          | 0,62                                | blaugrün                   | braun                      |
| 2-Äthyl-benzimidazol                          | 0,65                                | gelb                       | braunblau                  |
| 5-Methyl-1-äthyl-benzimidazol                 | 0,62                                | blaubraun                  | braun                      |
| 1-Isopropyl-benzimidazol                      | 0,71                                | braun                      | blaubraun                  |
| 1-Isopropyl-7-methyl-benzimidazol             | 0,69                                | gelb                       | braun                      |
| 1-( <i>t</i> -Butyl)-benzimidazol             | 0,80                                | blau                       | braun                      |
| 5,7-Di-( <i>t</i> -butyl)-benzimidazol        | 0,54                                | gelbbraun                  | braunblau                  |
| 1-Benzyl-benzimidazol                         | 0,78                                | violett                    | dunkelbraun                |
| 1-Methyl-6-chlor-benzimidazol                 | 0,40                                | blau                       | braun                      |
| 2-Methylamino-benzonitril                     | 1,15                                | gelb                       | hellblau                   |
| 2-Methylamino-3-methyl-benzonitril            | 1,04                                | blau                       | blaugrau                   |
| 2-Phenylamino-benzonitril                     | 1,10                                | gelb                       | gelbbraun                  |
| 2-Benzylamino-benzonitril                     | 1,07                                | gelb                       | braun                      |
| 2-Amino-3,5-di-( <i>t</i> -butyl)-benzonitril | 1,21                                | gelb                       | braungelb                  |

a) R<sub>ST</sub>-Wert: R<sub>f</sub>-Werte bezogen auf die Wanderungsstrecke von Indazol = 1,00.

b) KP.

c) KP+CR.

Tabelle 7. Charakterisierung der Photoprodukte aus Indazolen

| Photoprodukte                                      | Smp.     | Identifikation <sup>a)</sup> |
|----------------------------------------------------|----------|------------------------------|
| Benzimidazol (65)                                  | 175–176° | A; M.-Smp.; IR.              |
| 2-Aminobenzonitril (69)                            | 170–171° | A; M.-Smp.; IR.              |
| 2-Methylamino-benzonitril (25)                     | 69– 70°  | A; M.-Smp.; IR.              |
| 1-Methyl-benzimidazol (35)                         | 64°      | M.-Smp.; IR.; Pikrat; A      |
| 2-Methyl-benzimidazol (56)                         | 174–176° | A; M.-Smp.; IR.              |
| 4(7)-Methyl-benzimidazol (66)                      | 144–145° | A; Smp.; IR.                 |
| 5(6)-Methyl-benzimidazol (67)                      | 113–114° | A; Smp.; IR.                 |
| 2-Methylamino-3-methyl-benzonitril (28)            | 69– 70°  | A; Smp.; IR.                 |
| 1,7-Dimethyl-benzimidazol (43)                     | 72– 73°  | A; Smp.; IR.; Pikrat         |
| 1,6-Dimethyl-benzimidazol (47)                     | 73– 74°  | A; Smp.; IR.                 |
| 1,5-Dimethyl-benzimidazol (51)                     | 91– 93°  | A; M.-Smp.; IR.              |
| 2-Äthyl-benzimidazol (57)                          | 177–178° | A; M.-Smp.; IR.              |
| 1-Äthyl-benzimidazol (36)                          | Öl       | IR.; Pikrat; M.-Smp.; A      |
| 1-Äthyl-5-methyl-benzimidazol (52)                 | Öl       | IR.; Pikrat; Smp.; A         |
| 1-Isopropyl-benzimidazol (37)                      | Öl       | IR.; Pikrat; Smp.; A         |
| 1-Isopropyl-7-methyl-benzimidazol (44)             | 53– 55°  | A; Smp.; IR.; UV.            |
| 1-( <i>t</i> -Butyl)-benzimidazol (38)             | Öl       | A; IR.                       |
| 5,7(4,6)-Di-( <i>t</i> -butyl)-benzimidazol (71)   | 159–160° | A; Smp.; IR.; MS.            |
| 2-Amino-3,5-di-( <i>t</i> -butyl)-benzonitril (72) | Öl       | A; IR.; MS.; Pikrat          |
| 6(5)-Methoxy-benzimidazol (68)                     | 122–123° | A; Smp.; IR.                 |
| 2-Benzylamino-benzonitril (26)                     | 113–114° | A; M.-Smp.; IR.; MS.         |
| 1-Benzyl-benzimidazol (39)                         | 115–116° | A; M.-Smp.; IR.              |
| 2-Phenylamino-benzonitril (27)                     | 47– 48°  | A; Smp.; IR.; MS.            |
| 1-Methyl-6-chlor-benzimidazol (48)                 | 125–126° | UV.; IR.; Smp.; MS.          |

<sup>a)</sup> A: Analyse; Pikrat: Identifikation durch Smp. und Misch-Smp. des Pikrates.

Zeit liess sich dünn-schichtchromatographisch kein Ausgangsmaterial mehr nachweisen. Anschliessend wurde abgedampft und der Rückstand an Kieselgel mit VII chromatographiert. Das einheitliche Hauptprodukt wurde bei 55–60°/0,01 Torr als farbloses Öl destilliert. Ausbeute 96 mg (96%). IR.-Spektrum (CHCl<sub>3</sub>) identisch mit demjenigen von authentischem 1-Methyl-benzimidazol. Das aus dem Photoprodukt bereitete, aus Äthanol umkristallisierte *Pikrat* schmolz bei 244–245°; ebenso die Mischprobe.

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub> (361,27) Ber. C 46,51 H 3,07 N 19,38% Gef. C 46,46 H 3,11 N 19,08%

Bei der spektrophotometrischen Untersuchung der Photoreaktion erhielt man eine Kurvenschar mit zwei isobestischen Punkten bei 260 und 226 nm; Hinweise für das Auftreten eines weiteren Photoproduktes ergaben sich hierbei nicht.

*1-Methyl-6-chlor-benzimidazol (48) aus 2-Methyl-5-chlor-indazol (46)*: 202 mg **46** ( $c = 1,0 \times 10^{-2} M$ ) in 130 ml 1,2-Dimethoxyäthan wurden bei 90° 2 Std. mit einer Hg-Hochdrucklampe bestrahlt. Die stark braun gefärbte, etwas trübe Photolyselösung wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand an Kieselgel mit Chloroform/Methanol (9:1) chromatographiert. Zunächst wurde unverändertes **46** eluiert, gefolgt vom Hauptphotoprodukt mit blauer KP-Reaktion. Destillation bei 55–65°/0,01 Torr gab 60 mg (30%) eines teils öligen, teils festen Produktes. Auf Grund der MS. ( $M^+ = 132$ ; Öl), ( $M^+ = 166$ ; Festkörper) handelt es sich um ein Gemisch aus *1-Methyl-benzimidazol (35)* (Hauptkomponente) und *1-Methyl-6-chlor-benzimidazol (48)*. Smp. des Festkörpers (Petroläther): 125–126°. UV.:  $\lambda_{max}$  253 (3,77), 258 (3,77), 281 (3,74), 288 (3,75);  $\lambda_{infl}$  275 (3,65);  $\lambda_{min}$  229 (3,25), 256 (3,76), 268 (3,59), 285 (3,49).

*5,7-(= 4,6)-Di-(*t*-butyl)-benzimidazol (71) und 2-Amino-3,5-di-(*t*-butyl)-benzonitril (72) aus 5,7-Di-(*t*-butyl)-indazol (70)*: 150 mg des Indazols ( $c = 1,3 \cdot 10^{-2} M$ ) in 35 ml *n*-Heptan wurden bei 90° 5 Std. mit einer Hochdrucklampe bestrahlt. Nach dem Eindampfen wurde der Rückstand an Kieselgel (10 × 1,8 cm) mit IV chromatographiert. Zunächst wurde ein Photoprodukt mit gelb-

brauner KP-CR-Reaktion eluiert. Destillation bei 100°/0,001 Torr gab 13,5 mg (13%) farbloses Öl, das allmählich kristallisierte. Es handelt sich um 2-Amino-3,5-di-(*t*-butyl)-benzonitril (**72**). IR. ( $\text{CCl}_4$ ): 3546, 3425 ( $-\text{NH}_2$ ), 2217 ( $\text{ArCN}$ ), 1626, 1481, 1447.

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_2$  (230,34) Ber. C 78,21 H 9,63 N 12,71% Gef. C 77,66 H 9,46 N 12,10%

Anschliessend wurde unverändertes Ausgangsmaterial und dann ein weiteres Photoprodukt mit blaubrauner KP-CR-Reaktion eluiert. Nach Destillation bei 130–140°/0,01 Torr erhielt man 25,4 mg (24%) farblose Kristalle von **71**, die mehrmals aus Essigester/Petroläther umkristallisiert wurden. Smp. 159–160°. IR. ( $\text{CHCl}_3$ ): 3472 ( $-\text{NH}$ ), 1618, 1595, 1481. MS.: 230 (26%,  $M^+$ ), 215 (100%), 199 (12%), 188 (12%), 159 (10%), 100 (6%), 86 (11%).

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_2$  (230,34) Ber. C 78,21 H 9,63 N 12,17% Gef. C 77,51 H 9,43 N 12,17%

Bei der Wiederholung des Experimentes in 1,2-Dimethoxyäthan entstand das Nitril **72** nur in 2-proz., das Imidazol-Derivat **71** dagegen in 77-proz. Ausbeute.

2-Methylamino-benzonitril (**25**) aus 1-Methylindazol (**19**): 100 mg 1-Methylindazol ( $c = 1,5 \times 10^{-2}\text{M}$ ) in 130 ml 1,2-Dimethoxyäthan wurden 5 Std. bei 90° bestrahlt. Nach dem Abdampfen wurde der Rückstand an Kieselgel ( $13 \times 1,2$  cm) mit Benzol/Essigester (15:1) chromatographiert. Das Photoprodukt mit hellblauer KP-CR-Reaktion wurde zuerst eluiert und dann bei 55–65°/0,01 Torr sublimiert. Man erhielt 33,4 mg (33%). Smp. 69–70°; Misch-Smp. mit authentischem 2-Methylamino-benzonitril ebenso. Auch die IR.-Spektren ( $\text{CHCl}_3$ ) waren identisch.

$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_2$  (132,19) Ber. C 72,71 H 6,10 N 21,19% Gef. C 72,45 H 6,41 N 21,03%

Neben dem Nitril wurde noch unverändertes Ausgangsmaterial isoliert.

Kreuzversuche. – Versuch a: 57,5 mg 2-Äthylindazol (**30**) und 57,5 mg 2,6-Dimethylindazol (**49**) ( $c =$  jeweils  $1,4 \times 10^{-2}\text{M}$ ) in 100 ml 1,2-Dimethoxyäthan wurden 75 Min. bei 90° bestrahlt. Das Gemisch der Photoprodukte wurde bei 60–100°/0,01 Torr destilliert (101 mg) und gas-chromatographisch untersucht, wobei sich nur 1-Äthyl-**(36)** und 1,5-Dimethyl-benzimidazol (**51**) feststellen liessen. – Bei einem analog ausgeführten Versuch b ( $c = 1,1 \times 10^{-2}\text{M}$ ) mit 6-Methyl-2-äthyl-indazol (**50**) und 2-Methylindazol (**29**) entstanden nur 1-Äthyl-5-methyl-benzimidazol (**52**) und 1-Methyl-benzimidazol (**35**). – Zur Kontrolle der Empfindlichkeit hat man je 40,3 mg 2-Äthylindazol und 2,6-Dimethylindazol ( $c =$  jeweils  $0,3 \times 10^{-2}\text{M}$ ) wie oben bestrahlt. Der Photolyse-lösung wurde vor der Aufarbeitung je 1,1 mg 1-Methyl- und 1-Äthyl-5-methyl-benzimidazol (**35** bzw. **52**) zugegeben. Bei der gas-chromatographischen Analyse liessen sich alle vier Imidazole, nämlich ausser den zugefügten das 1,5-Dimethyl- und das 1-Äthyl-benzimidazol (**51** bzw. **36**), ohne Schwierigkeiten nachweisen.

3. Synthese von Indazolen. – 3.1. 1,7-Dimethylindazol (**22**): Ein Gemisch von 1,32 g 7-Methylindazol, 2,84 g Methyljodid und 0,35 g Natrium wurde in wasserfreiem Methanol 3 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Einengen der Reaktionslösung wurde der Rückstand mit Wasser versetzt und dreimal mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung wurde mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und eingengt. Das zurückbleibende Öl wurde an Kieselgel ( $12 \times 1,2$  cm) mit IV chromatographiert. Zuerst wurde das 1,7-Dimethylindazol (gelbe KP), dann unverändertes 7-Methylindazol (braune KP) und schliesslich 2,7-Dimethylindazol (tiefblaue KP) eluiert. Die erste Fraktion gab nach dreimaligem Umkristallisieren aus Petroläther und anschliessender Sublimation bei 45–50°/0,01 Torr farblose Kristalle vom Smp. 50–51°; 0,68 g (47%). – UV.:  $\lambda_{\text{max}}$  256 (3,57), 263 (3,54), 292 (3,66);  $\lambda_{\text{infl}}$  269 (3,35), 295 (3,64), 303 (3,50);  $\lambda_{\text{min}}$  233 (3,00), 260 (3,52), 273 (3,28). IR. ( $\text{CHCl}_3$ ): 1613, 1511, 1456.

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2$  (146,19) Ber. C 73,94 H 6,90 N 19,16% Gef. C 73,40 H 6,94 N 19,50%

3.2. 2,4-Dimethylindazol (**40**): 1 g 4-Methylindazol wurde mit 4 g Methyljodid 5 Std. im zugeschmolzenen Rohr auf 110° erhitzt. Nach dem Verdampfen des Methyljodids wurde der Rückstand mit wenig Wasser versetzt, mit 2N wässriger KOH alkalisch gestellt und dreimal mit Äther extrahiert. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde das zurückbleibende Öl an Kieselgel ( $10 \times 1,2$  cm) mit Benzol/Essigester (10:1) chromatographiert. Nach wenig 1,4-Dimethylindazol und unverändertem 4-Methylindazol wurde das 2,4-Dimethylindazol (blaue KP) eluiert. Man erhielt nach dreimaligem Umlösen 0,84 g (76%) farblose Kristalle vom Smp. 41–42°. – UV.:  $\lambda_{\text{max}}$  276 (3,79), 295 (3,81);  $\lambda_{\text{infl}}$  271 (3,70);  $\lambda_{\text{min}}$  240 (2,81), 282 (3,71). IR. ( $\text{CHCl}_3$ ): 1621, 1572, 1511, 1460, 1439.

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2$  (146,19) Ber. C 73,94 H 6,90 N 19,16% Gef. C 73,64 H 7,16 N 19,21%

3.3. *2,6-Dimethylindazol* (**49**): Die Darstellung aus 6-Methylindazol erfolgte wie unter 3.2. beschriebenen. Lange farblose Kristalle aus Petroläther, Smp. 52–53°. Ausbeute 72%. – UV.:  $\lambda_{max}$  280 (3,91), 287 (3,90);  $\lambda_{infl}$  272 (3,81);  $\lambda_{min}$  239 (2,81), 285 (3,89). IR. (CCl<sub>4</sub>): 1642, 1504, 1445. MS.: 146 (100%, M<sup>+</sup>), 145 (58%), 131 (32%), 118 (12%), 77 (18%).

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub> (146,19) Ber. C 73,94 H 6,90 N 19,16% Gef. C 74,33 H 7,54 N 19,41%

3.4. *4-Methyl-2-isopropyl-indazol* (**41**): Die Darstellung erfolgte durch 6-stdg. Erhitzen von 4-Methylindazol mit der fünffachen Menge Isopropylbromid im zugeschmolzenen Rohr auf 120°. Man erhielt nach Chromatographie ein farbloses Öl, das bei 45–50°/0,01 Torr destilliert wurde; 65%. – UV.:  $\lambda_{max}$  276 (3,83), 294 (3,84);  $\lambda_{infl}$  269 (3,75);  $\lambda_{min}$  240 (2,77), 283 (3,78). IR. (CHCl<sub>3</sub>): 1623, 1572, 1515, 1462.

Das dreimal aus Methanol umkristallisierte *Pikrat* schmolz bei 171–173°.

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub> (403,35) Ber. C 50,62 H 4,25 N 17,36% Gef. C 50,02 H 4,55 N 16,86%

3.5. *2-(t-Butyl)-indazol* (**32**): Die Darstellung erfolgte durch 5-stdg. Erhitzen von Indazol mit *t*-Butylchlorid im Rohr auf 110°. Nach Umkristallisieren aus Petroläther erhielt man lange farblose Nadeln vom Smp. 52–53°; 64%. – UV.:  $\lambda_{max}$  275 (3,78), 295 (3,76);  $\lambda_{infl}$  263 (3,55);  $\lambda_{min}$  237 (3,72), 284 (3,72). IR. (CHCl<sub>3</sub>): 1629, 1508, 1460. MS.: 174 (21%, M<sup>+</sup>), 118 (100%), 91 (14%).

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> (174,24) Ber. C 75,82 H 8,10 N 16,08% Gef. C 76,05 H 8,36 N 16,06%

3.6. *6-Methoxyindazol* (**64**): Die Darstellung aus 2-Methyl-5-methoxy-anilin erfolgte nach der Vorschrift von HUISGEN & NAKATEN [20] für Indazol. Das Produkt wurde durch mehrfaches Umkristallisieren aus Petroläther und anschließende Sublimation bei 75–85°/0,01 Torr gereinigt; Smp. 124–125°; 31%. – IR. (CHCl<sub>3</sub>): 3460, 1631, 1587, 1511, 1481, 1460, 1435.

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>2</sub> (148,18) Ber. C 64,85 H 5,44 N 18,91% Gef. C 65,20 H 5,58 N 19,02%

#### 4. Charakterisierung der bisher unbekanntenen, aus den Indazolen gewonnenen Photoprodukte

4.1. *Benzimidazole*. – 4.1.1. *1-(t-Butyl)-benzimidazol* (**38**): Farbloses Öl, durch Destillation bei 60–70°/0,01 Torr. IR. (KBr): 1613, 1580, 1492, 1464.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> (174,24) Ber. C 75,82 H 8,10 N 16,08% Gef. C 75,25 H 8,55 N 15,82%

Beim 4-stdg. Erhitzen von Benzimidazol mit der vierfachen Menge *t*-Butylchlorid im zugeschmolzenen Rohr auf 110° wurde ebenfalls 1-(*t*-Butyl)-benzimidazol erhalten. Von nicht umgesetztem Benzimidazol wurde durch Chromatographie an Kieselgel mit Chloroform als Eluierungsmittel abgetrennt. Das Präparat zeigte ein mit dem Photoprodukt identisches IR.-Spektrum.

4.1.2. *1-Äthyl-5-methyl-benzimidazol* (**52**): Farbloses Öl, durch Destillation bei 60–80°/0,01 Torr. IR. (CCl<sub>4</sub>): 1620, 1582, 1482, 1456.

Das aus Methanol umkristallisierte *Pikrat* zeigte den Smp. 197–201°.

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub> (389,32) Ber. C 49,36 H 3,88 N 17,99% Gef. C 48,83 H 3,52 N 17,61%

4.1.3. *1-Isopropyl-7-methyl-benzimidazol* (**44**): Farblose Kristalle (aus Petroläther), Smp. 53–54°. – UV.:  $\lambda_{max}$  251 (3,86), 255 (3,86), 274 (3,60), 282 (3,53);  $\lambda_{infl}$  266 (3,65);  $\lambda_{min}$  226 (3,27), 253 (3,85), 270 (3,58), 279 (3,40). IR. (CCl<sub>4</sub>): 1592, 1492, 1462.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> (174,24) Ber. C 75,82 H 8,10 N 16,08% Gef. C 75,23 H 8,02 N 16,44%

4.1.4. *5,7-Di-(t-butyl)-benzimidazol* (**71**): Siehe unter 2.

4.2. *Benzonitrile*. – 4.2.1. *2-Phenylamino-benzonitril* (**27**): Smp. (aus Petroläther/Essigester) 47–48°. – IR. (CCl<sub>4</sub>): 3413, 3356, 2222, 1592, 1576, 1497, 1456. MS.: 194 (100%, M<sup>+</sup>), 167 (9%), 97 (8%), 57 (24%).

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub> (194,23) Ber. C 80,38 H 5,19 N 14,42% Gef. C 79,91 H 5,22 N 14,44%

4.2.2. *2-Benzylamino-benzonitril* (**26**): Smp. (aus Petroläther/Essigester) 113–114°. – IR. (CHCl<sub>3</sub>): 3448, 2222, 1608, 1580, 1513, 1461, 1453. MS.: 208 (100%, M<sup>+</sup>), 190 (10%), 163 (10%), 131 (15%), 91 (54%).

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> (208,25) Ber. C 80,66 H 5,81 N 13,45% Gef. C 80,63 H 6,08 N 13,29%

2-Benzylamino-benzonitril wurde auch durch 4-stdg. Erhitzen von 2-Amino-benzonitril mit der dreifachen Menge Benzylchlorid im Rohr auf 150° dargestellt. Das Produkt wurde chromatographisch an Kieselgel mit Benzol von nicht umgesetztem Nitril und entstandenen Nebenprodukten gereinigt. IR.-Spektrum und Mischprobe zeigten Identität der beiden Präparate an.

4.2.3. *2-Methylamino-3-methyl-benzonitril (28)*: Smp. (aus Petroläther) 69–70°. IR. (CHCl<sub>3</sub>): 3460, 2207, 1600, 1502, 1479.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub> (146,19) Ber. C 73,94 H 6,90 N 19,16% Gef. C 74,15 H 7,13 N 19,26%

4.2.4. *2-Amino-3,5-di-(*t*-butyl)-benzonitril (72)*: Siehe unter 2.

#### SUMMARY

It is shown that pyrazoles and indazoles undergo photochemical bond-switching.

(1) N- or C-alkylated pyrazoles give in 15–30% yield the corresponding imidazoles. In all cases the N(2) and C(3) atoms are interchanged.

(2) Indazoles fall into three separate classes: a) N(1)-alkylated indazoles, which have fixed benzenoid chromophores, give by opening of the N-N-bond and migration of hydrogen from C(3) to N(1) 2-alkylamino-benzonitriles in 10–60% yield.

(b) N(2)-alkylated indazoles with fixed quinoid chromophores are converted in very good yield into N(1)-alkylated benzimidazoles.

(c) Non-alkylated indazoles react preferentially by way of path b) and hardly or not at all by path a). The relative amounts of the two possible photo-products are strongly dependent on the solvent.

Polar substituents have a strong effect on the photo-rearrangements, and steric effects can also be shown to play a role; for example N(2)-(*t*-butyl)-indazole gives the corresponding imidazole in 79% yield while N(2)-(*t*-butyl)-4-methyl-indazole is not rearranged.

Various other aspects of these photo-reactions are being investigated.

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. DÖRSCHELN, H. TIEFENTHALER, H. GÖTH, P. CERUTTI & H. SCHMID, *Helv.* **50**, 1759 (1967).
- [2] H. TIEFENTHALER, W. DÖRSCHELN, H. GÖTH & H. SCHMID, *Tetrahedron Letters* **40**, 2999 (1964).
- [3] H. GÖTH, H. TIEFENTHALER & W. DÖRSCHELN, *Chimia* **19**, 596 (1965).
- [4] H. GÖTH & H. SCHMID, *Chimia* **20**, 148 (1966); vgl. auch Diplomarbeit H. WOLF, Universität Zürich 1967.
- [5] H. GÖTH, A. R. GAGNEUX, C. H. EUGSTER & H. SCHMID, *Helv.* **50**, 137 (1967).
- [6] J. P. FERRIS & L. E. ORGEL, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 1074 (1966).
- [7] E. F. ULLMAN & B. SINGH, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 1844 (1966).
- [8] B. K. MARTSOKHA & A. M. SIMONOV, *Khim. Geterotsikl. Soedin, Akad. Nauk Latv. SSR* **1965** (5), 779; *Chem. Abstr.* **64**, 11194 (1966).
- [9] R. K. BRINTON, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 842 (1955).
- [10] V. ROUSSEAU & H. G. LINDWALL, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 3047 (1950).
- [11] N. P. BUU-HOÏ, J. P. HOEFFINGER & P. JACQUIGNON, *Bull. Soc. chim. France* **1964**, 2019.
- [12] O. E. POLANSKY & G. DERFLINGER, *Mh. Chem.* **92**, 1114 (1961). H. ZIMMERMANN & H. GEISENFELDER, *Z. Elektrochem.* **65**, 368 (1961).
- [13] A. WELLER, *Z. Elektrochem.* **60**, 1144 (1956); N. C. YANG & C. RIVAS, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 2213 (1961).
- [14] G. BAUM, *Univ. Microfilms (Ann Arbor, Mich.) Order No. 66-6229; Diss. Abstr.* **27** (1), 97 (1966).
- [15] J. P. DUBOIS & H. LABHART, 2. Internationales IUPAC-Symposium über Photochemie, *Enschede* 16.–22. Juli 1967.
- [16] H. WYNBERG, R. M. KELLOGG, H. VAN DRIEL & G. E. BEEKHUIS, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 3501 (1967).
- [17] F. LAHMANI, N. IVANOFF & M. MAGAT, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* **263**, Série C, 1005 (1966).
- [18] C. H. KRAUCH, J. KUHL & H.-J. PIEK, *Tetrahedron Letters* No. **34**, 4043 (1966).
- [19] P. CERUTTI & H. SCHMID, *Helv.* **45**, 1992 (1962).
- [20] R. HUISGEN & H. NAKATEN, *Liebigs Ann. Chem.* **586**, 84 (1954).