

219. Photoreaktionen von 1-Alkylbenzotriazolen

von Michael Märky¹⁾, Hans Schmid† und Hans-Jürgen Hansen²⁾

Institut de chimie organique de l'Université de Fribourg, Pérolles, CH-1705 Fribourg

(10.VIII.79)

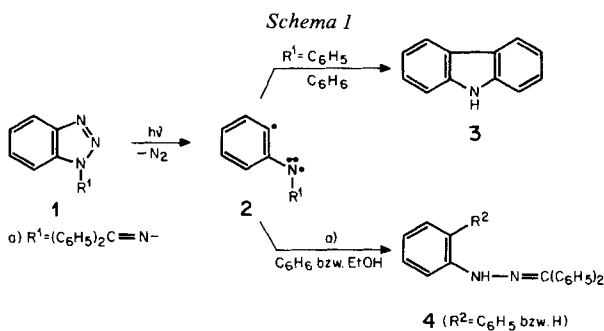
Summary

The irradiation of benzotriazoles (*cf. Scheme 2*) with light of 225–325 nm in protic and in aromatic solvents was investigated. In aqueous 0.1N H₂SO₄ benzotriazole (**5**) and 1-methyl-benzotriazole (**6**) yielded 2-amino- and 2-methylamino-phenol (**25** and **26**), respectively (*Scheme 3*). In 2-propanol **6**, 5-chloro- and 6-chloro-1-methyl-benzotriazole (**14** and **15**) were reduced to *N*-methylaniline, 4-chloro- and 3-chloro-*N*-methyl-aniline (**27**, **28** and **29**), respectively (*Scheme 4*). When the benzotriazoles were irradiated in aromatic solvents only C,C coupling products were observed (*cf. Scheme 6* and *Tables 1–4*). It is of importance that 5-chloro-1-methyl-benzotriazole (**14**) when decomposed photolytically in benzene solution yielded only 4-chloro-2-phenyl-*N*-methyl-aniline (**49**) and its 6-chloro isomer only 5-chloro-2-phenyl-*N*-methyl-aniline (**50**), *i.e.* the intervention of benzotriazole-*H*-azirine intermediates (*e.g.* **53**, *Scheme 8*) can be excluded. The substitution patterns which are observed when **6** is irradiated in toluene, anisole, fluoro-, chloro-, bromobenzene and benzonitrile (*cf. Table 4*) can best be explained by assuming that **6**, after loss of nitrogen, forms a diradical intermediate in the singlet state with highly zwitterionic character. 1-(1'-Alkenyl)-benzotriazoles (*cf. Table 7*) form on irradiation in cyclohexane solution indoles by intramolecular ring closure of the diradical intermediate and proton shift. After irradiation of 1-decyl-benzotriazole (**8**) in a glassy matrix at 77K a 7-line ESR. spectrum characteristic of a triplet radical is observed. This is in agreement with the fact that the lowest lying state of intermediates of type **2** (*Scheme 1*) should be a triplet state (*cf.* [21] [26]).

1. Einleitung. – Im Rahmen unserer Untersuchungen über das photochemische Verhalten von Indazolen [1], Anthranilen [2], Benzisoxazolen [3] und 2, 1-Benzisothiazolen [4] in saurem Milieu bzw. protischen Lösungsmitteln [4] interessierten wir uns auch für die Photoreaktionen von 1-substituierten Benzotriazolen in protischen und aprotischen, aromatischen Lösungsmitteln, worüber wir vor längerer Zeit

¹⁾ Teil der Dissertation, Universität Zürich, 1971; gegenwärtige Adresse: Ciba-Geigy AG, CH-4002 Basel.

²⁾ Korrespondenz-Autor.

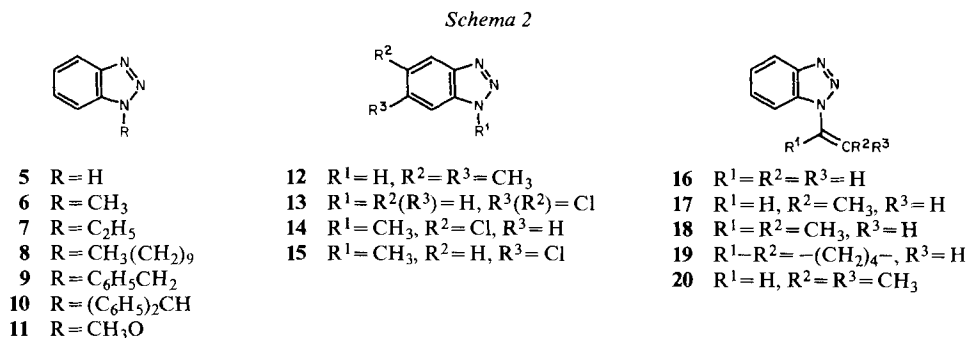


schon kurz berichteten [5] (vgl. auch [6]). Die vorliegende Arbeit stellt die vollständige Mitteilung zu [5] dar und beschreibt eine Reihe zusätzlicher Experimente.

Zu Beginn unserer Untersuchungen lag nur die Arbeit von *Burgess et al.* [7] vor, in welcher u. a. berichtet wird, dass 1-Phenyl-benzotriazol (**1**, $R^1 = C_6H_5$) bei der Bestrahlung in Benzol mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe unter nahezu quantitativer N_2 -Abspaltung in Carbazol (**3**) übergeht (vgl. auch [8]), während 1-Diphenylmethylidenamino-benzotriazol (**1**, $R^1 = (C_6H_5)_2C=N$) Benzophenon-*o*-biphenylhydrazon (**4**, $R^2 = C_6H_5$) bildet (*Schema 1*). Das letztgenannte Triazol ergab bei der Bestrahlung in Äthanol Benzophenon-phenylhydrazon (**4**, $R^2 = H$). Als Zwischenprodukte der Photoreaktionen wurden Diradikale vom Typ **2** postuliert (vgl. auch [9] [10]). In diesem Zusammenhang richteten wir unser Augenmerk auf die Reaktivität von aus Benzotriazolen des Typs **1** photochemisch generierten Diradikalen **2** ($R^1 = \text{Alkyl}$ und 1-Alkenyl), insbesondere im Hinblick auf intramolekulare Reaktionen und intermolekulare Reaktionen mit protischen und aprotischen Lösungsmitteln.

In der Zwischenzeit sind von mehreren Arbeitskreisen Ergebnisse der Bestrahlung von Benzotriazolen veröffentlicht worden, die an den entsprechenden Stellen in den nachfolgenden Kapiteln diskutiert werden.

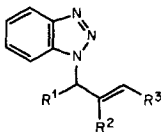
2. Herstellung der Benzotriazole. - Die von uns photochemisch untersuchten Benzotriazole sind in *Schema 2* angegeben. Von den 1-substituierten Benzotriazolen sind **6**, **7**, **9** [11] und **11** [12] schon früher durch Alkylierung von Benzotriazol (**5**) bzw. 1-Hydroxybenzotriazol in alkalischer Lösung hergestellt worden. In gleicher



Weise erhielten wir **8** und **10**. Die bei diesem Verfahren in geringerer Menge anfallenden 2-substituierten 2*H*-Benztriazole liessen sich in allen Fällen durch Chromatographie an Kieselgel entfernen.

Von den kernsubstituierten Benztriazolen liess sich **12** leicht durch Diazotierung von 4,5-Dimethyl-1,2-phenylendiamin (vgl. [13] [14]) herstellen. Die Chlorbenztriazole **14** und **15** entstanden bei der Methylierung von 5(6)-Chlorbenztriazol (**13**; vgl. [13] [15]) mit Dimethylsulfat in *N,N*-Dimethylformamid in Gegenwart von Natriummethanolat bei 80°. Das dabei als Nebenprodukt auftretende 5-Chlor-2-methyl-benztriazol wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel abgetrennt. Durch eine nachfolgende zweite, sehr langsame Säulenchromatographie konnten auch **14** (Smp. 94–94,5°) und **15** (Smp. 124,5–125°) voneinander getrennt werden.

1-Vinyl-benztriazol (**16**) wurde nach [16] bereitet. Die 1-(1'-Alkenyl)-benztriazole **17–20** wurden durch basenkatalysierte Isomerisierung (Kalium-*t*-butoxid in Dimethylsulfoxid) aus den entsprechenden Allylverbindungen **21–24** erhalten, die ihrerseits bei der Alkylierung von Benztriazol (**5**) mit Allylbromid, 3-Chlor-1-buten, 3-Bromcyclohexen bzw. Methallylchlorid anfielen. 1-Propenyl-benztriazol (**17**) lag nach der Umkristallisation aus Methylenchlorid/Pentan als reines (*E*)-Isomeres vor. Die Isomerisierung von 1-(1'-Methylallyl)-benztriazol (**22**) führte zu einem Gemisch aus 65% (*E*)- und 35% (*Z*)-**18** (vgl. auch [17]), das nicht aufgetrennt wurde³).



- 21** $R^1 = R^2 = R^3 = H$
22 $R^1 = CH_3, R^2 = R^3 = H$
23 $R^1 - R^3 = -(CH_2)_3-, R^2 = H$
24 $R^1 = R^3 = H, R^2 = CH_3$

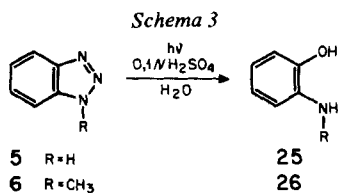
Die UV.-Spektren der erwähnten Benztriazole sind in *Tabelle 8* (exper. Teil) zusammengestellt.

3. Bestrahlung der Benztriazole. – 3.1. *In protischen Lösungsmitteln.* Alle Bestrahlungsversuche erfolgten in Quarzgefässen mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe unter Argon bei Raumtemperatur in *ca.* $(1-3) \cdot 10^{-2}$ molaren Lösungen.

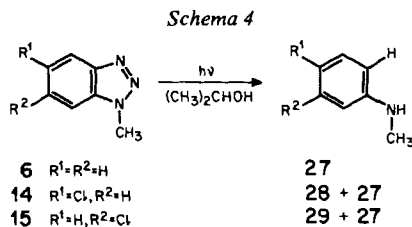
Die Bestrahlung von Benztriazol (**5**) in wässriger 0,1*N* H₂SO₄⁴) lieferte nach 4 Std. ein Photoprodukt, das in 16% Ausbeute isoliert wurde. Es war identisch mit 2-Aminophenol (**25**; *Schema 3*). Unter den gleichen Bedingungen führte die Bestrahlung von 1-Methyl-benztriazol (**6**) zu 2-Methylaminophenol (**26**) in 8% Ausbeute. Eine Analogie zum photochemischen Verhalten von 1*H*-Indazolen in wässriger Mineralsäure [1] besteht bei den Benztriazolen also nicht.

³) Die basenkatalysierte Isomerisierung von Allylaminen mit Kalium-*t*-butoxid in Dimethylsulfoxid liefert *cis*-konfigurierte Enamine (vgl. [18]).

⁴) Der $pK_a(S_0)$ -Wert (H₂O, 20°) von 5-H⁺ beträgt 0,40 [19a]; 6-H⁺ dürfte einen ähnlichen $pK_a(S_0)$ -Wert haben, denn protoniertes 1,2,3-Triazol und 1-Methyl-1,2,3-triazol besitzen nahezu gleich grosse pK_a -Werte [19b].

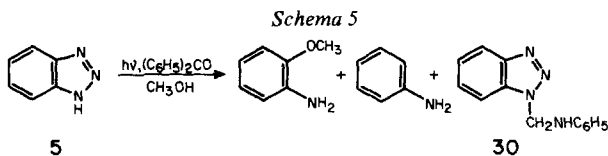


Wurde **6** in 2-Propanol 5 Std. bestrahlt, so konnte *N*-Methylanilin (**27**; *Schema 4*) in 32% Ausbeute (bezogen auf umgesetztes **6**) isoliert werden. Die Beobachtung wurde ausgenutzt, um die Strukturzuordnung für 5- und 6-Chlor-1-methyl-benzotriazol (**14** und **15**) auf photochemischem Wege zu treffen. Das Chlorbenzotriazol **14** ergab bei einer Bestrahlungsdauer von 4 Std. gemäss gaschromatographischen Befunden hauptsächlich *N*-Methylanilin (**27**) und daneben nur 4-Chlor-*N*-methylanilin (**28**). Das stellungsisomere 3-Chlor-*N*-methylanilin (**29**) konnte nicht aufgefunden werden. Andererseits stellte letztere Verbindung neben *N*-Methylanilin (**27**) das einzige Produkt der Bestrahlung des Chlorbenzotriazols **15** in 2-Propanol dar.



Wurde Benzotriazol (**5**) in Methanol in Gegenwart von 0,13 Mol-Äquiv. Benzophenon mit Licht von 225–325 nm bestrahlt, so konnten im Dünnschichtchromatogramm neben **5** *o*-Anisidin, Anilin und 1-Anilinomethyl-benzotriazol (**30**) nachgewiesen werden (*Schema 5*). Letztere Verbindung wurde nach Chromatographie und Umkristallisation in 11% präparativer Ausbeute erhalten. Die Struktur von **30** folgt aus seiner unabhängigen Synthese aus **5**, Formaldehyd und Anilin (vgl. [20]). Es ist anzunehmen, dass **30** in gleicher Weise auch bei der Bestrahlung gebildet wird, indem **5** die Anilin- und Methanol die Formaldehydquelle darstellt. Das Auftreten von *o*-Anisidin und Anilin bei der Photolyse ($\lambda = 300$ nm) von **5** in Methanol wurde auch von *Boyer & Selvarajan* [8] und von *Yonezawa et al.* [21] beschrieben (vgl. auch [22]).

1-Methoxy-benzotriazol (**11**) lieferte bei einer Bestrahlung in 2-Propanol während 80 Minuten als einziges Produkt Benzotriazol (**5**) in 51% Ausbeute (bezogen auf umgesetztes **11**). Benzotriazol **11** reagiert photochemisch demnach offenbar bevorzugt unter radikalischer Spaltung der N(1), O-Bindung. Dies steht im Gegensatz zur



Photoreaktion von 1-Hydroxy-benztriazol, die von *Servé* [23] und von *Mausser et al.* [24] untersucht wurde. Hierbei wird in Wasser, Dioxan oder Acetonitril unter Stickstoffabspaltung primär ein Diradikal des Typs 2 ($R^1=OH$) gebildet, das sich hauptsächlich unter Wasserstoffverschiebung in Nitrosobenzol umlagert. In Gegenwart von Sauerstoff werden zusätzlich Nitrobenzol und 2-Nitrophenol gebildet [24]. Aus protoniertem 1-Hydroxy-benztriazol bildet sich bei der Bestrahlung ($\lambda=313$ nm) hingegen protoniertes 4-Hydroxy-benztriazol [24].

3.2. *In aromatischen Lösungsmitteln.* Die Bestrahlung der 1-substituierten Benztriazole in aromatischen Lösungsmitteln wurde in Quarzgefäßen unter Argon mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe unter Verwendung eines Nickelsulfatfilters (durchlässig zwischen 225 und 325 nm [25])⁵ in etwa 10^{-1} molaren Lösungen durchgeführt. Bei allen Ansätzen wurden nach 2-3 Std. Bestrahlungsdauer starke Verfärbungen der Lösungen beobachtet, weshalb die Ausbeuten an isolierten Photoprodukten unter 10% lagen. Da die Benztriazole in den meisten Fällen aber zu über 60% zurückgewonnen werden konnten, waren die auf die Umsetzungen bezogenen Ausbeuten sehr gut (vgl. *Tab. 1* und 2). Die beobachteten Photoreaktionen der Benztriazole in Benzol, *p*-Xylol, Mesitylen, 1,4-Dimethoxy- und 1,4-Difluorbenzol verliefen wie in *Schema 6* angegeben (Ar-H=aromatisches Lösungsmittel). Da bei der Abspaltung von Stickstoff im ersten photochemischen Reaktionsschritt mit dem Auftreten von Diradikalen des Typs 2 (*Schema 1*) zu rechnen ist, könnte prinzipiell auch die Bildung von N,C-Verknüpfungsprodukten, d.h. von zu 31 isomeren Diphenylaminderivaten erwartet werden. Produkte dieses Typs wurden jedoch nicht beobachtet⁶).

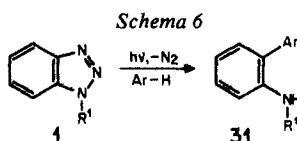


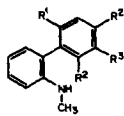
Tabelle 1 ist zu entnehmen, dass die C,C-Verknüpfungsreaktionen mit aromatischen Lösungsmitteln wie Benzol, *p*-Xylol oder Mesitylen in guten Ausbeuten erfolgen, während aromatische Lösungsmittel mit starken σ -Akzeptorsubstituenten wie 1,4-Dimethoxy- und 1,4-Difluorbenzol deutlich geringere Ausbeuten ergeben.

Die C,C-Verknüpfungsreaktionen erfolgen unabhängig von der Natur des Restes an N(1), wie *Tabelle 2* zeigt (vgl. hierzu auch [7] [8] [21] [22] [26]). Es wäre denkbar, dass sich die postulierten Diradikale des Typs 2 (*Schema 1*) bei Anwesenheit von guten Wasserstoffdonoren an N(1) auch durch eine intramolekulare H-Übertragung stabilisieren könnten. Eine solche Reaktion sollte besonders leicht beim 1-Diphenylmethyl-benztriazol (10) eintreten, da sich hier Benzophenon-anil (42) bilden kann. Es ist bekannt, dass dieses zu 6-Phenyl-phenanthridin (43) photodehydrocyclisieren kann [27] (*Schema 7*). Weder 42 noch 43 konnten bei der Bestrahlung von 10 in *p*-Xylol aufgefunden werden. Das einzige anfallende

⁵) Ohne Filterlösung waren die Ausbeuten an Photoprodukten wesentlich geringer.

⁶) Diphenylaminderivate zeigen im Dünnschichtchromatogramm (DC.) auf Kieselgel eine sehr intensive blaue bis grüne Cer(IV)sulfat-Farbreaktion (CR.). Das Auftreten von Diphenylaminderivaten wäre also leicht, auch in sehr geringen Konzentrationen, zu beobachten gewesen.

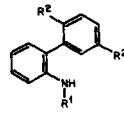
Tabelle 1. Bestrahlung von 1-Methyl-benztriazol (6) in aromatischen Lösungsmitteln^{a)}

Lösungsmittel	Konzentration an 6 (mol/l)	Bestrahlungsdauer (Std.)	Produkt 	Ausbeute (%)		
				b)	c)	
Benzol	0,10	5	32	R ¹ = R ² = R ³ = H	5,0	58
<i>p</i> -Xylol	0,11	17	33	R ¹ = R ³ = CH ₃	7,9	79
Mesitylen	0,069	6	34	R ¹ = R ² = CH ₃ , R ³ = H	7,7	73
1,4-Dimethoxybenzol	0,097	10 ^{d)}	35	R ¹ = R ³ = OCH ₃	7,1	45
1,4-Difluorbenzol	0,083	9	36	R ¹ = R ³ = F, R ² = H	4,3	21

a) Allgemeine Bedingungen siehe exper. Teil. b) Bezogen auf eingesetztes 6. c) Bezogen auf umgesetztes 6. d) Bestrahlung bei 80°.

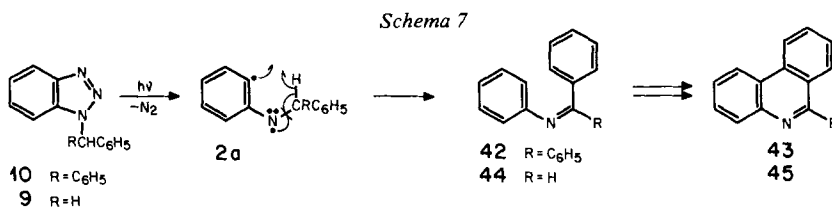
Produkt stellte das C,C-Verknüpfungsprodukt 2-(2',5'-Dimethylphenyl)-*N*-diphenylmethylanilin (41) dar. Ebenso verhielt es sich mit der Bestrahlung von 1-Benzyl-benztriazol (9) in Benzol (vgl. auch [21] [22]) und *p*-Xylol, welche nur die C,C-Verknüpfungsprodukte 39 und 40 (in hohen Ausbeuten) ergab, nicht aber 44 oder 45 (Schema 7). Demnach können intramolekulare Wasserstoffübertragungen im postulierten Diradikal 2 nicht mit den intermolekularen Reaktionen mit den aromatischen Lösungsmitteln konkurrieren⁷⁾. Andererseits fanden wir bei der Bestrahlung von 10 in Acetonitril neben Benzophenon-anil (42) etwas 6-Phenylphenanthridin (43), Benzophenon, Anilin - letztere Produkte wahrscheinlich durch Hydrolyse von 42 entstanden - und Benztriazol (5), vor allem 1,1,2,2-Tetra-phenyläthan, d.h. neben der N₂-Abspaltung gewinnt bei 10 auch die Spaltung der N(1),C-Bindung an Bedeutung. Ähnliche Beobachtungen wurden auch bei der Bestrahlung von 1-Benzyl-benztriazol (9) in Acetonitril (vgl. [21] [22]) oder

Tabelle 2. Bestrahlung von 1-substituierten Benztriazolen in Benzol und *p*-Xylol^{a)}

Benztriazol-Derivat	Lösungsmittel	Konzentration an Ausgangssubstanz (mol/l)	Bestrahlungsdauer (Std.)	Produkt 	Ausbeute %		
					b)	c)	
1-Äthyl-benztriazol (7)	<i>p</i> -Xylol	0,057	8	37	R ¹ = C ₂ H ₅ , R ² = CH ₃	7,2	76
1-Decyl-benztriazol (8)	Benzol	0,042	15	38	R ¹ = C ₁₀ H ₁₉ , R ² = H	9,5	47
1-Benzyl-benztriazol (9)	Benzol	0,040	6	39	R ¹ = C ₆ H ₅ CH ₂ , R ² = H	9,1	91
	<i>p</i> -Xylol	0,064	12	40	R ¹ = C ₆ H ₅ CH ₂ , R ² = CH ₃	8,3	87
1-Diphenylmethyl-benztriazol (10)	<i>p</i> -Xylol	0,029	9	41	R ¹ = (C ₆ H ₅) ₂ CH, R ² = CH ₃	6,1	76

a) Allgemeine Bedingungen siehe exper. Teil. b) Bezogen auf eingesetztes Benztriazol. c) Bezogen auf umgesetztes Benztriazol.

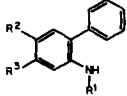
⁷⁾ Dass hierbei nicht die Drehung um die N,C(1)-Bindung im Diradikal 2 (Schema 7) der limitierende Faktor ist, sondern die H-Übertragung selbst, zeigt die Bestrahlung von 1-Phenyl-benztriazol (1, R¹ = C₆H₅; Schema 1) in Benzol [7], bei der ausschliesslich Carbazol (3), also das intramolekulare aromatische Substitutionsprodukt, erhalten wird.



Methanol (vgl. [22]) und bei der Pyrolyse von **1** (z. B. $R^1 = CH_3$; vgl. [28]) gemacht.

Gleich wie die bisher beschriebenen Benzotriazole verhielten sich auch ihre kernsubstituierten Vertreter **12–15** bei der Bestrahlung in Benzol (Tab. 3). 5(6)-Chlorbenzotriazol (**13**) reagierte dabei offenbar in beiden tautomeren Formen, d. h. als 5- und als 6-Chlorderivat, denn es wurden 4-Chlor- und 5-Chlor-2-phenyl-*N*-methylanilin (**47** und **48**) in vergleichbaren Anteilen erhalten. Durch die eindeutig verlaufenden Photoreaktionen von 5-Chlor-1-methyl- und 6-Chlor-1-methylbenzotriazol (**14** und **15**), die jeweils nur ein Diphenylderivat ergaben, konnte ausgeschlossen werden, dass die postulierten Diradikale **51** und **52** unter den Reaktionsbedingungen über ein gemeinsames Benzo-1*H*-azirin-Zwischenprodukt weiterreagieren⁸⁾. Ein vergleichbares, intramolekulares Experiment mit 4',5-Dichlor-1-phenylbenzotriazol, das bei der Bestrahlung ausschliesslich 3,6-Dichlorcarbazol und kein 2,6-Dichlorderivat ergab, wurde unabhängig von uns auch von Yonezawa *et al.* [21] [29] ausgeführt. Die Bildung von Benzo-1*H*-azirinen des Typs **53** tritt also bei den Benzotriazol-Photolysen nicht ein⁹⁾.

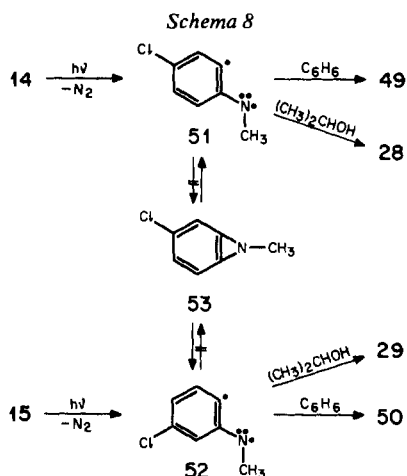
Tabelle 3. Bestrahlung kernsubstituierter Benzotriazole in Benzol^{a)}

Benzotriazol-Derivat	Konzentration an Benzotriazol-Derivat (mol/l)	Bestrahlungsdauer (Std.)	Produkt	Ausbeute (%)	
				b)	c)
5,6-Dimethyl-benzotriazol (12)	0,028	8	46  $R^1 = H, R^2 = R^3 = CH_3$	8,8	> 50 ^{d)}
5(6)-Chlor-benzotriazol (13)	0,027	5	47 $R^1 = R^3 = H, R^2 = Cl$	3,3	> 50 ^{d)}
			48 $R^1 = R^2 = H, R^3 = Cl$	5,1	
5-Chlor-1-methyl-benzotriazol (14)	0,023	6	49^{e)} $R^1 = CH_3, R^2 = Cl, R^3 = H$	28	61
6-Chlor-1-methyl-benzotriazol (15)	0,024	6	50^{f)} $R^1 = CH_3, R^2 = H, R^3 = Cl$	13	39

a) Allgemeine Bedingungen siehe exper. Teil. b) Bezogen auf eingesetztes Benzotriazol. c) Bezogen auf umgesetztes Benzotriazol. d) Ausgangssubstanz nicht quantitativ zurückgewonnen. Laut DC. stellte sie im Photolysat jedoch die Hauptkomponente dar. e) Laut Gas-Chromatogramm (GC.) war das Diphenylderivat **50** nicht vorhanden (Nachweisbarkeitsgrenze $\sim 0,5\%$). f) Laut GC. war das Diphenylderivat **49** nicht vorhanden (Nachweisbarkeitsgrenze $\sim 0,5\%$).

⁸⁾ Wir teilten dieses Experiment schon in [5] mit. – Bei Hochtemperaturpyrolysen wurden hingegen Benzo-1*H*-azirine nachgewiesen (vgl. Wentrup [28] und dort zitierte Lit.).

⁹⁾ Im Gegensatz hierzu lassen sich mit Benzotriazolen vergleichbare 3*H*-Indazole photochemisch in Benzocyclopropene überführen [30], und aus 3-Phenyl-5,6-benzo-3,4-dihydro-1,2,3-triazin wird photochemisch unter N_2 -Verlust 1-Phenylbenzazetin gebildet [31].



Da bei den Benzotriazol-Photolysen in aromatischen Lösungsmitteln nur C,C-Verknüpfungsprodukte beobachtet wurden, interessierte die Frage, inwieweit Substituenten am aromatischen Ring des Lösungsmittels einen dirigierenden Effekt auf die Substitutionsreaktion ausüben vermögen. In *Tabelle 4* sind die Gesamtausbeuten und gas-chromatographisch ermittelten Produktverhältnisse der bei der Bestrahlung von 1-Methyl-benzotriazol (**6**) in Toluol, Anisol, Fluor-, Chlor- und Brombenzol sowie Benzonitril auftretenden 2-(X-phenyl)-N-methylanilinderivate angegeben. Bei der Bestrahlung von **6** in Nitrobenzol, Jodbenzol und Benzoesäuremethylester konnten keine definierten Substitutionsprodukte isoliert werden.

Die Produktgemische der isomeren 2-Methylaminodiphenyle liessen sich mit Ausnahme desjenigen von **54**, **55** und **56** durch langsame Chromatographie an Kieselgel (vgl. exper. Teil) auftrennen und die einzelnen Isomeren spektroskopisch zuordnen, wobei besonders die UV.-Daten der reinen Verbindungen hilfreich

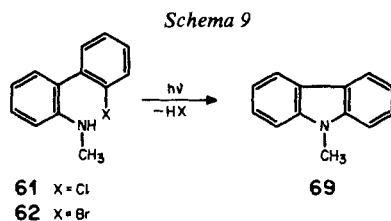
Tabelle 4. Bestrahlung von 1-Methyl-benzotriazol (**6**) in monosubstituierten aromatischen Lösungsmitteln^{a)}

Lösungsmittel	Konzentration an 6 (mol/l)	Bestrahlungsdauer (Std.)	Gesamtausbeute ^{b)} an Substitutionsprodukten (%)	R in Produkten	Produkte (%) ^{c)}		
Toluol	0,094	16	50	CH ₃	54 (76)	55 (9)	56 (15)
Anisol	0,071	6	47	CH ₃ O	57 (67)	-	58 (33)
Fluorbenzol	0,075	6	62	F	59 (57)	-	60 (43)
Chlorbenzol	0,075	9	70	Cl	61 ^{d)}	62 (< 1)	63 ^{e)}
Brombenzol	0,075	6,5	70	Br	64 ^{d)}	65 (< 1)	66 ^{e)}
Benzonitril	0,069	15	43	CN	67 (0)	-	68 (100)

^{a)} Allgemeine Bedingungen siehe exper. Teil. ^{b)} Bezogen auf umgesetztes **6**. ^{c)} In Klammern die gas-chromatographisch ermittelte, relative prozentuale Produktzusammensetzung. ^{d)} **61** bzw. **64** stellen jeweils das Hauptprodukt dar; daneben trat 9-Methylcarbazol (**69**) auf. ^{e)} Nebenprodukt.

waren. Die 2-(4'-X-phenyl)-*N*-methylaniline besitzen nämlich bei 232 nm ein ausgeprägtes Maximum und ein weiteres breites bei etwa 314 nm, während die 2-(2'-X-phenyl)-*N*-methylaniline neben dem breiten langwelligen Maximum bei 232 nm nur eine Schulter aufweisen (vgl. *Tab. 9*, exper. Teil). Um noch einen zweifelsfreien chemischen Strukturbeweis zu erhalten, wurden die aufgetrennten Isomeren durch Behandeln mit einer 1proz. Kaliumpermanganatlösung in *t*-Butylalkohol/Wasser während 40 Min. bei 60° zu den X-substituierten Benzoesäuren abgebaut, diese in die entsprechenden Methylester übergeführt und so auf gaschromatographischem Wege durch Vergleich mit authentischem Material identifiziert. Im Gemisch von **54**, **55** und **56** liessen sich die Verbindungen ¹H-NMR.-spektroskopisch aufgrund der C-Methylgruppensignale, die bei 2,10 (**54**), 2,24 (**55**) und 2,34 ppm (**56**) erscheinen, zuordnen¹⁰). Zudem wurde beim oxydativen Abbau des Gemisches *o*-Tolylsäure als Haupt- und *p*-Tolylsäure als Nebenprodukt sowie etwas *m*-Tolylsäure erhalten¹¹).

Bei der Photolyse von **6** in Chlor- und Brombenzol wurde neben den drei isomeren Diphenylderivaten (**61-63** bzw. **64-66**) noch ein in geringer Menge auftretendes, viertes Photoprodukt mit intensiver, grasgrüner CR.-Farbreaktion beobachtet. Es konnte als 9-Methylcarbazol (**69**) identifiziert werden (*Schema 9*) und kann als Photofolgeprodukt von **61** bzw. **64** betrachtet werden.



Bei der Bestrahlung von **6** in reinem Benzonitril trat nur 4-(2'-Methylamino-phenyl)-benzonitril (**68**) auf. Um die Bildung des entsprechenden 2-Isomeren **67** sicher ausschliessen zu können, wurde seine *N*-Trifluoracetylverbindung **70** ausgehend von 2'-Cyanodiphenyl-2-carbonsäure auf dem in *Schema 10* angegebenen Weg synthetisiert¹²). Das IR.-Spektrum von **70** wies im Vergleich zu dem der Trifluoracetylverbindung von **68** charakteristische Unterschiede auf.

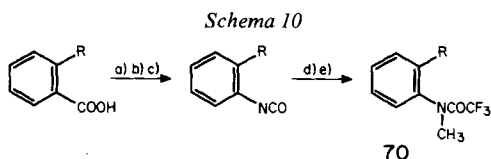
Es ist anzunehmen, dass bei der Bestrahlung von **6** in den reinen aromatischen Lösungsmitteln die Anregungsenergie primär von diesen aufgenommen und dann auf **6** übertragen wird (vgl. *Tab. 8*, exper. Teil)¹³). Aus Absorptionsmessungen ergibt sich, dass bei einem Unterschuss des aromatischen Lösungsmittels **6** direkt ange-

¹⁰) Zum Vergleich sei angeführt, dass das Produkt **34** der Bestrahlung von **6** in Mesitylen die C-Methylgruppensignale bei 1,96 und 2,34 ppm und das Produkt **33** (aus **6** und *p*-Xylol) diese bei 2,04 und 2,28 ppm besaßen.

¹¹) Nach *Yonezawa et al.* [26] ergibt **6** bei der Bestrahlung in Toluol ein (4:1)-Produktgemisch aus **54** und **56**. Die Bildung von **57** wurde nicht beschrieben.

¹²) Alle Versuche, aus der Isocyanatverbindung das freie Amin zu gewinnen, führten nur zum Phenanthridon.

¹³) Wir haben keine Versuche angestellt, um abzuklären, ob dies im Singulett- oder Triplettzustand geschieht.



R = 2'-Cyanophenylrest.

a) NaOH/CICOC₂H₅. b) NaN₃. c) 80° in Benzol. d) CF₃COOH/(CF₃CO)₂O, 20°. e) CH₃I/KOH.

regt werden sollte. Um abzuklären, ob bei dieser direkten Anregung von **6** andere Produktverhältnisse auftreten, wurde **6** in Acetonitril in Gegenwart abnehmender Mengen Anisol und Fluorbenzol bestrahlt und das (57/58)- bzw. (59/60)-Verhältnis gaschromatographisch bestimmt (vgl. Tab. 5 und 6 sowie [6]). Es wird tatsächlich beim Anisol eine ausgeprägte *ortho*-Substitution beobachtet, die in abgeschwächter Form auch beim Fluorbenzol auftritt, d.h., bei sehr geringen Aromatkonzentrationen im Vergleich zu **6** werden relativ mehr 2'- als 4'-Substitutionsprodukte gebildet. Qualitativ wurde diese Tendenz auch bei der Bestrahlung von **6** in Gegenwart von Benzonnitril beobachtet: Während in reinem Benzonnitril ($c = 11,6 \text{ mol/l}$) wie erwähnt nur 4-(2'-Methylaminophenyl)-benzonnitril (**68**) erhalten

Tabelle 5. Ergebnisse der Bestrahlung von 0,05 molaren Lösungen von 1-Methyl-benzotriazol (**6**) in Acetonitril/Anisol-Gemischen bei 20°^{a)}

Anisol in Acetonitril (mol/l)	2-(2'-Methoxyphenyl)- <i>N</i> -methylanilin (57) (%)	2-(4'-Methoxyphenyl)- <i>N</i> -methylanilin (58) (%)	Verhältnis ^{b)} 57/58
c)	67	33	1,01
1,25	68	32	1,04
0,25	74	26	1,45
0,05	71	29	1,22
0,025	77	23	1,67
0,01	80	20	2,00
0,008	81	19	2,09
0,005	84	16	2,59
0,002	92	8	5,87

a) Allgemeine Bestrahlungsbedingungen siehe exper. Teil. b) Verhältnis statistisch korrigiert. c) Reines Anisol.

Tabelle 6. Ergebnisse der Bestrahlung von 0,05 molaren Lösungen von 1-Methyl-benzotriazol (**6**) in Acetonitril/Fluorbenzol-Gemischen bei 20°^{a)}

Fluorbenzol in Acetonitril (mol/l)	2-(2'-Fluorphenyl)- <i>N</i> -methylanilin (59) (%)	2-(4'-Fluorphenyl)- <i>N</i> -methylanilin (60) (%)	Verhältnis ^{b)} 59/60
c)	57	43	0,65
0,05	67	33	1,01
0,025	68	32	1,03
0,005	71	29	1,22

a) Allgemeine Bestrahlungsbedingungen siehe exper. Teil. b) Verhältnis statistisch korrigiert. c) Reines Fluorbenzol.

wurde, trat in Acetonitril/Benzonitril ($c = 0,35 \text{ mol/l}$) in geringer Menge ein zweites Photoprodukt auf, das als 2-Cyanoisomeres **67** identifiziert wurde (vgl. exper. Teil).

4. Bestrahlung der 1-(1'-Alkenyl)-benztriazole. - Sie erfolgte in etwa 10^{-2} molarer Cyclohexanlösung bei Raumtemperatur. Die dabei als einzige Produkte erhaltenen Indole **71-74** (Tab. 7) wurden durch Vergleich mit den authentischen Verbindungen identifiziert. Die präparativen Ausbeuten der Indole lagen bei 40-60%. Die schlechte Ausbeute beim Skatol (**72**) ist auf Reinigungsschwierigkeiten zurückzuführen, denn die gas-chromatographisch bestimmte Ausbeute an **72** betrug über 65%. Die Bestrahlung von 1-(1'-Isobutenyl)-benztriazol (**20**) führte zu dem sehr instabilen 3,3-Dimethyl-3*H*-indol (**75**) als Hauptprodukt (Schema 11), das sich schon bei der Aufarbeitung zersetzt. Damit verhalten sich die 1-(1'-Alkenyl)-benztriazole bei Bestrahlung also wie an N(1) arylierte Benztriazole (vgl. [7] [8] [21]) und gehen wahrscheinlich in den entsprechenden Diradikalen vom Typ **2** ($R^1 = 1\text{-Alkenylrest}$) den Ringschluss zu 3*H*-Indolen ein, die sich in die beobachteten 1*H*-Indole umlagern. Es sei bemerkt, dass bei der Photolyse von 1-Benzoylbenztriazol kein 2-Phenyl-benzoxazol gebildet wird (vgl. [21] [26] [32]), wohl aber bei seiner Thermolyse (vgl. [33]).

5. Diskussion. - Alle beschriebenen Versuche weisen darauf hin, dass bei der Photolyse von 1*H*-Benztriazolen (**1**, Schema 1) unter N_2 -Abspaltung¹⁴) eine Spezies erhalten wird, die sich am besten als ein 1,3-Diradikal **2** beschreiben lässt. Es fehlen jedoch Experimente, die eindeutige Auskunft über die Multiplizität (Singulett- oder Triplettzustand) dieses Zwischenproduktes geben. Nach Berech-

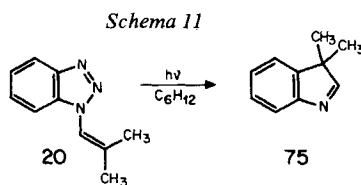
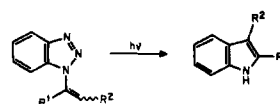


Tabelle 7.
Bestrahlung der 1-(1'-Alkenyl)-benztriazole in Cyclohexan^{a)}



Benztriazol-Derivat	Konzentration (10^{-3} mol/l)	Bestrah- lungsdauer (Std.)	Indol-Derivat	Ausbeute (%)	
				b)	c)
16 $R^1 = R^2 = \text{H}$	4,6	14	71	34	40
17 $R^1 = \text{H}, R^2 = \text{CH}_3$	4,2	8,5	72	12,4	14
18 $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$	3,9	7,5	73	22,5	38,5
19 $R^1 - R^2 = (\text{CH}_2)_4$	10,4	5	74	25	63,5

^{a)} Allgemeine Bestrahlungsbedingungen siehe exper. Teil. ^{b)} Bezogen auf eingesetztes Benztriazol.

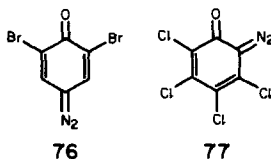
^{c)} Bezogen auf umgesetzttes Benztriazol.

¹⁴⁾ Ob diese N_2 -Abspaltung direkt aus dem angeregten **1** erfolgt oder aber an einer 2-Diazo-1-imin-cyclohexa-3,5-dien- bzw. 1,2-Diazaspiro[2.5]octa-4,6-dien-8-imin-Struktur eintritt, lässt sich aufgrund der vorliegenden Experimente nicht entscheiden.

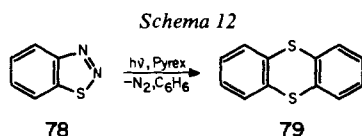
nungen japanischer Autoren [21] [26] soll das aus Benztriazol (**5**) durch N_2 -Abspaltung sich bildende Intermediärprodukt als stabilsten Zustand einen Triplettzustand, gefolgt von einem zwitterionischen Singulettzustand (mit $N(1)^-$ und $C(2)^+$) besitzen. Tatsächlich wurde bei der Bestrahlung von 1-Decyl-benztriazol (**8**) bei 77 K in einer Matrix aus 2-Methyltetrahydrofuran und 3-Methylpentan unter N_2 -Abspaltung eine Spezies erhalten, die ein für Triplettmolekeln charakteristisches 7-Linien-ESR.-Spektrum besass (vgl. [6])¹⁵). Die sich aus den Nullfeld-Aufspaltungen ($D=0,13 \pm 0,01 \text{ cm}^{-1}$; $E=0,0040 \pm 0,0005 \text{ cm}^{-1}$) nach einem Näherungsverfahren [34] ergebenden Spindichten von $+0,77$ ($N(1)$), $-0,08$ ($C(1)$), $+0,14$ ($C(2,6)$), $-0,06$ ($C(3,5)$) und $+0,13$ ($C-(4)$) zeigen eine deutliche Delokalisierung des Elektrons an $N(1)$ an (vgl. auch [30]).

Die bei der Bestrahlung von **5** und **6** in protischem Milieu erhaltenen C,O-Kupplungsprodukte (*Schemata* 3 und 5) lassen sich am besten von dem zwitterionischen Singulettzustand von **2** ($R^1=H$ bzw. CH_3) ableiten. Gleiche Überlegungen wurden auch schon von *Boyer & Selvarajan* [8] und von *Yonezawa et al.* [21] angestellt. Die Reduktionsprodukte (vgl. *Schemata* 1, 4 und 5 sowie [8] [21] [22] [32]), die bei der Bestrahlung von 1*H*-Benztriazolen in Methanol, Äthanol, 2-Propanol, Cyclohexan oder Chloroform auftreten, könnten sowohl im zwitterionischen Singulett- als auch im diradikalischen Triplettzustand des Zwischenproduktes mit den Wasserstoffdonoren gebildet werden.

Bei der photochemischen Umsetzung der 1*H*-Benztriazole in den aromatischen Lösungsmitteln fällt auf, dass sich die Bildung der Substitutionsprodukte weder mit einer reinen elektrophilen aromatischen Substitution noch mit einer reinen radikalischen Substitution in Einklang bringen lässt. Während z. B. ein ausgeprägt elektrophiles Teilchen wie das 2-Acetylphenylnitreniumion, photochemisch generiert aus 3-Methyl-anthranil in Gegenwart von Schwefelsäure und Acetonitril (vgl. [2]), mit 1,4-Difluorbenzol keine Substitutionsreaktion mehr eingeht, reagiert das aus 1-Methyl-benztriazol (**6**) photochemisch generierte Zwischenprodukt noch mit diesem Substrat (vgl. *Tab. 1*) und auch mit Benzonitril (vgl. *Tab. 4*). Andererseits sprechen die Isomerenverhältnisse bei der Photoreaktion von **6** in Toluol, Anisol, Fluor-, Chlor- und Brombenzol sowie Benzonitril nicht für eine reine aromatische radikalische Substitutionsreaktion, bei der auch *meta*-Substitutionsprodukte auftreten sollten (vgl. z. B. [35]). Die beobachteten Substitutionsmuster entsprechen recht gut jenen, die von *Dewar & James* [36] bei der thermischen Zersetzung von 2,6-Dibrombenzol-4-diazo-1-oxid (**76**) und von *Huisgen et al.* [37] bei jener von 3,4,5,6-Tetrachlorbenzol-2-diazo-1-oxid (**77**) in aromatischen Lösungsmitteln bei 130° beobachtet wurden. Es ist anzunehmen, dass aus **76** und **77** durch N_2 -Abspaltung Zwischenprodukte im Singulettzustand entstehen, die in ihrer elek-



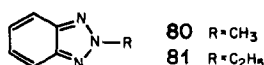
¹⁵ Wir danken Prof. H. Fischer und Dr. H. Paul, Physikalisch-chemisches Institut der Universität Zürich, für die Ausführung dieses Experiments.



tronischen Struktur den Intermediärprodukten der 1*H*-Benztriazol-Photolysen entsprechen. Schon Dewar & James nahmen an, dass aus **76** durch N_2 -Verlust ein Diradikal mit ausgeprägtem elektrophilem Charakter entsteht. Wir versuchten noch durch Photolyse von 1,2,3-Benzthiadiazol (**78**) in Benzol ein Zwischenprodukt zu erzeugen, das jenem durch N_2 -Verlust aus **77** gebildetem gleichen sollte. Neben starker Schwefelabscheidung konnte aber nur die Bildung von Thianthren (**79**) in 9% Ausbeute nachgewiesen werden¹⁶). 2-Phenylthiophenol wurde nicht beobachtet (vgl. auch [39]).

Schliesslich sei noch erwähnt, dass die Pyrolyse von 1*H*-Benztriazolen bei 600–900° in hohen Ausbeuten zu Cyanocyclopentadienen führt (vgl. [40] und dort zitierte Literatur), was am besten über eine Singulett-Carben-Umlagerung erklärt werden kann.

Im Hinblick auf das bekannte photochemische Verhalten von Benzfuroxan (vgl. [41] [42]) haben wir uns im Rahmen dieser Arbeit auch noch mit der Photoreaktivität von 2-Methyl- und 2-Äthyl-benztriazol (**80** und **81**) beschäftigt.



Beide Verbindungen erwiesen sich aber als photostabil. Bei der Bestrahlung in Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Äthern, wässrigen Mineralsäuren und auch konzentrierter Schwefelsäure sowie in Gegenwart von Triäthylphosphit wurden keine definierten Photoprodukte erhalten.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. Siehe [1]. Photochemische Vorversuche erfolgten in etwa 3-ml-Quarzküvetten; für etwa 20- oder 45-ml-Ansätze wurden zylindrische Quarz- oder Pyrexküvetten verwendet, während Bestrahlungen von 80–135 ml Lösung in halbmondförmigen Quarzküvetten ausgeführt wurden. Bei 1500-ml-Ansätzen wurden Sulfierkolben mit eingetauchtem und wassergekühltem Quecksilber-Hochdruckstrahler eingesetzt. Als Strahlungsquellen dienten Quecksilber-Hochdrucklampen der Typen Q 600, TQ 81 und TQ 150 (*Quarzlampenges.*, Hanau) sowie 93110E und HPK 125 (*Philips*, Eindhoven). Die Bestrahlung der Benztriazole in aromatischen Lösungsmitteln wurde unter Zwischenschaltung einer Nickelsulfat-Filterlösung der Schichtdicke 20 mm ausgeführt. Filterlösung: 27,6 g $NiSO_4 \cdot 6 H_2O$ in 100 ml Wasser (vgl. [25]). Alle Bestrahlungen erfolgen bei 15°.

1. Herstellung der substituierten Benztriazole. - Für Bestrahlungen und Synthesen wurde käufliches **5** (*Fluka, purum*) verwendet, Smp. 99,5–100° (nach Sublimation bei 90–95°/0,001 Torr und Umkristallisation aus Benzol) ([13]: 100–101°). - Für alle Alkylierungen von **5** gilt im DC.: Rf (2*H*-Benztriazole) > Rf (1*H*-Benztriazole) > Rf (**5**). - Alle 1*H*-Benztriazole zeigten im IR. $\bar{\nu}(-N=N-)$ im Bereich von 1500–1600 cm^{-1} . In den ¹H-NMR.-Spektren erscheint H–C(4) in der Regel als *d*-artiges *m* im Bereich von 8,0 ppm, die übrigen aromatischen Protonen im Bereich von 7,0–7,6 ppm.

¹⁶) Thianthren (**79**) wurde auch bei der Thermolyse von **78** erhalten [38].

1.1. 1- und 2-Methyl-benzotriazol (**6** und **80**) (vgl. [11]). Aus **5** in 2N NaOH mit Dimethylsulfat. Die Hauptmenge an **80** liess sich durch Destillation bei 106–108°/15 Torr abtrennen. Weitere Reinigung von **6** durch Säulenchromatographie (SC.; Hexan/Äther 4:1).

6: Smp. 65–66° (Äther; [11]: 65°). - UV.: s. *Tabelle 8*. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 4,28 (s, 3 H, CH₃-N(1)). - MS.: 133 (100, M⁺), 105 (64, M⁺ - N₂), 90 (29).

C₇H₇N₃ (133,15) Ber. C 63,14 H 5,30 N 31,56% Gef. C 62,98 H 5,51 N 31,49%

80: Aus dem Destillat durch SC. (Benzol/Essigsäureäthylester 9:1); KR. 100–105°/16 Torr; farbloses Öl. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 7,84 (m, 2 H, H-C(4,7)); 7,35 (m, 2 H, H-C(5,6)); 4,50 (s, 3 H, CH₃-N(2)). - MS.: 133 (100, M⁺), 90 (30).

1.2. 1- und 2-Äthyl-benzotriazol (**7** und **81**) (vgl. [11]). Aus **5** und Äthylbromid mit Natriumäthanolat in Äthanol. Das Nebenprodukt **81** wurde zum grössten Teil durch Destillation bei 108–110°/14 Torr und **7** anschliessend bei 157–161°/18 Torr erhalten. Beide Isomere wurden durch SC. (Benzol/Essigsäureäthylester 9:1) nachgereinigt.

7: Farbloses Öl; Sdp. 157–161°/18 Torr. - ¹H-NMR. (CCl₄): 4,63 (qa, 2 H, CH₃CH₂-N(1)); 1,54 (t, 3 H, CH₃CH₂-N(1)). - MS.: 147 (41, M⁺), 119 (9, M⁺ - N₂), 91 (M⁺ - (N₂ + C₂H₄)).

C₈H₉N₃ (147,18) Ber. C 65,28 H 6,16 N 28,55% Gef. C 65,45 H 6,09 N 28,40%

81: Farbloses Öl; Sdp. 65–70°/0,1 Torr. - ¹H-NMR. (CCl₄): 7,80 (m, 2 H, H-C(4,7)); 7,28 (m, 2 H, H-C(5,6)); 4,70 (qa, 2 H, CH₃CH₂-N(2)); 1,67 (t, 3 H, CH₃CH₂-N(2)). - MS.: 147 (62, M⁺), 132 (8), 119 (11), 105 (10), 91 (100).

1.3. 1-Decyl-benzotriazol (**8**). Aus **5** und Decylbromid in 1N äthanolischem C₂H₅ONa bei 70–80° (4 Std.). Um **8** vom 2-Decylisomeren zu trennen, wurde SC. (Hexan/Äther 9:1) ausgeführt. Das in den ersten Fraktionen auftretende 2-Isomere wurde nicht weiter untersucht.

8: Farbloses Öl, Sdp. 140–145°/0,1 Torr. - UV.: s. *Tabelle 8*. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 4,60 (t, J=7, 2 H, H-C(1')); 2,35–1,65 (br. qi-artiges m, 2 H, H-C(2')); 1,5–1,0 (br. s, 14 H, H-C(3'-9')); 0,65 (t-artig, 3 H, H-C(10')). - MS.: 259 (M⁺).

C₁₆H₂₅N₃ (259,38) Ber. C 74,08 H 9,72 N 16,20% Gef. C 73,81 H 9,60 N 16,21%

1.4. 1-Benzyl-benzotriazol (**9**) (vgl. [11]). Aus **5** und Benzylbromid mit 1M wässrigem Na₂CO₃. Das in geringer Menge entstehende 2-Benzylisomere blieb in Lösung, während **9** auskristallisierte. Es wurde durch SC. (Cyclohexan/Essigsäureäthylester 7:1) nachgereinigt. Das 2-Isomere wurde nicht isoliert.

9: Smp. 115–116° (Methanol; [11]: 115–116°). - UV.: s. *Tabelle 8*. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 5,72 (s, 2 H, H-C(1')). - MS.: 209 (70, M⁺), 179 (M⁺ - (N₂ + 2 H)), 90 (78).

C₁₃H₁₁N₃ (209,24) Ber. C 74,62 H 5,30 N 20,08% Gef. C 74,32 H 5,45 N 20,20%

1.5. 1-Diphenylmethyl-benzotriazol (**10**). Das Gemisch aus 0,1 mol **5**, 0,11 mol festem NaOCH₃ und 0,11 mol Benzhydriylbromid wurde in 150 ml Dimethylformamid (DMF) 24 Std. unter Rückfluss gekocht, dann das DMF bei 11 Torr abdestilliert und der Rückstand in Äther aufgenommen. Es wurde 3mal mit ges. NaHCO₃-Lösung gewaschen, der Äther abdestilliert und der Rückstand in einer Soxhlet-Apparatur mit Äther extrahiert. Das Benzotriazol **10** kristallisierte im Extrakt, Smp. 156–157° (Benzol, farblose Nadeln). - UV.: s. *Tabelle 8*. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 5,80 (s, 1 H, H-C(1')). - MS.: 285 (M⁺).

C₁₉H₁₅N₃ (285,35) Ber. C 79,97 H 5,30 N 14,73% Gef. C 79,69 H 5,42 N 15,09%

1.6. 1-Methoxy-benzotriazol (**11**) (vgl. [12]). Aus 1-Hydroxy-benzotriazol mit Methyljodid in äthanolischer KOH. Smp. 87–88° (Äthanol; [12]: 89°). - UV.: s. *Tabelle 8*. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 4,39 (s, 3 H, CH₃O-N(1)). - MS.: 149 (58, M⁺), 121 (100, M⁺ - N₂), 106 (44), 90 (87).

C₇H₇N₃O (149,15) Ber. C 56,37 H 4,73 N 28,18% Gef. C 56,41 H 4,54 N 28,18%

1.7. 5,6-Dimethyl-benzotriazol (**12**) (vgl. [14]). Aus 4,5-Dimethyl-phenylen-1,2-diamin (*Fluka, pract.*) durch Diazotierung in essigsaurer Lösung. Smp. 154,5–155,0° (Benzol; [14]: 156–157°). - UV.: s. *Tabelle 8*. - ¹H-NMR. (d₆-Aceton): 7,63 (br. s, 2 H, H-C(4,7)); 2,37 (br. s, 6 H, CH₃-C(5,6)); NH nicht erkennbar.

C₈H₉N₃ (147,18) Ber. C 65,28 H 6,16 N 28,55% Gef. C 65,57 H 5,94 N 28,36%

1.8. 5(6)-Chlor-benzotriazol (**13**). In 30 ml Eisessig und 80 ml Wasser wurden 40 g 4-Chlorphenylen-1,2-diamin (*Fluka, pract.*) gelöst und unter Rühren mit 18 g NaNO₂ in 30 ml Wasser versetzt, wobei **13** sofort ausfiel. Es wurde bei 40° i.V. getrocknet und aus Benzol umkristallisiert. Smp. 156,0-156,5° (Benzol; farblose Nadeln). - ¹H-NMR. (d₆-Aceton): 7,95 (*d*, *J*_o=9, H-C(7)); 7,95 (*d*, *J*_m=2, H-C(4)); 7,44 (*d* × *d*, H-C(6)).

C ₆ H ₄ CIN ₃	Ber. C 46,92	H 2,63	Cl 23,09	N 27,36%
(153,58)	Gef. „ 47,07	„ 2,52	„ 22,42	„ 27,44%

1.9. 5- und 6-Chlor-1-methyl-benzotriazol (**14** und **15**). Die Lösung von 15,4 g (0,1 mol) Benzotriazol **13** in 350 ml DMF wurde mit 5,5 g (0,1 mol) festem NaOCH₃ versetzt, unter Rühren in der Kälte 12,7 g (0,1 mol) Dimethylsulfat zugegeben und 6 Std. auf 80° gehalten. Nach Zusatz von 300 ml Wasser wurde sie mehrfach mit Methylchlorid extrahiert, die Methylchloridphase mit ges. NaHCO₃-Lösung gewaschen und dann über Na₂SO₄ getrocknet. Durch SC. (Benzol/Essigsäureäthylester 9:1) wurde aus dem Rückstand der Methylchloridphase zuerst das 5-Chlor-2-methyl-benzotriazol abgetrennt. Durch eine zweite SC. (Hexan/Äther 9:1) liessen sich auch **14** (rascher wandernde Komponente) und **15** voneinander trennen.

14. Smp. 94,0-94,5° (Sublimation und Umkristallisation aus Methylchlorid/Pentan; farblose Nadeln). - UV.: s. *Tabelle 8*. - IR. (KBr): 1585, 1508, 1430, 1275, 1198, 1055, 1018, 928, 862, 815, 796, 750. - ¹H-NMR. (d₆-Aceton): 8,00 (*d*, *J*_m=2, 1 H, H-C(4)); 7,80 (*d*, *J*_o=9, 1 H, H-C(7)); 7,53 (*d* × *d*, 1 H, H-C(6)); 4,34 (*s*, 3 H, CH₃-N(1)). - MS.: 169/167 (28/84, M⁺), 141/139 (36/100, M⁺ - N₂), 126/124 (30/95), 111 (18).

C ₇ H ₆ CIN ₃	Ber. C 50,16	H 3,61	Cl 21,25	N 25,07%
(167,61)	Gef. „ 50,28	„ 3,65	„ 21,36	„ 25,40%

15. Smp. 124,5-125,0° (Sublimation und Umkristallisation aus Methylchlorid/Pentan; farblose Nadeln). - UV.: s. *Tabelle 8*. - IR. (KBr): 1613, 1587, 1461, 1348, 1260, 1196, 1139, 1045, 1015, 930, 840, 806, 764, 750. - ¹H-NMR. (d₆-Aceton): 7,97 (*d*, *J*_o=9, 1 H, H-C(4)); 7,84 (*d*, *J*_m=2,2, 1 H, H-C(7)); 7,36 (*d* × *d*, 1 H, H-C(5)); 4,34 (*s*, 3 H, CH₃-N(1)). - MS.: 169/167 (35/100, M⁺), 141/139 (35/100, M⁺ - N₂), 126/124 (34/100), 111 (19).

C ₇ H ₆ CIN ₃	Ber. C 50,16	H 3,61	Cl 21,15	N 25,07%
(167,61)	Gef. „ 50,65	„ 3,73	„ 21,23	„ 25,36%

5-Chlor-2-methyl-benzotriazol. Smp. 54,0-55,0° (Benzol, Nadeln). - ¹H-NMR. (CDCl₃): 7,85 (*d*, *J*_m=1,8, 1 H, H-C(4)); 7,79 (*d* mit Feinstr., *J*_o=9, 1 H, H-C(7)); 7,31 (*d* × *d*, 1 H, H-C(6)); 4,50 (*s*, 3 H, CH₃-N(2)).

C ₇ H ₆ CIN ₃	Ber. C 50,16	H 3,61	Cl 21,15	N 25,07%
(167,61)	Gef. „ 50,23	„ 3,84	„ 21,34	„ 25,33%

1.10. 1-Vinyl-benzotriazol (**16**) (vgl. [16]). Aus **5** in 2N NaOH mit 2-Chloräthanol. Das 2-Isomere wurde durch SC. (Essigsäureäthylester/Diäthylamin 10:1) vom 2-(1'-Benzotriazolyl)-äthanol abgetrennt. Letzteres wurde aus Benzol umkristallisiert (Smp. 90-91°; [16]: 90-91°) und durch Kochen unter Rückfluss mit 48proz. Bromwasserstoffsäure quantitativ in 2-(1'-Benzotriazolyl)-äthylbromid übergeführt, das aus Methanol umkristallisiert wurde, Smp. 119-120° ([16]: 119-120°).

4,5 g des Bromids wurden mit 133 ml 2N NaOH einer Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei sich **16** in der Vorlage als farbloses Öl absetzte. Es wurde mit Äther extrahiert und bei 85-90°/0,06 Torr destilliert, worauf es zu farblosen Nadeln erstarrte; Ausbeute 2,1 g (75%). Smp. 29-30° (Pentan; [16]: 30-31°). - UV.: s. *Tabelle 8*. - IR. (CDCl₃): 1648 (>C=CH₂), 1590 (-N=N-), 1008/945 (-CH=CH₂). - ¹H-NMR. (CDCl₃): Signal für H-C(1') von denen für H-C(4-7) verdeckt; 5,99 (*d* × *d*, *J*_{trans}=16, *J*_{gem}=1,5, 1 H, H-C(2') *trans*-ständig zu H-C(1')); 5,28 (*d* × *d*, *J*_{cis}=9,3, *J*_{gem}=1,5, 1 H, H-C(2') *cis*-ständig zu H-C(1')). - MS.: 145 (94, M⁺), 117 (100, M⁺ - N₂), 91 (16). C₈H₇N₃ (145,16) Ber. C 66,19 H 4,86 N 28,95% Gef. C 66,54 H 5,38 N 28,68%

1.11. (E)-1-Propenyl-benzotriazol (**17**) (vgl. [17]). Es wurden 2,17 g (13,6 mmol) nach [11] vorbereitetes 1-Allyl-benzotriazol (**21**) in 100 ml wasserfreiem Dimethylsulfoxid (DMSO) unter Argon mit 1,17 g (10,4 mmol) Kalium-*t*-butoxid versetzt und 30 Min. bei RT. gerührt. Es wurde mit 100 ml ges. NaHCO₃-Lösung versetzt und mit Äther extrahiert. Der kristalline Rückstand der Ätherphase wurde aus

Methylenchlorid/Pentan umkristallisiert; Ausbeute 1,90 g (88%), Smp. 70–71° ([17]: 72°). - UV.: s. *Tabelle 8*. - IR. (KBr): 1672 (–CH=CH–), 1586 (–N=N–), 945/934 (–CH=CH–, *trans*). - ¹H-NMR. (CDCl₃): Signal für H–C(1') von denen für H–C(4–7) verdeckt; 6,50 (*d* × *qa*, *J*(2',1') = 14 (*trans*), *J*(2',3) = 6,8, 1 H, H–C(2')); 1,98 (*d* × *d*, *J*(3',2') = 6,8, *J*(3',1') = 1,5, 3 H, H–C(3')). - MS.: 159 (28, M⁺), 131 (25, M⁺ – N₂), 130 (61), 91 (100).

C₉H₉N₃ (159,19) Ber. C 67,90 H 5,70 N 26,40% Gef. C 67,84 H 5,57 N 26,62%

1.12. (*E*)- und (*Z*)-1-(1'-Methyl-1-propenyl)-benztriazol ((*E*)- und (*Z*)-**18**) (vgl. [17]). - 1.12.1. 1-(1'-Methylallyl)-benztriazol (**22**). In 200 ml DMF wurden 11,9 g (0,1 mol) **5** und 8,1 g (0,115 mol) festes NaOCH₃ gelöst und darauf unter Rühren bei RT. 9,1 g (0,1 mol) 3-Chlor-1-buten zugetropft. Nach lstdg. Kochen unter Rückfluss wurde mit 300 ml Wasser versetzt und mit Methylenchlorid extrahiert. Aus dem Rückstand der Methylenchloridphase wurden Begleitprodukte von **22** (2-Isomeres, 2'-Butenylformen) durch SC. (Hexan/Aceton 10:1) abgetrennt. Destillation bei 110°/0,01 Torr ergab 7,9 g (46%) **22** als farbloses Öl. - IR. (CDCl₃): 1640 (>C=CH₂), 1590 (–N=N–), 985/927 (–CH=CH₂). - ¹H-NMR. (CCl₄): 5,80–5,25 (*m*, 1 H, H–C(2')); 5,35–4,95 (*m*, *J*(3',2') = 16 und 10, 2 H, H–C(3')); 1,84 (*d*, *J* = 7, 3 H, CH₃–C(1')). - MS.: 173 (M⁺).

C₁₀H₁₁N₃ (173,21) Ber. C 69,34 H 6,40 N 24,26% Gef. C 69,22 H 6,54 N 24,10%

1.12.2. *Basenkatalysierte Isomerisierung von 22*. In 50 ml einer frisch bereiteten 1M Kalium-*t*-butoxid-Lösung in DMSO wurden 3,80 g (21,9 mmol) **22** unter Argon gelöst (tiefviolette bis braune Farbe). Das Fortschreiten der Isomerisierung wurde im DC. verfolgt. Nach 1 Std. war kein **22** mehr vorhanden. Es wurde mit 300 ml Wasser versetzt und mit Methylenchlorid extrahiert. Der Rückstand der gewaschenen Methylenchloridphase wurde durch SC. (Hexan/Äther 5:1) gereinigt. Nach Destillation bei 110°/0,001 Torr fiel ein Gemisch (3,1 g, 82%) aus 65% (*E*)- und 35% (*Z*)-**18** (laut ¹H-NMR.) als farbloses, viskoses Öl an. - UV.: s. *Tabelle 8*. - IR. (CHCl₃): 1675 (>C=C<), 1590 (–N=N–). - ¹H-NMR. (CDCl₃): 6,15–5,65 (*m*, H–C(2') in (*E*)- und (*Z*)-**18**); 2,38 (*qi*-artig, *J* = 1,2, 1,95 H, CH₃–C(1') in (*E*)-**18**); 2,26 (*qi*-artig, *J* = 1,5, 1,05 H, CH₃–C(1') in (*Z*)-**18**); 1,91 (*qa* × *d*, *J*(3',2') = 7, *J*(3',1') = 1,2, 1,95 H, H–C(3') in (*E*)-**18**), 1,43 (*qa* × *d*, *J*(3',2') = 7, *J*(3',1') = 1,5, 1,05 H, H–C(3') in (*Z*)-**18**). - MS.: 173 (31, M⁺), 144 (37), 130 (38), 104 (20), 103 (31), 91 (100).

C₁₀H₁₁N₃ (173,21) Ber. C 69,34 H 6,40 N 24,26% Gef. C 69,09 H 6,61 N 24,31%

1.13. 1-(1'-Cyclohexenyl)-benztriazol (**19**). - 1.13.1. 1-(1'-Cyclohex-3'-enyl)-benztriazol (**23**). Nach 1.12.1 wurden 10,0 g (0,084 mol) **5** mit 15,0 g (0,1 mol) 3-Bromcyclohexen bei 70° (2 Std.) alkylert. Durch SC. (Hexan/Äther 2,5:1) wurde das 2-substituierte Benztriazol abgetrennt. Destillation bei 120–125°/0,001 Torr ergab 8,5 g (50%) **23** als gelblich gefärbtes Öl. IR. (CCl₄): 1680 (>C=C<), 1585 (–N=N–), das sofort weiter umgesetzt wurde.

1.13.2. *Basenkatalysierte Isomerisierung von 23*. Es wurde wie unter 1.12.2 angegeben verfahren und das rohe **19** durch SC. (Hexan/Äther 5:1) gereinigt und anschliessend bei 100–105°/0,001 Torr destilliert. Das in 78% Ausbeute erhaltene zähe Öl erstarrte im Eisschrank bei längerem Stehenlassen. Smp. 44,5–45,0° (Pentan/Äther). - UV.: s. *Tabelle 8*. - IR. (KBr): 1666 (>C=C<), 1610 (Aromat), 1587 (–N=N–). - ¹H-NMR. (CDCl₃): 6,15 (7-Piken-*m*, 1 H, H–C(2')); 2,75 (*m*, 2 H, H–C(6')); 2,35 (*m*, 2 H, H–C(3')); 1,8 (*m*, 4 H, H–C(4', 5')). - MS.: 199 (63, M⁺), 170 (48), 143 (100), 104 (63).

C₁₂H₁₃N₃ (199,25) Ber. C 72,33 H 6,57 N 21,09% Gef. C 72,87 H 6,60 N 21,32%

1.14. 1-Isobutenyl-benztriazol (**20**). - 1.14.1. 1-(2'-Methylallyl)-benztriazol (**24**). In 75 ml Methanol wurden 1,95 g (0,085 mol) Natrium gelöst und dann 10,0 g (0,084 mol) **5** zugesetzt. Bei RT. wurden unter Rühren 7,6 g (0,084 mol) Methallylchlorid zugetropft. Nach 2 Std. Kochen unter Rückfluss ergaben übliche Aufarbeitung und SC. (Benzol/Essigsäureäthylester 9:1), neben dem rascher wandernden 2-Isomeren, 4,5 g (40%) **24**, Smp. 90–93° (Methylenchlorid/Pentan; farblose Nadeln). - IR. (KBr): 1656 (>C=CH₂), 1613 (Aromat), 1590 (–N=N–), 951/890 (C=CH₂). - ¹H-NMR. (CDCl₃): 5,21 (*s*, 2 H, H–C(1')); 5,06 und 4,93 (je 1 *s*, mit Feinstr., *J*_{gem} = 2, je 1 H, H–C(3')); 1,70 (*s*, 3 H, CH₃–C(2')).

C₁₀H₁₁N₃ (173,21) Ber. C 69,34 H 6,40 N 24,26% Gef. C 69,21 H 6,28 N 24,02%

1.14.2. *Basenkatalysierte Isomerisierung von 24*. Es wurden 4,2 g **24** wie unter 1.12.2 angegeben isomerisiert. Die Nachreinigung durch SC. (Hexan/Äther 2,5:1) ergab 2,6 g (62%) **20**, Smp. 70–71° (Methylenchlorid/Pentan, farblose Nadeln). - UV.: s. *Tabelle 8*. - IR. (KBr): 1590 (–N=N–). - ¹H-NMR.

Tabelle 8. UV.-spektroskopische Daten der Benztriazole^{a)}

Verbindung	λ_{\max} (log ϵ)	λ_{\min} (log ϵ)
1-Alkyl-benztriazole		
1-Methyl-benztriazol (6)	260 (3,79), 281 (3,67)	274 (3,65)
1-Decyl-benztriazol (8)	257 (3,82), 262 (3,82), 280 (3,65)	224 (3,07), 260 (3,81), 274 (3,63)
1-Benzyl-benztriazol (9)	255 (3,85), 279 (3,64)	226 (3,40), 258 (3,84), 272 (3,63)
1-Diphenylmethyl-benztriazol (10)	258 (3,91), 280 (3,65)	233 (3,42), 262 (3,89), 276 (3,63)
1-Methoxy-benztriazol (11)	257-263 (3,79), 282 (3,60)	225 (3,34), 273 (3,58)
5,6-Dimethyl-benztriazol (12)	256-263 (3,80), 282 (3,75)	226 (3,39), 273 (3,72)
5-Chlor-1-methyl-benztriazol (14)	258 (3,73), 292 (3,61)	228 (3,14), 265 (3,69), 274 (3,41)
6-Chlor-1-methyl-benztriazol (15)	270 (3,87)	229 (2,93)
1-Vinyl-benztriazole		
1-Vinyl-benztriazol (16)	218 (4,19), 262 (3,83), 270 (3,81), 296 (3,78)	248 (3,66), 268 (3,80), 278 (3,58)
(E)-1-Propenyl-benztriazol (17)	228 (4,15), 263 (3,83), 270 (3,81), 295 (3,82)	219 (4,14), 249 (3,70), 268 (3,80), 278 (3,65)
(E)/(Z)-1-(1'-Methyl-1'-propenyl)- benztriazol (18)	261 (3,77), 287 (3,68)	242 (3,62), 276 (3,59)
1-(1'-Cyclohexenyl)-benztriazol (19)	263 (3,72), 291 (3,70)	246 (3,56), 278 (3,61)
1-Isobutenyl-benztriazol (20)	261 (3,88), 287 (3,76)	245 (3,75), 277 (3,71)
1,2,3-Benzothiadiazol (78)	264 (3,68), 310 (3,37)	242 (3,37), 280 (2,94)
2-Alkyl-benztriazole		
2-Äthyl-benztriazol ^{b)} (81)	273 (4,32), 278 (4,36), 284 (4,29)	228 (2,73), 275 (4,31), 282 (4,26)

^{a)} Zur Aufnahme der Spektren wurden, wenn nichts anderes vermerkt wird, Lösungen in 95proz. Alkohol verwendet. ^{b)} In Hexan.

(CDCl₃): 6,87 (*qi*-artiges *m*, *J*(1', CH₃)=2, 1 H, H-C(1')); 2,04 (*d*, *J*=1,5, 3 H, CH₃-C(2')); 1,87 (*d*, *J*=1,5, 3 H, CH₃-C(2')). - MS.: 173 (40, M⁺), 144 (71), 130 (46), 104 (31), 91 (100).

C₁₀H₁₁N₃ (173,21) Ber. C 69,34 H 6,40 N 24,36% Gef. C 69,19 H 6,31 N 24,78%

1.15. *Benzo-1,2,3-thiadiazol* (78). Wurde nach [43] bereitet, Smp. 34-35° (Pentan; [43]: 35-36°). - UV.: s. Tabelle 8.

C₆H₄N₂S Ber. C 52,94 H 2,96 N 20,58 S 23,51%
(136,11) Gef. „ 53,28 „ 3,04 „ 20,79 „ 23,76%

2. Photochemische Umsetzungen der Benztriazole. - Nach der Bestrahlung wurde das jeweilige Lösungsmittel i.RV. abgedampft und der Rückstand zur Vorreinigung an der 30fachen Kieselmengung mit Benzol/Essigsäureäthylester 9:1 (oder wie angegeben) chromatographiert. Die weitere Reinigung und Auftrennung der Photoprodukte erfolgte durch präp. DC. Die Diphenylderivate liessen sich auf den Sil-N-HR/UV₂₅₄-Platten durch ihre starke blaue Floreszenz leicht ausmachen. Auch ihre CR.-Farbreaktionen waren intensiv. Konzentrationen *c* werden in 10⁻² mol/l angegeben.

2.1. *Benztriazol* (5). - 2.1.1. In 0,1N wässrigem H₂SO₄. In 45 ml 0,1N H₂SO₄ wurden 100 mg (*c*=1,86) 5 4 Std. bestrahlt. Im DC. (Benzol/Essigsäureäthylester 7:3) war ein einziges Photoprodukt zu erkennen, von dem nach präp. DC. (Pentan/Äther 1:1) und Sublimation bei 85-90°/0,001 Torr 14,5 mg (16%) rein erhalten wurden. Es stellte 2-Aminophenol (25) dar (Rf-Wert, IR., Smp. und Misch-Smp. gleich wie bei authentischer Probe).

2.1.2. In Methanol in Gegenwart von Benzophenon. In 120 ml Methanol wurden 1,00 g (*c*=7,0) 5 in Gegenwart von 0,2 g Benzophenon 30 Std. durch das NiSO₄-Filter bestrahlt. Rf im DC. (Benzol/Essigsäureäthylester 9:1): 0,06=5 (SR.¹⁷): gelb, 0,14=1-Anilinomethyl-benztriazol (30; CR.: grünblau),

¹⁷⁾ Schlitter-Reagens (vgl. [1]).

0,23=Anilin (CR.: blau) und 0,33=*o*-Anisidin (CR.: rosarot). Benzotriazol **30** wurde durch SC. (Benzol/Essigsäureäthylester) als braunes Kristallisat erhalten, das nach zwei Umkristallisationen aus Benzol und einer aus Methylenchlorid/Pentan in farblosen Kristallen erhalten wurde; Ausbeute 204 mg (11%), Smp. 137-139° ([20]: 138-139°). Es zeigte sich in allen physikalischen Eigenschaften als identisch mit dem Produkt, das nach [20] aus **5**, Formaldehyd und Anilin erhalten wurde.

Aus einem weiteren Photoansatz wurden Anilin und *o*-Anisidin durch präp. DC. isoliert und als Pikrate identifiziert¹⁸).

2.2. 1-Methyl-benzotriazol (**6**). - 2.2.1. In 0,1N wässrigem H₂SO₄. In 45 ml 0,1N H₂SO₄ wurden 200 mg (*c*=3,3) **6** 4 Std. bestrahlt. Als Photoprodukt wurden durch präp. DC. 15 mg (8%) 2-Methylaminophenol (**26**) isoliert. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit einer authentischen Probe, erhalten durch Methylierung (Dimethylsulfat) von **25**.

2.2.2. In 2-Propanol. Eine 5stdg. Bestrahlung von 100 mg (*c*=1,67) **6** in 45 ml 2-Propanol ergab 11 mg (14%) *N*-Methylanilin (**27**), 58 mg (58%) **6** blieben zurück (Ausbeute an **27**: 32% bezogen auf umgesetztes **6**).

2.2.3. In Benzol. In 130 ml Benzol wurden 1,75 g (*c*=10) **6** 5 Std. bestrahlt. Durch SC. wurden aus dem braunen Rückstand 1,40 g (80%) **6** zurückgewonnen. Anschliessende präp. DC. (Hexan/Aceton 10:3) ergab 120 mg (5,0%/58%) 2-Phenyl-*N*-methylanilin (**32**), das auch durch Umsetzung von 2-Aminodiphenyl mit Dimethylsulfat im basischen Milieu erhalten wurde. - Rf (**32**)>Rf (**6**). - UV.: s. Tabelle 9. - IR. (CHCl₃): 3445 (NH), 1582 (konj. Aromat.) - ¹H-NMR. (CDCl₃): 7,5-6,6 (*m*, 9 aromat. H); 3,90 (br. *s*, 1 H, NH); 2,74 (*s*, 3 H, CH₃-N). - MS.: 183 (100, M⁺), 167 (34), 152 (14), 139 (9), 115 (11).

C₁₃H₁₃N (183,24) Ber. C 85,20 H 7,15 N 7,64% Gef. C 85,43 H 7,21 N 8,07%

2.2.4. In *p*-Xylol. In 130 ml *p*-Xylol wurden 2,00 g (*c*=11,5) **6** 17 Std. bestrahlt. Im DC. trat als neue Substanz 2-(2',5'-Dimethylphenyl)-*N*-methylanilin (**33**; CR.: braun) auf. SC. und zweimalige präp. DC. ergaben 1,80 g (90%) **6** und nach Destillation bei 95-100°/0,1 Torr 250 mg (7,9%/79%) **33** als farbloses Öl. Daneben konnten 5 mg eines gelben Farbstoffes isoliert werden, der nicht weiter untersucht wurde. Rf (**33**)>Rf (**6**). - UV.: s. Tabelle 9. - IR. (CHCl₃): 3445 (NH), 1585 (konj. Aromat.) - ¹H-NMR. (CDCl₃): 7,35-6,80 (*m*, 7 aromat. H); 3,36 (br. *s*, 1 H, NH); 2,70 (*s*, 3 H, CH₃-N); 2,28 (*s*, 3 H, CH₃-C(5')); 2,04 (*s*, 3 H, CH₃-C(2')). - MS.: 211 (100, M⁺), 196 (31), 181 (30), 165 (27), 152 (10).

C₁₅H₁₇N (211,29) Ber. C 85,26 H 8,11 N 6,63% Gef. C 85,16 H 8,23 N 7,09%

2.2.5. In Mesitylen. In 120 ml Mesitylen wurden 1,10 g (*c*=6,9) **6** 6 Std. bestrahlt. Im DC. trat vor allem eine neue Substanz, nämlich 2-(2',4',6'-Trimethylphenyl)-*N*-methylanilin (**34**) mit gelbbrauner CR. auf. Die übliche Aufarbeitung ergab 985 mg (89,5%) **6** und nach Destillation bei 125-130°/0,02 Torr 143 mg (7,7%/73%) **34**, das im Eisschrank kristallisierte. - Rf (**34**)>Rf (**6**). - Smp. 33-34° (Methylenchlorid/Pentan). - UV.: s. Tabelle 9. - IR. (CDCl₃): 3418 (NH), 1585 (konj. Aromat.) - ¹H-NMR. (CDCl₃): 7,35-6,60 (*m*, 6 aromat. H; H-C(3',5') als *s* bei 6,95 erkennbar); 3,38 (br. *s*, 1 H, NH); 2,75 (*s*, 3 H, CH₃-N); 2,34 (*s*, 3 H, CH₃-C(4')); 1,96 (*s*, 6 H, CH₃-C(2',6')). - MS.: 225 (100, M⁺), 210 (16), 195 (14), 194 (13), 179 (11).

C₁₆H₁₉N (225,32) Ber. C 85,28 H 8,50 N 6,22% Gef. C 85,00 H 8,64 N 6,49%

2.2.6. In 1,4-Dimethoxybenzol. Bei 80° wurde eine Lösung von 1,20 g (*c*=9,7) **6** in 1,4-Dimethoxybenzol 10 Std. bestrahlt. Es trat als neue Substanz 2-(2',5'-Dimethoxyphenyl)-*N*-methylanilin (**35**) mit rotbrauner CR. im DC. auf. Übliche Aufarbeitung ergab 1,01 g (84%) **6** und nach Destillation bei 115-120°/0,001 Torr 156 mg (7,1%/45%) **35** als gelbliches Öl. Rf (**35**)>Rf (**6**). - UV.: s. Tabelle 9. - IR. (CHCl₃): 3435 (NH), 1580 (konj. Aromat), 1025 (aromat. Äther). - ¹H-NMR. (CDCl₃): 7,35-6,60 (*m*, 7 aromat. H); 3,80 (br. *s*, 1 H, NH); 3,71 und 3,64 (je 1 *s*, je 3 H, CH₃O-C(2',5')); 2,75 (*s*, 3 H, CH₃-N). - MS.: 243 (100, M⁺), 212 (46), 197 (46).

C₁₅H₁₇NO₂ (243,29) Ber. C 74,05 H 7,04 N 5,76% Gef. C 73,89 H 6,75 N 6,00%

2.2.7. In 1,4-Difluorbenzol. In 45 ml 1,4-Difluorbenzol wurden 500 mg (*c*=8,34) **6** 9 Std. bestrahlt. Im DC. zeigte sich ein Photoprodukt, nämlich 2-(2',5'-Difluorphenyl)-*N*-methylanilin (**36**) mit brauner CR. Die chromatographische Aufarbeitung lieferte 400 mg (80%) **6** und 35 mg (4,3%/21%)

¹⁸) Dieser Versuch war erstmals von Dr. H. Götht im Jahre 1966 ausgeführt worden.

36, das nach Destillation bei 110–115°/0,001 Torr als farbloses Öl erhalten wurde. Rf (**36**) > Rf (**6**). – UV.: s. *Tabelle 9*. – IR. (CHCl₃): 3440 (NH), 1852 (konj. Aromat). – ¹H-NMR. (CDCl₃): 7,50–6,60 (*m*, 7 aromat. H); 3,58 (*br. s*, 1 H, NH); 2,80 (*s*, 3 H, CH₃-N). – MS.: 219 (100, *M*⁺), 199 (54), 198 (51).

C₁₃H₁₁F₂N (219,24) Ber. C 71,22 H 5,05 N 6,39% Gef. C 71,08 H 5,35 N 6,30%

2.2.8. In *Benzonitril*. In 165 ml Benzonitril wurden 1,50 g (*c*=6,85) **6** 15 Std. bestrahlt. Im DC. war ein Photoprodukt, nämlich 4-(2'-Methylaminophenyl)-benzonitril (**68**) mit oranger CR. zu erkennen. Chromatographische Aufarbeitung gab 1,23 g (82%) **6** und 183 mg (7,8%/43%) **68**, das i.V. sublimiert wurde. Rf (**68**) > Rf (**6**). Smp. 145,5–146,0° (Methanol). – UV.: s. *Tabelle 9*. – IR. (CHCl₃): 3445 (NH), 2260 (–C≡N), 1604, 1576, 1500, 1478 (Aromat). – ¹H-NMR. (CDCl₃): 7,62 (*AA'**BB'*-System, *J*(*AB*)=8,5, 4 H, H–C(2,3,5,6)); 7,30 (*t*-artiges *m*, 1 H, H–C(4')); 7,05 (*d*×*d*, *J*_o=7,5, *J*_m=1,8, 1 H, H–C(6')); 6,78 (*t*×*d*, *J*_o~7,5, *J*_m=1,1, 1 H, H–C(5')); 6,72 (*d* mit Feinstr., *J*_o=8,2, 1 H, H–C(3')); 3,83 (*br. s*, 1 H, NH); 2,79 (*s*, 3 H, CH₃-N). – MS.: 208 (100, *M*⁺), 193 (9).

C₁₄H₁₂N₂ (208,25) Ber. C 80,74 H 5,81 N 13,45% Gef. C 80,84 H 5,77 N 13,83%

2.2.8.1. *Oxydativer Abbau von 68*. In einem Gemisch aus 20 ml *t*-Butylalkohol und 10 ml Wasser wurden bei 60° 70 mg des Photoproduktes **68** so lange mit 1proz. KMnO₄-Lösung versetzt, bis keine Entfärbung mehr eintrat (~40 Min.). Es wurde etwas NaHSO₃-Lösung zugegeben und mit 2N HCl schwach angesäuert (kongorot-sauer). Es wurde über Nacht kontinuierlich mit Äther extrahiert, der Ätherextrakt getrocknet, auf 5 ml eingeengt und mit ätherischer Diazomethanlösung versetzt. Im GC. liess sich nur 4-Cyano-benzoesäuremethylester nachweisen. Der Retentionszeit (Rt)-Vergleich mit 3- und 2-Cyano-benzoesäuremethylester zeigte, dass diese nicht im Reaktionsgemisch vorhanden waren.

2.2.8.2. 2-[2'-(*N*-Methyl-*N*-trifluoracetylamino)-phenyl]-benzonitril (**70**). Ausgehend von Phenanthrenchinon wurde 2'-Cyano-diphenyl-2-carbonsäure hergestellt [44], welche mit Chlorameisensäureäthylester in Natronlauge und anschliessend mit Natriumazid ins Säureazid übergeführt wurde. Thermolyse ergab die Isocyanatverbindung, die beim Stehenlassen (24 Std.) in einem (1:1)-Gemisch aus Trifluoressigsäure/Trifluoressigsäureanhydrid in quantitativer Ausbeute 2-(2'-Trifluoracetylaminophenyl)-benzonitril ergab, das mit Methyljodid und Kaliumhydroxid (vgl. [45]) in **70** überging. Das Photoprodukt **68** gab mit Trifluoressigsäureanhydrid eine *N*-Trifluoracetylverbindung, die von **70** deutlich verschieden war (IR. in CCl₄).

2.2.9. In einem *Acetonitril/Benzonitril-Gemisch*. In einer Mischung aus 40 ml Acetonitril und 1,5 ml (*c*=35,3) Benzonitril wurden 400 mg (*c*=7,25) **6** 4 Std. bestrahlt. Nicht umgesetztes **6** wurde durch präp. DC. entfernt. Darauf liessen sich im DC. (Pentan/Äther 5:1) zwei Photoprodukte nachweisen. Das Produkt mit dem grösseren Rf-Wert zeigte eine rotbraune CR. und verhielt sich vollkommen gleich wie **68**. Das in wesentlich geringerer Menge vorhandene zweite Produkt gab eine gelbe CR., wobei der äussere Rand des DC.-Flecks eine blaue Farbe aufwies. Das Produkt wurde isoliert und soforttrifluoracetyliert. Im GC. besass das Trifluoracetylderivat die gleiche Rt wie **70**.

2.2.10. In *Anisol*. In 200 ml Anisol wurden 1,90 g (*c*=7,13) **6** 6 Std. bestrahlt. Im DC. (Benzol/Essigsäureäthylester) traten zwei Substanzen mit Rf=0,53 (CR.: grün) und Rf=0,48 (CR.: braun) auf. Bei der üblichen Aufarbeitung wurden 1,64 g (86%) **6** zurückerhalten und durch zweimalige präp. DC. (Pentan/Äther 100:3) die beiden Photoprodukte, von denen nach Destillation bei 110–115°/0,001 Torr 21 mg (0,7%/5,0%) bzw. nach Sublimation bei 120–125°/0,001 Torr 174 mg (5,7%/42%) erhalten wurden. Ersteres stellte 2-(4'-Methoxyphenyl)-*N*-methylanilin (**58**; grüne CR.) und letzteres 2-(2'-Methoxyphenyl)-*N*-methylanilin (**57**; braune CR.) dar. Die GC.-Analyse eines ungereinigten Gemisches der Photoprodukte ergab einen Anteil von 67% **57** und 33% **58** im Gemisch.

57. Smp. 140,0–140,5° (Methylenchlorid/Pentan). – UV.: s. *Tabelle 9*. – IR. (CHCl₃): 3440 (NH), 1608, 1598, 1583, 1512, 1490, 1460 (Aromat), 1240 (aromat. Äther). – ¹H-NMR. (CCl₄): 7,50–6,80 (*m*, 6 aromat. H); 6,74 (*t*×*d*, *J*_o=7,5, *J*_m=1,4, 1 H, H–C(4)); 6,68 (*d* mit Feinstr., *J*_o=8,0, 1 H, H–C(6)); 3,84 (*s*, 4 H, CH₃O–C(2') und NH); 2,78 (*s*, 3 H, CH₃-N). – MS.: 213 (100, *M*⁺), 182 (76), 181 (35), 180 (30), 167 (52).

C₁₄H₁₅NO (213,27) Ber. C 78,84 H 7,09 N 6,57% Gef. C 79,01 H 6,85 N 7,03%

58. Als farbloses Öl erhalten. – UV.: s. *Tabelle 9*. – IR. (CCl₄): 3425 (NH), 1605, 1578, 1500, 1482 (Aromat), 1239, 1038 (aromat. Äther). – ¹H-NMR. (CDCl₃): 7,50–6,85 (*m*, 6 aromat. H), 6,73

($t \times d$, $J_o = 7.2$, $J_m \sim 2$, H-C(4)); 6,66 (br. d , $J_o = 8.5$, H-C(6)); 3,82 (s , 3 H, CH₃O-C(4')); 3,41 (br. s , 1 H, NH); 2,79 (s , 3 H, CH₃-N). - MS.: 213 (100, M^+), 198 (6), 180 (5), 168 (7), 154 (7).

C₁₄H₁₅NO (213,27) Ber. C 78,84 H 7,09 N 6,57% Gef. C 78,95 H 7,14 N 6,50%

2.2.10.1. *Oxydativer Abbau von 57 und 58*. Es wurde wie unter 2.2.8.1 beschrieben verfahren. Aus reinem **57** erhielt man dabei laut GC. nur 2-Methoxy-benzoesäuremethylester und aus **58** Anissäuremethylester. Bei der Oxydation eines nicht gereinigten Gemisches der Photoprodukte wurden ebenfalls laut GC. nur die beiden Ester erhalten. 3-Methoxy-benzoesäuremethylester war im Gemisch laut Rt-Vergleich mit einer authentischen Probe nicht vertreten.

2.2.11. *In Acetonitril/Anisol-Gemischen*. Es wurden Lösungen von **6** ($c=5$) in Gemischen aus Acetonitril/Anisol (s. Tab. 5) bereitet und diese in 20-ml-Quarzküvetten, die zylindrisch um die HPK-125-Lampe mit NiSO₄-Filter angeordnet waren, 6 Std. unter Rotation um die Lampe bestrahlt. Nach dem Abdestillieren des Acetonitrils wurde der Rückstand direkt der GC.-Analyse unterworfen. Resultate: s. Tabelle 5.

2.2.12. *In Fluorbenzol*. In 100 ml Fluorbenzol wurden 1,00 g ($c=7.5$) **6** 6 Std. bestrahlt. Im DC. trat mit Rf=0,59 (CR.: gelbbraun) ein neuer Fleck auf. Übliche chromatographische Aufarbeitung gab 873 mg (87%) **6** und nach zweimaliger präp. DC. (Pentan/Äther 100:3) zwei Produkte, die bei 110-115°/0,01 Torr als farblose Öle destilliert wurden. Es wurden 50 mg (3,3%/26%) 2-(2'-Fluorphenyl)-*N*-methylanilin (**59**); grösserer Rf-Wert im Vergleich zu **60**) und 70 mg (4,6%/36%) 2-(4'-Fluorphenyl)-*N*-methylanilin (**60**) erhalten. Die GC.-Analyse eines ungereinigten Gemisches des Photoproduktes ergab Anteile von 57% **59** und 43% **60**.

59. UV.: s. Tabelle 9. - IR. (CHCl₃): 3445 (NH), 1304, 1585, 1515, 1490 (Aromat). - ¹H-NMR. (CCl₄): 7,50-6,40 (m , 8 aromat. H); 3,46 (br. s , 1 H, NH); 2,74 (s , 3 H, CH₃-N). - MS.: 201 (100, M^+), 185 (15), 181 (36), 180 (32).

C₁₃H₁₂FN (201,25) Ber. C 77,58 H 6,01 N 6,96% Gef. C 77,70 H 5,87 N 6,76%

60. UV.: s. Tabelle 9. - IR. (CHCl₃): 3425 (NH), 1608, 1578, 1500 (Aromat). - ¹H-NMR. (CCl₄): 7,50-6,35 (m , 8 aromat. H); 3,63 (br. s , 1 H, NH); 2,73 (s , 3 H, CH₃-N). - MS.: 201 (100, M^+), 185 (23), 180 (11).

C₁₃H₁₂FN (201,25) Ber. C 77,58 H 6,01 N 6,96% Gef. C 77,50 H 6,04 N 6,74%

2.2.12.1. *Oxydativer Abbau von 59 und 60*. Es wurde wie unter 2.2.8.1 beschrieben verfahren. Aus **59** wurde dabei nur 2-Fluorbenzoesäuremethylester und aus **60** nur 4-Fluorbenzoesäuremethylester erhalten. Aus einem rohen Photoproduktgemisch wurden ebenfalls nur die genannten Ester erhalten. Der isomere Ester, 3-Fluorbenzoesäuremethylester konnte im GC. nicht gefunden werden. Er besass ein anderes Rt als die 2- und 4-substituierten Formen.

2.2.13. *In Acetonitril/Fluorbenzol-Gemischen*. Es wurde genau wie unter 2.2.11 angegeben verfahren. Resultate: s. Tabelle 6.

2.2.14. *In Chlorbenzol*. In 120 ml Chlorbenzol wurden 1,20 g ($c=7.5$) **6** 9 Std. bestrahlt. Es wurden danach 1,02 g (85%) **6** zurückgewonnen. Im DC. (Benzol/Pentan) liessen sich nach fallenden Rf-Werten geordnet 4 Photoprodukte mit folgender CR. nachweisen: rosa, grün, braun und gelbbraun. Durch mehrfache, verlustreiche präp. DC. wurden drei Produkte in reiner Form erhalten. Das Produkt mit grüner CR. stellte 9-Methyl-carbazol (**69**) dar, das durch Vergleich mit einer authentischen Probe identifiziert wurde: gleiche IR., keine Depression des Misch-Smp. (87,5-88,0°; aus Äthanol). Das Produkt mit brauner CR. wurde als 2-(2'-Chlorphenyl)-*N*-methylanilin (**61**) und das mit gelbbrauner CR. als 2-(4'-Chlorphenyl)-*N*-methylanilin (**63**) charakterisiert. Des weiteren wurde noch eine Mischfraktion erhalten, in welcher sich neben viel **61** das vierte Produkt (braune CR.), das als 2-(3'-Chlorphenyl)-*N*-methylanilin (**62**) angesehen werden muss, befand. Es gilt Rf (**69**) > Rf (**63**) > Rf (**62**) > Rf (**61**) > Rf (**6**). Die DC.-Analyse des rohen Photoproduktgemisches zeigte, dass **61** das Haupt- und **63** das Nebenprodukt darstellte, während **62** und **69** nur in geringer Menge vorlagen.

61. Destillation bei 90-95°/0,001 Torr ergab ein farbloses Öl. - UV.: s. Tabelle 9. - IR. (CHCl₃): 3430 (NH), 1605, 1580, 1508 (Aromat). - ¹H-NMR. (CDCl₃): 7,60-7,10 (m , 5 aromat. H); 6,99 ($d \times d$, $J_o = 7$, $J_m = 2$, 1 H, H-C(3)); 6,73 (überlagertes $t \times d$ und d , 2 H, H-C(4,6)); 3,36 (br. s , 1 H, NH); 2,75 (s , 3 H, CH₃-N). - MS.: 219/217 (18/56, M^+), 182 (100), 181 (30), 180 (36), 167 (100). Die Verbindung ging beim Bestrahlen in **69** über.

C₁₃H₁₂ClN Ber. C 71,72 H 5,56 Cl 16,29 N 6,43%
(217,70) Gef. ,, 72,14 ,, 5,50 ,, 16,06 ,, 6,39%

63. Destillation bei 110–115°/0,001 Torr ergab ein farbloses Öl. - UV.: s. *Tabelle 9*. - IR. (CHCl₃): 3410 (NH), 1605, 1592, 1576, 1486 (Aromat). - ¹H-NMR. (CDCl₃): 7,45–7,10 (*m*, 5 arom. H); 7,00 (*d* × *d*, *J*_o = 7, *J*_m = 1,8, 1 H, H–C(3)); 6,72 (*t* × *d*, *J*_o = 7, *J*_m = 1,2, 1 H, H–C(4)); 6,65 (*d* mit Feinstr., *J*_o = 8, 1 H, H–C(6)); 3,76 (br. *s*, 1 H, NH); 2,70 (*s*, 3 H, CH₃–N). - MS.: 219/217 (34/100, *M*⁺), 181 (30), 180 (38), 167 (21).

C ₁₃ H ₁₂ ClN	Ber. C 71,72	H 5,56	Cl 16,29	N 6,43%
(217,70)	Gef. „ 71,72	„ 5,44	„ 16,27	„ 6,52%

2.2.15. In *Brombenzol*. Es wurde wie unter 2.2.13 verfahren. Nach 6,5stdg. Bestrahlung wurden 83% **6** zurückerhalten. Als Photoprodukte konnten 2-(2'-Bromphenyl)-*N*-methylanilin (**64**; braune CR.) und 2-(4'-Bromphenyl)-*N*-methylanilin (**66**; gelbbraune CR.) in reiner Form isoliert werden. In Mischfraktionen war ein drittes Produkt mit brauner CR., wahrscheinlich 2-(3'-Bromphenyl)-*N*-methylanilin (**65**), vertreten. Ausserdem wurde 9-Methyl-carbazol (**69**; grüne CR.), das photochemisch aus **64** entstand, isoliert. Es gilt: Rf (**69**) > Rf (**66**) > Rf (**65**) > Rf (**64**) > Rf (**6**). Im rohen Photoproduktgemisch stellte **64** das Haupt- und **66** das Nebenprodukt dar.

64. Die Substanz wurde nach Destillation bei 90–95°/0,001 Torr als braunes, äusserst luftempfindliches Öl erhalten. - UV.: s. *Tabelle 9*.

66. Die Substanz wurde nach Destillation bei 100–105°/0,001 Torr als leicht gelbliches Öl erhalten, das sich an der Luft rasch violett verfärbte. - UV.: s. *Tabelle 9*.

2.2.16. In *Toluol*. In 120 ml Toluol wurden 1,50 g (*c* = 9,4) **6** 16 Std. bestrahlt. Im DC. liess sich ein neuer Fleck mit brauner CR. erkennen. Bei der chromatographischen Aufarbeitung wurden 1,30 g (87%) **6** und 234 mg (10,5%/79%) eines Gemisches der isomeren 2-(Methylphenyl)-*N*-methylaniline **54–56** erhalten. Die Strukturzuordnung erfolgte ¹H-NMR.-spektroskopisch aufgrund der δ-Werte der C-Methylgruppen. Das Hauptprodukt mit δ = 2,10 stellte das 2'-Isomere **54**, das Nebenprodukt mit δ = 2,34 das 4'-Isomere **56** dar. Das in geringer Menge vorhandene 3'-Isomere **55** zeigte δ = 2,24. Die *N*-Methylgruppe erschien bei allen drei Isomeren bei 2,70 (*s*) und die NH-Gruppe bei 3,45 (br. *s*). Das Isomerenverhältnis im nicht gereinigten Gemisch betrug laut GC.: 76% **54**, 9% **55** und 15% **56**.

Beim oxydativen Abbau des Gemisches gemäss 2.2.8.1 wurde als Hauptprodukt *o*-Tolylsäuremethylester und als Nebenprodukt *p*-Tolylsäuremethylester erhalten. *m*-Tolylsäuremethylester war laut GC. nur in geringer Menge vertreten.

2.3. 1-Äthyl-benzotriazol (**7**) in *p*-Xylol. In 120 ml *p*-Xylol wurden 1,00 g (*c* = 5,66) **7** 8 Std. bestrahlt. Es trat im DC. ein Photoprodukt mit braunroter CR. auf und in sehr geringer Menge eine auf der DC.-Platte gelbe, fluoreszierende Substanz. Die übliche Aufarbeitung ergab 905 mg (90,5%) **7** und 110 mg (7,2%/76%) 2-(2',5'-Dimethylphenyl)-*N*-äthylanilin (**37**), das nach Destillation bei 120–125°/0,12 Torr als farbloses Öl vorlag. - UV.: s. *Tabelle 9*. - IR. (CCl₄): 3420 (NH), 1580 (konj. Aromat). - ¹H-NMR. (CCl₄): 7,15–6,40 (*m*, 7 arom. H); 3,02 (*qa*, *J* = 7, CH₃CH₂–N); 2,22 (*s*, 3 H; CH₃–C(5')); 2,00 (*s*, 3 H, CH₃–C(2')); 1,04 (*t*, CH₃CH₂–N). - MS.: 225 (100, *M*⁺), 210 (95), 195 (40), 194 (40).

C ₁₆ H ₁₉ N	(225,32)	Ber. C 85,28	H 8,50	N 6,22%	Gef. C 85,38	H 8,45	N 6,22%
-----------------------------------	----------	--------------	--------	---------	--------------	--------	---------

2.4. 1-Decyl-benzotriazol (**8**) in *Benzol*. In 120 ml Benzol wurden 1,30 g (*c* = 4,18) **8** 15 Std. bestrahlt. Laut DC. war ein Photoprodukt mit brauner CR. entstanden. Chromatographische Aufarbeitung ergab 1,04 g (80%) **8** und nach Destillation bei 145–150°/0,001 Torr 147 mg (9,5%/47%) 2-Phenyl-*N*-decylanilin (**38**) als zähes Öl. - UV.: s. *Tabelle 9*. - IR. (CCl₄): 3420 (NH), 1583 (konj. Aromat). - ¹H-NMR. (CCl₄): 7,60–6,40 (*m*, 9 arom. H); 3,71 (br. *s*, 1 H, NH); 3,00 (*t*-artig, 2 H, H–C(1')); 1,70–1,10 (schmales *m*, 16 H, H–C(2'–9')); 0,88 (*t*-artig, 3 H, H–C(10')). - MS.: 309 (33, *M*⁺), 208 (12), 193 (14), 182 (100).

C ₂₂ H ₃₁ N	(309,48)	Ber. C 85,38	H 10,10	N 4,53%	Gef. C 85,56	H 9,97	N 4,32%
-----------------------------------	----------	--------------	---------	---------	--------------	--------	---------

2.5. 1-Benzyl-benzotriazol (**9**). - 2.5.1. In *Benzol*. In 120 ml Benzol wurden 1,00 g (*c* = 4,0) **9** 6 Std. bestrahlt, wobei im DC. ein Photoprodukt mit rotbrauner CR. auftauchte. Chromatographische Aufarbeitung gab 900 mg (90%) **9** und 113 mg (9,1%/91%) 2-Phenyl-*N*-benzylanilin (**39**), das nach Destillation bei 120–125°/0,1 Torr als farbloses Öl, welches bei längerem Stehenlassen im Eisschrank erstarrte, erhalten wurde, Smp. 70–71° (Methylenchlorid/Pentan). - UV.: s. *Tabelle 9*. - IR. (CCl₄): 3430 (NH), 1605, 1580, 1510, 1495, 1455, 1440 (Aromat). - ¹H-NMR. (CDCl₃): 7,60–6,60 (*m*, 14 arom. H); 4,28 (*s*, 3 H, NH und H–C(1')). - MS.: 259 (100, *M*⁺), 182 (11), 180 (21), 168 (20), 167 (26), 91 (57).

C ₁₉ H ₁₇ N	(259,33)	Ber. C 87,99	H 6,61	N 5,40%	Gef. C 88,11	H 6,43	N 5,55%
-----------------------------------	----------	--------------	--------	---------	--------------	--------	---------

2.5.2. *In p-Xylol*. Es wurden 1,80 g ($c=6,4$) **9** in *p*-Xylol 12 Std. bestrahlt. Bei der chromatographischen Aufarbeitung wurden 1,63 g (90,5%) **9** zurückgewonnen. Daneben wurden 205 mg (8,3%/87%) 2-(2',5'-Dimethylphenyl)-*N*-benzylanilin (**40**) erhalten, das bei 125-130°/0,15 Torr als farbloses Öl destilliert wurde. Es kristallisierte beim Stehenlassen im Eisschrank nach einiger Zeit, Smp. 89,0-89,5° (Methylchlorid/Pentan). - UV.: s. *Tabelle 9*. - IR. (CHCl₃): 3440 (NH), 1605, 1580, 1500, 1450 (Aromat). - ¹H-NMR. (CDCl₃): 7,30-6,50 (*m*, 12 aromat. H); 4,14 (*s*, 2 H, Ar-CH₂-N); 3,88 (br. *s*, 1 H, NH); 2,25 (*s*, 3 H, CH₃-C(5')); 2,12 (*s*, 3 H, CH₃-C(2')). - MS.: 287 (100, M⁺), 196 (48), 194 (35), 181 (36), 180 (51), 91 (74).

C₂₁H₂₁N (287,39) Ber. C 87,76 H 7,37 N 4,87% Gef. C 87,69 H 7,56 N 5,27%

2.6. 1-Diphenylmethyl-benztriazol (**10**). - 2.6.1. *In p-Xylol*. In 120 ml *p*-Xylol wurden 1,00 g ($c=2,92$) **10** 9 Std. bestrahlt. Es wurden 920 mg (92%) **10** zurückhalten und als Photoprodukt 77,5 mg (6,1%/76%) 2-(2',5'-Dimethylphenyl)-*N*-diphenylmethylanilin (**41**) isoliert. Daneben wurden 3 mg eines gelben Farbstoffes erhalten. Das Produkt **41** wurde bei 160-170°/0,11 Torr als gelbliches, zähes Öl destilliert. - UV.: s. *Tabelle 9*. - IR. (CCl₄): 3405 (NH), 1602, 1580, 1505, 1455 (Aromat). - ¹H-NMR. (CCl₄): 7,40-6,30 (*m*, 17 aromat. H); 5,40 (*s*, 1 H, Ar₂CH-N); 3,98 (br. *s*, 1 H, NH); 2,18 (*s*, 3 H, CH₃-C(5')); 2,06 (*s*, 3 H, CH₃-C(2')). - MS.: 363 (11, M⁺), 196 (9), 180 (12), 167 (100), 165 (28), 152 (16).

C₂₇H₂₅N (363,48) Ber. C 89,21 H 6,93 N 3,85% Gef. C 89,32 H 6,98 N 3,88%

2.6.2. *In Acetonitril*. Es wurde wie unter 2.6.1 verfahren und 6 Std. bestrahlt. In DC. (Pentan/Äther 5:1) liessen sich 1,1,2,2-Tetraphenyläthan (Hauptmenge), 6-Phenylphenanthridin (**43**), Benzophenon-anil (**42**), Benzophenon, Benztriazol (**5**) und Anilin nachweisen. Das 1,1,2,2-Tetraphenyläthan, **43**, **42** und Benzophenon wurden durch präp. DC. isoliert und durch ihre MS. identifiziert.

1,1,2,2-Tetraphenyläthan: MS.: 334 (<1, M⁺), 257 (<1, M⁺ - C₆H₅), 167 (100, M⁺ - (C₆H₅)₂CH).
43. MS.: 255 (70, M⁺), 254 (100), 226 (5).

Benzophenon: MS.: 182 (50, M⁺), 106 (8), 105 (100), 77 (30).

42. MS.: 257 (80, M⁺), 256 (25), 180 (100), 165 (60), 77 (70).

2.7. 1-Methoxy-benztriazol (**11**) in 2-Propanol. In 120 ml 2-Propanol wurden 250 mg ($c=1,4$) **11** 80 Min. bestrahlt. Als einziges neues Produkt hatte sich Benztriazol (**5**) gebildet, von dem 66 mg (33%/51%) neben 89 mg (36%) **11** isoliert wurden. Identifizierung von **5** durch IR. und Misch-Smp.

2.8. 5,6-Dimethyl-benztriazol (**12**) in Benzol. In 120 ml Benzol wurden 500 mg ($c=2,8$) **12** einer 8std. Bestrahlung unterworfen. Es trat ein Photoprodukt auf, von dem 59 mg (8,8%) neben einer grösseren Menge **12** isoliert wurden. Es stellte 4,5-Dimethyl-2-phenylanilin dar (**46**), das bei 105-110°/0,001 Torr als farbloses Öl destilliert wurde. Rf (**46**) > Rf (**12**). - UV.: s. *Tabelle 9*. - IR. (CHCl₃): 3450, 3390 (NH₂), 1610, 1510, 1485, 1442 (Aromat), 887, 853 (isol. aromat. H). - ¹H-NMR. (CCl₄): 7,50-7,00 (*m*, 5 aromat. H); 6,75 (*s*, 1 H, H-C(3)); 6,35 (*s*, 1 H, H-C(6)); 3,34 (*s*, 2 H, NH); 2,13 und 2,14 (je 1 *s*, zusammen 6 H, CH₃-C(4,5)). - MS.: 197 (100, M⁺), 196 (31), 182 (18), 181 (10), 180 (12).

C₁₄H₁₅N (197,27) Ber. C 85,23 H 7,66 N 7,10% Gef. C 85,41 H 7,45 N 7,26%

2.9. 5(6)-Chlor-benztriazol (**13**) in Benzol. In 120 ml Benzol wurden 500 mg ($c=2,72$) **13** 5 Std. bei 40° bestrahlt. Es traten im DC. (Pentan/Äther 2:1) neben **13** zwei Photoprodukte mit Rf=0,50 und 0,41 und rotbrauner CR. auf. Durch mehrfache präp. DC. (Pentan/Äther 5:1) liessen sich neben **13** die beiden Produkte isolieren und durch Destillation bei 95-100°/0,001 Torr rein erhalten. Vom Produkt mit Rf=0,50 wurden 22 mg (3,3%) und vom anderen 34 mg (5,1%) gewonnen. Ersteres stellte 5-Chlor-2-phenylanilin (**48**) und letztes 4-Chlor-2-phenylanilin (**47**) dar. Es gilt: Rf (**48**) > Rf (**47**) > Rf (**13**).

48. UV.: s. *Tabelle 9*. - IR. (CHCl₃): 3485, 3390 (NH₂), 1615, 1582, 1481 (Aromat), 887 (isol. aromat. H), 844 (zwei benachbarte aromat. H). - ¹H-NMR. (CCl₄): 7,32 (schmales *m*, 5 aromat. H); 6,92 (*d*, *J*_o=8, 1 H, H-C(3)); 6,68 (teilweise verdecktes *d* × *d*, *J*_o~8, *J*_m=2, 1 H, H-C(4)); 6,62 (*s*, *J*_m nicht erkennbar, 1 H, H-C(4)). - MS.: 205/203 (32/100, M⁺), 167 (36), 139 (10).

C₁₂H₁₀ClN Ber. C 70,76 H 4,95 Cl 17,41 N 6,88%
(203,68) Gef. „ 71,06 „ 4,69 „ 17,08 „ 6,77%

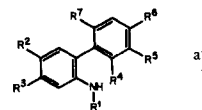
47. UV.: s. Tabelle 9. - IR. (CHCl₃): 3475, 3390 (NH₂), 1608, 1490, 1475 (Aromat), 800 (isol. arom. H), 846 (zwei benachbarte arom. H). - ¹H-NMR. (CCl₄): 7,50-7,10 (schmales *m*, 5 arom. H), 7,05 (*s*, *J_m* nicht erkennbar, 1 H, H-C(3)); 7,00 (verdecktes *d* × *d*, *J_o* nicht bestimmbar, *J_m* ~ 2, 1 H, H-C(5)); 6,58 (*d* mit Feinstr., *J_o* = 9, 1 H, H-C(6)); 3,58 (br. *s*, 2 H, NH₂). - MS.: 205/203 (33/100, *M*⁺), 167 (55), 139 (13).

C₁₂H₁₀ClN Ber. C 70,76 H 4,95 Cl 17,41 N 6,88%
(203,68) Gef. „ 70,64 „ 4,78 „ 17,60 „ 7,04%

2.10. 5-Chlor-1-methyl-benzotriazol (14). - 2.10.1. In 2-Propanol. In 45 ml 2-Propanol wurden 50 mg (*c* = 0,66) 14 4 Std. bestrahlt. Nach dieser Zeit liess sich im GC. als Hauptprodukt *N*-Methylanilin (27) nachweisen. Als Nebenprodukt konnte 4-Chlor-*N*-methylanilin (28), nicht aber 3-Chlor-*N*-methylanilin (29) (Nachweisbarkeitsgrenze 1-2%) durch Rt-Vergleich mit den authentischen Materialien, erhalten durch Methylierung der entsprechenden Aniline mit Dimethylsulfat in basischem Milieu, identifiziert werden.

2.10.2. In Benzol. In 100 ml Benzol wurden 382 mg (*c* = 2,28) 14 6 Std. bestrahlt. Es war laut DC. ein einziges Photoprodukt mit rötlich violetter CR. entstanden (Rf = 0,55, Pentan/Äther 2:1). Die Aufarbeitung ergab 205 mg (54%) 14 und 140 mg (28%/61%) 4-Chlor-2-phenyl-*N*-methylanilin (49), das laut GC. kein 5-Chlor-2-phenyl-*N*-methylanilin (50) enthielt (Nachweisbarkeitsgrenze ~ 0,5%)¹⁹.

Tabelle 9. UV.-spektroskopische Daten der Photoprodukte des Typs



R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	Nr.	λ _{max} (log ε)	λ _{min} (log ε)
CH ₃	H	H	H	H	H	H	32	226 (4,33), 258 (3,91)	-
CH ₃	H	H	H	CH ₃	H	CH ₃	33	300 (3,59)	286 (3,54)
CH ₃	H	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	34	244 (4,09), 295 (3,69)	237 (4,07), 277 (3,63)
CH ₃	H	H	H	CH ₃ O	-	CH ₃ O	35	297 (3,30)	272 (3,12)
CH ₃	H	H	H	F	H	F	36	226 (4,26), 211 (3,53)	283 (3,28)
C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃	H	CH ₃	37	305 (3,47)	286 (3,03)
C ₁₀ H ₂₁	H	H	H	H	H	H	38	227 (4,25), 310 (3,45)	215 (4,10), 283 (3,38)
C ₆ H ₅ CH ₂	H	H	H	H	H	H	39	310 (3,58)	287 (3,40)
C ₆ H ₅ CH ₂	H	H	H	CH ₃	H	CH ₃	40	abfallend von 220 (4,20)	-
(C ₆ H ₅) ₂ CH	H	H	H	CH ₃	H	CH ₃	41	257 (4,11)	240 (4,07)
H	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	46	225 (4,44), 303 (3,66)	217 (4,41), 280 (3,48)
H	Cl	H	H	H	H	H	47	227 (4,42), 312 (3,63)	216 (4,35), 281 (3,41)
H	H	Cl	H	H	H	H	48	226 (4,45), 306 (3,65)	218 (4,41), 256 (3,85), 281 (3,43)
CH ₃	Cl	H	H	H	H	H	49	227 (4,42), 324 (3,54)	217 (4,25), 291 (3,06)
CH ₃	H	Cl	H	H	H	H	50	227 (4,42), 315 (3,79)	217 (4,38), 286 (3,22)
CH ₃	H	H	CH ₃ O	H	H	H	57	278 (3,73), 300 (3,67)	291 (3,64)
CH ₃	H	H	H	H	CH ₃ O	H	58	232 (4,43), 305 (3,73)	219 (4,30), 279 (3,66)
CH ₃	H	H	F	H	H	H	59	222 (4,33), 305 (3,65)	217 (4,32), 281 (3,50)
CH ₃	H	H	H	H	F	H	60	225 (4,38), 307 (3,66)	216 (4,35), 280 (3,53)
CH ₃	H	H	Cl	H	H	H	61	232 (4,40), 314 (3,55)	217 (4,26), 283 (3,26)
CH ₃	H	H	H	H	Cl	H	63	210 (4,49), 305 (3,46)	278 (3,23)
CH ₃	H	H	Br	H	H	H	64	233 (4,37), 315 (3,49)	219 (4,24), 283 (3,27)
CH ₃	H	H	H	H	Br	H	66	208 (4,51), 306 (3,38)	283 (3,23)
CH ₃	H	H	H	H	CN	H	68	243 (4,43), 345 (3,61)	222 (4,13), 299 (3,21)

^{a)} In 95proz. Äthanol.

¹⁹⁾ Auch in einem nicht aufgearbeiteten Photoansatz liess sich mittels GC. nur 49 nachweisen.

Destillation bei 95-100°/0,001 Torr lieferte **49** als farbloses Öl. - UV.: s. *Tabelle 9*. - IR. (CCl₄): 3440 (NH), 1595, 1572, 1505, 1493 (Aromat), 882 (isol. aromat. H), 843 (zwei benachbarte aromat. H). - ¹H-NMR. (CCl₄): 7,23 (schmales *m*, 5 aromat. H); 7,03 (*d* × *d*, *J*_o = 8,5, *J*_m = 2,4, 1 H, H-C(5)); 6,92 (*d*, *J*_m = 2,4, 1 H, H-C(3)); 6,42 (*d* mit Feinstr., *J*_o = 8,5, 1 H, H-C(6)); 3,73 (br. *s*, 1 H, NH); 2,63 (*s*, 3 H, CH₃-N). - MS.: 219/217 (32/100, *M*⁺), 181 (36), 180 (30), 165 (14).

C ₁₃ H ₁₂ ClN	Ber. C 71,72	H 5,56	Cl 16,29	N 6,43%
(217,70)	Gef. „ 71,90	„ 5,55	„ 15,70	„ 6,54%

2.11. *6-Chlor-1-methyl-benztriazol (15)*. 2.11.1. In 2-Propanol. Es wurde wie unter 2.10.1 angegeben verfahren, indem 100 mg (*c* = 1,32) **15** in 2-Propanol 3 Std. bestrahlt wurden. In GC. liess sich als Hauptprodukt *N*-Methylanilin (**27**) und daneben nur 3-Chlor-*N*-methylanilin (**29**) nachweisen. Das Isomere **28** war nicht anwesend (Nachweisbarkeitsgrenze 1-2%).

2.11.2. In Benzol. In 120 ml Benzol wurden 477 mg (*c* = 2,37) **15** 6 Std. bestrahlt. Im DC. (Pentan/Äther 2:1) trat ein Photoprodukt mit *R*_f = 0,58 und violetter CR. in Erscheinung (*R*_f (**15**) = 0,16). Im GC. des noch nicht aufgearbeiteten Ansatzes liess sich kein **49** erkennen (Nachweisbarkeitsgrenze ~ 0,5%). Die Aufarbeitung durch präp. DC. lieferte 316 mg (66%) **15** und 82 mg (13%/39%) 5-Chlor-2-phenyl-*N*-methylanilin (**50**), das nach Destillation bei 95-100°/0,001 Torr als farbloses Öl vorlag. - UV.: s. *Tabelle 9*. - IR. (CCl₄): 3425 (NH), 1608, 1595, 1585, 1510, 1491 (Aromat), 879 (isol. aromat. H), 834 (zwei benachbarte H). - ¹H-NMR. (CCl₄): 7,25 (schmales *m*, 5 aromat. H); 6,84 (*d*, *J*_o = 8, 1 H, H-C(3)); 6,59 (*d* × *d*, *J*_o = 8, *J*_m = 2, 1 H, H-C(4)); 6,48 (*d*, *J*_m = 2, 1 H, H-C(6)); 3,84 (br. *s*, 1 H, NH); 2,70 (*s*, 3 H, CH₃-N). - MS.: 219/217 (32/100, *M*⁺), 181 (32), 180 (17), 167 (25).

C ₁₃ H ₁₂ ClN	Ber. C 71,72	H 5,56	Cl 16,29	N 6,43%
(217,70)	Gef. „ 71,45	„ 5,80	„ 15,84	„ 6,26%

2.12. *1-Vinyl-benztriazol (16)*. In 1,5 l Cyclohexan wurden 1,00 g (*c* = 0,46) **16** 14 Std. bestrahlt. In DC. (Benzol/Essigsäureäthylester 20:1) liess sich neben nicht umgesetztem **16** (*R*_f = 0,43) ein Photoprodukt (*R*_f = 0,53) mit grauer CR. erkennen. Chromatographisch wurden 152 mg (15%) **16** und 275 mg (34%/40%) Indol (**71**) isoliert. Letzteres wurde durch IR. und Misch-Smp. identifiziert.

2.13. *(E)-1-Propenyl-benztriazol (17)*. In 1,5 l Cyclohexan wurden 1,00 g (*c* = 0,42) **17** 8,5 Std. bestrahlt. Im DC. (Pentan/Äther 2:1) trat ein Photoprodukt mit *R*_f = 0,60 (*R*_f (**17**) = 0,45) und gelber CR. auf. Es wurden 131 mg (13%) **17** und 102 mg (12,4%/14%) 3-Methylindol (**72**) isoliert. Die Identifikation erfolgte durch das IR. und den Misch-Smp.

Eine analytische Bestrahlung von **17** in Cyclohexan mit Phenanthridin als GC.-Standard ergab eine gas-chromatographisch bestimmte Ausbeute an **72** von 66,5%.

2.14. *(E)/(Z)-1-(1'-Methyl-1'-propenyl)-benztriazol (18)*. Unter obigen Bedingungen wurden aus 1,00g (*c* = 0,385) **18** nach 7,5 Std. ein Photoprodukt (*R*_f = 0,50, Pentan/Äther 2:1) mit schwach blauer CR. erhalten (*R*_f (**18**) = 0,38). Es wurden aus der präp. DC. 411 mg (41%) **18** und 203 mg (22,5%/38,5%) 2,3-Dimethylindol (**73**) erhalten, das durch sein IR. sowie den Misch-Smp. identifiziert wurde.

2.15. *1-(1'-Cyclohexenyl)-benztriazol (19)*. In 145 ml Cyclohexan wurden 300 mg (*c* = 1,04) **19** 5 Std. bestrahlt. Es entstand ein Photoprodukt mit *R*_f = 0,35 (Benzol/Essigsäureäthylester 9:1) und gelbbrauner CR. (*R*_f (**19**) = 0,24). Präp. DC. ergab 181 mg (60%) **19** und 65 mg (25%/63,5%) 1,2,3,4-Tetrahydrocarbazol (**74**); Identifizierung durch GC.-Rt, Misch-Smp. und IR.

2.16. *1-Isobutenyl-benztriazol (20)*. Bei Bestrahlung von **20** (*c* = 0,4) in Cyclohexan bildete sich laut DC. ein Hauptprodukt (*R*_f > *R*_f (**20**)), das sich beim Versuch, es durch präp. DC. von nicht umgesetztem **20** abzutrennen, auf der Platte zersetzte. Aufgrund seiner DC.-Eigenschaften musste es sich um 3,3-Dimethyl-3*H*-indol (**75**; vgl. [46]) gehandelt haben.

3. Bestrahlung von Benzo-1,2,3-thiadiazol (78). - Es wurden 100 mg (*c* = 3,31) **78** in 45 ml Benzol 1 Std. durch Pyrex bestrahlt. Im DC. (Pentan/Äther 9:1) erschien ein Photoprodukt (*R*_f = 0,49). Es wurden 59 mg **78** (*R*_f = 0,28) und 5,7 mg (5%/17,5%) des Photoproduktes erhalten. Es stellte laut Misch-Smp. und IR. Thianthren (**79**) dar. Bei der Bestrahlung bildete sich zudem Schwefel.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *E. Georgarakis, H. Schmid & H.-J. Hansen*, *Helv.* 62, 234 (1979).
- [2] *Th. Doppler, H. Schmid & H.-J. Hansen*, *Helv.* 62, 271 und 304 (1979).
- [3] *Th. Doppler, H. Schmid & H.-J. Hansen*, *Helv.* 62, 314 (1979).
- [4] *B. Jackson, H. Schmid & H.-J. Hansen*, *Helv.* 62, 391 (1979).
- [5] *M. Märky, Th. Doppler, H.-J. Hansen & H. Schmid*, *Chimia* 23, 230 (1969).
- [6] *P. Claus, Th. Doppler, N. Gakis, M. Georgarakis, H. Giezendanner, P. Gilgen, H. Heimgartner, B. Jackson, M. Märky, N.S. Narasimhan, H.J. Rosenkranz, A. Wunderli, H.-J. Hansen & H. Schmid*, *Pure & appl. Chemistry* 33, 339 (1973).
- [7] *E. M. Burgess, R. Carithers & L. McCullagh*, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 1923 (1968).
- [8] *J. H. Boyer & R. Selvarajan*, *J. heterocycl. Chemistry* 6, 503 (1969).
- [9] *P. Flowerday & M. J. Perkins*, *J. Amer. chem. Soc.* 91, 1035 (1969).
- [10] *A. J. Hubert*, *Chem. Commun.* 1969, 328 und *J. chem. Soc. (C)* 1969, 1334.
- [11] *F. Krollpfeiffer, A. Rosenberg & C. Mühlhausen*, *Liebigs Ann. Chem.* 515, 124 (1938); *F. Krollpfeiffer, H. Pötz & A. Rosenberg*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 71, 596 (1938).
- [12] *N. J. Leonard & K. Golankiewicz*, *J. org. Chemistry* 34, 363 (1969).
- [13] *R. E. Damschroder & W. D. Peterson*, *Org. Synth.* 20, 16 (1940).
- [14] *G. W. E. Plaut*, *J. Amer. chem. Soc.* 76, 5801 (1954).
- [15] *H. S. Gibson*, *J. chem. Soc.* 1956, 1076; *F. Ullmann & F. Mauthner*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36, 4028 (1903).
- [16] *H. Pötz*, Dissertation, Universität Giessen 1937.
- [17] *C. W. Rees & R. C. Storr*, *J. chem. Soc. (C)* 1969, 1478.
- [18] *J. Sauer & H. Prahl*, *Chem. Ber.* 102, 1917 (1969).
- [19] a) *W. C. Aten & K. H. Büchel*, *Z. Naturf.* 25b, 961 (1970); b) *K. Schofield, M. R. Grimmer & B. R. T. Keene*, 'The Azoles', Cambridge University Press, Cambridge 1976, 282ff.
- [20] *J. J. Licari, L. W. Hartzel, G. Dougherty & F. R. Benson*, *J. Amer. chem. Soc.* 77, 5386 (1955).
- [21] *K. Tsujimoto, M. Ohashi & T. Yonezawa*, *Bull. chem. Soc. Japan* 45, 515 (1972).
- [22] *M. P. Servé & H. M. Rosenberg*, *J. heterocycl. Chemistry* 10, 245 (1973).
- [23] *P. Servé*, *J. heterocycl. Chemistry* 11, 245 (1974).
- [24] *E. Lüddecke, H. Mauser & J. Polster*, *Z. Naturf.* 31b, 1438 (1976).
- [25] *J. G. Calvert & J. N. Pitts, jr.*, 'Photochemistry', J. Wiley & Sons, Inc., New York 1967, S. 728.
- [26] *K. Tsujimoto, M. Ohashi & T. Yonezawa*, *Heterocycles* 3, 1099 (1975).
- [27] *F. B. Mallory & C. S. Wood*, *Tetrahedron Letters* 1965, 2643.
- [28] *C. Wenstrup*, *Topics in Current Chemistry* 62, 173 (1976).
- [29] *M. Ohashi, K. Tsujimoto & T. Yonezawa*, *Chem. Commun.* 1970, 1089.
- [30] *G. L. Closs, L. Riemenschneider-Kaplan & V. I. Bendall*, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 3376 (1967); vgl. auch *R. Anet & F. A. L. Anet*, *ibid.* 86, 525 (1964).
- [31] *R. W. Hoffmann & W. Sieber*, *Angew. Chemie* 77, 810 (1965).
- [32] *H. Meier & I. Menzel*, *Liebigs Ann. Chem.* 739, 56 (1970).
- [33] *J. D. Drulliner*, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 6879 (1968).
- [34] *L. Salem*, 'MO-Theory of Conjugated Systems', W. A. Benjamin, Inc., New York 1966.
- [35] *J. Hine*, «Reaktivität und Mechanismus in der organischen Chemie», Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 2. Aufl. 1966.
- [36] *M. J. S. Dewar & A. N. James*, *J. chem. Soc.* 1958, 917, 4265.
- [37] *R. Huisgen, G. Binsch & H. König*, *Chem. Ber.* 97, 2884 (1964).
- [38] *R. Huisgen*, *Angew. Chemie* 75, 604 (1963).
- [39] *K.-P. Zeller, H. Meier & E. Müller*, *Tetrahedron Letters* 1971, 537.
- [40] *C. Wenstrup & W. D. Crow*, *Tetrahedron* 26, 3965 (1970); *C. Wenstrup*, *Helv.* 55, 1613 (1972).
- [41] *M. Georgarakis, H. J. Rosenkranz & H. Schmid*, *Helv.* 54, 819 (1971).
- [42] *T. Mukai & M. Nitta*, *Chem. Commun.* 1970, 1192.
- [43] *J. Pollak, E. Riesz & Z. Kahane*, *Mh. Chem.* 49, 221 (1928); *P. Jacobson & H. Janssen*, *Liebigs Ann. Chem.* 277, 218 (1893).
- [44] *H. Goldschmidt*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 16, 2176 (1883); *A. Werner & A. Pigué*, *ibid.* 37, 1311 (1904); *P. A. S. Smith, J. M. Clegg & J. H. Hall*, *J. org. Chemistry* 23, 528 (1958).
- [45] *R. A. W. Johnstone, D. W. Payling & C. Thomas*, *J. chem. Soc. (C)* 1969, 2224.
- [46] *P. Grammaticakis*, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* 210, 569 (1940).