

Zur Photolyse des Benzotriazols

F. Razmara, B. Behjati, N. Aftandilians

Department of Chemistry, National University of Iran, Tehran, Iran

und

Th. Bluhm (1)

Institut für Physikalische Chemie der Universität Düsseldorf, Düsseldorf, West Germany

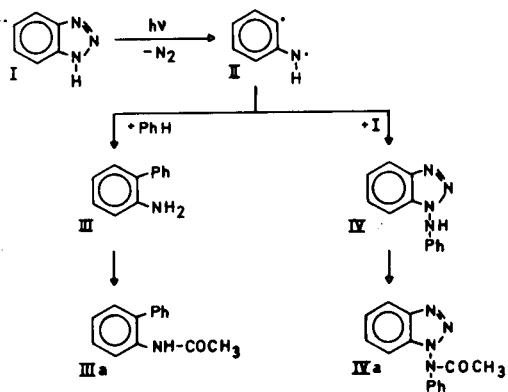
Eingegangen am März 27, 1979

The photolysis of 1*H*-benzotriazole in the presence of benzene produces two products, namely 2-aminobiphenyl and 1-anilinobenzotriazole isolated as 2-acetylaminobiphenyl and 1-(*N*-acetylanilino)benzotriazole, respectively, upon chromatography on Kieselgel 60.

J. Heterocyclic Chem., **16**, 1641 (1979).

Bei der Photolyse des 1*H*-Benzotriazols (I) und seiner 1-substituierten Derivate wird als Primärschritt unter Stickstoffabspaltung die Bildung von 1,3-Diradikalen (II) angenommen (2). Die Stabilisierungsreaktionen hängen von den Reaktionsbedingungen ab (3). So wurden bei den 1-substituierten Benzotriazolen als konkurrierende Prozesse Wasserstoff-Abstraktion vom Lösungsmittel, Addition des Lösungsmittels, Ringschluss-Reaktionen mit gleichzeitiger Wasserstoff-Verschiebung und Polymerisation beobachtet (2-5). Die Photolyse des 1*H*-Benzotriazols ($2 \cdot 10^{-2}$ M) in Benzol lieferte dagegen bisher unter Addition des Lösungsmittels lediglich 2-Aminobiphenyl (III) mit 32% Ausbeute (2). Wir konnten daneben die Bildung von 1-Anilinobenzotriazol (IV) nachweisen. Dies ist bei der Photolyse von Benzotriazolen das erste Beispiel einer Stabilisierungsreaktion durch Addition des Benzotriazols an das angenommene intermediäre Diradikal.

Zur Photolyse wurde 1*H*-Benzotriazol (10^{-1} M) 6 Std. in 100 ml. Benzol bestrahlt (150 W Quecksilber-Hochdrucklampe mit Quarzmantel). Die Produkte III und IV liessen sich erst nach Acetylierung durch präparative Schichtchromatographie (Kieselgel 60, Merck; Laufmittel: Chloroform) trennen. Es ergaben sich 30% 2-Acetaminobiphenyl (IIIa, m.p. 119° , Lit. (6) 120°) und 10% *N*-Acetyl-*N*-phenyl-1-aminobenzotriazol (IVa, m.p. 103°). Die Strukturen von IIIa und IVa wurden durch Elementaranalysen und spektroskopische Daten (MS, ^{13}C -NMR) bestätigt.



Aufgrund dieser Ergebnisse kann für das Intermediäre II eine ebenfalls postulierte Carben-Struktur (5) ausgeschlossen werden. In diesem Fall wäre bei der durchgeführten Photolyse durch Wasserstoff-Abstraktion vom Benzol als Produkt Anilin und durch Addition von Benzol 2-Aminobiphenyl (III) zu erwarten (7). Daneben könnte durch Addition von I 1-Benzotriazolylanilin aber nicht das beobachtete 1-Anilinobenzotriazol (IV) entstehen. Bei einem intermediären Diradikal sind dagegen alle aufgeführten Produkte zu erwarten, so dass sich mit einem Diradikal die gleichzeitige Bildung von III und IV erklärt.

Die Bildung von III kann im Lösungsmittelkäfig erfolgen. Dagegen erfordert die Reaktion des Intermediären mit dem Ausgangsprodukt eine Reaktion ausserhalb des Lösungsmittelkäfigs. Die Bildung von IV wird daher durch eine grössere Konzentration begünstigt, setzt aber auch eine lange Lebensdauer des Intermediären voraus. Unsere Ergebnisse der Photolyse von 1*H*-Benzotriazol in Benzol sprechen daher für ein Diradikal als Intermediäres, das wegen der erforderlichen langen Lebensdauer Triplettscharakter haben sollte. Weiterführende ESR-Untersuchungen werden zur Zeit von uns durchgeführt.

LITERATURVERZEICHNIS

- (1) Korrespondenzautor.
- (2) K. Tsujimoto, M. Ohashi und T. Yonezawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 515 (1972).
- (3) H. Meier und I. Menzel, *Ann. Chem.*, **739**, 56 (1970).
- (4) E. M. Burgess, R. Carithers und L. McCullagh, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1923 (1968).
- (5) J. H. Boyer und R. Selvarajan, *J. Heterocyclic Chem.*, **6**, 503 (1969).
- (6) A. H. Popkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 2043 (1943).
- (7) Autorenkollektiv, "Photochemie", VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1976.

© HeteroCorporation