

PHOTOISOMERISATION
VON
INDAZOLEN ZU BENZIMIDAZOLEN

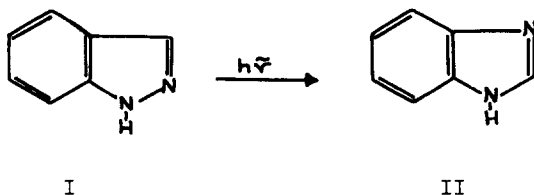
H.Tiefenthaler, W.Dörscheln, H.Göth und H.Schmid

Institut für Organische Chemie der Universität

Zürich

(Received 14 August 1964)

Im Rahmen unserer Arbeit über die Photochemie von N-Heterocyclen^{1,2)} haben wir gefunden, dass bei der Bestrahlung von Indazol (I) und monosubstituierter Indazole mit UV.-Licht (Hg-Hochdruckstrahler) in irreversibler Reaktion Benzimidazol (II) bzw. die entsprechenden Abkömmlinge resultieren:



Die Photoprodukte wurden spektroskopisch und durch direkten Vergleich mit den zu erwartenden Imidazolderivaten identifi-

ziert. Der Einfluss des Lösungsmittels und der Temperatur auf die Photoisomerisierung sei am Beispiel des 7-Methylindazols (Tab. I) angeführt, wobei folgende Ausbeuten an 7-Methyl-benzimidazol gefunden wurden:

TABELLE I

Lösungsmittel	Reaktionstemperatur [°C]	Bestrahlungsdauer [Std]	Ausbeute [%]
Methanol	25	14	9
	65	9	13
Essigester	25	14	16
	77	14	18
Dioxan	25	15	28
	90	3	31

Die Reaktion wird ferner von der Art und der Stellung des Substituenten beeinflusst, wie aus Tabelle II (Bestrahlung bei 25° in Essigester) hervorgeht.

TABELLE II

Edukt	Bestrahlungsdauer [Std]	Benzimidazol [%]
Indazol	14	18
4-Methyl -"	15	22
5-Methyl -"	14	10
6-Methyl -"	15	18
7-Methyl -"	14	16
5-Methoxy -"	14	0
6-Methoxy -"	3	30 (Dioxan; 90°)
3-Methyl -"	15	19 (Methanol)
3-Phenyl -"	20	0

Wie 3-Phenyl- und 5-Methoxy-indazol zeigen auch 5- und 6-Chlor-indazol keine Photoisomerisierung.

Orientierende Versuche haben gezeigt, dass auch einfache Pyrazole photoisomerisiert werden können: So wird Pyrazol bei der Bestrahlung in Dioxan mit 12% zu Imidazol umgelagert.

Diese auch mechanistisch interessante Photoisomerisierung wird in verschiedener Hinsicht weiter untersucht.

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danken wir für die gewährte Unterstützung.

LITERATUR

1. P.Cerutti und H.Schmid, Helv. Chim. Acta 45, 1992 (1962);
Ibid. 47, 203 (1963).
2. P.Cerutti und H.Göth, Chimia 17, 391 (1963).