

252. Zum Mechanismus der Photochemie von 2-Alkylindazolen in wässrigen Lösungen

von Willy Heinzelmann, Michael Märky und Paul Gilgen

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

(9. VII. 76)

Mechanistic studies on the photochemistry of 2-alkylindazoles in aqueous solutions. – *Summary.* The photochemistry of 2-alkylindazoles **1** in aqueous solutions is rather complex, the relative yields of different products being dependent on the pH-value of the irradiated solution: In neutral or basic solutions (pH > 7) as well as in most of the organic solvents isomerization to 1-alkyl-benzimidazoles **2** takes place. In dilute sulfuric acid (pH 2–4) this reaction is suppressed and the dihydro-azepinones **3** and **4** are formed. Irradiation in strongly acid solutions (pH < 1) yields the *o*-amino-acetophenones **5** (*Scheme 1*).

The relative quantum yields of the photoproducts **2–5** have been measured as a function of the pH-value of the irradiated solution (Fig. 1). A comparison of these yields with the protonation equilibrium of the indazole in its first excited singlet state ($pK = 2.8$) suggests that **2** and **3** are both photoproducts of the neutral indazole molecule, whereas **4** as well as **5** are formed from the protonated indazole.

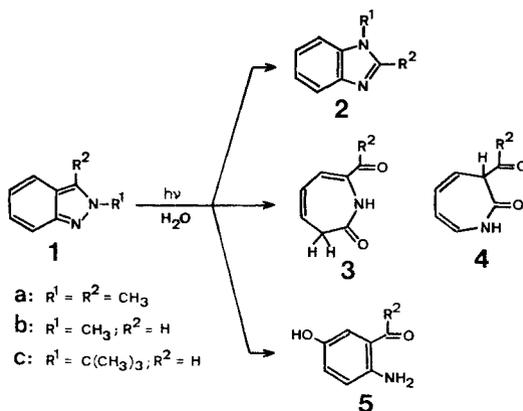
The rearrangement of the indazole **1** to the benzimidazole **2** proceeds *via* an intermediate **6**, which can be produced in high concentrations by monochromatic irradiation of **1** at low temperatures. The thermal reactivity of this intermediate in dilute sulfuric acid could be investigated: At pH 8 the only product is the benzimidazole **2**. With decreasing pH-value increasing amounts of **3** are formed and at pH < 4 the formation of **2** is completely suppressed, the only product being the azepinone **3**. Thus, **3** is a solvolysis product of the intermediate **6** (*Scheme 2*).

The most probable primary product of singlet indazolium is the nitrenium ion **7**. From this intermediate the formation of **5** can proceed in well-known thermal reactions. The formation of **4** is possibly due to a further protonation equilibrium nitrenium-nitrene. The nitrene **7** can be converted into the azepinone **4** *via* the azirine **8** (*Scheme 3*). The pK -values of different indazoles and intermediates are listed in the Table.

1. Einleitung. – 2-Alkylindazole **1** zeigen in wässrigen Lösungen eine bemerkenswerte Abhängigkeit des photochemischen Reaktionsverlaufs vom jeweiligen pH-Wert: Unter neutralen oder basischen Bedingungen findet ebenso wie in den meisten organischen Lösungsmitteln nahezu quantitative Isomerisierung zu den entsprechenden 1-Alkyl-benzimidazolen **2** statt [1–5]. In verdünnter Schwefelsäure (pH 2–4) ist diese Photoreaktion nicht mehr festzustellen. Als Hauptprodukte werden in diesem Milieu zwei isomere Dihydro-azepinone **3** und **4** gebildet [6]. In stark sauren Lösungen schliesslich führt die Bestrahlung in guten Ausbeuten zu in *m*-Stellung substituierten *o*-Aminobenzaldehyden bzw. *o*-Amino-acetophenonen **5** [7] [8] (*Scheme 1*).

Die vier isolierten Photoprodukte aus 2,3-Dimethylindazol (**1a**) lassen sich unter den bei der photochemischen Erzeugung und der nachfolgenden Aufarbeitung verwendeten Bedingungen weder thermisch noch photochemisch ineinander umwandeln. Die verschiedenen Produkte sind also auf einen unterschiedlichen Verlauf der Photo-

Schema 1



reaktion des eingesetzten 2-Alkylindazols und nicht etwa auf sekundäre Umwandlungen der bei höheren pH-Werten isolierbaren Produkte zurückzuführen.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über detaillierte Untersuchungen zum Mechanismus dieser pH-Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs.

2. pH-Abhängigkeit der Reaktions-Quantenausbeuten. – Die auf den Verbrauch an Indazol und die Bildung der verschiedenen Photoprodukte bezogenen Quantenausbeuten wurden im Falle des 2,3-Dimethylindazols (**1a**) in Funktion des pH-Wertes der bestrahlten Lösungen (wässrige Schwefelsäure bzw. Natronlauge) gemessen. Für diese Untersuchungen standen die isolierten Produkte **2a**, **3a**, **4a** und **5a** zur Verfügung, so dass Verfahren zur quantitativen Bestimmung dieser Substanzen in den Reaktionslösungen entwickelt werden konnten (vgl. exper. Teil). In Fig. 1 sind relative Quantenausbeuten für die Bildung der vier Produkte dargestellt, die auf die jeweils höchste Ausbeute jedes einzelnen Produktes bezogen wurden. Bei pH-Werten über 8 findet ausschliesslich Isomerisierung zu **2a** statt. Die Ausbeute von **2a** sinkt mit sinkendem pH-Wert der bestrahlten Lösung und verschwindet schliesslich für pH-Werte unter 4 vollständig. Die Ausbeute an **3a** steigt ungefähr in gleichem Masse wie $\Phi(2)$ abnimmt bis zu einem Maximalwert bei pH 4,5 und sinkt dann mit sinkendem pH-Wert ebenfalls wieder ab. Unterhalb pH 0,5 wird kein **3a** mehr gebildet. Die Produktion von **4a** kann erst bei pH-Werten unter 5 beobachtet werden. $\Phi(4)$ steigt ebenfalls mit sinkendem pH-Wert an, erreicht bei pH 2,5 ein Maximum und verschwindet schliesslich wie $\Phi(3)$ bei pH-Werten unter 0,5. In stark sauren Lösungen wird ausschliesslich **5a** gebildet, dessen Ausbeute mit steigendem pH-Wert abnimmt und bei pH 4 vollständig verschwindet¹⁾. In Ergänzung zu den nur relativ bestimmten Ausbeuten $\Phi(3)$, $\Phi(4)$ und $\Phi(5)$ wurden die auf die Abnahme des Indazols

1) Qualitativ gleiches Verhalten der Quantenausbeuten für die Bildung der verschiedenen Produkte wurde auch für 2-Methylindazol (**1b**) und 2-(*t*-Butyl)-indazol (**1c**) festgestellt. Die Photoprodukte **3b** und **4b** (identisch mit **3c** und **4c**) liessen sich in diesen Fällen leider nicht quantitativ trennen, doch konnte die Bildung von zwei isomeren Azepinonen aufgrund von DC.- und IR.-Daten nachgewiesen werden.

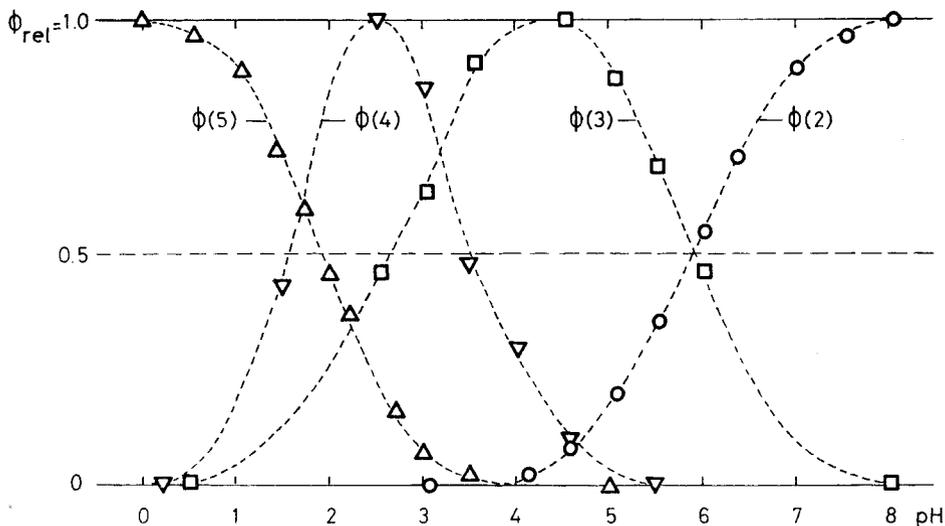


Fig. 1. Abhängigkeit der relativen Quantenausbeuten für die Bildung verschiedener Photoprodukte aus 2,3-Dimethylindazol (**1a**) vom pH-Wert der bestrahlten Lösungen ($\pm 10\%$, vgl. exper. Teil)

- $\Phi(2)$: Bildung von 1,2-Dimethyl-benzimidazol (**2a**)
- $\Phi(3)$: Bildung von 7-Acetyl-1,3-dihydro-2H-azepin-2-on (**3a**)
- ▽ $\Phi(4)$: Bildung von 3-Acetyl-1,3-dihydro-2H-azepin-2-on (**4a**)
- △ $\Phi(5)$: Bildung von 2-Amino-5-hydroxy-acetophenon (**5a**)

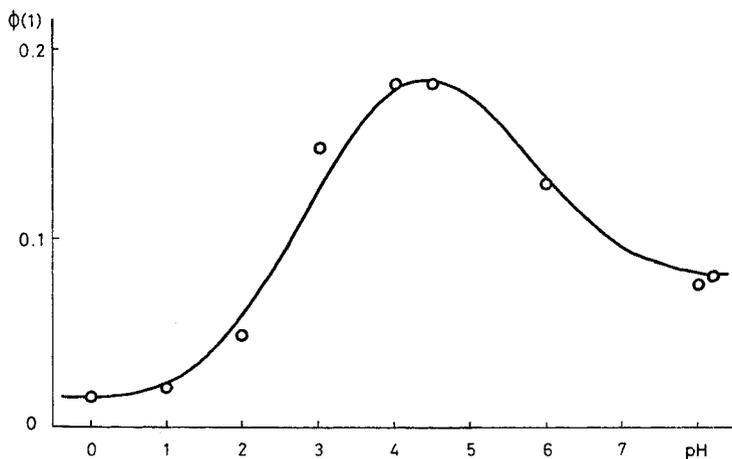


Fig. 2. pH-Abhängigkeit der Quantenausbeute $\Phi(1)$ für die Abnahme an 2,3-Dimethylindazol bei Raumtemperatur

- Messwerte ($\pm 10\%$, siehe exper. Teil)
- Aufgrund des vorgeschlagenen Reaktionsschemas (Schema 5) mit den dort angegebenen pK-Werten und Quantenausbeuten berechnete Kurve

bezogene Quantenausbeute $\Phi(1)$ sowie die Quantenausbeute für die Bildung des Benzimidazols $\Phi(2)$ auch absolut gemessen (Fig. 2). Bei pH-Werten über 8 ist $\Phi(1)$ identisch mit $\Phi(2)$ und beträgt 0,08. $\Phi(1)$ steigt jedoch mit sinkendem pH-Wert der bestrahlten Lösung bis auf den Wert 0,19 bei pH 4,5. Gegen tiefere pH-Werte nimmt $\Phi(1)$ wieder ab und erreicht unter pH 0,5 einen Betrag von 0,015.

3. Protonierungsgleichgewichte im angeregten Zustand. – Es liegt nahe, zur Deutung der gefundenen recht komplizierten Abhängigkeit der Produktausbeuten vom pH-Wert der bestrahlten Lösungen Protonierungsgleichgewichte der Edukt-Molekel und eventueller Zwischenprodukte heranzuziehen. Bekanntlich stellt sich das Protonierungsgleichgewicht auch im Falle kurzlebiger angeregter Zustände ein. Für die pH-Abhängigkeit photochemischer Reaktionen sind daher in erster Linie die pK -Werte der beteiligten angeregten Zustände verantwortlich.

Bereits früher wurde gezeigt, dass die Bildung der Benzimidazole **2** über zwei angeregte Singulett-Zustände der Indazole verläuft, die thermisch ineinander umgewandelt werden können [1] [2]. Verschiedene experimentelle Befunde deuten darauf hin, dass auch die anderen Photoprodukte aus Singulett-Reaktionen hervorgehen: Die Quantenausbeute $\Phi(1)$ wird nur unwesentlich und in gleicher Grössenordnung wie die Fluoreszenz der Indazole durch gelösten Sauerstoff beeinflusst, während Phosphoreszenz-Messungen eine starke Löschung des Triplett-Zustandes durch Sauerstoff aufzeigen. Triplett-Sensibilisierung mit Xanthon liefert keines der in dieser Arbeit besprochenen Produkte²⁾. Für die vorliegenden Untersuchungen waren daher nur die pK -Werte des Grundzustandes und der beiden angeregten Singulett-Zustände, die sich einfach aus Absorptionsspektren bzw. Fluoreszenzquantenausbeuten bestimmen lassen, von Interesse. Die entsprechenden Spektren sind für 2,3-Dimethylindazol (**1a**) in Fig. 3 dargestellt. Die aus deren pH-Abhängigkeit ermittelten

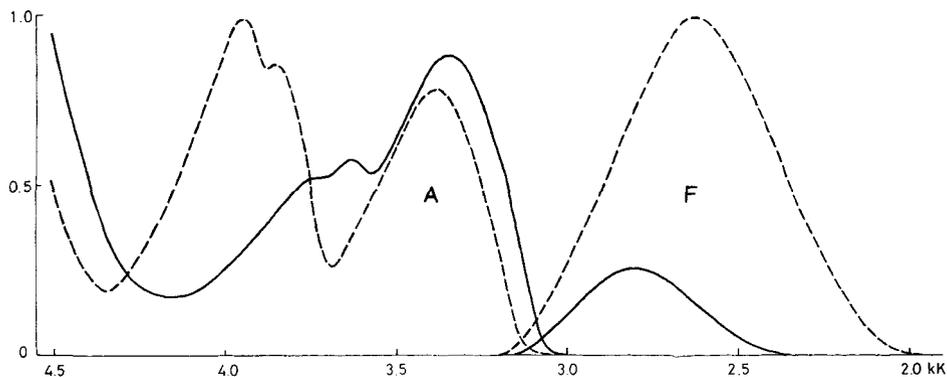


Fig. 3. pH-Abhängigkeit von Fluoreszenzspektrum und -Intensität (F) und des Absorptionsspektrums (A) von 2,3-Dimethyl-indazol (**1a**) bei Raumtemperatur (Ordinate: Willkürliche Einheiten)

———— unprotonierte Form

----- protonierte Form

²⁾ Die Annahme eines Singulett-Reaktionsweges für die Bildung aller vier Photoprodukte wird zudem auch durch die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit bestätigt: Alle Produkte lassen sich von Primärprodukten ableiten, die aus Singulettreaktionen hervorgegangen sind.

Werte $pK(1)$ für den Grundzustand und $pK(1^*)$ für den fluoreszierenden Singulett-Zustand sind für die drei Indazole **1a** bis **1c** in der Tabelle zusammengefasst.

Die Fluoreszenzquantenausbeuten dieser Indazole sind im pH-Bereich von etwa 4,5 bis 10 innerhalb der Messgenauigkeit konstant. Eine Protonierung des mit dem fluoreszierenden Singulett-Zustand im thermischen Gleichgewicht stehenden spektroskopisch nicht nachweisbaren zweiten Singulett-Zustandes (vgl. [2]) müsste sich auf die Fluoreszenzquantenausbeute deutlich auswirken. Es muss daher angenommen werden, dass ein allfälliger pK -Wert dieses Zustandes ausserhalb des im Zusammenhang mit der Photochemie interessierenden pH-Bereichs liegt.

Vergleicht man die in Fig. 1 dargestellten relativen Produktausbeuten mit dem pK -Wert 2,8 des angeregten 2,3-Dimethylindazols, so stellt man fest, dass das Verschwinden von $\Phi(3)$ gegen tiefere pH-Werte ziemlich genau mit diesem pH-Wert zusammenfällt. Nimmt man daher an, dass **3a** und **2a** aus dem nicht protonierten angeregten Singulett-Zustand des Indazols gebildet werden, so müssen **4a** und **5a** Produkte des protonierten Indazols sein. Tatsächlich folgen die Summen der Ausbeuten von **3a** und **2a** bzw. von **4a** und **5a** exakt dem mit einem pK -Wert von 2,8 berechneten Protonierungsgleichgewicht, wenn die betreffenden Relativwerte (Fig. 1) bei nur einem pH-Wert an diese Kurve angepasst werden (Fig. 4 und 5).

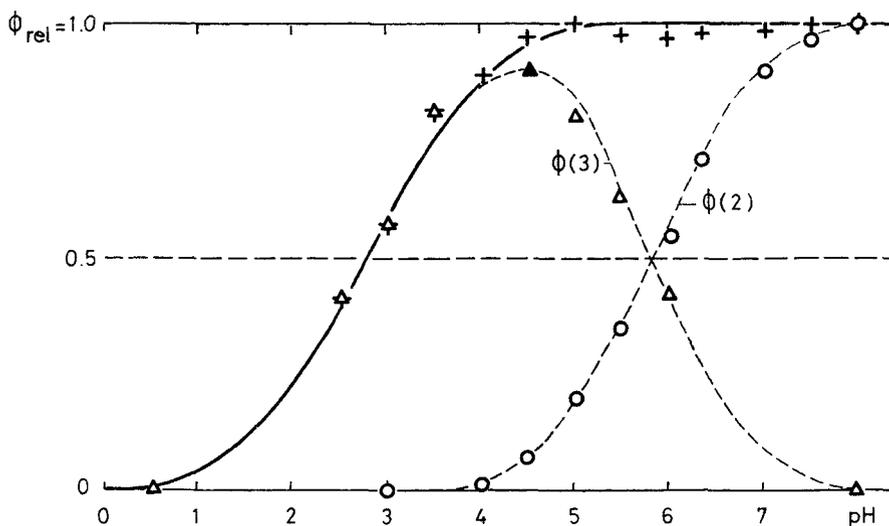


Fig. 4. Verlauf der Reaktionen des unprotonierten 2,3-Dimethylindazols in Funktion des pH-Wertes der bestrahlten Lösungen

- Mit $pK(1^*) = 2,8$ berechneter Verlauf der Konzentration an unprotoniertem Indazol im tiefsten angeregten Singulett-Zustand
- Quantenausbeute $\Phi(2)$ (vgl. Fig. 1)
- △ Quantenausbeute $\Phi(3)$. Diese Werte wurden bei ▲ zwecks Anpassung an die theoretische Kurve auf den Wert 0,9 normiert
- + Summe von $\Phi(2)$ und $\Phi(3)$

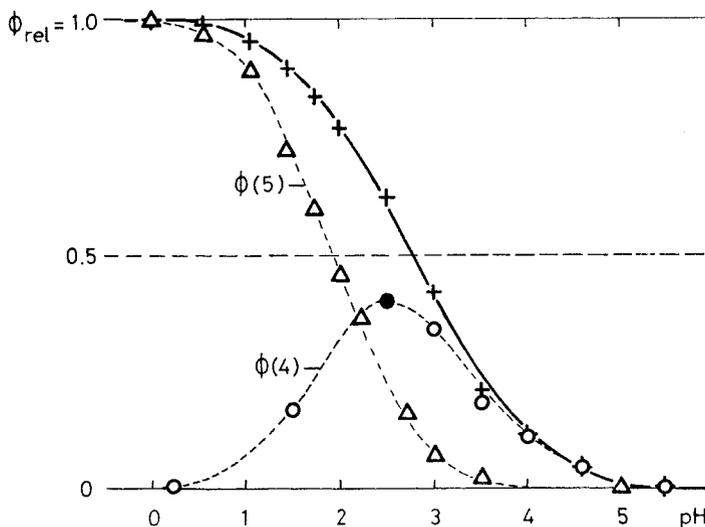


Fig. 5. Verlauf der Reaktionen des protonierten 2,3-Dimethylindazols (**1a**) in Funktion des pH-Wertes der bestrahlten Lösungen

— Mit $pK(1^*) = 2,8$ berechneter Verlauf der Konzentration an protoniertem Indazol im ersten angeregten Singulettzustand

Δ Quantenausbeute $\Phi(5)$ (vgl. Fig. 1)

\circ Quantenausbeute $\Phi(4)$. Diese Werte wurden bei \bullet zwecks Anpassung an die theoretische Kurve auf den Wert 0,4 normiert

+

Bemerkenswert ist vor allem der Befund, dass die beiden Isomeren **3a** und **4a** Produkte verschiedener Primärreaktionen sind, während früher angenommen wurde, dass diese beiden Produkte aus ein und demselben Primärprodukt hervorgehen [6]. Leider sind im Falle der beiden anderen untersuchten Indazole **2b** und **2c** die Ausbeuten dieser beiden Azepinone nicht getrennt messbar (siehe Fussnote 1). In beiden Fällen ist aber eine weit ausserhalb der experimentellen Fehler liegende Differenz zwischen dem $pK(1^*)$ -Wert des betreffenden Indazols und dem pH-Wert festzustellen, bei dem $\Phi(5)$ die Hälfte des bei tiefen pH-Werten erreichten Grenzwertes beträgt. Diese Diskrepanz muss mit der Bildung eines weiteren Produktes aus dem protonierten Indazol gedeutet werden. Es liegt daher nahe, auch in diesen beiden Fällen die Bildung von **4** dem protonierten Indazol zuzuschreiben.

4. Reaktionen des unprotonierten Indazols. – Die Isomerisierung von 2-Alkylindazolen zu 1-Alkylbenzimidazolen verläuft über ein Zwischenprodukt **6** (Schema 2), das durch monochromatische Bestrahlung von **1** in *n*-Hexan bei -70° in praktisch reiner gelöster Form erzeugt werden kann [1]. Das Verschwinden der Isomerisierung in saurer Lösung wurde schon früher auf eine Protonierung dieses Zwischenproduktes zurückgeführt [3]. Durch Zugabe wässriger Schwefelsäure oder Natronlauge zu den Lösungen von **6** in *n*-Hexan kann tatsächlich gezeigt werden,

dass in neutraler oder basischer Lösung eine rasche Isomerisierung von **6** zu **2** stattfindet (neben Rückreaktion zu **1**), in saurer Lösung dagegen **3** gebildet wird (DC.- und IR.-Evidenz). Dabei wird auch bei pH-Werten unter 2 ausschliesslich **3**, nicht aber das Isomere **4** gebildet (vgl. dazu die Ergebnisse der direkten Bestrahlung von **1** in Fig. 1). Dies bestätigt den vorherigen Befund, dass **3** und **4** nicht Produkte derselben Primärreaktion darstellen. Die Ergebnisse der beschriebenen Abfangversuche lassen sich auch quantitativ mit denjenigen der direkten Bestrahlung vergleichen: In beiden Fällen ist bei einem pH-Wert von 5,8 die relative Ausbeute an Benzimidazol auf die Hälfte gesunken (Fig. 6). Die gleiche Übereinstimmung zwischen dem Verlauf der direkten Photoreaktion mit den Ergebnissen der thermischen Abfangversuche mit dem Zwischenprodukt **6** wurde an 2-(*t*-Butyl)-indazol (**1c**) gefunden. Der pH-Wert,

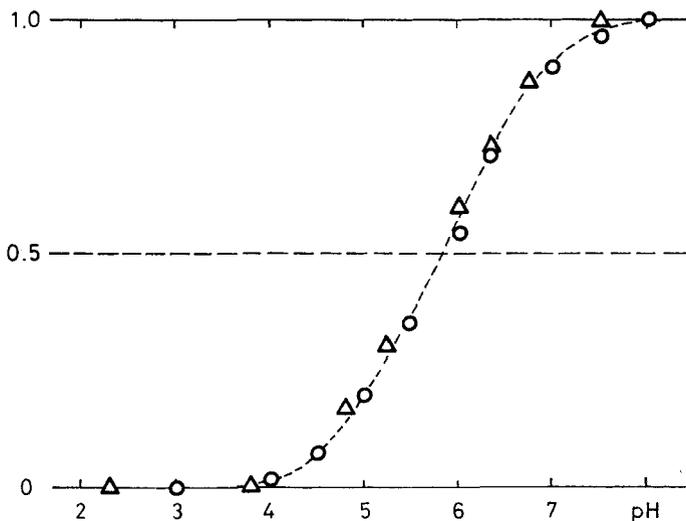


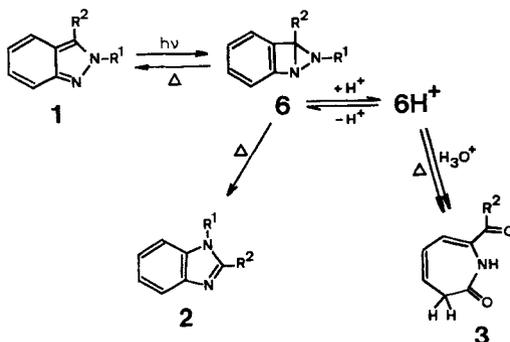
Fig. 6. Vergleich des photochemischen Verhaltens von 2,3-Dimethylindazol (**1a**) mit dem thermischen Verhalten des Zwischenproduktes **6a**

- Relative Quantenausbeuten $\Phi(2)$ für die Bildung von **2a** bei Bestrahlung von **1a** (Raumtemperatur)
- △ Relative Ausbeuten an **2a** bei der thermischen Umsetzung von **6a** mit wässrigen Lösungen (siehe exper. Teil)

bei dem $\Phi(2)$ und $\Phi(3)$ je 50% des jeweiligen Maximalwertes betragen, ist in diesem Fall 6,2. Für 2-Methylindazol (**1b**) ist die Quantenausbeute $\Phi(2)$ bei pH 5,5 auf die Hälfte abgesunken. Abfangversuche wurden in diesem Fall nicht durchgeführt.

Obwohl wir über die Reaktionsgeschwindigkeit von **6** in wässrigen Lösungen keine quantitativen Angaben machen können (in *n*-Hexan liegen die Lebensdauern auch bei Raumtemperatur in der Grössenordnung von Sekunden), ist es sicher berechtigt, anzunehmen, dass sich auch hier ein Protonierungsgleichgewicht einstellen kann. Die oben angegebenen pH-Werte stellen also die *pK*-Werte der entsprechenden Zwischenprodukte **6a–6c** dar. Für diese Interpretation spricht auch die trotz starker Reaktivitätsunterschiede (vgl. [1]) grosse Ähnlichkeit der drei Werte (Tabelle).

Schema 2



Eine weitere Stütze des in *Schema 2* vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus liefert die Tatsache, dass die Quantenausbeute $\Phi(1)$ für die Abnahme an **1a** zwischen pH 8 und pH 4,5 von 0,08 auf 0,19 zunimmt (Fig. 2). Das Zwischenprodukt **6a** reagiert in Methanol zu 40% wieder zurück zum ursprünglichen Indazol **1a** [1]. Übernimmt man diesen Wert für die Reaktion in wässriger Lösung und wird gemäss *Schema 2* das Zwischenprodukt **6a** quantitativ durch Säure abgefangen, so erwartet man eine Erhöhung der Gesamtquantenausbeute $\Phi(1)$ um einen Faktor 2,5, was durch das gefundene Verhältnis von 19:8 bestätigt wird. Im Falle des 2-Methylindazols **1b** findet keine solche Rückreaktion von **6b** zu **1b** statt. Hier ist tatsächlich auch die Quantenausbeute $\Phi(1)$ im pH-Bereich zwischen 9 und 4, in welchem der Wechsel des Reaktionsverlaufs von **2b** zu **3b** stattfindet, konstant.

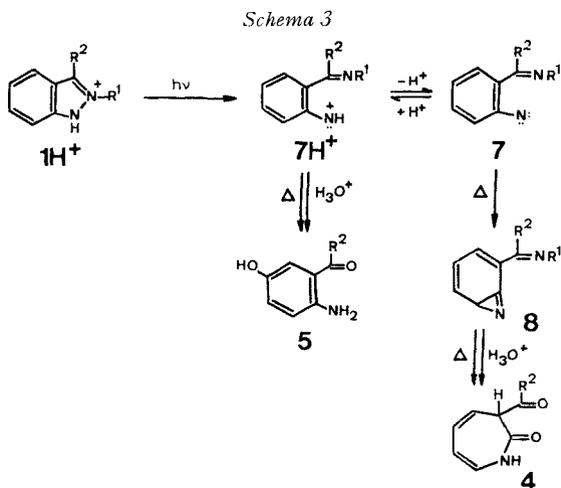
Über den Mechanismus der thermischen Umwandlung von **6** in **3** können wir zurzeit noch keine experimentell begründeten Angaben machen. Bei den erwähnten Abfangversuchen konnten aufgrund von UV.-Spektren mindestens zwei Zwischenstufen dieser Umwandlung beobachtet werden, deren Struktur jedoch noch unbekannt ist³⁾.

5. Reaktionen des protonierten Indazols. - Als Bildungsweg für **5** aus dem protonierten Indazol wurde von anderen Autoren eine heterolytische Spaltung der N-N-Bindung zu einem Nitreniumion **7H⁺** vorgeschlagen (*Schema 3*), wobei dieser Reaktionsweg durch ausführliche Untersuchungen der bei der photochemischen Solvolyse diverser Indazole in verschiedenen Lösungsmitteln auftretenden Produkte untermauert wurde [7] [8]. Wir übernehmen daher diesen als gesichert erscheinenden Reaktionsmechanismus für die Bildung von **5**.

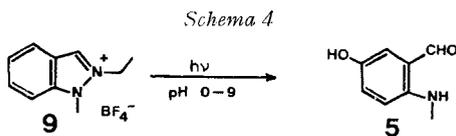
Für die Bildung von **4** könnte in diesem Falle ein weiteres Protonierungsgleichgewicht zwischen dem primär gebildeten Nitreniumion und dem nichtprotonierten Nitren **7** verantwortlich sein (*Schema 3*). Phenylnitrene können bekanntlich Azirine des Typs **8** bilden [13] [14], die durch nachfolgende Hydrolyse sowohl des Azirins als auch der Imingruppierung das Azepinon **4** liefern können [10] [13].

Dieser Mechanismus wird gestützt durch das Reaktionsverhalten von 2-Äthyl-1-methyl-indazolium-tetrafluoroborat (**9**). Diese Molekel entspricht einem Indazol, bei

³⁾ Während eine dieser Zwischenstufen nur bei tiefer Temperatur beobachtet werden kann, ist die andere auch bei Raumtemperatur relativ langlebig. In einer früheren Arbeit [3] wurde dieses bei etwa 300 nm absorbierende Zwischenprodukt irrtümlich mit **6H⁺** identifiziert.



welchem die beiden Protonierungsgleichgewichte Indazol–Indazolium und Nitren–Nitrenium wegen der beiden Alkyl-Substituenten zugunsten der protonierten Formen unterdrückt sind. In Übereinstimmung mit den in den *Schemata* 2 und 3 vorgeschlagenen Mechanismen liefert **9** bei Bestrahlung in wässrigen Lösungen unabhängig vom pH-Wert ausschliesslich ein Photoprodukt vom Typ **5** (*Schema* 4).



Nimmt man auch im Falle des Nitrens **7** an, dass sich ein Protonierungsgleichgewicht einstellen kann, so liefert wiederum der in Fig. 5 dargestellte Verlauf der Quantenausbeuten den p*K*-Wert von **7**. Er beträgt im Falle des Dimethyl-Derivates aus **1a** 2,1. Für das aus 2-(*t*-Butyl)-indazol (**1c**) entstehende Nitren wurde auf gleiche Art ein p*K*(**7**)-Wert von 0,9 bestimmt (Tabelle).

6. Zusammenfassung und Diskussion. – Die komplizierte Abhängigkeit der Quantenausbeuten der in *Schema* 1 dargestellten Photoreaktionen vom pH-Wert der bestrahlten Lösungen (Fig. 1) kann mit Hilfe von drei Protonierungsgleichgewichten gedeutet werden. Das in *Schema* 5 nochmals zusammengefasst dargestellte Reaktionsschema erlaubt mit den dort eingetragenen, am 2,3-Dimethylindazol (**1a**) bestimmten Parametern auch eine quantitative Deutung des Verlaufs der auf den Verbrauch an Indazol bezogenen Quantenausbeute $\Phi(1)$ (berechnete Kurve in Fig. 2⁴). Die an den drei Indazolen **1a–1c** bestimmten verschiedenen p*K*-Werte sind in der Tabelle zusammengestellt.

⁴) Dagegen lassen sich die experimentell nicht bestimmten Werte der Quantenausbeuten $\Phi(3)$, $\Phi(4)$ und $\Phi(5)$ auch nicht mit Hilfe der in *Schema* 5 angegebenen Parameter berechnen, da der prozentuale Anteil an Nebenreaktionen nicht bekannt ist (neben **3a** wurden in präparativen Experimenten z.B. auch noch 2-Amino-3-hydroxy-acetophenon und 2-Amino-acetophenon isoliert [8]).

Schema 5

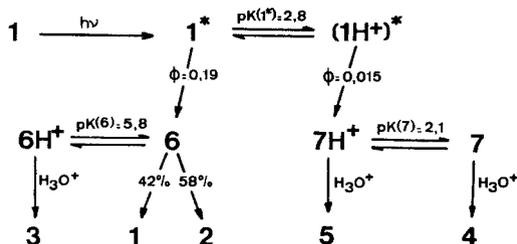


Tabelle. pK -Werte von Indazolen **1** im Grundzustand und im tiefsten angeregten Singulett-Zustand sowie der photochemischen Zwischenprodukte **6** und **7** (Schemata 2 und 3) (Raumtemperatur, $\pm 0,2$ pH-Einheiten)

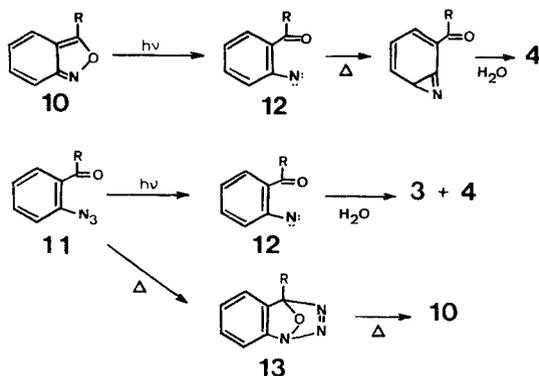
R ¹	R ²	$pK(1)$	$pK(1^*)$	$pK(6)$	$pK(7)$
CH ₃	CH ₃	3,2	2,8	5,8	2,1
CH ₃	H	2,0	2,2	5,5	nicht bestimmt
C(CH ₃) ₃	H	2,2	2,8	6,2	0,9

Der vorgeschlagene Bildungsmechanismus für die beiden Azeponone **3** und **4** ist im Zusammenhang mit photochemischen Reaktionen von Anthranilen **10** und *o*-Acyl-aryl-aziden **11** von Interesse. Anthranile liefern bei Bestrahlung in wässrigen Lösungen unter neutralen oder schwach sauren Bedingungen praktisch quantitativ Azeponone der Struktur **3** (Schema 6) [10]. In stark saurer Lösung werden dagegen ebenfalls Produkte der Struktur **5** gebildet [11] [12]. Als Primärreaktion wurde hier auch für das neutrale Anthranil eine Spaltung der N–O-Bindung zu einem Nitren **12** vorgeschlagen, wobei die Bildung von **5** wiederum über ein Nitreniumion verlaufen soll, das entweder direkt aus dem protonierten Anthranil oder durch Protonierung von **12** entstehen kann⁵). Der für die Photochemie von Anthranilen postulierte Mechanismus entspricht also dem von uns für die Reaktionen des protonierten Indazols vorgeschlagenen Reaktionsweg. In beiden Fällen wird nur ein Azeponon-isomeres, nämlich **4**, gebildet.

Im Gegensatz zu diesen Befunden steht das photochemische Verhalten von *o*-Acyl-aryl-aziden **11**. Diese Molekeln liefern bei Bestrahlung in wässrigen Lösungen die beiden Azeponone **3** und **4** in etwa gleicher Ausbeute [13]. Auch hier wurde als Primärschritt die Bildung eines Nitrens vorgeschlagen, das mit dem aus Anthranil gebildeten **12** identisch sein müsste (Schema 6). Die Frage, weshalb in einem Fall nur ein Azeponon, im andern Fall jedoch beide Isomere gebildet werden, ist noch immer ungeklärt. In Analogie zur Photochemie der Indazole könnten auch in der Photochemie der Azide **11** zwei verschiedene Mechanismen eine Rolle spielen. Möglicherweise werden auch auf photochemischem Wege cyclische Primärprodukte gebildet, wie etwa das für die thermische Umwandlung von Aziden **11** in Anthranile **10** als

⁵) Für den letzteren Mechanismus spricht der Befund, dass Solvolysenprodukte vom Typ **5** schon bei pH-Werten auftreten, bei denen noch keinerlei Protonierung von **10** beobachtet werden kann [12].

Schema 6



Zwischenprodukt vorgeschlagene **13** [15]. Zur Klärung dieser Fragen sind zurzeit erneute Untersuchungen der Photochemie von Arylaziden im Gange.

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

Experimenteller Teil

1. Substanzen. – Die Synthesen der Ausgangsmaterialien **1a–1c** und **9** erfolgten aus den entsprechenden 1*H*-Indazolen nach den in der Literatur beschriebenen Verfahren: 2-Methylindazol (**1b**) und 2-*t*-Butylindazol (**1c**) aus Indazol [4] [8], 2,3-Dimethylindazol (**1a**) aus 3-Methylindazol [6], 2-Äthyl-1-methyl-indazolium-tetrafluoroborat (**9**) aus 1-Methylindazol [8]. Die zu Vergleichszwecken benötigten Photoprodukte wurden photochemisch synthetisiert und gemäss den in der Literatur beschriebenen Verfahren isoliert und identifiziert: Benzimidazole **2a–2c** aus den entsprechenden Indazolen [4], 7-Acetyl-1,3-dihydro-2*H*-azepin-2-on (**3a**) und 3-Acetyl-1,3-dihydro-2*H*-azepin-2-on (**4a**) aus **1a** [6], 2-Amino-5-hydroxy-acetophenon (**5a**) aus **1a** [8]⁶⁾.

2. Qualitative Dünnschichtanalysen. – Die bestrahlten Lösungen wurden neutralisiert und mit Chloroform extrahiert. Die eingedunsteten Extrakte wurden an *Merck*-DC.-Fertigplatten (Kieselgel 60 F 254) chromatographiert. Zur Trennung aller Komponenten bewährte sich Eluierung mit Pentan/Äther 2:1, gefolgt von nochmaliger Eluierung mit Essigester. Die Identifikation von **5a** ($R_f = 0,50$) erfolgte aufgrund der gelben Eigenfarbe. **1a** ($R_f = 0,63$) und **2a** ($R_f = 0,22$) zeigen typische Farbreaktionen [4] mit Cersulfat/Kaliumiodoplatinat, und **3a** ($R_f = 0,45$) sowie **4a** ($R_f = 0,37$) konnten mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung nachgewiesen werden.

3. Bestimmung von Quantenausbeuten. – 3.1. *Durchführung der Bestrahlungen.* Zur Bestimmung von Quantenausbeuten wurden 10^{-3} – 10^{-4} M Lösungen der Indazole in reiner wässriger Schwefelsäure bzw. Natronlauge in normalen Spektrometerküvetten (1 cm Schichttiefe) bis zu Umsätzen von 10 bis 20% bestrahlt. Als monochromatische Lichtquelle diente eine 1600-W-Xenon-Höchstdrucklampe (*Osram* XBO 1600 W) in Verbindung mit einem lichtstarken, in unserem Institut konstruierten Gittermonochromator. Die Anregungswellenlänge (10 nm Bandbreite) wurde im Bereich von 270 bis 310 nm jeweils so gewählt, dass möglichst geringe Filterwirkungen durch Photoprodukte resultierten.

Während der Bestrahlung wurde intensiv gerührt. Die Lösungen wurden nicht speziell ausgegast, da in Kontrollexperimenten kein messbarer Einfluss von gelöstem Sauerstoff gefunden werden konnte. Der pH-Wert der ungepufferten Lösungen wurde mit einer Mikro-Glaselektrode direkt in den Küvetten kontrolliert und nötigenfalls durch Zugabe kleiner Mengen Schwefelsäure bzw. Natronlauge konstant gehalten.

⁶⁾ Wir danken Herrn *M. Georgarakis*, Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, für die Überlassung einer aus 3-Methylindazol synthetisierten Vergleichsprobe.

3.2. *Messung des Quantenflusses.* Die Messung der von den Edukt-Molekeln absorbierten Zahl Quanten erfolgte durch Differenzmessung mit einem photoelektrischen Quantenflussmeter eigener Konstruktion. Lichtfilterwirkungen durch Photoprodukte konnten dabei berücksichtigt werden.

3.3. *Bestimmung der Reaktionsumsätze.* Die Konzentration der Benzimidazole **2a–2c** sowie diejenige des nicht umgesetzten Indazols konnten UV.-spektroskopisch direkt in den bestrahlten Lösungen ermittelt werden. Nicht umgesetztes Indazol liess sich zudem bei pH 4 mit Chloroform selektiv extrahieren. Die in diesen Extrakten ebenfalls UV.-spektroskopisch bestimmten Konzentrationen bestätigen die direkt in den Reaktionslösungen ermittelten Resultate. 2-Amino-5-hydroxy-acetophenon (**5a**) und 2-Amino-5-hydroxy-benzaldehyd (**5b**) zeigen in neutraler Lösung in der Gegend von 380 bis 400 nm typische Absorptionsbanden. Nach Neutralisation der Reaktionslösungen liessen sich die Konzentrationen dieser Produkte daher ebenfalls UV.-spektroskopisch bestimmen. Die beiden Azepinone **3a** und **4a** liessen sich aus den neutralisierten Lösungen zusammen mit den übrigen Photoprodukten mit Chloroform extrahieren. Diese Extrakte wurden an PSC.-Fertigplatten (*Merck* Kiesgel 60) unter den bei den qualitativen DC.-Untersuchungen verwendeten Bedingungen chromatographiert. Nach Eluierung der Zonen mit $R_f = 0,37$ und $0,45$ mit Essigester liessen sich die relativen Konzentrationen der beiden Azepinone aufgrund ihrer leicht unterscheidbaren IR.-Spektren (vgl. [6]) bestimmen.

Alle beschriebenen Methoden wurden mit einer aus den isolierten Photoprodukten hergestellten Testlösung auf ihre Genauigkeit und Reproduzierbarkeit geprüft. Systematische Abweichungen wurden nicht festgestellt bzw. spielten keine Rolle, da lediglich Relativmessungen durchgeführt werden mussten. Der geschätzte Fehler der Einzelmessungen beträgt $\pm 10\%$.

4. Abfangexperimente. – Zur Erzeugung praktisch reiner Lösungen von **6a** und **6c** in *n*-Hexan wurden *ca.* 10^{-3} M Lösungen der Indazole **1a** und **1c** mit monochromatischem Licht der Wellenlänge 300 nm in einem mit kaltem Stickstoffgas gekühlten Quarzdewar bei -70° bis zum vollständigen Umsatz bestrahlt [1]. Zur Untersuchung der thermischen Reaktivität der bei dieser Temperatur in *n*-Hexan praktisch stabilen Zwischenprodukte **6a** und **6c** gegenüber wässriger Säure wurden die noch kalten Lösungen unter starkem Rühren in die zehnfache Menge wässriger Schwefelsäure gegossen. Die dabei resultierende Abkühlung unter Raumtemperatur wurde durch leichtes Temperieren der vorgelegten Schwefelsäure kompensiert. Die Bestimmung der Produktausbeuten erfolgte nach den oben beschriebenen Verfahren.

5. Bestimmung von Fluoreszenz-pK-Werten. – Fluoreszenzmessungen wurden auf einem in unserem Institut gebauten Fluoroskop durchgeführt [16]. Dieses Gerät erlaubt bei monochromatischer Anregung die Aufnahme von korrigierten Fluoreszenzspektren und die Bestimmung von Fluoreszenzquantenausbeuten. Zur Bestimmung der pH-Abhängigkeit dieser Werte wurden Lösungen der Indazole **1a–1c** in verd. Schwefelsäure bzw. Natronlauge so hergestellt, dass bei der Anregungswellenlänge identische optische Dichten (0,3) resultierten. Diese Lösungen wurden durch Spülen mit Helium von Luftsauerstoff befreit.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *W. Heinzelmann, M. Märky & P. Gilgen*, *Helv. 59*, 1512 (1976).
- [2] *W. Heinzelmann, M. Märky & P. Gilgen*, *Helv. 59*, 1528 (1976).
- [3] *H. Labhart, W. Heinzelmann & J. P. Dubois*, *Pure appl. Chemistry 24*, 495 (1970).
- [4] *H. Tiefenthaler, W. Dörscheln, H. Göth & H. Schmid*, *Helv. 50*, 2244 (1967).
- [5] *J. P. Ferris, K. V. Prabhu & R. L. Strong*, *J. Amer. chem. Soc. 97*, 2835 (1975).
- [6] *W. Heinzelmann & M. Märky*, *Helv. 56*, 1852 (1973).
- [7] *M. Georganakis, Th. Doppler, M. Märky, H. J. Hansen & H. Schmid*, *Helv. 54*, 2916 (1971).
- [8] *M. Georganakis*, Dissertation Universität Zürich 1972.
- [9] *E. L. Wehry & L. B. Rogers*, *Spectrochim. Acta 21*, 1976 (1965).
- [10] *M. Ogata, H. Matsumoto & H. Kano*, *Tetrahedron 25*, 5205 (1969).
- [11] *Th. Doppler, H. J. Hansen & H. Schmid*, *Helv. 55*, 1730 (1972).
- [12] *Th. Doppler*, Dissertation Universität Zürich 1974.
- [13] *M. A. Berwick*, *J. Amer. chem. Soc. 93*, 5780 (1971).
- [14] *R. J. Sundberg, M. Brenner, S. R. Suter & B. P. Das*, *Tetrahedron Letters 1970*, 2715.
- [15] *J. H. Hall, E. E. Behr & R. L. Reed*, *J. Amer. chem. Soc. 94*, 4952 (1952).
- [16] *E. R. Panthe*, Dissertation Universität Zürich 1972.