

**Photoreaktionen
von 1-Hydroxy-1H-benzotriazol
und seiner Salze in Acetonitril**

Photochemical Reactions
of 1-Hydroxy-1H-benzotriazole and its Salts
in Acetonitrile

ERIK LÜDDECKE, HEINZ MAUSER
und JÜRGEN POLSTER

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
der Universität Tübingen

(Z. Naturforsch. **31b**, 1438-1439 [1976]; eingegangen am 2. Juli 1976)

Kinetics, Photoreaction, Benzotriazole,
Spectrophotometric, Acetonitrile

The photoreactions of 1-hydroxy-1H-benzotriazole and its salts are spectrophotometrically analyzed dependent on oxygen concentration in acetonitrile. Quantum yields have been determined.

Das lösungsmittelabhängige Tautomerengleichgewicht zwischen 1-Hydroxy-1H-benzotriazol und 1H-3-Oxid-benzotriazol¹ liegt in Acetonitril weitgehend auf der Seite der photochemisch alleine aktiven 1-Hydroxy-1H-Form. Der Verlauf der Photoreaktion dieser Verbindung in Acetonitril (Konzentration etwa 10⁻⁴ Mol/Liter) hängt wesent-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. HEINZ MAUSER, Institut für Physik. u. Theor. Chemie der Universität, Auf der Morgenstelle, D-7400 Tübingen.

lich vom Ionisierungsgrad des Ausgangsmoleküls, von der Sauerstoffkonzentration der Reaktionslösung und von der Wellenlänge des Anregungslichtes ab*. Bisher war als unmittelbar nachweisbares Photoprodukt nur Nitrosobenzol bekannt².

Aus dem neutralen 1-Hydroxy-1H-benzotriazol (kurz: HOBt) entsteht bei kurzwelliger Anregung (254 nm) und bei Anwesenheit von Sauerstoff unter N₂-Abspaltung über ein Diradikal in einer Parallelreaktion Nitrosobenzol und *o*-Nitrophenol. Das gebildete Nitrosobenzol reagiert unter diesen Bedingungen zu Nitrobenzol weiter. Der Anteil an *o*-Nitrophenol steigt mit zunehmendem Sauerstoffgehalt der Lösung bis auf ca. 60% an. Wird der Sauerstoffgehalt stark erniedrigt, so entsteht fast nur noch Nitrosobenzol, das dann zu Phenylhydroxylamin weiterreagiert. Bei extremem Sauerstoffausschluß entsteht aus dem Diradikal direkt Phenylhydroxylamin als einziges Produkt. Offensichtlich kann Nitrosobenzol aus dem Diradikal nur bei Anwesenheit von Sauerstoff entstehen.

Das Anion von HOBt (kurz: KOBt) bildet sich in Acetonitril bei Zugabe von äquimolaren Mengen Kaliumhydroxid als Base in einer zweistufigen Gleichgewichtsreaktion (lineares EDQ-Diagramm). Bei Anregung mit 365 nm reagiert das Anion in einheitlicher⁴ Reaktion zu Nitrosobenzol. Bestrahlt man das Anion kurzwelliger (313 nm), so reagiert das primär gebildete Nitrosobenzol zu Folgeprodukten weiter. Es entstehen *p*-Nitrophenol, Nitrobenzol, Phenol und Diphenylamin. Dieselben Produkte erhält man in gleichem Verhältnis, wenn man das durch Anregung mit 365 nm erhaltene Nitrosobenzol

* Diese Ergebnisse sind ein Teil der Dissertation von E. LÜDDECKE², sie sind hier kurz zusammengefaßt.

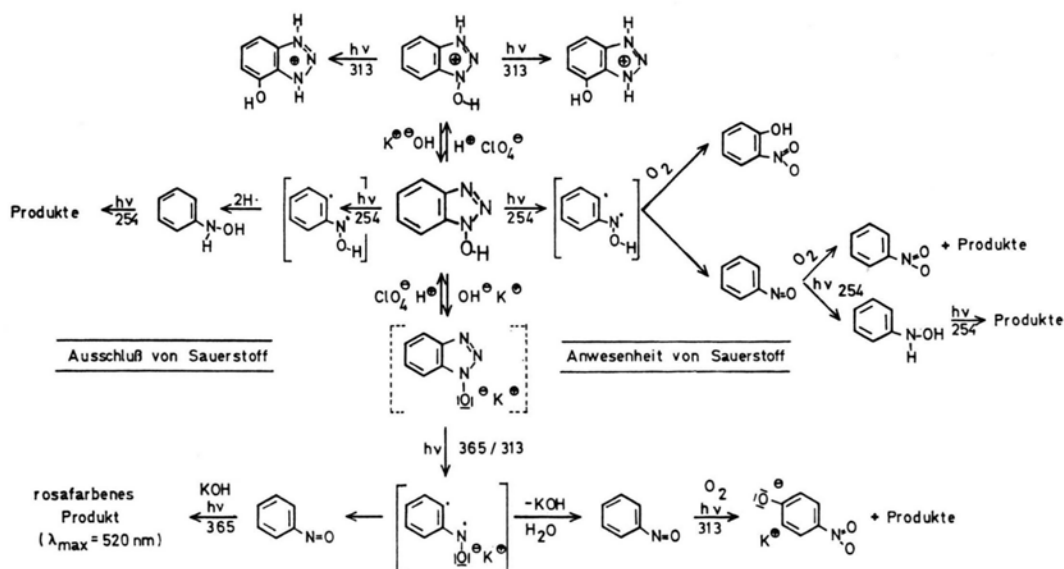


Abb. 1. Schematische Übersicht über die Photoreaktionen von 1-Hydroxy-1H-benzotriazol und seiner Salze in Acetonitril.

anschließend mit 313 nm weiterbestrahlt. Die Quantenausbeuten der Bildung des Nitrosobenzols hängen von der Anregungswellenlänge ab. Sie betragen 0,015 bei 365 nm und 0,026 bei 313 nm.

Bestrahlt man das Kaliumsalz des HOBT in Acetonitril bei extremem Sauerstoffausschluß mit 365 nm, so entsteht ebenfalls Nitrosobenzol. Dieses reagiert jedoch photochemisch weiter. Es entsteht ein sauerstoffempfindliches, rosafarbenes Produkt, dessen langwellige Absorption (520 nm) durch dissoziabile Gruppen verursacht wird. Die Konstitutionsaufklärung ist noch nicht abgeschlossen.

Die Protonierung des HOBT in Acetonitril durch Zugabe von Perchlorsäure verläuft einheitlich und führt zu dem 1-Hydroxy-1H-3-H-benzotriazol. Bei Bestrahlung mit 313 nm spaltet sich kein Stickstoff aus dem Molekül ab. Es bildet sich ein fluoreszierendes Produkt: nach spektroskopischen Befunden das protonierte Umlagerungsprodukt 5-Hydroxy-1H-3-H-benzotriazol. Die Quantenausbeute dieser Reaktion beträgt 0,6.

In Abb. 1 sind die Photoreaktionen von HOBT in Abhängigkeit von den Reaktionsparametern schematisch dargestellt. Die Reaktionen wurden UV-VIS-spektroskopisch verfolgt und mittels Extinktions- und Extinktionsdifferenzenquotientendiagrammen ausgewertet^{4,5}. Die Quantenausbeuten wurden durch formale Integration der Extinktions-Zeit-Differentialgleichungen erhalten^{4,6}. Die optischen Messungen wurden mit einem automatisierten, registrierenden Spektralphotometer DMR 21 WL (Zeiss) durchgeführt. Das Prinzip der Anlage ist in⁷ beschrieben. Die Photoprodukte *o/p*-Nitrophenol, Nitrosobenzol, Nitrobenzol, Diphenylamin und Phenol wurden nicht nur spektroskopisch, sondern auch durch kombinierte GC/MS nachgewiesen. Das Absorptionsspektrum des KOBT in Acetonitril ist stark von dessen Wassergehalt abhängig; das langwellige Maximum (~350 nm) wird mit steigendem Wassergehalt hypsochrom verschoben, das kurzwellige Maximum (235 nm) wird kaum beeinflußt.

¹ F. T. BOYLE und R. A. Y. JONES, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1973**, 160.

² E. LÜDDECKE, Dissertation, Universität Tübingen 1976.

³ M. P. SERVÉ, J. Heterocycl. Chem. **11**, 245 [1974].

⁴ H. MAUSER, Formale Kinetik, Bertelsmann Universitätsverlag, Düsseldorf 1974, S. 24, 328, 323, 350.

⁵ H. MAUSER, Z. Naturforsch. **23b**, 1025 [1968].

⁶ H. J. NIEMANN und H. MAUSER, Z. Phys. Chem. Neue Folge **82**, 295 [1972].

⁷ G. GAUGLITZ und E. LÜDDECKE, Z. Anal. Chem. **280**, 105 [1976].