

ÜBER DIE CYCLISIERUNG VON LOPHIN ZU 2-PHENYL-4,5,(9',10')PHENANTHROIMIDAZOL BEI BEHANDLUNG MIT ALKALIMETALL

RADIKALDIANIONEN ARYLSUBSTITUIERTER PHENANTHROIMIDAZOLE

K. VOLKAMER, H. KIESELE und H. ZIMMERMANN

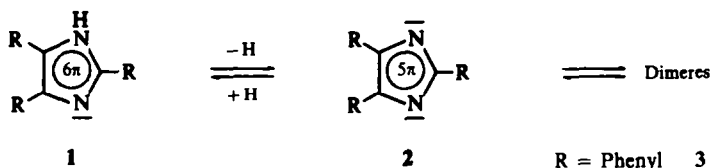
Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg i.Br.

(Received in Germany 21 July 1972; Received in the UK for publication 14 August 1972)

Zusammenfassung—Bei der Umsetzung von Lophin mit Alkalimetall in Lösung bildet sich unter Cyclisierung 2-Phenyl-4,5,(9',10')-phenanthroimidazol. Endprodukt der Reaktion ist ein Radikaldianion dieser Verbindung. Das ESR-Spektrum und einige physikalische Eigenschaften des Radikals werden diskutiert.

Abstract—The reaction of lophine with alkali metals in solution yields 2-phenyl-4,5,(9,10)-phenanthrimidazole by cyclization. The final product of the reaction is a radical-dianion of this compound. The ESR spectrum and some physical properties of the radical are discussed.

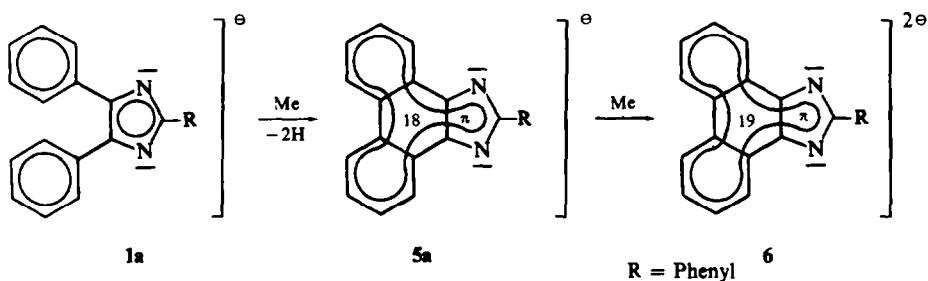
DEHYDRIERT man Lophin **1** mit Bleidioxid in einem inerten Lösungsmittel, so entsteht das Neutralradikal Lophinyl **2**, das in einem reversiblen Gleichgewicht mit seinem Dimeren **3** steht, dessen Struktur noch nicht eindeutig aufgeklärt werden konnte. **2** bildet sich ebenfalls bei der Umsetzung der Alkalisalze des Lophins mit Halogen.¹



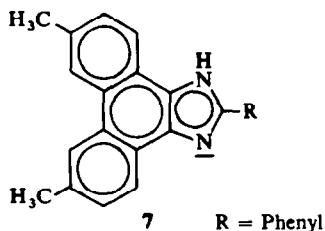
Das Radikal Lophinyl **2** ist als ein Oxydationsprodukt des Lophins aufzufassen. Von Ueda² wurde auch ein Radikalanion als Reduktionsprodukt des Lophins beschrieben, das bei der Behandlung von Lophinyl bzw. seines Dimers mit Kalium im inerten Lösungsmittel entsteht. Die Strukturvorschläge von Ueda für dieses Anion gehen von der Voraussetzung aus, dass im Radikal das Molekülgerüst des Lophins vorliegt. Das Radikalelektron ist über das ganze Molekül delocalisiert und besitzt endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit in allen drei Phenylresten. Zu diesem Schluss kommt der Autor aufgrund einer Diskussion des ESR-Spektrums, obwohl die Spindichteverteilung, die Ueda mit der HMO-Methode für das Radikal berechnete, nicht mit den ESR-Daten in Einklang steht.²

Diese Diskrepanz zwischen experimentellen und theoretischen Daten veranlasste uns, die Befunde von Ueda nachzuarbeiten. Setzt man eine Lösung von Lophin in absolutem Tetrahydrofuran oder Dimethoxyäthan unter Sauerstoffausschluss mit Kalium oder Kalium/Natrium-Legierung um, so entsteht zunächst das Alkalisalz des

Lophins **1a**. Lässt man anschliessend das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur stehen, bildet sich über eine rote diamagnetische Zwischenverbindung **4** noch unbekannter Struktur eine rot-violette Radikallösung, deren ESR-Spektrum mit dem von Ueda beschriebenen übereinstimmt. Zur gleichen Radikallösung gelangt man, wenn man statt des Kaliumsalzes **1a** dimeres Lophinyl **3** einsetzt. Hydrolysiert man nach der Umsetzung und nach Entfernen des Alkalimetalls die Radikallösung und arbeitet chromatographisch auf, so findet man als Hauptbestandteile unumgesetztes Lophin **1** und 2-Phenyl-4,5,(9',10')-phenanthroimidazol **5**. **5** hat sich offenbar während der Reaktion unter Ringschluss aus **1** gebildet. Beide Imidazolderivate wurden durch Vergleich mit authentischen Proben identifiziert. Dieser Befund legt den Schluss nahe, dass sich das von Ueda beschriebene Radikalanion **6** nicht von Lophin **1**, sondern von Phenanthroimidazol **5** ableitet. In der Tat gelingt es leicht, das Radikaldianion **6** direkt durch Umsetzung von **5** mit Alkalimetall herzustellen. Bei dieser Reaktion wird die Bildung der roten Zwischenverbindung **4** nicht beobachtet.



Die diskutierte Ringschlussreaktion steht in Analogie zur photo-chemischen Umwandlung von **1** nach **5**, die von J. L. Cooper und H. H. Wasserman³ beschrieben wurde. Ebenso wie bei der Photocyclisierung können auch durch Umsetzung von Derivaten des Lophins mit Alkalimetall substituierte Phenanthroimidazole dargestellt werden, die anders schwer zugänglich sind. Auf diesem Weg haben wir z.B. das Dimethylderivat **7** hergestellt.



Unser Produkt war mit der photochemisch erzeugten Verbindung identisch. Es sei noch vermerkt, dass die Cyclisierung durch sperrige *o*- oder *m*-ständige Substituenten in den 4 und 5-Phenylringen des Lophins blockiert wird.

Das ESR-Spektrum von **6** lässt sich unter der Annahme interpretieren, dass sich das Radikalelektron nicht im Phenylring in 2-Stellung des Imidazolrestes aufhält. Diese Voraussetzung lässt sich experimentell verifizieren durch Untersuchung des ESR-Spektrums des Radikals, dessen Phenylring in 2-Stellung perdeutert ist. Wie

die Messungen ergaben, sind die Spektren der deuterierten und der undeuterierten Verbindung praktisch identisch, Abbildung 1. Das Radikalelektron koppelt demnach nicht mit den Kernen des 2-Phenylringes. Wir nehmen an, dass 2-Phenylring und

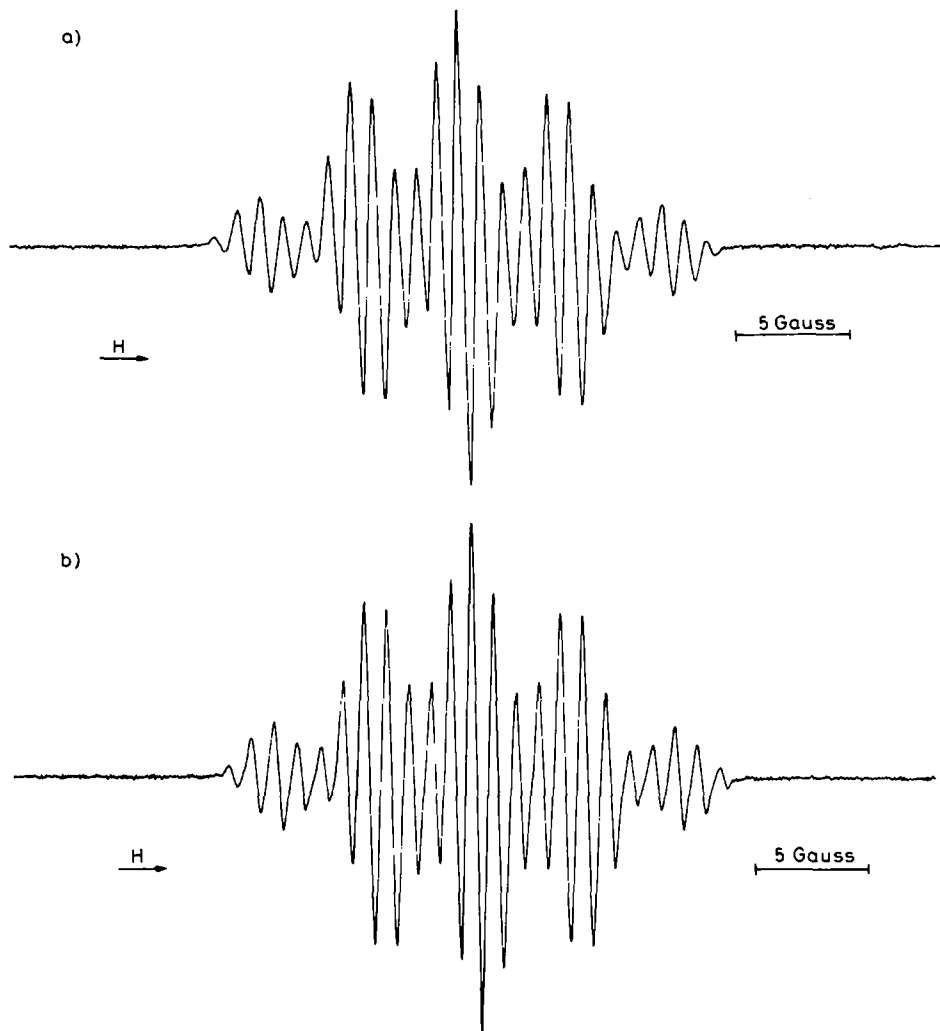


ABB 1. ESR-Spektrum der Kaliumsalze der Radikaldianionen von (a) 2-Phenyl-4,5,(9',10')-phenanthroimidazol und (b) 2-Perdeuterophenyl-4,5,(9',10')-phenanthroimidazol in Dimethoxyäthan bei Raumtemperatur.

Imidazolring orthogonal sind und sich deshalb das Radikalelektron nur im Phenanthroimidazolrest aufhält. Die unter dieser Voraussetzung nach McLachlan⁴ berechnete Spindichtevertellung steht mit dem ESR-Spektrum in sehr guter Übereinstimmung.

Das Radikal 6 ist nur formal als Dianion aufzufassen. Eine Analyse der ESR-Spektren von Derivaten des Radikals macht es wahrscheinlich, dass die Metallionen über Kontaktionenpaare bzw. semipolar an die Stickstoffatome gebunden sind. Eine ausführliche Veröffentlichung über die physikalischen Eigenschaften der Radikalanionen wird an anderer Stelle erfolgen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

LITERATUR

- ¹ T. Hayashi und K. Maeda, *Bull. Chem. Soc. Japan* **33**, 565 (1960)
H. Zimmermann, H. Baumgärtel und F. Bakke, *Angew. Chem.* **73**, 808 (1961)
H. Baumgärtel und H. Zimmermann, *Z. Naturforsch.* **18b**, 406 (1963)
D. M. White und J. Sonnenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3825 (1966)
W. Sümmernann und H. Baumgärtel, *Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, **74**, 19, (1970)
- ² H. Ueda, *J. Phys. Chem.* **68**, 1304 (1964)
- ³ J. L. Cooper und H. H. Wasserman, *Chem. Comm.* 200 (1969)
- ⁴ A. D. McLachlan, *Mol. Phys.* **3**, 233 (1960)