

Klaus Volkamer und Herbert W. Zimmermann

Über arylsubstituierte 1-Hydroxy-imidazole und 1-Hydroxy-imidazol- N^3 -oxide

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

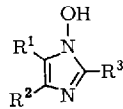
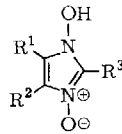
(Eingegangen am 15. Juli 1969)

Triarylsubstituierte 1-Hydroxy-imidazole **1** bzw. 1-Hydroxy-imidazol- N^3 -oxide **2** wurden durch Kondensation entsprechender Oxime mit Aldehyden dargestellt. Das zu 1-Hydroxy-lophin (**1a**) tautomere Lophin- N^3 -oxid (**1c**) konnte ebenfalls isoliert werden. Die thermische Umlagerung von 1-Hydroxy-2-phenyl-phenanthro[9.10-*d*]imidazol (**1b**) zum 1-Phenyl-phenanthro[9.10-*d*]imidazol-**6** wurde durch eine unabhängige Synthese von **6** bewiesen. Bei der Darstellung von 1-Hydroxy-2-phenyl-phenanthro[9.10-*d*]imidazol- N^3 -oxid (**2b**) bildete sich neben **2b** ein isomeres Oxadiazin (**10**). Das Verhältnis der Ausbeuten hing stark von der Temperatur und der Chlorwasserstoffkonzentration ab. Die dargestellten Verbindungen **1** und **2** sind amphoter. Ihre Hydrochloride bzw. Alkalisalze wurden isoliert.

Alkyl- und gemischt alkyl-aryl-substituierte 1-Hydroxy- (**1**) bzw. 1-Hydroxy-imidazol- N^3 -oxide (**2**) wurden von verschiedenen Autoren¹⁻²⁰⁾ dargestellt. Das einzige bisher bekannte Triarylderivat dieser Substanzklassen ist 1-Hydroxy-lophin- N^3 -oxid (**2a**)¹⁹⁾.

Triarylderivate von **1** und **2** interessierten uns als Ausgangsmaterialien zur Darstellung von Imidazolyl- N -oxiden²⁰⁾. Aus diesem Grund haben wir folgende Verbindungen hergestellt und ihre chemischen Eigenschaften untersucht:

- 1) O. Diels, Ber. dtsh. chem. Ges. **51**, 965 (1918).
- 2) O. Diels und R. van der Leeden, Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 3357 (1905).
- 3) St. v. Niementowski, Ber. dtsh. chem. Ges. **20**, 1874 (1887).
- 4) Z. Bankiewicz, Ber. dtsh. chem. Ges. **21**, 2402 (1888).
- 5) Z. Bankiewicz, Ber. dtsh. chem. Ges. **22**, 1396 (1889).
- 6) St. v. Niementowski, Ber. dtsh. chem. Ges. **25**, 860 (1892).
- 7) St. v. Niementowski, Ber. dtsh. chem. Ges. **32**, 1456 (1899).
- 8) O. Diels und C. Salomon, Ber. dtsh. chem. Ges. **52**, 43 (1919).
- 9) J. W. Cornforth und H. T. Huang, J. chem. Soc. [London] **1948**, 731.
- 10) F. Minisci, R. Galli und A. Quilico, Tetrahedron Letters [London] **12**, 785 (1963).
- 11) F. J. Allan und G. G. Allan, Chem. and Ind. **1964**, 1837.
- 12) D. J. Needle und R. J. Pollitt, J. chem. Soc. [London] **C 1967**, 1764.
- 13) A. E. Luetzow und J. R. Vercellotti, J. chem. Soc. [London] **C 1967**, 1750.
- 14) O. Diels und R. van der Leeden, Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 3357 (1905).
- 15) O. Diels und E. Sasse, Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 4052 (1907).
- 16) G. La Parola, Gazz. chim. ital. **75**, 216 (1945).
- 17) S. Cusmano und V. Spiro, Gazz. chim. ital. **82**, 252 (1952).
- 18) J. B. Wright, J. org. Chemistry **29**, 1620 (1964).
- 19) K. Bodendorf und H. Towliati, Arch. Pharmaz. **298(5)**, 293 (1965).
- 20) K. Volkamer, H. Baumgärtel und H. Zimmermann, Angew. Chem. **79**, 941 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 947 (1967).

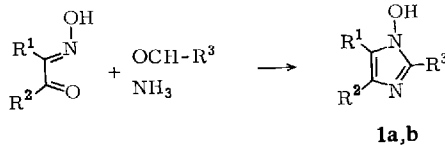
**1a,b****2a,b**

a: $R^1 = R^2 = R^3 = C_6H_5$

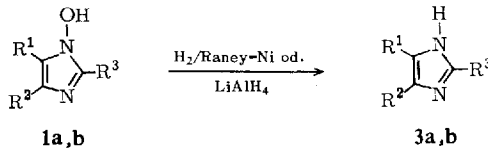
b: $R^1 = R^2 = 2,2'$ -Biphenylen, $R^3 = C_6H_5$

1-Hydroxy-imidazole

Die Synthese der 1-Hydroxy-imidazole **1a, b** erfolgte durch Umsetzung von α -Benzilmonoxim bzw. Phenanthrenchinon-(9.10)-monoxim und Benzaldehyd mit konz. wäßrigem Ammoniak in Äthanol.

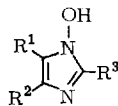
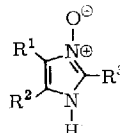
**1a,b**

1a, b sind farblos und lichtempfindlich. Ihre Strukturen wurden durch Reduktion mit Wasserstoff/Raney-Nickel in Äthanol bzw. mit Lithiumalanat in Tetrahydrofuran bewiesen.

**1a,b****3a,b**

Auf beiden Wegen waren die entsprechenden Imidazole, 2,4,5-Triphenyl-imidazol (Lophin²¹), **3a**) bzw. 2-Phenyl-1*H*-phenanthro[9.10-*d*]imidazol²²) (**3b**) in sehr guten Ausbeuten erhältlich. Die Reduktion von **1a, b** mit Zinkstaub/Chlorwasserstoff in Äthanol führte nach Behandlung der zunächst entstandenen Hydrochloride mit Pyridin ebenfalls zu **3a, b**.

Durch Umkristallisation von **1a** aus Dioxan wurde eine isomere farblose Verbindung **1c** erhalten, die sich von **1a** in den Infrarot- und Massenspektren²³) sowie in den Debye-Scherrer-Aufnahmen²³) unterscheidet. Es handelt sich um die folgenden beiden Tautomeren:

**1a****1c**

²¹) D. Davidson, M. Weiss und M. Jelling, J. org. Chemistry **2**, 319 (1937).

²²) A. H. Cook und D. G. Jones, J. chem. Soc. [London] **1941**, 278.

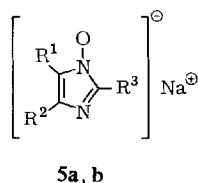
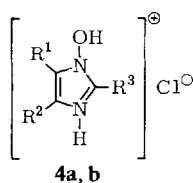
²³) K. Volkamer, Dissertat., Univ. Freiburg i. Br. 1969.

Beide Verbindungen zeigen im IR-Spektrum eine starke Assoziation über Wasserstoffbrückenbindungen. Das Maximum der breiten Assoziationsbande der 1-Hydroxy-Form **1a** liegt bei etwa 2500, dasjenige des *N*³-Oxids **1c** bei etwa 2350/cm. Im Massenspektrum von **1a** beobachtet man eine durch den metastabilen Peak bei $m^* = 279.3$ belegte Abspaltung der OH-Gruppe ($M - 17$), während praktisch kein Verlust von atomarem Sauerstoff ($M - 16$) auftritt. **1c** zeigt dagegen im Massenspektrum den für *N*-Oxide charakteristischen Verlust eines Sauerstoffatoms²⁴⁾ ($M - 16$), während ($M - 17$) fehlt.

1c konnte ebenso wie **1a** zu Lophin (**3a**) reduziert werden.

Die Umkristallisation von **1b** führte zu einem **1c** entsprechenden Tautomerem.

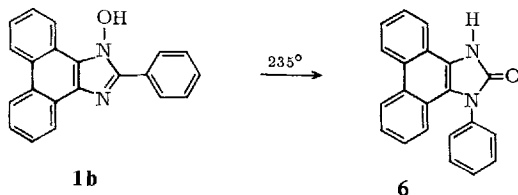
Ebenso wie die Imidazole sind auch ihre 1-Hydroxy-Derivate befähigt, mit Säuren oder Basen Salze zu bilden. Durch Umsetzung von **1a, b** mit Chlorwasserstoff in Äthanol wurden die farblosen Hydrochloride **4a, b** erhalten.



Die Salze **4a, b** konnten mit Pyridin wieder in **1a, b** umgewandelt werden.

Die hochschmelzenden, farblosen Natriumsalze **5a, b** wurden durch Kochen von **1a, b** mit metallischem Natrium unter Rückfluß in Dioxan dargestellt. Zum Strukturbeweis wurden **5a, b** mit überschüssigem Chlorwasserstoff in die Hydrochloride **4a, b** übergeführt.

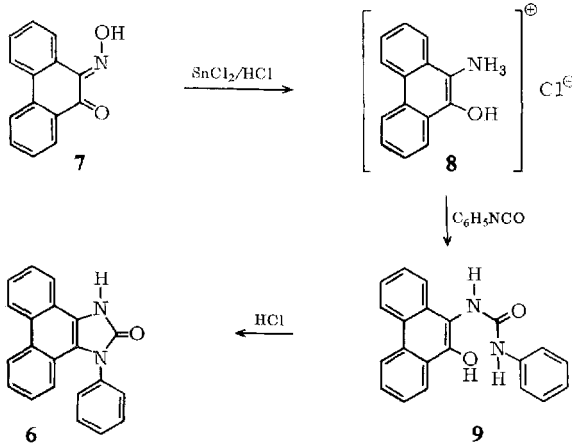
Heizt man **1b** langsam auf, so beobachtet man eine Sinterperiode bei etwa 230 bis 240°. Anschließend verfestigt sich die Substanz wieder, um schließlich über 300° klar zu schmelzen. Diese Beobachtung ließ auf eine chemische Veränderung während des Sinterns schließen. Auf einem vorgeheizten Kupferblock schmolz eine Probe von **1b** bei 233–235° kurzzeitig klar auf, um sich anschließend sofort wieder zu verfestigen. Die Untersuchung dieses Phänomens ergab, daß sich **1b** in der Schmelze thermisch zum isomeren, farblosen Imidazolon **6** umlagert.



Die Struktur von **6** wurde durch Vergleich mit einer Substanz bewiesen, die wir nach der Imidazolone-Synthese von *Brazier* und *McCombie*²⁵⁾ herstellen.

²⁴⁾ T. A. Bryce und J. R. Maxwell, Chem. Commun. **1965**, 206.

²⁵⁾ S. A. Brazier und H. McCombie, J. chem. Soc. [London] **10**, 2352 (1912).



Reduktion von Phenanthrenchinon-monoxim **7** mit Zinn(II)-chlorid in Äthanol/Chlorwasserstoff führte zunächst zum Hydrochlorid **8**²⁶⁾, das mit Phenylisocyanat in Pyridin/Dioxan das Harnstoffderivat **9** ergab. **9** lieferte durch intramolekulare Kondensation in chlorwasserstoffgesättigtem Äthanol das Imidazol **6**.

Eine Isomerisierung, die der Umlagerung von **1b** in **6** entspricht, wurde von *v. Niementowski*²⁷⁾ beim Erwärmen von 1-Hydroxy-benzimidazol unter Bildung von Benzimidazol beobachtet.

Im Gegensatz zu **1b** lagert sich **1a** thermisch nicht um.

1-Hydroxy-imidazol-*N*³-oxide

1-Hydroxy-lophin-*N*³-oxid (**2a**) wurde durch Kondensation von α -Benzilmonoxim und α -Benzaldehyd dargestellt^{19,20)}. Im Gegensatz dazu erfolgte die Synthese von **2b** durch Kondensation von Phenanthrenchinondioxim mit Benzaldehyd in Äthanol mit Chlorwasserstoff. Neben **2b** fiel bei der Reaktion das Oxadiazin **10** an.

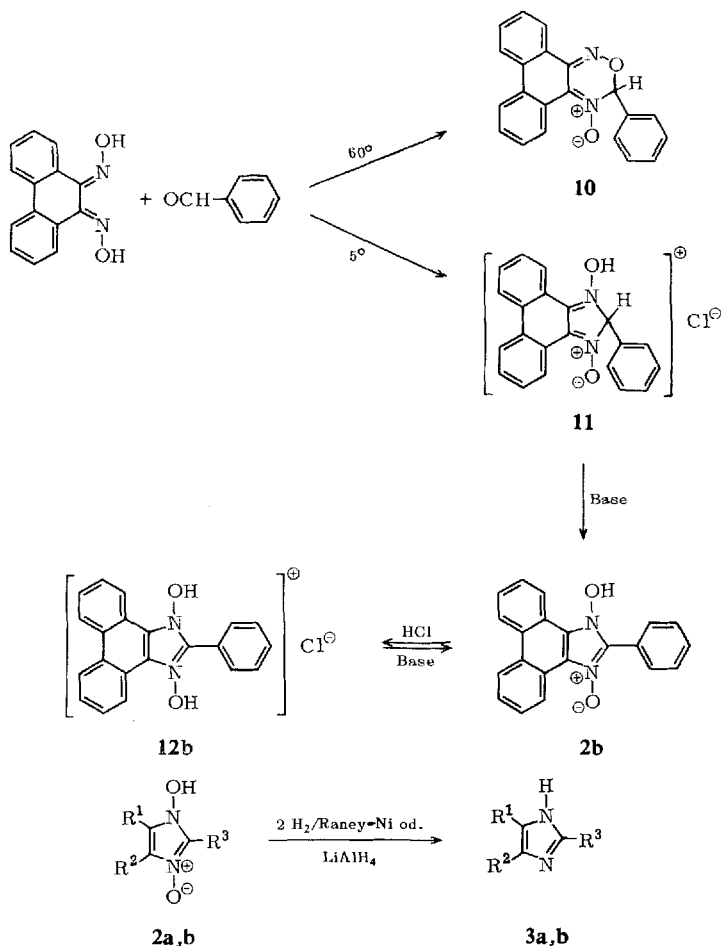
Das Produktverhältnis hing stark von der Reaktionstemperatur und der Chlorwasserstoffkonzentration ab. Führt man die Kondensation bei 5° durch, so entstand primär das gelbe, isolierbare Hydrochlorid **11**, das sich bei Behandlung mit Basen in das gewünschte, farblose, lichtempfindliche 1-Hydroxy-imidazol-*N*³-oxid **2b** überführen ließ. Umsetzung von **2b** mit Chlorwasserstoff in Äthanol ergab das zu **11** isomere, farblose Hydrochlorid **12b**.

Wurde die Kondensation bei 60–65° durchgeführt, so kristallisierte neben geringen Mengen von **11** als Hauptprodukt die zu **2b** isomere, gelbe Verbindung **10** aus. Zum gleichen Ergebnis führte die Auflösung von Phenanthrenchinondioxim in Äthanol unter Einleitung von Chlorwasserstoff bei 60–65° und Zugabe von Benzaldehyd nach Abkühlen auf Raumtemperatur.

Die Strukturen der 1-Hydroxy-imidazol-*N*³-oxide **2a,b** und des Heterocyclus **10** wurden spektroskopisch und durch quantitative Hydrierung mit Wasserstoff in Gegenwart von Raney-Nickel in Äthanol bewiesen. **2a,b** gehen unter Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff in die entsprechenden Imidazole **3a,b** über.

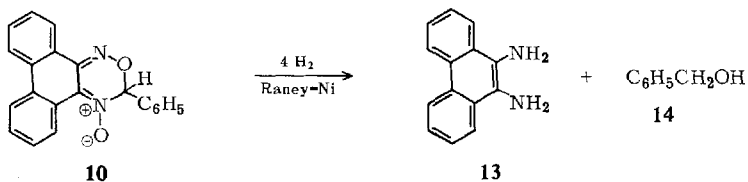
²⁶⁾ R. Pschorr, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 2729 (1902).

²⁷⁾ St. v. Niementowski, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 3012 (1910).



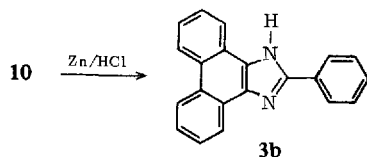
Die Reduktion von **2a, b** zu **3a, b** gelang auch mit Lithiumalanat oder mit Zinkstaub/Chlorwasserstoff.

Das NMR-Spektrum von **10** steht mit der angegebenen Struktur im Einklang. Bei der katalytischen Hydrierung bildeten sich in guten Ausbeuten nach Aufnahme von 4 Mol Wasserstoff 9.10-Diamino-phenanthren (**13**) und Benzylalkohol (**14**).

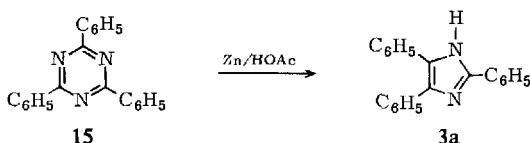


Das oxydationsempfindliche Diamin **13** wurde über sein *N,N'*-Dibenzoylderivat charakterisiert, das mit einem unabhängig synthetisierten Produkt identisch war.

Reduzierte man **10** mit Zinkstaub in chlorwasserstoffgesättigtem Äthanol, so entstand nahezu quantitativ das Imidazol **3b**.



Durch diesen Versuch wird jedoch nicht die Existenz eines Imidazolgerüsts in **10** bewiesen, wie die Arbeiten von *Cook* und *Jones*²²⁾ sowie *Radziszewski*²⁸⁾ gezeigt haben. So kann z. B. der Sechsringheterocyclus *Kyaphenin* (**15**) mit Zinkstaub/Eisessig in den Fünfringheterocyclus *Lophin* (**3a**) umgewandelt werden.



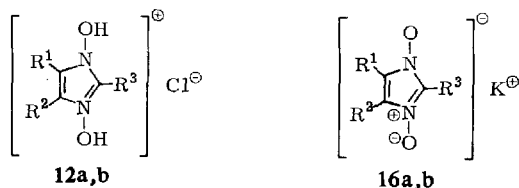
Die Verbindungen **11** und **12b** sind Isomere. **2b** geht reversibel in das Hydrochlorid **12b** über. Damit steht **12b** in Analogie zu den entsprechenden Hydrochloriden der 1-Hydroxy-2,4,5-trialkyl-imidazol-*N*³-oxide¹⁸⁾.

Die Struktur **11** wird gestützt durch die Bildungsweise, die gelbe Farbe der Substanz und den irreversiblen Übergang in **2b** bei Umsetzung mit Base. Die geringe chemische Stabilität von **11** in Lösung machte eine genaue Untersuchung der Verbindung unmöglich.

Die 1-Hydroxy-imidazol-*N*³-oxide **2a,b** haben ebenso wie die Imidazole **3a,b** und ihre 1-Hydroxy-Derivate **1a,b** amphoterer Charakter.

Die Hydrochloride **12a,b** bildeten sich bei der Reaktion von **2a,b** mit Chlorwasserstoff in Äthanol. **12a,b** lieferten mit Basen **2a,b** zurück.

Die Reaktion von **2a,b** mit metallischem Kalium in Dioxan führte zu den hochschmelzenden, farblosen Alkalisalzen **16a,b**.



Bei der Umsetzung der Alkalisalze mit Chlorwasserstoff wurden **2a,b** zurück-erhalten.

Herrn Dr. *H. Baumgärtel* möchten wir für Diskussionsbeiträge herzlich danken, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für eine Sachbeihilfe.

²⁸⁾ *B. Radziszewski*, Ber. dtsch. chem. Ges. **15**, 1493 (1882).

Beschreibung der Versuche

1-Hydroxy-lophin (1a): 33.7 g (0.15 Mol) *α-Benzilmonoxim* und 16.2 ccm (0.16 Mol) *Benzaldehyd* wurden in 50 ccm heißem Äthanol gelöst, mit 60 ccm konz. *Ammoniak* ($\rho = 0.900 \text{ g/cm}^3$) versetzt, 5 Min. auf 60° erwärmt und anschließend 5 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Abgießen der überstehenden Lösung und Trocknen der gelben Paste bei etwa 1 Torr über Phosphorpentoxid ergab 49 g einer gelben Substanz. Extraktion von 15.0 g dieses Produktes mit 150 ccm Toluol im Soxhlet führte zu 7.20 g (51%) **1a** in farblosen, lichtempfindlichen Kristallen vom Schmp. 240–241° (Zers.).

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ (312.4) Ber. C 80.75 H 5.16 N 8.97
Gef. C 80.72 H 5.19 N 8.99 Mol.-Gew. 312 (Massenspektr.)

1-Hydroxy-2-phenyl-1H-phenanthro[9.10-d]imidazol (1b): 4.50 g (20 mMol) *Phenanthrenchinon-(9.10)-monoxim* wurden in 100 ccm Äthanol aufgeköcht, mit 2.00 ccm (20 mMol) *Benzaldehyd* sowie 30 ccm konz. *Ammoniak* versetzt und 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach Filtration der dunkelbraunen Lösung kristallisierten aus dem Filtrat beim Neutralisieren mit Eisessig 5.70 g eines gelben Produktes. Extraktion der getrockneten Substanz mit 200 ccm Toluol im Soxhlet führte zu 2.10 g (34%) **1b** in farblosen, lichtempfindlichen Kristallen vom Schmp. 233–235° (beim Einbringen in einen vorgeheizten Metallblock; Wiederverfestigung).

$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ (310.4) Ber. C 81.27 H 4.55 N 9.03
Gef. C 81.56 H 4.66 N 8.87 Mol.-Gew. 310 (Massenspektr.)

Lophin-N³-oxid (1c): 1.20 g *1-Hydroxy-lophin (1a)* wurden 2 Stdn. in 50 ccm trockenem Dioxan unter Stickstoff rückfließend gekocht. Nach dem Abkühlen schied sich **1c** in farblosen Kristallen ab. Schmp. 239–240° (Zers.), Ausb. 1.10 g (92%).

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ (312.4) Ber. C 80.75 H 5.16 N 8.97
Gef. C 80.83 H 5.14 N 8.75 Mol.-Gew. 312 (Massenspektr.)

Reduktion von 1a,b mit Wasserstoff/Raney-Nickel: 2.46 g (7.90 mMol) **1a** wurden in Äthanol mit Wasserstoff/Raney-Nickel hydriert. Nach Aufnahme von 177 ccm (7.90 mMol) *Wasserstoff* war die Reduktion beendet. Auskochen des Katalysators mit Äthanol und Eindampfen erbrachte 2.10 g (90%) *Lophin (3a)* vom Schmp. 272° und Misch-Schmp. 274°. IR-Vergleich mit authent. Probe.

Ganz entsprechend führte die katalytische Hydrierung von **1b** in 98proz. Ausb. zu **3b** vom Schmp. 318–319° und Misch-Schmp. 319–320°. IR-Vergleich mit authent. Probe.

Reduktion von 1a,b mit Lithiumalanat: 1.55 g (5.00 mMol) **1a** wurden in 100 ccm trockenem Tetrahydrofuran mit 1.60 g *Lithiumalanat* 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht, mit feuchtem Tetrahydrofuran versetzt und mit verd. Salzsäure hydrolysiert. Der Niederschlag wurde abgesaugt und aus Pyridin/Wasser umkristallisiert. Ausb. 1.34 g (91%) *Lophin (3a)* mit Schmp. 264–267° und Misch-Schmp. 268–270°. IR-Vergleich.

Ebenso wurde aus **1b** in 82proz. Ausb. **3b** erhalten, Schmp. 316–318°, Misch-Schmp. 318–319°. IR-Vergleich.

Reduktion von Lophin-N³-oxid (1c) mit Wasserstoff/Raney-Nickel: 500 mg (1.60 mMol) **1c** nahmen bei der katalytischen Hydrierung mit Raney-Nickel in Äthanol 36.0 ccm (1.60 mMol) *Wasserstoff* auf. 417 mg (88%) *Lophin (3a)* konnten isoliert werden. Schmp. 268–270°, Misch-Schmp. 272–273°, IR-Vergleich mit authent. Probe.

Hydrochloride 4a,b: 2.00 g (6.40 mMol) **1a** wurden in 20 ccm Äthanol bei 0° mit *Chlorwasserstoff* (etwa 12 g) gesättigt. Aus der klaren Lösung kristallisierte das farblose *Hydrochlorid 4a* aus. Schmp. 176–179°, Ausb. 23%.

Einsatz der gleichen Menge **1b** ergab **4b** in 82proz. Ausb., Schmp. 285–290° (Zers.).

4a: C₂₁H₁₇N₂O]Cl (348.8) Ber. Cl 10.16 Gef. Cl 10.15

4b: C₂₁H₁₅N₂O]Cl (346.8) Ber. Cl 10.22 Gef. Cl 10.50

Zum Strukturbeweis wurden jeweils etwa 100 mg *Hydrochloride* **4a,b** in 100 ccm *Pyridin* gelöst und mit 1.50 ccm Wasser versetzt. Die ausgefallenen Produkte (93%, 98%) waren nach den IR-Spektren identisch mit **1a,b**.

Alkalisalze 5a,b: Die *Natriumsalze* von **1a,b** wurden durch 4stdg. Kochen von 1.50 g der *Hydroxy-imidazole* mit etwa 1 g krustenfreiem *Natrium* in 100 ccm *Dioxan* als farblose, feinkristalline und hochschmelzende Verbindungen in nahezu quantitativer Ausb. erhalten. Der Natriumgehalt wurde durch Titration einer abgewogenen Probe in einer Wasser/Aceton-Lösung mit 0.01 *n* HCl gegen Phenolphthalein bestimmt.

5a: Na[C₂₁H₁₅N₂O] (334.4) Ber. Na 6.85 Gef. Na 6.58

5b: Na[C₂₁H₁₃N₂O] (332.3) Ber. Na 6.89 Gef. Na 6.63

Zur Darstellung des *Lithiumsalzes* wurden 1.25 g **1b** (4.10 mMol) mit *n-Butyl-lithium*-Lösung in Tetrahydrofuran (20 ccm) bei –35° unter Rühren und Inertgasschutz versetzt und 30 Min. bei –35° gerührt. Nach Zugabe von etwa 60 ccm Petroläther (40–60°) konnte das Lithiumsalz von **1b** ausgefällt und unter Stickstoff abgesaugt werden.

Durch Umsetzung von etwa 500 mg der *Alkalisalze 5a,b* mit überschüss. *Chlorwasserstoff* in 2 ccm Äthanol erhielten wir in nahezu quantitativer Ausb. die *Hydrochloride 4a,b*. Identifizierung durch IR-Vergleich.

Thermische Umlagerung von 1b in 6: 1.50 g (5.00 mMol) *1-Hydroxy-imidazol 1b* wurden 5 Min. auf 235° erhitzt. Das Umlagerungsprodukt **6** ergab nach dreimaligem Umkristallisieren aus Äthanol (einmal mit Aktivkohle) und 7stdg. Trocknen bei 100° i. Hochvak. 0.70 g (47%) farblose Kristalle vom Schmp. 352–354°.

C₂₁H₁₄N₂O (310.4) Ber. C 81.27 H 4.55 N 9.03

Gef. C 81.42 H 4.45 N 8.94 Mol.-Gew. 310 (Massenspekt.)

6 war bei 220–240°/10⁻⁵ Torr sublimierbar. Das IR-Spektrum zeigt die CO-Bande bei 1705/cm.

Unabhängige Synthese von 6: 5.00 g (20.4 mMol) *10-Hydroxy-9-amino-phenanthrenhydrochlorid (8)* wurden unter Stickstoffatmosphäre in 100 ccm *Pyridin* gelöst, mit 100 ccm *Dioxan* und 2.68 ccm (25.0 mMol) *Phenylisocyanat* versetzt, 45 Min. unter Rückfluß gekocht, nach 12stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur am Rotationsverdampfer auf etwa 50 ccm eingengt und mit 200 ccm Wasser versetzt. Die erhaltenen Kristalle (**9**; 5.80 g) wurden in 500 ccm Äthanol bei 0° mit *Chlorwasserstoff* gesättigt und nach 4-tägigem Stehenlassen bei Raumtemperatur i. Vak. auf etwa 200 ccm eingengt; Ausb. etwa 2.00 g (32%) **6**, bräunliche Kristalle. Zweimalige Umkristallisation aus Äthanol/Aktivkohle und Sublimation bei 230°/10⁻⁵ Torr führten zu farblosen Kristallen mit Schmp. 355–357°.

C₂₁H₁₄N₂O (310.4) Ber. C 81.27 H 4.55 N 9.03 Gef. C 81.45 H 4.57 N 9.22

Dieses Produkt war mit dem durch thermische Umlagerung von **1b** erhaltenen identisch (Schmp.- und IR-Vergleich). **6** fluoresziert blau in Äthanol-Lösung.

1-Hydroxy-2.4.5-triphenyl-imidazol-N³-oxid (2a): Zu einer Lösung von 6.30 g *Chlorwasserstoff* in 190 ccm *Eisessig* wurden 30.0 g (0.133 Mol) *α-Benzilmonoxim* und 16.4 g (0.135 Mol) *α-Benzaldoxim* (Sdp.₁₀ 111°) gegeben. Nach 48 Stdn. (Raumtemperatur) konnten etwa 10.0 g (21%) farbloses, kristallines *Hydrochlorid (12a)* mit Schmp. 198–199° (Zers.) abgesaugt

werden. Aus siedendem *Pyridin* unter Zugabe von Wasser Ausb. etwa 8.00 g (18%) **2a**, farblose, lichtempfindliche Kristalle, Schmp. 231–232° (Zers.).

$C_{21}H_{16}N_2O_2$ (328.4) Ber. C 76.81 H 4.91 N 8.53
Gef. C 76.88 H 5.06 N 8.39 Mol.-Gew. 328 (Massenspektr.)

1-Hydroxy-2-phenyl-1H-phenanthro[9,10-d]imidazol-N³-oxid (2b): In eine Suspension von 7.00 g (30.0 mMol) *Phenanthrenchinon-(9,10)-dioxim* und 5.00 ccm (50 mMol) *Benzaldehyd* in 100 ccm Äthanol wurden bei 5–10° 45 g *Chlorwasserstoff* geleitet. Die dunkelbraune, klare Lösung stand 24 Stdn. bei Raumtemperatur. Absaugen der gelben Kristalle, mehrmaliges Auskochen mit 200 ccm Aceton und 5stdg. Trocknen bei 100°/10⁻⁵ Torr führte zum Zwischenprodukt **11**. Schmp. 169–170° (Zers.), Ausb. 9.00 g (85%).

$C_{21}H_{15}N_2O_2Cl$ (362.8) Ber. C 69.51 H 4.17 N 7.72 Gef. C 69.21 H 4.16 N 7.88

Beim Übergießen von 7.00 g **11** in Portionen von jeweils etwa 1 g mit siedendem Methanol auf einer Glasfritte und Absaugen der heißen Lösung fiel **2b** in farblosen, lichtempfindlichen Kristallen an. Schmp. 188–189° (Zers.), Ausb. 2.00 g (35%).

$C_{21}H_{14}N_2O_2$ (326.4) Ber. C 77.29 H 4.32 N 8.58
Gef. C 77.22 H 4.41 N 8.78 Mol.-Gew. 326 (Massenspektr.)

3-Phenyl-3H-phenanthro[9,10-c][1,2,5]oxadiazin-N⁴-oxid (10): In eine Suspension von 4.76 g (20.0 mMol) *Phenanthrenchinon-(9,10)-dioxim* und 2.02 ccm (20.0 mMol) *Benzaldehyd* in 50 ccm Äthanol wurden in starkem Strom 5.5 g *Chlorwasserstoff* eingeleitet. Dabei erwärmte sich die Mischung auf 70° unter Lösen der Substanz. Nach 5 Min. Rückflußkochen stand die Mischung 24 Stdn. bei Raumtemperatur. Absaugen und Auskochen des gelben Produktes mit Aceton führte zu 0.60 g (8%) **11** als Rückstand, und nach Eindampfen der Acetonlösung zu 5.72 g (85%) **10**, gelbe Kristalle, aus Aceton Schmp. 184–185°.

$C_{21}H_{14}N_2O_2$ (326.4) Ber. C 77.29 H 4.32 N 8.58
Gef. C 77.54 H 4.61 N 8.61 Mol.-Gew. 335 (Benzol, osmometr.)
Mol.-Gew. 326 (Massenspektr.)

Das NMR-Spektrum in Deuteriochloroform zeigt die Aromatensignale bei τ 1.7–2.7 und ein Singulett bei 3.5 im Intensitätsverhältnis 13 : 1.

Andere Darstellungsweise: 0.50 g (2.10 mMol) *Phenanthrenchinon-(9,10)-dioxim* wurden durch Einleiten von 1.3 g *Chlorwasserstoff* in 10 ccm Äthanol unter Erwärmen auf 60° gelöst, die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 0.21 ccm (2.10 mMol) *Benzaldehyd* versetzt. Nach 24 Stdn. Stehenlassen bei Raumtemperatur 0.25 g (38%) **10**.

Reduktion von 2a,b mit Wasserstoff/Raney-Nickel: 1.00 g (3.05 mMol) **2a** wurde in Äthanol mit Raney-Nickel/Wasserstoff reduziert. Nach Aufnahme von 136.5 ccm (6.10 mMol) *Wasserstoff* war die Reduktion beendet. Abdampfen, Auskochen mit Aceton und Eindampfen der Acetonlösung ergaben 0.89 g (91%) *Lophin (3a)* mit Schmp. 270–271° und Misch-Schmp. 272–273°. IR-Vergleich.

2b konnte ganz analog zu **3b** hydriert werden. Ausb. 91%. Schmp. 319–320°, Misch-Schmp. 319–320° und IR-Vergleich.

Reduktion von 2a,b mit Lithiumalanat: 1.00 g (3.05 mMol) **2a** wurde in 100 ccm Tetrahydrofuran mit 1.6 g *Lithiumalanat* 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Zugabe von feuchtem Tetrahydrofuran bis zur vollständigen Zersetzung des Lithiumalanats, Ansäuern mit 2*n* HCl, Absaugen und Umkristallisation aus *Pyridin*/Wasser führten zu 0.84 g (94%) *Lophin (3a)* mit Schmp. 266–268° und Misch-Schmp. 272–273°. IR-Vergleich mit authent. Probe.

Ebenso wurde aus **2b** in 87proz. Ausb. **3b** erhalten. Schmp. 319–320°, Misch-Schmp. 320–321°, IR-Vergleich mit authent. Probe.

Katalytische Hydrierung von 10: 0.342 g (1.04 mMol) **10** nahmen mit Raney-Nickel in Äthanol 89 ccm (4.00 mMol) Wasserstoff auf. Man rotierte zur Trockne ein, kochte mehrmals mit Aceton aus und dampfte die Acetonauszüge abermals ein. Nach Zugabe von 100 ccm 20proz. Salzsäure folgte mehrmaliges Extrahieren mit Äther, wobei ein nahezu farbloses Produkt in der wäbr. Phase zurückblieb. Die Ätherauszüge wurden über Calciumchlorid getrocknet und eingedampft. Das zurückbleibende, gelbliche Öl (92 mg, 85%) erwies sich durch IR-Vergleich als *Benzylalkohol* (**14**). Das in der wäbr. Phase zurückgebliebene Produkt **13** ergab nach dem Trocknen und Behandeln mit 2 ccm *Benzoylchlorid* in Pyridin 270 mg (62%) einer farblosen, kristallinen Substanz vom Schmp. 318–319°, die sich nach IR-Vergleich sowie Misch-Schmp. 318–319° mit einer unabhängig synthetisierten Probe als *9.10-Bis-benzoylamino-phenanthren* erwies.

9.10-Bis-benzoylamino-phenanthren: 2.75 g (13.9 mMol) *9.10-Diamino-phenanthren*²⁶ wurden mit 7.50 ccm (58 mMol) *Benzoylchlorid* in 50 ccm Pyridin 45 Min. auf 100° erhitzt. Eingießen in 100 ccm Wasser, Absaugen und Trocknen ergaben 2.77 g (6.65 mMol, 40%) *Dibenzoylderivat*. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol Schmp. 318 bis 319°.

$C_{28}H_{20}N_2O_2$ (416.5) Ber. C 80.74 H 4.94 N 6.73 Gef. C 80.92 H 4.80 N 6.51

Reduktion von 10 mit Zink/HCl: 1.00 g (3.05 mMol) **10** wurde in 100 ccm Äthanol suspendiert. Nach dem Einleiten von 2.70 g *Chlorwasserstoff* gab man zur heißen Lösung 2.10 g (64 mMol) *Zinkstaub*. Das Lösungsmittel wurde abgedampft, der Rückstand mit 100 ccm Wasser versetzt. Absaugen des Niederschlags und Trocknen führte zu 0.60 g (59%) *2-Phenyl-1H-phenanthro[9.10-d]imidazol-hydrochlorid* (**3b-HCl**). Identifizierung durch Schmp. 335 bis 338° und IR-Vergleich mit authent. Probe.

Hydrochloride 12a, b: **12a** wurde nach Literaturvorschrift¹⁹) dargestellt. Die gleiche Substanz entstand beim Einleiten von 2 g *Chlorwasserstoff* in eine Suspension von 0.50 g (1.50 mMol) **2a** in 25 ccm Äthanol. Abdampfen zur Trockne ergab in nahezu quantitativer Ausb. **12a** in farblosen Kristallen vom Schmp. 198–199° (Zers.).

$C_{21}H_{17}N_2O_2]Cl$ (364.8) Ber. C 69.14 H 4.70 Cl 9.72 N 7.68
Gef. C 69.29 H 4.83 Cl 9.75 N 7.99

Zur Darstellung von **12b** wurde 1.00 g (3.06 mMol) **2b** in 100 ccm Äthanol durch Einleiten von *Chlorwasserstoff* bei 20° in Lösung gebracht. Nach 21 Stdn. wurden 0.34 g (30%) **12b** in farblosen Kristallen vom Schmp. 178–179° (Zers.) erhalten.

$C_{21}H_{15}N_2O_2]Cl$ (362.8) Ber. C 69.52 H 4.17 N 7.72 Gef. C 69.38 H 4.45 N 7.96

Wie bei der Darstellung von **2a** beschrieben, konnten die Hydrochloride (ca. 1 g) durch Behandeln mit siedendem *Pyridin* (ca. 20 ccm) und Wasser in 85–90proz. Ausb. in **2a, b** übergeführt werden.

Alkalisalze 16a, b: Die *Kaliumsalze 16a, b* wurden durch 6stdg. Rückflußkochen von etwa 1.00 g **2a, b** in 150 ccm absol. Tetrahydrofuran bzw. Dioxan mit ca. 1 g aufgeschmolzenem *Kalium* unter Stickstoff hergestellt. Nach dem Abkühlen wurde das Kalium unter Inertgasschutz mit einer trockenen Pinzette entfernt, der Niederschlag unter Stickstoff abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. In beiden Fällen ergaben sich die blaßgelben, hochschmelzenden, kristallinen Salze in 85–95proz. Ausb. (etwa 0.9–1.0 g). Zur Bestimmung des jeweiligen Kaliumgehaltes wurden etwa 200 mg Salz mit 10 ccm 0.1 *n* HCl in Wasser

versetzt, einige Min. auf 60° erwärmt, abfiltriert und mit Wasser nachgewaschen. Im Filtrat ließ sich anschließend die überschüss. Säure durch Titration mit 0.1 *n* NaOH bestimmen.

16a: K[C₂₁H₁₅N₂O₂ (364.5) Ber. K 10.65 Gef. K 10.58

16b: K[C₂₁H₁₃N₂O₂ (362.4) Ber. K 10.79 Gef. K 10.72

Beim Abfiltrieren der mit 0.1 *n* HCl versetzten Alkalisalzlösung fielen die Stammverbindungen **2a, b** in 80–90proz. Ausb. aus, identifiziert durch IR-Vergleich mit authent. Vergleichsproben.

[264/69]