

ÜBER ESR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AM RADIKALDIANION DES LOPHINS UND SEINE CYCLISIERUNG ZU 2-PHENYL-PHENANTHROIMIDAZOL

H. KIESELE und H. ZIMMERMANN*

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

(Received in Germany 21 February 1973; Received in UK for publication 4 April 1973)

Zusammenfassung – Setzt man Lophin mit Kalium in einem inerten Lösungsmittel bei -50°C um, so bildet sich das Radikaldianion **6** des Lophins. Erwärmt man die Radikallösung auf Raumtemperatur, entsteht über eine rote, diamagnetische Zwischenverbindung **7** unter Cyclisierung bei Gegenwart von Kalium das bereits früher beschriebene Radikaldianion **3** des 2-Phenyl-4,5,(9'10')-phenanthroimidazols. ESR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, daß sich das Radikalelektron im Radikaldianion **6** nicht im 2-Phenylring aufhält. Nach Spindichte-berechnungen sind 2-Phenylrest und Heterocyclus gegeneinander verdreht.

Abstract – Treating lophine with potassium at -50° in an inert solvent yields the radical dianion **6** of this compound. The solution being warmed to room temperature, the radical rearranges to a red diamagnetic intermediate **7**. In presence of potassium then the radical dianion **3** of 2-phenyl-4,5,(9',10')-phenanthrimidazole is formed which has been described earlier.

ESR-spectroscopical investigations show, that the spin density in the 2-phenyl ring of radical **6** vanishes. According to spin density calculations 2-phenyl residue and heterocycle are strongly distorted.

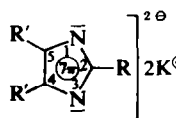
EINLEITUNG

Lophin **1** setzt sich mit metallischem Kalium in einem inerten Lösungsmittel zunächst zum Monoanion **2** um¹, das mit überschüssigem Alkalimetall bei Raumtemperatur zu einem rot-violetten Radikaldianion weiterreagiert.² Ueda schrieb diesem Radikal das Molekülgerüst des Lophins bzw. eines Dimeren des Lophins zu.³ Wir konnten indes zeigen, dass bei der Behandlung von Lophin mit Alkalimetall ein Ringschluss stattfindet, bei dem als Endprodukt das Radikaldianion **3** des 2-Phenyl-4,5,(9'.10')-phenanthroimidazols **4** gebildet wird.⁴ Das gleiche Radikal lässt sich folgerichtig auch direkt aus **4** über das diamagnetische Monoanion **5** durch Behandeln mit Alkalimetall darstellen. Die Ergebnisse ESR-spektroskopischer Untersuchungen am Radikaldianion **3** und an einigen seiner Derivate wurden an anderer Stelle wiedergegeben.⁵

Die reduktive Ringschlussreaktion stellt eine formale Analogie zur photochemischen Umwandlung von **1** in **4** dar, die erstmals von Cooper und Wasserman beobachtet wurde.⁶ In diesem Zusammenhang erschien es uns von Interesse, den Mechanismus der reduktiven Cyclisierung genauer zu verfolgen, zumal zu erwarten war, dass die Reaktion nicht in einem Schritt sondern über Zwischenstufen verläuft, die unter geeigneten Versuchsbedingungen zu erkennen sein sollten. Im Rahmen dieser Untersuchungen gelang es

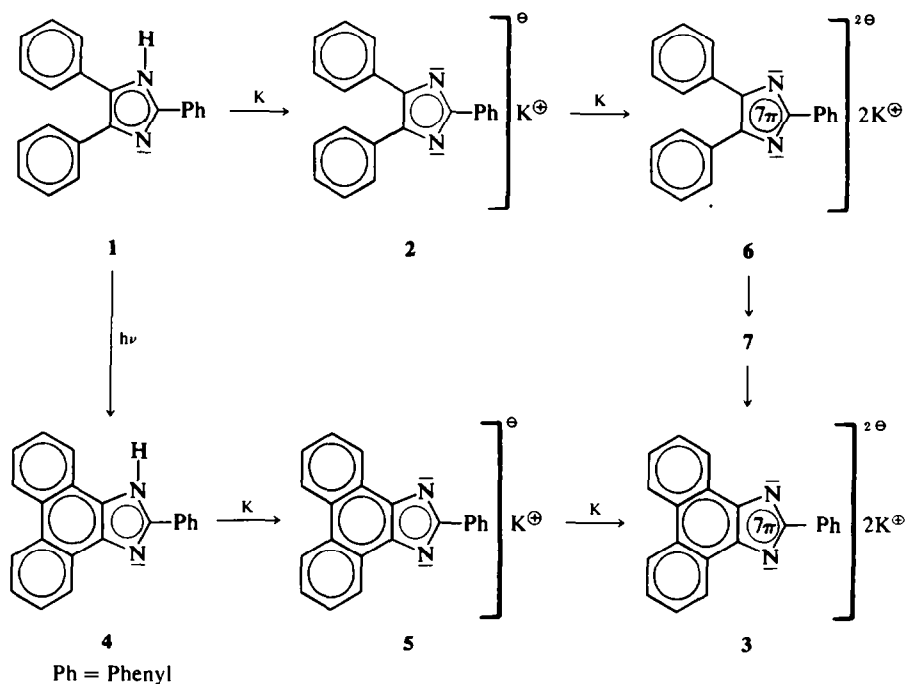
uns, als Primärprodukt der Reaktion, das Radikaldianion **6** des Lophins, nachzuweisen. Die grüne Verbindung entsteht bei der Umsetzung von **1** mit Kalium in einem aprotischen Lösungsmittel unter Inertgas bei tiefen Temperaturen. Erwärmt man die Lösung auf Raumtemperatur so bildet sich zunächst ein rotes diamagnetisches Zwischenprodukt **7**, das schliesslich in das bereits beschriebene Radikal **3** übergeht. Im folgenden soll über ESR-spektroskopische Untersuchungen an Radikaldianionen **6** und über ergänzende Spindichte-berechnungen berichtet werden. Substanzschlüssel siehe Tabelle 1.

Tabelle 1. Substanzschlüssel der Radikaldianionen des Lophins

	Substanz	R	R'	N
	6	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	¹⁴ N
	6a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	¹⁵ N
	6b	C ₆ D ₅	C ₆ H ₅	¹⁴ N
	6c	C ₆ H ₅	C ₆ D ₅	¹⁴ N

ESR-Spektren der Radikaldianionen **6**

Das experimentelle ESR-Spektrum des Kaliumsalzes des Radikaldianions **6** von Lophin ist in Abb. 1a dargestellt. Es lässt sich unter der Annahme simulieren, dass im Molekül zwei Sätze aus zwei bzw. vier äquivalenten Protonen und ein Satz aus



zwei äquivalenten Stickstoffkernen mit dem Radikalelektron koppeln, Abb. 1b, Tabelle 2.

Um die getroffene Interpretation zu überprüfen, haben wir das ESR-Spektrum des ^{15}N -markierten Radikaldianions **6a** untersucht, Abb. 2a. Es sollte die gleichen Protonenkopplungskonstanten wie **6** erkennen lassen. Die Kopplungskonstante der beiden Stickstoffkerne hingegen müsste entsprechend der Änderung des gyromagnetischen Verhältnisses um den Faktor 1.47 grösser werden, während sich die Multiplizität der Stickstoffaufspaltung wegen der kleineren Kernspinzahlen von ^{15}N von 5 auf 3 verringern sollte. Tatsächlich lässt sich das ESR-Spektrum mit den erwarteten Parametern simulieren, Abb. 2b, Tabelle 2. Das Kopplungsmuster von **6** ist damit bestätigt. Im Gegensatz zum Radikaldianion **3** des 2-Phenyl-4,5,(9',10')-phenanthroimidazols konnte bei **6** eine Kopplung zwischen Radikalelektron und Stickstoffkernen nachgewiesen werden.

Die Zuordnung der Protonenkopplungen erfolgte über die deuterierten Verbindungen **6b** und **6c**. Das ESR-Spektrum des im 2-Phenylrest perdeuterierten Radikals **6b** ist mit demjenigen des Grundkörpers **6** praktisch identisch, Abb. 3. Daraus folgt, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Radikalelektrons im 2-Phenylring verschwindend klein ist. Das Kopplungsmuster des Signals wird also nur von den Protonen in den 4,5-Phenylringen und von den beiden Stickstoffkernen verursacht. Das ESR-Spektrum des in den 4- und 5-Phenylresten perdeuterierten Radikals **6c** zeigt nur ein einziges breites unstrukturiertes Signal. Seine Breite von

Tabelle 2. ESR-spektroskopische Daten für die Kaliumsalze der Radikaldianionen des Lophins in Dimethoxyäthan bei -50°C

Substanz	(a) a_{H8} [G]	(b) a_{H12} [G]	(c) a_{H16} [G]	a_{N} [G]	(d) H [G]
6	1.68	—	3.65	0.95	0.5
6a	1.68	—	3.65	1.40	0.5
6b	1.68	—	3.65	0.95	0.5
6c	unstrukturiertes Signal, Signalbreite 9 G				

(a) a_{H8} = Kopplungskonstante aller o-Protonen von R' in Position 8–11, Numerierung siehe Tabelle 4.

(b) a_{H12} = Kopplungskonstante aller m-Protonen von R' in Position 12–15, Numerierung siehe Tabelle 4

(c) a_{H16} = Kopplungskonstante aller p-Protonen von R' in Position 16 und 17, Numerierung siehe Tabelle 4

(d) H = Halbwertsbreite der simulierten Absorptionskurve. Der Simulation wurden Gausskurven zugrunde gelegt.

9 G entspricht den Erwartungen, wenn man das gyromagnetische Verhältnis und die Kernspinzahlen des Deuterons berücksichtigt.

Die unterschiedliche Multiplizität der beiden Protonensätze aus zwei bzw. vier äquivalenten Protonen erlaubt eine weitgehende Zuordnung:

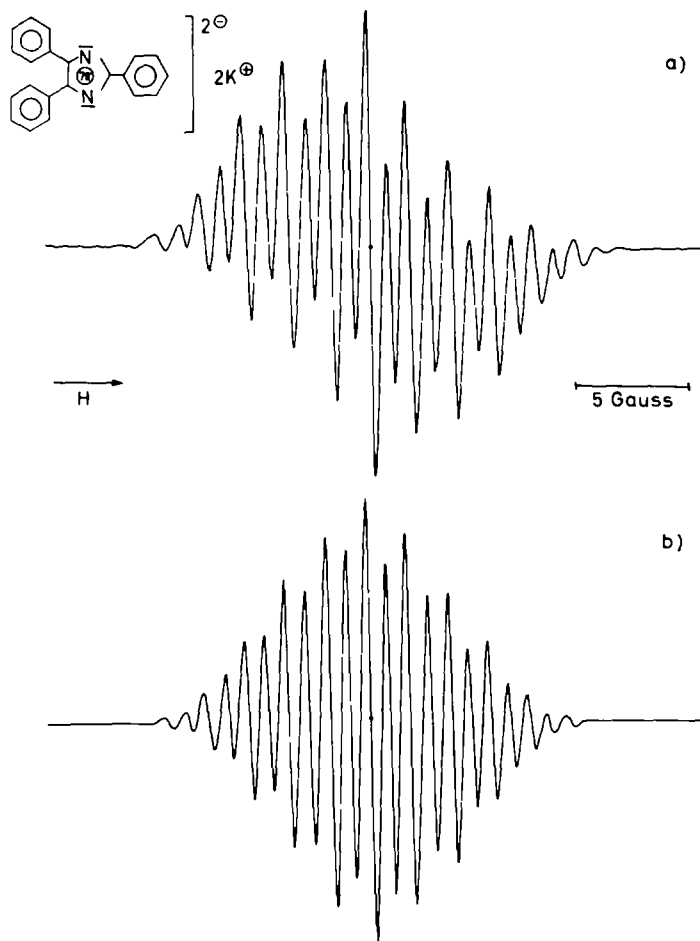


Abb 1. ESR-Spektren des Kaliumsalzes von **6** in DME bei -50°C (a) experimentell, (b) simuliert.

Während das Triplet nur den beiden p-Protonen in den 4- und 5-Phenylresten zugeschrieben werden kann, könnte die Quintettaufspaltung sowohl von den vier o- als auch den vier m-Protonen hervorgerufen werden. Aus Spindichteberechnungen, über die wir weiter unten berichten werden, geht jedoch eindeutig hervor, dass die Quintettaufspaltung den o-Protonen zuzuordnen ist.

Es wurde oben erwähnt, dass die Protonen des 2-Phenylrings nicht mit dem Radikalelektron koppeln. Die gleiche Beobachtung haben wir bereits früher bei den Radikaldianionen **3** der 2-Aryl-4,5,(9',10')-Phenanthroimidazole gemacht.⁵ Wir haben diesen Befund dort auf die Orthogonalität von 2-Arylrest und Heterocyclus zurückgeführt, die durch Ionenpaarbildung verursacht wird. Die Existenz solcher Ionenpaare zwischen Radikaldianion **3** und Gegenionen konnte direkt ESR-spektroskopisch bei einigen Natrium- und Lithiumsalzen nachgewiesen werden. Wegen der engen strukturellen Verwandtschaft der beiden Radikaldianionen **3** und **6** erscheint es naheliegend, den Kopplungsausfall der 2-Phenylprotonen bei **6** auf

eine Veränderung der Konformation durch Ionenpaarbildung zurückzuführen. Um diese Annahme experimentell zu prüfen, haben wir versucht ausser dem Kaliumsalz, das bisher diskutiert wurde, auch das Natriumsalz bzw. Lithiumsalz von **6** herzustellen. Die Umsetzung von **1** mit Natrium bei tiefen Temperaturen blieb auf der Stufe des diamagnetischen Monoanions **2** stehen. Die Reaktion mit Natrium/Kalium-Legierung führte dagegen zu einem Radikal, dessen ESR-Spektrum mit dem des Kaliumsalzes identisch war. Wahrscheinlich hatte sich unter den gewählten Versuchsbedingungen wieder das Kaliumsalz des Radikaldianions **6** gebildet. Bei der Reaktion mit Lithium schliesslich bildet sich bereits bei tiefer Temperatur unter Ringschluss das Radikaldianion **3** des 2-Phenyl-4,5,(9',10')-phenanthroimidazols. Bisher ist es uns nicht gelungen, ausser Kalium noch andere Alkali-metalle als Gegenionen einzuführen. Ein direkter ESR-spektroskopischer Nachweis von Ionenpaaren, ähnlich wie bei den Radikaldianionen des Phenanthroimidazols, ist damit hier nicht möglich.

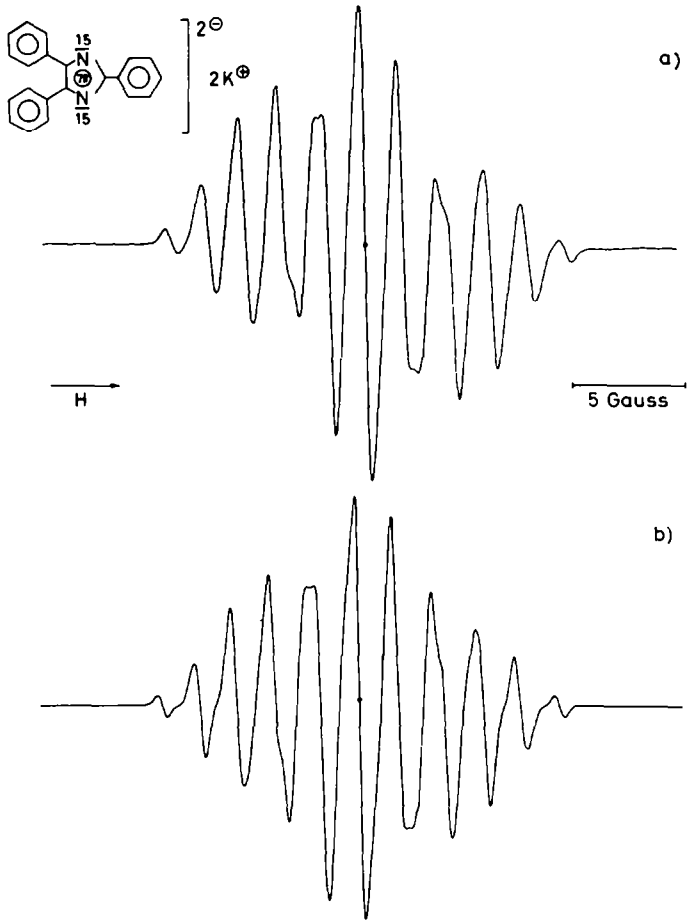


Abb 2. ESR-Spektren des Kaliumsalzes von **6a** in DME bei -50°C (a) experimentell, (b) simuliert.

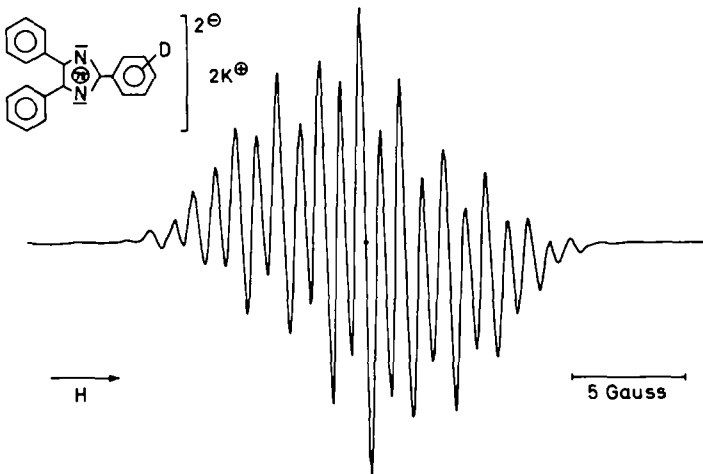


Abb 3. Experimentelles ESR-Spektrum von **6b** in DME bei -50°C .

Eigenfunktionen und Spindichten

Zur Diskussion der verschwindenden Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Radikalelektrons im 2-Phenylrest lassen sich zwei Grenzfälle heranziehen. Entweder sind 2-Phenylring und Heterocyclus orthogonal und damit als getrennte Systeme zu behandeln oder aber beide Molekülteile sind coplanar und das Radikalelektron besetzt—in Einelektronennäherung—einen Elektronenzustand, der aufgrund spezieller Gegebenheiten des Moleküls eine verschwindende Elektronendichte im 2-Phenylring hat. Um diese Vorstellung zu überprüfen, haben wir für das Radikaldianion **6** einfache HMO-Rechnungen mit Standardparametern⁹ durchgeführt, Tabelle 3. Die Verdillungswinkel zwischen 2-Phenylring und heterocyclischem Rest wurden dabei zwischen 0 und 90° schrittweise variiert, der Verdillungswinkel zwischen 4- bzw. 5-Phenylring und Heterocyclus bei 45° festgehalten. Ein Winkel dieser Größenordnung ergibt sich aus Untersuchungen anderer Autoren am Neutralradikal Lophinyl.^{9,10,11}

Tabelle 3. Parameter für die Modellrechnungen

HMO	
$\alpha_N = \alpha_C + 0.5 \beta_0$	
β_{CC}	wurde für die Bindung zwischen Heterocyclus und 2-Phenylring im Intervall 0–1.0 β_0 variiert
β_{CC}	für Bindungen zwischen Heterocyclus und 4- und 5-Phenylringen:
	$\beta_{CC} = \beta_0 \cos \gamma; \gamma = 45^\circ$
$\beta_{CC} = \beta_{CN} = \beta_0$	für alle übrigen Bindungen
McLachlan	
$\lambda = 1.2$	
$Q_{CH} = -25[G]$	
$Q_N = 25[G]$	

Legt man den Berechnungen die coplanare Konformation zugrunde, so ergibt sich für den Radikalzustand die in Abb. 4 schematisch dargestellte Eigenfunktion. Sie steht in großem Widerspruch zum Experiment. So befindet sich die grösste Spindichte im 2-Phenylring, während die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Radikalelektrons in den 4- und 5-Phenylringen verschwindend klein ist. Auch durch Variation der Parameter in sinnvollen Grenzen kann die Diskrepanz zum Experiment nicht beseitigt werden.

Verdrillt man nun schrittweise 2-Phenylring und Heterocyclus gegeneinander, so nähern sich zunächst der Radikalterm und der nächst höhere leere Einelektronenterm, um sich bei einem Verdillungswinkel von ca 30° gegenseitig zu überholen. Die Termabfolge wird vertauscht, und für Verdillungswinkel größer als 30° nimmt der ursprünglich nicht besetzte Zustand das Radikalelektron auf. Dieser Zustand wird nun aufgrund der Symmetrie des

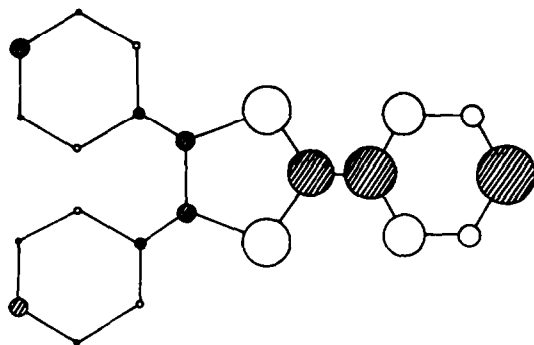


Abb 4. Eigenfunktion des Radikalelektrons in HMO-Näherung für Radikaldianion **6** mit coplanarem 2-Phenylring. Radius der Kreise und Schraffur charakterisieren Betrag und Vorzeichen der Koeffizienten in der Linearkombination.

Systems durch einen Eigenvektor beschrieben, der von Verdillungswinkel vollständig unabhängig ist. Die Eigenfunktion ist in Abb. 5 dargestellt. Sie spiegelt im Gegensatz zu der in Abb. 4 gezeigten Elektronenverteilung wesentliche Teile des Experiments sehr gut wieder. Die Spindichte im 2-Phenylring verschwindet tatsächlich vollständig. Auch wird die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Radikalelektrons in den 4- und 5-Phenylringen und an den Stickstoffatomen befriedigend beschrieben. Diese Ergebnisse zeigen, dass der tatsächliche Zustand des Radikals zwischen den oben diskutierten Grenzfällen liegt.

Nach diesen Resultaten sind im Radikaldianion **6** 2-Phenylring und Heterocyclus gegeneinander stark verdrillt. Jedoch ist vollständige Orthogonalität zwischen den Resten nicht erforderlich, um zu einer Spindichteverteilung zu gelangen, die mit dem Experiment übereinstimmt. Da Einebnung des Moleküls wegen des Absenkens der Gesamt- π -

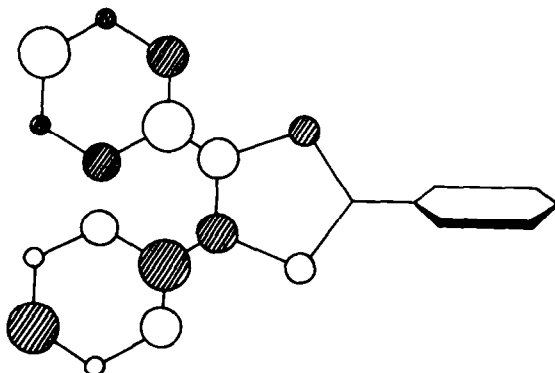
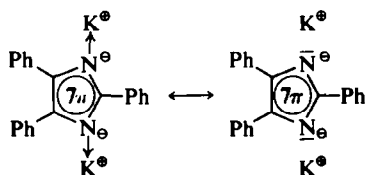


Abb 5. Eigenfunktion des Radikalelektrons in HMO-Näherung für Radikaldianion **6** mit stark verdrilltem 2-Phenylring. Kreise und Schraffur charakterisieren Betrag und Vorzeichen der Koeffizienten in der Linearkombination.

Elektronenenergie stabilisierend auf das System wirkt, wird das Radikal bestrebt sein, den Verdrillungswinkel möglichst klein zu halten. Offenbar ist aber die energetisch bevorzugte coplanare Konformation nicht möglich, da die oben zitierte Ionenpaarbildung vollständige Einebnung des Moleküls verhindert.

Wie einfache HMO-Rechnungen zeigen, ist die Gesamtelektronendichte an den Stickstoffatomen des Radikaldianions **6** am grössten. Es ist deshalb plausibel anzunehmen, dass sich die Gegenionen in der Nachbarschaft der Stickstoffatome aufhalten, wobei sie durch covalente Bindungsanteile bevorzugt in der Ebene des Heterocyclus angeordnet sein werden.



Eine sterische Behinderung der o-ständigen Protonen des 2-Phenylrings durch die Kationen, der das Molekül durch Verdrillung ausweicht, erscheint nach diesem Bild verständlich.

Wenn auch HMO-Rechnungen die experimentellen Befunde qualitativ richtig beschreiben, so ist für eine quantitative Interpretation des ESR-Spektrums eine Berechnung der Spindichteverteilung nach McLachlan vorzuziehen.¹² Die Spindichte ρ_C am Kohlenstoffatom C ist über die McConnell-Beziehung mit der Kopplungskonstante a_H des an C gebundenen Protons verknüpft:⁷

$$a_H = Q_{CH}\rho_C$$

Eine ähnliche Beziehung besteht zwischen der Kopplungskonstanten a_N und der Spindichte ρ_N an einem Stickstoffatom. Vernachlässigt man Beiträge von Nachbaratomen, so gilt näherungsweise:⁷

$$a_N = Q_N\rho_N$$

Q_{CH} und Q_N sind semiempirische Konstanten mit negativen bzw. positiven Vorzeichen. Die von uns verwendeten Parameter der McLachlan-Rechnungen und die Werte der Konstanten Q lehnen sich an Literaturwerte an.⁷ Sie sind neben den HMO-Parametern in Tabelle 3 aufgeführt.

Das McLachlan-Verfahren liefert qualitativ das gleiche Ergebnis wie die Berechnungen in HMO-Näherung: Bei kleinen Verdrillungswinkeln ergibt sich eine Spindichteverteilung, die in keiner Beziehung zum Experiment steht. Sobald jedoch der Grenzwinkel von ca. 30° überschritten wird, erhält man befriedigende Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung. Da sich für Winkel grösser als 30° die Spindichteverteilung praktisch nicht mehr verändert, haben wir in Tabelle 4 nur die Ergebnisse für das orthogonale System aufgeführt. In der Tabelle sind nach McLachlan berechnete Spindichten sowie theoretische und experimentelle Kopplungskonstanten gegenübergestellt.

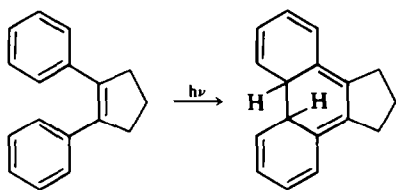
Diskussion des Zwischenprodukts 7

Das grüne Radikaldianion **6** entsteht bei der Umsetzung von Lophin mit Kalium in aprotischem Lösungsmittel unter Inertgas bei -50°C. Erwärmt man die Radikallösung auf Raumtemperatur, so bildet sich zunächst ein rotes, diamagnetisches Zwischenprodukt **7**, das bei Gegenwart von Alkalimetall zum Radikaldianion **3** weiterreagiert. Bei der Ringschlussreaktion werden offenbar die C-C-Bindungen zwischen den Phenylringen des Lophins und dem Imidazolrest nicht geöffnet, da anderenfalls die Bildung des Phenanthroengerüsts in **3** nicht verständlich wäre. Die rote, diamagnetische Zwischenverbindung **7** ist demnach ein Molekül, das chemisch auf halbem Weg zwischen Lophin und 2-Phenyl-4,5,(9', 10')-phenanthroimidazol eingeordnet werden kann.

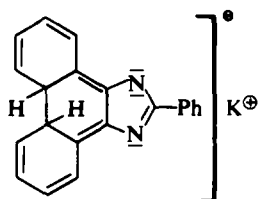
Im Hinblick auf die Analogie zwischen photochemischer Cyclisierung und Cyclisierung durch Behandlung mit Alkalimetall, ist noch eine weitere Ringschlussreaktion von Interesse: Muszkat und Fischer haben gezeigt, daß *cis*-Stilben und ebenso 1,2-Diphenyl-cyclopenten photochemisch unter Bildung von gelben Dihydroverbindungen cyclisiert werden können.¹³

Tabelle 4. Spindichteverteilung nach McLachlan, Kopplungskonstanten und Numerierung für Radikaldianion **6** des Lophins

	Position	berechnete Spindichte	a_{ber} [G]	a_{exp} [G]
	1,3	0.040	0.99	0.95
	2	-0.024	—	—
	4,5	0.075	—	—
	6,7	0.135	—	—
	8-11	0.055	-1.37	1.68
	12-15	-0.007	0.17	~ 0
	16,17	0.167	-4.17	3.65



Fasst man nun das Anion des Lophins als ein stark gestörtes Diphenylcyclopenten auf, so wäre denkbar, dass bei unserer Ringschlussreaktion als Zwischenverbindung **7** eine Dihydroverbindung gebildet wird, die ebenfalls eine langwellige Absorption besitzen sollte.



Obwohl die rote Farbe von **7** diese Überlegungen stützt, müssen weitere Untersuchungen an der sehr empfindlichen Substanz den Beweis dafür erst erbringen.

EXPERIMENTELLES

Die ESR-Spektren wurden mit einem Spektrometer E9 der Firma Varian zwischen -60 und $+25^{\circ}\text{C}$ gemessen. Die Temperierung der Proben erfolgte mit einer Tieftem-

peratureinrichtung der Firma AEG. Die Darstellung der Ausgangsmaterialien, die Reinigung der Lösungsmittel und des Schutzgases und die Technik bei der Herstellung der Proben haben wir bereits an anderer Stelle beschrieben.⁵

Dem Rechenzentrum der Universität Freiburg danken wir für die Bereitstellung von Rechenzeit, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fond der Chemischen Industrie für Sachbeihilfen. Herrn Dr. K. Volkamer sind wir für die Überlassung von Substanzen zu Dank verpflichtet.

LITERATUR

- ¹H. Strain, *J. Am. Chem. Soc.* **49**, 1995 (1927)
- ²H. Ueda, *J. physic. Chem.* **68**, 1304 (1964)
- ³H. Ueda, *Ibid.* **70**, 3349 (1966)
- ⁴K. Volkamer, H. Kiesele und H. Zimmermann, *Tetrahedron* **28**, 5667 (1972)
- ⁵H. Kiesele, K. Volkamer und H. Zimmermann, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **77**, 108 (1973)
- ⁶J. L. Cooper und H. H. Wasserman, *Chem. Comm.* 200 (1969)
- ⁷K. Scheffler und H. B. Stegmann, *Elektronenspinresonanz* Springer, Berlin, Heidelberg, New York (1970)
- ⁸A. Streitwieser Jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, Wiley, New York (1961)
- ⁹N. Cyr, M. A. J. Wilks und M. R. Willis, *J. chem. Soc. (B)*, 404 (1971)
- ¹⁰R. D. Allendoerfer und A. S. Pollock, *Mol. Phys.* **22**, 661 (1971)
- ¹¹W. Sümmermann und H. Baumgärtel, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **74**, 19 (1970)
- ¹²A. D. McLachlan, *Mol. Phys.* **3**, 233 (1960)
- ¹³K. A. Muszkat und E. Fischer, *J. chem. Soc. (B)*, 662 (1967)