

Synthese und Stereochemie cyclischer Diquartär-Ammoniumsalze mittlerer Ringgröße

Fritz Vögtle* und Dietmar Brombach

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,
D-8700 Würzburg, Am Hubland

Eingegangen am 29. Oktober 1974

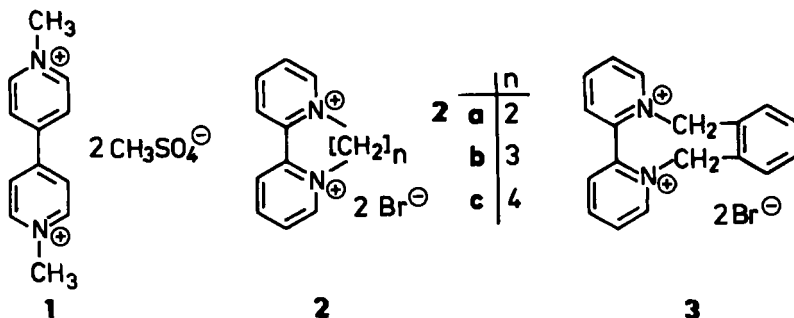
Die Synthese der acht-, neun- und zehngliedrigen Diquartärsalze (Diquats) 4, 7, 9, 11, 12 und 13 wird beschrieben. Auch bei höheren Temperaturen ist eine Ringtopomerisierung der mittelliedrigen Cyclen nicht zu beobachten.

Synthesis and Stereochemistry of Cyclic Diquaternary Ammonium Salts of Medium Ring-Size

The synthesis of the diquaternary salts (diquats) 4, 7, 9, 11, 12, and 13 containing eight-, nine-, and ten-membered rings is reported. Ring topomerisation is not observed in these compounds even at higher temperatures.

A. Zielsetzung

Quartäre Ammoniumverbindungen sind Zellgifte und können daher als Bakterizide eingesetzt werden. Quartäre Bipyridylsalze wie „Paraquat“ (1) und „Diquat“ (2a) besitzen kontaktherbizide Wirksamkeit, besonders gegen breitblättrige Pflanzen¹⁾. Wie sich zeigte, tritt starke herbizide Wirksamkeit bei 2,2'-Bipyridin-Quartärsalzen nur dann auf, wenn wie bei 2 die Dialkylierung zur Angliederung eines zusätzlichen Ringes führt²⁾.



Ein weiterer reizvoller Aspekt der Bipyridin-Chemie, der uns im Rahmen dieser Arbeit interessiert, ist die stereochemische Analogie zum Biphenylsystem, das besonders im Hinblick auf sterische Effekte (Atropisomerie) viel intensiver erforscht wurde³⁾. Vergleiche

¹⁾ R. Wegler, *Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel*, S. 327, Springer-Verlag, Berlin 1970.

²⁾ R. W. Boon, *Chem. Ind. (London)* 1965, 782.

³⁾ J. R. Jezorek und H. B. Mark jr., *J. Org. Chem.* 36 (5), 666 (1971).

der Ringtopomerisierungs-Tendenz mittelgliedrig überbrückter Biphenyle und 2,2'-Bipyridine bzw. der optischen Stabilität solcher axial-chiraler Cyclen gehören daher zum Ziel dieser Untersuchung. Einbezogen werden dementsprechend auch sterisch gehinderte substituierte 2,2'-Bipyridine, 1-(2'-Pyridyl)isochinoline und 2,2'-Bisochinoline, deren cyclische Diquaternierung fixierte *chirale* Konformere mit helicentartiger Struktur⁴⁾ ergeben sollte.

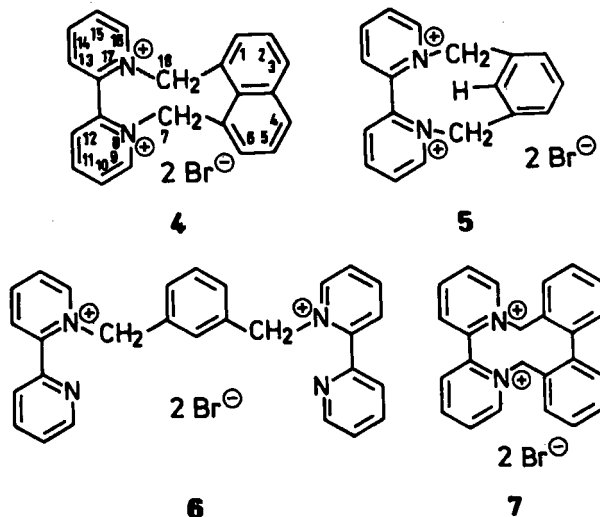
Eine konkrete Basis erhielten diese Vorstellungen durch die kürzlich geglückte Synthese des Achtring-Diquats 3^{5, 6)}, dessen Topomerisierungsschwelle, wie wir im Rahmen dieser Arbeit durch dynamische Protonenresonanz fanden, höher als 23 kcal/mol⁷⁾ liegt und das folglich als fixiertes Konformeres axial chiral sein sollte.

B. Synthesen

a. Diquats des 2,2'-Bipyridins

Ausgehend von 2,2'-Bipyridin gelang in Anlehnung an die Synthese von 3 die Darstellung von Diquat-Cyclen mit noch größerer Ringgliederzahl. Um auch bei den vielgliedrigen Cyclen starre, chirale Konformationen zu erhalten, wurden Reaktanten mit räumlich festgelegter Anordnung der funktionellen Gruppen eingesetzt, die zugleich auch den Ring-schluß bei der Synthese erleichtern, so daß auf die Anwendung des Verdünnungsprinzips verzichtet werden konnte.

Umsetzung von 2,2'-Bipyridin mit 1.8-Bis(brommethyl)naphthalin in siedendem Acetonitril lieferte nach einwöchiger Reaktionszeit das gewünschte Dibromid des Kations (4) in 60proz. Ausbeute.



4) 4a) Übersicht über Helicene und Heterohelicene: R. H. Martin, *Angew. Chem.* **86**, 727 (1974). — 4b) M. B. Groen, H. Schadenberg und H. Wynberg, *J. Org. Chem.* **36**, 2797 (1971). — 4c) M. B. Groen und H. Wynberg, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 2968 (1971).

5) F. Vögtle und H. Förster, *Chemiker-Ztg.* **97**, 386 (1973).

6) F. D. Popp und D. K. Chesney, *J. Heterocycl. Chem.* **9**, 1165 (1972).

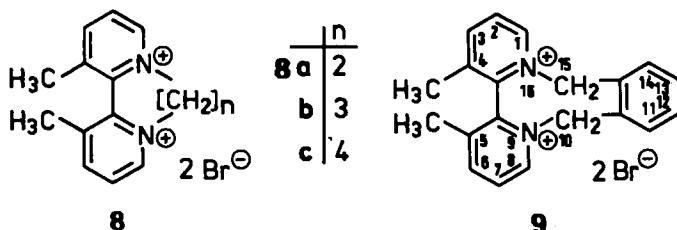
7) Übersicht: H. Günther, NMR-Spektroskopie, Thieme-Verlag, Stuttgart 1973, dort weitere Literaturhinweise.

Das gleichfalls neungliedrige **5** war dagegen durch analoge Umsetzung mit 1,3-Bis-(brommethyl)benzol nicht erhältlich. In einer Ausweichreaktion bildete sich das nicht-cyclische Diquartärsalz **6**. Molekülmodelle zeigen dementsprechend, daß die Ringspannung in dem hypothetischen Cyclus **5** außerordentlich groß sein muß.

Die Darstellung des ersten zehngliedrigen Diquats **7** gelang durch Umsetzung von 2,2'-Bipyridin mit 2,2'-Bis(brommethyl)biphenyl in guter (70proz.) Ausbeute. Die glatte Synthese dieser neuen Diquats mittlerer Ringgröße ist insofern bemerkenswert, als die Darstellung gleichgliedriger aliphatisch überbrückter Bipyridin-Salze **2** ($n > 4$) bisher nicht gelungen ist ⁶⁾.

b. Diquats des 3,3'-Dimethyl-2,2'-bipyridins

Im bekannten Diquat **8a** erreicht die Verdrillung der beiden Pyridinringebenen einen Winkel von 52° ⁸⁾ (vgl. Tab. 1), während er für das unmethylierte **2a** nur 9° beträgt ⁹⁾. Da die Überbrückung zum nichtebenen Achtring **9**, wie Molekülmodelle zeigen, kein eingeebnetes Bipyridinsystem voraussetzt, ist es verständlich, daß das Dibromid **9** des Dikations bei der Umsetzung von 3,3'-Dimethyl-2,2'-bipyridin mit 1,2-Bis(brommethyl)benzol in immerhin 50proz. Ausbeute entsteht.



c. Diquats des 1-(2-Pyridyl)isochinolin

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung interessiert das 1-(2-Pyridyl)isochinolin-System, weil es, was die sterische Hinderung betrifft, eine formale Verbindung zwischen den 2,2'-Bipyridin- und 3,3'-Dimethyl-2,2'-bipyridin-Systemen herstellt. Wie aus der Abschätzung in Abb. 1 ersichtlich ist, beschränkt sich die sterische Hinderung im 1-(2-Pyridyl)isochinolin auf die Überlappung der H-Atome in den Positionen 3' und 8. Die räumliche Störung sollte zwar größer als im 2,2'-Bipyridin, aber geringer als im 3,3'-Dimethyl-2,2'-bipyridin sein.

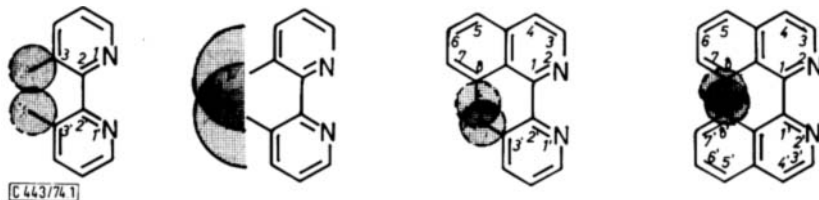


Abb. 1. Sterische Überlappungssphären beim 2,2'-Bipyridin, 3,3'-Dimethylbipyridin ¹⁰⁾, beim 1-(2-Pyridyl)isochinolin und beim 1,1'-Biisochinolin

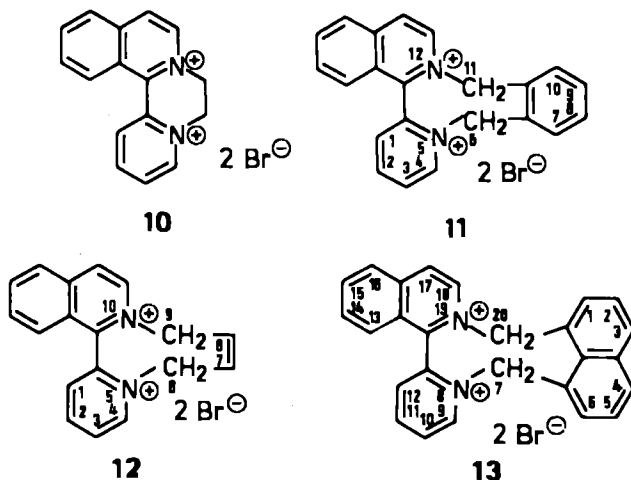
⁸⁾ T. McL. Spotswood und C. I. Tanzer, Aust. J. Chem. **20**, 1213 (1967).

⁹⁾ I. C. Calder, T. McL. Spotswood und C. I. Tanzer, Aust. J. Chem. **20**, 1195 (1967).

¹⁰⁾ H. Irving und A. Hampton, J. Chem. Soc. **1955**, 430.

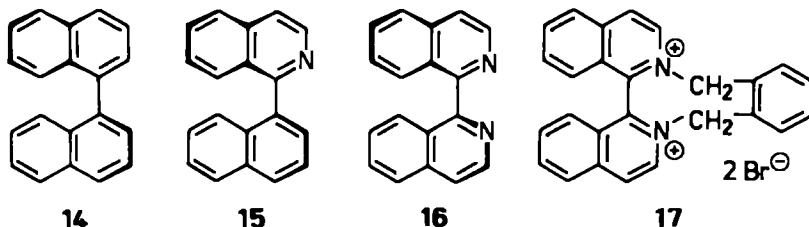
Boon und Homer¹¹⁾ beschrieben 1959 das einzige bisher bekannte Diquat 10 des 1-(2-Pyridyl)isochinolins.

Die bisher nicht beschriebenen Umsetzungen von 1-(2-Pyridyl)isochinolin mit 1,2-Bis(brommethyl)benzol, (Z)-1,4-Dibrom-2-buten und 1,8-Bis(brommethyl)naphthalin in Acetonitril führten nach einwöchiger Reaktionszeit in befriedigender Ausbeute zu den Salzen 11–13.



d. Diquats des 1,1'-Biisochinolins

1,1'-Binaphthalin (14)¹²⁾ und 1-(1-Naphthyl)isochinolin (15)¹³⁾ sind chiral. Beide wurden in die optischen Antipoden getrennt^{14, 15)}. Dagegen glückte es bisher nicht, 1,1'-Biisochinolin (16) in die Enantiomeren zu spalten; das basische Hydrogentartrat scheint allerdings Mutarotation zu zeigen¹⁶⁾.



¹¹⁾ Imperial Chemical Industries Ltd. (Erf. W. R. Boon und R. F. Homer), Brit. Pat. 815 348 (24. Juni 1959) [C. A. 53, 20680a (1959)].

¹²⁾ Zur sterischen Hinderung im 1,1'-Binaphthylsystem vgl. K. A. Kerr und J. M. Robertson, J. Chem. Soc. B 1969, 1146; S. F. Mason, R. H. Seal und D. R. Roberts, Tetrahedron 30, 1671 (1974).

¹³⁾ J. R. Pedersen, Acta Chem. Scand. 28, 213 (1974).

¹⁴⁾ R. E. Pincock und K. R. Wilson, J. Amer. Chem. Soc. 93, 1291 (1971).

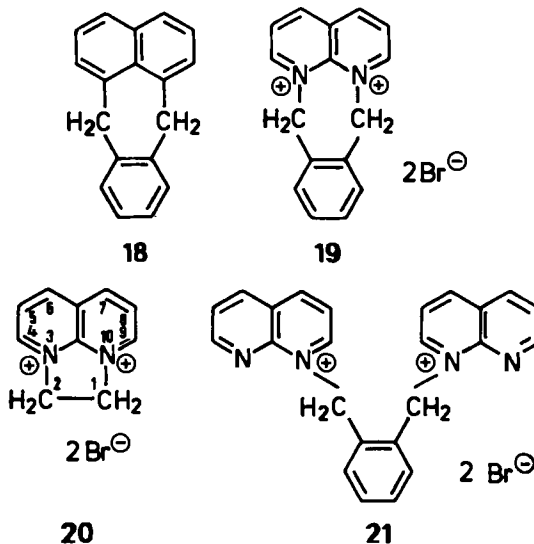
¹⁵⁾ J. R. Pedersen, Acta Chem. Scand. 26, 929 (1972).

¹⁶⁾ M. Crawford und I. F. B. Smyth, J. Chem. Soc. 1954, 3464.

Durch Umsetzung von 1,1'-Biisochinolin mit 1,2-Bis(brommethyl)benzol sollte das interessante helikale Gerüst **17** aufzubauen sein, dessen Trennung in Enantiomere möglich erscheint. Das Modell von **17** zeigt einen Winkel von ca. 60° zwischen den Isochinoliniumring-Ebenen. Die Ringtopomerisierung sollte hier besonders gehindert sein, da zur Starrheit des Achtringes die sterische Wechselwirkung der beiden Wasserstoffatome in 8,8'-Stellung der Isochinolinringe hinzukommt. Versuche, den *Cyclus 17* zu synthetisieren, schlugen jedoch bisher aus ungeklärten Gründen fehl. Allerdings erschwert die aufwendige Darstellung präparativer Mengen des 1,1'-Biisochinolins¹⁷⁾ notwendige Variationen der Reaktionsbedingungen.

e. Dikationen des 1,8-Naphthyridins

Ein weiteres zum Studium der konformativen Beweglichkeit einladendes System leitet sich von den „Dihydro-Pleiadenen“ **18** ab¹⁸⁾, wenn formal zwei Kohlenstoffatome des Naphthalinrings durch Stickstoffatome ersetzt werden. Durch Umsetzung von 1,8-Naphthyridin mit 1,2-Bis(brommethyl)benzol sollte es grundsätzlich möglich sein, zum Diazonia-Analogen **19** des 7,12-Dihydropleiadens zu gelangen. Zwar schlug der Versuch, das Kation **19** darzustellen, bisher fehl¹⁹⁾; die erst kürzlich beschriebene glatte Bildung des 1,2-Dihydroimidazo[1,2,3-*ij*][1,8]naphthyridinium-dibromids (**20**)²⁰⁾ zeigt aber, daß die cyclische Diquaternierung des 1,8-Naphthyridins im Prinzip durchführbar ist.



Die Umsetzung von 1,8-Naphthyridin mit 1,2-Bis(brommethyl)benzol in wenig *o*-Dichlorbenzol als Lösungsmittel liefert nach zwanzigminütigem Erhitzen einen hellgelben Feststoff, der unter Stickstoff abgesaugt werden kann. Aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum

¹⁷⁾ ^{17a)} F. H. Case, *J. Org. Chem.* **17**, 471 (1952). — ^{17b)} I. W. Elliot und R. B. McGriff, ebenda **22**, 514 (1957). — ^{17c)} A. T. Nielsen, ebenda **35**, 2489 (1970).

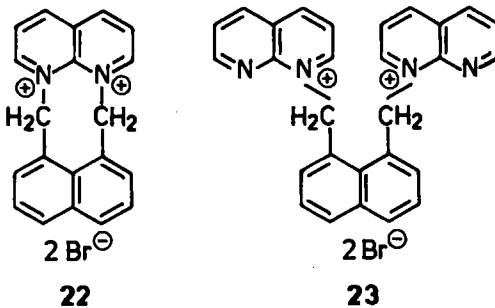
¹⁸⁾ P. T. Lansbury, *Accounts Chem. Res.* **2**, 210 (1969).

¹⁹⁾ F. Vögtle und H. Förster, unveröffentlicht.

²⁰⁾ I. F. Eckhard, R. Fielden und L. A. Summers, *Chem. Ind. (London)* **1973**, 275

geht jedoch hervor, daß die nicht cyclisierte Verbindung **21** vorliegt, was durch Massenspektrum, Stickstoff- und Bromanalyse bestätigt wird.

Der Versuch, eine zu **19** analoge Verbindung **22** durch Umsetzung von 1,8-Naphthyridin mit 1,8-Bis(brommethyl)naphthalin unter Stickstoffatmosphäre in wenig siedendem *o*-Dichlorbenzol als Solvens zu erhalten, ergab gleichfalls nicht das gewünschte Produkt, vielmehr entsteht das nichtcyclische Salz **23**. In Tab. 5 sind die ¹H-NMR-Daten der nichtcyclischen Quartärsalze **21** und **23** des 1,8-Naphthyridins zum Vergleich mit aufgenommen.



C. Stereochemie der synthetisierten Diquats

a. Protonenresonanz-Ergebnisse

Aus der Differenz der chemischen Verschiebung der Pyridin-Protonen 3-H (3'-H) und 5-H (5'-H) in den Diquats **2** — das 3-H (3'-H)-Signal verschiebt sich mit steigender Brückenlänge nach höherem Feld — lassen sich nach einer von *Calder et al.*⁹⁾ angegebenen Methode die Winkel zwischen den Pyridiniumring-Ebenen abschätzen. Für die neuen Diquats **3**, **4** und **7** ergeben sich nach dieser Näherungsmethode die in Tab. 1 zusammengestellten chemischen Verschiebungen und Winkel, deren zwischen 60 und 70° liegende Werte gut mit den an Dreiding- und Frameworkmodellen gemessenen übereinstimmen. Beim Diquat **7** befinden sich allerdings nach Modellbetrachtungen ein Pyridinium- und ein Phenylenring nahezu parallel übereinander; dementsprechend erscheinen im ¹H-NMR-Spektrum die Absorptionen der aromatischen Protonen insgesamt bei höherer Feldstärke.

Tab. 1. Chemische Verschiebungen (δ -Werte, ppm; in D₂O) und Verdrillungswinkel des Bipyridiniumsystems.

Als Stellungsziffern der Protonen werden einheitlich diejenigen an den Pyridinringen angegeben

	3-H (3'-H)	5-H (5'-H)	$\Delta\delta$	κ	Lit.
2a	8.98	8.35	0.62	9°	9)
2b	8.51	8.39	0.12	60°	9)
2c	8.41	8.46	0.05	80°	9)
3	8.67	8.56	0.11	60°	
4	9.02	9.00	0.02	70°	
7	8.17	8.03	0.14	60°	
8a	(2.63) ^{a)}	8.20	—	52°	8)

^{a)} Absorption der Methylprotonen.

Der Vergleich mit den Diquats **2b** und **2c** zeigt, daß trotz größerer Brückenlänge in den hier beschriebenen Cyclen die Verdrillung der Pyridinium-Ebenen geringer ist. Wir schreiben dies der Versteifung des mittgliedrigen Ringes von **4** bzw. **7** durch die jeweils ankondensierten Aromaten zu.

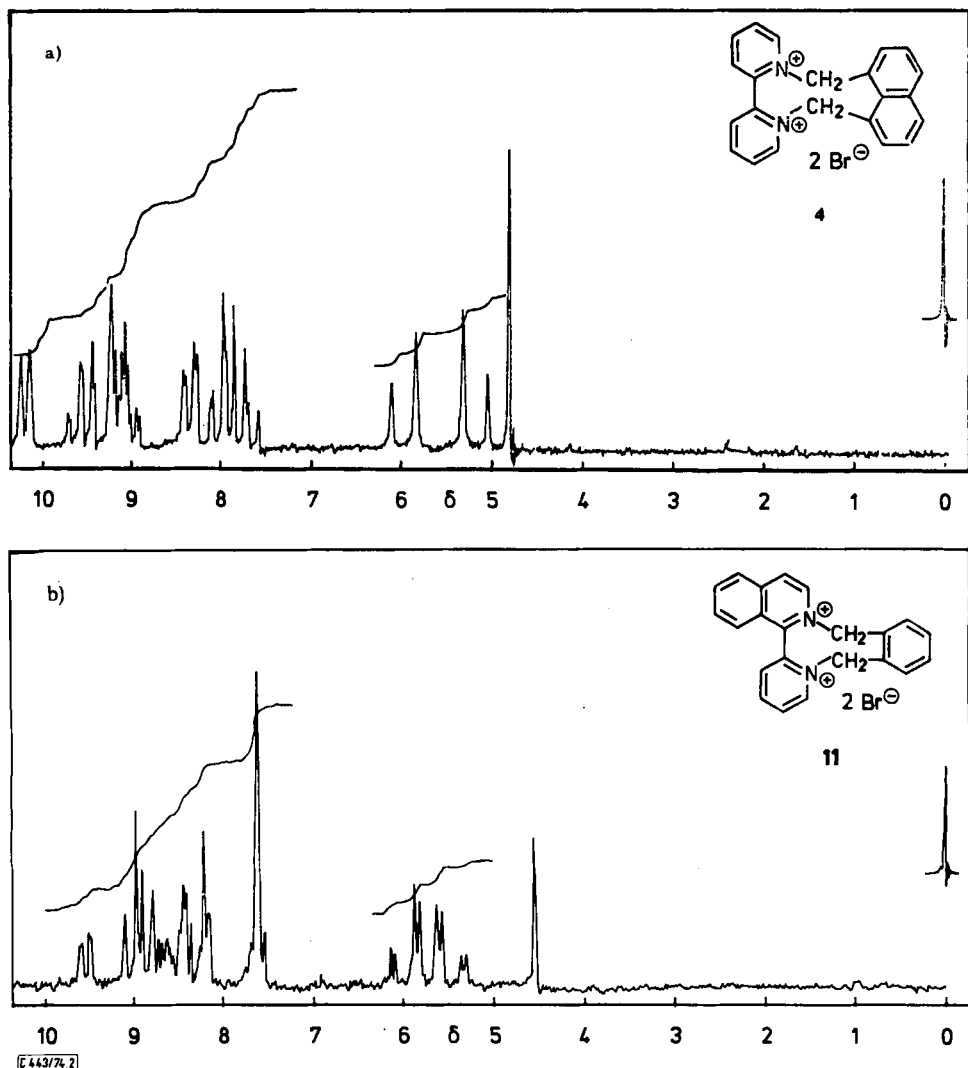


Abb. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Kationen **4** und **11** (in D_2O , 60 MHz)

Das AB-System ($\delta_{\text{A}} = 5.90$; $\delta_{\text{B}} = 5.54$; $J_{\text{AB}} = 21.4$ Hz) der diastereotopen CH_2 -Protonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3** bleibt beim Erhitzen einer Probe in Hexadeuterio-äthylenglycol als Lösungsmittel bis 200°C erhalten. Die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger für die Ringtopomerisierung ergibt sich hieraus zu >23 kcal/mol. Das Molekül **3** ist konformativ starr und folglich – mit einer C_2 -Achse als einzigem Symmetrieelement –

chiral. Orientierende Versuche zur Racemattrennung durch Umsetzung von **3** mit (*d*)-Silbertartrat und anschließende fraktionierte Kristallisation zeigten, daß eine Antipodentrennung prinzipiell möglich ist.

Abb. 2a zeigt das auch für **4** charakteristische AB-System der diastereotopen Methylenprotonen, das bei **11** (Abb. 2b) wegen der Nichtäquivalenz der beiden Methylengruppen zweifach auftritt.

Auch die neun- und zehngliedrigen Diquats **4** und **7** erweisen sich als konformativ so starr, daß bis über 100°C – unterhalb der Temperatur beginnender Zersetzung – keine Koaleszenz der AB-Systeme der diastereotopen Methylenprotonen beobachtet wird*).

b. UV-Spektren

Für die Vergleichsverbindungen **2** und **8** wird mit zunehmender Brückenlänge eine Verschiebung der langwelligsten Bande nach kürzeren Wellen sowie Extinktionsabnahme beobachtet⁹⁾. Der Schluß auf eine sukzessive Vergrößerung des Verdrillungswinkels zwischen den heterocyclischen Ringen innerhalb dieser Reihen scheint berechtigt. Bei den neuen Diquats wird ein so einfacher Zusammenhang zwischen Ringgliederzahl und Verdrillungsgrad wegen des schwierig abzuschätzenden Einflusses der an der Brücke haftenden Aromatenringe nicht gefunden. Die Benzo- und Naphtho-Verbindungen **3**, **4** bzw. **11**, **13** absorbieren – trotz unterschiedlicher Brückengliederzahlen – bei nahezu gleicher Wellenlänge; die Extinktion steigt jedoch jeweils beim Übergang vom acht- zum neungliedrigen Ringsystem. Die Dimethylbipyrido-Verbindung **9** entspricht in ihrem Absorptionsverhalten weitgehend den gleichgliedrigen Cyclen **3** und **8c** (Tab. 2).

Der zehngliedrige Cyclen **7** weicht von den bisher beschriebenen Systemen durch seine vergleichsweise kurzwellige und schwache Absorption ab; trotzdem scheint sich der aus den chemischen Verschiebungen abgeleitete Verdrillungswinkel der Pyridiniumringe nicht wesentlich von denen der übrigen mittelgliedrigen Diquats zu unterscheiden, in gutem Einklang mit Molekülmodell-Betrachtungen.

Tab. 2. UV-Daten der neuen Diquartärsalze des 2,2'-Bipyridins, des 3,3'-Dimethyl-2,2'-bipyridins und des 1-(2-Pyridyl)isochinolins sowie der Vergleichssubstanzen **2** und **8** (in H₂O)

	λ_{\max} [nm]	$\epsilon \cdot 10^{-4}$		λ_{\max} [nm]	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
2a	296	1.55	8a	309	1.6
b	288	1.54	b	298	1.48
c	274	1.30	c	279	1.42
3	278	1.30	9	280	1.30
4	280	1.90	11	280	1.16
7	255	1.03	13	280	1.90

c. Massenspektren

MS-Untersuchungen an Diquats sind bisher kaum beschrieben. Einige Gemeinsamkeiten der Massenspektren der Acht- bis Zehnrings-Systeme seien erwähnt. Es tritt in der Regel kein Molekül (M^+)- bzw. M^{2+} -Peak auf. In allen Fällen findet man die Molekül-

*¹⁾ Die AB-Systeme der diastereotopen CH₂-Protonen können als Beweis dafür dienen, daß die beschriebenen Diquat-Cyclen nicht doppelte oder vielfache Größe haben.

peaks der Synthesekomponenten bzw. deren Fragmente. Als Basispeak erscheint bei den Diquats des 2,2'-Bipyridins der letzterem entsprechende Peak bei m/e 156, bei den Quartärsalzen des Naphthyridins weist der Peak bei m/e 130 (Naphthyridin) die höchste Intensität auf. Das Fragmentierungsmuster bei m/e 79 und 81 belegt in allen Fällen die Anwesenheit des Broms.

d. Polarographische Untersuchung

In der Einleitung wurde auf die ausgeprägte herbizide Wirkung des Diquats **2a** für alle grünen Pflanzen hingewiesen. Boon erkannte bereits, daß die Wirkung streng an einen gewissen Potentialbereich gebunden ist²¹⁾. Dieser wird begrenzt von dem Redoxpotential von -432 mV für den Elektronenüberträger Ferredoxin und den Werten von -316 mV bei pH 7 bzw. 378 mV bei pH 9 für die reversiblen Reduktionen in der Diphosphopyridin- und Triphosphopyridinnucleotid-Reihe. Alle Diquats, deren Redoxpotentiale in diesem Bereich liegen, sollten herbizide Wirkung zeigen; aus gleichen Redoxpotentialwerten kann jedoch nicht auf gleiche herbizide Aktivität geschlossen werden, da auch die unterschiedliche Resorption durch die Pflanze eine Rolle spielt.

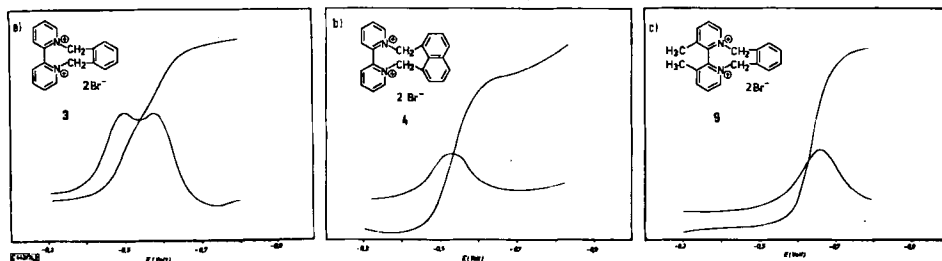


Abb. 3. Gleich- und Wechselstrompolarogramme für a) **3**, b) **4** und c) **9** in Dimethylformamid gegen Ag/AgCl in Acetonitril

Tab. 3. Polarographische Potentiale E_1 und E_2 (in mV) der Systeme **3**, **4** und **9** sowie einiger Vergleichsverbindungen in Dimethylformamid gegen eine Ag/AgCl-Elektrode

	E_1	E_2
2,2'-Bipyridin	-213 (rev.)	-268 (irrev.)
3,3'-Dimethyl- 2,2'-bipyridin	-233 (quasirev.)	-275 (irrev.)
2a	-290 (rev.)	-770 (rev.)
b	-560 (rev.)	-890 (rev.)
3	-490 (rev.)	-600 (rev.)
4	-530 (rev.)	—
9	-640 (irrev.)	—

Bei der Bestimmung der Redoxpotentiale der Diquats **2a**–**c** stellten Homer und Tomlinson²²⁾ einen Einfluß der Brückengliederzahl auf das Redoxpotential fest. Je länger die Brücke zwischen den beiden Pyridiniumringen, desto negativer ist das Redoxpotential

²¹⁾ L. A. Summers, Z. Naturforsch. **29B**, 89 (1974).

²²⁾ R. F. Homer und T. E. Tomlinson, J. Chem. Soc. **1964**, 2498.

(Tab. 3). Dieser Sachverhalt wurde auf die geringer werdende Stabilität des Diquat-Radikals gegenüber dem Stammcyclus zurückgeführt. Die Delokalisation des freien Elektrons wird offenbar durch die zunehmende Abweichung von der Koplanarität eingeschränkt.

Im Rahmen dieser Arbeit interessierten die Redoxpotentiale der mittelgliedrigen Diquats und ihr Vergleich mit bereits untersuchten Systemen. Die Bestimmung der Redoxpotentiale kann bei reversibel verlaufender Elektrodenreaktion über die polarographischen Halbstenpotentiale erfolgen²³⁾. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Wie aus Abb. 3a hervorgeht, ist das System 3 für beide Stufen reversibel; E_1 und E_2 erscheinen in Dimethylformamid gerade noch getrennt. Bei den Systemen 4 und 9 konnten nur die Werte für E_1 bestimmt werden, da sich hier starke Adsorptionsphänomene an den Elektroden bemerkbar machen, die eine exakte Auswertung nicht zulassen.

Herrn Prof. Dr. S. Hünig danken wir für die Ermöglichung der polarographischen Messungen, für die Aufnahme und Auswertung Herrn Dipl.-Chem. M. Horner. Herrn Dipl.-Chem. N. Pelz sind wir für die Aufnahme der Massenspektren dankbar.

Experimenteller Teil

Alle angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert. UV-Spektren: Beckman-Spektralphotometer DB-G. IR-Spektren: Beckman-Gerät Modell IR 33. Massenspektren: Gerät CH 7 der Firma Varian-MAT. ¹H-NMR-Spektren: Varian-Geräte A 60 und T 60. Polarographische Untersuchungen: Gerät PAR 170 der Firma Princeton Applied Research. Zum Antrieb der rotierenden Elektroden diente der Rührmotor 2-RDr der Firma Heynan, München. Es wurde eine rotierende Platinelektrode mit 400 U/min verwendet. Als Leitsalz wurde Tetrabutylammonium-fluorborat in einer molaren Konzentration von $5 \cdot 10^{-2}$ gewählt, die Depolarisatorkonzentration war etwa $5 \cdot 10^{-4}$ mol/Liter. Der Voltvorsub bei Gleich- und Wechselstrompolarographie betrug 5 mV/s. Die Wechselstromfrequenz war 60 Hz, die Amplitude des Wechselstroms 10 mV (pp). Als Referenzelektrode diente eine Ag/AgCl-Elektrode in Acetonitril.

Die folgenden Versuche wurden unter Stickstoffatmosphäre und mit entgasten Lösungsmitteln durchgeführt, da die entstehenden Salze im feuchten Zustand hydrolyse- und oxidationsempfindlich sind²⁴⁾.

4,5-Dimethyl-10,15-dihydrobenzo[[dipyrido[1,2-a:2',1'-c]][1,4]diazocindium-dibromid (9): 1.00 g (5.43 mmol) 3,3'-Dimethyl-2,2'-bipyridin werden mit 1.43 g (5.43 mmol) 1,2-Bis(brommethyl)benzol in 24.0 g *o*-Dichlorbenzol als Lösungsmittel 4 h bei 120–160°C erhitzt. Der ausgefallene Niederschlag wird unter Stickstoff in einer Umkehrfritte abgesaugt und zunächst aus Methanol unter Zusatz von Aktivkohle, dann aus Methanol/Aceton/Äther umkristallisiert. Ausb. 1.20 g (50%), farblose Kristalle mit Schmp. 286–288°C.

[C₂₀H₂₀N₂]Br₂ (448.2) Ber. Br 35.65 N 6.25 Gef. Br 36.00 N 6.36

6,11-Dihydrobenzo[6,7]pyrido[2',1':3,4][1,4]diazocino[2,1-a]isochinolinindium-dibromid (11): 1.00 g (4.85 mmol) 1-(2-Pyridyl)isochinolin wird unter Stickstoff mit 1.28 g (4.85 mmol) 1,2-Bis(brommethyl)benzol 6 d in 100 ml absol. Acetonitril unter Rückfluß erhitzt. Die ausgefallenen,

²³⁾ S. Hünig, J. Groß und W. Schenk, Liebigs Ann. Chem. 1973, 324.

²⁴⁾ I. C. Calder, T. McL. Spotswood und W. H. F. Sasse, Tetrahedron Lett. 1963, 95.

hellgelben Kristalle werden in einer Umkehrfritte unter N₂ abgesaugt und aus Methanol/Aceton/Äther umkristallisiert. Ausb. 1.55 g (68%), farblose Kristalle mit Schmp. 238°C (Zers.).

[C₂₂H₁₈N₂]Br₂ (470.2) Ber. Br 33.98 N 5.95 Gef. Br 33.99 N 6.09

Nach diesem allgemeinen Verfahren wurden auch die Diquats 4, 7, 12 und 13 dargestellt (s. Tab. 4).

Tab. 4. Schmelzpunkte, Ausbeuten und Analysen der dargestellten Diquats

-dibromid	Nr.	% Ausb.	Schmp. [°C]	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse	
					Br	N
7 <i>H</i> ,18 <i>H</i> -Naphtho[1,8- <i>fg</i>]-dipyrido[1,2- <i>a</i> :2',1'- <i>c</i>]-[1,4]diazonindium-	4	60	260 (Zers.)	[C ₂₂ H ₁₈ N ₂]Br ₂ (470.2)	Ber. 33.98 Gef. 34.00	5.95 5.97
10,19-Dihydrodibenzo[<i>fh</i>]-dipyrido[1,2- <i>a</i> :2',1'- <i>c</i>]-[1,4]diazecindium-	7	70	185 (Zers.)	[C ₂₄ H ₂₀ N ₂]Br ₂ (496.3)	Ber. 32.20 Gef. 32.10	5.64 5.04 ^{a)}
6,9-Dihydropyrido[2',1':3,4]-[1,4]diazocino[2,1- <i>a</i>]-isochinolindium-	12	52	260 (Zers.)	[C ₁₈ H ₁₆ N ₂]Br ₂ (420.1)	Ber. 38.03 Gef. 35.18 ^{a)}	6.66 6.80
7 <i>H</i> ,20 <i>H</i> -Naphtho[1',8':6,8]-pyrido[2'',1'':3,4][1,4]-diazonino[2,1- <i>a</i>]isochinolindium-	13	60	208 (Zers.)	[C ₂₆ H ₂₀ N ₂]Br ₂ (520.3)	Ber. 30.71 Gef. 30.80	5.38 5.32

^{a)} Wegen der Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit stoßen Reinigungsoperationen für diese beiden Substanzen auf Schwierigkeiten.

Tab. 5. ¹H-NMR-Daten (δ-Werte, ppm) der dargestellten Diquartärsalze (in D₂O, 60 MHz, TMS ext.)

	Aromatische Protonen am Heterocyclus	Aromatische Protonen am Carbocyclus	CH ₂ -Protonen
4	9.00–10.15 (m, 8 H)	7.5–8.5 (m, 6 H)	δ _A = 5.22 δ _B = 5.90 J _{AB} = 16 Hz
7	8.03–8.76 (m, 8 H)	7.0–7.5 (m, 8 H)	δ _A = 5.87 δ _B = 6.02 J _{AB} = 18 Hz
9 ^{a)}	8.32–9.24 (m, 6 H)	7.52 (s, 4 H)	δ _A = 5.45 δ _B = 5.88 J _{AB} = 16 Hz
11	8.0–9.6 (m, 10 H)	7.56 (s, 4 H)	δ _A = 5.51 δ _B = 5.96 J _{AB} = 16 Hz
12	8.0–10.0 (m, 10 H)	5.4–6.6 (m, 6 H)	–
13	8.0–10.0 (m, 10 H)	7.0–8.0 (m, 6 H)	δ _A = 4.89 δ _B = 5.78 δ _{A'} = 5.06 δ _{B'} = 5.60 J _{AB} = 16 Hz J _{A'B'} = 16 Hz
21	8.08–9.70 (m, 12 H)	7.41 (s, 4 H)	6.76 (s, 4 H)
23	8.00–9.32 (m, 12 H)	7.10–7.83 (m, 6 H)	6.83 (s, 4 H)

^{a)} CH₃-Absorption: δ = 2.6 ppm (s, 6 H).

Quartärsalze des 1,8-Naphthyridins

1,8-Bis[(1,8-naphthyridinio)methyl]naphthalin-dibromid (23): 1.00 g (7.70 mmol) 1,8-Naphthyridin und 2.48 g (7.70 mmol) 1,8-Bis(bromomethyl)naphthalin werden getrennt in je 15 ml *o*-Dichlorbenzol gelöst, anschließend die Lösungen vereinigt. Der sich nach etwa 1 min abscheidende Nieder-

schlag wird unter N_2 in einer Umkehrfritte abgesaugt und aus Methanol/Aceton/Äther umkristallisiert. Das Salz fällt als hellgelbes Pulver vom Schmp. $138^\circ C$ (Zers.) aus. Ausb. 1.80 g (41 %).

$[C_{28}H_{22}N_4]Br_2$ (574.3) Ber. C 56.19 H 3.85 N 5.95 Gef. C 56.28 H 3.96 N 5.84

1,2-Bis[(1,8-naphthyridinio)methyl]benzol-dibromid (21): 1.00 g (7.70 mmol) 1,8-Naphthyridin und 2.03 g (7.70 mmol) 1,2-Bis(brommethyl)benzol werden in 30 ml *o*-Dichlorbenzol 30 min bei $140^\circ C$ erhitzt. Der sich dabei abscheidende Feststoff wird unter N_2 abgesaugt und aus Methanol/Aceton/Äther umkristallisiert. Das Salz stellt ein gelbes Pulver vom Schmp. $263^\circ C$ (Zers.) dar. Ausb. 1.68 g (42 %).

$[C_{24}H_{20}N_4]Br_2$ (524.3) Ber. Br 30.48 N 10.68 Gef. Br 30.42 N 10.58

[443/74]