

Aminobenzole, XI¹⁾

Alkylierung von 1,3,5-Tripyrrolidinobenzol

Franz Effenberger*, Karl Ernst Mack²⁾, Klaus Nagel³⁾ und Rolf Niess

Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung der Universität Stuttgart,
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 20. April 1976

1,3,5-Tripyrrolidinobenzol (**1**) reagiert mit Alkylhalogeniden in einer S_N2-Reaktion zu den Cyclohexadienyliumhalogeniden (σ -Komplexen) **2**, **7** bzw. **10**, die als Modells-substanzen für die elektrophile Aromatensubstitution den *Meisenheimer*-Komplexen bei der nucleophilen Aromatensubstitution entsprechen. Sie lassen sich mit Basen zu den Alkylaromaten **4**, **8** bzw. **13** deprotonieren. Neben der C-Alkylierung von **1** wird gleichzeitig auch N-Alkylierung beobachtet, lediglich Benzylbromide ergeben ausschließlich C-Alkylierung zu **2f–k** bzw. **7a–c**. — Unter den angewandten Reaktionsbedingungen kann eine der C-Alkylierung vorgelagerte N-Reaktion ausgeschlossen werden. Von den ω,ω' -Dibrom-n-alkanen reagieren die niederen Homologen (C₂ und C₃) über eine primäre C-Alkylierung und anschließende intramolekulare N-Reaktion zu den Indolinium-**9a** bzw. Chinolinium-bromiden **9b**. Die höheren Homologen (C₄, C₅ und C₁₀) verknüpfen zwei Tripyrrolidinobenzole **1** über C,C- (**10**), C,N- (**11**) und N,N-Alkylierung (**12**).

Aminobenzenes, XI¹⁾

Alkylation of 1,3,5-Tripyrrolidinobenzene

1,3,5-Tripyrrolidinobenzene (**1**) reacts with alkyl halides through an S_N2 reaction to give cyclohexadienylium halides (σ -complexes) **2**, **7**, or **10**, which are model substances for electrophilic aromatic substitution in a manner analogous to the *Meisenheimer*-compounds for nucleophilic aromatic substitution. They can be deprotonated with bases to produce the alkylbenzenes **4**, **8**, or **13**. N-Alkylation is observed simultaneously with C-alkylation except for benzyl bromides which show only C-alkylation to **2f–k** and **7a–c**, respectively. — Under the reaction conditions employed for C-alkylation a preceding N-alkylation can be excluded. The lower homologues (C₂ and C₃) of the ω,ω' -dibromo-n-alkanes react through an initial C-alkylation and a subsequent intramolecular N-reaction to produce indolinium **9a** and quinolinium bromides **9b**, respectively. The higher homologues (C₄, C₅, and C₁₀) lead to a coupling of two tripyrrolidinobenzenes **1** by C,C- (**10**), C,N- (**11**) and N,N-alkylation (**12**).

Bei der elektrophilen Aromatensubstitution ist im allgemeinen die Bildung von Benzeniumionen (σ -Komplexe) für die Gesamtreaktionsgeschwindigkeitsbestimmend. Der Nachweis von σ -Komplex-Zwischenstufen ist wegen der schnellen Deprotonierung zu Substitutionsprodukten nur in besonderen Fällen gelungen. Starke Elektrophile begünstigen die Bildung der σ -Komplexe relativ zur

¹⁾ X. Mitteil.: P. Fischer, W. Kurtz und F. Effenberger, Chem. Ber. **107**, 1305 (1974).

²⁾ Teil der Dissertation K. E. Mack, Univ. Stuttgart 1974.

³⁾ Teil der Dissertation K. Nagel, Univ. Stuttgart 1972.

Deprotonierung; ihr $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Nachweis gelingt bei tiefen Temperaturen⁴⁻⁶). Auch bei der Chlorierung und Nitrierung⁷) sowie der Alkylierung⁸) persubstituierter Benzole, bei denen Deprotonierung nicht mehr möglich ist, konnten σ -Komplexe nachgewiesen werden.

Die Stabilisierung der σ -Komplexe kann sowohl durch sterische als auch elektronische Faktoren erfolgen. So sprechen positive primäre Isotopeneffekte bei der Halogenierung von 1,3,5-Tri-*tert*-butylbenzol⁹) und 1,3,5-Trineopentylbenzol¹⁰) für eine sterisch bedingte Stabilisierung der Zwischenstufen, die jedoch in diesen Fällen nicht isoliert werden konnten. Eine elektronische Stabilisierung ist am ehesten bei Hydroxy- und Aminobenzolen zu erwarten.

Bei der Bromierung von 2-Hydroxy-6,8-naphthalindisulfonsäure wurde eine Zwischenverbindung gefunden, bei der es sich jedoch nicht um einen σ -Komplex handelt, sondern um die chinoide Verbindung, wie $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen wurde¹¹). Auch die Bromierung sterisch gehinderter Phenole läuft über entsprechende chinoide Zwischenstufen¹²). Die bereits bei Raumtemperatur ablaufenden Isomerisierungs- und Disproportionierungsreaktionen von *p*-Bromphenolen werden zwar über Benzeniumionen formuliert¹³), doch werden auch hierbei wahrscheinlich chinoide Zwischenstufen durchlaufen. Aufgrund der Abstufung der σ_p^+ -Werte ($\text{OH} - 0,92$, $\text{N}(\text{CH}_3)_2 - 1,70$)¹⁴) sollten nämlich Isomerisierungs- und Disproportionierungsreaktionen bei Brom-*N,N*-dimethylanilin unter milderen Bedingungen ablaufen als bei Bromphenolen, wenn vergleichbare Reaktionszwischenstufen auftreten. Das Gegenteil ist jedoch der Fall, wie ausführliche Untersuchungen gezeigt haben¹⁵).

Aminobenzole können als ambidente Nucleophile mit einem Elektrophil entweder am Aminostickstoff oder am Benzolkern reagieren. So erfolgt z. B. die Protonierung von *N,N*-Dimethylanilin ausschließlich am Stickstoff, während mit dem Triphenylmethylcarbeniumion ausschließlich die kerntritylierte Verbindung entsteht, wobei allerdings eine eventuelle *N*-Tritylierung unter den angewandten Reaktionsbedingungen reversibel wäre¹⁶).

Bei 1,3,5-Triaminobenzolen wird durch den kumulierten positiv elektromeren Einfluß der zueinander *m*-ständigen Aminogruppen die Nucleophilie der Ring-C-Atome 2, 4 und 6 so erhöht, daß z. B. bei der Protonierung *N*- und *C*-protonierte Verbindungen miteinander im Gleichgewicht vorliegen¹⁷). Bei symmetrischen Tris(dialkylamino)benzolen¹⁸) sind die Benzenium-Zwischenstufen so stark mesomeriestabilisiert, daß weder die Rückreaktion zu den Ausgangsverbindungen noch eine Deprotonierung spontan erfolgt. Bei der Halogenierung¹⁹), Acylierung und

⁴) G. A. Olah, R. H. Schlosberg, R. D. Porter, Y. K. Mo, D. P. Kelley und G. D. Mateescu, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 2034 (1972).

⁵) G. A. Olah und S. J. Kuhn, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 6541 (1958).

⁶) R. Nakane, T. Oyama und A. Natsubori, J. Org. Chem. **33**, 275 (1968).

⁷) G. A. Olah, H. C. Lin und Y. K. Mo, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 3667 (1972).

⁸) W. von E. Doering, M. Saunders, H. G. Boyton, H. W. Earhart, E. F. Wadley, W. R. Edwards und G. Lober, Tetrahedron **4**, 178 (1958).

⁹) E. Baciocchi, G. Illuminati, G. Sleiter und F. Stegel, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 125 (1967).

¹⁰) J. Marton, Acta Chem. Scand. **23**, 3321 und 3329 (1969) [C. A. **72**, 89505a und b (1970)].

¹¹) M. Christen und Hch. Zollinger, Helv. Chim. Acta **45**, 2057 und 2066 (1962); M. Christen, W. Koch, W. Simon und Hch. Zollinger, ebenda, S. 2077.

¹²) V. V. Ershov und A. A. Volod'kin, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk **1962**, 730 [C. A. **57**, 12337c (1962)].

¹³) E. J. O'Bara, R. B. Balsley und J. Starer, J. Org. Chem. **35**, 16 (1970).

¹⁴) J. March, Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanism, and Structure S. 241, McGraw-Hill Book Company, New York-St. Louis-San Francisco-Toronto-London-Sydney 1968.

¹⁵) F. Effenberger und P. Menzel, Angew. Chem. **83**, 535 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 493 (1971).

¹⁶) M. K. Eberhardt und G. Chuchani, J. Org. Chem. **37**, 3649 (1972).

¹⁷) T. Yamaoka, H. Hosoya und S. Nagakura, Tetrahedron **26**, 4125 (1970).

¹⁸) F. Effenberger und R. Niess, Chem. Ber. **101**, 3787 (1968).

¹⁹) P. Menzel und F. Effenberger, Angew. Chem. **84**, 954 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 922 (1972).

Sulfonylierung²⁰⁾ sowie der Alkylierung²¹⁾ und Protonierung²²⁾ konnten thermisch stabile σ -Komplexe in kristalliner Form isoliert werden, was eine getrennte Untersuchung der Teilschritte der elektrophilen Aromatensubstitution erlaubt.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die nichtkatalysierte Alkylierung von 1,3,5-Tripyrrolidinobenzol (**1**) mit mono- und bifunktionellen Alkylhalogeniden.

Alkylierung mit monofunktionellen Alkylhalogeniden

Bei der Umsetzung von **1** mit äquimolaren Mengen monofunktioneller Alkylhalogenide erfolgt sowohl *N*- als auch *C*-Alkylierung. Die ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung der öligen Reaktionsprodukte ergab, daß Gemische aus 1-Alkyl-2,4,6-tripyrrolidino-cyclohexadienylium-halogeniden **2a**–**e** und *N*-Alkyl-*N*-(3,5-dipyrrolidinophenyl)pyrrolidinium-halogeniden **3a**–**e** entstanden waren (Tab. 1, exp. Teil). Eine quantitative präparative Trennung der Salze **2** und **3** gelang – allerdings unter hohen Substanzverlusten – durch mehrfaches Umfällen (Tab. 2, exp. Teil). Außerdem ließen sich aus den ethanolischen Reaktionslösungen durch Deprotonieren von **2** mit Natriumethanolat die 1-Alkyl-2,4,6-tripyrrolidinobenzole **4** in sehr guten Ausbeuten als blaßgelbe bis grüne Kristalle ausfällen, während die Pyrrolidiniumsalze **3** aus dem Filtrat isoliert und z. T. in die schwerlöslichen Perchlorate **6** übergeführt wurden (Tab. 3, exp. Teil).

Bei der Umsetzung von **1** mit *tert*-Butylbromid konnten wir nur das Bromid des σ -Komplexes **2** (R = H, X = Br) isolieren (Ausb. 100%), wobei offensichtlich eine Bromwasserstoff-Eliminierung aus *tert*-Butylbromid durch Tripyrrolidinobenzol (**1**) erfolgt.

Benzylbromide reagieren bereits bei Raumtemperatur unter ausschließlicher *C*-Alkylierung zu den σ -Komplexen **2f**–**k**, die zur Analyse ebenfalls in die entsprechenden Perchlorate **5** übergeführt wurden.

Hervorzuheben ist die Stabilität der σ -Komplexe **2**. Ihre Deprotonierung zu den Alkylaromaten **4** erfolgt bei Raumtemperatur erst in Gegenwart starker Basen wie Natriumalkoholat (Tab. 3, exp. Teil). Die *C*-Protonierung der 1-Alkyl-2,4,6-tripyrrolidinobenzole **4** gelingt mit starken Protonensäuren. So erhielten wir aus **4** mit äquimolaren Mengen 57proz. Iodwasserstoffsäure (X = I) die entsprechenden 1-Alkyl-2,4,6-tripyrrolidino-cyclohexadienylium-iodide **2** (X = I) und mit äquimolaren Mengen 70proz. Perchlorsäure die entsprechenden 1-Alkyl-2,4,6-tripyrrolidino-cyclohexadienylium-perchlorate **5** (Tab. 2, exp. Teil), die auch durch Anionenaustausch mit Natriumperchlorat aus den σ -Komplexen **2** entstehen.

Bei der *C*-Alkylierung stark nucleophiler Aromaten konnte ein S_N2-Mechanismus nachgewiesen werden²³⁾. Zur Prüfung dieser Frage in dem vorliegenden Fall haben wir **1** mit äquimolaren Mengen Methyl- und Ethyliodid bei 80°C in Acetonitril bis zu einem Umsatz von 90% umgesetzt. Bei gleicher Produktverteilung von **2** zu **3** (70 zu 20%) war dieser Umsatz im Falle von Methyljodid nach 22 min und von Ethyliodid nach 450 min erreicht. Der Quotient der Reaktionszeiten Methyljodid/Ethyliodid von ≈ 20 liegt somit

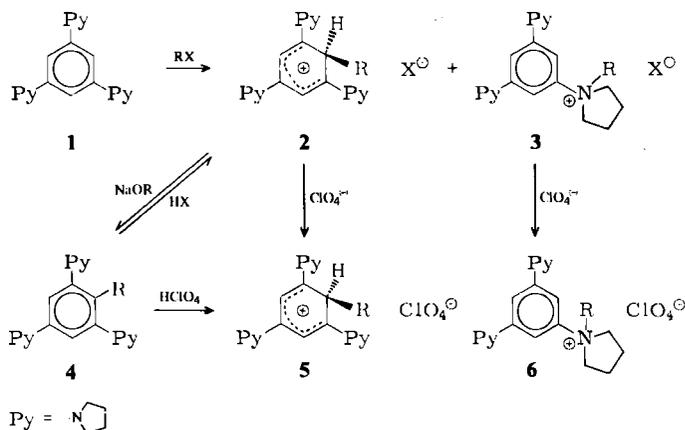
²⁰⁾ P. Menzel und F. Effenberger, *Angew. Chem.* **87**, 71 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 62 (1975).

²¹⁾ R. Niess, K. Nagel und F. Effenberger, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 4265.

²²⁾ F. Effenberger und R. Niess, *Angew. Chem.* **79**, 1100 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 1067 (1967).

²³⁾ H. Hart und H. S. Eleuterio, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 516 (1954).

in derselben Größenordnung wie die in der Literatur angegebenen Werte für die Reaktivitäten einer S_N2 -Reaktion (30²⁴) und 17,6²⁵), die allerdings unter anderen Bedingungen ermittelt wurden. Exakte kinetische Untersuchungen²⁶) erbrachten den Beweis, daß die hier beschriebene C-Alkylierung tatsächlich nach einem S_N2 -Mechanismus abläuft.



R	X	R
CH ₃	I	2a, 3a
C ₂ H ₅	I	2b, 3b
i-C ₃ H ₇	I	2c, 3c
n-C ₃ H ₇	Br	2d, 3d
n-C ₄ H ₉	Br	2e, 3e
(C ₆ H ₅) ₂ CH	Br	2f
p-CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₂	Br	2g
C ₆ H ₅ CH ₂	Br	2h
p-ClC ₆ H ₄ CH ₂	Br	2i
p-NO ₂ C ₆ H ₄ CH ₂	Br	2k
CH ₃		4a, 5a, 6a
C ₂ H ₅		4b, 5b, 6b
i-C ₃ H ₇		4c, 5c
n-C ₃ H ₇		4d
n-C ₄ H ₉		4e, 5e
(C ₆ H ₅) ₂ CH		4f, 5f
p-CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₂		4g, 5g
C ₆ H ₅ CH ₂		4h, 5h
p-ClC ₆ H ₄ CH ₂		4i, 5i
p-NO ₂ C ₆ H ₄ CH ₂		4k, 5k

Für die N-Alkylierungsprodukte 3 beobachteten wir in Acetonitril bei 80°C N→C-Umlagerung. So erhielten wir aus dem N-Methylderivat 3a innerhalb von 7 Tagen eine Umalkylierung zum σ -Komplex 2a, während das entsprechende Perchlorat 6a keine Reaktion zeigte. Setzte man jedoch dem Perchlorat 6a eine äquimolare Menge an Tripyrrolidinobenzol (1) zu, so beobachtete man nach 60 Tagen wiederum nahezu quantitative Bildung des σ -Komplexes 5a.

Unter denselben Reaktionsbedingungen erfolgte mit dem N-Ethylderivat 3b innerhalb von 60 Tagen Umlagerung zu einem σ -Komplex, der sich zwar deprotonieren läßt, bei dem es sich jedoch nicht um den erwarteten σ -Komplex 2b handelt. Eine Strukturzuordnung des erhaltenen Umlagerungsproduktes ist uns noch nicht gelungen. Die Umlagerungsreaktionen wurden ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt (s. exp. Teil). Eine Umalkylierung des N-Isopropylderivates 3c gelang unter den Reaktionsbedingungen infolge von Zersetzung nicht. Die Abhängigkeit der Umalkylierungsgeschwindigkeiten bei den

²⁴) A. Streitwieser jr., Chem. Rev. **56**, 571 (1965).

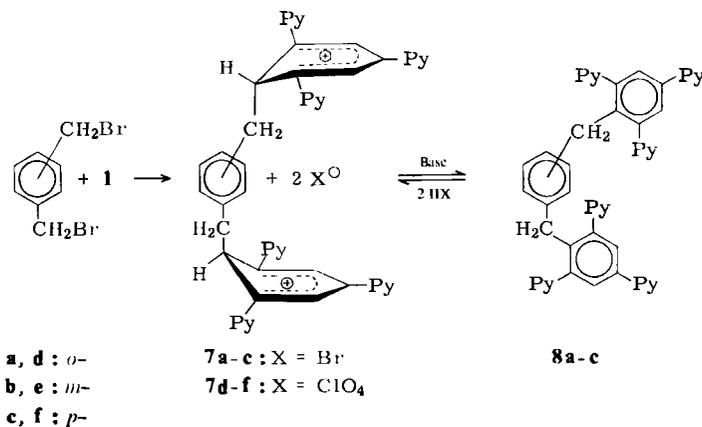
²⁵) I. Dostrovsky und E. D. Hughes, J. Chem. Soc. **1946**, 157.

²⁶) P. Fischer, K. E. Mack, E. Mössner und F. Effenberger, Chem. Ber. **110**, 181 (1977), nachstehend.

stallinen Zustand für die Methylverbindung **2a** die Struktur II mit einer Winkelung von 15° zwischen dem planaren Pentadienylum-Teil und dem tetraedrischen C mit axial angeordneter Methylgruppe gesichert^{20, 27)}.

Alkylierung mit bifunktionellen Alkylhalogeniden

Alkylierungsreaktionen von **1** mit bifunktionellen Alkylierungsagentien führten zu unterschiedlichen Ergebnissen. Im Falle der Bis(brommethyl)benzole erfolgt analog zur Reaktionsweise der Benzylbromide ausschließlich C-Alkylierung zu **7a–c** (X = Br). Mit Basen lassen sich diese σ -Komplexe in die Bis(2,4,6-tripyrrolidinobenzyl)benzole **8a–c** überführen, die wiederum mit 70proz. Perchlorsäure die Perchlorate **7d–f** ergeben. **7e** erhielten wir auch durch Anionenaustausch von **7b** mit Perchlorat.



Im Falle der Dibromalkane $\text{Br}-[\text{CH}_2]_n-\text{Br}$ erhielten wir bei $n = 2, 3$ ein Gemisch aus **2** und den cyclischen Verbindungen **9a, b** zu etwa gleichen Teilen, während wir bei $n = 4, 5, 10$ Gemische aus den Bromiden der σ -Komplexe **10c–e** (Ausb. ca. 85%), den Ammoniumverbindungen **12c–e** und den gemischten σ -Komplex-Ammoniumverbindungen **11c–e** (Ausb. ca. 15%) isolierten. Eine Trennung der Verbindungen **11** und **12** gelang nicht, ihre Ausbeutebestimmung erfolgte ¹H-NMR-spektroskopisch.

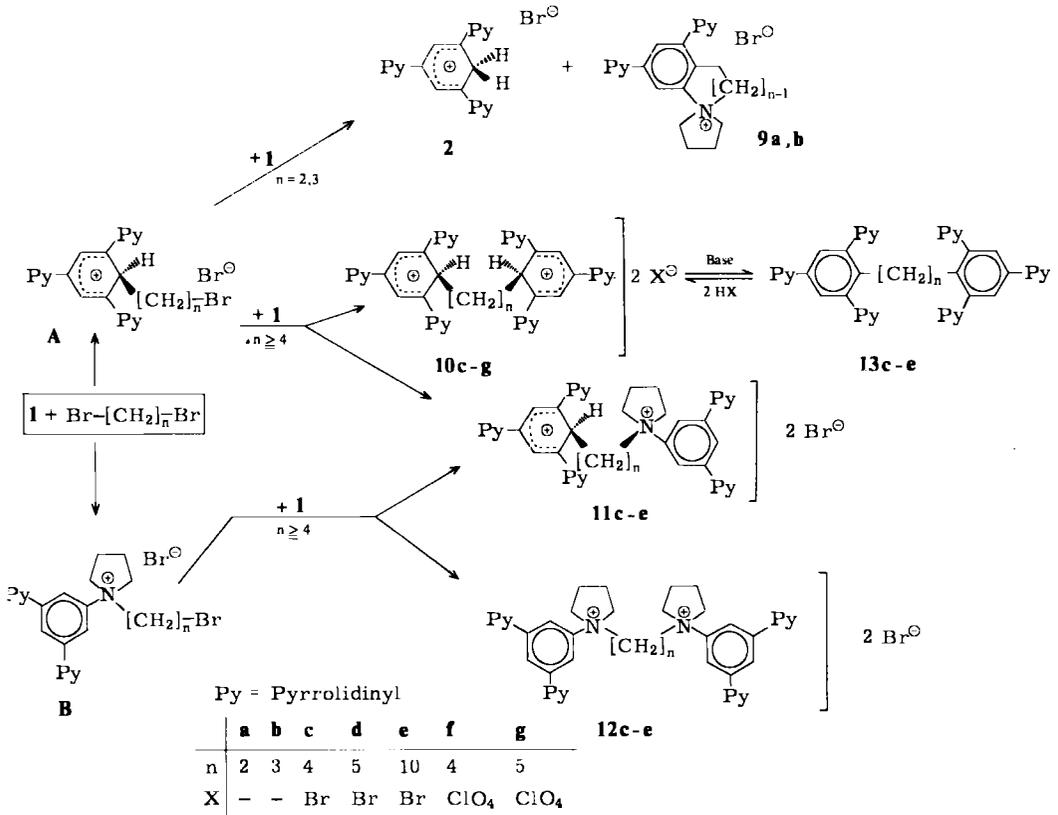
Die Bildung der angeführten Reaktionsprodukte ist nach folgendem Reaktionsschema zu deuten (s. S. 171):

Die Dibromalkane können mit Tripyrrolidinobenzol (**1**) zunächst einseitig reagieren, wobei als C-Alkylierungsprodukt der σ -Komplex **A** und als N-Alkylierungsprodukt die Ammoniumverbindung **B** entstehen müßte. Die Weiterreaktion dieser nicht isolierten Intermediärprodukte mit **1** kann wiederum unter C- oder N-Alkylierung erfolgen. Im Falle der niederen Dibromalkane ($n = 2, 3$) tritt offensichtlich bevorzugt die Bildung von **A** ein, das dann mit **1** zu **2** und den energetisch begünstigten 5- bzw. 6-Ringverbindungen **9a, b** weiterreagiert.

Dagegen entstehen im Falle der höheren Dibromalkane ($n \geq 4$) beide Intermediärprodukte **A** und **B** nebeneinander, wobei mit **1** aus **A** die σ -Komplexe **10c–e** (C-Alkyli-

²⁷⁾ J. J. Stezowski, unveröffentl. Versuche.

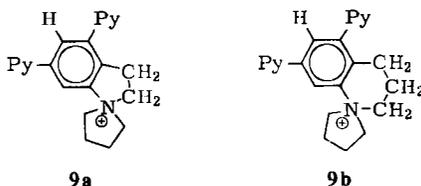
rung) sowie die Verbindungen **11** (*N*-Alkylierung) gebildet werden, und aus **B** die Ammoniumverbindungen **12** (*N*-Alkylierung) sowie ebenfalls die Verbindungen **11** (*C*-Alkylierung).



Die Umsetzung der σ -Komplexe **10c–e** mit Natriumalkoholat führte auch hier zu den entsprechenden Alkylbenzolen **13c–e**, deren Protonierung mit 70proz. Perchlorsäure die entsprechenden Perchlorate (**10f, g**) ergab.

Die chemischen Verschiebungen der Ringprotonen in den σ -Komplexen **7a–c** und **10c–e** ($\delta = 4.75 \pm 0.1$ ppm) sind mit denen der Verbindungen **2** bzw. **4** vergleichbar, was den Schluß auf analoge Struktur- und Mesomerieverhältnisse erlaubt. Die nicht isolierten Verbindungen **11** und **12** konnten aufgrund der Vergleichbarkeit der ¹H-NMR-Spektren mit denen der Verbindungen **3** identifiziert werden.

Bemerkenswert ist die elektronische und sterische Beeinflussung der chemischen Verschiebung der Ringprotonen in den Verbindungen **9**. In der Fünfringverbindung **9a** wird für das zum Ammoniumstickstoff *p*-ständige H-Atom gleiche chemische Verschiebung wie für H^c in **3a–c** gefunden, während in der Sechsringverbindung **9b** das Signal des zum Ammoniumstickstoff *p*-ständigen H-Atoms um 0.51 ppm nach tieferem Feld verschoben erscheint. Daraus ist auf ungestörte Mesomerie in **9a** und sterische Mesomeriehinderung in **9b** zu schließen.



Die bei der Reaktion symmetrischer Trinitrobenzole mit Nucleophilen entstehenden Cyclohexadienyl-Anionen (*Meisenheimer-Komplexe*) haben als Modellverbindungen für die *nucleophile* Aromatensubstitution große Bedeutung erlangt.

Mit den in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Cyclohexadienylum-halogeniden (σ -Komplexe) liegen nunmehr – analog zu den *Meisenheimer-Komplexen* – Modellverbindungen für die *elektrophile* Aromatensubstitution vor. Die große Stabilisierung der Benzenium-Zwischenstufe erlaubt die getrennte Untersuchung der Teilschritte der elektrophilen Aromatensubstitution. In der nachstehenden Mitteilung²⁶⁾ wird dies durch kinetische Befunde am Beispiel des Alkylierungsschrittes demonstriert.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Kernresonanzspektrometer T-60 bzw. A-60 der Fa. Varian.

Alkylierung von 1,3,5-Tripyrrolidinobenzol (1) mit Alkylhalogeniden

a) *Allgemeines*: Die Suspension von äquimolaren Mengen (50 mmol) Alkylhalogenid und 1 in 40 ml absol. Ethanol wird erhitzt, anschließend Ethanol abdestilliert und das zurückbleibende grün bis braun gefärbte Öl bei 60°C/0.01 Torr getrocknet. Die schwarzgrünen Kristalle werden ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht (Tab. 1).

b) *Isolierung der 1-Alkyl-2,4,6-tripyrrolidinocyclohexadienylum-halogenide 2*: Die nach a) erhaltenen Öle werden in 10 ml Ethanol gelöst und während mehrerer Tage portionsweise mit 50 ml Ether (im Falle der Benzylverbindungen tropfenweise mit 30 ml Ether) versetzt – bei zu rascher Etherzugabe bilden sich wieder Öle. Die gelb bis gelbgrün gefärbten Kristalle werden durch wiederholtes Umfällen gereinigt.

c) *Isolierung der N-Alkyl-N-(3,5-dipyrrolidinophenyl)pyrrolidinium-halogenide 3 und 1-Alkyl-2,4,6-tripyrrolidinobenzole 4*: Die nach a) erhaltenen Öle werden in 20 ml Ethanol gelöst, mit 20 ml ethanolischem Natriumethanolat (aus 1 g Na) versetzt und auf –30°C gekühlt. Der gelbbraun gefärbte voluminöse Niederschlag wird abfiltriert und aus 20 ml Ethanol oder 15 ml Acetonitril umkristallisiert. Die gelb bis braun gefärbten Kristalle von 4 werden durch mehrfaches Umkristallisieren gereinigt.

Das ethanolische Filtrat wird im Falle der Iodide portionsweise mit 20 ml Wasser versetzt, im Falle der Bromide zur Trockne eingeeengt. Im Falle der Iodide wird die ausgefallene Substanz, im Falle der Bromide der Rückstand mit Wasser gewaschen, in 20 ml Ethanol gelöst und portionsweise mit 400 ml Ether versetzt. Bei –30°C fallen die farblosen Iodide oder Bromide 3 aus; ihre Reinigung erfolgt durch wiederholtes Umfällen oder Überführung von 1 mmol 3 in das Perchlorat 6.

d) *Darstellung der 1-Alkyl-2,4,6-tripyrrolidinocyclohexadienylum-perchlorate 5g–k*: Die nach a) erhaltenen Öle werden in 10 ml Ethanol gelöst und mit 3 ml gesättigter Natriumperchlorat/Methanol-Lösung versetzt. Die ausgefallenen Kristalle werden durch Erwärmen des Reaktions-

Tab. I. Alkylierung von 1,3,5-Tripyrrolidinobenzol (I) mit Alkylhalogeniden

Alkyl- halogenid RX	g	mmol	I g	absol. C ₂ H ₅ OH ml	Reak- tions- zeit h	80°C	Reaktionsgemisch 2 + 3		Schmp.	%	Produktverteilung ^{b)}			
							Ausb. ^{a)} g	%			1-,2,4,6-tripyrrolidino- cyclohexadienylum-...	+	N-,...-N-(3,5-dipyrrolidino- phenyl)pyrrolidinium-...	
CH ₃ I	7.1	50	14.28	40	2	80°C	95	216-221°C (Zers.)	70	...	Methyl-...-iodid (2a)	30	...	Methyl-...-iodid (3a)
C ₂ H ₅ I	7.8	50	14.28	40	8	80°C	93	237-242°C	73	...	Ethyl-...-iodid (2b)	27	...	Ethyl-...-iodid (3b)
i-C ₃ H ₇ I	8.5	50	14.28	40	16	80°C	94	184°C	90	...	Isopropyl-...-iodid (2c)	10	...	Isopropyl-...-iodid (3c)
n-C ₃ H ₇ Br	1.23	10	2.86	10	10	80°C	91	169-172°C	85	...	n-Propyl-...-bromid (2d)	15	...	n-Propyl-...-bromid (3d)
n-C ₄ H ₉ Br	6.85	50	14.28	40	16	80°C	94	Öl	90	...	n-Butyl-...-bromid (2e)	10	...	n-Butyl-...-bromid (3e)
Reaktionsprodukt														
		Ausb. ^{a)}				1-,2,4,6-tripyrrolidinocyclohexadienylum-bromid 2								
		g				%								
		Schmp.												
(C ₆ H ₅) ₂ CHBr	12.35	50	14.28	40	16	80°C	23.3	88	180-185°C		-Benzhydryl- (2f)			
p-CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₂ Br	3.15	15	4.28	30	1	20°C	6.8	93	Öl		-p-Methoxybenzyl- (2g)			
C ₆ H ₅ CH ₂ Br	2.56	15	4.28	30	1	20°C	6.5	95	Öl		-Benzyl- (2h)			
p-ClC ₆ H ₄ CH ₂ Br	3.08	15	4.28	30	1	20°C	6.9	94	Öl		-p-Chlorbenzyl- (2i)			
p-O ₂ NC ₆ H ₄ CH ₂ Br	3.3	15	4.28	30	1	20°C	7.5	97	Öl		-p-Nitrobenzyl- (2k)			

^{a)} Rohausbeute.^{b)} ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt.

Tab. 2. Isolierung von 1-Alkyl-2,4,6-tripyrrolidinocyclohexadienylammonium-halogeniden **2** und -perchloraten **5**

1) durch Alkylierung von 1,3,5-Tripyrrolidinobenzol (**1**) mit Alkylhalogeniden nach a, b)
 2) durch Protonierung der 1-Alkyl-2,4,6-tripyrrolidinobenzole **4** mit 57proz. Iodwasserstoffsäure
 3) durch Anionenaustausch von **2** mit ClO_4^- nach d)
 4) durch Protonierung von **4** mit 70proz. Perchlorsäure

2 bzw. 5	Reinausb. g	%	Schmp. (Misch-Schmp.)	Farbe	Summenformel (Mol.-Masse)	Analysendaten C H N Cl Br I	isoliert nach
2a	1.84 0.285	9 22	223°C (223°C)	gelbgrün gelb	$\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{I}$ (427.3)	Ber. 53.39 7.08 9.83 Gef. 53.27 6.96 9.61	29.70 29.87
5a	ca. 80	80	186°C	gelb	$\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{ClO}_4$ (399.9)	Ber. 57.07 7.56 10.51 8.87 Gef. 57.22 7.49 10.70 8.93	(4)
2b	1.02 0.224	5 17	251°C (251–252°C)	gelbgrün gelb	$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_3\text{I}$ (441.4)	Ber. 54.43 7.30 9.52 Gef. 54.38 7.39 9.13	(1) (2)
5b	ca. 80	80	198°C	gelb	$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_3\text{ClO}_4$ (413.9)	Ber. 58.03 7.79 10.15 8.56 Gef. 57.91 7.72 9.98 8.68	(4)
2c	1.82 0.870	8 64	190–191°C (190–191°C)	gelbgrün gelbgrün	$\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{N}_3\text{I}$ (455.4)	Ber. 55.40 7.53 9.23 Gef. 55.34 7.69 9.09	27.86 28.08
5c	ca. 80	80	187°C	gelbgrün	$\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{N}_3\text{ClO}_4$ (428.0)	Ber. 58.93 8.01 9.82 8.28 Gef. 58.90 8.02 9.67 8.49	(4)
2d					nicht isoliert		
2e					nicht isoliert		
5e	ca. 80	80	168°C	grün fluoreszierend	$\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{N}_3\text{ClO}_4$ (441.9)	Ber. 59.78 8.21 9.51 8.02 Gef. 59.92 8.10 9.55 8.17	(4)

Tab. 2 (Fortsetzung)

2 bzw. 5	Reinausb. g	Schmp. (Misch-Schmp.) °C	Farbe	Summenformel (Mol.-Masse)	C	H	N	Cl	Br	I	isoliert nach
2f	19.2	187°C	gelbgrün	$C_{31}H_{38}N_3]Br$ (532.5)	Ber. 69.91 Gef. 69.99	7.20 7.27	7.89 7.73		15.01 15.14		(1)
5f	ca. 80	234°C	gelbgrün	$C_{31}H_{38}N_3]ClO_4$ (552.1)	Ber. 67.45 Gef. 66.96	6.94 6.50	7.61 7.64	6.42 6.55			(4)
2g	1.13	217°C	grün	$C_{26}H_{36}N_3O]Br$ (486.5)	Ber. 64.18 Gef. 64.74	7.46 7.49	8.64 8.88		16.43 16.13		(1)
5g	7.0	216°C	grün	$C_{26}H_{36}N_3O]ClO_4$ (506.0)	Ber. 61.71 Gef. 61.72	7.17 7.18	8.31 8.25	7.01 7.20			(3)
2h				nicht isoliert							
5h	6.4	98°C	grün	$C_{25}H_{34}N_3]ClO_4$ (476.0)	Ber. 63.11 Gef. 63.23	7.21 7.14	8.84 8.65	7.45 7.67			(3)
2i	1.94	224–226°C	grün	$C_{25}H_{33}ClN_3]Br$ (490.8)	Ber. 61.17 Gef. 60.99	6.77 6.72	8.56 8.60				(1)
5i	6.74	228°C	gelb	$C_{25}H_{33}ClN_3]ClO_4$ (510.4)	Ber. 58.83 Gef. 58.69	6.52 6.59	8.23 7.98	13.89 14.03			(3)
2k	5.1	265°C	rot (nach Zerklei- nern gelb)	$C_{25}H_{33}N_4O_2]Br$ (501.4)	Ber. 59.87 Gef. 59.68	6.63 6.55	11.17 10.96		15.94 16.01		(1)
5k	7.65	265°C	rot (nach Zerklei- nern orangerot)	$C_{25}H_{33}N_4O_2]ClO_4$ (521.0)	Ber. 57.63 Gef. 57.68	6.38 6.36	10.75 10.89	6.81 6.98			(3)

Tab. 3. Isolierung der 1-Alkyl-2,4,6-tripyrrolidinobenzole 4 (nach c) und der N-Alkyl-N-(3,5-dipyrrolidinophenyl)pyrrolidinium-halogenide 3 (nach c) sowie deren Überführung in Perchlorate 6 (nach e)

Reaktions- produkt	Reinausb. g	Reinausb. %	Schmp.	Farbe	Summenformel (Mol.-Masse)	C	H	N	Cl	I
3a	6.1	28	185°C	farbl.	C ₁₉ H ₃₀ N ₃ I (427.3)	Ber. 53.39 Gef. 53.27	7.08 6.90	9.83 9.68		29.70 29.74
6a	0.38	95	214 – 215°C	farbl.	C ₁₉ H ₃₀ N ₃ ClO ₄ (399.9)	Ber. 57.07 Gef. 56.88	7.56 7.59	10.51 10.24	8.86 8.68	
3b	5.52	24	205°C	farbl.	C ₂₀ H ₃₂ N ₃ I (441.4)	Ber. 54.43 Gef. 54.40	7.30 7.32	9.52 9.52		28.75 28.53
6b	0.38	92	242 – 243°C	farbl.	C ₂₀ H ₃₂ N ₃ ClO ₄ (413.9)	Ber. 58.04 Gef. 58.24	7.79 7.76	10.15 10.01	8.56 8.54	
3c	2.04	9	195°C (unter heftiger Gasentwicklung)	farbl.	C ₂₁ H ₃₄ N ₃ I (455.4)	Ber. 55.38 Gef. 55.35	7.52 7.35	9.23 8.99		27.86 28.03
4a	10.2	68	111 – 112°C	gelb	C ₁₉ H ₂₉ N ₃ (299.4)	Ber. 76.20 Gef. 76.11	9.76 9.71	14.03 14.04		
4b	11.0	70	81°C	gelb	C ₂₀ H ₃₁ N ₃ (313.5)	Ber. 76.62 Gef. 76.59	9.97 9.85	13.40 13.52		
4c	14.7	90	132°C	gelb	C ₂₁ H ₃₃ N ₃ (327.5)	Ber. 77.01 Gef. 76.96	10.16 10.01	12.82 13.02		
4d					nicht isoliert					
4e	15.4	90	73 – 74°C	hellgelb	C ₂₂ H ₃₅ N ₃ (341.5)	Ber. 77.37 Gef. 77.44	10.33 10.30	12.30 12.26		
4f	20.5	91	154°C	gelb	C ₃₁ H ₃₇ N ₃ (451.6)	Ber. 82.43 Gef. 82.25	8.26 8.30	9.31 9.33		
4g	5.8	95	93 – 94°C	hellgelb	C ₂₆ H ₃₅ N ₃ O (405.6)	Ber. 77.00 Gef. 77.08	8.70 8.77	10.36 10.25		
4h	5.3	95	94°C	blaußgelb	C ₂₅ H ₃₃ N ₃ (375.5)	Ber. 79.96 Gef. 80.15	8.86 8.82	11.19 11.91		
4i	5.6	91	123°C	farbl.	C ₂₅ H ₃₂ ClN ₃ (410.0)	Ber. 73.24 Gef. 73.18	7.87 7.81	10.25 10.07	8.65 8.80	
4k	6.05	96	134 – 135°C	gelb	C ₂₅ H ₃₂ N ₄ O ₂ (420.6)	Ber. 71.40 Gef. 71.22	7.61 7.61	13.32 13.11		

gemisches wieder in Lösung gebracht, die Lösung wird schnell filtriert und das Filtrat abgekühlt. Dabei fallen die Perchlorate analysenrein aus.

e) *Darstellung der N-Alkyl-N-(3,5-dipyrrolidinophenyl)pyrrolidinium-perchlorate 6a, b:* Die Lösung von 1 mmol **3** (= 427 mg **3a**, 440 mg **3b**) in 5 ml Methanol wird mit 1 ml einer gesättigten Natriumperchlorat/Methanol-Lösung versetzt und wie vorstehend beschrieben aufgearbeitet. Die isolierten Kristalle werden mit Wasser/Methanol (8/2) gewaschen.

Protonierung der 1-Alkyl-2,4,6-tripyrrolidinobenzole 4 mit

a) *57proz. Iodwasserstoffsäure zu 2:* Die Iodwasserstoffsäure wird unmittelbar vor der Umsetzung über rotem Phosphor destilliert. In die Lösung von 3.0 mmol **4** (**4a** = 898 mg, **4b** = 940 mg, **4c** = 982 mg) in 10 ml Chloroform und 10 ml Acetonitril läßt man bei -10°C 675 mg (3.0 mmol) iodfreie Iodwasserstoffsäure unter Rühren eintropfen, rührt noch 10 min, gibt 100 ml Ether zu, löst das ausfallende orangefarbene Öl in 10 ml Acetonitril und gibt portionsweise Ether zu. Hierbei fallen farbige Kristalle von **2** aus.

b) *70proz. Perchlorsäure zu 5:* 1.0 mmol **4** (**4e** = 341 mg, **4f** = 451 mg) wird in 10 ml Ethanol bei 50°C unter Rühren gelöst, mit 0.14 g (1.0 mmol) 70proz. Perchlorsäure versetzt und ohne weiteres Erwärmen 15 min gerührt. Nach Kühlen auf 0°C gibt man 15 ml Ether zu, wonach die Perchlorate **5** in ca. 95proz. Ausb. ausfallen. Nach Umfällen aus 20 ml Ethanol und portionsweisem Zugeben von Ether erhält man analysenreine Kristalle (Ausb. ca. 80%).

Umalkylierung

Die Lösungen von jeweils 0.10 mmol *N*-Methyl- (= 42.7 mg) (**3a**) und *N*-Ethyl-*N*-(3,5-dipyrrolidinophenyl)pyrrolidinium-iodid (= 44.1 mg) (**3b**), außerdem von 0.10 mmol (= 39.9 mg) *N*-Methyl-*N*-(3,5-dipyrrolidinophenyl)pyrrolidinium-perchlorat (**6a**) und 0.10 mmol (= 28.5 mg) 1,3,5-Tripyrrolidinobenzol (**1**) in einem Gemisch aus 0.5 ml CD_3CN und 0.25 ml CDCl_3 werden in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen auf 80°C erhitzt. Nach bestimmten Zeitabständen werden die ^1H -NMR-Spektren der rotbraun gefärbten Lösungen aufgenommen und die Abnahme an *N*-Alkyl-Verbindungen bestimmt. Die beim Auftragen der *N*-Alkylsalz-Konzentration gegen die Zeit erhaltenen Kurven zeigen bis ca. 95% Umsatz den für $\text{S}_{\text{N}}2$ erwarteten Verlauf. Die Halbwertszeit für **3a** beträgt $43\frac{1}{2}$ h, für **3b** ca. 18 Tage und für **6a** (in Gegenwart von **1**) ebenfalls ca. 18 Tage.

Alkylierung von 1,3,5-Tripyrrolidinobenzol (1) mit Bis(brommethyl)benzolen zu Bis(2,4,6-tripyrrolidinocyclohexadienylomethyl)benzol-dibromiden 7a–c, deren Überführung in Bis(2,4,6-tripyrrolidinobenzyl)benzole 8a–c und Darstellung der Bis(2,4,6-tripyrrolidinocyclohexadienylomethyl)benzol-diperchlorate 7d–f: Die Suspension von jeweils 30 mmol (8.56 g) **1** und 15 mmol (3.96 g) 1,2-, 1,3- oder 1,4-Bis(brommethyl)benzol in 40 ml Ethanol wird 12 h auf 80°C erwärmt. Nach Einengen der Reaktionslösungen bleiben dunkelgrüne Öle zurück, die bei 60°C i. Vak. getrocknet werden. Die grünen Öle und Feststoffe werden ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht, sie zeigen identische Spektren der σ -Komplexe **7a–c**. Eine präparative Aufarbeitung der Feststoffe ist nicht möglich, da sie stets wieder die Öle zurückbilden. Die Öle werden daher jeweils in 20 ml Ethanol gelöst und durch Zugabe von 20 ml einer Natriumethanolat/Ethanol-Lösung, die 1 g Natrium enthält, in die entsprechenden Bis(2,4,6-tripyrrolidinobenzyl)benzole **8a–c** übergeführt, die als gelbe Niederschläge ausfallen.

Zur Darstellung der Perchlorate **7d–f** wird jeweils 1.0 mmol **8a–c** (= 673 mg) mit 70proz. Perchlorsäure wie oben beschrieben in 10 ml Ethanol bei 50°C umgesetzt.

Ausb. an 1,2-Bis(2,4,6-tripyrrolidinocyclohexadienylomethyl)benzol-dibromid (**7a**): 11.4 g (91%) und an 1,2-Bis(2,4,6-tripyrrolidinobenzyl)benzol (**8a**): 8.5 g Rohprodukt, nach Umkristallisieren aus 80 ml Ethanol/20 ml Ether 6.5 g (64%) blaßgelbe Kristalle, Erweichungspunkt ab 235°C .

$\text{C}_{44}\text{H}_{60}\text{N}_6$ (673.0) Ber. C 78.52 H 8.99 N 12.49 Gef. C 78.40 H 9.01 N 12.69

1,2-Bis(2,4,6-tripyrrolidinocyclohexadienylmethyl)benzol-diperchlorat (7d) aus **8a**: Gelbe Kristalle, Erweichungspunkt ab 258°C.

$C_{44}H_{62}N_6$]2ClO₄ (873.9) Ber. C 60.46 H 7.15 Cl 8.11 N 9.62
Gef. C 60.45 H 7.13 Cl 8.10 N 9.76

Ausb. an *1,3-Bis(2,4,6-tripyrrolidinocyclohexadienylmethyl)benzol-dibromid (7b)*: 11.6 g (93%) und an *1,3-Bis(2,4,6-tripyrrolidinobenzyl)benzol (8b)*: 8.2 g Rohprodukt, nach Umkristallisieren aus 90 ml Ether 7.2 g (71%) blaßgelbe Kristalle, Schmp. 169–170°C.

$C_{44}H_{60}N_6$ (673.0) Gef. C 78.77 H 8.90 N 12.25

1,3-Bis(2,4,6-tripyrrolidinocyclohexadienylmethyl)benzol-diperchlorat (7e)

a) Aus **8b**: Gelbe Kristalle, Schmp. 193°C.

$C_{44}H_{62}N_6$]2ClO₄ (873.9) Gef. C 60.28 H 7.26 Cl 8.17 N 9.51

b) Aus **7b** durch Lösen des grünen Öls in 20 ml Ethanol, Zugabe von 20 ml gesättigter ethanolscher Natriumperchloratlösung, Abfiltrieren des grünen Niederschlages, nach Kühlen und Trocknen Ausb. 11.6 g (83%), Schmp. 193°C.

$C_{44}H_{62}N_6$]2ClO₄ (873.9) Gef. C 60.55 H 7.08 Cl 8.27 N 9.56

Ausb. an *1,4-Bis(2,4,6-tripyrrolidinocyclohexadienylmethyl)benzol-dibromid (7c)*: 11.8 g (94%) und an *1,4-Bis(2,4,6-tripyrrolidinobenzyl)benzol (8c)*: 8.7 g Rohprodukt, nach Umkristallisieren aus 30 ml Dimethylformamid 6.2 g (61%) gelbbraune Kristalle, Erweichungspunkt ab 210°C.

$C_{44}H_{60}N_6$ (673.0) Gef. C 78.44 H 8.90 N 12.46

1,4-Bis(2,4,6-tripyrrolidinocyclohexadienylmethyl)benzol-diperchlorat (7f) aus **8c**: Nach Umkristallisieren aus 30 ml Acetonitril/Methanol (1/1) braune Kristalle, Erweichungspunkt ab 250°C.

$C_{44}H_{62}N_6$]2ClO₄ (873.9) Gef. C 60.28 H 7.20 Cl 8.11 N 9.52

Alkylierung von 1 mit α,ω -Dibromalkanen: Die Suspension von jeweils 30 mmol (8.56 g) **1** und 15 mmol Dibromalkan in 40 ml Ethanol wird 12 h auf 80°C erwärmt. Nach Einengen der grünen und rotbraunen Reaktionslösungen bleiben Öle zurück, die wie folgt aufgearbeitet werden:

1. Die Öle werden i. Vak. bei 60°C getrocknet, hierbei entstehen Feststoffe, die an der Luft bald wieder ölig werden. Die Feststoffe werden ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht.

2. Die Öle werden mit 30 ml heißem Dimethoxyethan versetzt. Nach Abkühlen wird der feste Rückstand mit 20 ml Aceton/10 ml Ethanol gelöst und portionsweise mit 100–200 ml Ether versetzt.

3. Die Öle werden in 20 ml Ethanol gelöst, mit 30 ml einer Natriumethanolat/Ethanol-Lösung, die 1 g Natrium enthält, versetzt, der nach Kühlen ausgefallene farbige Niederschlag wird getrocknet.

4. Das nach 3. erhaltene Filtrat wird mit 400 ml Ether versetzt, auf –30°C gekühlt, die farblosen Kristalle werden aus 10 ml Ethanol durch portionsweises Zugabe von Ether umgefällt.

Alkylierung mit 2.81 g Dibromethan:

nach 1. 52% σ -Komplex von *1,3,5-Tripyrrolidinobenzol als Bromid (2)* und 48% *4,6-Dipyrrolidinospiro[indolin-1,1'-pyrrolidin]-1-ium-bromid (9a)*.

nach 2. gelbgrüne Nadeln von **2**, Schmp. 230–248°C, und schwarzgrüne Kristalle von **9a**, Schmp. 240–250°C.

nach 3. 4.3 g (50%) **1**.

nach 4. 2.47 g (42%) **9a**, Schmp. 239°C.

$C_{20}H_{30}N_3$]Br (392.4) Ber. C 61.22 H 7.70 Br 20.37 N 10.71
Gef. C 60.52 H 7.35 Br 20.39 N 10.45

392 mg (1 mmol) **9a** werden in 5 ml Methanol gelöst und mit 1 ml gesättigter Natriumperchlorat/Methanol-Lösung versetzt. Die ausgefallenen Kristalle werden durch Erwärmen wieder in Lösung gebracht, die Lösung wird filtriert und gekühlt. Ausb. 300 mg (73%) farbl. Nadeln an *4,6-Dipyrrolidinospiro[indolin-1,1'-pyrrolidin]-1-ium-perchlorat*, Schmp. 236°C.

$C_{20}H_{30}N_3]ClO_4$ (411.9) Ber. C 58.32 H 7.34 Cl 8.61 N 10.20
Gef. C 58.22 H 7.29 Cl 8.54 N 9.95

Alkylierung mit 3.03 g 1,3-Dibrompropan:

nach 1. 50% **2** und 50% *5,7-Dipyrrolidino-3,4-dihydrospiro[chinolin-1(2H),1'-pyrrolidin]-1-ium-bromid (9b)*.

nach 2. gelbgrüne Kristalle, Schmp. 212–216°C, nach ¹H-NMR-Spektrum: **9b**.

nach 3. 4.2 g (49%) **1**.

nach 4. 2.51 g (41%) farbl. Kristalle an **9b**, Schmp. 225°C.

$C_{21}H_{32}N_3]Br$ (406.4) Ber. C 62.05 H 7.94 Br 19.66 N 10.34
Gef. C 62.11 H 7.90 Br 19.63 N 10.27

Alkylierung mit 3.24 g 1,4-Dibrombutan:

nach 1. 88% *1,4-Bis(2,4,6-tripyrrolidinocyclohexadienylio)butan-dibromid (10c)* und ca. 10% Gemisch aus *1,4-Bis[1-(3,5-dipyrrolidinophenyl)pyrrolidinio]butan-dibromid (12c)* und *1-[1-(3,5-Dipyrrolidinophenyl)pyrrolidinio]-4-(2,4,6-tripyrrolidinocyclohexadienylio)butan-dibromid (11c)*.

nach 2. 3.05 g grüne Kristalle, Schmp. 245°C, nach Umkristallisieren aus 20 ml Aceton/20 ml Methanol 2.8 g (24%) gelbgrüne Kristalle von **10c**, Schmp. 264°C.

$C_{40}H_{62}N_6]Br_2$ (786.8) Ber. C 61.01 H 7.94 Br 20.31 N 10.68
Gef. C 60.87 H 7.98 Br 20.19 N 10.63

nach 3. 5.6 g hellbraune Kristalle, nach Umkristallisieren aus 30 ml Dimethylformamid 4.6 g (50%) *1,4-Bis(2,4,6-tripyrrolidinophenyl)butan (13c)*, Schmp. 179°C.

$C_{40}H_{60}N_6$ (624.9) Ber. C 76.87 H 9.68 N 13.45 Gef. C 76.86 H 9.55 N 13.61

1,4-Bis(2,4,6-tripyrrolidinocyclohexadienylio)butan-diperchlorat (10f): Aus **13c** wie unter Protonierung von **4** mit b) 70proz. Perchlorsäure beschrieben: gelbe Kristalle, Schmp. 262°C.

$C_{40}H_{62}N_6]2ClO_4$ (825.9) Ber. C 58.17 H 7.58 Cl 8.58 N 10.18
Gef. C 58.12 H 7.65 Cl 8.52 N 9.97

Alkylierung mit 3.45 g 1,5-Dibrompentan:

nach 1. 83% *1,5-Bis(2,4,6-tripyrrolidinocyclohexadienylio)pentan-dibromid (10d)* als Öl und ca. 15% Gemisch aus *1,5-Bis[1-(3,5-dipyrrolidinophenyl)pyrrolidinio]pentan-dibromid (12d)* und *1-[1-(3,5-Dipyrrolidinophenyl)pyrrolidinio]-5-(2,4,6-tripyrrolidinocyclohexadienylio)pentan-dibromid (11d)*.

nach 2. keine Kristalle.

nach 3. 6.9 g gelbe Kristalle, nach Umkristallisieren aus 20 ml Dimethylformamid/60 ml Acetonitril 5.8 g (61%) blassgelbe Kristalle von *1,5-Bis(2,4,6-tripyrrolidinophenyl)pentan (13d)*, Schmp. 113°C.

$C_{41}H_{62}N_6$ (639.0) Ber. C 77.06 H 9.78 N 13.16 Gef. C 76.97 H 9.62 N 13.25

1,5-Bis(2,4,6-tripyrrolidinocyclohexadienylio)pentan-diperchlorat (10g): Aus **13d** wie unter Protonierung von **4** mit b) 70proz. Perchlorsäure beschrieben: gelbe Kristalle, Erweichung ab 204°C.

$C_{41}H_{64}N_6]2ClO_4$ (839.9) Ber. C 58.63 H 7.68 Cl 8.44 N 10.08
Gef. C 58.48 H 7.52 Cl 8.36 N 9.73

Alkylierung mit 4.5 g 1,10-Dibromdecan:

nach 1. 85% 1,10-Bis(2,4,6-tripyrrolidinocyclohexadienylio)decan-dibromid (10e) als Öl und ca. 15% Gemisch aus 1,10-Bis[1-(3,5-dipyrrolidinophenyl)pyrrolidinio]decan-dibromid (12e) und 1-[1-(3,5-Dipyrrolidinophenyl)pyrrolidinio]-10-(2,4,6-tripyrrolidinocyclohexadienylio)decan-dibromid (11e).

nach 2. keine Kristalle.

nach 3. 6.75 g gelbe Kristalle, nach Umkristallisieren aus 100 ml Dimethylformamid 4.9 g (46%) graue Kristalle von 1,10-Bis(2,4,6-tripyrrolidinophenyl)decan (13e), Schmp. 189°C.

C₄₆H₇₂N₆ (709.1) Ber. C 77.90 H 10.24 N 11.86 Gef. C 77.71 H 10.18 N 11.76

[161/76]