

## ELEKTROCHEMISCHE SYNTHESE METALLORGANISCHER VERBINDUNGEN

### V\*. DAS VERHALTEN VON CYCLOOCTATETRAEN BEI DER ELEKTROCHEMISCHEN REDUKTION IN TETRAHYDROFURAN

H. LEHMKUHL, S. KINTOPF und E. JANSSEN

*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung Mülheim/Ruhr (Deutschland)*

(Eingegangen den 14. November 1972)

#### SUMMARY

The ion pairs  $[R_4EI]^+ [COT]^-$  and  $[R_4EI]_2^+ [COT]^{2-}$  (E = N, P) are observed as intermediates in the electrochemical reduction of cyclooctatetraene in the presence of tetraorganonium cations. The preparation of these ion pairs has been examined, and their reactions in THF have been followed by polarography and cyclic voltammetry and the reaction products isolated and identified.

Two polarographic waves are observed for COT, independent of the alkyl group (R = butyl, ethyl or methyl) in the tetraalkylammonium cation. In contrast to the interpretation of COT reduction in acetonitrile these two waves are assigned to reduction to the radical ion and the dianion. The reactions of the ion pairs  $[R_4N]_2^+ [COT]^{2-}$  (R = butyl, ethyl) lead (by Hofmann elimination) to cyclooctatrienes and their alkyl derivatives, causing a third polarographic wave.

The behaviour of ion pairs of ammonium cations with the anthracene dianion is similar;  $[P(C_4H_9)_4]^+ [COT]^{2-}$  forms butyridenphosphorane  $R_3P=CHC_3H_7$  and cyclooctatriene.

The standard potentials of alkali and alkali earth metal ions, which were determined in THF, are used in the discussion of the electrochemical formation of the COT dianion.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Bei der elektrochemischen Reduktion von Cyclooctatetraen in Gegenwart von Tetraorganonium-kationen können als Zwischenprodukte die Ionenpaare  $[R_4EI]^+ [COT]^-$  und  $[R_4EI]_2^+ [COT]^{2-}$  (E = N, P) entstehen, deren Bildung und Abreaktion in THF durch Polarographie, cyclische Voltammetrie sowie Isolierung und Identifizierung von Reaktionsprodukten untersucht werden. Unabhängig von der Art des Alkylrestes am Tetraalkylammoniumkation (R = Butyl, Äthyl, Methyl) treten immer zwei polarographische Stufen für COT auf, die im Gegensatz zur Interpretation der Verhältnisse in Acetonitril der Reduktion zum Radikal-Anion und zum Dianion zugeordnet werden müssen. Die Abreaktion des Ionenpaares  $[R_4N]_2^+$  -

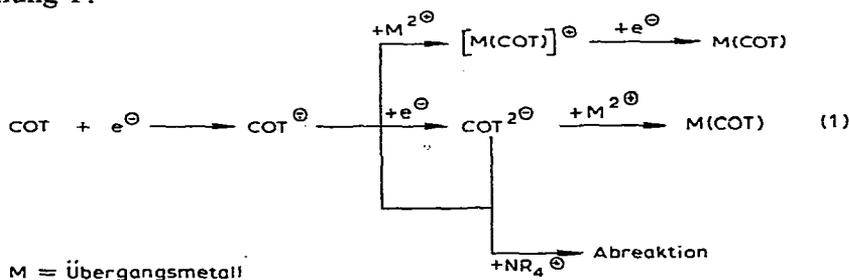
\* IV. Mitteilung siehe Ref. 1.

$[\text{COT}]^{2-}$  (R = Butyl, Äthyl) führt (durch Hofmann-Eliminierung) zu Cyclooctatrienen und zu deren Alkylderivaten, die eine dritte polarographische Stufe verursachen. Ionenpaare der Ammoniumkationen mit Anthracendianion verhalten sich ähnlich. Aus  $[\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_2^+ [\text{COT}]^{2-}$  entstehen Tributylbutyliden-phosphoran  $\text{R}_3\text{P}=\text{CHC}_3\text{H}_7$  und Cyclooctatrien.

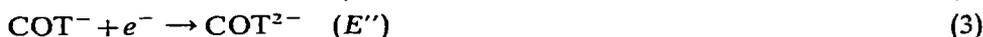
Die in THF bestimmten Standardpotentiale der Alkali- und Erdalkalimetalle werden zur Diskussion der elektrochemischen Bildung des COT-Dianions herangezogen.

## EINLEITUNG UND DISKUSSION

Elektrochemische Synthesen<sup>1</sup> von Cyclooctatetraen-Übergangsmetal-Komplexen verlaufen—abhängig vom Reduktionspotential der Ausgangsverbindungen—häufig über die primäre Reduktion des Kohlenwasserstoffs. Da bei diesen Synthesen, die in aprotischen Lösungsmitteln durchgeführt werden müssen, Tetraalkylammoniumhalogenide als Leitsalze eingesetzt werden, interessiert uns die Frage, wie stabil Ionenpaare aus Tetraorganononiumkationen und Cyclooctatetraen-dianionen sind. Die möglichen Abreaktionen des primär gebildeten COT-Anionradikals zeigt Gleichung 1:

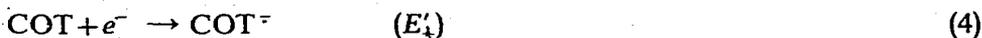


Bisher wurde das Auftreten von zwei polarographischen Stufen für COT bei ca. 1.7 und 1.9 V in aprotischen Lösungsmitteln durch Elektronenaufnahme des COT und des COT-Anionradikals gedeutet<sup>2</sup>:



In THF als Lösungsmittel und mit Tetrabutylammoniumbromid als Leitsalz finden wir die entsprechenden Werte bei  $-1.75$  und  $-1.99$  V *vs.* SCE.

Thielen und Anderson<sup>4</sup> vermuten neuerdings auf Grund polarographischer Studien, dass es nicht möglich sei, Cyclooctatetraen elektrochemisch zum Dianion zu reduzieren. Sie interpretieren das Auftreten von 2 polarographischen Stufen bei  $-1.8$  und  $-1.97$  V (SCE) in Acetonitril mit Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat als Leitsalz mit dem Ablauf folgender 3 Reaktionsschritte:



Die 2. Stufe wäre damit nicht durch die Reduktion des COT-Radikalanions nach (3), sondern durch die des protonierten COT-Anions, des Cyclooctatrienylradikals bestimmt. Mit Tetramethylammonium-Kation als Bestandteil des Leitsalzes beobachten die Autoren tatsächlich nur eine polarographische Stufe bei  $-1.87$  V mit dem halben Wert für den Diffusionsstrom. Dies stimmt ihrer Meinung nach mit der Erwartung überein, da beim Tetramethylammonium die Eliminierung eines  $\beta$ -Wasserstoffs nach A. W. Hofmann entsprechend Gleichung (5) unterbleiben sollte. Im Bereich bis  $-2.7$  Volt *vs.* SCE zeigt sich dann keine 2. Stufe entsprechend der Bildung eines COT-Dianions mehr:



Erst bei Zugabe von Protonen ( $\text{H}_2\text{O}$ ) steigt die Stufe bei  $-1.81$  V auf fast den doppelten Wert für den Diffusionsgrenzstrom. Der chemischen Reaktion (8) folgt jetzt die Elektronenaufnahme nach Gleichung (6):



Aus diesem Befund mit Tetramethylammoniumkationen schliessen die Autoren, dass es offenbar nicht möglich sei, COT elektrochemisch zum Dianion zu reduzieren.

Dies ist ausserordentlich überraschend, da die Alkalimetalle Li, Na und  $\text{K}^4$  wie auch Erdalkalimetalle<sup>5</sup> in THF in glatter Reaktion mit COT zum Dialkalicyclooctatetraen bzw. Erdalkalicyclooctatetraen reagieren und die Reduktionspotentiale dieser Metalle in THF bei Werten liegen (Tabelle 1), die sich in THF-Lösungen mit Tetraalkylammoniumhalogeniden als Leitsalz ohne Durchtrittsreaktion des Leitsalzkations erreichen lassen. Für die Tetraalkylammonium-Salze haben wir folgende Fusspunktpotentiale bestimmt (V *vs.* SCE):  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$ ,  $-2.55$ ;  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$ ,  $-2.75$ ;  $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ ,  $-2.89$ ;  $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]\text{Br}$ ,  $-2.89$ ;  $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]\text{ClO}_4$ ,  $-2.94$ .

Die Halbstufenpotentiale der Alkali- und Erdalkalimetalle in THF wurden polarographisch mit tropfender Quecksilberelektrode an den in THF löslichen Metalltetraalkylaluminaten bestimmt und mit Hilfe der Amalgambildungsenergien korrigiert\*<sup>6</sup>. Die Amalgambildungsenergien  $\Delta G_{\text{Am}}$  wurden aus der Differenz zwischen Standardpotential und polarographischem Halbstufenpotential in Wasser bestimmt (siehe Tabelle 1).

Da die Alkalimetalle und Erdalkalimetalle in THF in der Lage sind, 2 Elektronen auf das COT zum Dianion zu übertragen, sollte bei Lage der Reduktionspotentiale in THF auch eine elektrochemische Reduktion von COT zum Dianion möglich sein. Nicht nur in  $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{Br}$  und  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  sondern auch mit  $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ -Leitsalz zeigt COT in THF 2 polarographische Stufen, siehe Tabelle 2. Um die Anwesenheit von Protonen infolge mangelhafter Trocknung der Ausgangsstoffe, der Apparatur, des Lösungsmittels oder des Quecksilbers auszuschliessen, haben wir das Tetramethylammonium-tetraäthylaluminat, eine gegen H-acide Verbindungen und Spuren von Feuchtigkeit äusserst empfindliche Verbindung, als Leitsalz ein-

\* Der Autor hat für wässrige Systeme auf diese Weise aus polarographischen Halbstufenpotentialen die Normalpotentiale der Metalle berechnet.

TABELLE 1

HALBSTUFENPOTENTIALE DER ALKALI- UND ERDALKALIMETALL-TETRAALKYL-ALUMINATE IM 0.1 M Et<sub>4</sub>NAI Et<sub>4</sub>-THF-ELEKTROLYTEN

Depolarisator	$-E_{\frac{1}{2}}^a$ (V)	$i_d$ ( $\mu A$ )	$i_d/c$	$n\alpha$	$-E_{\frac{1}{2}}^b$ (V) vs. SCE	$-\Delta G_{Am}$ (eV)	$-E_{\frac{1}{2}korr.}$ (V) vs. SCE	Metall
LiAlEt <sub>4</sub> <sup>c</sup>	0.109	2.01	0.101	0.91	1.799	0.92	2.72	Li
NaAlEt <sub>4</sub>	0.091	3.31	0.165	0.77	1.781	0.84	2.62	Na
KAlEt <sub>4</sub>	0.152	3.19	0.159	0.79	1.842	1.03	2.87	K
CsAlEt <sub>4</sub>	0.131	3.66	0.183	0.87	1.821	1.06	2.88	Cs
Mg(AlEt <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.056	1.99	0.100	0.72	1.746	0.32	2.07	Mg
Ca(AlMe <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>d</sup>	0.060	2.52	0.126	0.78	1.750	0.86	2.61	Ca
Sr(AlEt <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.094	2.33	0.117	0.72	1.784	1.02	2.80	Sr
Sr(AlMe <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.072	2.92	0.146	0.78	1.762	1.02	2.78	Sr
Ba(AlEt <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.077	2.05	0.103	0.84	1.767	1.20	2.97	Ba

<sup>a</sup> Fusspunktpotential von (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>: -2.75 V vs. SCE und -1.06 V vs. Amalgamelektrode; Halbstufenpotentiale gemessen vs. 0.2%-ige Kaliumamalgamelektrode gesättigt an KAlMe<sub>4</sub> in THF bei 25°. <sup>b</sup>  $-E_{\frac{1}{2}}$  vs. SCE =  $-E_{\frac{1}{2}}$  vs. Amalgamelektrode, +1.69. <sup>c</sup> Et = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. <sup>d</sup> Me = CH<sub>3</sub>.

TABELLE 2

ERGEBNISSE DER POLAROGRAPHIE VON 6 · 10<sup>-4</sup> M LÖSUNGEN VON CYCLOOCTA-TETRAEN IN THF; LEITSALZKONZENTRATION: 0.1 M

Leitsalz	Lösungs- mittel	Halbstufenpotentiale (V vs. SCE)			Grenzstrom ( $\mu A$ )			$n \cdot \alpha'$	$n \cdot \alpha''$
		$-E'$	$-E''$	$-E'''$	$i'$	$i''$	$i'''$		
NBu <sub>4</sub> Br <sup>a</sup>	THF	1.75 <sup>6</sup>	1.99	2.70	1.71	1.22	1.18	0.61	0.94
NBu <sub>4</sub> Br	THF · H <sub>2</sub> O (9/1)	1.66 <sup>6</sup>		2.34	3.66		2.08		
NBu <sub>4</sub> Br	DMF	1.65 <sup>6</sup>	1.90	2.64	1.17	1.28	1.20		
NBu <sub>4</sub> Br	Pyridin	1.68 <sup>6</sup>	1.80	n.m. <sup>b</sup>	0.98	0.65	n.m.		
NEt <sub>4</sub> AlEt <sub>4</sub> <sup>c</sup>	THF	1.67*	1.87	2.56	2.28	0.98	(0.5)	1.02	1.42
NMe <sub>4</sub> AlEt <sub>4</sub> <sup>d</sup>	THF	1.64*	1.81	2.45	2.62	1.67	(0.7)	1.09	1.23
KAlEt <sub>4</sub>	THF	1.48*	n.m.	n.m.	3.30	n.m.	n.m.	0.63	

<sup>a</sup> Bu = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>. <sup>b</sup> n.m. = nicht messbar. <sup>c</sup> Et = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. <sup>d</sup> Me = CH<sub>3</sub>. \* Siehe Anmerkung auf dieser Seite.

gesetzt\*. Da die Anwesenheit von H-aciden Verbindungen auszuschliessen ist und da weiter beim Tetramethylammonium Kation keine H-Eliminierung nach Hofmann erfolgen kann, ist das Auftreten von 2 polarographischen Stufen in THF vernünftig nur durch die beiden Reduktionen von COT und dessen Radikal-Anion nach Gleichungen (2) und (3) zu erklären, Fig. 1 und 2. Auffallend ist, dass beim Übergang vom Tetrabutyl- über das Tetraäthyl- zum Tetramethyl-ammonium-Kation die Differenz

\* Die Potentialwerte bei den Tetraalkylaluminaten als Grundlektrolyt sind zwar auf eine SCE-Bezugselektrode bezogen, gemessen wurde jedoch gegen die wasserfreie Referenzelektrode: Kaliumamalgamelektrode (0.2%)/K[Al(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] gesättigt in THF, 0.1 M N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>[Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]. Das Potential dieser Elektrode gegen SCE wurde unabhängig ermittelt.

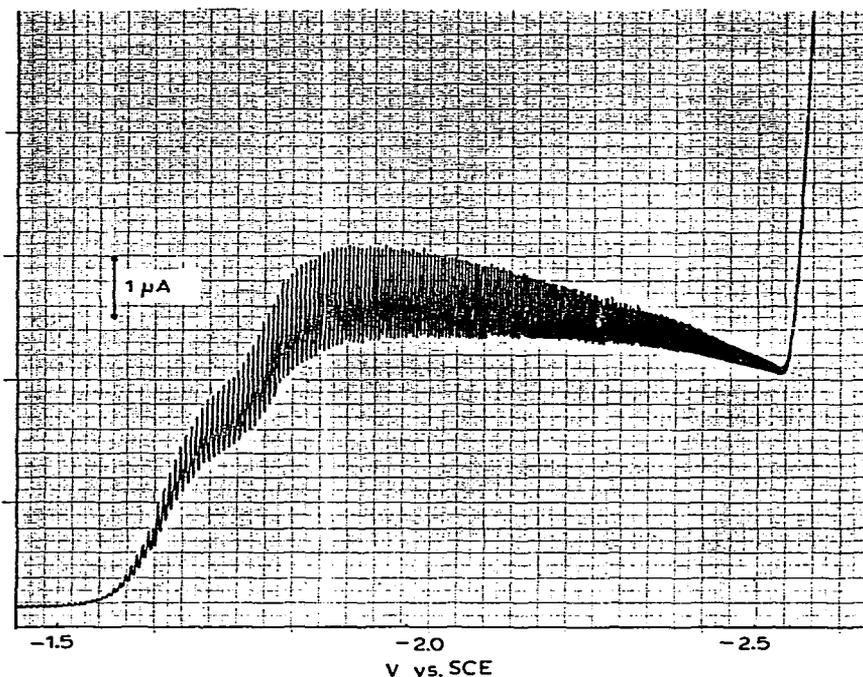


Fig. 1. Polarogramm von COT in THF. Leitsalz:  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$ ,  $10^{-1}$  mol. Depolarisator: COT,  $6 \cdot 10^{-4}$  mol. Tropfende Quecksilberelektrode.

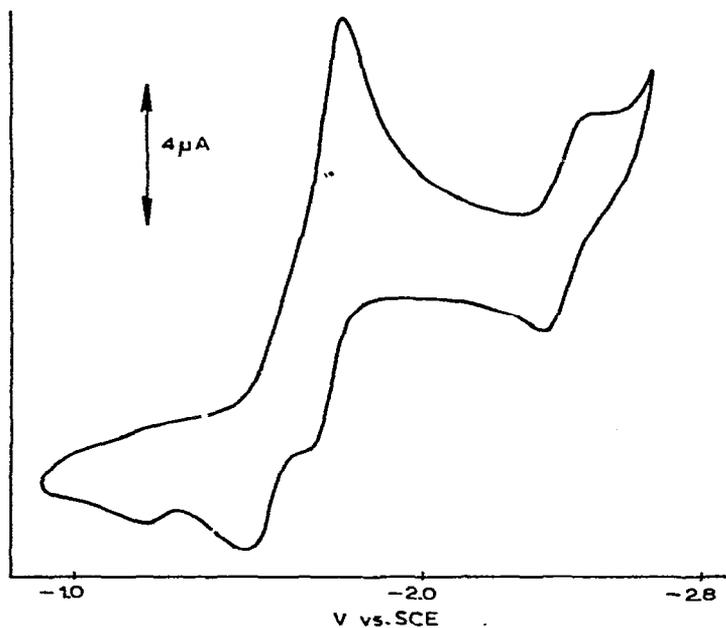


Fig. 2. Cyclisches Voltammogramm von COT in THF. Leitsalz:  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$   $10^{-1}$  mol. Depolarisator: COT,  $6 \cdot 10^{-4}$  mol. Pt-Elektrode. Abfahrsgeschwindigkeit:  $500 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$ .

zwischen beiden Stufen kleiner wird. In Kaliumtetraäthylaluminat erhält man nur eine Stufe mit einer Grenzstromhöhe, die der Summe beider Stufen in den anderen Grundelektrolyten entspricht. Dies kann durch die Verschiebung des Disproportionierungsgleichgewichtes (11) in Richtung auf das Dianion infolge zunehmender Ionenpaarwechselwirkung bei kleiner werdendem Kationenradius verursacht werden.

Die in THF mit Tetrabutylammoniumbromid bei  $-2.7$  Volt (Tabelle 2) auftretende 3. Stufe kann man wahrscheinlich wie in DMF<sup>2</sup> oder anderen aprotischen Lösungsmitteln der Bildung von Cyclooctatrien zuschreiben.

1,3,5-Cyclooctatrien zeigt ein Halbstufenpotential bei  $-2.58$  V, das 1,3,6-Isomere ein solches bei  $-2.85$  V. Diese Annahme einer Abreaktion des COT-Dianion gemäss (10a)–(10c) steht mit den präparativen Untersuchungen im Einklang. Auch zwischen Tetramethylammoniumkation und COT-Anion scheint eine Abreaktion möglich zu sein. Im cyclischen Voltammogramm ist eine eindeutige reversible dritte Stufe zu erkennen (Fig. 2), die bei höheren Abfahrsgeschwindigkeiten ab ca.  $5 \text{ V} \cdot \text{sec}^{-1}$  verschwindet (Fig. 3).

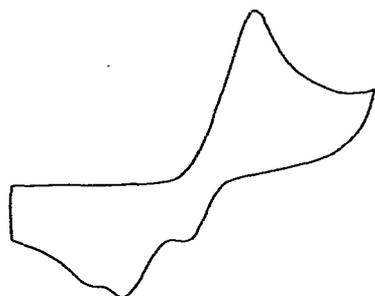
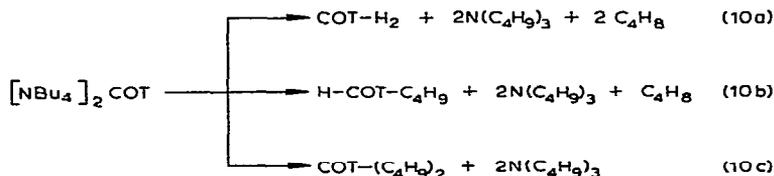


Fig. 3. Cyclisches Voltammogramm von COT in THF. Leitsalz:  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$ ,  $10^{-1}$  mol. Depolarisator: COT,  $6 \cdot 10^{-3}$  mol. Pt-Elektrode. Abfahrsgeschwindigkeit:  $50 \text{ V} \cdot \text{sec}^{-1}$ .

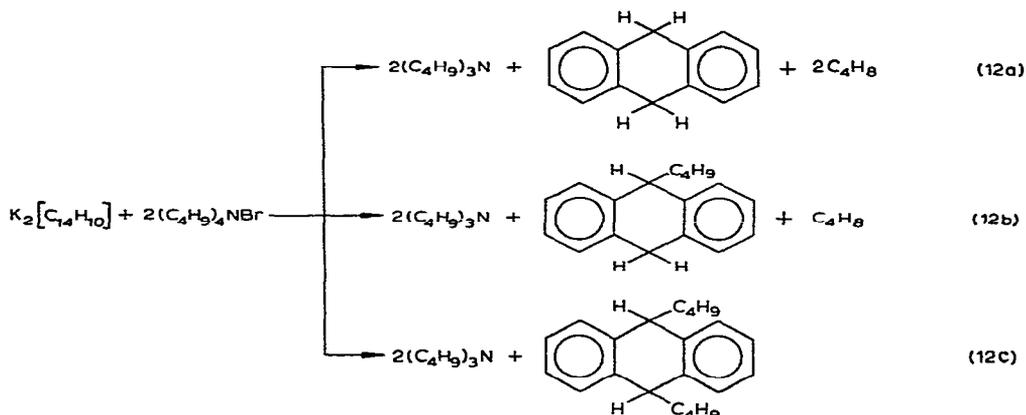
Die Umsetzung von Dikaliumcyclooctatetraen mit 2 Mol Tetrabutylammoniumbromid bei  $20^\circ$  lieferte: 86.5% Tributylamin, Buten und neben  $\sim 1\%$  Butylcyclooctatrien bis zu 50% der Theorie Cyclooctatrien:



Mischt man den Reaktionslösungen Cyclooctatetraen bei, so bildet sich durch Disproportionierung gemäss Gleichung (11) COT-Anionradikal. Dies kann selbst nach mehrwöchigem Stehen der Probe noch ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden, was gegen eine schnelle Abreaktion des Anionradikals entsprechend Gleichung (5) spricht.

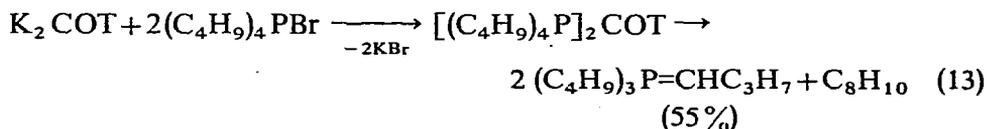


Da die Bilanzierung des Versuches infolge Bildung höhermolekularer Verbindungen unmöglich war, haben wir an Stelle der COT-Verbindungen Dikaliumanthracen mit Tetrabutylammoniumbromid umgesetzt:

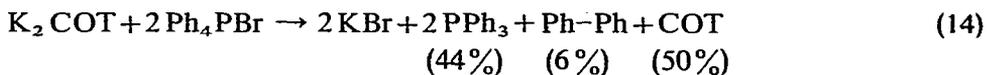


Es wurden folgende Reaktionsprodukte gefunden: Tributylamin (57% der Theorie), 9,10-Dihydroanthracen (4%), Butyldihydroanthracen (54%) und 1-Buten (2.5%).

Gegenüber Tetrabutylphosphoniumbromid wirkt das COT-Dianion als starke Base und bildet Tributyl-butyldenphosphoran und Cyclooctatrien:



Bei der Reaktion von Dikaliumcyclooctatetraen mit Tetraphenylphosphoniumbromid finden offenbar eine Elektronenübertragung zwischen den beiden ähnlich elektronenaffinen Spezies  $\text{Ph}_4\text{P}^+$  ( $E_{\frac{1}{2}}: -1.77 \text{ V vs. SCE}$ ) und  $\text{COT}$  ( $E_{\frac{1}{2}}: -1.75 \text{ V vs. SCE}$ ) und daran anschliessende Reaktionen statt:



Ausser den in Gl. (14) angegebenen Produkten entsteht noch Benzol (47%), offenbar durch Abstraktion von Wasserstoff aus Phenylresten, denn massenspektrometrisch lassen sich noch die Massen des Diphenyl-[biphenyl]- und Phenyl-biphenylphosphin nachweisen.

Zusammenfassend kann gesagt werden: es gibt keinen Anhaltspunkt dafür anzunehmen, dass Cyclooctatetraen in aprotischem THF und mit Tetramethylammoniumtetraäthylaluminat als Leitsalz elektrochemisch nicht in zwei Einelektronenschritten zum Mono- und zum Dianion reduziert werden kann; Abreaktionen des primär gebildeten Monoanions des COT verlaufen in diesem System so langsam,

dass die zweite polarographische Stufe nur mit dem Übergang vom Mono- in das Dianion vernünftig erklärbar ist.

Es sind wohl sicher keine thermodynamischen Gründe dafür verantwortlich zu machen, wenn es in manchen Elektrolytsystemen nicht gelingt, COT elektrochemisch in das Dianion zu überführen. Der Grund dürfte hier in der ungenügenden Abschirmung des primär gebildeten Radikalanions durch ein grosses Kation (Tetraalkylammonium) und der damit verbundenen Beibehaltung der nucleophilen Reaktivität zu suchen sein. Bei kleinen Gegenionen (Alkaliionen) wird der anionische Charakter weitgehend durch Ionenpaarwechselwirkung abgeschirmt.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

##### *Leitsalze*

Tetrabutylammoniumbromid\* wurde aus äquimolaren Mengen Tributylamin und Butylbromid in  $\text{CHCl}_3$  unter Kochen (15 Stdn.) hergestellt. Nach Abdestillieren des  $\text{CHCl}_3$  wurde das feste Produkt mit Diäthyläther gewaschen und 2 mal aus THF umkristallisiert. Ausb. 80% d. Th.

##### *Tetraäthylammonium-tetraäthylaluminat*<sup>8,9</sup>

90.1 g (543 mMol) Natriumtetraäthylaluminat werden in 500 ml Toluol bei 80° gelöst und nach Zusatz von 2 ml Triäthylaluminium und 163.2 g (634 mMol) Tetraäthylammoniumjodid 48 Stdn. bei 50° gerührt. Die dreiphasige Reaktionsmischung wird bei 20° zentrifugiert, dann trennt man die flüssigen Phasen vom Bodenkörper. Nach Abdestillieren des Toluols wird der zurückbleibende Feststoff 3 mal mit Pentan (100 ml) gewaschen, in THF gelöst, filtriert und das Filtrat vom Lösungsmittel befreit (20°, 10–0.01 mm Hg), Ausb. 117 g, 79% d. Th.; Schmp. 185°. (Gef.: Al, 9.8;  $\text{C}_2\text{H}_5$ , 42.5.  $\text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{AlN}$  (273.5) ber.: Al, 9.9;  $\text{C}_2\text{H}_5$ , 42.5%.)

##### *Tetramethylammoniumtetraäthylaluminat*

Tetramethylammoniumtetraäthylaluminat wird in analoger Weise aus 104 g (517 mMol) Tetramethylammoniumjodid und 70.6 g (425 mMol) Natriumtetraäthylaluminat hergestellt. (Ausb. 68.4 g, 74% d. Th. Gef.: Al, 12.5;  $\text{C}_2\text{H}_5$ , 52.2.  $\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{AlN}$  (217.4) ber.: Al, 12.45;  $\text{C}_2\text{H}_5$ , 53.4%.)

Die Darstellung der Tetraalkylaluminatate des Li, Na, K, Cs, Mg, Ca, Sr und Ba erfolgte entsprechend den Literaturvorschriften<sup>10</sup>.

##### *Messbedingungen*

Die Aufnahme der Polarogramme erfolgte mit PAR 170\*\*, Höhe der Hg-Säule 40 cm, Spannungsvorschub:  $2.5 \text{ mV sec}^{-1}$ , Durchmesser der Kapillare\*\*\* 0.06 mm,  $M^{\ddagger}t^{\ddagger}$ : 1.05 (–2.1 V). Für die cyclische Voltammetrie wurde eine Pt-Kugel mit Durchmesser von 0.87 mm verwandt. Das PAR 170 wurde für schnelle Spannungsvorschübe mit einem Oszillographen gekoppelt.

\* Bei Tetraalkylammoniumhalogeniden wurde folgende Referenzelektrode benutzt:  $\text{Hg-Hg}_2\text{Cl}_2$  gesättigt in THF, 0.1 M  $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{Br}$ , deren Potentialdifferenz gegen SCE in einem getrennten Versuch ermittelt wurde<sup>7</sup>.

\*\* Princeton Applied Research Corp., Princeton, N.J.

\*\*\* Glashütte Wertheim, Wertheim.

## Referenzelektrode

*Hg-Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-THF-Elektrode (Fig. 4a)\**

Die Elektrode enthält Quecksilber, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird mit 0.1 M N(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>Br-Lösung in THF getränkt. Die Elektroden bleiben, in 0.1 M N(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>Br-Lösung bei +35° gelagert, monatelang stabil; Potentialdifferenz gegen SCE: +0.040 ± 0.005 V.

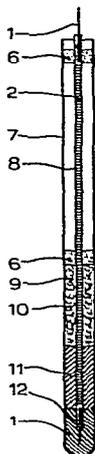
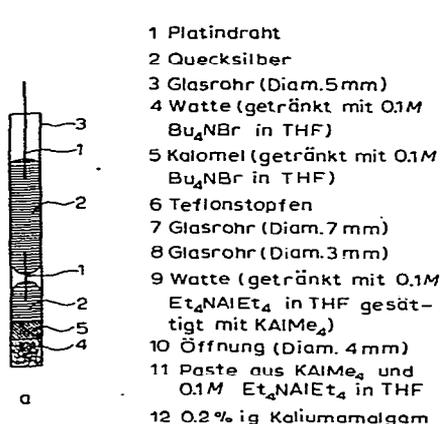


Fig. 4. Referenzelektrode. (a) Hg-Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-THF-Elektrode. (b) Kaliumamalgam-KAl(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Elektrode.

TABELLE 3

## MESSUNG DER STABILITÄT DER BEZUGSELEKTRODEN

	<i>KHg<sub>x</sub>-KAlMe<sub>2</sub>- 0.1 M NEt<sub>4</sub>AlEt<sub>4</sub>-THF (V) vs. SCE</i>	<i>Hg-Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>- 0.1 M NBu<sub>4</sub>Br-THF (mV) vs. SCE</i>	<i>Hg-Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>- 0.1 M NBu<sub>4</sub>Br-DMF (mV) vs. SCE</i>
5 min			114
10 min	-1.695	35	
20 min		51	112
45 min		36	110
50 min		42	
1 d		40	112
2 d			
3 d	-1.700	42.5	
4 d	-1.605	44.5	113
5 d	-1.700		
10 d	-1.695		
14 d	-1.695		
20 d	-1.695		
26 d	-1.695		
33 d	-1.695		
2 Monate		40	111

\* Eine analoge Elektrode ist in wasserfreiem DMF möglich, siehe Tabelle 3.

*Kaliumamalgam-Elektrode (Fig. 4b)*

Die Elektrode enthält Kaliumamalgam mit 0.2% Kalium und Paste aus festem Kaliumtetramethylaluminat mit 0.1 M THF-Lösung von  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$ ; Potentialdifferenz gegen SCE:  $-1.69$  V. Die Elektrode ist ebenfalls über mehrere Monate stabil, sie muss natürlich unter Ausschluss von Sauerstoff und Wasser gehandhabt werden.

*Reaktionen von Tetraorganooniumsalzen mit Dikaliumcyclooctatetraen**(a) Tetrabutylammoniumbromid und  $\text{K}_2\text{COT}$* 

32.6 g (100 mMol) des nach Fritz und Keller<sup>11</sup> dargestellten Dikaliumcyclooctatetraen-Tetrahydrofuranats wurden in 150 ml THF vorgelegt und unter Rühren mit 64.4 g (200 mMol) Tetrabutylammoniumbromid portionsweise über einen Glasschliffwinkel versetzt. Dabei traten Farbänderungen und Abkühlung auf. Nach einwöchigem Rühren bei 20° wurde die heterogene Reaktionsmischung über eine D2-Fritte filtriert. Der feste Rückstand von 28.9 g enthielt 92% des eingesetzten Bromids. Das Filtrat wurde mit 10 ml Methanol versetzt, das dann mit der Hauptmenge des THF zusammen über eine Kolonne abdestilliert wurde. Anschliessend erhielt man bei 0.1 mm Hg 37.1 g eines gelben Destillats mit der gaschromatographisch bestimmten Zusammensetzung (GC: 2 m, 3 mm Ø (Säule) OV17, 50–300°; FID; Ar): 7.4% THF, 0.1% unbekannte Verbindung, 3.2% = 1.19 g = 11.4 mMol Cyclooctatetraen, 14.1% = 5.23 g = 49.4 mMol Cyclooctatrien, 74.8% = 27.78 g = 150.0 mMol Tributylamin, 0.5% = 0.19 g = 1.1 mMol Butylcyclooctatrien (vergleiche mit aus  $\text{K}_2\text{COT}$  und Butylbromid hergestellter Probe).

Der Destillationsrückstand zeigte in der massenspektroskopischen Analyse neben anderen die Masse 218 (Dibutylcyclooctatrien?).

Während der Umsetzung war an den Reaktionskolben eine Quecksilberbürette angeschlossen. Sie enthielt massenspektroskopisch nachweisbare Mengen 1-Buten.

*(b) Tetrabutylphosphoniumbromid und  $\text{K}_2\text{COT}$* 

(1) *Tetrabutylphosphoniumbromid*<sup>12</sup>. Äquimolare Mengen Tributylphosphin und Butylbromid wurden 15 Stdn. ohne Lösungsmittel auf 120° erhitzt. Nach Abkühlen wurde zur Einleitung der Kristallisation Diäthyläther zugefügt. Die Kristalle wurden filtriert und mit Diäthyläther gewaschen. Ausb. 83% d. Th.

(2) 3.9 g (100 mMol) Kalium wurden in 125 ml THF vorgelegt und bei 0° mit 5.65 ml (50 mMol) Cyclooctatetraen, in 25 ml THF gelöst, zur Reaktion gebracht. Zu dieser  $\text{K}_2\text{COT}$ -Lösung wurden unter Rühren portionsweise 33.9 g (100 mMol) Tetrabutylphosphoniumbromid gegeben, das unter Abkühlung innerhalb von 6 Stdn. reagierte.

Das anfallende Kaliumbromid wurde abfiltriert und das Filtrat bei 0.1 mm Hg destilliert. Im Destillat liessen sich gaschromatographisch 4.35 g (41 mMol) Cyclooctatrien nachweisen, das sind 82% d. Th.

Vom Destillationsrückstand konnten bei  $10^{-3}$  mm Hg und 70° 18.3 g einer farblosen Flüssigkeit abdestilliert werden, die nach Zugabe von Methanol das NMR-Spektrum des dynamisierten Tributylbutylidenphosphorans zeigte:

$$P(=CH_{7/4}-CH_2-CH_2-CH_3)_4$$

	(2)	(1)	(3)	
		(1)	(2)	(3)
ppm:	8.58	8.75		9.11
Intensität:	[5.8]		[3]	
berechnet:	1.75	4	3	

16.0 g dieses Destillats ergaben nach Umsetzung mit Aceton in Diäthyläther 3.3 g (34 mMol) 2-Methyl-2-hexen (GC), d. h. es liessen sich 55% Ylid durch die Wittig-Reaktion nachweisen.

(c) *Tetraphenylphosphoniumbromid und K<sub>2</sub>COT*

Zu 50 mMol K<sub>2</sub>COT in 150 ml THF wurden 41.9 g (100 mMol) Tetraphenylphosphoniumbromid gegeben. Nach einwöchiger Reaktionsdauer wurde dann bei 0.1 mm Hg destilliert. Das Destillat wog 122 g und enthielt 1.46 g (19 mMol) Benzol (GC), 0.24 g (2.3 mMol) Cyclooctatrien (GC) sowie 1.34 g (13 mMol) COT (GC). Der hochviskose gelbe Rückstand wurde mit Diäthyläther in der Siedehitze ausgerührt und anschliessend zur Abtrennung des Kaliumbromids 3 Tage mit Diäthyläther kontinuierlich extrahiert.

Aus dem Ätherextrakt fielen 1.8 g Feststoff mit 1.3 g (5 mMol) Triphenylphosphin (GC) aus. Das Filtrat wurde fraktioniert, eine Fraktion enthielt 2.2 g (28 mMol) Benzol (GC) und 1.3 g (12 mMol) COT. Zurück blieben 21.1 g einer hochviskosen Masse, von der 17.7 g bei 120–150° und 0.001 mm Hg überdestilliert werden konnten. Die gaschromatographische Analyse [GC: 1 m, 3 mm Ø (Säule) OV1; 120–320°, Temp. Programm; WLD; Helium] ergab: 4.9% = 0.87 g = 5.6 mMol Biphenyl, 57.6% = 10.2 g = 39.0 mMol Triphenylphosphin, 10.2%, 23.6%, 1.9%, 1.6% unbekannter Verbindungen. Das Massenspektrum zeigte die Massen (*m/e*): 154 (Biphenyl), 260 (Phenylbiphenylenphosphin), 262 (Triphenylphosphin), 338 (Diphenylbiphenylphosphin).

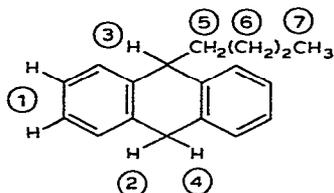
*Reaktion von Tetrabutylammoniumbromid mit Dikaliumanthracen*

Zu 3.56 g (20 mMol) Anthracen in 160 ml THF wurden 1.56 g (40 mAt) Kalium gegeben. Nachdem unter kräftigem Rühren alles Metall reagiert hatte, wurden über einen Glasschliffwinkel 12.9 g (40 mMol) Tetrabutylammoniumbromid zugefügt und eine mit Hg gefüllte Gasbürette angeschlossen. Nach ca. 1 Woche wurde die Reaktion abgebrochen und mit einem langsamen Argonstrom das Gas aus dem Reaktionsgefäss in die Bürette gespült. 1 mMol 1-Buten konnte nachgewiesen werden (MS), d. s. 2.5% d. Th. Von der Reaktionsmischung wurden 5.1 g Feststoff abfiltriert, die 66.4% Brom enthielten. Das Filtrat ergab bei der Destillation im Vakuum (0.1 mm Hg) 156.2 g einer THF-Fraktion mit 2.7% = 4.2 g (22.6 mMol) Tributylamin (GC), d. s. 57% d. Th., und einen braunen hochviskosen Rückstand, aus dem nach Ätherzugabe 0.85 g eines weissen Feststoffs mit 66% = 0.55 g (3.1 mMol) Anthracen (GC), d. s. 16% d. Th., isoliert werden konnten.

Nach Ausschütteln der Ätherphase mit Salzsäure und Abdestillieren des Äthers blieben 3.6 g eines gelben Öls zurück, die 3.9% = 140 mg (0.8 mMol) = 4%

d. Th. 9,10-Dihydroanthracen, 1.9% = 68 mg (0.4 mMol) = 2% d. Th. Anthracen und 71.6% = 2.58 g (10.9 mMol) = 55% d. Th. 9-Butyl-9,10-dihydroanthracen enthielten (GC, NMR).

Die Zuordnung der gaschromatographischen Peaks für 9,10-Dihydroanthracen und Anthracen erfolgte durch Vergleich der Retentionszeiten mit denen authentischer Proben. 9-Butyl-9,10-dihydroanthracen (NMR, 100 MHz, CCl<sub>4</sub>):



(1)	2.92 s	[8.0]	Ber. 8
(2)	5.96 d		1
(3)	6.24 t	[2.6]	1
(4)	6.31 d		1
(5)	8.45 m		2
(6)	8.78 m	[9.3]	4
(7)	9.19 t		3

Die massenspektroskopische Analyse ergab folgende (*m/e*): 178 = Anthracen, 179 = 236 - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, 234 = Butylanthracen (?), 236 = Butyldihydroanthracen, 290 = Dibutylianthracen (?), 292 = Dibutyldihydroanthracen (?).

#### LITERATUR

- 1 H. Lehmkuhl, E. Janssen, S. Kintopf, W. Leuchte und K. Mehler, *Chem. Ing. Techn.*, 44 (1972) 170.
- 2 R. D. Allendoerfer und Ph. H. Rieger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 2336, siehe auch G. Schröder, *Cyclooctatetraen*, Weinheim, 1965, S. 23, dort weitere Literatur.
- 3 (a) D. R. Thielen und L. B. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 2521; (b) L. B. Anderson und L. A. Paquette, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 4915.
- 4 Th. J. Katz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 3784.
- 5 (a) F. J. Smentowski und G. R. Stevenson, *J. Phys. Chem.*, 73 (1969) 340; (b) S. Kintopf, *Dissertation*, Universität Bochum, 1972.
- 6 M. v. Stackelberg, *Z. Elektrochem.*, 45 (1939) 466.
- 7 H. Lehmkuhl, W. Leuchte und E. Janssen, *J. Organometal. Chem.*, 30 (1971) 407.
- 8 H. Lehmkuhl, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 1090.
- 9 V. V. Gravilenko, Yu. N. Karäksin und L. I. Zakharkin, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl.)*, (1969) 1280.
- 10 Houben-Weyl-Müller, *Methoden der Organischen Chemie*, Band XIII/4, bearbeitet von H. Lehmkuhl und K. Ziegler, Stuttgart, 1970, S. 110-135, dort weitere Literatur.
- 11 H. P. Fritz und H. Keller, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 158.
- 12 S. O. Grim, E. F. Davidoff und T. J. Marks, *Z. Naturforsch.*, 26b (1971) 184.