

Die Reaktion von Stickstoff mit Dehydrobenzol in der Koordinationssphäre von Titan

*Evelina G. Berkovich, Vladimir B. Shur und Mark E. Vol'pin**

Institut für elementorganische Verbindungen der Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Vavilovstr. 28, UdSSR-117813 Moskau, und

*Bernd Lorenz, Siegbert Rummel und Manfred Wahren**

Zentralinstitut für Isotopen- und Strahlenforschung der Akademie der Wissenschaften der DDR, Permoser Str. 15, DDR-705 Leipzig

Eingegangen am 19. März 1979

Die Bildung von Anilin aus Stickstoff bei der Thermolyse von Diphenyltitanocen (**1**) und im Reaktionssystem $(C_5H_5)_2TiCl_2$ (**3**) + Mg + *o*-Bromfluorbenzol (**4**) + N₂ verläuft über die Reaktion von N₂ mit einem intermediären Titan-Dehydrobenzol-Komplex (**2**). Das ergibt sich aus der Isomerenverteilung von Toluidinen, die aus N₂ und Ditolyltitanocenen erhalten wurden, aus der Bildung von [2-D₁]Anilin bei Hydrolyse des Systems **3** + Mg + **4** + N₂ mit D₂O sowie aus Stickstoffisotopen-Fraktionierungen in den Reaktionsprodukten mit natürlicher ¹⁵N-Häufigkeit.

The Reaction of Dinitrogen with Benzynes in the Coordination Sphere of Titanium

The formation of aniline from dinitrogen during the thermolysis of diphenyltitanocene (**1**) and in the system $(C_5H_5)_2TiCl_2$ (**3**) + Mg + *o*-bromofluorobenzene (**4**) + N₂ has been found to proceed via N₂ reaction with intermediate Ti-benzynes complex (**2**). This is indicated by the isomeric composition of toluidines obtained from N₂ and ditolyltitanocenes, the formation of [2-D₁]aniline in the system **3** + Mg + **4** + N₂ on hydrolysis with D₂O and by nitrogen isotope fractionations at natural ¹⁵N-abundance in the reaction products.

1. Einleitung

Unter den Molekülen mit Mehrfachbindungen nehmen Stickstoff und Dehydrobenzol eine gewisse Sonderstellung ein. Das Stickstoffmolekül zeichnet sich durch anomal hohe Bindungsenergie der Dreifachbindung und niedrige Reaktionsfähigkeit aus. Es kann durch Komplexbildung mit Übergangsmetallverbindungen aktiviert und bei Normalbedingungen in stickstoffhaltige Verbindungen umgewandelt werden^{1,2)}.

Dehydrobenzol ist dagegen sehr reaktiv und kurzlebig. Es kann jedoch durch Komplexbildung mit Übergangsmetallen stabilisiert werden. Bisher wurden Dehydrobenzolkomplexe des Nickels³⁾, Platins⁴⁾ und Osmiums⁵⁾ dargestellt. Außerdem gibt es Hinweise auf intermediär gebildete Dehydrobenzolkomplexe bei Reaktion von σ -Arylderivaten des Chroms⁶⁾, Titans^{7–9)} und Zirconiums¹⁰⁾.

Wir untersuchten, ob Stickstoff und Dehydrobenzol in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls miteinander reagieren können.

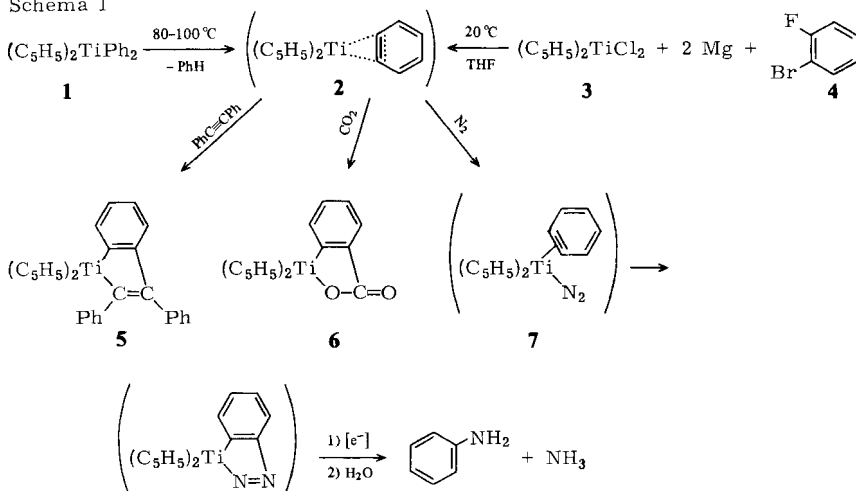
2. Anilinbildung bei der Thermolyse von Diphenyltitanocen (1) in Gegenwart von Stickstoff

Nach Dvorak und Mitarbb.⁹⁾ entsteht beim thermischen Zerfall von (1) intermediär ein Dehydrobenzolkomplex des Titanocens (2). In Gegenwart von Tolan¹¹⁾ oder Kohlendioxid¹²⁾ lassen sich die Komplexe 5 und 6 (s. Schema 1) isolieren.

1 wurde von uns in Benzol oder Ether bei 80–130°C mit Stickstoff unter einem Druck von 100 at umgesetzt. Dabei wird der Stickstoff vorwiegend zu Titanitridkomplexen reduziert, die bei der Hydrolyse Ammoniak liefern (0.10–0.12 mol NH₃/mol 1)¹³⁾. Diese Nitridkomplexe sind jedoch nicht die einzigen Reaktionsprodukte, denn das Hydrolysat enthält auch Anilin (0.01–0.02 mol/mol 1)¹⁴⁾. Es wurde gaschromatographisch, dünnschichtchromatographisch sowie durch Diazotierung und Kupplung mit β-Naphthol identifiziert. Unter ähnlichen Bedingungen bildet sich aus (C₅H₅)₂ZrPh₂ und N₂ in Toluol nur Ammoniak (0.08 mol bei 130°C und 0.02 mol bei 100°C), aber kein Anilin.

Somit ist 1 unter Thermolysebedingungen fähig, Stickstoff ohne Zusatz spezieller Reduktionsmittel zu binden und zu reduzieren. Wir nahmen an, daß die Anilinbildung bei dieser Umsetzung über die Reaktion von Stickstoff mit einem intermediär gebildeten Dehydrobenzolkomplex 2 nach Schema 1 erfolgt und als Reduktionsmittel niederwertige Titanverbindungen wirken, die in den Endstadien des Zerfalls von 1 entstehen¹⁵⁾.

Schema 1

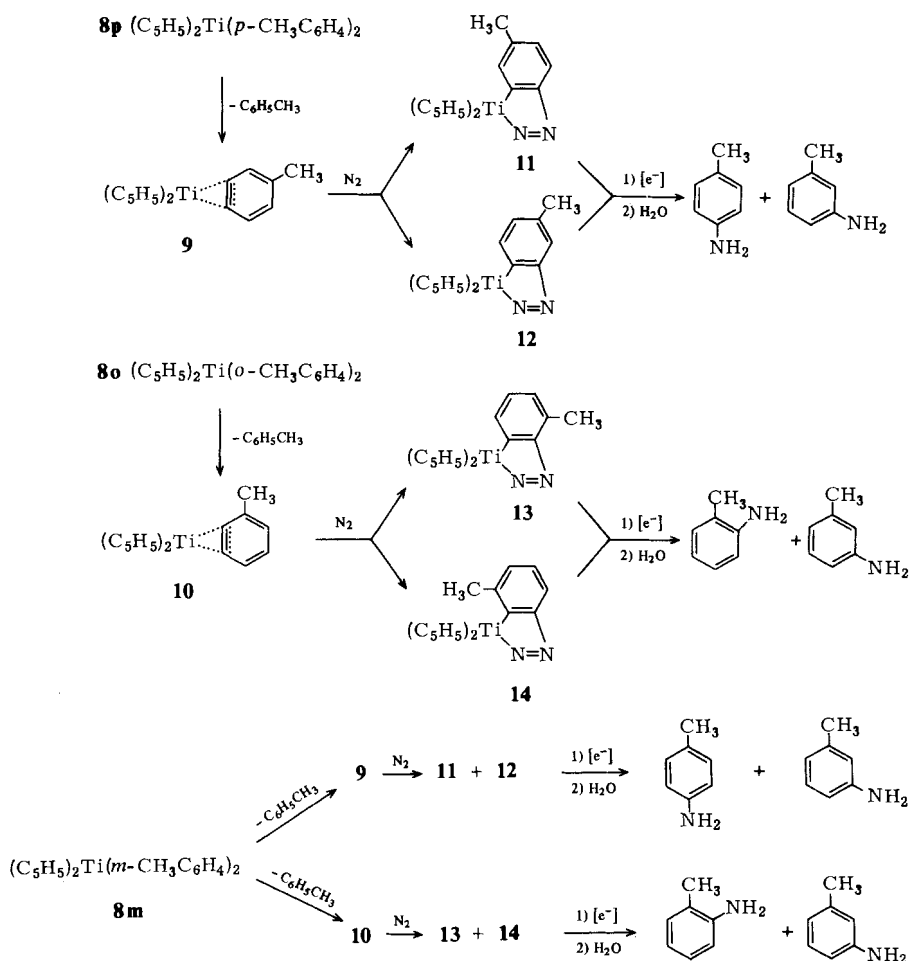


3. Reaktion von Stickstoff mit Ditolyltitanocenen bei ihrer Thermolyse

Zur Überprüfung obiger Annahme untersuchten wir die Reaktion von Stickstoff mit den Ditolyltitanocenen (C₅H₅)₂Ti(*p*-CH₃C₆H₄)₂ (8p), (C₅H₅)₂Ti(*o*-CH₃C₆H₄)₂ (8o) und (C₅H₅)₂Ti(*m*-CH₃C₆H₄)₂ (8m) (s. Schema 2). Ihre Thermolyse sollte zu den zu 2 analogen Dehydrotoluolkomplexen 9, 10 bzw. einem äquimolaren Gemisch aus 9 und 10 führen, wenn in der *m*-Verbindung 8m die Abspaltung der H-Atome in *o*- und *p*-

Stellung zur Methylgruppe mit gleicher Wahrscheinlichkeit verläuft. Der Einschub von N_2 in die Ti-C-Bindung der Komplexe **9** und **10** kann an zwei unterschiedlichen C-Atomen erfolgen, so daß Gemische von isomeren Toluidinen im Verhältnis 1:1 bzw. 1:2:1 entstehen sollten, wie sie in Schema 2 wiedergegeben sind. Wenn man die Donorwirkung der Methylgruppen berücksichtigt, ist in allen Fällen eine erhöhte Ausbeute an *m*-Toluidin zu erwarten, da man dem Stickstoff in den postulierten Intermediärkomplexen des Typs **7**, die Vorstufen von **11**–**14** sind, eine partielle negative Ladung zuschreiben muß^{16–18}.

Schema 2



Die Reaktion von Stickstoff mit den Ditolyltitanocenen **8p**, **8m**, **8o** wurde analog zur Reaktion von **1** mit N_2 ausgeführt. Die Ausgangsverbindungen **8p** und **8m** wurden aus $(C_5H_5)_2TiCl_2$ (**3**) und dem entsprechenden Tollyllithium synthetisiert¹⁹. Die *o*-Verbindung **8o** kann offenbar aus sterischen Gründen nicht isoliert werden¹⁹. Daher wurde **8o** in situ aus **3** und *o*-Tollyllithium im Molverhältnis 1:2 dargestellt. Die erhalte-

nen Ergebnisse sind in Tab. 1 aufgeführt, die Meßwerte sind mit einem Fehler von 2–4% behaftet.

Tab. 1. Isomerenverteilung der Toluidine bei der Reaktion von N₂ mit Ditolyltitanocenen (100°C; 6–7 h; 100 at N₂)

(C ₅ H ₅) ₂ TiAr ₂ (8)	Lösungsmittel	Isomere Zusammensetzung der Toluidine in %		
		<i>para</i> -	<i>meta</i> -	<i>ortho</i> -Toluidin
8p	Ether	36	64	0
	Benzol	43	57	0
8o	Ether	0	54	46
8m	Ether	33	67	0
	Benzol	36	64	0

Aus Tab. 1 ist ersichtlich, daß bei diesen Reaktionen tatsächlich ein Isomerengemisch von Toluidinen entsteht (Ausbeute etwa 0.01 mol/mol **8**).

In Übereinstimmung mit Schema 2 entstehen aus **8p** und Stickstoff *p*- und *m*-Toluidin und aus dem in situ hergestellten **8o** *o*- und *m*-Toluidin. Das Verhältnis der Isomeren hängt nur wenig vom verwendeten Lösungsmittel ab. In allen Fällen ist die Ausbeute an *m*-Toluidin etwas höher als die der anderen Isomeren. Diese Ergebnisse stimmen gut mit denen überein, die nach dem Dehydrobenzolmechanismus für die Anilinbildung zu erwarten sind.

Aus der *m*-Verbindung **8m** wurden jedoch nicht, wie nach Schema 2 erwartet, alle drei isomeren Toluidine erhalten, sondern nur *p*- und *m*-Toluidin im gleichen Verhältnis wie aus **8p**. Offenbar wird bei der Thermolyse von **8m** von den 2 möglichen Dehydrotoluolkomplexen **9** und **10** wegen sterischer Hinderung durch die *o*-CH₃-Gruppen nur **9** gebildet. Zur Bestätigung dieser Annahme wurden Versuche zur Thermolyse von **8p** und **8m** unter CO₂ vorgenommen, die eine analoge Isomerenverteilung bei den nach Umsetzung der Reaktionsprodukte mit BF₃/CH₃OH entstehenden Toluylsäureestern ergaben²⁰. Bemerkenswert ist, daß bei Ausführung der Reaktionen von N₂ mit **8** in Benzol- oder mit **1** in Toluollösung (14 h, 100°C) 10–30% der entstehenden Amine aus dem aromatischen Lösungsmittel gebildet werden. Aus **8p** entsteht in Benzol neben *p*- und *m*-Toluidin (s. Tab. 1) auch etwas Anilin, ebenso aus **1** und N₂ in Toluol neben Anilin etwas 1:1-Gemisch von *p*- und *m*-Toluidin. Die niederwertigen Titanverbindungen, die bei der Thermolyse entstehen, sind offenbar reaktiv genug, um C–H-Bindungen im Lösungsmittel zu spalten. Dafür spricht auch die Katalyse des Isotopenaustausches von D₂ mit aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Dimethyl- und Diaryltitanocen bei 100–130°C²¹.

4. Anilinbildung aus Stickstoff im Reaktionssystem (C₅H₅)₂TiCl₂ (**3**) + Mg + *o*-Bromfluorbenzol (**4**) in THF.

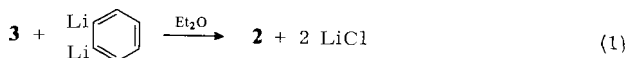
Versuche zur Synthese des Dehydrobenzolkomplexes **2**

Nach Wittig entsteht Dehydrobenzol aus **4** mit Mg in THF²². Andererseits kann bei der Reduktion von **3** mit Magnesium (C₅H₅)₂Ti gebildet werden. Wir setzten daher **4** bei

Raumtemperatur mit überschüssigem Mg in THF in Gegenwart von **3** unter 100 at N₂ um (Molverhältnis **3**:Mg:**4** = 1:8:3). Die Hydrolyse des Reaktionsgemisches (mit H₂O) nach 24 h ergab 0.6 mol Ammoniak und 0.03 mol Anilin pro mol **3**. Unter 1 at N₂ entstehen die gleichen Produkte in geringerer Ausbeute (0.42 mol NH₃, 0.01 mol Anilin). Bei Abwesenheit von **3** reagiert das intermediär gebildete Dehydrobenzol zu Triphenylen (25%, bezogen auf **4**), ohne Bildung von Anilin oder Ammoniak. Bei Ersatz von **3** durch TiCl₃ · 3 THF entsteht zwar Ammoniak, aber kein Anilin. Wird **4** durch *o*-Dibrombenzol bzw. *o*-Bromchlorbenzol ersetzt, die beide wesentlich schlechtere Dehydrobenzoldbildner sind²²), so führt das zu einer deutlichen Erniedrigung der Anilinausbeute. Die Tatsache, daß aus **4** ausschließlich Anilin bzw. [2-D₁]Anilin bei Hydrolyse mit D₂O entsteht, beweist eindeutig, daß in diesem System das Anilin nur über einen Dehydrobenzol-Komplex wie z. B. **7** gebildet wird (s. Schema 1). Ein Einschub von N₂ in σ -Aryl-Metall-Bindungen, wie er in den Systemen aus **1** oder **3** in Gegenwart von überschüssigem Phenyllithium angenommen wird^{1,7}), muß zu *o*-Fluoranilin führen, das auch nicht in Spuren nachgewiesen wurde. In diesen letzteren beiden Systemen wurde nach Hydrolyse mit D₂O auch erwartungsgemäß im Ring undeutertes Anilin erhalten.

Es war noch die verbliebene Möglichkeit auszuschließen, daß die Anilinbildung über eine Reaktion von Dehydrobenzol mit Titanitridkomplexen erfolgt, die stets nebenher entstehen und nach der Hydrolyse die Hauptmenge des gefundenen Ammoniaks liefern. Dazu wurde Stickstoff im System **3** + Mg in THF zur Nitridstufe reduziert (24 h; 1 at; 20°C; Molverhältnis **3**:Mg = 1:8), danach der gasförmige Stickstoff abgepumpt und erst dann zu der Reaktionsmischung, die noch überschüssiges Mg enthielt, **4** unter Argon zugetropft (**3**:**4** = 1:3). Nach 24 h Rühren bei 20°C wurde nur Ammoniak als stickstoffhaltiges Produkt in einer Ausbeute von 0.4 mol pro mol **3** gefunden. Anilin wurde auch nicht in Spuren gebildet. Die Nitridkomplexe kommen demnach in diesem System nicht als Quelle für die Anilinbildung in Frage. Dafür sprechen auch die ¹⁵N-Werte, die im Kap. 5 diskutiert werden.

Versuche zur Synthese des postulierten Dehydrobenzolkomplexes **2** nach Gleichung (1) führten nicht zur Isolierung von **2**. Bei Zugabe von *o*-Dilithiobenzol zu **3** in Ether bei -30°C (Molverhältnis *o*-C₆H₄Li₂:**3** = 1:1) bildete sich eine dunkelbraune Lösung, die mit Tolan jedoch kein **5** ergab. Beim Durchleiten von DCl-Gas durch diese Lösung entstand neben **3** (70%) ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen, das Biphenyl (20%, bezogen auf *o*-C₆H₄Li₂) und nur 6% Benzol enthält. Gemäß Lit.⁹) liefert der Komplex **2** bei der Einwirkung von DCl quantitativ [1,2-D₂]Benzol. Das Biphenyl enthielt Deuterium in den *o,o'*-Stellungen und bestand aus 17% [D₀]-, 34% [D₁]- und 49% [D₂]Biphenyl. Wenn die Reaktion von **3** mit *o*-Dilithiobenzol unter N₂-Druck (100 at) durchgeführt wird, so entstehen geringe Mengen an Anilin. Möglicherweise bildet sich der postulierte Komplex **2** intermediär [nach Gl. (1)], addiert jedoch schnell *o*-Dilithiobenzol unter Bildung *o*-metallierter Biphenylderivate und anderer Produkte.

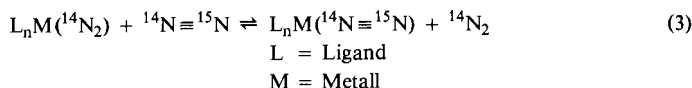


5. Aussagen zum Mechanismus der Anilinbildung aus ^{15}N -Isotopenfraktionierungen

Die Isotopenanalyse wurde mittels Präzisionsmassenspektrometrie an Stickstoff mit natürlicher Isotopenhäufigkeit durchgeführt. Die Methode gibt den relativen Gehalt der Probe an ^{15}N im Vergleich zum Luftstickstoff als Standard wieder. Die Meßwerte werden in δ (‰)-Einheiten angegeben, gemäß Gleichung (2).

$$\delta_{^{15}\text{N}} = \left[\frac{^{15}\text{N}/^{14}\text{N} \text{ Probe}}{^{15}\text{N}/^{14}\text{N} \text{ Standard}} - 1 \right] \cdot 1000 \text{ (‰)} \quad (2)$$

Ein positiver $\delta_{^{15}\text{N}}$ -Wert zeigt, daß die Probe an ^{15}N im Vergleich zum Standard angereichert ist, ein negativer hingegen, daß sie an ^{15}N abgereichert ist. Die so erhaltenen Werte geben Hinweise über das Auftreten von kinetischen oder thermodynamischen Isotopieeffekten und können daher zur Entscheidung über Reaktionsmechanismen herangezogen werden. Eigene frühere Untersuchungen ergaben, daß der Stickstoff in Übergangsmetallkomplexen und aus ihnen gebildeten Produkten infolge thermodynamischer Isotopieeffekte an ^{15}N angereichert ist (z.B. bei $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}]_2\text{N}_2$ um 6.9 $\delta_{^{15}\text{N}}$ -Einheiten bei -80°C im Vergleich zum Ausgangsstickstoff), wenn sich vor der Reduktion das reversible Gleichgewicht zwischen freiem und komplex gebundenem Stickstoff nach Gleichung (3) einstellen konnte^{23,24}.



Wenn jedoch die Komplexbildung mit N_2 und die nachfolgende Reduktion schneller als die Einstellung des Austauschgleichgewichtes (3) erfolgen, so enthalten die Reaktionsprodukte weniger ^{15}N als der Ausgangsstickstoff. In diesem Fall wirkt ein normaler kinetischer Isotopieeffekt, das leichtere Molekül $^{14}\text{N}_2$ reagiert schneller als $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$.

Die von uns erhaltenen Werte für die Reduktion des Stickstoffes mit **3** und Mg in Gegenwart von **4** sind aus Tab. 2 ersichtlich. Zum Vergleich sind auch $\delta_{^{15}\text{N}}$ -Werte für die Produkte der bereits erwähnten Systeme aufgeführt, in denen Anilin wahrscheinlich nach einem Einschubmechanismus entsteht.

Tab. 2. $\delta_{^{15}\text{N}}$ -Werte

System	Ausbeuten (mol/mol Titanverbindung)		Ausgangs- N_2	$\delta_{^{15}\text{N}}$ (‰) ^{a)}	
	NH_3	Anilin		NH_3	Anilin
1 + PhLi (1:3)	0.40–0.50	0.05–0.11	-2.1 ± 0.2	-8.8 ± 1.5	-9.3 ± 1.5
3 + PhLi (1:5)	0.50–0.70	0.10–0.15	-2.1 ± 0.2	-10.0 ± 1.1	-9.8 ± 1.5
3 + Mg + 4 (1:8:3)	0.50–0.70	0.02–0.03	-2.1 ± 0.2	-8.2 ± 0.7	$+8.4 \pm 1.5$

a) Die $\delta_{^{15}\text{N}}$ -Werte sind Mittelwerte aus 3–5 voneinander unabhängigen Versuchen.

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß das Anilin und das Ammoniak, die in den Systemen **1** + PhLi sowie **3** + PhLi gebildet wurden, einen geringeren ^{15}N -Gehalt aufweisen als der Ausgangsstickstoff und daß sich die $\delta_{^{15}\text{N}}$ -Werte für beide Produkte sehr

ähneln. Offenbar ist in diesem Fall die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellungen nach Gleichung (3) im primär gebildeten Stickstoffkomplex gering im Vergleich zur Geschwindigkeit der folgenden Reaktionsschritte.

Ein anderes Bild ergibt sich bei dem System **3** + Mg + **4**. In diesem Falle unterscheiden sich die $\delta_{15\text{N}}$ -Werte für Anilin und Ammoniak wesentlich voneinander, wobei Anilin im Gegensatz zum Ammoniak mehr ^{15}N enthält als der Ausgangsstickstoff. Daraus folgt, daß Anilin und der größte Teil des Ammoniaks in diesem System über voneinander verschiedene Komplexzwischenstufen des Stickstoffs gebildet werden.

Der größte Teil des Ammoniaks entsteht durch schnelle Reduktion zu nitridartigen Zwischenstufen ohne Einstellung des Austauschgleichgewichtes (3) mit dem N_2 der Gasphase. Der postulierte Komplex **7** jedoch, aus dem sich schließlich gleiche Mengen an Anilin und Ammoniak bilden (s. Schema 1), hat vermutlich eine genügend große Lebensdauer für die zumindest teilweise Einstellung dieses Gleichgewichtes. Die ^{15}N -Häufigkeit in **7** und dem aus ihm gebildeten Anilin sowie dem geringen Teil des Gesamtammoniaks ist daher größer als in den übrigen Zwischenstufen, die die Hauptmenge des Ammoniaks liefern. Zusammen mit den angeführten chemischen Hinweisen ist der Schluß gerechtfertigt, daß die Anilinbildung tatsächlich über eine Reaktion von N_2 mit Dehydrobenzol in der Koordinationssphäre des Titans stattfindet.

Experimenteller Teil

Alle Operationen wurden unter sauerstoff- und wasserfreiem N_2 oder Ar durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen (C_5H_5)₂ZrPh₂²⁵, **1**, **8p** und **8m**¹⁹, **426** sowie *o*-Dilithiobenzollösung²⁷ wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. Alle Lösungsmittel wurden unter Ar über Na bzw. LiAlH₄ destilliert.

Die quantitative Bestimmung der Amine erfolgte gaschromatographisch. Als Gaschromatographen wurden eingesetzt: 1. Chrom-2 (FID, 2,5 m Säulenlänge, 4 mm Ø, 5% Tween-20 auf Chromosorb G, 134°C, Trägergas N_2 , innerer Standard Naphthalin); 2. GCHF 18/3 (VEB Chromatron Berlin) (FID, 2 m Säulenlänge, 4 mm Ø, 10% Apiezon L auf Porolith, 160°C, Trägergas N_2 , innerer Standard Di-*n*-butylether).

Präzisionsmassenspektren: Spektrometer M 86 (Varian MAT), NH_4Cl und Anilinhydrochlorid wurden vorher nach Lit.²⁸ zu Stickstoffgas umgearbeitet. Übrige Massenspektren: Spektrometer CH 6 (Varian MAT). – ^1H -NMR-Spektren: Spektrometer TESLA BS 487 C, 80 MHz.

Thermolyse der Diaryltitanocene unter N_2 : 7 mmol **1**, **8p** bzw. **8m**, gelöst in 30 ml Ether, Benzol oder Toluol, wurden in einem 50-ml-Autoklaven aus rostfreiem Stahl bei 100°C unter einem N_2 -Druck von 100 at 6–7 h geschüttelt. Nach Entspannen wurde das Reaktionsgemisch mit 30 ml 2 N NaOH hydrolysiert, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Schicht mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Lösungen wurden mit 5–10proz. wäßriger Salzsäure extrahiert, die saure Lösung zur Isolierung des Amins alkalisch gemacht und erneut in Ether aufgenommen. Nach Trocknen mit Na_2SO_4 und Einengen kann das Anilin gaschromatographisch unter Zugabe eines inneren Standards bestimmt werden.

Zur Umsetzung von **8o** in situ wurde zu 30 ml einer etherischen Lösung von 14 mmol *o*-Tollyllithium im Autoklaven eine dünnwandige Glasampulle mit 1.74 g (7 mmol) **3** gegeben und wie oben weitergearbeitet.

Thermische Reaktion zwischen (C_5H_5)₂ZrPh₂ und N_2 : 1.3 g (3.5 mmol) (C_5H_5)₂ZrPh₂ in 15 ml Toluol wurden unter 100 at N_2 14 h bei 130°C gerührt. Danach wurde das Gemisch zunächst mit

Wasser, anschließend mit 20proz. Schwefelsäure hydrolysiert. Die Schichten wurden getrennt, die organische Phase mit 20proz. Schwefelsäure gewaschen und in den vereinigten wäßrigen Lösungen Ammoniak und Anilin bestimmt. Die Ausbeute an NH_3 betrug 0.08 mol/mol $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrPh}_2$. Anilin entsteht bei der Reaktion nicht.

Reaktion von N_2 mit dem System 3 + Mg + 4 in THF: In einem 100-ml-Dreihalskolben mit Magnetrührer wurde unter N_2 zu 1.55 g (0.064 mol) Mg-Pulver, 2.0 g (8 mmol) **3** und 50 ml THF unter Rühren eine Lösung von 4.2 g (24 mmol) **4** in 10 ml THF im Verlaufe 1 h getropft. Der Kolbeninhalt wurde 24 h unter Stickstoff bei 20°C gerührt, mit 100 ml H_2O hydrolysiert und 3mal mit je 50 ml Ether extrahiert. In der wäßrigen Phase wurde NH_3 nach *Kjeldahl* und im Extrakt das Anilin wie oben in einem kleinen Aliquot gaschromatographisch bestimmt. Ausb.: NH_3 0.42 mol/mol **3**, Anilin 0.01 mol/mol **3**.

Unter gleichen Bedingungen, jedoch ohne **3**, wurden weder Ammoniak noch Anilin gefunden. Aus dem Etherextrakt wurden nach Chromatographie an Al_2O_3 mit Hexan/Benzol (9:1) 0.57 g (25%, bezogen auf **4**) Triphenylen isoliert. Schmp. 199°C (Lit.²⁹) 199°C).

Die Versuche unter N_2 -Druck wurden in einem 200-ml-Autoklaven aus rostfreiem Stahl durchgeführt. Die Ansätze waren gleich, jedoch wurden Mg-Pulver und **3** getrennt in dünnwandigen Glasampullen zugegeben und anschließend 100 at N_2 aufgedrückt. Aufarbeitung und Analyse erfolgten wie oben. Anilin wurde durch Einleiten von HCl-Gas in die trockene Etherlösung als Hydrochlorid gefällt und zur Präzisionsisotopenanalyse umgearbeitet. Ausb.: NH_3 0.6 mol/mol **3**, Anilin 0.03 mol/mol **3**.

In einem gleichen Ansatz wurde der Autoklaveninhalt mit 50 ml D_2O hydrolysiert. Die ^1H -NMR-Analyse des gebildeten Anilins ergab, daß es sich um $[2\text{-D}_1]\text{Anilin}$ handelte (CCl_4 ; Hexamethyldisiloxan).

Reaktion von N_2 mit den Systemen 1 + PhLi sowie 3 + PhLi: Die Umsetzungen wurden nach Lit.¹⁾ in Ether ausgeführt (100 at N_2 -Druck, 24 h, 20°C). Die Ausbeuten an Anilin und NH_3 nach Aufarbeitung wie oben sind in Tab. 2 enthalten. Hydrolyse je eines Ansatzes mit D_2O ergab im Ring undeutertes Anilin (^1H -NMR; CCl_4 , Hexamethyldisiloxan).

Reaktion von 3 mit o-Dilithiobenzol: Bei -30°C wurden unter Argon zu einer Suspension von 3.0 g (12 mmol) **3** in 50 ml Ether unter Rühren 50 ml einer Etherlösung von 11 mmol o-Dilithiobenzol innerhalb von 2.5 h getropft. Nach 4 h Rühren, wobei die Temperatur langsam auf -10°C erhöht wurde, fiel der Gilman-Test negativ aus. In die dunkelbraune Lösung wurde bei -80°C DCI -Gas eingeleitet. Das ausfallende **3** wurde abfiltriert, mit Ether gewaschen und getrocknet, Ausb. 2.1 g (70%). Im Filtrat wurden Benzol (Ausb. 6%) und Biphenyl (Ausb. 20%, bezogen auf o- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Li}_2$) gaschromatographisch nachgewiesen. Biphenyl wurde durch Chromatographie an Al_2O_3 mit Benzol in reiner Form isoliert. Seine isotope Zusammensetzung betrug 17% $[\text{D}_0]$ -, 34% $[\text{D}_1]$ - und 49% $[\text{D}_2]$ Biphenyl (MS). Die Markierungspositionen 2,2',6,6' wurden durch Analyse des ^1H -NMR-Spektrums nachgewiesen (CCl_4 , $[\text{D}_6]\text{Benzol}$; TMS).

Literatur

- ¹⁾ M. E. Vol'pin und V. B. Shur, in *Organometallic Reactions (E. Becker und M. Tsutsui)*, Bd. I, S. 55, Wiley Interscience, New York-Sydney-London-Toronto 1970.
- ²⁾ A. E. Shilov, Usp. Khim. **43**, 863 (1974) [Chem. Abstr. **81**, 96706f (1974)].
- ³⁾ E. W. Gowling, S. F. A. Kettle und G. M. Sharpless, Chem. Commun. **1968**, 21.
- ⁴⁾ P. M. Cook, L. F. Dahl und D. W. Dickerhoof, J. Am. Chem. Soc. **94**, 5511 (1972).
- ⁵⁾ C. W. Bradford, R. C. Nyholm, G. J. Gainsford, J. M. Guss, P. R. Ireland und R. Mason, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1972**, 87; A. J. Deeming, R. C. Nyholm und M. Underhill, ebenda **1972**, 244; G. J. Gainsford, J. M. Guss, P. R. Ireland, R. Mason, C. W. Bradford und R. C. Nyholm, J. Organomet. Chem. **40**, C70 (1972).

- 6) H. Zeiss und R. P. A. Sneeden, *Angew. Chem.* **79**, 401 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 435 (1967).
- 7) M. E. Vol'pin, V. B. Shur, R. V. Kudryavtsev und L. A. Prodayko, *Chem. Commun.* **1968**, 1038.
- 8) V. N. Latyaeva, L. I. Vyshinskaya, V. B. Shur, L. A. Fyodorov und M. E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.* **16**, 103 (1969).
- 9) J. Dvorak, R. J. O'Brien und W. Santo, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 411.
- 10) G. Erker, *J. Organomet. Chem.* **134**, 189 (1977).
- 11) H. Masai, K. Sonogashira und N. Nagihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **41**, 750 (1968).
- 12) I. S. Kolomnikov, T. S. Lobeeva und M. E. Vol'pin, *Zh. Obshch. Khim.* **42**, 2232 (1972) [*Chem. Abstr.* **78**, 72322q (1973)].
- 13) M. E. Vol'pin, V. B. Shur, V. N. Latyaeva, L. I. Vyshinskaya und L. A. Shulgaytser, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1966**, 385 [*Chem. Abstr.* **64**, 17634b (1966)].
- 14) V. B. Shur, E. G. Berkovich, L. B. Vasileva, R. V. Kudryavtsev und M. E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.* **78**, 127 (1974).
- 15) C. P. Boekel, J. H. Teuben und H. J. De Liefde Meijer, *J. Organomet. Chem.* **81**, 371 (1974).
- 16) G. Leigh, J. N. Murrel, W. Bremser und W. G. Proctor, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 1661.
- 17) B. Folkesson, *Acta Chem. Scand.* **27**, 287 (1973).
- 18) V. I. Nefedov, V. S. Lenenko, V. B. Shur, M. E. Vol'pin, J. E. Salyn und M. A. Poray-Koshitz, *Inorg. Chim. Acta* **7**, 499 (1973).
- 19) I. Summers, R. H. Uloth und A. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 3604 (1955).
- 20) M. Kh. Grigorjan, I. S. Kolomnikov, E. G. Berkovich, T. V. Lysjak, V. B. Shur und M. E. Vol'pin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1978**, 1177 [*Chem. Abstr.* **89**, 109850r (1978)].
- 21) V. B. Shur, E. G. Berkovich, E. I. Mysov und M. E. Vol'pin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1975**, 1908 [*Chem. Abstr.* **83**, 205855t (1975)].
- 22) G. Wittig, *Angew. Chem.* **69**, 245 (1957).
- 23) S. Rummel, B. Bayerl, H. Johansen, B. Lorenz und M. Wahren, *Z. Chem.* **16**, 193 (1976).
- 24) M. Wahren, B. Bayerl, B. Lorenz, G. Möbius, S. Rummel und K. Schmidt, *Stable Isotopes in the Life Sciences, IAEA - CMEA - Technical Committee Meeting, Leipzig 1977, IAEA Vienna 1977*, S. 281.
- 25) E. Samuel und M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 6263 (1973).
- 26) K. G. Rutherford und W. Redmond, *Org. Synth.* **43**, 12 (1963).
- 27) H. J. S. Winkler und G. Wittig, *J. Org. Chem.* **28**, 1733 (1963).
- 28) W. Rolle und M. Schaaf, *Isotopenpraxis* **8**, 170 (1972).
- 29) *Org. Synth.* **40**, 105 (1960).