

- quette, G. Zon, R. T. Taylor, J. Org. Chem. 39, 2677 (1974); L. A. Paquette, R. T. Taylor, J. Am. Chem. Soc. 99, 5708 (1977).

[4] L. A. Paquette, Synthesis 1975, 347; K. C. Bishop III, Chem. Rev. 76, 461 (1976).

[5] E. Vogel, W. Klug, A. Breuer, Org. Synth. 54, 11 (1974).

[6] G. L. Thompson, W. E. Heyd, L. A. Paquette, J. Am. Chem. Soc. 96, 3177 (1974).

[7] E. Vogel, W. Grimme, S. Korte, Tetrahedron Lett. 1965, 3625.

[8] W. R. Moore, C. R. Costin, J. Am. Chem. Soc. 93, 4910 (1971).

[9] N. C. Baird, M. J. S. Dewar, J. Am. Chem. Soc. 89, 3966 (1967).

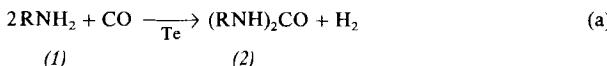
Raumtemperatur gesammelt und gaschromatographisch analysiert (Molekularsieb 5 Å, 3.3 m, 150 °C, Trägergas: N₂ (ca. 1 bar/cm²)). Nach Einleiten von Luft zur Ausfällung des Tellurs wird die Reaktionsmischung filtriert und eingedampft. Durch Gas-Flüssig-Chromatographie und Vergleich mit authentischen Proben ließen sich 4.7 mmol Dibenzylharnstoff (*2a*) und 1.1 mmol *N*-Benzylformamid (*3a*) nachweisen.

Eingegangen am 29. März 1979 [Z 242]

Tellur-katalysierte Reaktion von Aminen mit Kohlenmonoxid

Von Nobuaki Kambe, Kiyoshi Kondo, Hideo Ishii, Shinji Murai und Noboru Sonoda^[]*

Die Bildung von Harnstoffderivaten aus Aminen und Kohlenmonoxid kann am einfachsten nach Gl. (a) formuliert werden. Wir fanden jetzt, daß Reaktion (a) durch Tellur katalysiert wird. Dies ist das erste Beispiel für die Aktivierung von Kohlenmonoxid durch Tellur und zugleich für die Bildung äquimolarer Mengen an Harnstoffen und Wasserstoff:



Bisher war kein Element bekannt, das diese Reaktion katalysiert. Von den 6B-Elementen katalysiert Selen die Bildung von Harnstoffen aus Aminen und Kohlenmonoxid, jedoch nur in Gegenwart von Sauerstoff; anstelle von Wasserstoff wird Wasser erhalten^[1]. Schwefel ist als Katalysator für Reaktion (a) unwirksam^[2]. Die Katalyse der Harnstoffbildung aus Aminen und Kohlenmonoxid durch Übergangsmetallkomplexe ist bekannt^[3]; die Wasserstoffbildung und die genaue Stöchiometrie wurden jedoch kaum geprüft.

Bei der Tellur-katalysierten Reaktion (a) entstehen Harnstoffe (2) und Wasserstoff in äquimolaren Anteilen; daneben bilden sich Formamide (3) (Tabelle 1). Die Monoamine (1a)-(1d) eignen sich als Ausgangsstoffe. Ammoniak, Dialkylamine und Anilin setzten sich unter den angegebenen Bedingungen nicht um.

Tabelle 1. Tellur-katalysierte Carbonylierung von Aminen (*1*) zu Harnstoffen (*2*), Wasserstoff und Formamiden (*3*) [*1*]: 100 mmol; Te: 1 mmol; CO: 29 bar/kg; *T*: 140°C; *t*: 10 h].

Amine (<i>t</i>)	Harnstoffe (2) [mmol]	H ₂ [mmol]	Formamide (3) [mmol]
<i>a</i> PhCH ₂ NH ₂	4.7	5.0	1.1
<i>b</i> <i>n</i> -C ₆ H ₅ NH ₂	7.3	7.4	15.3
<i>c</i> <i>n</i> -C ₈ H ₁₇ NH ₂	2.3	1.9	1.0
<i>d</i> <i>cyclo</i> -C ₆ H ₁₁ NH ₂	4.1	3.3	7.2

Arbeitsvorschrift

In einen 50-ml-Edelstahlautoklaven mit Magnetrührer werden 10.7 g (100 mmol) frisch destilliertes Benzylamin (*1a*) und 128 mg (1 mmol) Tellurpulver gefüllt. Der Autoklav wird mehrmals mit CO gespült und danach mit 29 bar CO/cm² beschickt. Nach 10 h Erhitzen auf 140 °C unter kräftigem Rühren wird das entstandene Gas (5.0 mmol H₂) bei

[*] N. Kambe, Prof. Dr. K. Kondo [†], H. Ishii, Prof. Dr. S. Murai, Prof. Dr. N. Sonoda
Department of Petroleum Chemistry, Faculty of Engineering, Osaka University
Suita, Osaka 565 (Japan)

[+] Korrespondenzautor.

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 100-46-9 / (1b): 109-73-9 / (1c): 111-26-2 / (1d): 108-91-8 / (2a): 1466-67-7 / (2b): 1792-17-2 / (2c): 2763-88-4 / (2d): 2387-23-7 / (3a): 6343-54-0 / (3b): 871-71-6 / (3c): 2591-78-8 / (3d): 766-93-8 / CO: 630-08-0 / Te: 13494-80-9.

[1] N. Sonoda, T. Yasuhara, K. Kondo, T. Ikeda, S. Tsutsumi, J. Am. Chem. Soc. 93, 6344 (1971); K. Kondo, N. Sonoda, S. Tsutsumi, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 307; K. Kondo, N. Sonoda, K. Yoshida, M. Koishi, S. Tsutsumi, Chem. Lett. 1972, 401.

[2] R. A. Franz, F. Applegath, J. Org. Chem. 26, 3304 (1961); R. A. Franz, F. Applegath, F. V. Morriss, F. Baiocchi, ibid. 26, 3306 (1961); R. A. Franz, F. Applegath, F. V. Morriss, F. Baiocchi, C. Bolze, ibid. 26, 3309 (1961).

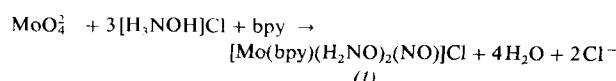
piegatti, F. V. Morris, P. Bauducco, C. Bozzi, *ibid.* **20**, 5307 (1961).

[3] *B. D. Dombek, R. J. Angelici, J. Organometal. Chem.* **134**, 203 (1977); *J. Tsuji, N. Iwamoto*, *Chem. Commun.* **1966**, 380; *F. Calderazzo*, *Inorg. Chem.* **4**, 293 (1965); *H. Sterberg, J. Wender, R. A. Friedel, M. Orchin*, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 3148 (1953); *J. J. Beyerly, G. L. Rempel, N. Takebe*, *Chem. Commun.* **1971**, 1482; *D. Durand, C. Lassan*, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2329; *T. Saegusa, S. Kobayashi, K. Hirota, Y. Ito*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **42**, 2610 (1969).

Reaktionen von Molybdat(vi) mit Hydroxylamin und N-Methylhydroxylamin^[]**

*Von Karl Wieghardt, Wolfgang Holzbach, Johannes Weiss,
Bernhard Nufer und Boris Prikner^[*]*

Mo^{V1}-Oxoanionen reagieren mit Hydroxylamin in alkalischer oder saurer wäßriger Lösung ohne Gasentwicklung (N_2 , N_2O , NO , NH_3) zu gelben Produkten, die bisher nicht isoliert wurden^[1, 2]. Ob dabei in der Lösung Mo^{V1} reduziert wird^[2] oder nur Komplexe mit H_2NOH entstehen^[1], blieb ungeklärt. Bei Zugabe von 2,2'-Bipyridyl (bpy) gelang uns jetzt die Isolierung eines gelben Salzes (1) aus einer solchen Lösung. Sein IR-Spektrum zeigt eine starke Bande bei 1615 cm^{-1} , die wir einer $\nu(\text{N}-\text{O})$ -Schwingung zuordnen^[3].



Die Struktur des Kations von (1) wurde röntgenographisch bestimmt^[4] (Abb. 1). Das zentrale Molybdänatom hat die Koordinationszahl 7 (verzerrt pentagonal-bipyramidal); es ist umgeben von einem bpy- sowie zwei Hydroxylamido-*O,N*-Liganden ($\text{H}_2\text{N}-\text{O}^\ominus$), alle drei zweizählig, und von einem Nitrosylliganden. Es ist also ein Nitrosylkomplex des Typs $\{\text{Mo}-\text{N}=\text{O}\}^4$ entstanden; die MoNO-Gruppe ist annähernd linear, die Mo—N5-Bindung relativ kurz^[3].

Der glatte Reaktionsablauf sowie die Stöchiometrie der Bildung von (1) deuten auf eine intramolekulare Zweielek-

[*] Prof. Dr. K. Wieghardt [+], Dipl.-Chem. W. Holzbach
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität
Cauerstraße 9, D-3000 Hannover 1

Prof. Dr. J. Weiss, Dr. B. Nuber, Dipl.-Chem. B. Prikner
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[] Korrespondenzautor.

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

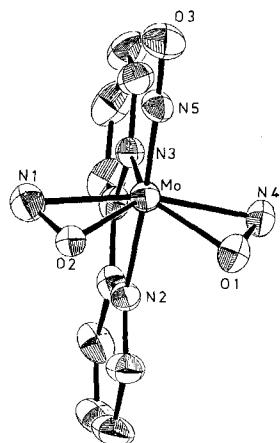


Abb. 1. Struktur des komplexen Kations in (1) (ohne H-Atome). Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]:

Mo N1 211.2(5)	N1 O2 141.2(7)	Mo N5 177.3(4)
Mo N4 210.3(5)	N4 O1 140.7(9)	Mo N2 221.7(4)
Mo O1 201.9(4)	N5 O3 121.0(6)	Mo N3 216.1(7)
Mo O2 204.3(6)		
N1 Mo O2 39.7(2)	Mo N5 O3 74.1(6)	Mo O2 N1 72.8(4)
N4 Mo O1 39.8(3)	Mo N1 O2 67.5(3)	N5 Mo N3 95.1(2)
O2 Mo O1 92.6(2)	Mo N4 O1 66.9(3)	N5 Mo N2 169.6(2)
N2 Mo N3 74.5(2)		

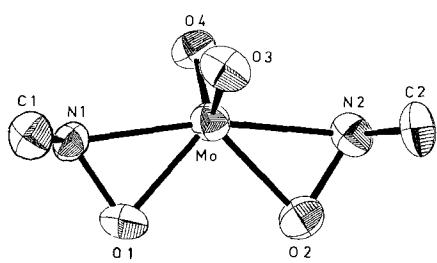
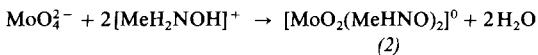


Abb. 2. Struktur des Neutralkomplexes (2) (ohne H-Atome). Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]:

Mo N1 213.0(10)	Mo O2 196.4(9)	N2 C2 148.6(18)
Mo N2 211.9(11)	Mo O3 170.0(8)	N1 C1 147.1(17)
Mo O1 196.1(9)	Mo O4 172.8(8)	O2 N2 143.1(13)
O3 Mo O4 113.7(3)	O2 Mo N2 40.8(4)	O1 Mo O2 85.6(4)
N1 Mo N2 166.6(5)	C1 N1 Mo 124.1(8)	O4 Mo N1 95.1(4)
O1 Mo N1 40.6(4)	C2 N2 Mo 123.3(8)	O3 Mo N2 91.7(4)

tronen-Oxidation eines koordinierten Hydroxylaminliganden zum Nitrosylliganden (formal: NO^\ominus) unter gleichzeitiger Reduktion von Mo^{VI} zu Mo^{IV} . Analoge Vorgänge haben wir früher für die Reaktion von Vanadium(v) mit H_2NOH diskutiert^[5].

Setzt man das schwächere Reduktionsmittel *N*-Methylhydroxylamin mit Mo^{VI} bei $\text{pH}=6$ um, so bildet sich ein farbloser Neutralkomplex (2), dessen Struktur ebenfalls röntgenographisch bestimmt wurde^[6] (Abb. 2).



In (2) ist ein Mo^{VI} -Zentrum von zwei terminalen *cis*-Oxo- sowie von zwei *N*-Methylhydroxylamido-*O,N*-Liganden umgeben ($KZ=6$). In diesem Fall hat also kein Redoxprozeß stattgefunden. (2) ist unseres Wissens das erste Beispiel einer Koordinationsverbindung zwischen einem Hydroxylaminidrivat und Molybdän(vi).

Arbeitsvorschrift

Synthese von (1): Zur Lösung von 0.3 g (2 mmol) MoO_3 und 0.4 g NaOH in 20 ml Wasser werden 2.8 g (40 mmol) Hydroxylammoniumchlorid in 10 ml Wasser tropfenweise bei 60°C gegeben. Wenn man zu dieser gelb-orangen, klaren Lösung 0.65 g (4 mmol) 2,2'-Bipyridyl gibt, tritt eine Farbvertiefung ein. Bei langsamem Abkühlen (0°C) werden analysenreine gelbe Kristalle erhalten (0.7 g).

Synthese von (2): Zur Lösung von 1.5 g (10 mmol) MoO_3 in 20 ml 2.5 M KOH bei 40°C werden 1.75 g (20 mmol) *N*-Methylhydroxylammoniumchlorid gegeben. Beim Abkühlen (0°C) bilden sich farblose Kristalle (2.1 g).

Eingegangen am 13. Februar 1979 [Z 246a]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

(1): 70631-30-0 / (2): 70631-31-1 / MoO_3 : 1313-27-5 / $[\text{H}_2\text{NOH}]Cl$: 5470-11-1 / $[\text{MeH}_2\text{NOH}]Cl$: 4229-44-1.

[1] E. Lassner, J. Less Common Met. 15, 143 (1968); E. Lassner, R. Püschel, H. Schedle, ibid. 15, 151 (1968); E. Lassner, Talanta 19, 1121 (1972).

[2] H. Yaguchi, T. Kajiwara, Jpn. Analyst 14, 785 (1965).

[3] S. Sarkar, A. Müller, Angew. Chem. 89, 189 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 183 (1977); Z. Naturforsch. B 33, 1053 (1978).

[4] (1) kristallisiert monoklin, Raumgruppe C_2^4-Cc , $a=91.6(1)$, $b=1678.0(5)$, $c=1059.2(1)$ pm, $\beta=117.08(2)^\circ$, $Z=4$. Die Verfeinerung mit den Strukturfaktoren von 2744 beobachteten, unabhängigen Reflexen [$I>3.0\sigma(I)$] mit anisotropen Temperaturfaktoren konvergierte zum ungewichteten R-Wert 3.7%. Die Positionen der H-Atome wurden nicht ermittelt.

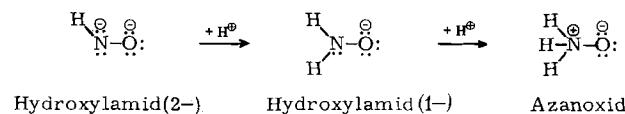
[5] K. Wieghardt, U. Quilitzsch, B. Nuber, J. Weiss, Angew. Chem. 90, 381 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 351 (1978); K. Wieghardt, U. Quilitzsch, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

[6] (2) kristallisiert monoklin, Raumgruppe $C_{2h}^5-P2_1/a$, $a=637.3(1)$, $b=1174.7(4)$, $c=900.5(2)$ pm, $\beta=92.47(2)^\circ$, $Z=4$. Die Verfeinerung mit den Strukturfaktoren von 1251 unabhängigen Reflexen mit anisotropen Temperaturfaktoren konvergierte zum ungewichteten R-Wert 6.3%. Die Positionen der H-Atome wurden nicht ermittelt.

Synthese eines Hydroxylamido(2-)–*O,N*-(nitrosyl)-molybdän-Komplexes

Von Karl Wieghardt und Wolfgang Holzbach^[*]

Übergangsmetallkomplexe mit einem einfach negativ geladenen, *O,N*-koordinierten Hydroxylamido-Liganden sind kürzlich von uns^[1] und anderen^[2] beschrieben worden. Auch ein Uran(vi)-Komplex mit einem neutralen, *O*-koordinierten Azanoxid-Liganden ist bekannt^[3]. Uns gelang jetzt erstmals die Stabilisierung eines zweifach negativ geladenen Hydroxylamido-Liganden in einem Nitrosymolybdän-Komplex^[4].



Bei der Umsetzung von Mo^{VI} -Oxoanionen mit Hydroxylamin im Überschuss in Gegenwart von 2,2':6',2"-Terpyridyl (tpy) entsteht das gelbe Kation (1), das als Perchlorat isoliert wurde.

Der Reaktionsablauf kann als intramolekularer Redoxprozeß gedeutet werden^[5]. Für das Mo^{IV} -Zentrum in (1) schlagen wir eine verzerrt pentagonal-bipyramidalen Umgebung

[*] Prof. Dr. K. Wieghardt, Dipl.-Chem. W. Holzbach
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität
Callinstraße 9, D-3000 Hannover 1