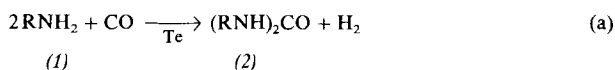


- quette, G. Zon, R. T. Taylor, J. Org. Chem. 39, 2677 (1974); L. A. Paquette, R. T. Taylor, J. Am. Chem. Soc. 99, 5708 (1977).
- [4] L. A. Paquette, Synthesis 1975, 347; K. C. Bishop III, Chem. Rev. 76, 461 (1976).
- [5] E. Vogel, W. Klug, A. Breuer, Org. Synth. 54, 11 (1974).
- [6] G. L. Thompson, 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).

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 (1)	Harnstoffe (2) [mmol]	H ₂ [mmol]	Formamide (3) [mmol]
a	PhCH ₂ NH ₂	4.7	5.0	1.1
b	n-C ₄ H ₉ NH ₂	7.3	7.4	15.3
c	n-C ₈ H ₁₇ NH ₂	2.3	1.9	1.0
d	cyclo-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

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]

CAS-Registry-Nummern:

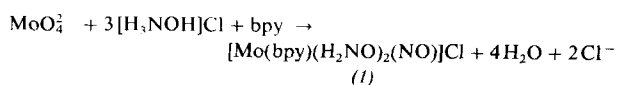
(1a): 100-46-9 / (1b): 109-73-9 / (1c): 111-26-2 / (1d): 108-91-8 / (2a): 1466-67-7 / (2b): 1792-17-2 / (2c): 2763-88-4 / (2d): 2387-23-7 / (3a): 6343-54-0 / (3b): 871-71-6 / (3c): 2591-78-8 / (3d): 766-93-8 / CO: 630-08-0 / Te: 13494-80-9.

- [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).
- [3] B. D. Dombek, R. J. Angelici, J. Organomet. 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. Byerley, G. L. Rempel, N. Takebe, Chem. Commun. 1971, 1482; D. Durand, C. Lissan, 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 Nuber und Boris Prikner^[*]

Mo^{VI}-Oxoanionen reagieren mit Hydroxylamin in alkalischer oder saurer wäßriger Lösung ohne Gasentwicklung (N₂, N₂O, NO, NH₃) zu gelben Produkten, die bisher nicht isoliert wurden^[1,2]. Ob dabei in der Lösung Mo^{VI} reduziert wird^[2] oder nur Komplexe mit H₂NOH 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 ν(N—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 (H₂N—O[⊖]), alle drei zweizählig, und von einem Nitrosylliganden. Es ist also ein Nitrosylkomplex des Typs {Mo—N≡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-

[*] 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.

[*] Prof. Dr. K. Wieghardt [†], Dipl.-Chem. W. Holzbach
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität
Callinstr. 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.