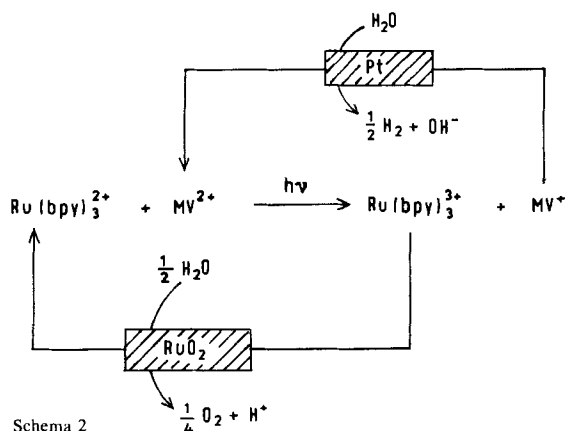


der Weiterentwicklung solcher Systeme sehen wir eine Möglichkeit, die Energie des Sonnenlichtes unter Verwendung homogener oder mikroheterogener wäßriger Lösungen zu nutzen.



Arbeitsvorschrift

Die Katalysatoren zur O₂-Entwicklung waren RuO₂ + H₂O (Alfa Inorganics) und ein durch ein Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer^[10] stabilisiertes RuO₂-Sol. Zur Herstellung dieses Kolloids wurde eine wäßrige Lösung von RuO₄ (50 mg) mit 25 ml einer 0.5% Polymerlösung (pH = 8) versetzt. Es bildet sich spontan ein RuO₂-Sol mit einem mittleren Partikelradius von 300 Å.

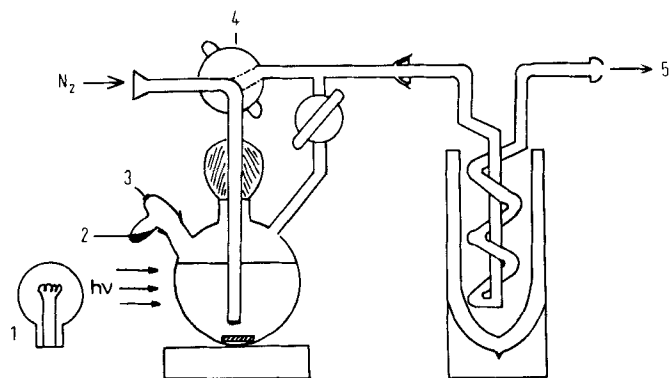


Abb. 1. Apparatur zur lichtinduzierten Wasserzerlegung, schematisch. 1: 250-W-Lampe, 2: Katalysator, 3: Septum, 4: Dreiwegehahn, 5: Anschluß zum Sauerstoff-Meßgerät.

Die Lösung befindet sich in einem Kolben mit Seitenarm, der pulverförmiges RuO₂ enthält. Durch das Septum im Seitenarm ist auch die Injektion kolloidaler Katalysatoren und die Entnahme von Gasproben möglich. Der Kolben ist mit dem End-O-Meß-Sauerstoffanalysegerät (Friedrichsfeld GmbH, Mannheim) über eine Kühlfalle verbunden (Abb. 1).

Nach sorgfältigem Spülen der Apparatur mit Stickstoff werden beide Hähne geschlossen und der Kolben mit einer 250-W-Projektionslampe bestrahlt. Anschließend wird der gebildete Sauerstoff mit einem N₂-Strom in das Analysegerät überführt. Zum Wasserstoffnachweis wurde eine Gasprobe entnommen und gaschromatographisch analysiert.

Um mehrere RuO₂-Katalysatoren zu vergleichen, wurde die O₂-Entwicklung an einer Testlösung^[2] (1 N H₂SO₄, 8 × 10⁻³ M Ce⁴⁺) gemessen. Das hydratisierte RuO₂ und das RuO₂-Sol gaben O₂ mit mehr als 80% Ausbeute unter gleichzeitiger Bildung von Ce³⁺. Mit nichthydratisiertem RuO₂ wird keine O₂-Entwicklung beobachtet.

Eingegangen am 13. Juli 1979 [Z 291]

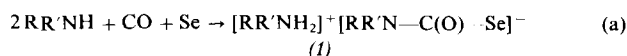
- [1] a) B. V. Koryakin, T. S. Dzhabiev, A. E. Shilov, Dokl. Akad. Nauk SSSR 238, 620 (1977); b) J. M. Lehn, J. P. Sauvage, Nouveau J. Chim. 1, 449 (1977); c) K. Kalyanasundaram, J. Kiwi, M. Grätzel, Helv. Chim. Acta 61, 2720 (1978); d) A. Moradpour, E. Amouyal, P. Keller, H. Kagan, Nouveau J. Chim. 2, 547 (1978); e) B. O. Durham, W. J. Dressick, Th. J. Meyer, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979, 381.
- [2] J. Kiwi, M. Grätzel, Angew. Chem. 90, 900 (1978); 91, 659 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 860 (1978); 18, 624 (1979); Chimia, im Druck.
- [3] H. H. Miles, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 60, 84 (1975).
- [4] H. D. Gafney, A. W. Adamson, J. Am. Chem. Soc. 94, 8238 (1972); G. Navon, N. Sutin, Inorg. Chem. 13, 2159 (1974); J. N. Demas, A. W. Adamson, J. Am. Chem. Soc. 95, 5159 (1973).
- [5] G. S. Laurence, V. Balzani, Inorg. Chem. 13, 2976 (1974).
- [6] C. Creutz, N. Sutin, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 72, 2858 (1975).
- [7] R. C. Young, T. J. Meyer, D. G. Whitten, J. Am. Chem. Soc. 98, 286 (1976).
- [8] J. Kiwi, M. Grätzel, J. Am. Chem. Soc., im Druck.
- [9] Wir danken Professor Lehn für ein Manuskript, aus welchem der Beweis der O₂-Entwicklung mit dem gleichen System hervorgeht. – Anmerkung bei der Korrektur: vgl. J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, R. Ziessel, Nouveau J. Chim. 3, 423 (1979).
- [10] Wir danken der Unilever, Port Sunlight (England), für das Copolymer.

Neue Synthese von Carbonylselenid

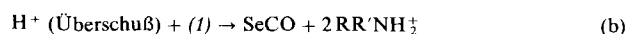
Von Kiyoshi Kondo, Satoshi Yokoyama, Noritaka Miyoshi, Shinji Murai und Noboru Sonoda^[*]

Wir beschreiben eine neue, bequeme, mit hoher Ausbeute verlaufende Synthese von Carbonylselenid (Se=C=O), die auf der Umsetzung von Ammoniumselenolcarbamaten (1) bei tiefer Temperatur mit Säuren beruht. SeCO ist bisher aus Selen und CO bei 500–700 °C^[1] oder aus Al₂Se₃ und Phosgen bei 210 °C^[2] erhalten wurden. Beide Reaktionen erfordern komplizierte Apparaturen und führen nur zu niedrigen Ausbeuten; bei der erstgenannten Umsetzung verstopft die Apparatur mit Selen. Da SeCO bisher schwer zugänglich war, ist seine Chemie^[3] im Gegensatz zur Chemie von Carbondisulfid^[4] kaum untersucht worden.

Die Edukte (1) hatten wir bereits früher in quantitativer Reaktion aus Aminen, CO und Selen unter Normaldruck bei Raumtemperatur erhalten^[5]:



Beim vorsichtigen Eintropfen einer Lösung von (1) in die Lösung einer starken Säure in Tetrahydrofuran (THF) bei –78 °C (siehe Arbeitsvorschrift) entsteht SeCO^[6]:



Beispiele für Kombinationen von Säuren und Ammoniumselenolcarbamaten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Synthese von SeCO nach Gl. (b). 5 mmol (1) wurden bei –78 °C in überschüssige Säure (50 mmol) eingetropft.

[RR'NH ₂] ⁺ [RR'N-C(O)-Se] ⁻	RR'N	Säure	Se=C=O Ausb. [%]
(1a)	Et ₃ N	H ₂ SO ₄	98
		p-CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ H	96
		H ₃ PO ₄	88
		HCl	97
		C ₆ H ₅ COOH	11
		CH ₃ COOH	0
(1b)	n-Bu ₃ N	H ₂ SO ₄	83
(1c)	Piperidino	H ₂ SO ₄	90
(1d)	n-BuNH	H ₂ SO ₄	98

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

[†] Korrespondenzautor.

Am vorteilhaftesten ist die Umsetzung von Schwefelsäure mit (1a). *p*-Toluolsulfonsäure ist wegen ihrer geringen Löslichkeit in THF nicht für Arbeiten im größeren Maßstab geeignet; bei Phosphorsäure könnte die hohe Viskosität bei tiefer Temperatur das Rühren erschweren, bei Salzsäure könnten die Dämpfe das erhaltene SeCO verunreinigen.

Arbeitsvorschrift

Synthese von SeCO über in situ erzeugtes (1a): In einen 50-ml-Kolben werden 0.4 g (5 mmol) metallisches Selen, 1.2 ml (12 mmol) Diethylamin und 20 ml THF gefüllt. Nach einstündigem Durchleiten von CO (30 ml/min) bei Raumtemperatur unter starkem Rühren entsteht eine farblose, homogene Lösung von (1a). Diese Lösung wird vorsichtig bei -78°C unter N_2 in eine Mischung von 2.5 ml Schwefelsäure und 20 ml THF eingetropft. Dabei bildet sich ein weißer Niederschlag, vermutlich von Diethylammoniumsulfat. Die anschließende Destillation aus dem Reaktionsgefäß bei $-50^{\circ}\text{C}/5$ Torr direkt in eine auf -196°C gekühlte Vorlage ergibt im wesentlichen reines SeCO, das noch etwas THF enthält. Reines SeCO kann durch Destillation von einer Kühlfalle in eine andere erhalten werden. Die Ausbeute (98%) wird durch Umsetzung mit 1.2 ml (12 mmol) *n*-Butylamin in 20 ml THF bei -78°C und anschließende Oxidation mit Sauerstoff bei Raumtemperatur zu 0.392 g (4.9 mmol) Se und 0.843 g (4.9 mmol) 1,3-Di-*n*-butylharnstoff bestimmt^[7]. – Andere Kombinationen von Salzen (1) und Säuren werden analog umgesetzt.

Eingegangen am 6. April 1979 [Z 284 a]

- [1] T. G. Pearson, P. L. Robinson, J. Chem. Soc. 1932, 652.
 [2] O. Glemser, T. Risler, Z. Naturforsch. B 3, 1 (1948).
 [3] a) A. B. Callear, W. J. R. Tyerman, Proc. Chem. Soc. (London) 1964, 296; b) D. A. Stiles, W. J. R. Tyerman, O. P. Strausz, H. E. Gunning, Can. J. Chem. 44, 1677 (1966).
 [4] a) R. J. Ferm, Chem. Rev. 57, 621 (1957); b) M. Shimizu, Chem. Econ. Eng. Rev. 8, 41 (1976).
 [5] a) N. Sonoda, T. Yasuhara, K. Kondo, T. Ikeda, S. Tsutsumi, J. Am. Chem. Soc. 93, 6344 (1971); b) K. Kondo, N. Sonoda, S. Tsutsumi, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 307; c) K. Kondo, N. Sonoda, K. Yoshida, M. Koishi, S. Tsutsumi, Chem. Lett. 1972, 401.
 [6] a) SeCO. IR: 2020 cm^{-1} (vgl. [6b]); MS: $m/e=102$ (2.7%), 104 (20.3), 105 (17.0), 106 (49.8), 107 (4.6), 108 (100), 109 (3.7), 110 (18.6); b) M. Bavia, G. D. Lonardo, G. Galloni, A. Trombetti, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II 68, 615 (1972).
 [7] K. Kondo, S. Yokoyama, N. Miyoshi, S. Murai, N. Sonoda, Angew. Chem. 91, 761 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, Nr. 9 (1979).

Reaktionen von Carbonylselenid mit Aminen und Aminoalkoholen zu Harnstoffen und cyclischen Carbamaten

Von Kiyoshi Kondo, Satoshi Yokoyama, Noritaka Miyoshi, Shinji Murai und Noboru Sonoda^[*]

Carbonylselenid ($\text{Se}=\text{C}=\text{O}$) ist durch eine neue Synthese^[1] gut zugänglich geworden. Wir fanden, daß es gegenüber Nucleophilen wie Aminen und Aminoalkoholen auch bei tiefer Temperatur sehr reaktiv ist. Die hier beschriebenen Carbonylierungen sind die ersten Reaktionen von SeCO mit organischen Verbindungen.

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

[†] Korrespondenzautor.

SeCO setzt sich mit Aminen (1) selbst bei -78°C um; anschließende Oxidation führt zu Harnstoffen (2) sowie Selen und Wasser:

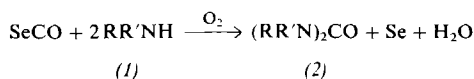
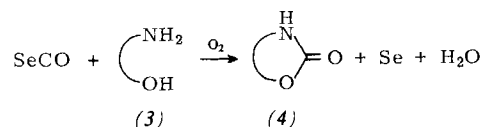


Tabelle 1. Synthese von Harnstoffen (2) durch Reaktion von SeCO (5 mmol) mit Aminen (1) (12 mmol) und Synthese von cyclischen Carbamaten (4) durch Reaktion von SeCO (5 mmol) mit Aminoalkoholen (3) (12 mmol) jeweils in Tetrahydrofuran (THF) (5 ml) bei -78°C und anschließende Oxidation bei Raumtemperatur. Die Ausbeuten beziehen sich auf SeCO.

Edukt	Produkt	Ausb. [%]
(1a) <i>n</i> -BuNH ₂	(2a) (<i>n</i> -BuNH) ₂ CO	100
(1b) <i>c</i> -C ₆ H ₁₁ NH ₂	(2b) (<i>c</i> -C ₆ H ₁₁ NH) ₂ CO	98
(1c) Me ₂ NH	(2c) (Me ₂ N) ₂ CO	100
(1d) PhCH ₂ NH ₂	(2d) (PhCH ₂ NH) ₂ CO	80
(1e)	(2e)	86
(1f) NH ₃	(2f) (NH ₂) ₂ CO	80
(1g) PhNH ₂	(2g) (PhNH) ₂ CO	4
(3a)	(4a)	70
(3b)	(4b)	72
(3c)	(4c)	57

Tabelle 1 zeigt Beispiele. Alkylamine und Ammoniak geben ausgezeichnete Ausbeuten, Arylamine dagegen nicht. Die Reaktion mit *n*-Butylamin eignet sich zur quantitativen Bestimmung von SeCO^[1].



Aus SeCO und Aminoalkoholen (3) erhielten wir unter den gleichen Bedingungen cyclische Carbamate (4). Einige Beispiele sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Arbeitsvorschrift

Synthese von (2b): Eine Lösung von 1.19 g (12 mmol) (1b) in 5 ml THF wird bei -78°C unter kräftigem Rühren in 5 mmol SeCO^[1] getropft. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur und Einleiten von Luft wird vom Se abfiltriert. Das eingedampfte Filtrat besteht aus 1.1 g (4.9 mmol) praktisch reinem (2b) (Ausbeute 98%). – Ammoniak wird in flüssiger Form (1 ml) mit SeCO umgesetzt. Alle Harnstoffe außer (2c) (flüssig) sind bei Raumtemperatur fest. – Cyclische Carbamate werden analog erhalten. Alle Carbamate außer (4b) (Öl) sind fest. – Die Harnstoffe und Carbamate wurden durch Vergleich ihrer Spektren mit den Spektren authentischer Proben identifiziert.

Eingegangen am 30. April 1979 [Z 284 b]

[1] K. Kondo, S. Yokoyama, N. Miyoshi, S. Murai, N. Sonoda, Angew. Chem. 91, 760 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, Nr. 9 (1979).