

Am vorteilhaftesten ist die Umsetzung von Schwefelsäure mit (1a). *p*-Toluolsulfinsäure 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 Kühlzelle 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 284a]

- [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 Carbamat en

Von Kiyoshi Kondo, Satoshi Yokoyama, Noritaka Miyoshi,
Shinji Murai und Noboru Sonoda^[1]

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.

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

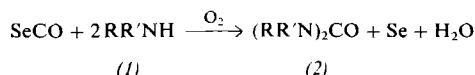
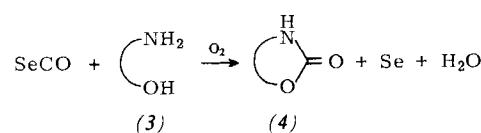


Tabelle 1. Synthese von Harnstoffen (**2**) durch Reaktion von SeCO (5 mmol) mit Aminen (**1**) (12 mmol) und Synthese von cyclischen Carbamaten (**4**) durch Reaktion von SeCO (5 mmol) mit Aminoalkoholen (**3**) (12 mmol) jeweils in Tetrahydrofuran (THF) (5 ml) bei -78°C und anschließende Oxidation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

Edukt		Produkt	Ausb. [%]
(1a)	$n\text{-BuNH}_2$	(2a) $(n\text{-BuNH}_2)_2\text{CO}$	100
(1b)	$c\text{-C}_6\text{H}_11\text{NH}_2$	(2b) $(c\text{-C}_6\text{H}_11\text{NH})_2\text{CO}$	98
(1c)	Me_2NHNH_2	(2c) $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CO}$	100
(1d)	PhCH_2NH_2	(2d) $(\text{PhCH}_2\text{NH})_2\text{CO}$	80
(1e)		(2e) 	86
(1f)	NH_3	(2f) $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	80
(1g)	PhNH_2	(2g) $(\text{PhNH})_2\text{CO}$	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 $\text{SeCO}^{[1]}$.



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 SeCO¹¹ 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.

[*] 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.

Angew. Chem. 91 (1979) Nr. 9

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1979

Eingegangen am 30. April 1979 [Z 284b]

Eingegangen am 30. April 1979 [Z. 284 bl]