

Selen/Platin-katalysierte Einstellung des „Wassergas“-Gleichgewichts^[1]

Von Nobuaki Kambe, Fumihiko Morimoto, Kiyoshi Kondo und Noboru Sonoda^[*]

Wir teilten kürzlich mit, daß Carbonmonoxid mit Wasser und Selen in Gegenwart einer Base zu Selan (Dihydrogenselenid, H₂Se) und Carbondioxid reagiert [Gl. (1)]^[1].



Jetzt beobachteten wir den Platinschwarz-katalysierten Zerfall von Selan zu Wasserstoff und Selen [Gl. (2)].



Dieser Zerfall verläuft auch ohne Base schon bei 200 °C problemlos. Eine Verknüpfung der Reaktionen (1) und (2) böte ein neues System zur Einstellung des „Wassergas“-Gleichgewichts^[2]. Wir berichten hier über die Umsetzung von Carbonmonoxid mit Wasser in Gegenwart katalytischer Mengen Selen und Platinschwarz zu Wasserstoff und Carbondioxid [Gl. (3), Tabelle 1].

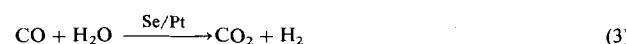
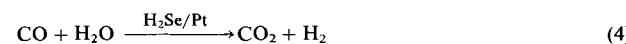


Tabelle 1. „Wassergas-Verschiebungsreaktion“ unter Selen/Platin-Katalyse [a].

Versuch Nr.	Katalysator		Produkte	
	Se [mmol]	Pt [mmol]	H ₂ [mmol]	CO ₂ [mmol]
1	1	—	0.1	1.0
2	1	0.01	1.6	2.3
3	1	0.1	5.7	5.9
4	1	1	21.1	20.8
5	0.1	0.1	2.1	2.0
6	0.1	1	12.1	12.0
7	—	1	0.9	0.9

[a] Reaktionsbedingungen siehe Arbeitsvorschrift.

Nach den Kontrollexperimenten 1 und 7, bei denen nur metallisches Selen bzw. Platin als Katalysator verwendet wurde, sind beide Elemente für die katalytische Bildung von H₂ und CO₂ erforderlich. Versuch 1 entspricht der in Gleichung (1) formulierten Umsetzung. Der Umsatz von CO zu CO₂ betrug in Versuch 4 nach 20 h 43%^[3]. Carbonmonoxid reagierte mit Wasser in Gegenwart von Selan und Platin ebenfalls unter Bildung von CO₂ und H₂ [Gl. (4)].



Arbeitsvorschrift

A) Einstellung des „Wassergas“-Gleichgewichts nach Gl. (3), Versuch 4 in Tabelle 1: 0.079 g (1 mmol) metallisches Selen, 0.195 g (1 mmol) Platinschwarz und 10 ml Wasser werden zusammen mit einem Magnet-Rührstab in einen 50-ml-Edelstahlautoklaven gegeben; die Apparatur wird mehrmals mit CO gespült und schließlich bei Raumtemperatur mit \approx 30 bar CO gefüllt. Es wird 20 h bei 200 °C gerührt; anschließend wird das Reaktionsgemisch gaschromatographisch analysiert: 27.7 mmol CO, 20.8 mmol CO₂ und 21.1 mmol H₂.

[*] Prof. Dr. N. Sonoda [†], Dr. K. Kondo [‡], N. Kambe, F. Morimoto
Department of Petroleum Chemistry, Faculty of Engineering
Osaka University, Suita, Osaka 565 (Japan)

[†] Korrespondenzautor.

- B) Zersetzung von H₂Se an Platinschwarz nach Gl. (2): 0.162 g (2 mmol) H₂Se, 0.195 g (1 mmol) Platinschwarz und 10 ml Wasser werden wie bei A) beschrieben unter N₂ (\approx 30 bar) umgesetzt. Nach 1 h hatten sich bei 200 °C 1.9 mmol H₂ gebildet.
- C) Einstellung des „Wassergas“-Gleichgewichts nach Gl. (4): Wie unter A) beschrieben werden 0.162 g (2 mmol) H₂Se, 0.195 g (1 mmol) Platinschwarz und 10 ml Wasser unter \approx 30 bar CO umgesetzt; dabei werden 32.4 mmol H₂ und 31.6 mmol CO₂ gebildet.

Eingegangen am 3. Dezember 1979 [Z 625 a]

- [1] Ein neues System für Reduktionen mit Carbonmonoxid, 2. Mitteilung. – 1. Mitteilung: N. Sonoda, K. Kondo, K. Nagano, N. Kambe, F. Morimoto, Angew. Chem. 92, 317 (1980), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 308 (1980).
[2] Auch bei der homogen-katalysierten Einstellung des „Wassergas“-Gleichgewichts wurden Fortschritte erzielt: C.-H. Cheng, D. E. Hendriksen, R. Eisenberg, J. Am. Chem. Soc. 99, 2791 (1977); R. M. Laine, R. G. Rinker, P. Ford, ibid. 99, 252 (1977); C.-H. Cheng, R. Eisenberg, ibid. 100, 5968 (1978); P. C. Ford, R. G. Rinker, C. Ungerma, R. M. Laine, V. Landis, S. A. Moya, ibid. 100, 4595 (1978); T. Yoshida, Y. Ueda, S. Otsuka, ibid. 100, 3941 (1978).
[3] Der Umsatz betrug nach 5 h 10%; er stieg fast linear mit der Reaktionszeit.

Selen-katalysierte Reduktion aromatischer Nitroverbindungen zu Aminen durch CO/H₂O in Gegenwart von Triethylamin^[1]

Von Toshiyuki Miyata, Kiyoshi Kondo, Shinji Murai, Tsuneaki Hirashima und Noboru Sonoda^[*]

Wir beschrieben die durch metallisches Selen und Platinschwarz katalysierte Einstellung des „Wassergas“-Gleichgewichts^[1]. Nach diesen Ergebnissen sollte sich das System Carbonmonoxid/Wasser als Reduktionsmittel nutzen lassen. Wir berichten hier über seine Verwendung zur katalysierten Reduktion aromatischer Nitroverbindungen zu Aminen [Gl. (1)]. Tabelle 1 zeigt Beispiele.

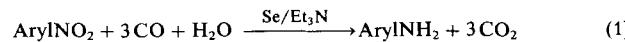


Tabelle 1. Ausbeuten an isolierten Aminen bei der Se-katalysierten Reduktion von Nitroarenen nach Gl. (1) bezogen auf eingesetzte Nitrobenzol-Derivate.

Nr.	Aryl	Ausb. [%]
1	C ₆ H ₅	86
2	p-MeOC ₆ H ₄	40
3	p-ClC ₆ H ₄	35
4	p-BrC ₆ H ₄	25
5	p-MeC ₆ H ₄	70

Es ist interessant, daß Selen – ein Hauptgruppenelement – diese Reaktion katalysiert; bisher waren nur Komplexe der Übergangsmetalle Rhodium^[2,3], Osmium^[3], Iridium^[3] und Eisen^[3] als Katalysatoren dieser Reaktion bekannt.

Die Ausbeuten an Arylaminen sind mäßig bis gut. Auf Triethylamin kann nicht verzichtet werden.

Wir berichteten früher über zwei verwandte Reaktionen: Die Selen/Triethylamin-katalysierte Carbonylierung von Anilinen mit CO/O₂ zu Harnstoff-Derivaten^[4] und die Selan/Triethylamin-katalysierte Carbonylierung von Anilinen mit CO zu Formaniliden^[5]. Unter den hier angewendeten Bedingungen war nur geringe Carbonylierung der entstehenden Arylamine zu beobachten; es wurde sehr wenig Diphenylharnstoff und kein Formanilid gebildet.

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

Dr. T. Hirashima, T. Miyata
Osaka Municipal Technical Research Institute
2-1-1, Oogimachi, Kita-ku, Osaka 530 (Japan)

[†] Korrespondenzautor.