

## Selen/Platin-katalysierte Einstellung des „Wassergas“-Gleichgewichts<sup>[1]</sup>

Von Nobuaki Kambe, Fumihiko Morimoto, Kiyoshi Kondo und Noboru Sonoda<sup>[\*]</sup>

Wir teilten kürzlich mit, daß Carbonmonoxid mit Wasser und Selen in Gegenwart einer Base zu Selan (Dihydrogenselenid, H<sub>2</sub>Se) und Carbondioxid reagiert [Gl. (1)]<sup>[1]</sup>.



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<sup>[2]</sup>. 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].

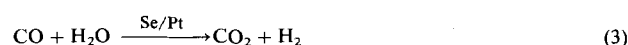
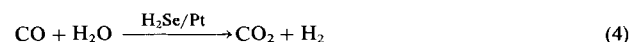


Tabelle 1. „Wassergas-Verschiebungsreaktion“ unter Selen/Platin-Katalyse [a].

Versuch Nr.	Katalysator		Produkte	
	Se [mmol]	Pt [mmol]	H <sub>2</sub> [mmol]	CO <sub>2</sub> [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 H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> erforderlich. Versuch 1 entspricht der in Gleichung (1) formulierten Umsetzung. Der Umsatz von CO zu CO<sub>2</sub> betrug in Versuch 4 nach 20 h 43%<sup>[3]</sup>. Carbonmonoxid reagierte mit Wasser in Gegenwart von Selan und Platin ebenfalls unter Bildung von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> [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 ≈ 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 CO<sub>2</sub> und 21,1 mmol H<sub>2</sub>.

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

[†] Korrespondenzautoren.

B) Zersetzung von H<sub>2</sub>Se an Platinschwarz nach Gl. (2): 0,162 g (2 mmol) H<sub>2</sub>Se, 0,195 g (1 mmol) Platinschwarz und 10 ml Wasser werden wie bei A) beschrieben unter N<sub>2</sub> (≈ 30 bar) umgesetzt. Nach 1 h hatten sich bei 200 °C 1,9 mmol H<sub>2</sub> gebildet.

C) Einstellung des „Wassergas“-Gleichgewichts nach Gl. (4): Wie unter A) beschrieben werden 0,162 g (2 mmol) H<sub>2</sub>Se, 0,195 g (1 mmol) Platinschwarz und 10 ml Wasser unter ≈ 30 bar CO umgesetzt; dabei werden 32,4 mmol H<sub>2</sub> und 31,6 mmol CO<sub>2</sub> 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. Ungermann, 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/H<sub>2</sub>O in Gegenwart von Triethylamin<sup>[1]</sup>

Von Toshiyuki Miyata, Kiyoshi Kondo, Shinji Murai, Tsuneaki Hirashima und Noboru Sonoda<sup>[\*]</sup>

Wir beschrieben die durch metallisches Selen und Platinschwarz katalysierte Einstellung des „Wassergas“-Gleichgewichts<sup>[1]</sup>. 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.

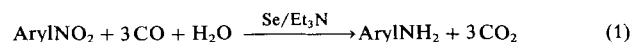


Tabelle 1. Ausbeuten an isolierten Aminen bei der Se-katalysierten Reduktion von Nitroarenen nach Gl. (1) bezogen auf eingesetzte Nitrobenzol-Derivate.

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

Es ist interessant, daß Selen – ein Hauptgruppenelement – diese Reaktion katalysiert; bisher waren nur Komplexe der Übergangsmetalle Rhodium<sup>[2,3]</sup>, Osmium<sup>[3]</sup>, Iridium<sup>[3]</sup> und Eisen<sup>[3]</sup> 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/O<sub>2</sub> zu Harnstoff-Derivaten<sup>[4]</sup> und die Selan/Triethylamin-katalysierte Carbonylierung von Anilinen mit CO zu Formaniliden<sup>[5]</sup>. 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.