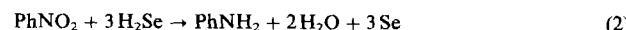


Es ist plausibel, Selan (Dihydrogelsenid,  $H_2Se$ ) als reaktive Spezies dieser Reduktion anzunehmen<sup>[6]</sup>. In einem Kontrollexperiment setzten wir Nitrobenzol mit Selan unter  $N_2$  um und erhielten dabei quantitativ Anilin [Gl. (2)].



#### Arbeitsvorschrift

1.23 g (10 mmol) frisch destilliertes Nitrobenzol, 0.63 g (35 mmol) Wasser, 0.016 g (0.2 mmol) metallisches Selen und 2.02 g (20 mmol) Triethylamin werden in 20 ml Tetrahydrofuran mit einem Rührstab in einem 50 ml-Edelstahlautoklaven gegeben. Der Autoklav wird mehrmals mit CO gespült und dann mit 30 bar CO gefüllt. Bei 80 °C wird 5 h kräftig gerührt. Danach wird CO abgeblasen, und es wird  $O_2$  in die Reaktionsmischung eingeleitet, um das Selen abzuscheiden. Nach Filtrieren und Abziehen des Lösungsmittels wird das Produktgemisch gaschromatographisch analysiert; es waren 0.8 g (8.6 mmol) Anilin und 0.068 g (0.34 mmol) Diphenylharnstoff entstanden.

Eingegangen am 1. Juli 1980 [Z 625 b]

- [1] Ein neues System für Reduktionen mit Carbonmonoxid, 3. Mitteilung. – 2. Mitteilung: N. Kambe, F. Morimoto, K. Kondo, N. Sonoda, Angew. Chem. 92, 1040 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, Nr. 12 (1980).
- [2] A. F. M. Iqbal, Tetrahedron Lett. 1971, 3385.
- [3] K. Cann, T. Cole, W. Slegir, R. Pettit, J. Am. Chem. Soc. 100, 3969 (1978).
- [4] K. Kondo, N. Sonoda, S. Tsutsumi, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 307.
- [5] K. Kondo, N. Sonoda, H. Sakurai, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 853.
- [6] N. Sonoda, K. Kondo, K. Nagano, N. Kambe, F. Morimoto, Angew. Chem. 92, 317 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 308 (1980).

#### Photoreduktion von Ketonen und Aldehyden zu Alkoholen mit Dihydrogelsenid<sup>[\*\*]</sup>

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

Unter den Photoreaktionen der Carbonylverbindungen<sup>[1]</sup> ist die Photoreduktion von Aldehyden und Ketonen eine der bestuntersuchten. Dabei entstehen, von wenigen Ausnahmen abgesehen<sup>[2]</sup>, 1,2-Dihydroxy-Verbindungen<sup>[3]</sup>. Wir berichten hier über die Möglichkeit, Ketone und Aldehyde mit Selan (Dihydrogelsenid,  $H_2Se$ ) photochemisch zu Alkoholen und Selen umzusetzen [Gl. (1)].

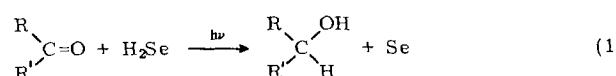


Tabelle 1. Reaktionszeiten und Ausbeuten der Photoreduktion von Carbonylverbindungen mit Selan nach Gl. (1).

Carbonylverbindung	t [h]	Ausb. [%]
Benzophenon	2	78 [a]
Acetophenon	0.33	98
Benzaldehyd	0.5	92
Cyclohexanon	18	93
Aceton	27	81
Cyclohexanacraldehyd	13	80
2-Acetonaphthon	3	70

[a] Daneben entstehen 7% 1,1,2,2-Tetraphenyl-1,2-ethandiol.

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

[+] Korrespondenzautor.

[\*\*] Photoreaktion von Dihydrogelsenid, 1. Mitteilung.

Die in Tetrahydrofuran (THF) mit Pyrex-gefiltertem Licht durchgeführte Photoreduktion der Carbonylverbindungen verläuft mit sehr guten Ausbeuten (Tabelle 1). Dies kann auf die leichte Wasserstoffabspaltung aus Selan zurückzuführen sein.

Die Aryl-substituierten Carbonylverbindungen werden wesentlich schneller als die Alkyl-substituierten Derivate reduziert; dieser Befund ließe sich zur selektiven Reduktion aromatischer Aldehyde und Ketone ausnutzen. Zur Klärung des Mechanismus der Reaktion geben folgende Beobachtungen erste Hinweise: a) Eine Lösung von Selan in THF absorbiert nicht zwischen  $\lambda = 300$  und 800 nm; b) bei Bestrahlung der Selanlösung unter den Bedingungen der Photoreaktion, jedoch ohne Carbonylverbindung, bleibt diese unverändert; c) Acetophenon wird in Gegenwart des Triplettquenchers Biphenyl deutlich langsamer photochemisch reduziert; d) 2-Acetonaphthon, das unter photochemischer  $\pi-\pi^*$ -Anregung in einen Triplettzustand übergeht<sup>[2c, 4]</sup>, wird mit Selan in 70% Ausbeute zu 1-(2-Naphthyl)ethanol reduziert (Tabelle 1).

#### Arbeitsvorschrift

1-Phenylethanol: Eine entgaste Lösung von 30 mg (0.25 mmol) Acetophenon und 0.45 mmol Selan in 3 ml THF wird in einem Pyrexgefäß mit einer Hochdruck-Quecksilberdampflampe (300 W) 20 min bestrahlt; dabei fällt sofort Selen aus. Nach der Reaktion wird überschüssiges Selan durch Einleiten von Luft in die Lösung zerstört und dann das metallische Selen abfiltriert. Die Ausbeute an 1-Phenylethanol beträgt 98% (GC- und  $^1H$ -NMR-Analyse).

Eingegangen am 2. Juni 1980 [Z 625 c]

- [1] N. J. Turro: Modern Molecular Photochemistry. Benjamin/Cummings Publ. Corp. Menlo Park, California 1978.
- [2] a) W. E. Bachmann, J. Am. Chem. Soc. 55, 391 (1933); b) S. G. Cohen, W. V. Sherman, ibid. 85, 1642 (1963); c) G. S. Hammond, P. A. Leermakers, ibid. 84, 207 (1962).
- [3] G. Ciamician, P. Silber, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33, 2911 (1900); 34, 1530 (1901); J. N. Pitts, Jr., R. L. Letsinger, R. P. Taylor, J. M. Patterson, G. Recktenwald, R. B. Martin, J. Am. Chem. Soc. 81, 1068 (1959); W. M. Moore, G. S. Hammond, R. P. Foss, ibid. 83, 2789 (1961); G. S. Hammond, W. P. Barker, W. M. Moore, ibid. 83, 2795 (1961); A. Beckett, G. Porter, Trans. Faraday Soc. 59, 2038 (1963); N. C. Yang, S. Murov, J. Am. Chem. Soc. 88, 2852 (1966).
- [4] S. G. Cohen, G. A. Davis, W. D. K. Clark, J. Am. Chem. Soc. 94, 867 (1972).

#### Reduktion von Carbonylverbindungen mit Aluminiumtellurid und $H_2O$ oder $D_2O$

Von Nobuaki Kambe, Kiyoshi Kondo, Satoru Morita, Shinji Murai und Noboru Sonoda<sup>[\*]</sup>

Unsere Untersuchungen zur Tellur-katalysierten Reaktion von Aminen und Carbonmonoxid<sup>[1]</sup> ließ uns Tellan (Dihydrogentellurid,  $H_2Te$ ) als Zwischenstufe vermuten; Tellan eignet sich, wie wir nun fanden, auch zur Reduktion von Carbonylverbindungen. So wird Benzaldehyd schon bei 0 °C unter Stickstoff von  $H_2Te$  zu Benzylalkohol reduziert [Gl. (1)].



Da die Verwendung des thermisch instabilen, luft- und lichtempfindlichen Tellan größeren experimentellen Aufwand

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

[+] Korrespondenzautor.

erfordert, entwickelten wir eine Methode, um aus Aluminiumtellurid und Wasser H<sub>2</sub>Te zu generieren, das *in situ* zur Reduktion verwendet werden kann [Gl. (2), Tabelle 1].

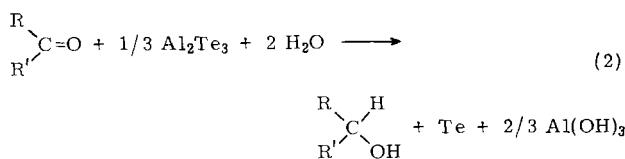


Tabelle 1. Isolierte Ausbeuten der Reduktion von Carbonylverbindungen mit Al<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O (D<sub>2</sub>O) [a].

Edukt	Produkt	Ausb. [%]
Benzaldehyd	Benzylalkohol	100
Benzaldehyd	$\alpha, O$ -Dideuteriobenzylalkohol	100
<i>o</i> -Methylbenzaldehyd	<i>o</i> -Methyl-benzylalkohol	86 [b]
<i>n</i> -Octanal	<i>n</i> -Octylalkohol	50
Cyclohexanon	Cyclohexylalkohol	51 [c]

[a] Reaktionsbedingungen siehe Arbeitsvorschrift. [b] 1 mmol Al<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> pro mmol Edukt. [c] 6 mmol Al<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> pro mmol Edukt, 66 °C, 5 h.

Von großem Vorteil ist die Verwendungsmöglichkeit von D<sub>2</sub>O, da alle anderen deuterierenden Reduktionsmittel außerordentlich teuer sind. In situ erzeugtes H<sub>2</sub>Te hydriert selektiv die Doppelbindung in  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen<sup>[2]</sup>, bei der mit guten Ausbeuten verlaufenden Reaktion [Gl. (3), Tabelle 2] werden keine Allylalkohole gebildet.

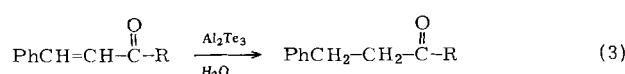


Tabelle 2. Ausbeuten und Bedingungen der Reduktion  $\alpha, \beta$ -ungesättigter Carbonylverbindungen mit Al<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O.

R	Edukt:Al <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	T [°C]	t [h]	Ausb. [%] [a]
H	1:2	-15	0.3	89 (96)
Me	1:2	0	1	75 (90) [b]
Me	1:6	0	5	54 [c]
Ph	1:4	0	6	84

[a] Isolierte Ausbeuten; in Klammern: durch GLPC bestimmte Ausbeuten. [b] Daneben entstanden 2% 4-Phenyl-2-butanol (GLPC). [c] Außerdem entstanden 21% 4-Phenyl-2-butanol.

#### Arbeitsvorschrift

- A) Reduktion von Benzaldehyd mit H<sub>2</sub>Te<sup>[3]</sup>: Das in einem separaten Kolben durch Zugabe von 2 ml H<sub>2</sub>O zu 2.19 g (5 mmol) Al<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> bei Raumtemperatur erzeugte H<sub>2</sub>Te wird mit einem N<sub>2</sub>-Strom in eine Lösung (0 °C) von 106 mg (1 mmol) Benzaldehyd in 10 ml Tetrahydrofuran (THF) eingeleitet. Das sofort ausfallende Tellur (0.29 mmol) wird nach 5 min abfiltriert. Das Filtrat enthält 0.33 mmol Benzylalkohol und 0.67 mmol Benzaldehyd.
- B) Reduktion von Benzaldehyd mit Al<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/D<sub>2</sub>O: 0.22 ml (12 mmol) D<sub>2</sub>O werden bei -78 °C unter kräftigem Rühren zu einer Suspension von 876 mg (2 mmol) Al<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> in 10 ml THF und 106 mg (1 mmol) Benzaldehyd getropft. Innerhalb von 30 min wird auf 0 °C erwärmt und bei dieser Temperatur weitere 2 h gerührt. Nach Filtration wird das Lösungsmittel abdestilliert; es bleiben 110 mg (1 mmol)  $\alpha, O$ -Dideuteriobenzylalkohol zurück.

Eingegangen am 4. März 1980 [Z 625d]

[1] N. Kambe, K. Kondo, H. Ishii, S. Murai, N. Sonoda, Angew. Chem. 91, 582 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 547 (1979).

[2] L. Mordini, J. J. Brunet, P. Caubere, J. Org. Chem. 44, 2203 (1979); J. P. Collman, R. G. Finke, P. L. Matloch, R. Wahren, R. G. Komoto, J. I. Brau-

man, J. Am. Chem. Soc. 100, 1119 (1978); M. F. Semmelhack, R. D. Stauffer, A. Yamashita, J. Org. Chem. 42, 3180 (1977). R. Noyori, I. Umeda, T. Ishigami, ibid. 37, 1542 (1972).

[3] L. M. Dennis, R. P. Anderson, J. Am. Chem. Soc. 36, 882 (1914).

## Reduktion aromatischer Nitro-, Nitroso-, Hydroxylamino-, Azo- und Azoxyverbindungen durch Dihydrogentellurid aus Aluminiumtellurid und Wasser

Von Nobuaki Kambe, Kiyoshi Kondo und Noboru Sonoda<sup>[a]</sup>

Für die Reduktion aromatischer Nitroverbindungen zu Aminen wurden in den vergangenen Jahren in Ergänzung der klassischen Verfahren (katalytische Hydrierung, Clemmensen- und Birch-Reduktion) neue Reagentien wie Selenophenol<sup>[1]</sup> und Übergangsmetallhydride<sup>[2]</sup> eingeführt. Mit den typischen Hydridreagentien LiAlH<sub>4</sub><sup>[3]</sup>, LiAl(OR)<sub>3</sub>H<sup>[3]</sup> und NaBH<sub>4</sub><sup>[4]</sup> verläuft diese Reaktion träge.

Wir berichten hier über *in situ* erzeugtes Tellan (Dihydrogentellurid, H<sub>2</sub>Te)<sup>[5]</sup>, das Nitroarene hervorragend reduziert [Tabelle 1, Gl. (1)].

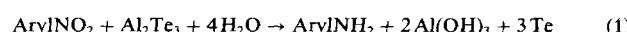


Tabelle 1. Ausbeuten bei der Reduktion einiger aromatischer Stickstoffverbindungen mit Al<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O; Reaktionsbedingungen siehe Arbeitsvorschrift.

Substrat	Aryl-NH <sub>2</sub> Ausb. [%]	Aryl-NHNH-Aryl Ausb. [%]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	90	Spur
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	63 [a]	[b]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	45 [c]	[b]
p-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	92	[b]
m-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	94	[b]
p-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	60	[b]
p-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	47	[b]
p-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	60	[b]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO	16	63
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHOH	98	1
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N=NC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> [d]	4	96
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N=N(O)C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> [d]	6	86

[a] T = 20 °C. [b] Ausbeute wurde nicht bestimmt. [c] T = -15 °C. [d] 0.5 mmol Substrat.

Interessanterweise wird Nitrosobenzol bei den Bedingungen, unter denen man aus Nitroverbindungen Amine erhält, zu Hydrazobenzol reduziert; Nitrosobenzol ist daher als Zwischenprodukt der Anilinsynthese aus Nitrobenzol und H<sub>2</sub>Te zweifelhaft. Möglicherweise wird jedoch das entstandene Nitrosobenzol sofort zu Phenylhydroxylamin reduziert, das dann mit Nitrosobenzol kondensiert<sup>[6]</sup>. Sowohl Azoxy- als auch Azobenzol ergeben mit H<sub>2</sub>Te in guten Ausbeuten Hydrazobenzol; dies lässt darauf schließen, daß weder Azono noch Azoxybenzol Zwischenstufen der Nitrobenzol-Reduktion sein können.

#### Arbeitsvorschrift

674 mg (2 mmol) gepulvertes Al<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (im Dunkeln unter N<sub>2</sub> haltbar) werden unter N<sub>2</sub> zu einer Lösung von 123 mg (1 mmol) Nitrobenzol in 10 ml Tetrahydrofuran gegeben. Nach Erhitzen auf 66 °C werden 0.43 ml (24 mmol) Wasser unter kräftigem Rühren innerhalb von 40 min mit einer Spritze zur Reaktionsmischung getropft. Man kocht weitere 20 min unter Rückfluß und arbeitet auf. Die Ausbeute an Anilin beträgt 90% (GC, <sup>1</sup>H-NMR, IR).

Eingegangen am 11. August 1980 [Z 625e]

[\*] Prof. Dr. N. Sonoda<sup>[+]</sup>, Dr. K. Kondo, N. Kambe  
Department of Petroleum Chemistry, Faculty of Engineering  
Osaka University, Suita, Osaka 565 (Japan)

[+] Korrespondenzautor.