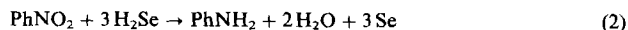


Es ist plausibel, Selan (Dihydrogenselenid, H_2Se) als reaktive Spezies dieser Reduktion anzunehmen^[6]. In einem Kontrollexperiment setzten wir Nitrobenzol mit Selan unter N_2 um und erhielten dabei quantitativ Anilin [Gl. (2)].



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 abzuschleiden. 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. Slegier, 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 Dihydrogenselenid^[**]

Von Nobuaki Kambe, Kiyoshi Kondo, Shinji Murai und Noboru Sonoda^[*]

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

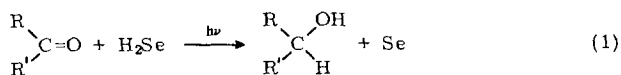


Tabelle 1. Reaktionszeiten und Ausbeuten der Photoreduktion von Carbonylverbindungen mit Selan nach Gl. (1).

Carbonylverbindung	t [h]	Ausb. [%]
Benzophenon	2	78 [a]
Acetophenon	0.33	98
Benzaldehyd	0.5	92
Cyclohexanon	18	93
Aceton	27	81
Cyclohexancarbaldehyd	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 Dihydrogenselenid, 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 Photoreduktion, 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^[2c,4], 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 $^1\text{H-NMR}$ -Analyse).

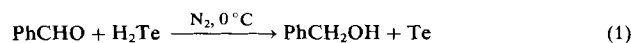
Eingegangen am 2. Juni 1980 [Z 625 c]

- [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^[*]

Unsere Untersuchungen zur Tellur-katalysierten Reaktion von Aminen und Carbonmonoxid^[1] 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_2Te zu generieren, das in situ zur Reduktion verwendet werden kann [Gl. (2), Tabelle 1].

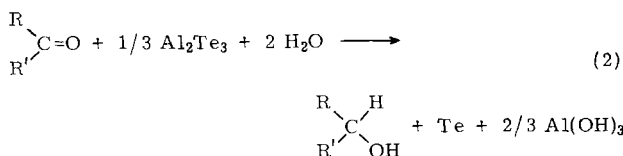


Tabelle 1. Isolierte Ausbeuten der Reduktion von Carbonylverbindungen mit Al_2Te_3/H_2O (D_2O) [a].

Edukt	Produkt	Ausb. [%]
Benzaldehyd	Benzylalkohol	100
Benzaldehyd	α , 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_2Te_3 pro mmol Edukt. [c] 6 mmol Al_2Te_3 pro mmol Edukt, $66^\circ C$, 5 h.

Von großem Vorteil ist die Verwendungsmöglichkeit von D_2O , da alle anderen deuterierenden Reduktionsmittel außerordentlich teuer sind. In situ erzeugtes H_2Te hydriert selektiv die Doppelbindung in α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen^[2]; bei der mit guten Ausbeuten verlaufenden Reaktion [Gl. (3), Tabelle 2] werden keine Allylalkohole gebildet.

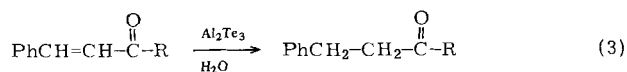


Tabelle 2. Ausbeuten und Bedingungen der Reduktion α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen mit Al_2Te_3/H_2O .

R	Edukt: Al_2Te_3	T [$^\circ C$]	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_2Te ^[3]: Das in einem separaten Kolben durch Zugabe von 2 ml H_2O zu 2.19 g (5 mmol) Al_2Te_3 bei Raumtemperatur erzeugte H_2Te wird mit einem N_2 -Strom in eine Lösung ($0^\circ C$) 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_2Te_3/D_2O : 0.22 ml (12 mmol) D_2O werden bei $-78^\circ C$ unter kräftigem Rühren zu einer Suspension von 876 mg (2 mmol) Al_2Te_3 in 10 ml THF und 106 mg (1 mmol) Benzaldehyd getropft. Innerhalb von 30 min wird auf $0^\circ C$ erwärmt und bei dieser Temperatur weitere 2 h gerührt. Nach Filtration wird das Lösungsmittel abdestilliert; es bleiben 110 mg (1 mmol) α , 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. Mordenti, 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^[*]

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^[1] und Übergangsmetallhydride^[2] eingeführt. Mit den typischen Hydridreagentien $LiAlH_4$ ^[3], $LiAl(OR)_3H$ ^[3] und $NaBH_4$ ^[4] verläuft diese Reaktion träge.

Wir berichten hier über in situ erzeugtes Tellan (Dihydrogentellurid, H_2Te)^[5], das Nitroarene hervorragend reduziert [Tabelle 1, Gl. (1)].

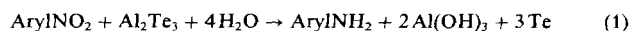


Tabelle 1. Ausbeuten bei der Reduktion einiger aromatischer Stickstoffverbindungen mit Al_2Te_3/H_2O ; Reaktionsbedingungen siehe Arbeitsvorschrift.

Substrat	Aryl-NH ₂ Ausb. [%]	Aryl-NHNH-Aryl Ausb. [%]
$C_6H_5NO_2$	90	Spur
$C_6H_5NO_2$	63 [a]	[b]
$C_6H_5NO_2$	45 [c]	[b]
<i>p</i> -MeC ₆ H ₄ NO ₂	92	[b]
<i>m</i> -MeC ₆ H ₄ NO ₂	94	[b]
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ NO ₂	60	[b]
<i>p</i> -BrC ₆ H ₄ NO ₂	47	[b]
<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄ NO ₂	60	[b]
C_6H_5NO	16	63
C_6H_5NHOH	98	1
$C_6H_5N=NC_6H_5$ [d]	4	96
$C_6H_5N=N(O)C_6H_5$ [d]	6	86

[a] $T = 20^\circ C$. [b] Ausbeute wurde nicht bestimmt. [c] $T = -15^\circ C$. [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_2Te zweifelhaft. Möglicherweise wird jedoch das entstandene Nitrosobenzol sofort zu Phenylhydroxylamin reduziert, das dann mit Nitrosobenzol kondensiert^[6]. Sowohl Azoxy- als auch Azobenzol ergeben mit H_2Te in guten Ausbeuten Hydrazobenzol; dies läßt darauf schließen, daß weder Azo- noch Azoxybenzol Zwischenstufen der Nitrobenzol-Reduktion sein können.

Arbeitsvorschrift

674 mg (2 mmol) gepulvertes Al_2Te_3 (im Dunkeln unter N_2 haltbar) werden unter N_2 zu einer Lösung von 123 mg (1 mmol) Nitrobenzol in 10 ml Tetrahydrofuran gegeben. Nach Erhitzen auf $66^\circ C$ 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, 1H -NMR, IR).

Eingegangen am 11. August 1980 [Z 625e]

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

[+] Korrespondenzautor.