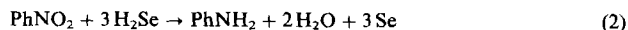


Es ist plausibel, Selan (Dihydrogenselenid, H_2Se) als reaktive Spezies dieser Reduktion anzunehmen^[6]. In einem Kontrollexperiment setzten wir Nitrobenzol mit Selan unter N_2 um und erhielten dabei quantitativ Anilin [Gl. (2)].



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)].

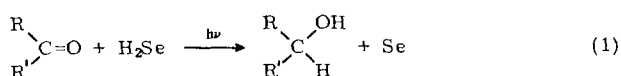


Tabelle 1. Reaktionszeiten und Ausbeuten der Photoreduktion von Carbonylverbindungen mit Selan nach Gl. (1).

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).

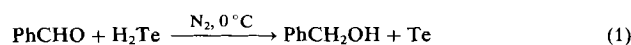
Eingegangen am 2. Juni 1980 [Z 625 c]

- [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.