

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].

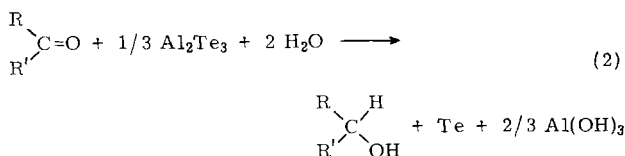


Tabelle 1. Isolierte Ausbeuten der Reduktion von Carbonylverbindungen mit $\text{Al}_2\text{Te}_3/\text{H}_2\text{O}$ (D_2O) [a].

Edukt	Produkt	Ausb. [%]
Benzaldehyd	Benzylalkohol	100
Benzaldehyd	α , O -Dideuteriobenzylalkohol	100
o -Methylbenzaldehyd	o -Methyl-benzylalkohol	86 [b]
n -Octanal	n -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°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.

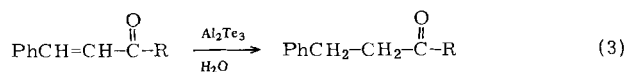


Tabelle 2. Ausbeuten und Bedingungen der Reduktion α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen mit $\text{Al}_2\text{Te}_3/\text{H}_2\text{O}$.

R	Edukt: Al_2Te_3	T [$^\circ\text{C}$]	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°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 $\text{Al}_2\text{Te}_3/\text{D}_2\text{O}$: 0.22 ml (12 mmol) D_2O werden bei -78°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°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], $\text{LiAl}(\text{OR})_3\text{H}$ ^[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)].

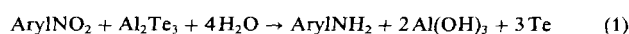


Tabelle 1. Ausbeuten bei der Reduktion einiger aromatischer Stickstoffverbindungen mit $\text{Al}_2\text{Te}_3/\text{H}_2\text{O}$; Reaktionsbedingungen siehe Arbeitsvorschrift.

Substrat	Aryl-NH ₂ Ausb. [%]	Aryl-NHNH-Aryl Ausb. [%]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	90	Spur
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	63 [a]	[b]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	45 [c]	[b]
p - $\text{MeC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	92	[b]
m - $\text{MeC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	94	[b]
p - $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	60	[b]
p - $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	47	[b]
p - $\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	60	[b]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$	16	63
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHOH}$	98	1
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5$ [d]	4	96
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$ [d]	6	86

[a] $T = 20^\circ\text{C}$. [b] Ausbeute wurde nicht bestimmt. [c] $T = -15^\circ\text{C}$. [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°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, $^1\text{H-NMR}$, 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.

- [1] K. Fujimori, H. Yoshimoto, S. Oae, Tetrahedron Lett. 1979, 4397.
 [2] K. Cann, T. Cole, W. Slegeir, R. Pettit, J. Am. Chem. Soc. 100, 3969 (1978); A. F. M. Iqbal, Tetrahedron Lett. 1971, 3385.
 [3] R. F. Nysstrom, W. G. Brown, J. Am. Chem. Soc. 70, 3738 (1948); M. L. Burstall, M. S. Gibson, J. Chem. Soc. 1958, 3745; H. C. Brown, P. M. Weissman, J. Am. Chem. Soc. 87, 5614 (1965); H. C. Brown, P. M. Weissman, N. M. Yoon, ibid. 88, 1458 (1966); H. C. Brown, S. Krishnamurthy, Tetrahedron 35, 567 (1979).
 [4] R. O. Hutchins, D. W. Lamson, L. Rua, C. Milewski, B. Maryanoff, J. Org. Chem. 36, 803 (1971); J. O. Morley, Synthesis 1976, 528.
 [5] N. Kambe, K. Kondo, S. Morita, S. Murai, N. Sonoda, Angew. Chem. 92, 1041 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, Nr. 12 (1980).
 [6] Nitrosobenzol kondensiert mit Phenylhydroxylamin unter unseren Reaktionsbedingungen in Abwesenheit von H_2Te quantitativ zu Azoxybenzol.

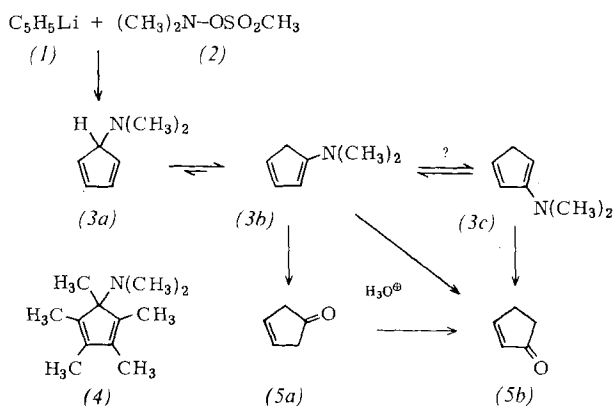
Elektrophile Aminierung von Cyclopentadienyllithium-Verbindungen^[**]

Von Michael Bernheim und Gernot Boche^[*]

Professor Karl Dimroth zum 70. Geburtstag gewidmet

Obwohl Cyclopentadienyl-Verbindungen als Liganden von Organometallkomplexen und als Synthesebausteine für Naturstoffe, z. B. Prostaglandine, außerordentlich breit angewendet werden, ist über Cyclopentadienylamine nahezu nichts bekannt^[1]. Wir beschreiben hier den Zugang zu dieser Verbindungsklasse durch elektrophile Aminierung von Cyclopentadienyllithium-Verbindungen.

Umsetzung von Cyclopentadienyllithium (1)^[2] mit *N,N*-Dimethyl-*O*-(methylsulfonyl)hydroxylamin (2)^[3] in Tetrahydrofuran (THF) bei $-20^\circ C$ führte zu *N,N*-Dimethyl-1,3-cyclopentadienylamin (3b) in 47% Ausbeute (siehe Arbeitsvorschrift).

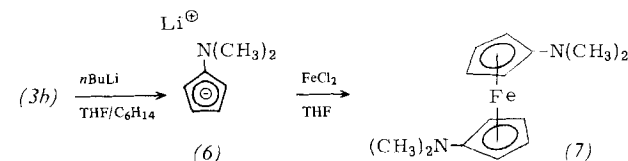


Aus dem 1H -NMR-Spektrum vom $ABCX_2$ -Typ ($[CDCl_3]$; $\delta = 2.90$ (s; 6H, $N(CH_3)_2$); 3.15 (m; 2H, H^5); 5.12 (mc; 1H, H^2); 5.77 (mc; 1H, H^4); 6.57 (mc; 1H, H^3) ging hervor, daß nicht das Primärprodukt der Aminierung (3a) vorliegt. Eine Analyse der scheinbar einfachen Linienformen mit dem automatischen Programm DAVINS^[4] ermöglichte die Zuordnung zugunsten des Isomers mit der Dienamin-Konstitution (3b)^[5]. Die Hydrolyse mit einem Pufferpuffer (pH = 2) bestätigte den spektralen Befund: Während (3c) ausschließlich 2-Cyclopenten-1-on (5b) ergeben sollte, entstehen aus (3b) 3-Cyclopenten-1-on (5a) und (5b) im Verhältnis 94:6^[6] (Ausbeute 65%)^[7]. Ungeklärt bleibt, ob der (5b)-Anteil aus (3b), (3c) oder durch säurekatalysierte Isomerisierung von (5a)^[8] gebildet wurde.

[*] Prof. Dr. G. Boche, Dipl.-Chem. M. Bernheim
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Karlstraße 23, D-8000 München 2
 Neue Adresse: Fachbereich Chemie der Universität
 Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Mit Pentamethylcyclopentadienyl-lithium^[9,2] anstelle von (1) entsteht *N,N*-1,2,3,4,5-Heptamethyl-2,4-cyclopentadienylamin (4) in 40% Ausbeute. Im Gegensatz zu (3a) kann (4) nicht leicht isomerisieren.



Läßt man (3b) in THF mit *n*-Butyllithium in Hexan bei $-30^\circ C$ reagieren, fällt das farblose *N,N*-Dimethylamino-cyclopentadienyl-lithium (6) in praktisch quantitativer Ausbeute aus [1H -NMR ($[D_6]$ -DMSO): $\delta = 4.90$ (mc; AA'BB'-Typ; 4H, H^2-H^5); 2.40 (s; 6H, $N(CH_3)_2$)]. (6) ist die erste aminosubstituierte Cyclopentadienid-Verbindung; sie kann z. B. zur Herstellung von Metallocenen verwendet werden. So entsteht mit $FeCl_2$ in THF das dunkel-orange Bis(dimethylamino)ferrocen (7), $Fp = 63-65^\circ C$, in 55% Ausbeute [1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 2.55$ (s; 12H, $N(CH_3)_2$); 3.95 (mc; AA'BB'-Typ; 8H, H^2-H^5 und $H^{2'}-H^{5'}$)]. Bis(dimethylamino)-Verbindungen vom Typ (7) waren unseres Wissens bisher unbekannt.

Arbeitsvorschrift

(3b): Zu einer Lösung von (1) [aus 2.52 ml (30.0 mmol) Cyclopentadien und 20.1 ml (30.0 mmol) *n*BuLi] in 30 ml THF wurde bei $-20^\circ C$ eine Lösung von 4.17 g (30.0 mmol) (2) in 15 ml THF gegeben. Nach ca. 10 min trat eine Trübung auf. Nach 30 min Rühren bei $-20^\circ C$ wurde das Lösungsmittel bei $-20^\circ C$ im Hochvakuum abgezogen und der Rückstand mit kaltem Pentan digeriert. Die bei $-35^\circ C$ filtrierte Pentanlösung von (3b) wurde bei $-20^\circ C$ im Hochvakuum eingedunstet. Es blieben 1.53 g (47%) eines schwach gelben Öls zurück. (3b) ist äußerst empfindlich gegen Sauerstoff und Wasser und zersetzt sich selbst bei Luft- und Feuchtigkeitsausschluß oberhalb $-30^\circ C$ in wenigen Tagen. MS (70 eV, direkter Einlaß): $m/e = 109$ (100%, M^+), 108 (43), 94 (39, $M^+ - CH_3$), 58 (57, $(CH_3)_2N=CH_2^+$), 44 (74, $N(CH_3)_2^+$).

(6): 1.35 g (12.4 mmol) (3b) in 10 ml THF wurden bei $-30^\circ C$ mit 10.0 ml (15.0 mmol) *n*BuLi in Hexan versetzt, wobei (6) innerhalb von 2 min als farbloser Niederschlag ausfiel. Nach 1 h Rühren bei $-30^\circ C$ wurde (6) bei Raumtemperatur unter N_2 abgesaugt, mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet, wobei sich das Produkt hellbraun verfärbte. Es entstanden 1.32 g (93%) (6) (Zers.-P. $> 160^\circ C$), das sich an der Luft unter Rauchen sofort zersetzt, unter Luftausschluß im Kühlschrank aber wochenlang haltbar ist.

Eingegangen am 1. August 1980 [Z 626]

- [1] Unseres Wissens gab es bisher nur zwei Beispiele: *N*-(3,4-Diphenyl-1,3-cyclopentadienyl)pyrrolidin (H. W. Thompson, B. S. Huegi, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1976, 1603) und ein *N,N*-Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienylamin (H. Bayer, Dissertation, Universität München 1979).
 [2] A. Davison, P. E. Rakita, Inorg. Chem. 9, 289 (1970).
 [3] Statt (2), $Fp = 33-35^\circ C$, lassen sich prinzipiell auch *N,N*-Dimethyl-*O*-(diphenylphosphinyl)hydroxylamin, $Fp = 128-130^\circ C$, und *N,N*-Dimethyl-*O*-(diphenoxyphosphoryl)hydroxylamin, $Fp = 45-47^\circ C$, anwenden. Die drei Reagentien werden analysenrein in Analogie zur Vorschrift in G. Boche, N. Mayer, M. Bernheim, K. Wagner, Angew. Chem. 90, 733 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 687 (1978) erhalten.
 [4] D. S. Stephenson, G. Binsch, Quantum Chem. Prog. Exch. 11, 378 (1979); J. Magn. Reson. 37, 395 (1980).
 [5] D. S. Stephenson, M. Bernheim, G. Boche, Org. Magn. Reson., im Druck.
 [6] Das Verhältnis (5a):(5b) wurde IR-spektroskopisch ermittelt (Fehler $\pm 5\%$). (5a): $\tilde{\nu} = 1750\text{ cm}^{-1}$ (C=O) [8]; (5b): $\tilde{\nu} = 1710\text{ cm}^{-1}$ (C=O) [10].
 [7] Bei der Herstellung von (5a) nach H. M. Hess, H. C. Brown, J. Org. Chem. 32, 4138 (1968), entstehen (5a) und (5b) im Verhältnis 3:1. Pd-katalysierte