

Selen/Platin-katalysierte Einstellung des „Wassergas“-Gleichgewichts^[1]

Von Nobuaki Kambe, Fumihiko Morimoto, Kiyoshi Kondo und Noboru Sonoda^[*]

Wir teilten kürzlich mit, daß Carbonmonoxid mit Wasser und Selen in Gegenwart einer Base zu Selan (Dihydrogenselenid, H₂Se) und Carbondioxid reagiert [Gl. (1)]^[1].



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^[2]. 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].

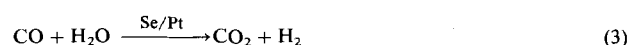
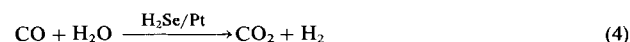


Tabelle 1. „Wassergas-Verschiebungsreaktion“ unter Selen/Platin-Katalyse [a].

Versuch Nr.	Katalysator		Produkte	
	Se [mmol]	Pt [mmol]	H ₂ [mmol]	CO ₂ [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 H₂ und CO₂ erforderlich. Versuch 1 entspricht der in Gleichung (1) formulierten Umsetzung. Der Umsatz von CO zu CO₂ betrug in Versuch 4 nach 20 h 43%^[3]. Carbonmonoxid reagierte mit Wasser in Gegenwart von Selan und Platin ebenfalls unter Bildung von CO₂ und H₂ [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 CO₂ und 21.1 mmol H₂.

[*] 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 H₂Se an Platinschwarz nach Gl. (2): 0.162 g (2 mmol) H₂Se, 0.195 g (1 mmol) Platinschwarz und 10 ml Wasser werden wie bei A) beschrieben unter N₂ (≈ 30 bar) umgesetzt. Nach 1 h hatten sich bei 200 °C 1.9 mmol H₂ gebildet.

C) Einstellung des „Wassergas“-Gleichgewichts nach Gl. (4): Wie unter A) beschrieben werden 0.162 g (2 mmol) H₂Se, 0.195 g (1 mmol) Platinschwarz und 10 ml Wasser unter ≈ 30 bar CO umgesetzt; dabei werden 32.4 mmol H₂ und 31.6 mmol CO₂ 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/H₂O in Gegenwart von Triethylamin^[1]

Von Toshiyuki Miyata, Kiyoshi Kondo, Shinji Murai, Tsuneaki Hirashima und Noboru Sonoda^[*]

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

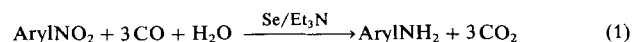


Tabelle 1. Ausbeuten an isolierten Aminen bei der Se-katalysierten Reduktion von Nitroarenen nach Gl. (1) bezogen auf eingesetzte Nitrobenzol-Derivate.

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

Es ist interessant, daß Selen – ein Hauptgruppenelement – diese Reaktion katalysiert; bisher waren nur Komplexe der Übergangsmetalle Rhodium^[2,3], Osmium^[3], Iridium^[3] und Eisen^[3] als Katalysatoren dieser Reaktion bekannt.

Die Ausbeuten an Arylaminen sind mäßig bis gut. Auf Triethylamin kann nicht verzichtet werden.

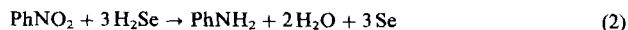
Wir berichteten früher über zwei verwandte Reaktionen: Die Selen/Triethylamin-katalysierte Carbonylierung von Anilinen mit CO/O₂ zu Harnstoff-Derivaten^[4] und die Selan/Triethylamin-katalysierte Carbonylierung von Anilinen mit CO zu Formaniliden^[5]. Unter den hier angewendeten Bedingungen war nur geringe 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.

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)].

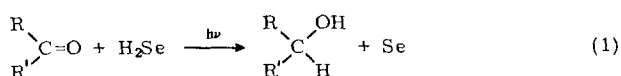


Tabelle 1. Reaktionszeiten und Ausbeuten der Photoreduktion von Carbonylverbindungen mit Selan nach Gl. (1).

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).

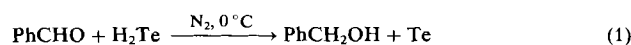
Eingegangen am 2. Juni 1980 [Z 625 c]

- [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.