

## Selen/Platin-katalysierte Einstellung des „Wassergas“-Gleichgewichts<sup>[1]</sup>

Von Nobuaki Kambe, Fumihiko Morimoto, Kiyoshi Kondo und Noboru Sonoda<sup>[+]</sup>

Wir teilten kürzlich mit, daß Carbonmonoxid mit Wasser und Selen in Gegenwart einer Base zu Selan (Dihydrogenselenid, H<sub>2</sub>Se) und Carbondioxid reagiert [Gl. (1)]<sup>[1]</sup>.



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<sup>[2]</sup>. 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].

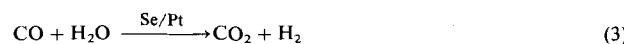
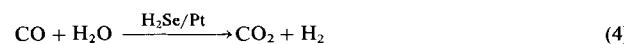


Tabelle 1. „Wassergas-Verschiebungsreaktion“ unter Selen/Platin-Katalyse [a].

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

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

[+] Korrespondenzautoren.

- B) Zersetzung von H<sub>2</sub>Se an Platinschwarz nach Gl. (2): 0.162 g (2 mmol) H<sub>2</sub>Se, 0.195 g (1 mmol) Platinschwarz und 10 ml Wasser werden wie bei A) beschrieben unter N<sub>2</sub> (≈ 30 bar) umgesetzt. Nach 1 h hatten sich bei 200 °C 1.9 mmol H<sub>2</sub> gebildet.  
C) Einstellung des „Wassergas“-Gleichgewichts nach Gl. (4): Wie unter A) beschrieben werden 0.162 g (2 mmol) H<sub>2</sub>Se, 0.195 g (1 mmol) Platinschwarz und 10 ml Wasser unter ≈ 30 bar CO umgesetzt; dabei werden 32.4 mmol H<sub>2</sub> und 31.6 mmol CO<sub>2</sub> 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 den 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. Ungerma, 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/H<sub>2</sub>O in Gegenwart von Triethylamin<sup>[1]</sup>

Von Toshiyuki Miyata, Kiyoshi Kondo, Shinji Murai, Tsuneaki Hirashima und Noboru Sonoda<sup>[+]</sup>

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

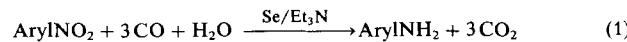


Tabelle 1. Ausbeuten an isolierten Aminen bei der Se-katalysierten Reduktion von Nitroarenen nach Gl. (1) bezogen auf eingesetzte Nitrobenzol-Derivate.

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

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

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

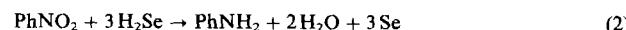
Wir berichteten früher über zwei verwandte Reaktionen: Die Selen/Triethylamin-katalysierte Carbonylierung von Anilinen mit CO/O<sub>2</sub> zu Harnstoff-Derivaten<sup>[4]</sup> und die Selan/Triethylamin-katalysierte Carbonylierung von Anilinen mit CO zu Formaniliden<sup>[5]</sup>. Unter den hier angewendeten 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)

[+] Korrespondenzautoren.

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)].

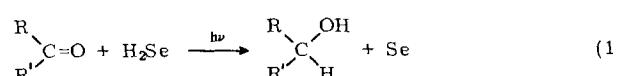


Tabelle 1. Reaktionszeiten und Ausbeuten der Photoreduktion von Carbonylverbindungen mit Selan nach Gl. (1).

Carbonylverbindung	t [h]	Ausb. [%]
Benzophenon	2	78 [a]
Acetophenon	0.33	98
Benzaldehyd	0.5	92
Cyclohexanon	18	93
Aceton	27	81
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 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.