

- [30] *H. Mitsuhashi, Y. Shimizu, T. Nomura, T. Yamada & E. Yamada*, Chem. pharmac. Bull. (Japan) 11, 1198 (1963); vgl. auch [15].
- [31] *B. Kapur, H. Allgeier & T. Reichstein*, Helv. 50, 2147, 2171 (1967).
- [32] *M. v. Ardenne, R. Tümmler, Ek. Weiss & T. Reichstein*, Helv. 47, 1032 (1964).
- [33] *R. Tschesche, P. Welzel & H.-W. Fehlhaber*, Tetrahedron 21, 1797 (1965).
- [34] *H. H. Sauer, Ek. Weiss & T. Reichstein*, Helv. 48, 857 (1965).
- [35] *L. Sawlewicz, Ek. Weiss & T. Reichstein*, Helv. 50, 530 (1967).
- [36] *K. A. Jaeggi, Ek. Weiss, W. Wehrli & T. Reichstein*, Helv. 50, 1201 (1967).
- [37] a) *F. Schaub, H. Kaufmann, W. Stöcklin & T. Reichstein*, Helv. 51, 738 (1968); b) *F. Schaub, W. Stöcklin & T. Reichstein*, Helv. 51, 767 (1968).
- [38] *L. Meister, W. Stöcklin & T. Reichstein*, Helv., im Druck.
- [39] *A. Saner, W. Stöcklin & T. Reichstein*, Helv., im Druck.
- [40] *A. P. McLennan, H. M. Randall & D. W. Smith*, Analyt. Chemistry 31, 2020 (1959).
- [41] *O. Renkonen & O. Schindler*, Helv. 39, 1490 (1956).
- [42] *U. Eppenberger, H. Kaufmann, W. Stöcklin & T. Reichstein*, Helv. 49, 1492 (1966); *H. Kaufmann, P. Mühlradt & T. Reichstein*, Helv. 50, 2287 (1967).
- [43] *T. Golab, H. Jäger & T. Reichstein*, Helv. 43, 2035 (1960), bes. p. 2056.
- [44] *A. R. Manzetti & T. Reichstein*, Helv. 47, 2320 (1964).
- [45] *H. Huber, F. Blindenbacher, K. Mohr, P. Speiser & T. Reichstein*, Helv. 34, 46 (1951) bes. p. 68–69.
- [46] *J. W. Copius-Peereboom & H. W. Beekes*, J. Chromatogr. 17, 99 (1965), u. frühere Lit. daselbst.

4. Katalysierte Nitrilreduktionen mit Natriumborhydrid

von **Robert A. Egli**

Analytisches Entwicklungslaboratorium *Cilag-Chemie AG*, Schaffhausen

(18. IX. 69)

Summary. The reduction of benzonitrile with sodium borohydride in aqueous methanol in the presence of *Raney* nickel as a catalyst provides high yields of benzylamine as compared with the known low yields in the absence of *Raney* nickel. An explanation is proposed. Butyronitrile gives similar good yields of *n*-butylamine.

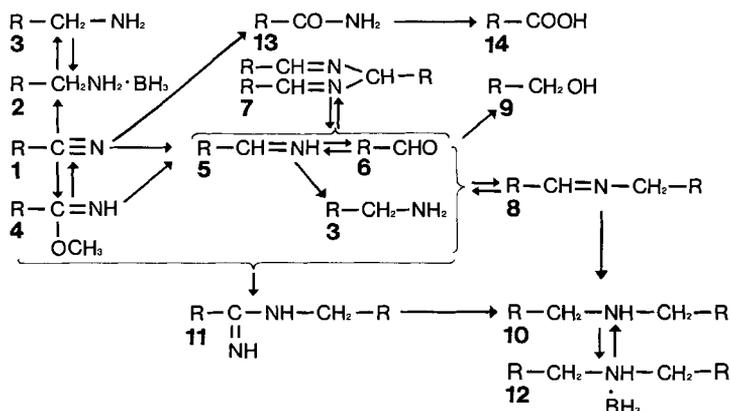
1. Einleitung. – Nitrile werden erfahrungsgemäss von Alkaliborhydriden bei Zimmertemperatur kaum angegriffen¹⁾ ausser in Kombination mit wasserfreiem Aluminiumchlorid (s. Literaturzusammenstellungen [3]).

In unserer Arbeit über katalysierte Dehalogenierungen mit Natriumborhydrid [4] haben wir auch die katalytische Reduktion von Benzonitril erwähnt. Diese Reaktion mit und ohne *Raney*-Nickel²⁾ als Katalysator haben wir nun weiteruntersucht. Diese Mitteilung enthält die Ergebnisse dieser Untersuchung.

¹⁾ *Meschino & Bond* [1] erhielten zwar bei der NaBH₄-Reduktion von α -Cyan- β -phenyl-zimtsäure-ester als Nebenprodukt das entsprechende prim. Amin, jedoch nur in 8% Ausbeute. *Pesez & Burtin* [2] reduzierten Benzonitril zwecks analytischer Bestimmung mit ca. 20 Mol.-Äqu. KBH₄. Mit sehr viel Pd als Katalysator erhielten sie laut Resultat der anschliessenden Titration 90% Ausbeute an Benzylamin. Nach Verwendung von Ni, Co oder Cu statt Pd konnten sie jedoch kein Benzylamin titrieren.

²⁾ *Raney*-Kobalt wirkte schlechter. 5-proz. Pd-Kohle wirkte nur gut bei Anwendung in mindestens gleicher Menge wie Benzonitril (wobei aber durch Adsorption der Produkte an der Kohle erhebliche Verluste auftraten).

2. Ergebnisse. – Die Reduktion eines Nitrils mit NaBH_4 in wässrig-methanolischem NaOH läuft über folgende Stufen³⁾:



Um die Rolle der verschiedenen Zwischenprodukte zu klären, haben wir ihr Verhalten unter den Bedingungen der Reduktion des Nitrils untersucht (s. Tab. 1). Einzelne im Schema erwähnte Substanzen wurden bei Raumtemperatur als 2-proz. Lösungen in Methanol + Wasser, bzw. Methanol + 8N NaOH , (80:20 Vol.) gelöst, mit 5 g NaBH_4 pro 100 ml versetzt und stehengelassen. In einigen Fällen wurde ein Parallelversuch unter Rührung mit zusätzlich 2 g 50-proz. *Raney*-Nickel pro 100 ml angesetzt. Dünnschicht-Chromatographien (DC.) erfolgten mit Fließmittel A und z. T. B, je nach Fall, nach 5 und 60 Min. sowie nach 24 Std. mit 0,5 μl , 2 μl und 8 μl ⁴⁾. Aus diesen Resultaten zusammen mit denjenigen der Tabelle 2 lassen sich die folgenden Schlüsse ziehen:

Benzonitril (1) wird bei *Raumtemperatur* rasch – aber nur zum kleinen Teil – zum Benzylamin-Boran-Addukt (2) reduziert. Nach wenigen Minuten kommt die nach einem uns nicht bekannten Mechanismus laufende Reaktion zum Stillstand, wobei es sich anscheinend um ein Gleichgewicht handelt (s. Vers. 1–5, Tab. 1). 2 zerfällt spontan nur sehr langsam (s. Vers. 3 u. 5), in Gegenwart von *Raney*-Ni jedoch rasch (s. Vers. 6) unter Freisetzung von Benzylamin (3), worauf aus 1 sofort wieder 2 nachgeliefert wird. Benzonitril (1) bildet ausserdem in einer langsam laufenden reversiblen⁵⁾ Reaktion mit Methanol Benziminomethyläther 4⁶⁾. Anscheinend wird dieser von NaBH_4 langsam, in Gegenwart des Katalysators jedoch rasch zum Benzylidenimin (5) redu-

³⁾ Weitere, jedoch instabile und daher nicht erfassbare Zwischenprodukte sind möglich. Das Auftreten des bei wasserfreien Nitril-Hydrierungen allgemein als instabiles Zwischenprodukt angenommenen gem. Diamins $\text{R}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{R}$ aus $\text{R}-\text{CH}_2-\text{NH}_2 + \text{R}-\text{CH}=\text{NH}$ [5] halten wir zwar unter den angewandten Versuchsbedingungen wegen der leichten Hydrolysierbarkeit des Imins für unwahrscheinlich, aber bei der Reduktion von 11 zu 10 für möglich, wobei auch 8 als Zwischenstufe auftreten müsste.

⁴⁾ Für 9 war der DC.-Nachweis zu wenig empfindlich.

⁵⁾ Vers. 5 ergab nach 1 Std. u. 24 Std. etwa gleich viel 4. Letzteres, in wässrig-methanolischem NaOH 1 Std. stehen gelassen, ergab nach Ausätherung und GC. vorwiegend 1.

⁶⁾ Die Bildung von $\text{RC}(\text{OCH}_3)=\text{NH}$ und Weiterreaktion über $\text{RC}(\text{NHCH}_2\text{R})=\text{NH}$ kann nach unserer Meinung der Grund dafür sein, dass *Marxer* [6] bei Nitril-Hydrierungen unter 120 atü H_2 und bei 50° in Methanol viel mehr sek. Amine erhielt als ohne Lösungsmittel oder in Dekalin.

ziert⁷⁾. Nach *Misono et al.* [7] steht letzteres mit Benzaldehyd (**6**) und mit α,α -Bisbenzylidenamino-toluol (**7**) im Gleichgewicht, wobei das Gleichgewicht nicht auf der Seite von **5** zu liegen scheint. Die Weiterreduktion von **5** zu **3** läuft anscheinend rasch⁸⁾. Nebenbei entstehender Benzaldehyd (**6**) liefert vorwiegend zu Beginn der Reaktion⁹⁾ Benzylalkohol (**9**), später wird **6** grösstenteils durch das ebenfalls entstandene Benzylamin (**3**) in der rasch laufenden Reaktion zu Benzyliden-benzylamin (**8**) abgefangen, wobei das Gleichgewicht stark auf der Seite von **8** liegt¹⁰⁾. **8** wird ebenfalls rasch zu Dibenzylamin (**10**) reduziert¹¹⁾. Letzteres entsteht auch, aber langsam, aus **4** mit **3** über *N*-Benzylbenzamidin (**11**)¹²⁾. Schliesslich bildet **10** mit NaBH_4 rasch (s. Vers. 24) und reversibel das Dibenzylamin-Boran-Addukt (**12**), welches zurück gespalten wird (vgl. 3.2.), sobald in der Reaktionslösung der NaBH_4 -Überschuss zersetzt ist (Es wurde jeweils das doppelte der theor. Menge verwendet.). Ni katalysiert sowohl die Spaltung von **12** wie die Zersetzung des NaBH_4 (vgl. die in [4] zitierte Literatur).

Ohne Katalysator und ohne NaOH bilden sich aus Benzonitril (**1**) innert 24 Std. bei Raumtemperatur nur wenig Benzylamin-Boran (**2**) und **4** und sehr wenig **10**, **11** und **12**. Der Zusatz von NaOH beschleunigt die Gleichgewichts-Einstellung der Bildung von **4** (s. Vers. 1–5), verlangsamt aber die Kondensation von **3** mit **4** zu **11** (s. Vers. 12–14) und hat auch einen nicht näher untersuchten Einfluss auf die Gleichgewichte zwischen **5**, **6**, **7** und **8** (anscheinend zu Gunsten von **6**), indem bei der Reduktion statt **8** bzw. **10** mehr **9** entsteht. (S. Tab. 2, Vers. I u. II). Ausserdem verlangsamt Alkali bekanntlich die NaBH_4 -Zersetzung und fördert die Verseifung von Benzonitril (**1**) zu Benzamid (**13**) und Benzoesäure (**14**).

Mit Raney-Nickel als Katalysator kann die bei Nitrilreduktionen meist unerwünschte Bildung von sekundärem Amin dank Begünstigung der Reaktionsfolge über **2** weitgehend unterdrückt werden. Bei raschem Zulauf der NaBH_4 -Lösung in 8N NaOH (1 Mol.-Äqu.) bei 50° wurden 93% Benzylamin erhalten. Mit Butyronitril resultierten 90% *n*-Butylamin neben 3% Dibutylamin. Die Methode scheint demzufolge allgemein anwendbar zu sein.

Im *inerten Diäthylenglykol-dimethyläther* ohne Wasser und ohne NaOH erhält man schlechte Resultate, weil die Reaktion von **2** zu **3** hier durch Ni viel schwächer katalysiert wird¹³⁾.

Den Herren *R. Kürsteiner*, *A. Gemperle* und *B. Ankele* danke ich für ihre vortreffliche Mitarbeit.

⁷⁾ Das instabile **5** konnten wir nicht nachweisen. In der Lit. [5] wird jedoch angenommen, dass **3** aus **1** über **5** entsteht. Vers. 11 ergab im Vergleich zu Vers. 10 die mehrfache Menge **3**, sowie zusätzlich etwas **11**. Die Resultate der Vers. 4 und 10 zeigen ferner, dass **4** rascher **3** bildet als **1**, was den Pfeil von **4** zu **5** im Schema rechtfertigt.

⁸⁾ Vers. 11 ergab bereits nach 5 Min. etwas **3** und die daraus entstandenen Produkte **11**, **10** und **12**.

⁹⁾ Der Anteil an **9** war schon nach halbem Zulauf der NaBH_4 -Lösung gebildet.

¹⁰⁾ **3** setzte sich mit **6** in wässrig-methanolischem NaOH nach 5 Min. bereits zum grössten Teil zu **8** um (DC. mit Fliessmittel B).

¹¹⁾ In Vers. 21 war **8** nach 5 Min. bereits zum grössten Teil reduziert, mit $\frac{1}{10}$ der NaBH_4 -Menge aber erst zum kleineren Teil.

¹²⁾ **11** wurde bereits von *Hofmann et al.* [8] aus **4** + **3** hergestellt.

¹³⁾ Nach 5 Std. Kochen mit *Raney-Nickel* bis zur Beendigung der Wasserstoff-Entwicklung und anschliessender Zusetzung der noch vorhandenen Boran-Addukte mit Wasser erhielten wir 18% Benzylamin (**3**).

Tabelle 1. *Nachweis der Zwischen- und Endprodukte der Reduktion von Benzonnitril mit NaBH₄ im DC.*
(DC.-Arbeitsweise s. 3.4.)

Vers.	eingesetzte Subst.	Zusatz	Katalyt	Reaktionsdauer ^{a)}	Reaktionsprodukte ^{2b)}	3	4	8	10	11	12
1	1	Wasser	–	5 Min.	× ×						
2	1	Wasser	–	1 Std.	× ×	×	×				
3	1	Wasser	–	24 Std.	× ×	×	× ×		×	×	×
4	1	NaOH	–	5 Min.	× ×		×				
5	1	NaOH	–	1 Std./ 24 Std.	× ×	×	× ×				
6	1	NaOH	Ni	5 Min.	× ×	× ×	×				
7	2	NaOH	–	1 Std.		×					
8	2	NaOH	Ni	1 Std.		× × × ×					
9	3	NaOH	–	5 Min./ 1 Std.	× ×						
10	4	NaOH	–	5 Min.	×	×			×		×
11	4	NaOH	Ni	5 Min.	×	× ×			×	× ×	×
12	3 & 4	Wasser	–	5 Min.	× ×				× ×	× ×	× ×
13	3 & 4	Wasser	–	1 Std.	× ×				× × ×	× × ×	× ×
14	3 & 4 ^{c)}	NaOH	–	5 Min./ 1 Std.	× ×				×	×	×
15	7	Wasser	–	5 Min.	× × × × × ×			× ×	× × ×		× × ×
16	7	Wasser	Ni	5 Min.	× × × × × ×			× ×	× × ×		× × ×
17	7 ^{e)}	NaOH	–	5 Min.	×			×	× ×		× ×
18	3 & 7	Wasser	–	5 Min.	× × ×			× × ×	× × × ×		× × ×
19	3 & 7 ^{e)}	NaOH	–	5 Min.	× ×			× ×	× × ×		× ×
20	8	Wasser	–	5 Min./ 1 Std.					× × × ×		× × ×
21	8	NaOH	–	5 Min./ 1 Std.					× × × ×		× × ×
22	8	NaOH	Ni	5 Min.					× × × ×		× × ×
23	8	NaOH	Ni	1 Std.					× × × ×		
24	10	NaOH	–	5 Min./ 1 Std.							× × ×
25	11	NaOH	–	5 Min.					× ×		×
26	11	NaOH	–	1 Std.					× × ×		× ×
27	11	NaOH	Ni	5 Min.					× ×		×

× sehr wenig; × × wenig; × × × ziemlich viel; × × × × viel

a) «5 Min./1 Std.» beim gleichen Versuch bedeutet gleiches Resultat nach 5 Min. und nach 1 Std.

b) Vers. 1–6 ergaben alle ca. 5% Benzylamin-Boran (2).

c) Teilweise Ausscheidung nach NaOH-Zusatz.

3. Experimentelles. – 3.1. *Präparatives Beispiel: Benzylamin.* Zu einer Lösung von 20,6 g Benzonnitril in 90 ml Methanol wurden 10 g wässrige 50-proz. *Raney-Nickel*-Suspension¹⁴⁾ gesetzt, dann wurde unter kräftigem Rühren innert 10 Min. eine Lösung von 7,6 g NaBH₄ (doppelt ber. Menge) in 25 ml 8N NaOH (je 1 Mol.-Äqu.) bei ca. 50° zugetropft (Kühlung). Die starke H₂-Entwicklung war nach weiteren 5 Min. beendet. Der Katalysator wurde abgenutzt, mit Methanol nachgewaschen und vom Filtrat das Methanol mit Kolonne abdestilliert, der Rückstand noch warm unter Umschwenken mit 15 g KOH versetzt und die Rohbenzylamin-Schicht abgetrennt. Ausbeute nach Destillation: 17,1 g (80%) Benzylamin, Gehalt 97,1% (acidimetrisch), Wassergehalt 1,2% (*Karl Fischer*), Benzylalkohol 0,4% (GC.), Methanol 0,7% (GC.).

14) Nr. 28 von *Grace*, Chatanooga, USA.

Tabelle 2. Ergebnisse der gas-chromatographischen Untersuchung der Reduktion von Benzonnitril mit NaBH_4 (Arbeitsweise s. 3.2.)

Vers.	g Ni 50- proz.	NaOH Temp. Mol. Äqu.	Zulauf Min.	Zusätzl. Reakt.- Dauer	Un- verän- dertes Benzo- nitril %	Benzyl- Andere Produkte %							
						amin 4	8 ^{a)}	9	10	13	14		
I	—	—	50°	—	10 Std.	80	—	9	—	0,3	6	1	—
II	—	1	50°	—	24 Std.	16	—	1	—	3	0,3	60	18
III	2	0,5	50°	10	2 Std.	52	22	7	2	3	2	8	3
IV	10	—	50°	10	10 Min.	17	66	2	5	1	4	—	—
V	10	1	50°	10	10 Min.	—	93	—	2	1	3	—	b)
VI	10	1	50°	60	10 Min.	—	80	—	3	2 ^{c)}	10	1	—
VII	10	0,5	50°	60	10 Min.	—	76	—	5	2	14	—	d)
VIII	10	1	20°	—	5 Std.	32	47	3	9	5	2	—	—
IX	10	1 ^{e)}	20°	—	5 Std.	21	61	1	8	2	1	—	e)
X	10	1	65–70°	15	10 Min.	—	92	—	4	2	4	—	—

- a) Benzylidenbenzylamin (8) kann zusätzlich beim Stehenlassen des Ätherextraktes an der Luft entstehen, vermutlich aus Benzylamin (3) über 5 durch Dehydrierung (1 g 3 in 10 ml Äther ergab nach 16 Std. Rühren 3,5% 8).
- b) 0,5 Mol. Äqu. 3 am Anfang zugesetzt erniedrigte 9 auf 0,5% und erhöhte 10 auf 5%.
- c) Die 2% 9 waren schon nach halbem Zulauf gebildet.
- d) Die GC.-Prüfung dieses Ansatzes auf Tribenzylamin verlief negativ (Säule: 2,5% Silicongummi XE 60 auf Chromosorb G, 180–240°, Erfassungsgrenze ca. 0,2%).
- e) Methanol mit NH_3 gesättigt.

3.2. Arbeitsweise bei den Versuchen der Tabelle 2. Es wurde wie unter 3.1. beschrieben gearbeitet, jedoch unter Zusatz von 2,00 g Diphenyl als internem Standard für die GC.-Auswertung. Zur Variation der NaOH-Menge wurden 25 ml 8N bzw. 4N NaOH bzw. Wasser eingesetzt. DC.-Versuche wurden während des Reaktionsablaufes und nach Beendigung der Reaktion durchgeführt¹⁵⁾. Zur GC. wurden jeweils sofort nach Reaktionsende 10 ml filtrierte Lösung mit 20 ml 50-proz. K_2CO_3 -Lösung versetzt, mit 20 ml Äther ausgeschüttelt und die Ätherschicht sofort mit Säule B, anschließend oder anderntags noch mit Säule A analysiert. Ausser dem Versuch II, mit überschüssigem NaBH_4 (wegen Stabilisierung durch NaOH und Abwesenheit des Zersetzungs-Kat. Ni), wurden alle Ansätze bis zur Beendigung der Wasserstoff-Entwicklung laufen gelassen, und hierauf wurde, bei den Versuchen bei 50° oder bei Siedetemp. noch zusätzlich 5, bei denjenigen bei 20° noch 60 Min. weiter gerührt. In Gegenwart von Ni waren dann keine Boran-Addukte mehr nachweisbar. Die Substanzen 13 und 14 wurden aus dem DC. geschätzt, alle andern Resultate aus dem GC. berechnet.

3.3. Gas-Chromatographie (GC.). Pye 104-Doppelsäulen-Apparat mit FID-Detektor und elektronischem Integrator Infotronics CRS 104, 2-m-Glas-Säulen mit Innendurchmesser von 4 mm. Säule A: gepackt mit 1% «Amine 220» (1-Hydroxy-2-heptadecenyl-imidazolin) auf Chromosorb G, AW/DMCS, 80/100 mesh. Säule B: do. aber mit alkalisierendem Chromosorb G (aufgeschlämmt in 5-proz. methanolischem KOH, abgenutscht, getrocknet). Trägergas 50 ml N_2 /Min. Einspritzmenge 0,5 μl direkt in die Säule von 80°. Programm: 10 Min. isotherm, dann mit 8°/Min. Steigerung auf 180° und schliesslich 20 Min. isotherm. (2, 7, 11, 12, 14 waren nicht eluierbar.)

Zur Auswertung wurden die Pikflächen mit denjenigen einer ebenfalls Diphenyl (15) enthaltenen Test-Mischung verglichen. Diese enthielt z.B. Benzonnitril (1) zu Benzylamin (3) im molaren und zu Dibenzylamin (6) im 2-molaren Verhältnis. Die Faktoren F der Tab. 3 ergaben direkt nach

¹⁵⁾ Auf Anführung von Angaben, die keine zusätzlichen Ergebnisse bringen, wurde verzichtet, doch konnten dank diesen DC.-Versuchen die Ergebnisse der Tab.1 bestätigt werden.

Multiplikation mit den entsprechenden Pikflächen und durch die Diphenyl-Pikfläche dividiert die in Tab. 2 angeführten Ausbeuten in Prozenten.

Tabelle 3. *Gas-Chromatographie-Daten* (Ret.-Z. = Retentionszeiten in Min.)

Substanz	6	1	3	4	9	15	10	8	13
Ret.-Z.	6	7,5	9	16	20	21	31	33	33,5
F für Säule A		12,1		11,0	13,4				
F für Säule B			10,8				11,2	11,5	13,2

Dabei wurden **1**, **4** und **9** aus dem GC. mit Säule A; **3**, **10**, **8** und **13** aus dem GC. mit Säule B berechnet. Mit Säule B fielen **9** und **15** zusammen, was bei der Berechnung berücksichtigt wurde; ausserdem wurde mit B kein **4** erhalten. Mit Säule A wurden **3** und **10** unvollständig, **10** und **13** gemeinsam eluiert.

3.4. Dünnschicht-Chromatographie (DC.). – 3.4.1. *Versuchsbedingungen:* Kieselgel F 254 Merck- Fertigplatten, 0,5 und 2 μ l Reaktionslösung, Kammer ohne Papier, 10 cm Laufstrecke. Fließmittel: A = Chloroform-Methanol-85-proz. Ameisensäure (85+10+5 ml); B = Benzol mit NH_3 -Gas gesättigt; C = Chloroform (stabilisiert mit 0,6–1% Äthanol).

3.4.2. *hRf-Werte* (= Rf-Werte \times 100): s. Tab. 4.

Tabelle 4. *hRf-Werte*

Substanz	1	2	3	4	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15^{c)}
Fließsm. A	95	80	ca. 30	51	93	a)	a)	77	56	48	95	62	70	96
Fließsm. B	89	ca. 15	ca. 25	58	b)	69	86	23	75	15	62	2	0	94
Fließsm. C	90	ca. 40	0–15	36	86	a)	a)	36	ca. 20	3	84	10	5	96

a) wird zu **6** gespalten; b) bildet **7**; c) **15** = Diphenyl

3.4.3. *Sichtbarmachung:* Einerseits im UV.-Licht 254 nm (Boran-Addukte **2** und **12** kaum, **3** und **9** schwach sichtbar), andererseits durch Besprühen mit Jodplateatlösung (nach Lauf mit A oder C erscheinen **2** und **12** dank ihrer reduzierenden Wirkung¹⁶⁾ mit Jodplateat intensiv hell auf braunrotem Grund, **4** hellblau, **3**, **6** und **11** violettblau bis braun; nach Lauf mit B erscheinen **2**, **3**, **6**, **11** und **12** alle hell auf bräunlichgrauem Grund).

3.5. *Identifizierung der Produkte in den Reaktionslösungen.* Diese erfolgte einerseits durch Vergleich der GC.-Retentionszeiten bzw. durch Zumischung einer Vergleichs-Substanz zum Extrakt der Reaktionslösung. Andererseits wurden Lösungen der Vergleichs-Substanzen und Reaktionslösungen dünnschichtchromatographisch (alle 3 Fließmittel) nach 3.4. verglichen.

3.6. *Vergleichs-Substanzen.* – 3.6.1. *Allgemeines.* Ausser **2**, **5**¹⁷⁾ und **12** wurden alle im Schema erwähnten Substanzen entweder im Handel erworben oder nach Literaturangaben hergestellt; ihre Identität und Reinheit wurden durch Smp. und Mikro-Analysen bestätigt (**4** und **11** als Hydrochloride nach Pinner [11] bzw. von Hofmann et al. [8], **8** aus Benzaldehyd (**6**) mit Benzylamin (**3**) sowie auch nach Rosenmund & Jordan [12]).

3.6.2. *Benzylamin-Boran-Addukt (2)* wurde analog den allgemeinen Angaben von Kelly et al. [13] hergestellt: 1 g Benzylamin (**3**) in 10 ml Tetrahydrofuran wurde unter Eiskühlung mit 10 ml einer 1M Diboran-Lösung in Tetrahydrofuran versetzt. Nach 15 Min. bei Raumtemperatur wurde zwecks Entfernung des Diboran-Überschusses auf das halbe Vol. eingengt, filtriert, zur Trockne eingengt, mit Cyclohexan geschüttelt, abgenutscht, gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Das weisse kristalline Pulver (0,95 g, 84%) ergab sofort analysiert, stimmende C, H, N-Werte¹⁸⁾, wurde aber nach einigen Wochen leicht klebrig, vermutlich durch teilweise Spaltung zu **3**.

¹⁶⁾ Bei einzelnen Versuchen waren im DC. schwache weitere Reduktionsflecken feststellbar, die nicht identifiziert wurden.

¹⁷⁾ **5** wurde von uns nicht hergestellt, da nach Strain [9] **5** auch in inerten Lösungsmitteln sofort NH_3 abspaltet und **7** bildet. Mit dem nach Tolbert & Houston [10] hergestellten 5-SnCl₄-Komplex erhielten wir nach 1 Min. Schütteln in $\text{CH}_3\text{OH} + \text{NaOH}$ vorwiegend Benzaldehyd (**6**) (GC.).

¹⁸⁾ Zusätzliche Titrationsmethode siehe [14].

Im weiteren zeigten DC.-Versuche, dass die Reaktion von **3** mit Diboran momentan erfolgt, denn ein sofortiger Lauf nach dem Überfliessenlassen eines **3**-Startflecks mit $2 \mu\text{l}$ Diboran-Lösung ergab sowohl mit Jodplateat als durch Fuchsin-Entfärbung bereits den typischen **2**-Fleck. Das DC. wurde nach dem Lauf in einer feuchten Kammer 20 Std. stehengelassen oder für 1 Std. in eine Kammer mit Dämpfen von konz. HCl gestellt; nach erneutem Lauf in der 2. Dimension erhält man den typischen **3**-Fleck (gleiches Resultat auch mit Reaktionslösung aus **1** mit NaBH_4 in CH_3OH und NaOH).

3.6.3. *Dibenzylamin-Boran (12)*. Die Herstellung von **12** aus **10** und Identifizierung mit dem Produkt der **1**-Reduktion in der Reaktionslösung erfolgte analog 3.6.2.

3.7. *n-Butylamin aus Butyronitril*. Ausführung analog 3.1., mit Hexadecan als internem Standard für die GC. (Säule: 2 m, 10% Marlophen 87 auf Teflon, 100°).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *J. A. Meschino & C. H. Bond*, J. org. Chemistry *28*, 3129 (1963).
- [2] *M. Pesez & J. F. Burtin*, Bull. Soc. chim. France *1959*, 1996.
- [3] *E. Schenker* in «Neuere Methoden der präp. org. Chemie», Band IV, S. 209, Verlag Chemie, Weinheim 1966; «Newer Methods of preparative organic chemistry», Vol. 4, Academic Press, New York 1968.
- [4] *R. A. Egli*, Helv. *51*, 2090 (1968); Z. analyt. Chem. *247*, 39 (1969).
- [5] *J. v. Braun, G. Blessing & F. Zobel*, Ber. deutsch. chem. Ges. *56*, 1988 (1923); *R. Schröter in Houben-Weyl*, «Methoden der org. Chemie», Band XI/1, S. 345, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1957.
- [6] *A. Marxer*, Helv. *37*, 166 (1954).
- [7] *A. Misono, T. Osa & S. Koda*, Bull. chem. Soc. Japan *40*, 912 (1967).
- [8] *A. W. von Hofmann & S. Gabriel*, Ber. deutsch. chem. Ges. *25*, 1585 (1892).
- [9] *H. H. Strain*, J. Amer. chem. Soc. *49*, 1558 (1927).
- [10] *T. L. Tolbert & B. Houston*, J. org. Chemistry *28*, 695 (1963).
- [11] *A. Pinner*, Ber. deutsch. chem. Ges. *16*, 1654 (1883).
- [12] *K. W. Rosenmund & G. Jordan*, Ber. deutsch. chem. Ges. *58*, 51 (1925).
- [13] *H. C. Kelly, F. R. Marchelli & M. B. Giusto*, Inorganic Chemistry *3*, 431 (1964).
- [14] *A. F. Schmeckenbecher & J. A. Lindholm*, Analyt. Chemistry *39*, 1014 (1967).

5. Sur quelques réactions par décharge électrique dans les systèmes phosphine-eau, phosphine-eau-ammoniac et phosphine-eau-ammoniac-méthane

par **Joseph Rabinowitz**

Department of Chemistry, University of California, Berkeley, California 94720, USA

(28 XI 69)

Summary. Electric discharge reactions in the systems $\text{PH}_3 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{PH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$ and $\text{PH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 + \text{CH}_4$ have been studied.

In the system $\text{PH}_3 + \text{H}_2\text{O}$, they produce polyphosphines (insoluble in water) and hypophosphorous, phosphorous and orthophosphoric acids.

In the system $\text{PH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$, besides the above products, hypophosphate, pyrophosphate, polyphosphates and possibly polyhypophosphates are also present.

In the system $\text{PH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 + \text{CH}_4$, besides all the above inorganic P compounds, organic phosphorus derivatives such as aminoalkyl phosphates and aminoalkanephosphonates are also formed, as well as other non-phosphorus containing organic products (amino acids, ethanolamine, etc.). The presence of phosphine (or its transformation products), seems to promote condensation