

GEORG WITTIG, HANS-JÜRGEN SCHMIDT UND HANNELORE RENNER

## Über Lithium-diäthylamid als Hydrid-Donator

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

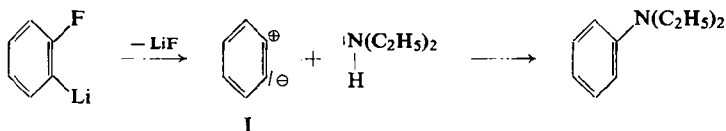
(Eingegangen am 16. Februar 1962)

Lithium-diäthylamid bildet mit Benzophenon im Sinne eines Vierzentrenprozesses über den at-Komplex II Lithiumbenzhydrolat und Äthyliden-äthylamin (III), das mit noch vorhandenem Benzophenon eine Aldoladdition zur isolierten Schiffschen Base VI eingeht. Mit dem Befund, daß Lithium-diäthylamid als Hydrid-Donator fungieren kann, wird die Entstehung von  $\alpha$ -Phenyldiäthylamin (X) bei Umsetzung von Fluorbenzol mit Lithium-diäthylamid verständlich; dieses reagiert mit intermediär auftretendem Dehydrobenzol über den at-Komplex IX zu III und Phenyllithium, die sich zum gefundenen X vereinigen.

W. MERKLE<sup>1)</sup> hatte aus Diäthylamin und Phenyllithium in Äther *Lithium-diäthylamid* bereitet und in die Lösung *Fluorbenzol* eingetropfet. Verwendete er äquimolare Mengen der drei Komponenten, dann erhielt er 23% *Diäthyl-anilin*, verdoppelte er die Menge an Diäthylamin gegenüber den äquimolaren Anteilen an Phenyllithium und Fluorbenzol, steigerte sich die *Diäthyl-anilin*-Ausbeute auf 47%; verdoppelte er dagegen die Menge an Phenyllithium gegenüber den anderen beiden Partnern, fand er neben 7% *Diäthyl-anilin* 21% einer isomeren Base mit positiver Zerewitinoff-Reaktion.

Die fragliche Verbindung  $C_{10}H_{15}N$  besitzt dem IR-Spektrum zufolge eine monosubstituierte Phenylgruppe. Für die Alternative, daß es sich um  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Phenyldiäthylamin handelt, erwies sich die erste Möglichkeit als zutreffend. Das aus der isolierten Base hergestellte Pikrat und Tosylat ergaben mit den gleichen Derivaten des authentischen  $\alpha$ -Phenyldiäthylamins (X) keine Schmelzpunktsdepression.

Die bevorzugte Bildung von *Diäthyl-anilin* bei Einsatz von *überschüssigem* Diäthylamin läßt sich einleuchtend so erklären, daß das bei Einwirkung von Lithium-diäthylamid auf Fluorbenzol intermediär auftretende *Dehydrobenzol* (I) nicht nur das Metallierungsmittel, sondern auch die freie Base addiert:



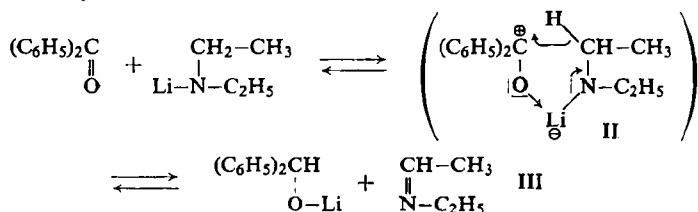
W. MACK und R. HUISGEN<sup>2)</sup> kamen zu demselben Resultat bei der Umsetzung von Halogenaromaten mit Lithiumpiperidid und Piperidin.

<sup>1)</sup> W. MERKLE, unveröffentlichte Versuche aus der Dissertation (Freiburg i. Br., 1942), S. 26/28 und 62/64.

<sup>2)</sup> Chem. Ber. 93, 608 [1960].

In Gegenwart von überschüssigem Phenyllithium hingegen muß die Reaktion, die zum  $\alpha$ -Phenyl-diäthylamin als Hauptprodukt führt, einen anderen Verlauf nehmen. Unsere Vermutung, daß Lithium-diäthylamid zunächst von I als Lithiumhydrid-Acceptor zum Äthyliden-äthylamin (III) „dehydriert“ wird, das dann weiterreagiert, erwies sich als zutreffend, wie abschließend noch zu erörtern ist.

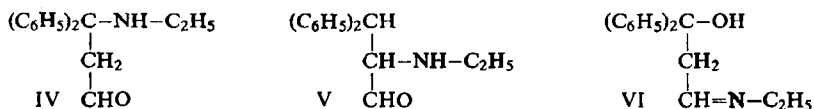
Um zunächst zu sichern, daß Lithium-diäthylamid in der Tat als Reduktionsmittel fungieren kann<sup>3)</sup>, wurde es mit Benzophenon umgesetzt — in der Erwartung, daß sich über das Redoxsystem:



Li-Benzhydrolat und die Schiffsche Base III bilden. Hierbei isolierte man unter den im experimentellen Teil beschriebenen Bedingungen bis zu 37% Benzhydrol und eine bei 124–125° schmelzende Verbindung  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}$ , deren Struktur zu klären war.

Ihre Behandlung mit Kaliumpermanganat in warmer 25-proz. Natronlauge lieferte 76% Benzophenon, die Oxydation mit Silberoxyd neben 45% desselben Ketons 45%  $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -phenyl-hydrozimtsäure, die über ein authentisches Präparat<sup>4)</sup> identifiziert wurde. Die fragliche Substanz vom Schmp. 124–125° löste sich in verd. Salzsäure, aus der sich nach einiger Zeit eine bei 45.5–47° schmelzende Verbindung  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}$  abschied, die dem Misch-Schmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat<sup>5)</sup> nach  $\beta$ -Phenyl-zimtaldehyd war. In der salzsauren Lösung ließ sich Äthylamin über sein Äthylammonium-tetraphenylborat nachweisen.

Die Addition der Summenformeln dieser beiden in Säure anfallenden Spaltprodukte ergibt die Summenformel der Ausgangsverbindung  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}$ , für die zwischen den folgenden Strukturisomeren zu entscheiden ist<sup>6)</sup>:



Formel IV entfällt, da sie die unwahrscheinliche Sprengung einer C–N-Bindung bei der Umsetzung von Benzophenon mit Lithium-diäthylamid voraussetzt. Auch V ist auszuschließen, da der Nachweis von  $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -phenyl-hydrozimtsäure unter den oben geschilderten Bedingungen unverständlich bliebe.

<sup>3)</sup> vgl. H. GILMAN, N. N. CROUNSE, S. P. MASSIE, R. A. BENKESER und S. M. SPATZ, J. Amer. chem. Soc. 67, 2106 [1945]; R. A. BENKESER und C. E. DEBOER, J. org. Chemistry 21, 281 [1956]; H. S. MOSHER und E. J. BLANTZ, ebenda 22, 445 [1957]; R. HUISGEN und H. KÖNIC, Chem. Ber. 92, 203 [1959].

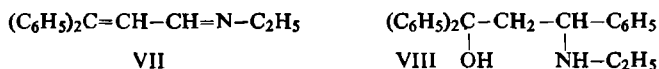
<sup>4)</sup> E. RUPE und E. BUSOLT, Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 4537 [1907].

<sup>5)</sup> G. WITTIG und R. KETHUR, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 2078 [1936].

<sup>6)</sup> Das bei den Abbaureaktionen nachgewiesene Benzophenon schließt weitere Konstitutionsformeln aus, die zunächst berücksichtigt worden waren. Einzelheiten findet man in den Dissertationen H.-J. SCHMIDT (Heidelberg, 1960) und H. RENNER (Heidelberg, 1962).

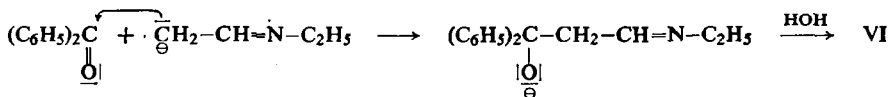
Dagegen sind alle Befunde bei den Abbaureaktionen von  $C_{17}H_{19}NO$  mit [*3-Hydroxy-3,3-diphenyl-propyliden*]-äthylamin (VI) im Einklang. Schiffische Basen dieser Art lassen sich leicht durch verd. Säuren zum Aldehyd und Amin spalten. Daß dabei unter Dehydratisierung  $\beta$ -Phenyl-zimtaldehyd entsteht, ist ohne weiteres einzusehen. Das IR-Spektrum von VI entspricht mit den Absorptionsbanden bei  $3.35 \mu$  und  $6.0 \mu$  besser einer OH- und C=N-Gruppierung als einer Amino- und Carbonyl-Gruppe.

Bei Einwirkung von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin auf VI in phosphorsaurer Lösung bildete sich unter gleichzeitiger Dehydratisierung das *Dinitro-phenylhydrazon des  $\beta$ -Phenyl-zimtaldehyds*. Da bereits die Acidität der *Pikrinsäure* ausreichte, um Wasser abzuspalten, erhielt man aus VI das Pikrat der Verbindung VII.



Die Umsetzung von VI mit Phenyllithium führte zu VIII, dessen Resistenz gegen Perjodsäure ein weiteres Argument dafür liefert, daß OH und NH nicht an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen haften.

Mit der Strukturaufklärung von VI ist auch seine Bildungsweise übersichtlicher. Gemäß dem S. 2378 formulierten Redoxsystem wird Benzophenon in Benzhydrol und gleichzeitig Lithium-diäthylamid in Äthyliden-äthylamin (III) verwandelt. Zwischen Anfangs- und Endzustand des Vorgangs fungiert im Vierzentrenstadium der „at-Komplex“<sup>7)</sup> II, der wie bei der Meerwein-Oppenauer-Reaktion die Hydridwanderung von einem Kohlenstoff zum anderen begünstigt<sup>7)</sup>. III geht nun in Gegenwart von noch vorhandenem Lithium-diäthylamid eine Aldoladdition an Benzophenon zur isolierten Schiffischen Base VI ein<sup>8)</sup>:

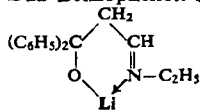


Daß dieser Folgeprozeß realer Natur ist, wurde durch Umsetzung von Äthyliden-äthylamin (III) mit Benzophenon in Anwesenheit von Lithium-diäthylamid zu VI bewiesen<sup>9)</sup>.

Mit der Klärung des Sachverhaltes wird nun auch die Entstehung von  $\alpha$ -Phenyl-diäthylamin bei der Umsetzung von Fluorbenzol mit Lithium-diäthylamid und Phenyllithium verständlich. Intermediär auftretendes Dehydrobenzol vereinigt sich mit

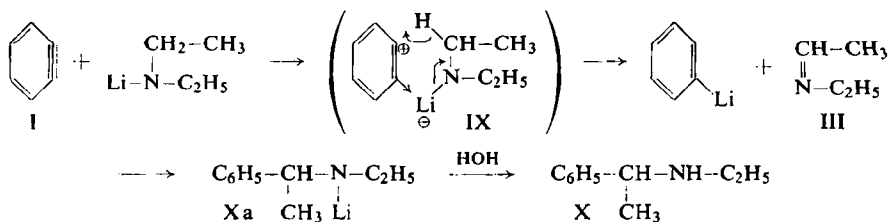
<sup>7)</sup> Siehe dazu G. WITTIG, *Angew. Chem.* 70, 68 [1958]; G. WITTIG und O. BUB, *Liebigs Ann. Chem.* 566, 122 [1950].

<sup>8)</sup> Daß Benzophenon hier überraschenderweise eine Aldoladdition eingeht, ist vielleicht auf die Ausbildung eines stabilen Innerkomplexes (nebenstehende Formel) zurückzuführen; vgl. dazu G. WITTIG, U. TODT und K. NAGEL, *Chem. Ber.* 83, 110 [1950].



<sup>9)</sup> Bearbeitet von cand. chem. H. D. FROMMELD, Heidelberg.

Lithium-diäthylamid zum  $\sigma$ -Komplex IX<sup>10)</sup>, über den hinweg analog II unter Hydridverschiebung Phenyllithium und III gebildet werden<sup>11)</sup>:



Der Vorgang ist hier irreversibel, da entstehendes III durch Phenyllithium-Addition zu Xa abgefangen wird, das bei der Hydrolyse in X übergeht. Diese Überlegungen wurden mit dem Befund bestätigt, daß bei Einwirkung von Phenyllithium auf Äthyliden-äthylamin in 33-proz. Ausbeute X zu isolieren ist.

Die Untersuchungen über metallierte Amine als Hydrid-Donatoren werden fortgesetzt.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### A. Fluorbenzol und Lithium-diäthylamid (Molverhältnis 1:1)

1.<sup>1)</sup> 0.1 Mol Diäthylamin vom Sdp. 55–56° und 0.1 Mol Phenyllithium in 100 ccm Äther (alle Operationen unter Stickstoff) wurden unter Eiskühlung vereinigt und nach 10 Min. bei Raumtemperatur mit 0.1 Mol Fluorbenzol versetzt. Als die Lösung, die allmählich eine dunkelrote Färbung annahm, ins Sieden geriet, wurde gekühlt. Nach 17 Stdn. zersetzte man die Mischung mit Wasser, wobei sie sich zu Gelb aufhellte und Lithiumfluorid ausfiel. Die Ätherphase wurde mit halbkonz. Salzsäure von den basischen Anteilen befreit, die man mit Natronlauge ausfällte und ausätherte.

Bei der Rektifizierung (12 Torr) erhielt man nach einem Vorlauf von 0.3 g spurenweise verunreinigtem Diäthyl-anilin vom Sdp. 88–89° (Zerewitinoff-Reaktion schwach positiv) 3.1 g reines Diäthyl-anilin vom Sdp. 91–93° (Zerewitinoff-Probe negativ), deren Pikrate vom Schmp. 138–139° mit dem eines Vergleichspräparates keine Schmelzpunktsdepression zeigten. Ausb. an Diäthyl-anilin 23% d. Th.

2. In Gegenwart von überschüssigem Diäthylamin<sup>1)</sup>: 0.2 Mol Diäthylamin wurden wie oben mit 0.1 Mol Phenyllithium in 100 ccm Äther vereinigt und nach 15 Min. mit 0.1 Mol Fluorbenzol versetzt. Die Lösung kam nach kurzer Zeit ins Sieden und wurde dunkelbraun. Nach 2 Stdn. hatten sich Nadeln eines Adduktes von Diäthylamin an Lithiumbromid (aus der Phenyllithium-Lösung herrührend) abgesetzt, von denen nach 6 Stdn. dekantiert wurde. Bei Zusatz von 0.1 Mol Benzophenon in 50 ccm absol. Äther war keine Reaktion zu beobachten. Die wie oben extrahierten basischen Anteile lieferten 7 g (47%, bez. auf Fluorbenzol) Diäthyl-anilin vom Sdp.<sub>12</sub> 94–97° (Schmp. des Pikrates 136–138°, Mischprobe). Aus den neutralen Anteilen wurden 85% Benzophenon zurückgewonnen.

<sup>10)</sup> Daß Dehydrobenzol auch mit elektrophilen Partnern reagieren kann, zeigt sein Verhalten gegenüber Triäthylbor; G. WITTIG und E. BENZ, Chem. Ber. 92, 2004 [1959].

<sup>11)</sup> V. FRANZEN und H. I. JOSCHEK, Angew. Chem. 72, 564 [1960], haben bei der Umsetzung von *o*-Chlor-brombenzol mit Butyllithium beobachtet, daß dieses in einer Nebenreaktion mit intermediärem Dehydrobenzol analog in Phenyllithium und Buten-(1) übergeht.

3. In Gegenwart von überschüssigem Phenyllithium: Zu 75 mMol Diäthylamin<sup>12)</sup> in wenig absol. Äther fügte man unter Kühlung und Rühren 150 mMol äther. Phenyllithium und anschließend 75 mMol Fluorbenzol. Die Lösung wurde dunkelrotviolett und geriet in schwaches Sieden. Nach 14 Stdn. war der Gilman-Test negativ. Das nach der Hydrolyse ermittelte Lithiumfluorid entsprach 98%, bez. auf Fluorbenzol.

Bei der Fraktionierung des sauer ausgezogenen Extraktes (12 Torr) erhielt man 2.1 g (18%, bez. auf Fluorbenzol)  $\alpha$ -Phenyl-diäthylamin (X) vom Sdp. 90–94° (stark positive Zerewitinoff-Reaktion mit Methylithium).

$C_{10}H_{15}N$  (149.2) Ber. C 80.48 H 10.13 N 9.39 Gef. C 80.65 H 10.05 N 9.48

Sein Pikrat schmolz nach Umkristallisation aus Äthanol bei 166–168° und mit einem Vergleichspräparat vom Schmp. 168–169°<sup>13)</sup> gemischt ohne Depression. Eine weitere Probe wurde mit *p*-Toluolsulfochlorid in ihr Tosylat übergeführt, das nach Umkristallisation aus Petroläther (60/70°) bei 67–68° schmolz (Mischprobe mit einem Präparat des authentischen  $\alpha$ -Phenyl-diäthylamins<sup>13)</sup>).

$C_{17}H_{21}NO_2S$  (303.4) Ber. N 4.62 Gef. N 4.41

Der Destillationsrückstand des basischen Anteils lieferte bei 0.06 Torr noch 1% Diäthylanilin.

Aus der die neutralen Anteile enthaltenden Ätherphase isolierte man durch Chromatographieren an Aluminiumoxyd (Brockmann, neutral) 20% (bez. auf Fluorbenzol) Diphenyl vom Schmp. 69–70° (Mischprobe).

$\alpha$ -Phenyl-diäthylamin (X) aus Äthyliden-äthylamin und Phenyllithium: Zu einer Lösung von 50 mMol Äthyliden-äthylamin vom Sdp. 46–48°<sup>14)</sup> in 50 ccm absol. Äther ließ man unter Umschütteln 45 mMol äther. Phenyllithium zutropfen; nach 24 Stdn. war der Gilman-Test negativ. Nach der Hydrolyse erhielt man aus der Ätherphase 33% (bez. auf Phenyllithium)  $\alpha$ -Phenyl-diäthylamin vom Sdp.<sub>14</sub> 93–98°. Sein Pikrat vom Schmp. 165–168° schmolz bei der Mischprobe mit dem oben erhaltenen ohne Depression.

### B. Benzophenon und Lithium-diäthylamid

1. Zu 50 mMol gaschromatographisch reinem Diäthylamin vom Sdp. 54–55° in 10 ccm absol. Äther fügte man unter Kühlung portionsweise 100 mMol einer äther. Phenyllithium-Lösung und nach einiger Zeit bei –60° 100 mMol Benzophenon in 50 ccm absol. Äther. Nach 2-tägigem Stehenlassen bei Raumtemperatur wurde die über Grün nach Dunkelblau gefärbte Lösung unter Stickstoff vom Niederschlag dekantiert, und dieser wie die Lösung wurden getrennt mit Wasser zersetzt. Der Niederschlag lieferte 4.9 g Tritanol vom Schmp. 160–162° (aus Methanol, Mischprobe).

Die Ätherphase der hydrolysierten Lösung wurde gekühlt, mit halbkonz. Salzsäure kurz ausgeschüttelt und unter Kühlung mit 25-proz. Natronlauge alkalisch gemacht. Das abgeschiedene [3-Hydroxy-3.3-diphenyl-propyliden]-äthylamin (VI) schmolz nach Umkristallisation aus Petroläther (60/70°) bei 124–125° (farblose Nadeln, die unter Lichteinwirkung langsam verschmierten); Ausb. 1.5 g (12%, bez. auf Benzophenon).

$C_{17}H_{19}NO$  (253.4) Ber. C 80.59 H 7.56 N 5.53 Gef. C 80.86 H 7.45 N 5.51

Die von den basischen Bestandteilen befreite Ätherlösung hinterließ nach Verjagen des Solvens ein hellbraunes Öl (6.7 g), aus dem bei 0° Benzhydrol auskristallisierte, das abge-

<sup>12)</sup> Das verwendete Diäthylamin (Merck), das über Calciumchlorid getrocknet und an einer Vigreux-Kolonnen fraktioniert war (Sdp. 55–56°), enthielt laut Gaschromatogramm eine Verunreinigung zu etwa 0.5%, die nicht Trimethylamin war.

<sup>13)</sup> A. NOVELLI, J. Amer. chem. Soc. 61, 520 [1939].

<sup>14)</sup> L. HENRY, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 120, 837 [1895].

saugt wurde und, aus Petroläther (60/70°) gereinigt, bei 66–67° schmolz (Mischprobe); 1.34 g. Der Rest des Öles wurde an neutralem Aluminiumoxyd chromatographiert und mit Cyclohexan, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Chloroform eluiert. Man erhielt weitere 1.92 g *Benzhydrol* (Gesamtausb. 18%, bez. auf Benzophenon), 1.15 g *Tritanol* (Gesamtausb. 23%, bez. auf Benzophenon) und außer Spuren an Diphenyl 11% *Benzophenon* zurück.

2. 0.1 Mol *Diäthylamin*, 0.1 Mol *Phenyllithium* und anschließend 0.1 Mol *Benzophenon* wurden in äther. Lösung in der oben beschriebenen Weise 3 Tage umgesetzt. Im Hinblick auf die Säureempfindlichkeit von VI trennte man die Ätherphase nicht in einen basischen und neutralen Teil auf, sondern zerlegte die Mischung durch stufenweise erfolgendes Einengen, Abköhlen und Absaugen der Kristallisate in einzelne Fraktionen. Die ersten bestanden aus reinem [*Hydroxy-diphenyl-propyliden*]-*äthylamin* (VI), spätere aus unreinem VI, das aus Petroläther umkristallisiert wurde; Gesamtausb. 19% d. Th. Der verbliebene ölige Rückstand wurde durch fraktionierte Kristallisation aus Petroläther in *Benzhydrol* (18%) und *Benzophenon* aufgetrennt.

3. Nach Umsetzung von 150 mMol *Diäthylamin* mit 300 mMol *Butyllithium* und anschließend mit 300 mMol *Benzophenon* über 2 Tage bei Raumtemperatur isolierte man bei der Aufbereitung, wie unter 2. beschrieben, 27% (bez. auf Benzophenon) [*Hydroxy-diphenyl-propyliden*]-*äthylamin* (VI) und 37% *Benzhydrol*.

#### Reaktionen des [*3-Hydroxy-3.3-diphenyl-propyliden*]-*äthylamins* (VI)

Mit *Phenyllithium*: Eine Suspension von 4 mMol VI in 50 ccm absol. Äther wurde unter Kühlung und Umschütteln mit 9 mMol *Phenyllithium* in 9 ccm Äther versetzt und 24 Stdn. bei Raumtemperatur sich überlassen. Nach Zersetzung mit Wasser und nach Durchschütteln der Ätherphase mit halbkonz. Salzsäure schied sich aus der alkalisch gemachten Lösung 95% (bez. auf VI) *1-Äthylamino-3-hydroxy-1.3.3-triphenyl-propan* (VIII) ab, das nach Umkristallisation aus Petroläther (60/70°) bei 104.5–105° schmolz; Reinausb. 70% d. Th.

C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>NO (331.5) Ber. C 83.34 H 7.60 N 4.23

Gef. C 83.37 H 7.64 N 4.27 Mol.-Gew. 319 (nach RAST in Campher)

Mit *2.4-Dinitro-phenylhydrazin*: Eine Lösung von 1 mMol VI in 15 ccm Äthanol wurde tropfenweise mit 5.5 ccm einer phosphorsauren *2.4-Dinitro-phenylhydrazin*-Lösung nach D. JOHNSON<sup>15)</sup> versetzt. Nach 2 Stdn. saugte man das in roten Nadelchen kristallisierende *2.4-Dinitro-phenylhydrazon* des  $\beta$ -*Phenyl-zimtaldehyds* ab, das nach dem Umlösen und Filtrieren aus Chloroform und Äthanol bei 203–204° schmolz; Ausb. 93% d. Th.

C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (388.4) Ber. C 64.94 H 4.15 N 14.43 Gef. C 64.97 H 4.33 N 14.56

Die Umsetzung von  $\beta$ -*Phenyl-zimtaldehyd*<sup>5)</sup> in Äthanol mit einer phosphorsauren Lösung von *2.4-Dinitro-phenylhydrazin* lieferte analog das *2.4-Dinitro-phenylhydrazon* des  $\beta$ -*Phenyl-zimtaldehyds* vom Schmp. 202–203° (Mischprobe)<sup>16)</sup>.

Mit *Pikrinsäure*: Eine Lösung von 1 mMol VI in 120 ccm Äther wurde mit 20 ccm einer etwa 5-proz. äther. *Pikrinsäure*-Lösung 12 Stdn. stehengelassen. Das entstandene, aus Methanol umkristallisierte *Pikrat* des  $\beta$ -*Phenyl-zimtaldehyd-äthylmids* (VII) schmolz bei 145.5–147.5°; Ausb. 66% d. Th.

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (464.4) Ber. C 59.48 H 4.34 N 12.06 Gef. C 59.35 H 4.22 N 12.03

Mit *Kaliumpermanganat*: 2 mMol VI in 40 ccm 25-proz. Natronlauge wurden unter Rühren allmählich mit 10 mMol *Kaliumpermanganat* in Wasser versetzt und 5 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Zerstören des überschüssigen Oxydationsmittels mit Methanol wurde

<sup>15)</sup> J. Amer. chem. Soc. 73, 5888 [1951].

<sup>16)</sup> S. M. McELVAIN und L. R. MORRIS, J. Amer. chem. Soc. 74, 2661 [1952].

der Niederschlag mit warmem Methanol extrahiert. Das resultierende *Benzophenon* schmolz nach Umkristallisation aus Petroläther (30/40°) bei 48–50° (Mischprobe); Ausb. 76% d. Th.

*Mit Silberoxyd:* Zu einer aus 4 mMol Silbernitrat in 5 ccm Wasser und 8 mMol Natriumhydroxyd in 5 ccm Wasser bereiteten Suspension von *Silberoxyd* gab man teilweise 2 mMol VI hinzu und rührte die Mischung bei 60–80° 1 Stde. Der abgesaugte Niederschlag wurde mit verd. Natronlauge gewaschen und das Filtrat angesäuert. Die abgeschiedene  $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -phenyl-hydrozimtsäure schmolz nach Umkristallisation aus Essigsäure (1:1) und verd. Äthanol bei 213–214°<sup>17)</sup>; Ausb. 45% d. Th. Aus dem Silberoxyd und Silber enthaltenden Rückstand ließen sich mit Äther 45% d. Th. an *Benzophenon* extrahieren.

*Mit verd. Salzsäure:* Eine zunächst klare Lösung von 2 mMol VI in 20 ccm 2*n* Salzsäure trübte sich nach etwa 5 Min. und wurde 2 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Extraktion mit Äther lieferte 90% d. Th. an  $\beta$ -Phenyl-zimtaldehyd, der nach dem Erstarren auf Ton abgepreßt und aus wenig Petroläther (30/40°) um 0° umkristallisiert wurde. Ausbeute an der bei 45.5–47° schmelzenden Verbindung 75.5% d. Th. (Mischprobe mit dem Vergleichspräparat<sup>5)</sup>).

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O (208.3) Ber. C 86.51 H 5.81 Gef. C 86.30 H 5.99

Die salzsaure Lösung wurde mit Natriumacetat abgepuffert und mit Natrium-tetraphenylborat versetzt. Das ausfallende *Äthylammonium-tetraphenylborat* schmolz nach Umkristallisation aus Methanol bei 158–162° (Zers.) und mit einem aus Äthylamin und Kalignost bereiteten Vergleichspräparat gemischt ohne Depression.

<sup>17)</sup> Mischprobe mit Vergleichspräparat<sup>4)</sup> ohne Schmelzpunktsdepression.