

aber mit großer Wahrscheinlichkeit, daß wir in einer Salipyrin-Lösung nur die Leitfähigkeit der Salicylsäure messen.

Tabelle 3.

$\varphi$	$\Delta\varphi$	100 $\alpha$	K
100	96.4	26.4	$0.95 \cdot 10^{-3}$
200	181.6	36.2	$1.02 \cdot 10^{-3}$
400	172	47.1	$1.05 \cdot 10^{-3}$
800	214	58.6	$1.03 \cdot 10^{-3}$
1600	250	68.5	$0.93 \cdot 10^{-3}$

Es sind bereits in großer Menge Additionsverbindungen zwischen Antipyrin und Phenolen bekannt. Die Komponenten verbinden sich in einer nicht zu verdünnten wäßrigen Lösung momentan, so daß die Reaktion als Charakteristikum für eine aromatisch gebundene Hydroxylgruppe benutzt werden kann. Wir haben nun, um das Material zu bereichern, noch folgende Phenole mit Antipyrin gekuppelt: Vanillin, Protocatechualdehyd, *p*-Kresol, Nitro-resorcin und *p*-Oxybenzaldehyd.

Als Ergebnis der Versuche kann zusammenfassend gesagt werden: Antipyrin ist eine sehr schwache Base ( $K=2.8 \cdot 10^{-13}$ ), und seine Verbindung mit Salicylsäure, das Salipyrin, ist in wäßriger Lösung sehr weitgehend gespalten. Der ungespaltene Teil ist in der Hauptsache als eine komplexe Antipyrin-Salicylsäure aufzufassen.

Drontheim, Phys.-chem. Labor. d. Techn. Hochschule.

### 169. K. Brand und Ludwig Wilhelm Berlin: Über 3-Diphenylmethylen-1-phenyl-inden. (7. Mitteilung über die Reduktion organischer Halogenverbindungen.)

(Eingegangen am 10. April 1924.)

Beim Kochen von 1.1.4.4-Tetraphenyl-2,3-dichlor-buten-2,  $(C_6H_5)_2CH \cdot CCl : CCl \cdot CH(C_6H_5)_2$ , mit alkohol. Alkali erhält man neben 1.1.4.4-Tetraphenyl-butatrien-1,2,3,  $(C_6H_5)_2C : C : C : C(C_6H_5)_2$ , ein Öl, das unter dem Einflusse von kochendem Eisessig oder alkohol. Mineralsäuren in einen bei 207—208° schmelzenden, orangefarbigem Kohlenwasserstoff der Zusammensetzung  $C_{28}H_{20}$  übergeht. Da dieser Kohlenwasserstoff mit Chromsäure nahezu gleiche Mengen *o*-Benzoyl-benzoesäure und Benzophenon lieferte, so wurde er von Brand als 3-Diphenylmethylen-1-phenyl-inden (III) angesprochen<sup>1)</sup>. Um die Konstitution dieses Kohlenwasserstoffs, der als Zwischenglied zwischen dem braunen 9.12-Diphenyl-diphensuccindadien-9.11<sup>2)</sup> und dem farblosen 1.1.4.4-Tetraphenyl-butadien-1.3<sup>3)</sup> einiges Interesse beansprucht, sicherzustellen, haben wir ihn durch eine glatte, durchsichtige Synthese dargestellt.

<sup>1)</sup> B. 54, 1994 [1921].      <sup>2)</sup> B. 45, 3071 [1912].

<sup>3)</sup> Valeur, Bl. [3] 29, 683 [1903]; Brand, Z. El. Ch. 16, 669 [1910].

Wir gingen von dem von J. von Braun<sup>4)</sup> aus Hydrindon-1 (I) und Phenyl-magnesiumbromid erhaltenen 1-Phenyl-inden (II) aus, dessen normale Reaktionsfähigkeit gegen Aldehyde von F. Mayer und A. Sieglitz gemeinsam mit W. Ludwig<sup>5)</sup> vor einiger Zeit festgestellt wurde. Auch mit Benzophenon reagiert 1-Phenyl-inden unter dem Einfluß von Na-Alkoholat ohne Schwierigkeiten, und es entsteht 3-Diphenylmethylen-1-phenyl-inden, dessen Eigenschaften mit denen des aus 1.1.4.4-Tetraphenyl-2.3-dichlor-buten-2 erhaltenen Kohlenwasserstoffs vollkommen übereinstimmen, so daß dessen von Brand angenommene Struktur nunmehr einwandfrei feststeht:



Damit ist aber auch nicht nur die für den von Brand und Kercher<sup>6)</sup> aus 1.1.4.4-Tetra-*p*-anisyl-2.3-dichlor-buten-2 erhaltenen orangefarbenen Phenoläther angenommene Struktur eines Inden-Abkömmlings gesichert, sondern auch der leichte Übergang von Verbindungen der Tetraaryl-butan-Reihe in solche der Inden-Reihe erwiesen.

4 g 1-Phenyl-inden<sup>7)</sup> und 4.5 g Benzophenon wurden in 30 ccm absol. Alkohol gelöst und die siedende Lösung innerhalb  $\frac{1}{2}$  Stde. 3—4-mal mit frisch bereitetem festen Na-Äthylat versetzt. Nach 2—3-stdg. Kochen auf dem Wasserbade schied die erkaltete Lösung das rot gefärbte, rohe Diphenylmethylen-phenyl-inden in einer Ausbeute von 50% ab. Es wurde abgesaugt, mit Eisessig zur Entfernung der Nebenprodukte kurze Zeit gekocht und das nach dem Absaugen des Eisessigs nunmehr gelb aussehende Produkt 2-mal aus Essigester umkristallisiert. So erhält man das 3-Diphenylmethylen-1-phenyl-inden in schön ausgebildeten, orangefarbenen Prismen vom Schmp. 207°, die sich in Alkohol und Eisessig schwer, leichter in heißem Essigester lösen. Es zeigt die gleichen chemischen und physikalischen Eigenschaften wie der früher von Brand dargestellte Kohlenwasserstoff; ein Misch-Schmelzpunkt mit diesem lag ebenfalls bei 207°, und seine Absorptionskurve stimmt mit der des letzteren überein.

0.1444 g Subst.: 0.4981 g CO<sub>2</sub>, 0.0759 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>. Ber. C 94.4, H 5.6. Gef. C 94.2, H 5.9.

<sup>4)</sup> B. 50, 1659 [1917].

<sup>5)</sup> B. 54, 1397 [1921].

<sup>6)</sup> B. 54, 2008 [1921].

<sup>7)</sup> Die von J. Thiele und A. Wanscheidt, A. 376, 269—279 [1910], verbesserte Methode Kippings, Soc. 65, 485; C. 1894, II 92, zur Herstellung von 1-Hydrindon änderten wir zur Ersparung von Äther insofern ab, als wir das bei der Wasserdampf-Destillation der Reaktionsflüssigkeit erhaltene wäßrige Destillat von 1-Hydrindon, gegebenenfalls unter Zusatz der entsprechenden Menge Wasser, bis zur Bildung einer klaren Lösung am Rückflußkühler kochten. Diese Lösung schied beim Abkühlen und Reiben das 1-Hydrindon in weißen Schuppen aus, und zwar nach Zusatz von konz. Natriumsulfat-Lösung vollständig. Das 1-Hydrindon ließ sich leicht absaugen und wurde nach dem Trocknen im Vakuum destilliert; Schmp. 40°.