6. Kondensation arylierter Indene mit Aldehyden;

von *Walther Bernthsen*.¹⁾

In der vorhergehenden Abhandlung wurde an zwei Beispielen gezeigt, daß die Theorie der oszillierenden Doppelbindung von Thiele und Bühner für die Benzofulvene nicht aufrecht erhalten werden kann, da es gelingt, beide möglichen Formen als wohldefinierte Isomere zu fassen.

Es war nun von Interesse, an Stelle von Phenyl und p-Methoxyphenyl andere aromatische Reste in das Benzofulven einzuführen und deren Wirkung auf die Lage der Doppelbindungen bzw. die Beständigkeit der Isomeren zu untersuchen.

Die Darstellung der arylierten Benzofulvene geschah wie beim Benzylanisal- bzw. Benzalanisylinden. Zuerst wurde Inden mit Aldehyd A kondensiert, das Kondensationsprodukt mit Aluminiumamalgam reduziert und das Reduktionsprodukt mit Aldehyd B kondensiert; durch Kondensation von Inden mit Aldehyd B, Reduktion und Kondensation mit Aldehyd A erhielt man das Isomere. Zur Verwendung kamen Benzaldehyd, p-Methylbenzaldehyd, p-Isopropylbenzaldehyd, p-Chlorbenzaldehyd und 2,4-Dichlorbenzaldehyd; von der Verwendung des Anisaldehyds wurde nach einer Reihe von Versuchen abgesehen, da Anisylinden bei den Kondensationsversuchen stets zum großen Teil zu dem nicht kondensationsfähigen Anisalhydrinden sich isomerisierte.

Die einzelnen Isomerenpaare verhielten sich folgendermaßen: ganz analog dem Benzylanisal- und Benzalanisylinden gestaltete sich der Fall des Isomerenpaares p-Chlor-

¹⁾ Ungedruckte Inaug.-Diss. Straßburg; experimentell beendet Juli 1914.

benzal-2,4-dichlorbenzyl-inden (I) und p-Chlorbenzyl-2,4-dichlorbenzalinden (II).

Der niedriger schmelzende Körper (I) ist der unbeständige und geht beim Kochen mit Alkali in den höher schmelzenden beständigen (II) über, der bei gleicher Behandlung keinerlei Änderung erleidet.

Tritt an Stelle des p-Chlorphenylrestes jedoch Phenyl, so erfolgt *keine* Umlagerung; beide Isomere bleiben beim Kochen mit Alkali unverändert (III und IV).

Zu *Gleichgewichten* führt das Kochen mit Alkali bei den Isomeren, die Phenyl als ersten, p-Methylphenyl bzw. p-Isopropylphenyl als zweiten Substituenten haben (V und VI; VII und VIII).

Keinerlei Entscheidung über die Beständigkeit der Isomeren konnte in den beiden letzten Fällen getroffen werden: *p*-Chlorbenzylbenzalinden und *p*-Chlorbenzalbenzylinden, sowie *p*-Chlorbenzal-*p*-methylbenzylinden und *p*-Chlorbenzyl-*p*-methylbenzalinden. Hier wurden teils bei der Umlagerung, teils schon bei der Darstellung der Isomeren durch die Wirkung des methylalkoholischen Kalis farblose Reduktionsprodukte erhalten, so daß sich der Reaktionsverlauf nicht klar übersehen ließ.

Experimenteller Teil.

4,1 g Inden werden in 100 ccm Methylalkohol mit 50 ccm methylalkoholischem Kali (28 Proz.) zum Sieden erhitzt und hierzu die methylalkoholische Lösung von 5 g *p*-Chlorbenzaldehyd gegeben. Es wird ungefähr 5 Minuten weiter gekocht. Die Lösung färbt sich dunkelgelb; beim Erkalten scheidet sich ein gelbbraunes Öl ab, das schließlich zu gelben Krystallen erstarrt.

Ausbeute: 4,5 g. Schwer löslich in Äthyl- und Methylalkohol. Aus Alkohol zweimal umkrystallisiert, gelbe Krystallnadeln vom Schmelzp. $116-117^\circ$.

0,3092 g gaben 0,9106 CO_2 und 0,1356 H_2O .

0,2348 g „ 0,3498 AgCl .

	Ber. für $C_{16}H_{11}Cl$	Gef.
C	80,43	80,30
H	4,61	4,80
Cl	14,90	14,90

p-Chlorbenzyinden.

4 g *p*-Chlorbenzalinden werden mit Aluminiumamalgam in feuchtem Äther behandelt.¹⁾ Nach Entfärbung der gelben Lösung wird filtriert und gut mit Äther nachgewaschen. Aus dem Ätherrückstand erhält man ein fast farbloses Öl, das beim Anreiben zu einer weißen Kristallmasse erstarrt. Ausbeute: 4 g.

Schwer löslich in Äthyl- und Methylalkohol. Aus letzterem umkristallisiert. Schmelzp. 71—73°.

Mit konz. Schwefelsäure gibt *p*-Chlorbenzyinden eine dunkelgelbe Färbung, die bald in weinrot übergeht.

0,2406 g gaben 0,7084 CO_2 und 0,1252 H_2O .

0,3046 g „ 0,1799 AgCl.

	Ber. für $C_{16}H_{13}Cl$	Gef.
C	79,83	80,29
H	5,41	5,78
Cl	14,76	14,61

2,4-Dichlorbenzalinden und 2,4-Dichlorbenzal-(oxy-2,4-dichlorbenzyl)-inden,

4,7 g Inden wurden mit 20 ccm methylalkoholischem Kali (28 Proz.) in 50 ccm Methylalkohol zum Sieden erhitzt und 7 g 2,4-Dichlorbenzaldehyd, in 50 ccm heißem Methylalkohol gelöst, zugegeben. Aus der tiefgelb ge-

¹⁾ Vgl. vorstehende Abhandlung S. 265 Fußnote.

ärbten Lösung schieden sich beim Stehen über Nacht gelbe Krystalle ab. 10,5 g.

Ein Teil ließ sich aus Methylalkohol umkrystallisieren und zeigte nach dreimaliger Krystallisation den Schmelzpunkt $98,5-99,5^{\circ}$ (1,5 g). Er erwies sich als 2,4-Dichlorbenzalinden.

0,2870 g gaben 0,7414 CO_2 und 0,1040 H_2O .

0,1169 g „ 0,1234 AgCl.

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Cl}_2$	Gef.
C	70,33	70,33
H	3,66	4,02
Cl	26,01	26,10

Der größere Teil der gelben Krystalle ist in Methyl-, Äthylalkohol und Äther fast unlöslich, leicht löslich in Benzol, Anilin, Nitrobenzol, ziemlich leicht in Eisessig.

Aus Eisessig öfters umkrystallisiert: Schmelzp. 204 bis 205° . Nach der Analyse ist der Körper 2,4-Dichlorbenzal-oxy-2,4-dichlorbenzyl-inden.

0,2856 g gaben 0,6452 CO_2 und 0,0874 H_2O .

0,4236 g „ 0,5408 AgCl.

	Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{OCl}_4$	Gef.
C	61,32	61,61
H	3,13	3,40
Cl	31,69	31,50

Der Oxykörper entstand unter allen Versuchsbedingungen in weitaus größerer Menge.

2,4-Dichlorbenzyl-inden.

2 g 2,4-Dichlorbenzalinden wurden in feuchtem Äther mit Aluminiumamalgam reduziert. Nachdem die vorher gelbe Lösung entfärbt war, wurde filtriert, sorgfältig mit Äther nachgewaschen und der Äther abdestilliert. Der farblose, ölige Rückstand erstarrte beim Anreiben mit wenig Alkohol zu einer weißen Krystallmasse (1,8 g). Aus viel Methyl- oder besser Äthylalkohol mehrmals umkrystallisiert, Schmelzp. $99-101^{\circ}$.

0,2843 g gaben 0,7260 CO_2 und 0,1168 H_2O .

0,1934 g „ 0,2026 AgCl.

	Ber. für $C_{16}H_{12}Cl_2$	Gef.
C	69,82	69,64
H	4,36	4,57
Cl	25,82	25,90

Erstes Isomerenpaar (I und II).

2,4-Dichlorbenzyl-p-chlorbenzalinden (I).

Zu 2,7 g 2,4-Dichlorbenzyl-inden in 70 ccm Methylalkohol und 30 ccm methylalkoholischem Kali (28 Proz.) wurde in der Siedehitze 1,4 g p-Chlorbenzaldehyd gegeben und noch einige Minuten weiter erhitzt, wobei sich ein gelbbraunes Öl abschied. Aus der Mutterlauge kamen über Nacht gelbe Krystalle, Schmelzp. 113—116°. Das Öl konnte durch Anreiben mit Methylalkohol in der Kälte zum Krystallisieren gebracht werden. Die gelben Krystalle sind schwer löslich in Methyl- und Äthylalkohol, leichter in Eisessig. Hieraus zweimal umkrystallisiert: Schmelzp. 114—115°.

0,3190 g gaben 0,8104 CO_2 und 0,1136 H_2O .

0,2922 g „ 0,3208 AgCl.

	Ber. für $C_{23}H_{15}Cl_3$	Gef.
C	69,43	69,28
H	3,79	3,90
Cl	26,80	27,10

p-Chlorbenzyl-2,4-dichlorbenzalinden (II).

2,4 g p-Chlorbenzyl-inden wurden in 50 ccm heißem Methylalkohol gelöst, 10 ccm methylalkoholisches Kali (28 Proz.) zugegeben und die Lösung in der Siedehitze mit 1,7 g 2,4-Dichlorbenzaldehyd versetzt und einige Minuten weiter erhitzt. Dabei erstarrte die Lösung zu einem gelben Krystallbrei, 2,5 g. Schmelzp. 175°. Sehr schwer löslich in Methylalkohol und Eisessig, schwer in Äthylalkohol. Aus Eisessig umkrystallisiert: Schmelzp. 175—177°.

0,3074 g gaben 0,7802 CO_2 und 0,1112 H_2O .

0,2904 g „ 0,3178 AgCl.

	Ber. für $C_{23}H_{15}Cl_3$	Gef.
C	69,43	69,21
H	3,79	4,01
Cl	26,80	27,00

Umlagerung.

2,4-Dichlorbenzyl-p-chlorbenzalinden (114—115°) wurde in methylalkoholischer Aufschlammung mit methylalkoholischem Kali (etwa 5n-) 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das erhaltene Produkt schmolz bei 160—165°. Aus Eisessig zweimal umkrystallisiert: 175 bis 176°.

Mischprobe mit p-Chlorbenzyl-2,4-dichlorbenzalinden (Schmelzp. 175—176°): 175—176°.

p-Chlorbenzyl-2,4-dichlorbenzalinden blieb beim Kochen mit methylalkoholischem Kali unverändert. Schmelzpunkt 175—176°.

Zweites Isomerenpaar (III und IV).*2,4-Dichlorbenzylbenzalinden (III).*

1,4 g 2,4-Dichlorbenzyl-inden wurden mit 0,5 g Benzaldehyd in 70 ccm Methylalkohol zum Sieden erhitzt und dazu 10 ccm methylalkoholisches Kali (28 Proz.) gegeben. Es wurde noch etwa 15 Minuten weiter erhitzt. Beim Stehen schied sich ein gelbes Öl ab, das nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Die Flüssigkeit wurde abgegossen, das Öl in ganz wenig Ligroin gelöst. Beim Anreiben in Kältemischung schieden sich gelbe Krystalle vom Schmelzp. 71—73° ab (0,5 g). Aus Eisessig zweimal umkrystallisiert: Schmelzp. 73—74°.

0,1684 g gaben 0,4700 CO₂ und 0,0697 H₂O.

0,2484 g „ 0,1968 AgCl.

	Ber. für $C_{23}H_{16}Cl_2$	Gef.
C	76,03	76,11
H	4,41	4,63
Cl	19,54	19,60

Benzyl-2,4-dichlorbenzalinden (IV.)

4,1 g Benzyl-inden und 3,5 g 2,4-Dichlorbenzaldehyd in 100 ccm Methylalkohol wurden in der Siedehitze mit 20 ccm methylalkoholischem Kali (28 Proz.) versetzt. Beim Stehen über Nacht Abscheidung gelber Krystalle und eines gelben Öls, das schließlich auch erstarrte. 3,4 g, Schmelzp. 109—115°.

Sehr schwer löslich in Äthyl- und Methylalkohol, ziemlich schwer in Eisessig. Hieraus mehrmals umkrystallisiert: Schmelzp. 117—118° (2,5 g).

0,3512 g gaben 0,9820 CO₂ und 0,1414 H₂O.

0,3278 g „ 0,4110 AgCl.

	Ber. für C ₂₃ H ₁₆ Cl ₂	Gef.
C	76,23	76,25
H	4,42	4,47
Cl	19,33	19,72

Umlagerungsversuche.

Sowohl 2,4-Dichlorbenzylbenzalinden, wie Benzyl-2,4-dichlorbenzalinden blieben beim Kochen mit methylalkoholischem Kali, 5prozentiger Natriummethylatlösung wie in stark ammoniakalischer Lösung völlig *unverändert*.

5 g Inden wurden in 50 ccm Methylalkohol mit 20 ccm methylalkoholischem Kali (28 Proz.) zum Sieden erhitzt und mit 5 g *p*-Methylbenzaldehyd versetzt. Die Lösung zeigte bei weiterem Erhitzen starke Gelbfärbung und Abscheidung eines braunen Öls, das beim Erkalten zu gelben Krystallen erstarrte (5,3 g). Leicht löslich in Eisessig, Ligroin und Benzol, ziemlich leicht in Äthyl-, schwerer in Methylalkohol. Hieraus umkrystallisiert: Schmelzp. 91—92°.

0,2936 g gaben 1,0047 CO₂ und 0,1728 H₂O.

	Ber. für C ₁₇ H ₁₄	Gef.
C	93,56	93,34
H	6,42	6,53

p-Methylbenzyl-inden.

Etwa 7 g *p*-Methylbenzalinden wurden in feuchtem Äther mit Aluminiummalgam reduziert. Nachdem die Lösung entfärbt war, wurde abfiltriert, gut mit Äther nachgewaschen und der Äther abdestilliert. Der nahezu farblose Ätherrückstand bildete nach Anreiben in Kältemischung weiße Krystalle vom Schmelzp. 27—29°. Das erhaltene Produkt ist rein. Es wurde im Vakuum destilliert, wobei die Hauptmenge bei 218—222° (12 mm) überging. Schwach gelbliches Öl, das in Kältemischung zu fast farblosen Krystallen erstarrte. Schmelzp. 27—29°. Aus Petroläther (20—40°) oder Methylalkohol: Schmelzpunkt 27—29°.

0,1730 g gaben 0,5368 CO₂ und 0,1180 H₂O.

	Ber. für C ₁₇ H ₁₆	Gef.
C	92,67	92,50
H	7,33	7,57

Drittes Isomerenpaar (V und VI).

p-Methylbenzylbenzalinden (V).

2,5 g *p*-Methylbenzyl-inden wurden in 50 ccm Methylalkohol mit 20 ccm methylalkoholischem Kali (28 Proz.) zum Sieden erhitzt und etwa 1,4 g Benzaldehyd zugegeben. Aus der stark gelb gefärbten Lösung schied sich ein gelbes Öl ab, das beim Stehen über Nacht zu gelben Krystallen erstarrte (etwa 3,5 g). Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol: Schmelzp. 106 bis 107°.

0,2302 g gaben 0,7870 CO₂ und 0,1391 H₂O.

	Ber. für C ₂₄ H ₂₀	Gef.
C	93,50	93,23
H	6,49	6,70

Benzyl-p-methylbenzalinden (VI).

5 g Benzyl-inden wurden mit 20 ccm methylalkoholischem Kali in 50 ccm Methylalkohol zum Sieden erhitzt und 3,5 g p-Methylbenzaldehyd zugegeben. Es trat starke Gelbfärbung ein, und danach Abscheidung eines gelben Öls, das in der Kälte zu gelben Krystallen erstarrte (etwa 6 g).

Leicht löslich in Ligroin und Benzol, ziemlich schwer in Methyl- und Äthylalkohol. Aus letzterem dreimal umkrystallisiert: Schmelzp. 98—100°.

Mischprobe mit p-Methylbenzylbenzalinden vom Schmelzp. 106—107°: Schmelzp. 73—75°.

0,3094 g gaben 1,0591 CO₂ und 0,1876 H₂O.

	Ber. für C ₂₄ H ₂₀	Gef.
C	93,50	93,35
H	6,49	6,73

Umwandlungsversuche.

Beide Isomere ergaben beim Kochen mit methylalkoholischem Kali Körper, deren Schmelzpunkt bei etwa 70° lag.

Nach der Mischprobe der Isomeren: 73—75° ist wohl anzunehmen, daß eine teilweise Umwandlung stattgefunden hat, die zu einem Gleichgewicht führte.

4 g Inden wurden in 50 ccm Methylalkohol mit 20 ccm methylalkoholischem Kali (28 Proz.) zum Sieden erhitzt, 5 g p-Isopropylbenzaldehyd (Cuminol) zugegeben und etwa 5 Minuten weiter gekocht. Es trat zunächst starke Gelbfärbung und dann Abscheidung eines gelbbraunen Öls ein. Beim Stehen über Nacht erstarrte

dieses zu prächtigen orangegelben Krystallen (4 g Rohprodukt).

Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. Aus Methylalkohol umkrystallisiert: Schmelzp. 60—61°.

0,2479 g gaben 0,8433 CO₂ und 0,1676 H₂O.

	Ber. für C ₁₉ H ₁₅	Gef.
C	92,68	92,77
H	7,31	7,51

p-Isopropylbenzyl-inden.

2,4 g *p*-Isopropylbenzalinden wurden in feuchtem Äther mit Aluminiumamalgam reduziert, wobei die orangefarbige ätherische Lösung farblos wurde. Dann wurde filtriert und sorgfältig mit Äther nachgewaschen; nach dem Abdampfen des Äthers verblieb ein fast farbloses Öl, das beim Anreiben mit wenig Alkohol in der Kälte zu fast farblosen Krystallen erstarrte (2,1 g). Schmelzp. 32°.

Der Körper konnte nicht in analysenreiner Form erhalten werden, da die Krystalle sehr bald verschmierten und sich wieder in ein fast farbloses Öl umwandelten. Eine einwandfreie Analyse konnte nicht erhalten werden. Es ist aber anzunehmen, daß der erhaltene Körper zum größten Teile aus *p*-Isopropylbenzyl-inden besteht, wie aus der Entstehungsweise und aus seinem Verhalten bei der Reduktion hervorgeht.

Viertes Isomerenpaar (VII und VIII).

p-Isopropylbenzylbenzalinden (VII).

2,1 g *p*-Isopropylbenzyl-inden wurden in 40 ccm Methylalkohol mit 10 ccm methylalkoholischem Kali (28 Proz.) zum Sieden erhitzt und 1 g Benzaldehyd zugegeben. Bei weiterem Kochen (etwa 10 Minuten) trat Gelbfärbung ein und danach Abscheidung eines gelben Öls, das bei längerem Stehen erstarrte (2,3 g Rohprodukt). Leicht löslich in den meisten üblichen Lösungsmitteln, schwerer in Äthyl- und Methylalkohol. Nach zweimaligem

Umkrystallisieren aus Alkohol: gelbe, verfilzte Nadelchen vom Schmelzp. 105—107°.

0,2514 g gaben 0,8538 CO₂ und 0,1646 H₂O.

	Ber. für C ₂₆ H ₂₄	Gef.
C	92,86	92,62
H	7,14	7,27

Benzyl-p-isopropylbenzalinden (VIII).

5 g Benzyl-inden wurden in 50 ccm Methylalkohol mit 20 ccm methylalkoholischem Kali (28 Proz.) zum Sieden erhitzt und 3,6 g p-Isopropylbenzaldehyd zugegeben. Bei weiterem Erhitzen (etwa 5 Minuten) trat Gelbfärbung und dann Abscheidung eines gelben Öls ein, welches beim Stehen zu gelben Krystallen erstarrte. Schmelzp. 92—94° (5,5 g Rohprodukt). Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, schwerer in Äthyl- und Methylalkohol. Aus Alkohol umkrystallisiert: gelbe, verfilzte Nadelchen vom Schmelzp. 93—94°. Mischprobe mit p-Isopropylbenzylbenzalinden (Schmelzp. 105—107°): 76 bis 78°.

0,2681 g gaben 0,9158 CO₂ und 0,1728 H₂O.

	Ber. für C ₂₆ H ₂₄	Gef.
C	92,86	93,16
H	7,14	7,16

Umlagerungsversuch.

Etwa 1 g Benzyl-p-isopropylbenzalinden (93—94°) wurde in 30 ccm Methylalkohol mit 20 ccm methylalkoholischem Kali (28 Proz.) 10 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit von dem entstandenen gelben Öl abgegossen. Letzteres wurde in kochendem Alkohol gelöst. Nach etwa 14tägigem Stehen schieden sich aus der alkoholischen Lösung neben brauner Schmiere wenige gelbliche Krystalle vom Schmelzpunkt 71—73° ab. Bei Vergleich der Mischprobe von Benzyl-p-isopropylbenzalinden mit p-Isopropylbenzylbenzalinden: 76—78° ist wohl anzunehmen, daß eine teilweise Umlagerung stattgefunden hat.

Fünftes Isomerenpaar.*p*-Chlorbenzylbenzalinden.

2,4 g *p*-Chlorbenzyl-inden wurden mit 1,1 g Benzaldehyd in siedendem Methylalkohol gelöst. Zu der Lösung wurden 5 ccm methylalkoholisches Kali (28 Proz.) gegeben und noch etwa 5 Minuten weiter gekocht. Die dunkelgelb gefärbte Lösung schied beim Erkalten ein bräunliches Öl ab, das schließlich zu gelben Krystallen erstarrte. 2,8 g. Schwer löslich in Äthyl- und Methylalkohol. Aus letzterem umkrystallisiert: Gelbe Nadeln vom Schmelzp. 98—99°.

0,2339 g gaben 0,7181 CO₂ und 0,1174 H₂O.

0,1425 g „ 0,0615 AgCl.

	Ber. für C ₂₃ H ₁₇ Cl	Gef.
C	84,00	83,73
H	5,17	5,61
Cl	10,82	10,69

Benzyl-p-chlorbenzalinden.

2,0 g Benzyl-inden wurden in 50 ccm Methylalkohol mit 1,4 g *p*-Chlorbenzaldehyd zum Sieden erhitzt und dazu 5 ccm methylalkoholisches Kali (28 Proz.) gegeben. Die Lösung, welche noch einige Minuten weiter gekocht wurde, färbte sich tiefgelb. Beim Erkalten schied sich ein gelbbraunes Öl ab, das beim Stehen über Nacht zu einer gelben, krystallisierten Masse erstarrte. 2,8 g. Schwer löslich in Äthyl- und Methylalkohol. Aus Methylalkohol gelbe Nadeln vom Schmelzp. 88—89°. Mischprobe mit *p*-Chlorbenzylbenzalinden: 71—73°.

Benzyl-*p*-chlorbenzalinden wie *p*-Chlorbenzylbenzalinden gaben mit konz. Schwefelsäure eine dunkelblaue, rotstichige Färbung, die bei beiden identisch war.

0,2033 g gaben 0,6342 CO₂ und 0,0975 H₂O.

0,1065 g „ 0,0462 AgCl.

	Ber. für C ₂₃ H ₁₇ Cl	Gef.
C	84,00	83,74
H	5,17	5,37
Cl	10,82	10,73

*Versuch zur Umlagerung von Benzyl-p-chlorbenzalinden.
Benzyl-p-chlorbenzylinden.*

2 g Benzyl-p-chlorbenzalinden (88—89°) wurden in 70 ccm Methylalkohol mit 100 ccm methylalkoholischem Kali 8 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit von dem halb schmierigen, halb öligen Rückstand abgegossen. Dieser wurde in drei Partien mit Methylalkohol ausgezogen. Aus dem zweiten und dritten Auszug krystallisierten kleine Mengen einer weißen Substanz.

Der Rest des Rückstandes wurde mit Ligroin ausgezogen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin wurden weiße, verfilzte Nadelchen vom Schmelzpunkt 183—184° erhalten. Nicht löslich in Petroläther (20—40°), schwer in Ligroin, sehr schwer in Methylalkohol, leicht in Benzol.

Die erhaltene Substanz ist als Reduktionsprodukt des Benzyl-p-chlorbenzalindens, ein Benzyl-p-chlorbenzylinden anzusprechen. Zum Beweise wurde Benzyl-p-chlorbenzalinden in feuchtem Äther mit Aluminiumamalgam reduziert. Nach dem Verdampfen des Äthers blieb ein nahezu farbloses Öl, welches nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Ligroin feine, weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 181—183° bildete.

0,1608 g gaben 0,4947 CO₂ und 0,0812 H₂O.

0,3129 g „ 0,1372 AgCl.

	Ber. für C ₂₃ H ₁₉ Cl	Gef.
C	83,51	83,90
H	5,75	5,61
Cl	10,74	10,88

Mischprobe mit dem durch Kochen mit methylalkoholischem Kali aus Benzyl-p-chlorbenzalinden erhaltenen weißen Körper (183—184°): 181—182°.

Die gelben Krystalle bildeten, aus Ligroin umkrystallisiert, Nadeln vom Schmelzp. 79—81°.

Analysierbare Mengen konnten hiervon nicht hergestellt werden, da beide entstehende Körper nur ganz selten unter nicht zu fixierenden Bedingungen nebeneinander so krystallisierten, daß wenige gelbe Krystalle ausgelesen werden konnten.

Versuche zur Darstellung des sechsten Isomerenpaares.

p-Methylbenzyl-*p*-chlorbenzalinden.

2,5 g *p*-Methylbenzyl-inden wurden in 50 ccm Methylalkohol mit 20 ccm methylalkoholischem Kali (28 Proz.) zum Sieden erhitzt und dann zu der Lösung 1,6 g *p*-Chlorbenzaldehyd gegeben. Beim Erkalten fiel ein gelbes Öl aus, das durch Anreiben mit Alkohol in der Kälte zum Krystallisieren gebracht werden konnte (etwa 3 g).

Aus Alkohol umkrystallisiert: 71—73°. Dieses Produkt erwies sich als ein Gemisch von weißen und gelben Krystallen, die aus allen Lösungsmitteln stets nebeneinander auskrystallisierten. Schließlich gelang die Trennung dadurch, daß aus einer sehr verdünnten methylalkoholischen Lösung der gelbe Körper in groben Krystallen, der weiße in feinen Nadeln herauskamen. Durch öfteres Abschlämmen mit der Mutterlauge konnten beide nun getrennt werden.

Der gelbe Körper, der in großen Krystallen vorlag, hatte den Schmelzp. 95—96° und erwies sich nach der Analyse als *p*-Methylbenzyl-*p*-chlorbenzalinden.

0,1633 g gaben 0,5014 CO₂ und 0,0845 H₂O.

0,2570 g „ 0,1090 AgCl

	Ber. für C ₂₁ H ₁₉ Cl	Gef.
C	84,09	83,73
H	5,54	5,74
Cl	10,36	10,51

Der nebenher entstehende weiße Körper ist vielleicht *p*-Methylbenzyl-*p*-chlorbenzylinden, durch Reduktionswirkung des methylalkoholischen Kalis entstanden, wie das eben beschriebene Benzyl-*p*-chlorbenzyl-inden aus Benzyl-*p*-

chlorbenzalinden. Aus viel Methylalkohol krystallisierte der Körper in feinen weißen Nadelchen, die beim Absaugen verfilzten. Schmelzp. 181—183°. Analysierbare Mengen konnten nicht erhalten werden.

p-Chlorbenzyl-p-methylbenzalinden und p-Chlorbenzyl-p-methylbenzyl-inden.

4,5 g p-Chlorbenzyl-inden wurden in 50 ccm Methylalkohol mit 20 ccm methylalkoholischem Kali (28 Proz.) zum Sieden erhitzt und zu der Lösung 2,5 g p-Methylbenzaldehyd gegeben. Beim Erkalten schied sich ein gelbes Öl ab, das schwer und nur teilweise durch Anreiben mit Alkohol zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Leicht löslich in Benzol, Ligroin und Eisessig, schwer in Äthyl- und Methylalkohol. Aus Alkohol zweimal umgelöst: 160—170° (2,3 g).

Das erhaltene Produkt war nicht einheitlich. Es wurde öfters mit Methylalkohol ausgezogen. Aus dem Lösungsmittel krystallisierten feine weiße Nadelchen vom Schmelzp. 182—184°. Diese gaben mit dem bei der Darstellung von p-Methylbenzyl-p-chlorbenzalinden erhaltenen weißen Körper (p-Methylbenzyl-p-chlorbenzyl-inden) vom Schmelzp. 181—183° einen Mischschmelzp. von 182—183°.

Beide sind also identische Reduktionsprodukte, die durch Einwirkung des methylalkoholischen Kalis auf das entstehende eigentliche Kondensationsprodukt entstanden sein müssen.

Zur weiteren Identifizierung wurde *p-Chlorbenzyl-p-methylbenzylinden* auf anderem Wege dargestellt.

2 g p-Chlorbenzyl-p-methylbenzalinden (durch öfteres Waschen und Durchreiben mit Methylalkohol gereinigtes, aber nicht krystallisiertes Produkt) wurden in feuchtem Äther mit Aluminiumamalgam reduziert. Nachdem die ätherische Lösung entfärbt war, wurde filtriert, sorgfältig mit Äther nachgewaschen und der Äther abgedampft.

Es blieb ein fast farbloser, öligler Rückstand, der beim Anreiben in der Kälte zu weißen Krystallen erstarrte. Schmelzp. 180—182°. Einmal aus Methylalkohol umkrystallisiert: Schmelzp. 181—183°.

Mischproben mit den aus p-Chlorbenzyl-p-methylbenzalinden und p-Methylbenzyl-p-chlorbenzalinden erhaltenen, oben erwähnten Körpern: Schmelzp. 183 bis 184°.

Der bei der Kondensation entstandene gelbe Körper konnte mit vieler Mühe in reinerer Form, aber nicht in analysierbarer Menge erhalten werden. Nach vielfacher fraktionierter Krystallisation war sein Schmelzp. 91—92°. Dieser Körper ist nicht als p-Chlorbenzyl-p-methylbenzalinden, sondern als p-Methylbenzyl-p-chlorbenzalinden anzusprechen.

Mischprobe mit p-Methylbenzyl-p-chlorbenzalinden vom Schmelzp. 95—96°: Schmelzp. 90—91°. Anscheinend wandelt sich also schon bei der Kondensation der nicht reduzierte Teil, welcher vermutlich einen tieferen Schmelzpunkt hat, in sein beständigeres Isomeres zum größten Teile um.