

### 23. Ernst Koenigs †\*) und Josef Freund: Über die Einwirkung von Hydrazinen auf 4-Chlor-chinaldin.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität und Techn. Hochschule Breslau.]

(Eingegangen bei der Redaktion der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 25. Januar 1945.)

Die durch energische Einwirkung von Hydrazin auf 4-Chlor-chinaldin von W. Marckwald und M. Chaim erhaltene Verbindung ist nicht das Chinaldyl-(4)-hydrazin, aber auch nicht das 3.4-Diamino-chinaldin, wie O. G. Backeberg und C. A. Friedmann annahmen. Es bildete sich bei der genannten Umsetzung das 3-Methyl-5-[*o*-amino-phenyl]-pyrazol. Dieses wurde aus *o*-Nitro-benzoyl-aceton und Hydrazin und Reduktion des entstandenen 3-Methyl-5-[*o*-nitro-phenyl]-pyrazols dargestellt; es erwies sich als identisch mit dem aus 4-Chlor-chinaldin und Hydrazin erhaltenen Marckwaldschen Produkt. Aus dem bei der Einwirkung von Salpetriger Säure auf diese Verbindung sich bildenden Benzo-pyrazolo-triazin wurde durch Reduktion unter Sprengung des Triazinrings und Weiterbehandlung mit Kupferacetat das 3-Methyl-5-phenyl-pyrazol erhalten, das mit der von B. Sjollema aus Benzoylacetone und Hydrazin synthetisierten Verbindung übereinstimmt.

Eine analoge Umsetzung findet bei der energischen Einwirkung von Phenylhydrazin auf 4-Chlor-chinaldin statt, wobei sich entgegen der Ansicht von Backeberg nicht 3-Phenylamino-4-amino-chinaldin, sondern 3-Methyl-1-phenyl-5-[*o*-amino-phenyl]-pyrazol bilden muß. Dieselbe Verbindung entsteht aus Phenylhydrazin und Chinaldyl-(4)-hydrazin bei 200°, wodurch der Reaktionsverlauf bestätigt wird. Bei der Kondensation von *o*-Nitro-benzoyl-aceton mit Phenylhydrazin und Reduktion des erhaltenen Produktes entstand jedoch ein Isomeres, vermutlich das 5-Methyl-1-phenyl-3-[*o*-amino-phenyl]-pyrazol. Versuche zur Synthese des 3-Methyl-1-phenyl-5-[*o*-amino-phenyl]-pyrazols aus *o*-Nitro-benzal-aceton und Phenylhydrazin führten infolge der leichten Zersetzbarkeit des Phenylhydrazons bis jetzt nicht zum Ziel.

Das durch energische Einwirkung von Hydrazin auf 4-Chlor-chinaldin von W. Marckwald und M. Chaim<sup>1)</sup> erhaltene Produkt ist nicht das Chinaldyl-(4)-hydrazin, wie diese Forscher annahmen, sondern ein Isomeres; dies haben M. v. Loesch und der eine von uns<sup>2)</sup> nachgewiesen, ohne daß wir über den Aufbau dieses Stoffes etwas aussagen konnten. O. G. Backeberg und C. A. Friedmann<sup>3)</sup> hielten ihn für das 3.4-Diamino-chinaldin; später<sup>4)</sup> haben wir gezeigt, daß ihm diese Konstitution nicht zukommt. Wir haben sie inzwischen aufgeklärt.

Aus 4-Chlor-chinaldin entsteht beim Kochen mit alkoholischer Hydrazinlösung das Chinaldyl-(4)-hydrazin, beim Erhitzen mit Hydrazin im Rohr auf 150° das Isomere. Wie Backeberg und Friedmann nahmen wir an, daß

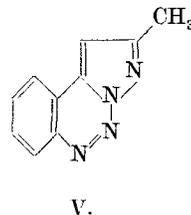
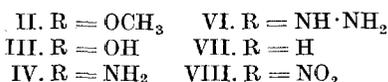
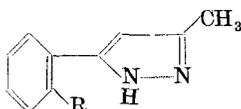
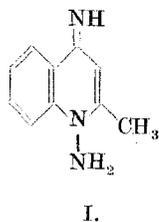
\*) Prof. Dr. Ernst Koenigs ist am 16. Juni 1945 in Breslau gestorben.

1) B. 33, 1898 [1900].

2) E. Koenigs u. M. v. Loesch, Journ. prakt. Chem. [2] 143, 62 [1935].

3) Journ. chem. Soc. London 1938, 972. 4) B. 74, 1085 [1941].

hierbei das primär entstandene Hydrazino-chinaldin in ein Diamin übergeht. Nach Backeberg und Friedmann und unseren Untersuchungen blieb für die zweite  $\text{NH}_2$ -Gruppe nur der Kernstickstoff als Haftstelle übrig. Um zu prüfen, ob ein *N*-Amino-chinolon-imid (I) vorliegt, haben wir Hydrazin auf 2-Methyl-chromon einwirken lassen, in der Hoffnung, nach Eintritt von 2 Hydrazinresten durch Reduktion die Marckwaldsche Verbindung zu gewinnen, die selbst durch Reduktionsmittel nicht verändert wird. Bei dieser Reaktion trat unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser 1 Mol. Hydrazin ein; die so gewonnene Base besaß überraschenderweise die Eigenschaften eines Phenols. Als wir Hydrazin mit *o*-Methoxy-benzoyl-aceton, dem Zwischenprodukt bei der Darstellung des Methylchromons, reagieren ließen, kondensierte sich dieses mit 1 Mol. Hydrazin unter Austritt von 2 Mol. Wasser, offenbar zum Pyrazol-Derivat II. Danach ließe sich die Entstehung eines Phenols aus dem Methylchromon dadurch erklären, daß sich unter Sprengung des Pyronringes ein Oxyphenyl-pyrazol (III) bildet. Die Überlegung, daß analog bei energischer Einwirkung von Hydrazin auf 4-Chlor-chinaldin nach Marckwald eine Aufspaltung seines Pyridinkerns zu einem [*o*-Amino-phenyl]-pyrazol (IV) führen könne, ließ sich durch schon vorhandenes Versuchsmaterial, das bis dahin nicht richtig gedeutet werden konnte, stützen.



Die Marckwaldsche Verbindung hatte seinerzeit M. v. Loesch und der eine von uns<sup>2)</sup> durch Behandeln mit Salpetriger Säure in einen Stoff von der Zusammensetzung, wenn auch nicht von den Eigenschaften einer Azimido-Verbindung überführen können. M. v. Loesch<sup>5)</sup> hat denselben durch energische Reduktion in einen als Hydrazino-amino-chinaldin angesehenen Stoff verwandelt, aus welchem durch Kochen mit Kupferacetat in Eisessig eine Verbindung von der Zusammensetzung, aber nicht den Eigenschaften eines Amino-chinaldins entstand.

Nach dieser Annahme müßte die vermeintliche Azimido-Verbindung ein Triazin-Derivat V sein, und daraus durch Reduktion unter Sprengung des Triazinringes ein Hydrazinophenyl-methyl-pyrazol (VI) und weiter durch Kupferacetat das bekannte 3-Methyl-5-phenyl-pyrazol (VII) entstehen. Dies ist tatsächlich der Fall und somit der Verlauf der Umsetzungen in obigem Sinne gesichert. Daß die von M. v. Loesch erhaltene Base annähernd denselben Schmelzpunkt wie das erwähnte Pyrazol-Derivat hat, war seinerzeit als Zufall

<sup>5)</sup> Dissertat., Breslau 1933.

angesehen worden, da die Bildung eines Pyrazol-Abkömmlings in keiner Weise zu erwarten war. Jetzt zeigte sich, daß auch Salze und Derivate weitgehend übereinstimmten; wir wiederholten die Versuche von M. v. Loesch und stellten fest, daß ihr Produkt mit dem aus Benzoylacetone und Hydrazin nach B. Sjollema<sup>6)</sup> von uns gewonnenen 3-Methyl-5-phenyl-pyrazol (VII) identisch ist. Allerdings zeigte es erst nach wiederholtem Umkrystallisieren den von Sjollema angegebenen Schmelzpunkt, da es eine geringfügige Verunreinigung hartnäckig festhielt. Zur völligen Sicherung der Konstitution der Marckwaldschen Verbindung als 3-Methyl-5-[*o*-amino-phenyl]-pyrazol (IV) führten wir die Synthese durch, ausgehend von dem von H. Gevekoht<sup>7)</sup> dargestellten *o*-Nitrobenzoyl-aceton. Wir setzten dieses mit Hydrazin um, reduzierten das 3-Methyl-5-[*o*-nitro-phenyl]-pyrazol (VIII) mit Zinnchlorür und erhielten so die Marckwaldsche Verbindung.

Das erste Einwirkungsprodukt bei ihrer Bildung dürfte sicherlich das Chinaldyl-(4)-hydrazin sein; daß dann dessen Hydrazingruppe einen vorübergehend<sup>d</sup> *endo*-ständigen Pyrazolkern durch Ringschluß nach dem Kohlenstoffatom 2 bildet und hierauf dessen Bindung mit dem Kernstickstoff gelöst wird, ist bei einem so ausgeprägt aromatischen System wie dem Chinolin höchst unwahrscheinlich. Am nächstliegenden ist die Annahme, daß der Pyridinring des Chinaldyl-(4)-hydrazins zwischen C<sup>2</sup> und dem Kernstickstoff durch überschüssiges Hydrazin unter vorübergehender Bildung des Dihydrazons des *o*-Amino-benzoyl-acetons gesprengt wird und sich dann unter Eliminierung eines Hydrazin-Restes der Pyrazolkern bildet. Freilich muß man annehmen, daß im Chinaldyl-(4)-hydrazin der Chinolinkern nicht so widerstandsfähig ist, wie im Chinaldin selbst; denn dieses wird durch Erhitzen mit Hydrazin auf 150° nicht angegriffen.

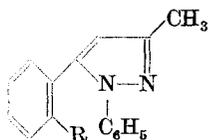
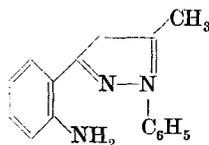
Für den hier skizzierten Reaktionsverlauf spricht die folgende Beobachtung: O. G. Backeberg<sup>8)</sup> hat durch Erhitzen von 4-Chlor-chinaldin mit überschüssigem Phenylhydrazin auf 200° ein Isomeres des bei milderer Bedingung entstehenden Benzol-hydrazo-chinaldins<sup>9)</sup> erhalten, welches er als das 3-Phenylamino-4-amino-chinaldin ansah; nach unserer Auffassung muß es das 3-Methyl-1-phenyl-5-[*o*-amino-phenyl]-pyrazol (IX) sein. Wir haben nun bei 200° Phenylhydrazin auf Chinaldyl-(4)-hydrazin einwirken lassen und den Stoff von Backeberg bekommen. Dies bestätigt unsere Auffassung des Reaktionsverlaufs; denn nur so läßt sich die Bildung eines Pyrazol-Derivates aus dem Chinaldyl-(4)-hydrazin ungezwungen erklären. Daß tatsächlich ein Abkömmling des Pyrazols und eine freie Aminogruppe entstanden waren, schlossen wir nicht nur aus der Analogie des Reaktionsverlaufs mit dem bei der Einwirkung von Hydrazin sowie der Ähnlichkeit der gewonnenen Produkte, sondern mehr noch aus der Tatsache, daß die Backebergsche Verbindung sich diazotieren und mit Resorcin zu einem roten Farbstoff kuppeln läßt.

Wenig wahrscheinlich ist die Annahme, daß das Phenylhydrazin zunächst

<sup>6)</sup> A. 279, 248 [1894].    <sup>7)</sup> A. 221, 322 [1883].

<sup>8)</sup> Journ. chem. Soc. London, 1938, 1083.    <sup>9)</sup> J. Ephraim, B. 26, 2227 [1893].

den Hydrazin-Rest in Stellung 4 verdrängt und dann unter Sprengung des Pyridinringes und Kondensation mit C<sup>2</sup> den Pyrazolkern bildet; sonst müßte das 5-Methyl-1-phenyl-3-[*o*-amino-phenyl]-pyrazol (X) entstehen.

IX, R = NH<sub>2</sub>. XI, R = H.

X.

Bei der Synthese erhielten wir jedoch zunächst durch Kondensation von *o*-Nitro-benzoyl-aceton<sup>7)</sup> mit Phenylhydrazin und Reduktion des entstandenen Produktes ein Isomeres der Backebergerschen Verbindung, vermutlich das oben erwähnte 5-Methyl-1-phenyl-3-[*o*-amino-phenyl]-pyrazol (X). Dies entspricht den Erfahrungen von L. Knorr<sup>10)</sup> bei der Synthese des entsprechenden Pyrazols aus dem nicht substituierten Benzoylacetone. Das unserer Formel zugrunde liegende Isomere XI hat L. Knorr<sup>10)</sup> durch Erhitzen des Phenylhydrazons des Benzalacetons neben dem entsprechenden Pyrazolin-Derivat erhalten. Analoge Versuche mit dem *o*-Nitro-benzal-aceton führten zunächst nicht zum Ziel, da sich sein Phenylhydrazon in der Wärme zersetzte.

### Beschreibung der Versuche.

#### 3-Methyl-5-[*o*-oxy-phenyl]-pyrazol (III).

0.6 g 2-Methyl-chromon<sup>11)</sup> wurden mit 15 ccm Hydrazinhydrat 3 Stdn. im Rohr auf 135° erhitzt. 30 ccm Wasser schied einen weißen Niederschlag ab. Aus verd. Alkohol Würfel, Schmp. 136°, aus Ligroin Prismen. Ausb. 0.55 g. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol, mäßig löslich in Ligroin, sehr schwer in Wasser. In wäßr. *n* NaOH löslich, durch Kohlendioxyd fällbar.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub> (174.2). Ber. C 68.98, H 5.79, N 16.09. Gef. C 68.90, H 5.78, N 15.82.

Pikrat: Fiel aus verd. alkohol. Lösung auf Zugabe von wäßr. Pikrinsäure in langen, gelben Nadeln aus. Schmp. nach Sintern 160°.

#### 3-Methyl-5-[*o*-methoxy-phenyl]-pyrazol (II).

Wurden 1 g [*o*-Methoxy-benzoyl]-aceton<sup>11)</sup> und 10 ccm Hydrazinhydrat in Alkohol 20 Min. gelinde gekocht, so schied sich nach dem Erkalten eine weiße Krystallmasse ab. Aus heißem Alkohol und wenig Wasser feine verfilzte Nadeln. Schmp. 108°; Ausb. 0.95 g. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform und Benzol, mäßig in Ligroin, schwer in Wasser.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub> (188.2). Ber. C 70.18, H 6.43, N 14.90. Gef. C 70.11, H 6.41, N 14.88.

Pikrat: Aus alkohol. Lösung fächerförmige Nadeln; Schmp. 198°.

<sup>10)</sup> B 20, 1096 [1887]. <sup>11)</sup> M. Bloch u. St. v. Kostanecki, B. 33, 1998 [1900].

3-Methyl-5-[*o*-hydrazino-phenyl]-pyrazol (VI)<sup>12)</sup>.

Das durch Einwirkung von Salpetriger Säure auf die Verbindung von Marckwald und Chaim, das 3-Methyl-5-[*o*-amino-phenyl]-pyrazol, erhaltene Produkt<sup>2)</sup>, welches jetzt von uns als ein Benzo-pyrazolo-triazin (V) angesehen wird, wurde durch Reduktion in ein Hydrazin-Derivat VI und dieses durch Oxydation in einen Stoff übergeführt, den wir jetzt mit dem 3-Methyl-5-phenyl-pyrazol<sup>6)</sup> identifizieren konnten.

1.5 g des Triazins wurden in 20 ccm konz. Salzsäure mit 8 g Zinnchlorür in 30 ccm Wasser versetzt (Erwärmung). Nach dem Erkalten wurde durch überschüss. Natronlauge die Base VI gefällt, während das Zinnhydroxyd in Lösung ging. Der Niederschlag wurde mit Natronlauge und dann mit Wasser gewaschen. Aus Alkohol feine, verfilzte, farblose Nadeln vom Schmp. 187—188°. Ziemlich löslich in Alkohol und Wasser, schwerer in Äther und Benzol. Ausb. 1.2 g.

$C_{10}H_{12}N_4$  (188.2). Ber. C 63.80, H 6.43, N 29.79. Gef. C 63.51, H 6.77, N 29.61.

Pikrat: Aus Alkohol feine, gelbe Nadeln; Schmp. 169°.

1.9 g 3-Methyl-5-[*o*-hydrazino-phenyl]-pyrazol in 10 ccm Eisessig und 25 ccm Wasser wurden allmählich mit einer gesättigten Kupferacetatlösung versetzt, bis die blaue Färbung bestehen blieb; dabei schied sich unter lebhafter Gasentwicklung reichlich gelbes Kupfer(I)-oxyd ab. Mit viel 13 *n*  $NH_3$  ging dieses in Lösung, während das Oxydationsprodukt zurückblieb. Identisch mit dem 3-Methyl-5-phenyl-pyrazol (VII) von Sjollem<sup>6)</sup>. Schmp. und Misch-Schmp. der freien Base, des Chlorids, des Pikrats und des Acetyl-Derivates beider Verbindungen stimmten überein.

$C_{10}H_{10}N_2$  (158.2). Ber. N 17.71. Gef. N 17.57.

3-Methyl-5-[*o*-nitro-phenyl]-pyrazol (VIII).

5 g *o*-Nitro-benzoyl-aceton<sup>7)</sup> wurden mit überschüss. Hydrazin in wenig Alkohol 20 Min. auf dem Wasserbade erhitzt. Es krystallisierte ein hellgelber Niederschlag aus, der durch wenig Wasser vervollständigt wurde. Aus Wasser hellgelbe, rhombische Krystalle vom Schmp. 103—104°. Ausb. 4.8 g. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform und Essigester, schwerer in Ligroin und Wasser.

$C_{10}H_9O_2N_3$  (203.2). Ber. C 59.08, H 4.47. Gef. C 59.10, H 4.21.

Pikrat: Aus Alkohol Prismen; Schmp. 83°.

Nach 1-stdg. Erwärmen von 3-Methyl-5-phenyl-pyrazol in der 5-fachen Menge konz. Schwefelsäure mit der ber. Menge konz. Salpetersäure auf dem Wasserbade und Eingießen in Wasser wurde in guter Ausbeute ein Nitrierungsprodukt isoliert, welches mit der beschriebenen Nitro-Verbindung nicht identisch aber isomer war. In den üblichen organ. Lösungsmitteln leicht löslich, außer in Ligroin. Aus Wasser umkrystallisiert Schmp. nach Sintern 188—189°.

$C_{10}H_9O_2N_3$  (203.2). Ber. N 20.69. Gef. N 20.80.

Ob die Nitrogruppe in *m*- oder *p*-Stellung zum Pyrazol-Rest steht, ist unsicher.

<sup>12)</sup> Nach Maria v. Loesch.

3-Methyl-5-[*o*-amino-phenyl]-pyrazol (IV).

2.9 g VIII in 30 ccm konz. Salzsäure wurden mit einer Lösung von 10.5 g Zinnchlorür in 10 ccm konz. Salzsäure 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt und dann stark eingedampft. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen und das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt. Das Filtrat vom Zinnsulfid wurde eingeeengt und mittels Ammoniaks das Reduktionsprodukt abgetrennt. Schmp. (aus Wasser) 122°; mit dem Produkt von Marekwald und Chaim<sup>1)</sup> keine Schmp.-Erniedrigung. Auch sämtliche Eigenschaften und die der Derivate stimmten überein.

$C_{10}H_{11}N_3$  (173.2). Ber. N 24.27. Gef. N 24.31.

3-Methyl-1-phenyl-5-[*o*-amino-phenyl]-pyrazol (IX).

5 g Chinaldyl-(4)-hydrazin wurden mit 40 ccm Phenylhydrazin 5 Stdn. im Rohr auf 200° erhitzt, das Phenylhydrazin mit Wasserdampf entfernt, mit Salzsäure angesäuert und stark eingeeengt. Auf Zusatz von konz. Salzsäure schieden sich in weißen Blättchen 6 g salzsaures Salz vom Schmp. 239—240° (Backeberg<sup>8)</sup>): Schmp. 218° ab. Wurde dieses in Alkohol gelöst, so schieden sich auf Zusatz von Äther farblose Prismen vom Schmp. 218° ab.

$C_{16}H_{15}N_3$ , HCl (285.8). Ber. Cl 12.41. Gef. Cl 12.48.

Das erstgenannte, höher schmelzende Produkt war anscheinend das Dihydrochlorid.

Aus der wäbr. Lösung des Salzes wurde durch Natronlauge eine ölige Base gefällt; sie wurde mit Äther aufgenommen und der Äther-Vak.-Rückstand aus wenig Ligroin umkrystallisiert. Schmp. 142°. Alle Eigenschaften stimmen mit denen des 4-Amino-3-anilino-chinaldins von Backeberg<sup>8)</sup> überein.

$C_{16}H_{15}N_3$  (249.3). Ber. N 16.87. Gef. N 16.92.

5-Methyl-1-phenyl-3-[*o*-nitro-phenyl]-pyrazol.

*o*-Nitro-benzoyl-aceton wurde in Alkohol mit überschüss. Phenylhydrazin kurz auf 30—40° erwärmt; es schieden sich gelbe Prismen ab, die mit Alkohol gewaschen wurden. Schmp. 163°; theoret. Ausbeute. Das erhaltene Phenylhydrazon des *o*-Nitro-benzoyl-acetons ist leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwer in Alkohol, Äther, Ligroin und Wasser.

$C_{16}H_{15}O_3N_3$  (297.3). Ber. N 14.15. Gef. 14.20.

Wurde dieses Phenylhydrazon 1 Stde. in Alkohol auf dem Wasserbade gekocht, so ging es allmählich in Lösung. Nach dem Erkalten wurde durch Wasser das Pyrazol-Derivat zunächst milchig gefällt; alsbald erstarrte es zu büschelförmig angeordneten Nadeln vom Schmp. 95°. Ausb. sehr gut. Leicht löslich in den üblichen organ. Lösungsmitteln, sehr schwer in Wasser.

$C_{16}H_{13}O_2N_3$  (279.5). Ber. N 15.06. Gef. N 14.98.

5-Methyl-1-phenyl-3-[*o*-amino-phenyl]-pyrazol (X).

3 g der Nitro-Verbindung in 30 ccm konz. Salzsäure wurden allmählich mit einer Lösung von 7.5 g Zinnchlorür in konz. Salzsäure versetzt. Die Flüssig-

keit wurde dann 10 Min. auf dem Wasserbade erhitzt, worauf sich das Zinn-doppelsalz des Reduktionsproduktes abschied. Es wurde abfiltriert, in Alkohol suspendiert und durch 13*n* NH<sub>3</sub> zersetzt. Aus dem Filtrat vom Zinnoxid kristallisierte auf Zugabe von Wasser das Amin aus. Aus heißem Wasser Schmp. 99°; Ausb. 2.5 g. In den üblichen organ. Lösungsmitteln leicht löslich, schwer löslich in kaltem Wasser.

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub> (249.3). Ber. N 16.87. Gef. N 16.89.

## 24. Karl Freudenberg: Die Herkunft des Formaldehyds aus dem Lignin.

(Experimentell bearbeitet von Erwin Plankenhorn.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen bei der Redaktion der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 2. Februar 1945.)

Die offene Frage, ob der mit Säuren und Alkalien aus Lignin abspaltbare Formaldehyd aromatischen Methylendioxygruppen oder endständigem (freiem oder veräthertem) Carbinol entstammt, wird erörtert. Es wird wahrscheinlich gemacht, daß der letztere Fall zutrifft und es wird gezeigt, daß vorzugsweise solche freien oder verätherten 1-Phenyl-propanole-(3) Formaldehyd abspalten, die in der Seitenkette 2 weitere Hydroxyle oder in Nachbarschaft zum Benzolkern einen Carbonylsauerstoff tragen. Auch viele Oxybenzylalkohole und ihre Äther spalten Formaldehyd ab.

Durch siedende Mineralsäure werden aus dem Fichtenlignin rund 3% Formaldehyd abgespalten<sup>1) 2) 3) 4)</sup>. Die Vermutung<sup>5)</sup>, daß Zucker oder ihre Zersetzungsprodukte die Quelle des Formaldehyds seien, ließ sich widerlegen<sup>4)</sup>. Die beste Erklärung schien ein Vorhandensein aromatischer Methylendioxy-(Piperonyl-)Gruppen zu geben, obwohl erst von uns<sup>4)</sup>, dann von anderen<sup>6)</sup> auch eine Bildung von Formaldehyd aus Zimtalkoholen und -äthern erwogen wurde.

Durch weitere Versuche wurde jetzt die Klärung im Sinne der Auffassung herbeigeführt, daß freie oder verätherte Oxymethylgruppen den Formaldehyd liefern, wenn für die Nachbarschaft dieser Gruppen gewisse Bedingungen erfüllt sind.

Zugunsten von aromatischen Methylendioxygruppen sprach der Umstand, daß viele Modells-substanzen, die eine solche Gruppe tragen, mit Säuren Formaldehyd unter denselben Bedingungen abspalten wie Lignin. Ferner bilden diese Stoffe wie Lignin und Formaldehyd selbst mit heißem Anilin Acridan; da mit Coniferin, Zimtalkohol und Dicinnamyläther kein Acridan erhalten wurde<sup>7)</sup>, schien die Herkunft aus solchen Stoffen weniger wahrscheinlich als aus Me-

<sup>1)</sup> K. Freudenberg u. M. Harder, B. **60**, 581 [1927].

<sup>2)</sup> K. Freudenberg, M. Harder u. L. Markert, B. **61**, 1760 [1928].

<sup>3)</sup> E. Hägglund, Zellstoff und Papier **16**, 570 [1936].

<sup>4)</sup> K. Freudenberg, K. Engler, E. Flickinger, B. Sobek u. F. Klink, B. **71**, 1810 [1938].

<sup>5)</sup> M. J. Hunter, G. F. Wright u. H. Hibbert, B. **71**, 735 [1938].

<sup>6)</sup> M. J. Hunter u. H. Hibbert, Journ. Amer. chem. Soc. **61**, 2196 [1939].

<sup>7)</sup> K. Freudenberg, F. Klink, E. Flickinger u. E. Sobek, B. **72**, 217 [1939].