

2.3-Benzo-1-aza-carbazol (XI): Im Siedebereich 440–450° zeigten die Destillat-Fractionen beim Verdünnen mit Toluol ebenfalls krist. Ausscheidungen (5 g), welche sich nur äußerst schwer in Toluol lösten. Sie wurden daher aus Pyridin umkristallisiert und ergaben nach mehrfachem Umlösen lange Nadeln vom Schmp. 337°; Ausb. 1 g.

$C_{15}H_{10}N_2$ (218.3) Ber. C 82.55 H 4.63 N 12.82 Gef. C 82.79 H 4.53 N 13.01

Durch Kochen mit Acetanhydrid läßt sich daraus leicht eine *N*-Acetyl-Verbindung vom Schmp. 185° herstellen, welche bereits aus der erkalteten Acetanhydrid-Lösung in farblosen langen Nadeln kristallisiert. Summenformel und Schmelzpunkt der Base wie der Acetyl-Verbindung ließen vermuten, daß es sich um das synthetisch bereits lange bekannte 2.3-Benzo-1-aza-carbazol bzw. sein Acetyl-Derivat handelt. Es wurde daher die Synthese beider Verbindungen nach Friedländer und Sander⁵⁾ durchgeführt. Die Misch-Schmelzpunkte ergaben in beiden Fällen keine Erniedrigung.

163. Johannes Reese: Die Methylol-Verbindungen des *m*-Kresols

[Aus der Forschungsabteilung Kunstharze der Chemischen Werke Albert, Wiesbaden-Biebrich]

(Eingegangen am 14. Juli 1953)

Die bei alkalischer Kondensation von Formaldehyd mit *m*-Kresol als Primärprodukte der Verharzung entstehenden Methylol-Verbindungen werden teils isoliert, teils werden mögliche Reaktionsprodukte auf andere Weise eindeutig synthetisiert. Die zwischen Methyl- und Oxygruppe befindliche *ortho*-(2)-Stellung des *m*-Kresols erweist sich als weniger reaktionsfähig als die *ortho*-(6)-Stellung.

m-Kresol reagiert nach L. Lederer¹⁾ und O. Manasse²⁾ ebenso wie Phenol in alkalischer Lösung mit Formaldehyd zu Methylol-Verbindungen. Da der Formaldehyd unter diesen Bedingungen nur in *ortho*- und *para*-Stellung angelagert wird, lassen sich 7 verschiedene „*m*-Kresolalkohole“, wie derartige Methylol-Verbindungen auch genannt werden, ableiten.

Von diesen sind praktisch noch keine beschrieben, wenn man von einigen Schmelzpunktangaben über die Monoalkohole absieht, die sich überdies zum Teil noch als korrekturbedürftig erwiesen haben. Die Schwierigkeit der Reindarstellung der *m*-Kresolalkohole mag darin begründet sein, daß *m*-Kresol wesentlich reaktionsfreudiger als Phenol ist³⁾ und bei ihm außerdem noch zwei Isomere mehr entstehen können. Ihre Herstellung verdient Interesse, weil sie echte Zwischenprodukte bei der Verharzung eines trifunktionellen Phenols und damit Studienobjekte für weitere Forschungen auf dem Gebiet der technisch so wichtigen Phenol-Formaldehyd-Harze darstellen.

In Anlehnung an die kürzlich geglückte Auftrennung der Methylol-Verbindungen des Phenols⁴⁾ wurden die Umsetzungsprodukte des *m*-Kresols mit Formaldehyd einer näheren Untersuchung unterzogen. Durch Extraktion mit selektiv wirkenden Lösungsmitteln ließen sich dabei tatsächlich einige der erwarteten *m*-Kresolalkohole fassen. Die übrigen konnten durch eindeutige Synthesen erhalten werden, so daß nunmehr alle für die Verharzung wichtigen

1) L. Lederer, J. prakt. Chem. [2] 50, 223 [1894].

2) O. Manasse, Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 2409 [1894].

3) Vergl. K. Hultsch, „Chemie der Phenolharze“, Springer-Verlag 1950, S. 16 usw.

4) J. Reese, Angew. Chem. 64, 399 [1952].

m-Kresolalkohole mit *o*- und *p*-ständigen Methylol-Gruppen in reiner Form zugänglich geworden sind. Zur Bestimmung der Reinheit der neuen Verbindungen konnte die Papierchromatographie mit Erfolg herangezogen werden.

A. Die Umsetzung von *m*-Kresol mit Formaldehyd in alkalischer Lösung

Die Anlagerung des Formaldehyds wurde unter Bedingungen durchgeführt, bei denen eine möglichst geringe Reaktionszeit benötigt und damit eine weitergehende Verharzung vermieden wurde. Durch Anwendung einer zum *m*-Kresol äquivalenten Menge 30–50-proz. Lauge und einer Temperatur von etwa 50° konnten 0.5–2.5 Moll. Formaldehyd bereits in weniger als 1 Stde. umgesetzt werden. Zur Isolierung der entstandenen Alkohole wurde deren unterschiedliche Löslichkeit in Wasser einerseits und in verschiedenen organischen Lösungsmitteln andererseits ausgenutzt. Die mit Salzsäure neutralisierte Reaktionslösung wurde nacheinander mit Chloroform, Äther, Essigester und Butanol extrahiert. Aus den Extrakten fielen folgende *m*-Kresolalkohole kristallin an: aus Chloroform der 6-Monoalkohol (II), aus Äther der 4-Monoalkohol (III), aus Essigester der 4.6-Dialkohol (IV) und aus Butanol der 2.4.6-Trialkohol (V).

Durch diese präparativen Befunde sind gemäß dem folgenden Formelschema die Übergänge I → II bzw. III → IV → V gesichert.

Darüber hinaus konnte durch Papierchromatographie nach J. H. Freeman⁵⁾ noch das Auftreten von IX einwandfrei nachgewiesen werden. Trotz vieler Bemühungen ließ sich dieser Dialkohol indessen nicht isolieren, wie es ähnlich beim entsprechenden 2.6-Dioxy-methyl-phenol auch der Fall war.

Da VIII den gleichen R_f-Wert wie II besitzt, kann allerdings seine Bildung nicht völlig ausgeschlossen werden. Auf jeden Fall erscheint die 6-Stellung des *m*-Kresols wesentlich reaktionsfähiger als die 2-Stellung.

Der 6-Monoalkohol (II) konnte als schwerlösliches Natriumsalz gefaßt werden, sofern nur die 0.5 Moll. entsprechende Menge Formaldehyd eingesetzt wurde. Arbeitete man dagegen mit 2–3 Moll. Formaldehyd und ließ den Ansatz über Nacht oder länger stehen, so kristallisierte das Natriumsalz der Tetramethylol-Verbindung des *p,p'*-Dioxy-dikresylmethans (VI) aus. Beide Salze ließen sich ohne Schwierigkeit in die entsprechenden freien Methylol-Verbindungen überführen.

Die Konstitution des 6-Monoalkohols vom Schmelzpunkt 111° wurde durch Oxydation seines Methyläthers mit Permanganat zur Methoxyterephthalsäure bewiesen. Er ist zweifellos identisch mit der von Dunning und Mitarbb.⁶⁾ angegebenen Verbindung vom Schmp. 103°, die durch katalytische Hydrierung des *m*-Kresol-aldehyds-(6) gewonnen wurde; denn die Reduktion dieses Aldehyds mit Lithiumaluminiumhydrid ergab ebenfalls II vom Schmp. 111°.

Der 4-Monoalkohol (III) schmilzt nach mehrfachem Umkristallisieren aus Benzin entgegen den Angaben der Literatur⁷⁾ bei 127°. Das Ausbleiben der

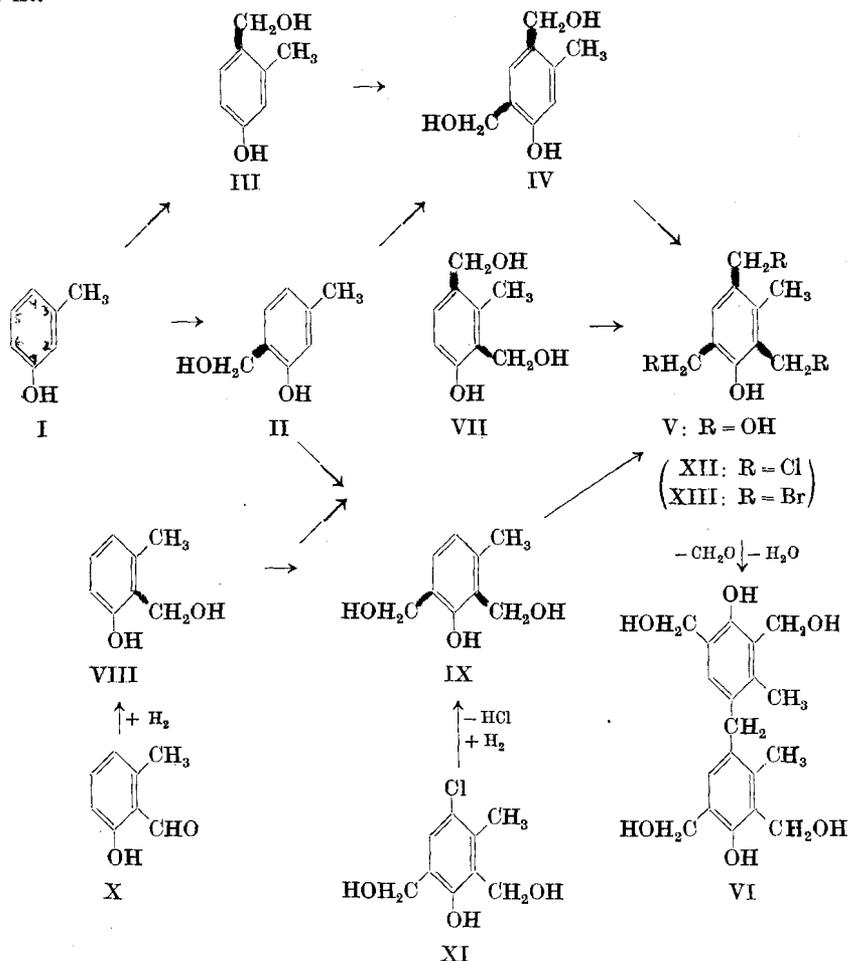
⁵⁾ Analytic. Chem. **24**, 955 [1952].

⁶⁾ B. Dunning jr., F. Dunning u. E. E. Reid, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1565 [1936].

⁷⁾ Vergl. Dtsch. Reichs-Pat. 85588 der Farbenfabriken Bayer u. Co. sowie O. Manasse²⁾.

für *o*-Methylol-Gruppen charakteristischen Blaufärbung mit Eisen(III)-chlorid^{7a)} spricht für die angenommene Konstitution, die überdies auch im papierchromatographischen Verhalten zum Ausdruck kommt.

Für die Gewinnung des bei 118° schmelzenden *m*-Kresol-4.6-dialkohols IV hat sich ein Mol.-Verhältnis Phenol : Formaldehyd = 1:1.5 als am günstigsten erwiesen. Er entsteht sowohl aus dem 6- als auch aus dem 4-Monoalkohol, womit seine Konstitution bewiesen ist.



Der Trialkohol V, der im Butanol-Extrakt gefunden wird, läßt sich von allen *m*-Kresolalkoholen in bester Ausbeute gewinnen. Man braucht nicht von reinem *m*-Kresol auszugehen; auch das technische *m-p*-Gemisch ist als Ausgangsmaterial geeignet. Er stellt das Endprodukt der Formaldehyd-Addition dar, ist aber in alkalischer Lösung nicht ganz beständig, sondern geht bei längerem Stehen in VI über. Diese Reaktion verläuft jedoch erheblich langsamer als die Addition des Formaldehyds. Will man den Trialkohol ohne Isolierung der übrigen Alkohole herstellen, so wählt man zweckmäßig ein Mol.-Verhältnis

^{7a)} Vergl. K. Hultsch³⁾, S. 169.

Phenol: Formaldehyd = 1:2.5 und extrahiert allein mit Butanol. Das Rohkristallisat läßt sich über Essigester + Methanol reinigen. Der reine Trialkohol, der bei 137° schmilzt, ist durchaus beständig und monatelang haltbar. Er geht ebenso leicht wie 2.4.6-Trioxymethyl-phenol in essigsaurer Lösung bei der Behandlung mit Halogenwasserstoffsäuren in die gut kristallisierenden, an der Luft leicht zersetzlichen Halogen-Verbindungen XII bzw. XIII über, deren Acetyl-Verbindungen sehr beständig sind.

Die Tetramethylol-Verbindung VI, deren Magnesiumsalz bereits von F. Seebach⁹⁾ erhalten worden war, ohne daß ihm die Darstellung der reinen magnesiumfreien Verbindung gelang, schmilzt bei 172°; zuweilen ist aber überhaupt kein Schmelzpunkt zu beobachten, da vorzeitige Härtung eintritt.

B. Synthese der *m*-Kresolalkohole VII, VIII und IX

Da durch Formaldehyd-Anlagerung an *m*-Kresol weitere *m*-Kresolalkohole nicht erhalten werden konnten, wurden die noch fehlenden Isomeren durch übersichtliche Synthesen hergestellt.

Der 2-Monoalkohol VIII entsteht durch Reduktion des *m*-Kresol-aldehyds-(2) mittels Lithiumaluminiumhydrid, wenn man bei guter Kühlung arbeitet. VIII kristallisiert im Gegensatz zu II in feinen Nadelchen vom Schmp. 109°. Dunning und Mitarbb.⁶⁾ geben 80° an; wahrscheinlich haben diese Autoren ein Gemisch von VII und II in Händen gehabt, deren Misch-Schmelzpunkt nach unseren Befunden bei 90° liegt.

Durch Anlagerung von Formaldehyd an VIII in alkalischer Lösung läßt sich der *m*-Kresol-2.4-dialkohol (VII) gewinnen. Das rohe Umsetzungsgemisch wird nach dem Neutralisieren mit Chloroform, Äther und Essigester ausgezogen. Aus dem Essigester-Extrakt fällt die bei 132° schmelzende Verbindung an.

Obgleich der 2.6-Dialkohol (IX) auch bei dieser Reaktion papyrographisch nachgewiesen wurde, konnte er nicht isoliert werden. Die Reindarstellung gelingt indessen durch Dehalogenierung des 4-Chlor-2.6-di-oxymethyl-*m*-kresols mittels Raney-Nickels und Wasserstoff, ein Verfahren, das von S. R. Finn und J. W. G. Musty⁹⁾ zur Herstellung des entsprechenden Phenoldialkohols benutzt, von M. Großmann¹⁰⁾ aber sehr verbessert wurde; IX schmilzt bei 96°.

Wie aus den Versuchen hervorgeht, verhält sich *m*-Kresol bei der Umsetzung mit Formaldehyd in alkalischer Lösung erwartungsgemäß ähnlich wie Phenol. Abgesehen von der größeren Anlagerungsgeschwindigkeit besteht indessen der Unterschied, daß im *m*-Kresol die beiden *ortho*-Stellungen nicht gleich reaktiv sind. Praktisch tritt 2-Oxymethyl-*m*-kresol nicht auf. Es scheint hier eine sterische Hinderung vorzuliegen, auf die beim *m*-Xylenol bereits S. R. Finn und G. J. Lewis¹¹⁾ hingewiesen haben, denen weder die Darstellung des *o*-Monoalkohols noch des *o,p*-Dialkohols gelang.

Beschreibung der Versuche

6-Oxymethyl-*m*-kresol (II)

Man läßt zu einer Lösung von 54 g *m*-Kresol (I) in 20 g 35-proz. Natronlauge bei 50° 25 g Formalin (30-proz.) unter Rühren zutropfen, wobei sich alsbald ein Niederschlag bildet; nach etwa $\frac{1}{4}$ Stde. wird gekühlt und filtriert. Der Niederschlag ergibt nach dem Ansäuern ein Öl, das allmählich durchkristallisiert. Aus Benzol große, farblose Blättchen, die bei 111° schmelzen; Ausb. 9 g Rohkristallisat entspr. 25% der Theorie.

$C_8H_{10}O_2$ (138.2) Ber. C 69.56 H 7.30 Gef. C 69.67 H 7.35

⁹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 1637 [1939]. ⁹⁾ J. appl. Chem. 2, 88 [1952].

¹⁰⁾ M. Großmann, Dissertation, Mainz, 1953; H. Kämmmerer u. M. Großmann, unveröffentlichte Versuche. Hrtn. Großmann bin ich für die von ihm freundlicherweise durchgeführte Dehalogenierung des 4-Chlor-2.6-di-oxymethyl-*m*-kresols zu Dank verpflichtet. ¹¹⁾ J. appl. Chem. 1, 560 [1951].

Oxydation von 6-Oxymethyl-*m*-kresolmethyläther zu Methoxyterephthalsäure: 5.4 g II werden mit 10.8 cem Dimethylsulfat in 32 cem 10-proz. Natronlauge bei 25° veräthert. Das durch Aufnahme in Äther und durch Auswaschen gereinigte Öl wird mit 180 cem 4-proz. Permanganat-Lösung bei 50° oxydiert. Nach Abfiltrieren vom Mangandioxyd wird das Filtrat angesäuert. Es fällt die Methoxyterephthalsäure aus; Schmp. und Misch-Schmp. 278° (Zers.).

4-Oxymethyl-*m*-kresol (III)

Das Filtrat aus dem vorstehenden Ansatz wird bei 0–10° neutralisiert und zuerst mit Benzol, sodann mit Äther ausgeschüttelt. Nach Verdampfen des Äthers bildet sich ein Kristallisat, das mehrmals aus viel Benzol umkristallisiert wird, wobei der Schmelzpunkt bis 127° steigt⁷⁾. Im Gegensatz zu II tritt bei Zusatz von Eisen(III)-chlorid-Lösung keine Blaufärbung auf^{7a)}.

$C_8H_{10}O_2$ (138.2) Ber. C 69.56 H 7.30 Gef. C 69.27 H 7.37

4.6-Di-oxymethyl-*m*-kresol (IV)

In eine Lösung von 54 g *m*-Kresol (I) in 20 g 35-proz. Natronlauge werden 75 g Formalin (30-proz.) eingerührt und die Temperatur auf 50° gehalten. Bereits nach 15 Min. ist die Formaldehydmenge bis auf 0.47 g verbraucht. Unter Eiskühlung wird mit 10-proz. Salzsäure neutralisiert und das Öl abgetrennt. Die wäbr. Lösung extrahiert man nacheinander in kleinen Anteilen mit insgesamt jeweils 300–500 cem Chloroform, Äther, Essigester und Butanol. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels werden aus den Extrakten folgende Rohkristallisate erhalten:

| | | | |
|------------------------------|-------|---------------|-------|
| Chloroform-Extrakt | 2.5 g | Schmp. 94–96° | → II |
| Äther-Extrakt | 4.9 g | „ 114–117° | → III |
| Essigester-Extrakt | 5.5 g | „ 107–110° | → IV |
| Butanol-Extrakt | 0.5 g | „ 131–132° | → V. |

Zur Reinigung wird IV mehrmals aus Essigester umkristallisiert; Schmp. 118°.

$C_9H_{12}O_3$ (168.2) Ber. C 64.27 H 7.19 Gef. C 64.41 H 7.04

Die gleiche Verbindung wird in ähnlicher Weise durch Anlagerung von Formaldehyd sowohl an II als auch an III erhalten.

Methyläther von IV: Nach Stehen mit einer äther. Diazomethan-Lösung hinterbleibt beim Verdunsten des Äthers ein fester Rückstand, der nach Umkristallisieren aus Benzol + Essigester bei 133° schmilzt.

$C_{10}H_{14}O_3$ (182.1) Ber. C 65.95 H 7.75 Gef. C 65.59 H 7.70

2.4.6-Tri-oxymethyl-*m*-kresol (V)

Man läßt 108 g eines technischen Gemisches von *m*- und *p*-Kresol, das 55% *m*-Isomeres enthält, in Gegenwart von 112 g 50-proz. Kalilauge mit 225 g Formalin bei 60° unter Rühren reagieren. Nach 1 Stde. beträgt die Menge des nicht umgesetzten Formaldehyds noch 5.4 g. Die Lösung wird bei Eiskühlung mit 10-proz. Salzsäure neutralisiert, das Öl abgetrennt und für sich mit 300 cem Wasser bei 60° gut verrührt. Beide wäbr. Lösungen werden vereinigt und mit Butanol erschöpfend extrahiert, sodann das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand erstarrt nach Verreiben mit Essigester in der Kälte. Das Rohkristallisat (60 g) wird aus Essigester + Methanol mehrfach umkristallisiert; Schmp. 137°.

$C_{10}H_{14}O_4$ (198.1) Ber. C 60.62 H 7.12 Gef. C 60.17 H 6.91

V geht bei längerem Stehen in alkal. Lösung in VI über (s. u.).

2.4.6-Tri-chlormethyl-*m*-kresol (XII)

In die Suspension von V in Eisessig leitet man unter Eiskühlung Chlorwasserstoff bis zur Sättigung ein. Nach völliger Lösung entsteht alsbald ein krist. Niederschlag. Umkristallisiert aus Petroläther ergibt dieser Kristalle vom Schmp. 105°. Die Substanz ist nicht lange ohne Zersetzung haltbar. Sie ist schwer von okkludierter Essigsäure zu befreien.

$C_{10}H_{11}OCl_3$ (253.6) Ber. Cl 41.95 Gef. Cl 38.4

Acetat von XII: Die Lösung des rohen Kristallisats von XII in Essigsäureanhydrid wird mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Es scheidet sich das Acetat aus, das aus Benzol umkristallisiert wird; Schmp. 151°.

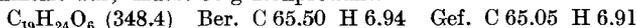


In gleicher Weise wird das Bromid XIII und dessen Acetat gewonnen; ersteres schmilzt bei 146°, letzteres bei 175°.



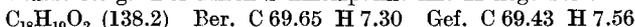
4.4'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetraoxymethyl-di-*m*-kresyl-methan (VI)

Läßt man einen mit Natronlauge durchgeführten Ansatz wie zur Herstellung von V mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehen, so scheidet sich ein Kristallisat ab, das neben dem Natriumsalz des *p*-Kresoldialkohols auch das Natriumsalz von VI enthält. Es wird in Wasser gelöst und mit 10-proz. Salzsäure bis zum p_{H} 6 versetzt. Dabei fällt der Tetraalkohol VI kristallin aus, während der Dialkohol in Lösung bleibt. Aus Essigester + Methanol derbe Prismen vom Schmp. 172°. Zuweilen tritt dabei Härtung ohne vorherige Schmelze auf; Ausb. 30 g Rohprodukt.



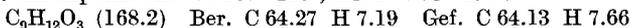
2-Oxymethyl-*m*-kresol (VIII)

5 g *m*-Kresol-aldehyd-(2), gelöst in 50 ccm Äther, wird bei -10° zu einer Lösung von 1 g Lithiumaluminiumhydrid in 50 ccm Äther getropft. 10 Min. nach beendeter Zugabe wird mit Essigester und Wasser zersetzt und mit 10-proz. Salzsäure angesäuert. Die Ätherschicht ergibt nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Abdampfen im Wasserbad ein bald kristallisierendes Öl. Aus Benzol feine, verfilzte Nadelchen vom Schmp. 109°; Ausb. 3.5 g. Der Misch-Schmelzpunkt mit II liegt bei etwa 90°.



2.4-Di-oxymethyl-*m*-kresol (VII)

Die Lösung von 1.38 g 2-Oxymethyl-*m*-kresol (VIII) in 5.6 g 10-proz. Kalilauge wird mit 1 g Formalin 30 Min. auf 40° erwärmt. Nach Neutralisieren unter Kühlung mit Eis mit 10-proz. Salzsäure fallen 0.8 g Ausgangsmaterial aus. Das Filtrat wird bis auf 150 ccm mit Wasser verdünnt und nacheinander mit Chloroform, Äther und Essigester extrahiert. Der Essigester-Auszug liefert ein Kristallisat, das ziemlich schwer löslich in Essigester ist und daraus umkristallisiert werden kann. Derbe Blöcke vom Schmp. 132°; Misch-Schmelzpunkt mit V: 108–110°, mit IV: 98–100°.



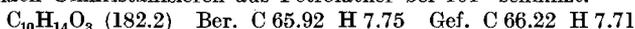
2.6-Di-oxymethyl-*m*-kresol (IX)

4-Chlor-2.6-di-oxymethyl-*m*-kresol: 14.2 g 4-Chlor-*m*-kresol werden nach Lösen in 40 g 10-proz. Natronlauge 3 Stdn. mit 20 g Formalin auf 40° erwärmt. Nach dem Neutralisieren fällt ein dickes Öl an, das allmählich durchkristallisiert. Zweimal aus Essigester + Benzol umkristallisiert schmilzt die Substanz bei 146°.

Dehalogenierung¹²⁾: 4 g des Dialkohols werden in methanol. Kalilauge gelöst und nach Zusatz von etwa 7 g Raney-Nickel in einer Wasserstoffatmosphäre bei Zimmertemperatur geschüttelt, bis die Wasserstoffaufnahme beendet ist. Das nach dem Ansäuern erhaltene Rohprodukt von IX wird aus Benzol umkristallisiert; Schmp. 96°.



Methyläther von IX: Mit Diazomethan veräthert, entsteht aus IX der Methyläther, der nach Umkristallisieren aus Petroläther bei 101° schmilzt.



¹²⁾ Der Versuch wurde von M. Großmann¹⁰⁾ durchgeführt.

Papierchromatographische Versuche

Es wurde das von J. H. Freeman⁵⁾ empfohlene Gemisch Butanol+Ammoniak (4:1) als Eluens benutzt. Die auf Filterpapier Nr. 2045 b von Schleicher und Schüll chromatographierten Stoffe wurden durch Besprühen mit verd. Lösungen von Natriumcarbonat und diazotierter Sulfanilsäure sichtbar gemacht. Die R_F -Werte entsprachen etwa denen der vergleichbaren Phenolalkohole. Während Mono-, Di- und Trialkohol sehr gut voneinander unterschieden werden, bereitet die Auftrennung der einzelnen Isomeren unter sich teilweise Schwierigkeiten. III ist gut von II und VIII zu unterscheiden, die beiden letztgenannten sind dagegen nicht zu trennen. Bei den Dialkoholen hebt sich IX sehr gut von den beiden *o,p*-Verbindungen ab, von denen VII einen etwas geringeren R_F -Wert als IV hat. Im einzelnen wurden durchschnittlich folgende R_F -Werte festgestellt:

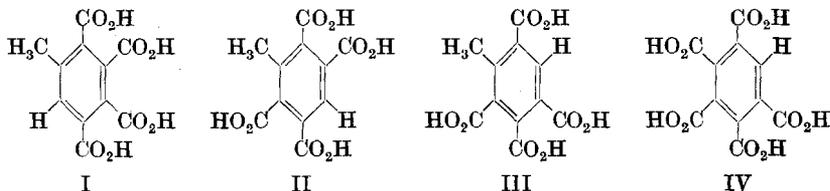
| | | |
|---|-------------|------------------|
| 2-Oxymethyl- <i>m</i> -kresol (VIII) | Schmp. 109° | R_F -Wert 0.81 |
| 6-Oxymethyl- <i>m</i> -kresol (II) | „ 111° | „ 0.81 |
| 4-Oxymethyl- <i>m</i> -kresol (III) | „ 127° | „ 0.77 |
| 2,6-Di-oxymethyl- <i>m</i> -kresol (IX) | „ 96° | „ 0.64 |
| 4,6-Di-oxymethyl- <i>m</i> -kresol (IV) | „ 118° | „ 0.55 |
| 2,4-Di-oxymethyl- <i>m</i> -kresol (VII) | „ 132° | „ 0.52 |
| 2,4,6-Tri-oxymethyl- <i>m</i> -kresol (V) | „ 137° | „ 0.31 |

164. Kurt Alder und Bruno Krüger: Über die Konstitution der Methyl-benzol-tetracarbonsäure aus Ergosterin

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Köln a. Rhein]
(Eingegangen am 16. Juli 1953)

Die Methyl-mellophansäure wird auf einem Wege synthetisiert, der über ihre Struktur keinen Zweifel läßt. Damit ist auch die Konstitution der Methyl-benzol-tetracarbonsäure aus Ergosterin festgelegt; es ist die Methyl-pyromellitsäure. Ihre Entstehung aus Ergosterin läßt darauf schließen, daß dem oxydativen Abbau eine Umlagerung des Phenanthren- in ein Anthracen-System vorangegangen ist.

Das von F. Reindel und K. Niederländer¹⁾ bei der Oxydation des Ergosterins mit heißer konz. Salpetersäure erhaltene Abbauprodukt ist später von H. H. Inhoffen²⁾ als eine Methyl-benzol-tetracarbonsäure erkannt worden. Sie liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat die Benzol-pentacarbonsäure (IV) und bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid ein Dianhydrid.



Von den drei möglichen Strukturen I–III für eine Methyl-benzol-tetracarbonsäure sind nur diejenigen einer Methyl-mellophansäure (I) und einer Methyl-pyromellitsäure (II) mit diesen Beobachtungen vereinbar.

¹⁾ Liebigs Ann. Chem. **482**, 264 [1930].

²⁾ Liebigs Ann. Chem. **494**, 122 [1932].