

Notiz über ein vereinfachtes Verfahren zur Darstellung von 1,3,5-Tris(brommethyl)benzol

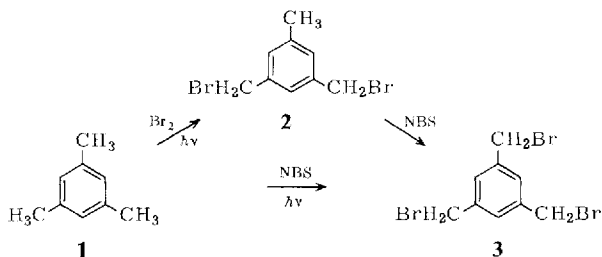
Fritz Vögtle*, Michael Zuber und Rainer G. Lichtenthaler

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg, D-8700 Würzburg, Landwehr

Eingegangen am 2. Oktober 1972

1,3,5-Tris(brommethyl)benzol (**3**) ist durch LiAlH_4 -Reduktion von 1,3,5-Benzoltricarbonsäureester bzw. 1,3,5-Benzoltricarbonsäurechlorid und anschließende Umsetzung des 1,3,5-Tris(hydroxymethyl)benzols mit PBr_3 in kleiner Menge gewonnen worden¹⁾. Schwierigkeiten bereitet dabei vor allem das Isolieren des 1,3,5-Tris(hydroxymethyl)benzols, das wasserlöslich und säureempfindlich ist und außerdem mit Lithiumsalzen kristalline 2 : 1-Additionsverbindungen bildet.

Bei der Einwirkung von Brom auf siedendes Mesitylen erhält man neben sehr geringen Mengen **3** das 1,3-Bis(brommethyl)-5-methylbenzol (**2**) in schlechter Ausbeute²⁾. Zur präparativen Darstellung von **3** gingen Ried und Königstein²⁾ von **2** aus, das sie in besserer Ausbeute³⁾ aus Mesitylen und Brom unter Bestrahlung mit einer Quecksilberdampflampe erhielten. **2** wurde isoliert und mit *N*-Bromsuccinimid in Anwesenheit katalytischer Mengen Dibenzoylperoxid und Azo-isobutyronitril in 36,4proz. Ausbeute (nach Aufarbeitung der Mutterlauge) zu **3** umgesetzt.



Wir fanden, daß **3** in einem einzigen, einfachen und rasch durchführbaren Reaktionsschritt aus Mesitylen in größeren Mengen erhalten werden kann, indem **1** mit 3 Moläquiv. *N*-Bromsuccinimid in Gegenwart von Dibenzoylperoxid oder Azo-isobutyronitril unter Belichten mit einer 250-Watt-Lampe zur Reaktion gebracht wird.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

¹⁾ W. P. Cochrane, P. L. Pauson und T. S. Stevens, J. chem. Soc. [London] C 1968, 630.

²⁾ W. Ried und F. J. Königstein, Chem. Ber. 92, 2532 (1959), dort weitere Literaturhinweise.

³⁾ Im experimentellen Teil ist allerdings keine Ausbeute für diesen Reaktionsschritt angegeben.

Experimenteller Teil

1,3,5-Tris(brommethyl)benzol (**3**): 60 g (0.5 mol) Mesitylen, 285 g (1.6 mol) fein zerriebenes *N*-Bromsuccinimid und ca. 50 mg Dibenzoylperoxid oder Azo-isobutyronitril werden in 1.3 l trockenem CCl₄ 10–14 h unter Rückfluß und Belichten (250-Watt-Lampe) auf einer Heizplatte erhitzt, wobei mit einem besonders geformten Magnetrührstab⁴⁾ intensiv gerührt wird.

Nach dem Erkalten wird das an der Oberfläche auskristallisierte Succinimid abgesaugt und mit wenig CCl₄ gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden einmal mit wäßr. NaHCO₃-Lösung und zweimal mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, auf ein Drittel ihres Vol. eingeeengt und mit Petroläther (50–70°) bis zur beginnenden Trübung versetzt. Beim Aufbewahren im Kühlschrank fällt ein Kristallkuchen an, dessen mehrmalige Umkristallisation aus Chloroform/Petroläther (50–70°) 40 g (23%) **3** mit Schmp. 94°, Lit.-Schmp.¹⁾ 94°, liefert. Die weitere Identifizierung erfolgt zweckmäßig durch das NMR-Spektrum: δ (CH₂) = 4.48 ppm (s), δ (H_{aromat.}) = 7.35 ppm (s); in CDCl₃ (60 MHz).

⁴⁾ Handelsbezeichnung „Circulus“; vgl. F. Vögtle, *Tetrahedron* [London] **25**, 3231 (1969).