

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

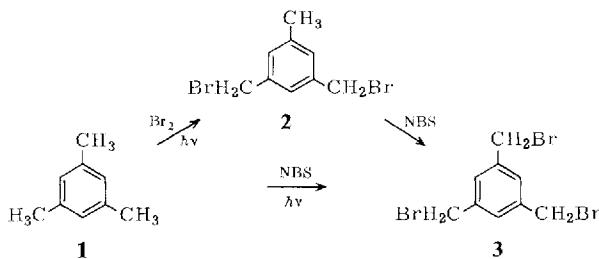
Fritz Vögtle\*, Michael Zuher und Rainer G. Lichtenhaller

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<sub>4</sub>-Reduktion von 1,3,5-Benzoltricarbon-säureester bzw. 1,3,5-Benzoltricarbonsäurechlorid und anschließende Umsetzung des 1,3,5-Tris(hydroxymethyl)benzols mit PBr<sub>3</sub> in kleiner Menge gewonnen worden<sup>1)</sup>. 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 Ausbeute<sup>2)</sup>. Zur präparativen Darstellung von **3** gingen *Ried* und *Königstein*<sup>2)</sup> von **2** aus, das sie in besserer Ausbeute<sup>3)</sup> 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 36.4 proz. 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.

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

<sup>2)</sup> 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  $\text{CCl}_4$  10–14 h unter Rückfluß und Belichten (250-Watt-Lampe) auf einer Heizplatte erhitzt, wobei mit einem besonders geformten Magnetrührstab<sup>4)</sup> intensiv gerührt wird.

Nach dem Erkalten wird das an der Oberfläche auskristallisierte Succinimid abgesaugt und mit wenig  $\text{CCl}_4$  gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden einmal mit währ.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und zweimal mit Wasser gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, auf ein Drittel ihres Vol. eingeengt 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.<sup>1)</sup> 94°, liefert. Die weitere Identifizierung erfolgt zweckmäßig durch das NMR-Spektrum:  $\delta$  ( $\text{CH}_2$ ) = 4.48 ppm (s),  $\delta$  ( $\text{H}_{\text{aromat.}}$ ) = 7.35 ppm (s); in  $\text{CDCl}_3$  (60 MHz).

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