

Beschreibung der Versuche

1. Darstellung und Reinigung der Farbstoffe: Jeweils 10 g Saccharose bzw. 5 g Oxymethylfurfurol werden in 10 ccm Wasser gelöst und mit 125 ccm Salzsäure (*d* 1.19) und einer Lösung von 5 g des betreffenden Amins in 350 ccm Methanol 15 Min. im Wasserbad unter Rückfluß in schwachem Sieden erhalten. Hierbei trüben sich die Reaktionsgemische unter Verfärbung und allmählicher Abscheidung eines meist schmierigen Niederschlags. Zur Isolierung der Farbstoffe werden die Lösungen mit etwa der gleichen Menge Wasser verdünnt und zweimal mit je 75 ccm Chloroform geschüttelt. Hierbei gehen die Reaktionsprodukte des Methyl-diphenylamins, Triphenylamins und Carbazols vollständig in das Chloroform über, während die Produkte aus Diphenylamin und den Indolderivaten nur teilweise gelöst werden. Die Chloroformlösungen werden durch einmaliges Schütteln mit Wasser von der Hauptmenge der Säure befreit. Öfteres Waschen mit Wasser ist zu vermeiden, da sich sonst alle Farbstoffe in der gleichen Weise verfärben, wie früher schon für den Diphenylamin-Farbstoff beschrieben ist⁵). Aus den mit Calciumchlorid getrockneten Chloroformlösungen werden schließlich die Rohfarbstoffe durch Eingießen in die 3–4fache Menge Petroleumbenzin (Sdp. 50–80°) als flockige Niederschläge gefällt. Sie werden erneut in alkoholfreiem Chloroform gelöst und, wie beim Diphenylaminfarbstoff⁵) beschrieben, an „saurem“ Aluminiumoxyd chromatographiert und schließlich bis zur völligen Reinigung aus Petroleumbenzin umgefällt. Die Ausbeuten an Reinprodukten und ihre Zusammensetzung zeigt Tafel 2 (s. S. 763).

2. Absorptionsspektren: Die Aufnahme der Absorptionsspektren erfolgte mit dem Quarzspektrophotometer M4 Qu Zeiß Opton. Lösungsmittel: 4 Tle. Chloroform + 1 Tl. 0.1 n methanol. Salzsäure; Konzentration: jeweils $\frac{1}{10000}$ mol. Lösungen (bezogen auf die angegebenen Bruttoformeln); Schichtdicke: 0.101 cm (Quarzküvette).

118. Gerhard Hesse und Friedrich Rämisch: Notiz über das symmetrische Tris-oxymethyl-benzol (Mesicerin)

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Erlangen]

(Eingegangen am 6. März 1954)

Im Gegensatz zu den Angaben der Literatur läßt sich auch Trimesinsäureester mit LiAlH_4 leicht in die Trimethylol-Verbindung überführen.

In einer Notiz über neue Methylolbenzole¹⁾ kommen A. Benning und O. Grosskinsky zu dem Ergebnis, daß der Methylester der Trimesinsäure sich im Gegensatz zu anderen Polycarbonsäureestern der Benzolreihe mit Lithiumaluminiumhydrid nur sehr schwer zum dreiwertigen Alkohol reduzieren läßt. Sie sehen dies als eine Folge der meta-Stellung der Estergruppen an, da ihnen auch am Isophthalsäureester diese Reduktion nur schwierig gelang. Diese Annahme ist deshalb unwahrscheinlich, weil sich nach Angabe der Autoren sogar die Benzolpentacarbonsäure als Methylester leicht durchreduzieren läßt.

⁵) H. Thies u. G. Kallinich, Chem. Ber. 85, 440 [1952].

¹⁾ Chem. Ber. 87, 54 [1954].

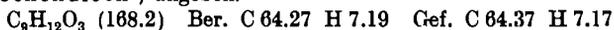
²⁾ A. Colson, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 97, 177 [1883]; Ann. Chim. [6] 6, 695 [1885].

Um einer voreiligen Hypothesenbildung vorzubeugen, teilen wir mit, daß uns die Herstellung von 1.3.5-Tris-oxymethyl-benzol auf obigem Weg mit mehr als 50% Ausbeute gelungen ist, wobei diese sich sicher noch steigern lassen würde.

Unsere Versuche, die vor der Veröffentlichung von A. Benning und O. Grosskinsky bereits abgeschlossen waren, benutzen die gleiche Anordnung und sogar dieselben Mengenverhältnisse der Reagenzien; lediglich die Aufarbeitung wurde etwas anders durchgeführt. Wegen der schlechten Ätherlöslichkeit²⁾ des erwarteten dreiwertigen Alkohols und seiner verhältnismäßig guten Löslichkeit in Wasser hatten wir es vorgezogen, die neutralisierte Wasserlösung einzudampfen und den trockenen Rückstand mit Methanol auszuziehen. Das 1.3.5-Tris-oxymethyl-benzol (Schmp. 78–79°) wurde durch sein Triacetat vom Schmp. 35–36° weiter charakterisiert.

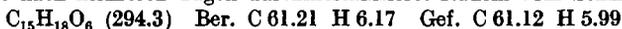
Beschreibung der Versuche

1.3.5-Tris-oxymethyl-benzol (Mesicerin): 5 g Lithiumaluminiumhydrid werden in 300 ccm Äther in einem mit Rührwerk und einem kontinuierlich arbeitenden Extraktionsaufsatz versehenen Kolben gelöst. In die Extraktionshülse gibt man 10 g Trimesinsäure-trimethylester (Schmp. 143–144°³⁾). Der Äther wird zum gelinden Sieden erhitzt, so daß der Ester allmählich in die Reaktionslösung gebracht wird. Wegen der Unlöslichkeit des metallorganischen Komplexes ist fortwährend gut zu rühren. Sobald die Gesamtmenge des Esters in die Lithiumaluminiumhydridlösung gewaschen ist, wird noch 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann wird mit Eis gekühlt und das überschüss. Lithiumaluminiumhydrid und der Komplex vorsichtig durch tropfenweise Zugabe von Wasser zerlegt. Sobald die Wasserstoffentwicklung nachgelassen hat, wird reichlich Wasser (etwa 150–200 ccm) nachgegeben. Es wird vom ausgeschiedenen Aluminiumhydroxyd abfiltriert; die stark alkalische Lösung wird mit verd. Schwefelsäure neutralisiert (ein evtl. Säureüberschuß wird mit Ammoniak beseitigt), dann wird i. Vak. bei 30° zur Trockne eingedampft. Der absolut trockene Rückstand wird mit absol. Methanol extrahiert, die methanol. Lösung wieder i. Vak. eingedampft. Es hinterbleibt ein öliger Rückstand, der nach mehrtägigem Aufbewahren mehr oder minder (je nach Reinheit) durchkristallisiert. Durch Umkristallisieren aus Essigester erhält man ziemlich reines 1.3.5-Tris-oxymethyl-benzol vom Schmp. 77° in einer Ausb. von 3.2 g (48% d. Th.). Eine weitere Menge von Kristallen (0.25 g) wurde durch Methanolextraktion des getrockneten Aluminiumhydroxyds erhalten. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Essigester führte zu analysenreinen prismatischen Nadeln vom Schmp. 78–79°*), wie ihn W. Reppel und W. J. Schweckendieck⁴⁾ angeben.



Man kann auch den Rückstand aus der methanol. Lösung in kleinen Portionen i. Vak. destillieren, z. B. im Vielkugelrohr bei 180°/0.1 Torr. Da dabei gelegentlich vollständige Verharzung eintritt, ist die vorher beschriebene Reinigung vorzuziehen.

1.3.5-Tris-acetoxymethyl-benzol: 3.2 g Tris-oxymethyl-benzol werden in 10 g Eisessig und 20 g Acetanhydrid gelöst und 4 Stdn. bis eben zum Sieden erhitzt. Man läßt über Nacht stehen, destilliert dann Lösungs- und Veresterungsmittel im Wasserstrahlvak. ab und kann den Rückstand direkt i. Vak. destillieren: zwischen 185–190°/0.5 Torr (Hauptfraktion 188–190°) gehen 3.1 g (55.4% d. Th.) einer farblosen Flüssigkeit über, die nach mehreren Tagen durchkristallisiert: Nadeln vom Schmp. 35–36°*).



*) Schmelzpunkte unter dem Heizmikroskop.

³⁾ H. v. Pechmann, Liebigs Ann. Chem. **264**, 296 [1891].

⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. **560**, 112 [1948].