

WALTER RIED und FRANZ-JOSEF KÖNIGSTEIN<sup>1)</sup>

## Über das 1.3.5-Triformyl-benzol (Benzol-trialdehyd-(1.3.5))

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 19. März 1959)

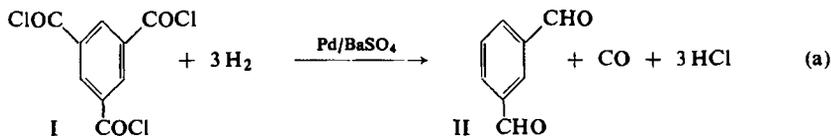
Mehrere Synthesen des 1.3.5-Triformyl-benzols sowie die Darstellung charakteristischer Derivate, u. a. verschiedener Triformazane, werden mitgeteilt.

Im Jahre 1908 beschrieb J. BIELECKI<sup>2)</sup> eine Synthese des 1.3.5-Triformyl-benzols durch Oxydation des Mesitylens nach J. THIELE und E. WINTER<sup>3)</sup>. Die Konstitution wurde weder durch Analysenwerte noch durch die Darstellung von Derivaten belegt. Im Rahmen unserer Arbeiten über polyfunktionelle aromatische und heterocyclische Aldehyde<sup>4-6)</sup> haben wir die von J. BIELECKI angegebene Synthese nachgearbeitet, konnten jedoch dessen Angaben nicht bestätigen. Inzwischen haben wir den gesuchten Benzol-trialdehyd-(1.3.5) auf vier unabhängigen Wegen synthetisiert und seine Konstitution durch eine Reihe von Derivaten eindeutig bewiesen. J. BIELECKI hatte statt Benzol-trialdehyds-(1.3.5) vermutlich Isophthalaldehyd erhalten.

Wir beschritten zur Synthese des 1.3.5-Triformyl-benzols folgende Wege:

1. Katalytische Reduktion des Trimesoylchlorids nach K. W. ROSENMUND<sup>7)</sup>,
2. Darstellung des 1.3.5-[3.5-Dimethyl-pyrazolyl-(1)-formyl]-benzols und anschließende Reduktion desselben mit Lithiumaluminiumhydrid nach dem von uns entwickelten Verfahren<sup>8)</sup>,
3. Umsetzung des 1.3.5-Tris-brommethyl-benzols nach F. KRÖHNKE<sup>9)</sup> oder nach M. SOMMELET<sup>10)</sup>.

1. Trimesinsäure setzten wir mit Thionylchlorid zum Trimesoylchlorid (I) um. Durch Zugabe katalytischer Mengen von Dimethylformamid oder trockenem Pyridin konnten wir den Reaktionsablauf wesentlich beschleunigen und die Ausbeute verbessern. Zur Charakterisierung von I wurden das Trimesinsäure-tris-methylanilid, -trihydrazid, -tris-[benzolsulfonyl-hydrazid] sowie -tris-[2-nitro-anilid] hergestellt. Je nach Wahl der Reduktionsbedingungen erhielten wir entweder Isophthalaldehyd (a) oder 1.3.5-Triformyl-benzol (b) als Hauptprodukt:



1) Teil der Dissertat. Univ. Frankfurt a. M. 1959.

2) Anz. Akad. Wiss. Krakau 1908, 32; C. 1908 I, 1623.

3) Liebigs Ann. Chem. 311, 353 [1900].

4) W. RIED und H. BODEM, Chem. Ber. 89, 708, 2328 [1956].

5) W. RIED und H. BENDER, Chem. Ber. 89, 1574, 1893 [1956].

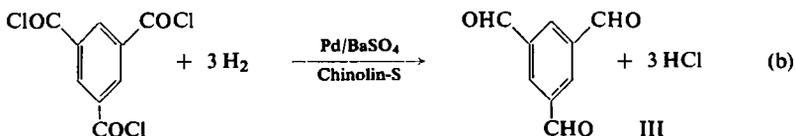
6) W. RIED und R. M. GROSS, Chem. Ber. 90, 2646 [1957].

7) Ber. dtsh. chem. Ges. 54, 2888 [1921].

8) W. RIED und F. J. KÖNIGSTEIN, Angew. Chem. 70, 165 [1958].

9) Angew. Chem. 65, 605 [1953]. <sup>10)</sup> Zusammenfassung in Org. Reactions 8, 198 [1954].

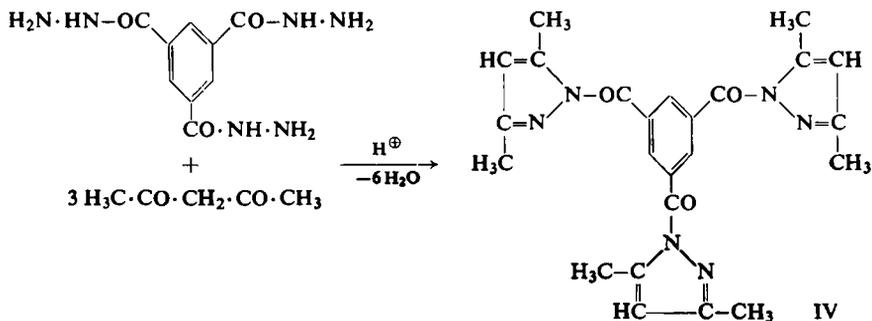
Reduziert man reines Trimesoylchlorid mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium/Bariumsulfat-Katalysator, so verläuft die Reaktion unter Abspaltung einer COCl-Gruppe oder unter Decarbonylierung des zunächst entstehenden 1.3.5-Triformyl-benzols zum Isophthalaldehyd (II). Seine Bildung wurde durch Analyse, Schmelzpunkt, Darstellung des Bis-phenylhydrazons<sup>11)</sup>, Dioxims<sup>12)</sup>, Bis-[4-methyl-anils] und Umsetzung zur  $\beta,\beta'$ -*m*-Phenylen-diacrylsäure<sup>13)</sup> bewiesen.



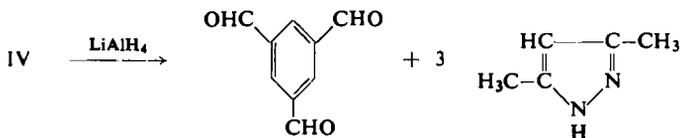
Die katalytische Hydrierung von Trimesoylchlorid in Anwesenheit von Palladium/Bariumsulfat-Katalysator, welcher durch Zugabe von Chinolin/Schwefel nach K. W. ROSENMUND<sup>14)</sup> vergiftet war, ergab in guter Ausbeute das 1.3.5-Triformyl-benzol (III).

Die Vergiftung des Katalysators wird auch von unreinem Trimesoylchlorid herbeigeführt, das noch Spuren von Schwefelverbindungen aus dem Thionylchlorid enthält. Der erfolgreiche Verlauf der Rosenmund-Reaktion zur Synthese des 1.3.5-Triformyl-benzols hängt wesentlich von einer ausreichenden Dosierung des Katalysatorgiftes ab. Triformyl-benzol ist nicht mit Wasserdämpfen flüchtig und deshalb leicht vom Isophthalaldehyd trennbar.

2. Die Darstellung des 1.3.5-Tris-[3.5-dimethyl-pyrazolyl-(1)-formyl]-benzols (IV) gelingt sowohl durch Kondensation von Trimesinsäure-trihydrazid mit Acetylaceton in wäßrig alkoholischer Mineralsäure als auch durch Umsetzung von Trimesoylchlorid (I) mit 3.5-Dimethyl-pyrazol in benzolischer Lösung in Gegenwart von absol. Pyridin.



Die Reduktion von IV mit Lithiumaluminiumhydrid in absol. Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur führte in guter Ausbeute zum 1.3.5-Triformyl-benzol:



<sup>11)</sup> L. KALB und O. GROSS, Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 729 [1926].

<sup>12)</sup> F. MÜNCHMEYER, Ber. dtsh. chem. Ges. **20**, 508 [1887].

<sup>13)</sup> P. RUGGLI und A. STAUB, Helv. chim. Acta **17**, 1523 [1934].

<sup>14)</sup> K. W. ROSENMUND und F. ZETSCHKE, Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 436 [1921].

3. Bei der Einwirkung von Brom auf siedendes Mesitylen erhält man nach A. COLSON<sup>15)</sup>, M. G. ROBINET<sup>16)</sup> und J. v. BRAUN und O. ENGEL<sup>17)</sup> nur in schlechter Ausbeute das 1-Methyl-3.5-bis-brommethyl-benzol. Daneben entsteht nach A. COLSON<sup>15)</sup> in sehr geringer Menge das 1.3.5-Tris-brommethyl-benzol.

Bessere Ausbeuten an 1-Methyl-3.5-bis-brommethyl-benzol werden erzielt, wenn man 1 Mol. Mesitylen mit 2 Moll. Brom bei 155–160° unter Bestrahlung mit ultraviolettem Licht umsetzt. Ein weiteres Mol. Brom wird jedoch nicht mehr aufgenommen. Die Substitution der noch halogenfreien Methylgruppe zum 1.3.5-Tris-brommethyl-benzol gelang uns nach WOHL-ZIEGLER<sup>18–20)</sup>, indem wir 1-Methyl-3.5-bis-brommethyl-benzol mit *N*-Brom-succinimid in Anwesenheit katalytischer Mengen Dibenzoylperoxyd und Azo-isobutyronitril in siedendem Tetrachlorkohlenstoff reagieren ließen, wobei wir 1.3.5-Tris-brommethyl-benzol als Hauptprodukt erhielten. Dasselbe wurde durch Erwärmen mit der entsprechenden Menge Pyridin in Methanol und Zugabe von wäßr. Natriumperchloratlösung in das *N,N',N''*-[Mesitylen- $\omega,\omega',\omega''$ ]-tris-pyridiniumperchlorat übergeführt und nach F. KRÖHNKE<sup>9)</sup> weiter aufgearbeitet, wobei das 1.3.5-Triformyl-benzol in guter Ausbeute entsteht.

Ebenso gelangt man durch Kochen des 1-Methyl-3.5-bis-brommethyl-benzols mit Hexamethylentetramin in trockenem Chloroform und längeres rückfließendes Kochen des isolierten Hexamethylentetraminiumsalzes in 60-proz. Alkohol nach M. SOMMELET<sup>10)</sup> zum 1.3.5-Triformyl-benzol.

Infolge seines symmetrischen Molekülbaus schmilzt das 1.3.5-Triformyl-benzol erheblich höher als die Benzol-dialdehyde. Auch in anderen physikalischen Eigenschaften unterscheidet es sich von diesen. Seine Schwerlöslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol, seine Löslichkeit in heißem Wasser und das Fehlen der Wasserdampflichkeit beruhen wahrscheinlich auf einer stärkeren Beteiligung mesomerer Formen mit „aufgerichteten“ Carbonylgruppen infolge Einbeziehung derselben in das Konjugationssystem des aromatischen Rings.

Sein chemisches Verhalten gleicht demjenigen anderer aromatischer Aldehyde. Es ergibt die normalen Aldehydreaktionen und reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung. Gegenüber Luftsauerstoff und Lichteinwirkung ist es unempfindlich. Jedoch wird es von Oxydationsmitteln zu Trimesinsäure oxydiert. Mit Natriumbisulfitlösung erhält man keine wasserunlöslichen Bisulfitadditionsprodukte, so daß diese Abscheidungs- und Reinigungsmethode beim 1.3.5-Triformyl-benzol nicht anwendbar ist.

Die von uns hergestellten Derivate des 1.3.5-Triformyl-benzols sind auf folgender Seite in Tab. 1 aufgeführt.

Bei Umsetzungen sind sämtliche Formylgruppen des 1.3.5-Triformyl-benzols von gleicher Reaktivität. Die Bildung von Derivaten mit nicht umgesetzten Aldehyd-

<sup>15)</sup> Ann. Chimie [6] 6, 91 [1885].

<sup>16)</sup> M. G. ROBINET, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 96, 501 [1883]; Ber. deutsch. chem. Ges. 16, 965 [1883].

<sup>17)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 58, 283 [1925].

<sup>18)</sup> A. WOHL, Ber. deutsch. chem. Ges. 52, 51 [1919].

<sup>19)</sup> K. ZIEGLER und Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. 551, 80 [1942].

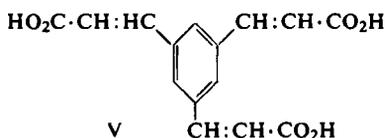
<sup>20)</sup> C. DJERASSI, Chem. Reviews 43, 271 [1948].

gruppen, wie dies W. Löw<sup>21)</sup> bei der Darstellung von  $\beta,\beta'$ -*p*-Phenylen-diacrylsäure nach der PERKIN-Synthese fand, wurde in keinem Falle beobachtet. Die Umsetzung von

Tab. 1. Derivate des 1.3.5-Triformyl-benzols

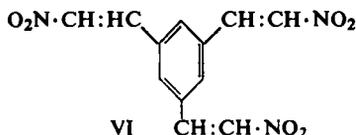
Derivat	Aussehen	Schmp.	Ausb. %
Benzol-trialdehyd-(1.3.5)-tris-phenylhydrazon	gelbe Nadeln	256–257° (Zers.)	84
Benzol-trialdehyd-(1.3.5)-trioxim	farbl. Nadeln	218° (Zers.)	77
1.3.5-Tris-[1.3-diphenyl-tetrahydroimidazolyl-(2)]-benzol	farbl. Nadeln	250° (Zers.)	81
Benzol-trialdehyd-(1.3.5)-tris-anil	leicht gelbl. Nadeln	181–182°	90
Benzol-trialdehyd-(1.3.5)-tris-[4-methyl-anil]	gelbe Nadeln	192–193°	86
Benzol-trialdehyd-(1.3.5)-tris-[4-methoxy-anil]	gelbe Nadeln	118–119°	92
Benzol-trialdehyd-(1.3.5)-tris-[4-nitro-anil]	gelbe Nadeln	284–285°	81
1.3.5-Tris-[benzthiazolyl-(2)]-benzol <sup>22)</sup>	fein verfilzte Nadeln	343–345°	43

1.3.5-Triformyl-benzol mit Malonsäure nach O. DOEBNER<sup>23)</sup> führte unter Abspaltung von Wasser und CO<sub>2</sub> in guter Ausbeute zur Benzol-[tri- $\beta$ -acrylsäure]-(1.3.5) (V):



Ihre Bromierung zu Benzol-[tris- $\beta$ -( $\alpha,\beta$ -dibrom-propionsäure)]-(1.3.5) gelang jedoch nicht, da die C=C-Doppelbindungen infolge Resonanz mit den Carboxylgruppen und dem aromatischen Ring in gewissem Maße desaktiviert werden. Aus demselben Grund ist die Reaktivität der C=C-Doppelbindung in anderen aromatischen Acrylsäuren deutlich herabgesetzt.

Das 1.3.5-Triformyl-benzol reagiert mit Nitromethan in Gegenwart von alkohol. Alkali unter Bildung von 1.3.5-Tris-[ $\beta$ -nitro-vinyl]-benzol (VI).

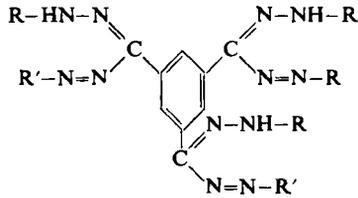


Durch Kupplung des Benzol-trialdehyd-(1.3.5)-tris-phenylhydrazons, mit verschiedenen Diazoniumsalzen stellten wir die Triformazane VII–IX her:

<sup>21)</sup> Liebigs Ann. Chem. **231**, 378 [1885].

<sup>22)</sup> H. NEIDHARDT, Diplomarb. Univ. Frankfurt a. M.

<sup>23)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **33**, 2140 [1900].

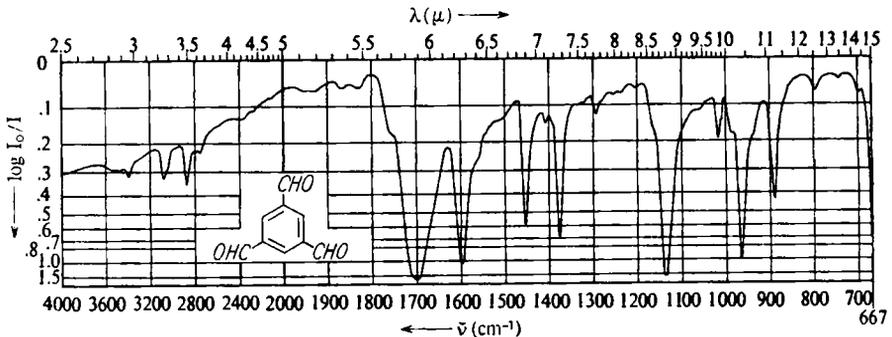


VII: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R' = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub> (*p*)

VIII: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R' = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·OCH<sub>3</sub> (*p*)

IX: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R' = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NO<sub>2</sub> (*p*)

Das hier wiedergegebene IR-Spektrum des Benzol-trialdehyds-(1.3.5) zeichnet sich durch auffallende Einfachheit aus, wie dies infolge der hohen Symmetrie des Moleküls zu erwarten ist. Die (anscheinend einfache?) CO-Valenzschwingungsbande liegt bei 1718/cm (5.88  $\mu$ ), die charakteristische  $\nu_{\text{CH}}$ -Schwingung der Aldehyd-Gruppen bei 2833/cm (3.53  $\mu$ ). Die Bande bei 1310/cm (7.63  $\mu$ ) dürfte der ebenen Deformation  $\delta_{\text{CH}}$  der Aldehydgruppe zukommen.



IR-Spektrum des Benzol-trialdehyds-(1.3.5), Phase: fest; 2 mg in 300 mg KBr;  
Perkin-Elmer, Mod. 21

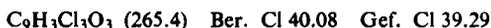
Zum Vergleich haben wir auch die IR-Spektren der drei isomeren Benzol-dialdehyde aufgenommen, von denen dasjenige des Terephthalaldehyds wiederum wegen der Symmetrie des Moleküls weniger Banden aufweist als das Spektrum des *o*-Phthalaldehyds und Isophthalaldehyds<sup>24)</sup>.

Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir ergebenst für die Unterstützung dieser Arbeit. Den FARBWERKEN HOECHST AG., insbesondere den Herren Prof. Dr. Dr. h.c. G. EHRHART, Dr. H. RUSCHIG und Dr. O. HORN, sowie der Firma DEGUSSA, insbesondere Herrn Dr. P. PICKHART, sind wir für die Überlassung von Chemikalien, Frau H. SPIETSCHKA und Frl. G. DEUSCHEL vom Mikroanalytischen Laboratorium des Chemischen Instituts der Univ. Frankfurt a. M. für die gewissenhafte Ausführung der Analysen sehr zu Dank verpflichtet.

<sup>24)</sup> Die IR-Spektren der isomeren Benzol-dialdehyde sollen in der Kartei „Dokumentation der Molekülspektroskopie“, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., wiedergegeben werden.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Trimesoylchlorid (I)*: 42 g (0.2 Mol) *Trimesinsäure* und 134 g (1.125 Mol) *Thionylchlorid* werden unter Zugabe von 3 Tropfen Dimethylformamid oder trockenem Pyridin auf dem Wasserbad so lange unter Rückfluß erhitzt, bis die *Trimesinsäure* völlig gelöst ist. Hierfür sind normalerweise 2 Stdn. notwendig. Man erhitzt den Ansatz zur Vervollständigung der Reaktion noch  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbad, läßt die Lösung erkalten, saugt geringe Mengen eines ungelösten Bodensatzes über eine Glasfritte ab und verdampft das überschüssige *Thionylchlorid* auf dem Wasserbad. Den Rückstand fraktioniert man i. Vak. Nach einem geringen Vorlauf destilliert das *Trimesoylchlorid* bei  $178^{\circ}/11$  Torr als schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit über. Im Kältegemisch erstarrt sie zu einer weißen Kristallmasse. Schmp.  $34-35^{\circ}$ . Ausb. 46.5 g (85.7% d. Th.).

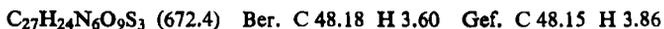


*Trimesinsäure-tris-methylanilid*: Eine Lösung von 5 g (0.0189 Mol) *Trimesoylchlorid* in 25 ccm absol. Benzol läßt man in eine Lösung von 6.1 g (0.057 Mol) *Methylanilin* in 25 ccm absol. Benzol und 6 ccm absol. Pyridin bei Raumtemperatur eintropfen, wobei sich die Mischung erwärmt und zu einem weißen Kristallbrei erstarrt. Nach 1 Stde. saugt man ab und wäscht mit eiskaltem Alkohol und Wasser. Farblose Nadeln vom Schmp.  $257^{\circ}$  (aus Alkohol). Ausb. 8.4 g (93% d. Th.).



*Trimesinsäure-trihydrazid*: 0.9 g (0.0034 Mol) *Trimesoylchlorid* löst man in 15 ccm Äther und gibt 0.7 g (0.0112 Mol) 80-proz. *Hydrazinhydrat* unter Eiskühlung hinzu. Es fällt ein gelblich weißes Kristallpulver aus. Weißes Kristallpulver aus Wasser vom Zers.-P.  $300^{\circ}$  (Lit.<sup>25)</sup>:  $300^{\circ}$ ). Ausb. quantitativ.

*Trimesinsäure-tris-[benzolsulfonyl-hydrazid]*: 5 g (0.0198 Mol) feingepulvertes *Trimesinsäure-trihydrazid* werden in 30 ccm absol. Pyridin aufgeschlämmt und bei Raumtemperatur langsam tropfenweise mit 10.6 g (0.064 Mol) *Benzolsulfochlorid* versetzt. Die Reaktionsmischung erwärmt sich, und das Hydrazid geht mit goldgelber Farbe in Lösung. Ein geringer ungelöster Bodensatz wird abfiltriert und die Lösung i. Vak. vom Pyridin befreit. Das zurückbleibende goldgelbe Öl gießt man in überschüssige verd. Schwefelsäure, wobei sich eine bräunlichweiße Masse abscheidet. Nach 3 Stdn. saugt man ab und wäscht mit heißem Wasser gut aus. Feine, farblose, stark lichtbrechende Kristalle vom Zers.-P.  $245^{\circ}$  (aus Alkohol/Wasser). Ausb. 13 g (97.5% d. Th.).



*Trimesinsäure-tris-[2-nitro-anilid]*: Eine Lösung von 7.8 g (0.057 Mol) *2-Nitranilin* in 100 ccm absol. Benzol läßt man in eine Lösung von 5 g (0.0189 Mol) *Trimesoylchlorid* in 40 ccm absol. Benzol und 6 ccm absol. Pyridin langsam einfließen. Unter Erwärmung scheidet sich das *Trimesinsäure-tris-[2-nitro-anilid]* ab. Nach 24stdg. Aufbewahren im Kühlschrank saugt man ab und wäscht mit Benzol, Alkohol und Wasser. Gelbe Nadeln aus siedendem Dimethylformamid. Zers.-P.  $330^{\circ}$ . Ausb. 10 g (93% d. Th.).



*Isophthalaldehyd (II)*: In einem Dreihals-Schliffkolben mit eingeschlifftem Einleitungs- und Ableitungsröhr sowie einem Schlifführer werden 50 g (0.1885 Mol) *Trimesoylchlorid* in 150 ccm absol. Xylol gelöst. Unter Zugabe von 5 g Palladium/Bariumsulfat-Katalysator

<sup>25)</sup> TH. CURTIUS, J. prakt. Chem. [2] 91, 86 [1915].

(Palladiumgehalt ca. 5%) leitet man getrockneten *Wasserstoff* in schneller Blasenfolge ein, wobei die Temperatur zwischen 140 und 150° gehalten wird. Nach kurzer Zeit treten reichliche Mengen von Salzsäurenebel aus dem Ableitungsrohr. Die Reaktion ist beendet, wenn nur noch Spuren von Chlorwasserstoff aus dem Ableitungsrohr entweichen. Man saugt den Katalysator von der siedenden Reaktionsmischung ab und wäscht ihn mit heißem Xylol aus. Nach dem Verdampfen des Xylols i. Vak. hinterbleibt ein gelber Rückstand, welcher i. Vak. fraktioniert wird. Bis 120°/15 Torr werden Verunreinigungen abdestilliert. Der *Isophthalaldehyd* destilliert bei 136°/13 Torr als farbloses, in der Kälte erstarrendes Öl. Ausb. 20 g (80% d. Th.), Schmp. 89°.

*Isophthalaldehyd-bis-[4-methyl-anil]*: Gelbliche Nadeln aus siedendem Methanol vom Schmp. 128.5°. Ausb. quantitativ.

$C_{22}H_{20}N_2$  (312.2) Ber. C 84.53 H 6.46 N 9.01 Gef. C 84.12 H 6.65 N 9.05

$\beta,\beta$ -*m*-Phenylen-diacrylsäure: 2.7 g (0.0202 Mol) *Isophthalaldehyd* (II) und 4.2 g (0.0404 Mol) *Malonsäure* werden in 30 ccm absol. Pyridin auf dem Wasserbad so lange erwärmt, bis keine CO<sub>2</sub>-Entwicklung mehr erfolgt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird der Ansatz 10 Min. auf dem Drahtnetz rückfließend gekocht. Nach dem Abkühlen gießt man die Lösung in überschüssige, verd. Schwefelsäure. Die ausgefallene voluminöse Masse wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Feine durchsichtige farblose Nadeln vom Schmp. 277° (Lit.<sup>13</sup>): 280°. Ausb. 3.7 g (84 % d. Th.).

$C_{12}H_{10}O_4$  (218.1) Ber. C 66.02 H 4.62 Gef. C 65.45 H 4.53

*1.3.5-Triformyl-benzol* (III): In der bereits bei der Darstellung des *Isophthalaldehyds* (II) beschriebenen Apparatur leitet man in eine Lösung von 50 g (0.1885 Mol) *Trimesoylchlorid* in 150 ccm absol. Xylol unter Zugabe von 5 g Palladium/Bariumsulfat-Katalysator (Palladiumgehalt 2.5%) und 50 mg Chinolin/Schwefel<sup>14</sup> als Bremsmittel einen getrockneten *Wasserstoffstrom* in schneller Blasenfolge ein. Die Temperatur des Ölbadts hält man bei 170°. Nach Beendigung der Reaktion saugt man den Katalysator von der siedenden Lösung ab und verdampft das Lösungsmittel i. Vak. Den gelben Rückstand destilliert man zur Abtrennung von evtl. mitentstandenen *Isophthalaldehyd* mit Wasserdampf. Das *1.3.5-Triformyl-benzol* verbleibt im Rückstand der Wasserdampfdestillation. Nach dem Absaugen und Umkristallisieren aus siedendem Wasser erhält man farblose Nadeln vom Schmp. 156.5°. Ausb. 24.5 g (80% d. Th.).

$C_9H_6O_3$  (162.1) Ber. C 66.62 H 3.73 Gef. C 66.96 H 3.70

*1.3.5-Tris-[3.5-dimethyl-pyrazolyl-(1)-formyl]-benzol* (IV)

a) Aus *Trimesinsäure-trihydrazid* und *Acetylaceton*: 3 g (0.0119 Mol) *Trimesinsäure-trihydrazid* werden in 40 ccm verd. Salzsäure und 40 ccm Wasser gelöst und nach Zugabe von 3 g (0.03 Mol) *Acetylaceton* kräftig geschüttelt. Nach kurzer Zeit scheidet sich IV als weißer Kristallbrei ab. Farblose Nadeln vom Schmp. 128° (aus siedendem Alkohol). Ausb. 3.8 g (86% d. Th.).

$C_{24}H_{24}N_6O_3$  (444.2) Ber. N 18.92 Gef. N 19.24

b) Aus *Trimesoylchlorid* (I) und *3.5-Dimethyl-pyrazol*: In eine Lösung von 5.8 g (0.0604 Mol) *3.5-Dimethyl-pyrazol* in 50 ccm absol. Benzol und 6 ccm absol. Pyridin läßt man bei Raumtemperatur eine Lösung von 5.3 g (0.02 Mol) I in 20 ccm absol. Benzol eintropfen. Nach 4 Stdn. saugt man das ausgefallene Pyridin-hydrochlorid ab und wäscht es mit Benzol aus. Das Filtrat wird durch Verdampfen i. Vak. vom überschüss. Benzol befreit. Den Rückstand kristallisiert man aus siedendem Alkohol um. Farblose Nadeln vom Schmp. 128°. Ausb. 8.4 g (95% d. Th.). Misch-Schmp. mit der nach a) erhaltenen Verbindung ohne Depression.

*1.3.5-Triformyl-benzol (III)*: In eine Lösung von 4.4 g (0.01 Mol) *IV* in 50 ccm absol. Tetrahydrofuran läßt man bei 0° eine Lösung von 0.4 g (0.0104 Mol)  $\text{LiAlH}_4$  in 50 ccm absol. Tetrahydrofuran langsam eintropfen. Es scheidet sich alsbald ein orangefarbener Komplex ab. Nach beendigtem Zutropfen der Reduktionslösung läßt man den Ansatz unter Rühren 24 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Nach der Hydrolyse mit Eis und verd. Schwefelsäure dampft man das Tetrahydrofuran weitgehend i. Vak. ab und extrahiert die wäßr. Lösung erschöpfend mit Chloroform. Nach dem Trocknen der Chloroformlösung über geglühtem Natriumsulfat verjagt man das Lösungsmittel i. Vak., löst den Rückstand in Alkohol und versetzt die Lösung mit Phenylhydrazin. Das sich abscheidende gelbe *Phenylhydrazon* schmilzt nach Umkristallisieren aus Dimethylformamid bei 256–257° (Zers.). Die Ausbeute an 1.3.5-Triformyl-benzol beträgt 1.2 g (74% d. Th.).

#### *1-Methyl-3.5-bis-brommethyl-benzol*

*Apparatur*: Als Reaktionsgefäß wird ein 1-l-Dreihalskolben verwendet. Durch den mittleren Kolbenhals führt ein bis zum Boden des Gefäßes reichendes Quarzrohr zum Schutz der UV-Lampe. Die Abdichtung zwischen Kolbenhals und Schutzrohr erfolgt mit Asbestschnur. Der zweite Kolbenhals trägt einen Tropftrichter für den Bromzulauf. Der dritte Hals ist mit einem Liebig-Kühler mit wassergekühltem Intensivkühler und Ableitungsrohr für die Reaktionsgase verbunden. Als Heizquelle dient ein elektrisch geheizter Asbestpilz.

*Ausführung der Reaktion*: In das Reaktionsgefäß füllt man 105 g (0.875 Mol) *Mesitylen* und heizt derart an, daß es schwach siedet. Nach Zündung der Quecksilberdampf Lampe läßt man innerhalb von 3 Stdn. 300 g (1.87 Mol) *Brom* zutropfen. Die UV-Lampe reicht während der Reaktion als Heizquelle aus, so daß die elektrische Beheizung abgeschaltet werden kann. Bei zu schneller Bromzufuhr entwickeln sich reichliche Mengen von weißen Nebeln, die sich erst im Ableitungsrohr kondensieren lassen und aus Bromwasserstoff, *Mesitylen* und 1.3-Dimethyl-5-brommethyl-benzol bestehen. Als Reaktionsprodukt erhält man ein zähflüssiges dunkelgefärbtes Produkt, da die UV-Lampe bei fortschreitender Reaktion und abnehmender *Mesitylen*konzentration eine starke Verkohlung bewirkt. Bei der Destillation des Reaktionsproduktes i. Vak. erhält man zwischen 170 und 180°/11 Torr einen Vorlauf, welcher nicht näher untersucht wurde. Die Hauptfraktion destilliert zwischen 180 und 195°/11 Torr als farblose Flüssigkeit über, welche in der Kälte zu einer farblosen Kristallmasse erstarrt. Nach dem Abpressen auf Ton schmilzt sie bei 55°. Zur Reinigung löst man unter Erwärmen in Petroläther (Siedebereich 30–80°) und versetzt die Lösung mit Alkohol. Auf Zusatz eines Tropfens Wasser tritt sofort Kristallisation ein. Nach dem Abkühlen saugt man das auskristallisierte *1-Methyl-3.5-bis-brommethyl-benzol* ab, wäscht mit Alkohol und trocknet i. Vak. Aus der Mutterlauge kann noch eine zweite Kristallfraktion gewonnen werden. Das reine Produkt schmilzt bei 60° und wurde in dieser Form zur Bromierung mit *N-Bromsuccinimid* verwendet.

*1.3.5-Tris-brommethyl-benzol*: 27.8 g (0.1 Mol) *1-Methyl-3.5-bis-brommethyl-benzol* werden in 125 ccm absol. Tetrachlorkohlenstoff durch Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst. In die siedende Lösung trägt man langsam ein inniges Gemisch aus 17.8 g (0.1 Mol) frisch umkrist. und über  $\text{P}_2\text{O}_5$  i. Vak. getrocknetem *N-Bromsuccinimid* und je einer Spatelspitze Dibenzoylperoxyd und Azo-isobutyronitril ein. Nach Beendigung des Eintragens hält man die Mischung noch 30 Min. in schwachem Sieden, saugt das ausgefallene Succinimid ab und wäscht es mit siedendem  $\text{CCl}_4$  aus. 9.8 g Succinimid entspr. einem theoret. Umsatz werden zurückgewonnen. Das Filtrat engt man i. Vak. ein und erhält als Rückstand ein gelbliches Öl. Man nimmt es in wenig Chloroform auf, erwärmt die Lösung zum Sieden und fügt siedenden Petroläther (Siedebereich 30–80°) hinzu, wobei sich das *1.3.5-Tris-brommethyl-benzol* zunächst

als Öl abscheidet und erst bei längerem Aufbewahren bei  $-20^{\circ}$  kristallin wird. Die Reinigungsoperation wiederholt man noch zweimal und erhält schließlich farblose Nadeln vom Schmp.  $93-94^{\circ}$  (Lit.<sup>15)</sup>:  $94^{\circ}$ ). Durch längeres Aufbewahren der eingeengten Mutterlauge bei  $-20^{\circ}$  kann noch eine zweite Kristallfraktion erhalten werden, so daß im ganzen 13 g (36.4% d. Th.) 1.3.5-Tris-brommethyl-benzol erhalten werden.

*N.N'.N''-[Mesitylen- $\omega$ . $\omega'$ . $\omega''$ ]-tris-pyridiniumperchlorat*: 8 g (0.0224 Mol) 1.3.5-Tris-brommethyl-benzol werden in 50 ccm Methanol und 5.3 g (0.0671 Mol) Pyridin unter Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst. Dazu fügt man eine heiße Lösung von 8.3 g (0.0662 Mol) Natriumperchlorat in 20 ccm Wasser. Beim Erkalten und 24 stdg. Aufbewahren im Tiefkühlschrank kristallisiert das Perchlorat aus. Aus Wasser umkristallisiert, lange farblose Nadeln vom Zers.-P.  $257-258^{\circ}$  (bei  $190^{\circ}$  allmähliche Braunfärbung). Ausb. 12.4 g (85% d. Th.).

$C_{24}H_{24}N_3]3 ClO_4$  (652.6) Ber. N 6.44 Gef. N 6.79

Zur Gewinnung des Benzol-trialdehyd-(1.3.5)-tris-[4-dimethylamino-phenyl-nitrons] werden 3 g (0.0046 Mol) vorstehenden Perchlorats in 30 ccm absol. Pyridin suspendiert und unter Zugabe von 2.1 g (0.014 Mol) frisch umkrist. *p*-Nitrosodimethylanilin sowie einer kalten Lösung von 0.6 g (0.015 Mol) Ätznatron in 5 ccm Wasser unter gutem Durchmischen mit einem Vibromischer gelöst, wozu etwa  $1/2$  Stde. erforderlich ist. Nach mehrstündigem Aufbewahren gießt man den Ansatz in Wasser, saugt das ausgefallene braune Nitron ab und wäscht es mit Wasser. Rohausbeute 2.2 g (85% d. Th.). Auf die Reinigung des Nitrons haben wir wegen seiner Schwerlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln verzichtet.

1.3.5-Triformyl-benzol (III): 1.4 g (0.0025 Mol) des rohen Nitrons werden in einem Scheidetrichter mit 100 ccm verd. Schwefelsäure übergossen. Das 1.3.5-Triformyl-benzol scheidet sich in Flocken ab. Es wird mit viel Äther sehr oft ausgeschüttelt, und zwar so oft, als noch feste Teilchen in der verd. Schwefelsäure zu erkennen sind. Die vereinigten Ätherextrakte werden nach dem Trocknen über  $CaCl_2$  vom Äther befreit. Den Rückstand kristallisiert man aus siedendem Wasser um. Ausb. 0.3 g (74% d. Th.). Schmp. der farblosen Nadeln  $154$  bis  $155^{\circ}$ , Misch-Schmp. mit einer authent. Probe ohne Depression.

1.3.5-Triformyl-benzol (III) (Synthese nach M. SOMMELET): 7.1 g (0.0199 Mol) 1.3.5-Tris-brommethyl-benzol werden unter Erwärmen in 100 ccm absol. Chloroform gelöst und mit 8.4 g (0.06 Mol) Hexamethylentetramin versetzt. Als bald beginnt die Kristallisation eines gelblichen Salzes. Man kocht den Ansatz 2 Stdn. auf dem Wasserbad und saugt nach dem Erkalten das Hexamethylentetraminiumbromid ab, welches mit Chloroform gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Man erhält das sehr hygroskopische Salz in einer Ausbeute von 15.5 g.

15.5 g (0.02 Mol) dieses Salzes werden in 200 ccm 60-proz. Alkohol 24 Stdn. auf dem Wasserbad rückfließend gekocht. Man destilliert dann den Alkohol weitgehend ab und kocht das gelbe harzige Produkt mit Wasser aus. Beim Abkühlen der wäßr. Lösung scheidet sich das 1.3.5-Triformyl-benzol (III) in farblosen Nadeln vom Schmp.  $156.5^{\circ}$  ab. Ausb. 0.8 g (24.7% d. Th.).

*Benzol-trialdehyd-(1.3.5)-tris-phenylhydrazon*: Gelbe Nadeln (aus Dimethylformamid/Wasser), welche sich bei  $200^{\circ}$  braun färben und bei  $256-257^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen. Ausb. 84% d. Th.

$C_{27}H_{24}N_6$  (432.2) Ber. N 19.45 Gef. N 19.50

*Benzol-trialdehyd-(1.3.5)-trioxim*: Farblose Nadeln (aus wäßr. Alkohol), Zers.-P.  $218^{\circ}$ . Ausb. 77% d. Th.

$C_9H_9N_3O_3$  (207.1) Ber. N 20.29 Gef. N 19.50

*1.3.5-Tris-[1.3-diphenyl-tetrahydroimidazolyl-(2)]-benzol*: Die Darstellung erfolgt nach H. W. WANZLICK und W. LÖCHEL<sup>26)</sup>. Farblose Nadeln (aus Dioxan) vom Zers.-P. 250°. Ausb. 81% d. Th.

$C_{51}H_{48}N_6$  (744.4) Ber. N 11.29 Gef. N 11.10

*Benzol-trialdehyd-(1.3.5)-tris-anil*: 1.6 g (0.0994 Mol) *1.3.5-Triformyl-benzol* werden durch längeres Kochen unter Rückfluß in 30 ccm Alkohol gelöst und mit 2.8 g (0.0301 Mol) *Anilin* versetzt. Nach 30 Min. rückfließendem Kochen läßt man die Reaktionsmischung erkalten. Den leicht gelblichen Kristallbrei saugt man ab und wäscht ihn mit Alkohol und Äther. Leicht gelbliche Nadeln (aus Eisessig) vom Schmp. 181°. Ausb. 3.5 g (90% d. Th.).

$C_{27}H_{21}N_3$  (387.2) Ber. N 10.86 Gef. N 10.87

In der gleichen Weise wurden folgende Anile hergestellt:

*Benzol-trialdehyd-(1.3.5)-tris-[4-methyl-anil]*: Gelbe Nadeln (aus Benzol/Alkohol) vom Schmp. 192–193°. Ausb. 86% d. Th.

$C_{30}H_{27}N_3$  (429.2) Ber. C 83.87 H 6.34 N 9.79  
Gef. C 83.84 H 6.21 N 10.01

*Benzol-trialdehyd-(1.3.5)-tris-[4-methoxy-anil]*: Gelbe Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 118–119°. Ausb. 92% d. Th.

$C_{30}H_{27}N_3O_3$  (477.2) Ber. N 8.81 Gef. N 8.93

*Benzol-trialdehyd-(1.3.5)-tris-[4-nitro-anil]*: Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol) vom Schmp. 284–285°. Ausb. 81% d. Th.

$C_{27}H_{18}N_6O_6$  (522.2) Ber. N 16.10 Gef. N 15.82

*1.3.5-Tris-(benzthiazolyl-(2))-benzol*<sup>22)</sup>: Fein verfilzte Nadeln vom Schmp. 343–345° aus Dioxan und Pyridin. Ausb. 43% d. Th.

*Benzol-[tri-β-acrylsäure]-(1.3.5) (V)*: 6.5 g (0.04 Mol) reines *1.3.5-Triformyl-benzol* und 15.6 g (0.15 Mol) *Malonsäure* werden unter Zugabe von 4 Tropfen Piperidin in 60 ccm absol. Pyridin auf dem Wasserbad unter Feuchtigkeitsausschluß erhitzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung erhitzt man die Reaktionsmischung zur Vervollständigung der Reaktion 10 Min. auf dem Drahtnetz zum Sieden. Man dampft das Pyridin i. Vak. bis auf wenige ccm ab und versetzt den Rückstand mit 100 ccm verd. Schwefelsäure, wobei sich die *Benzol-[tri-β-acrylsäure]-(1.3.5)* als farblose amorphe Masse abscheidet. Sie wird nach dem Erkalten abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf dem Filter durch Abpressen weitgehend von anhaftendem Wasser befreit. Nach dem Trocknen bei 120° wird sie aus Eisessig umkristallisiert. Kleine farblose Nadeln vom Zers.-P. 282°. Die Säure enthält 1 Mol. Kristallwasser gebunden.

$C_{15}H_{12}O_6 \cdot H_2O$  (306.1) Ber. C 58.80 H 4.61 Gef. C 59.10 H 4.81

*1.3.5-Tris-[β-nitro-vinyl]-benzol (VI)*: 3.2 g (0.0198 Mol) *1.3.5-Triformyl-benzol* und 3.1 g (0.0608 Mol) *Nitromethan* werden in 150 ccm Alkohol unter Eiskühlung langsam unter Rühren mit einer eiskalten Lösung von 5 g (0.0894 Mol) Ätzkali in 7 ccm Wasser versetzt, wobei die Temperatur zwischen 0 und 5° gehalten wird. Der Aldehyd geht allmählich in Lösung, und eine ölige Substanz scheidet sich ab, welche auf Zusatz von etwas Wasser wieder in Lösung geht. Die klare Lösung läßt man allmählich in 100 ccm eiskalte verd. Salzsäure einfließen. Das abgeschiedene farblose *1.3.5-Tris-[β-nitro-vinyl]-benzol* wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Farblose Nadeln (aus Dimethylformamid) vom Zers.-P. 280°. Ausb. 5.5 g (95% d. Th.).

$C_{12}H_9N_3O_6$  (291.1) Ber. C 49.48 H 3.12 N 14.43 Gef. C 49.61 H 3.52 N 14.36

<sup>26)</sup> Chem. Ber. 86, 1463 [1953].

*1.3.5-Tris-[N-phenyl-N'-(p-tolyl)-formazyl-(3)]-benzol (VII)*: Einer Lösung von 4.3 g (0.01 Mol) *1.3.5-Triformyl-benzol-tris-phenylhydrazon* in 40 ccm Pyridin und 40 ccm Alkohol läßt man unter Zugabe von 10 g krist. Natriumacetat bei 0° langsam eine Diazoniumsalzlösung, hergestellt aus 3.2 g (0.03 Mol) *p-Toluidin* in 10 ccm konz. Salzsäure und 10 ccm Wasser sowie 2.2 g (0.0319 Mol) Natriumnitrit in 10 ccm Wasser, zutropfen. Der Ansatz wird 1 Stde. bei 0° gerührt. Nach 12stdg. Aufbewahren im Tiefkühlschrank saugt man die abgeschiedene rote Masse ab und wäscht sie mit Alkohol harzfrei. Dunkelrotes Kristallpulver (aus Xylol) vom Zers.-P. 227°. Ausb. 7.2 g (93.5 % d. Th.). Das Triformazan ist schwer löslich in Alkohol, Äther und Toluol, es löst sich leicht in Pyridin und Dimethylformamid. Mit konz. Schwefelsäure blaue Halochromie.

$C_{48}H_{42}N_{12}$  (786.4) Ber. N 21.37 Gef. N 20.87

*1.3.5-Tris-[N-phenyl-N'-(4-methoxy-phenyl)-formazyl-(3)]-benzol (VIII)*: Aus 4.3 g (0.01 Mol) *1.3.5-Triformyl-benzol-tris-phenylhydrazon* in 40 ccm Pyridin und 40 ccm Alkohol unter Zugabe von 10 g krist. Natriumacetat und einer Diazoniumsalzlösung aus 3.7 g (0.03 Mol) *p-Anisidin* in 10 ccm konz. Salzsäure und 10 ccm Wasser sowie 2.2 g (0.0319 Mol) Natriumnitrit in 10 ccm Wasser bei 0°. Weinrotes Kristallpulver vom Zers.-P. 223° aus siedendem Xylol. Ausb. 7.5 g (90 % d. Th.). Mit konz. Schwefelsäure blaue Halochromie.

$C_{48}H_{42}N_{12}O_3$  (834.4) Ber. N 20.15 Gef. N 20.06

*1.3.5-Tris-[N-phenyl-N'(4-nitro-phenyl)-formazyl-(3)]-benzol (IX)*: Aus 4.3 g (0.01 Mol) *1.3.5-Triformyl-benzol-tris-phenylhydrazon* und 10 g krist. Natriumacetat in 40 ccm Pyridin und 40 ccm Alkohol und einer Diazoniumsalzlösung aus 4.1 g (0.0298 Mol) umkrist. *p-Nitranilin* in 20 ccm halbkonz. Salzsäure, 25 g Eis sowie 2.2 g (0.0319 Mol) Natriumnitrit in 10 ccm Wasser bei 0°. Dunkelrotes Kristallpulver (aus viel Toluol) vom Zers.-P. 190°. Ausb. 7.3 g (88 % d. Th.). Mit konz. Schwefelsäure blaue Halochromie.

$C_{45}H_{33}N_{15}O_6$  (879.4) Ber. N 23.89 Gef. N 21.23