

## CYANSUBSTITUIERTE CHINONE—II<sup>1</sup>

### 2,3-, 2,5-, 2,6-DICYANCHINONE UND TETRACYANBENZOCHINON

KURT WALLENFELS, G. BACHMANN, D. HOFMANN und R. KERN  
Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg

(Received 6 March 1965)

**Zusammenfassung**—Für die Additions-Oxydationsreaktion von Benzochinon und Blausäure zu 2,3-Dicyanhydrochinon nach Thiele-Meisenheimer wird ein neuer Mechanismus formuliert. -Die Synthese von 2,3-Dicyanbenzo- und Naphthohydrochinonenen durch Substitution unter reduzierenden Bedingungen (2,3-Dihalogenchinone, Cyanid, Alkohol) wird beschrieben. -2,5-Dicyan- und 2,6-Dicyanbenzoquinon wird hergestellt. 2,5-Dicyan-3,6-dichlor- und -dibrombenzoquinon werden synthetisiert. An diesen erfolgt der Austausch der Halogenatome gegen Amino-.

**Abstract**—A new mechanism for the addition-oxidation reaction of benzoquinone and hydrogen cyanide is proposed. The synthesis of 2,3-dicyanobenzohydroquinones and 2,3-dicyano-naphtho-hydroquinones by means of substitution under reductive conditions (2,3-dihaloquinone, cyanide, alcohol) is described. The preparation of 2,5-dicyano-3,6-dichloro- and dibromobenzoquinone is outlined. In these compounds the halides are displaced by amino, hydroxy and cyano groups furnishing 2,5-diamino-3,6-dicyano-benzoquinone, 2,5-dihydroxy-3,6-dicyanobenzoquinone and tetracyano-hydroquinone respectively. The latter compound is oxidized to tetracyano-1,4-benzoquinone.

DIE Verknüpfung einer oder mehrerer Cyangruppen mit einem aromatischen<sup>2</sup> oder einem ungesättigten olefinischen<sup>3</sup> System führt infolge der Elektronegativität der Cyangruppen zu charakteristischen Änderungen der Reaktivität und der Komplexbildungseigenschaften dieser Körper. Im Zusammenhang mit Fragestellungen, die sich aus diesem Problemkreis ergeben, haben wir Darstellungsmethoden, Reaktivität und Komplexbildungseigenschaften\* von 2,3-, 2,5- und 2,6-Dicyanchinonen sowie Tetracyanbenzoquinon untersucht.

#### A. Dicyanchinone

Ein Studium der Synthesemöglichkeiten für Dicyanchinone hat gezeigt, dass es für diese Verbindungen prinzipiell vier unterschiedliche Zugangsmöglichkeiten gibt:

1. Addition an Chinon nach Thiele-Meisenheimer und Oxydation
2. Nucleophile Substitution und Oxydation
3. Synthese, ausgehend von einem Hydrochinondimethyläther
4. Alternierende Addition und Oxydation

\* Die Komplexbildungseigenschaften werden in einer besonderen Abhandlung ausführlich diskutiert.

<sup>1</sup> I. Mitteilung: Monocyanbenzoquinone, *Tetrahedron* 21, 2231 (1965).

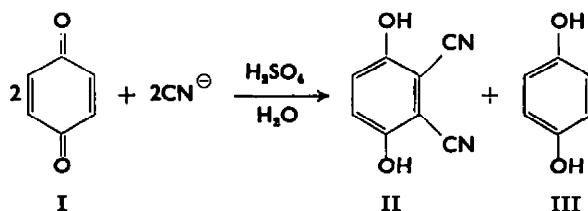
<sup>1</sup> I. Mitteilung: Monocyanbenzoquinone

<sup>2</sup> K. Wallenfels u. K. Friedrich, *Tetrahedron Letters* No. 19, 1226 (1963).

<sup>3</sup> z. B. R. E. Merrifield, W. D. Phillips, *J. Amer. Chem. Soc.* 80, 2778 (1958); D. S. Acker, R. J. Harder, W. R. Hertler, W. Mahler, L. R. Melby, R. E. Benson, W. E. Mochel, *Ibid.* 82, 6408 (1960).

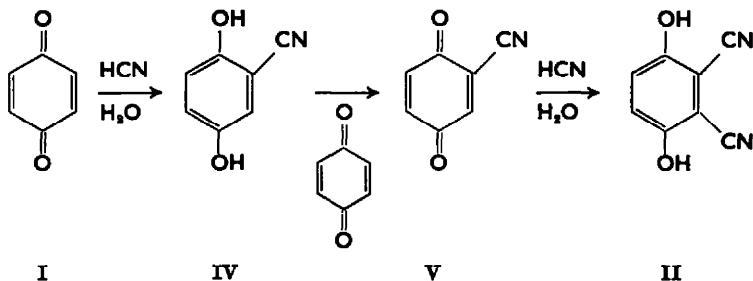
Je nachdem, welches der Dicyanchinone angestrebt wird, lässt sich der eine oder andere Reaktionstyp mit Vorteil verwenden. Die der Chemie der Cyankohlenstoffverbindungen eigene oft überraschende Reaktionsweise manifestiert sich auch im Falle der dicyansubstituierten Chinone und soll im folgenden näher diskutiert werden.

**1. Thiele-Meisenheimer-Reaktion.** Thiele und Meisenheimer<sup>4</sup> haben 1900 durch Behandlung von Benzochinonen mit 'nascierender Blausäure' in wässrig-alkoholischem Medium 2,3-Dicyanhydrochinon erhalten, das sich durch Oxydation leicht in das entsprechende Chinon überführen liess. Schon diese Autoren beschreiben, dass als Nebenprodukt dieser Reaktion Hydrochinon nachgewiesen werden kann. Die systematische Untersuchung dieser Umsetzung unter Variation der Reaktionsbedingungen hat gezeigt, dass Hydrochinon und 2,3-Dicyanhydrochinon bei optimalem Reaktionsverlauf immer im Verhältnis 1:1 gebildet werden, so dass die Reaktionsgleichung in folgender Weise zu formulieren ist:



Lewy und Schultz<sup>b</sup> haben nachgewiesen, dass Blausäure als solche sich nicht an Benzochinon addieren lässt. Die weitere Möglichkeit, dass unter den Bedingungen der Thiele-Meisenheimer-Reaktion die Blausäure durch Benzochinon zu Dicyan oxydiert wird und dieses sich analog wie ein Halogen an die Doppelbindung von noch nicht reduziertem Benzochinon addiert, haben wir experimentell ausgeschlossen.

Die Erklärung des Reaktionsgeschehens durch Annahme einer alternierenden Addition und Oxydation ( $I \rightarrow IV \rightarrow V \rightarrow II$ ), wie es von Allen und Wilson<sup>6</sup> diskutiert



wurde, setzt die intermediäre Bildung von Monocyanhydrochinon (IV) und Monocyanchinon (V) voraus. Wir haben diese Verbindungen dargestellt,\* und es hat sich gezeigt, dass Monocyanbenzochinon (V) eine extrem feuchtigkeitsempfindliche Substanz ist, die unter den Bedingungen der Thiele-Meisenheimer-Reaktion wohl kaum Existenzmöglichkeiten haben kann.

\* siehe vorstehende Arbeit.

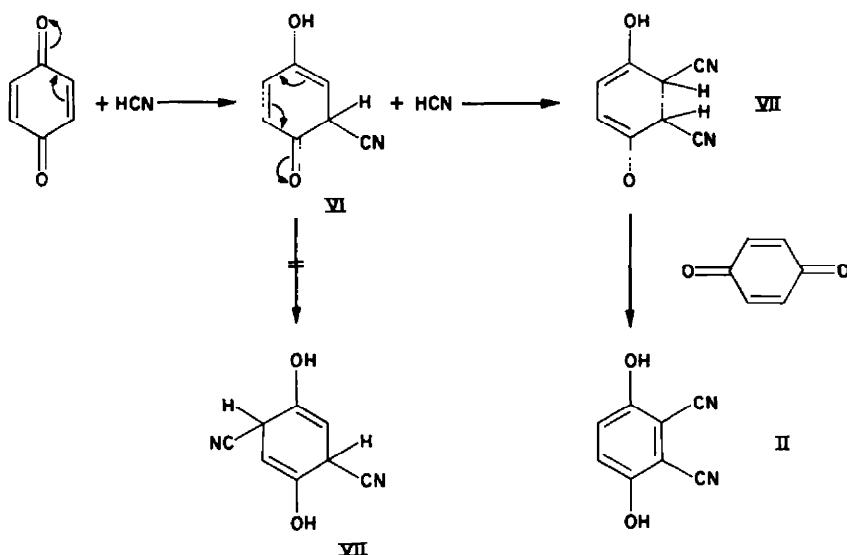
<sup>4</sup> J. Thiele, J. Meisenheimer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 33, 675 (1900).

<sup>5</sup> S. Levy, G. Schultz, *Liebigs Ann.* **210**, 133 (1881).

\* C. F. Allen, C. V. Wilson, *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1756 (1941).

Weiterhin fordert der Mechanismus der alternierenden Addition-Oxydation unter Berücksichtigung der festgestellten Ausbeuten, dass das entstehende Monocyanhydrochinon durch Benzochinon quantitativ zum Monocyanbenzochinon oxydiert wird. Da aber das Redoxpotential von Monocyanbenzochinon mit Sicherheit höher liegt als dasjenige von Benzochinon, erscheint dieses Postulat thermodynamisch nicht sinnvoll.

Wir schlagen deshalb den folgenden Mechanismus für die Thiele-Miesenheimer-Reaktion vor, der allen bisher bekannten Befunden Rechnung trägt, jedoch noch nicht als streng bewiesen gelten kann:



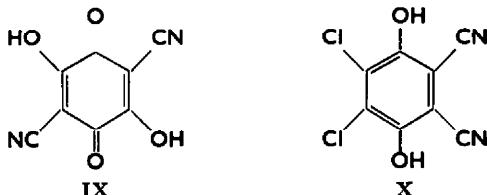
Das Intermediärprodukt VI addiert danach das zweite Cyanid-Ion aus energetischen Gründen bevorzugt am Ende der Konjugation; denn ein Herausführen der Doppelbindungen aus der Konjugation und die damit verknüpfte Bildung von Verbindung VIII würde eine wesentliche Erhöhung der freien Energie der Aktivierung im Übergangszustand zur Folge haben. Das Dien VII wird durch Oxydation mittels noch nicht umgesetztem Chinon zum Endprodukt II dehydriert.

2. *Nucleophile Substitution und Oxydation.* Der nucleophile Ersatz von Cl-Atomen am Chinon durch CN-Ionen wurde schon 1911 von Richter<sup>7</sup> mitgeteilt. Bei Behandlung von Chloranil mit Kaliumcyanid in wässrig-alkoholischem Medium erfolgt nach seinen Angaben ein gleichzeitiger Ersatz zweier Chloratome durch zwei Cyangruppen, und die beiden restlichen Chloratome werden gegen Hydroxylgruppen ausgetauscht. In Übereinstimmung mit allen anderen damals bekannten Austauschreaktionen dieser Art wurde von Richter angenommen, dass jeweils zwei gleichartige Substituenten paraständig in den Chinonkern eingetreten seien, und das Produkt dieser Substitutionsreaktion wurde daher als Cyananilsäure (IX) bezeichnet.

Beim Nacherbeiten dieser Reaktion konnten wir zwar das Reaktionsprodukt isolieren, jedoch zeigte die Elementaranalyse und das IR-Spektrum nach weiterer

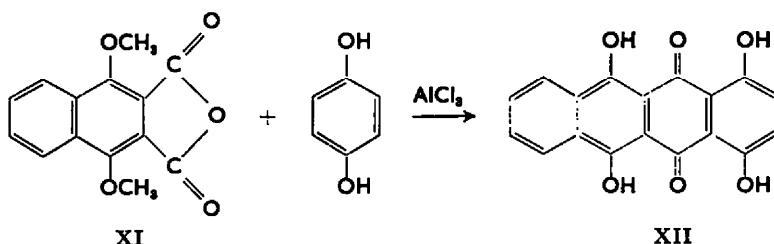
<sup>7</sup> M. M. Richter, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 44, 3469 (1911).

Reinigung, dass die von Richter angegebene Konstitution (IX) nicht richtig sein kann. Das Spektrum weist keine Carbonylfrequenz auf und die Verbindung enthält nach Ausweis der Elementaranalyse 31·0% Chlor. Ihre Oxydation mit nitrosen Gasen<sup>8</sup> führt zum bekannten 2,3-Dicyan-5,6-dichlorbenzochinon,<sup>9</sup> und somit ist der Verbindung von Richter eindeutig die Konstitution des Hydrochinons (X) zuzuordnen.



In analoger Weise wie Chloranil liessen sich Brom- und Jodanil mit Kaliumcyanid in Wasser-Alkohol umsetzen, wobei das von Thiele und Günther<sup>9</sup> beschriebene 5,6-Dibrom- und das noch unbekannte 2,3-Dicyan-5,6-dijodhydrochinon entstanden. 2,3-Dicyan-5,6-dijodchinon, das durch Oxydation mit nitrosen Gasen aus dem Hydrochinon gewonnen wurde, kristallisiert in Form von sechseckigen violett-schwarzen Kristallen, die sich oberhalb 215° unter Jodentwicklung zersetzen. Bei der analogen Umsetzung von Fluoranil konnten wir bisher kein reines Reaktionsprodukt isolieren. Sehr glatt liessen sich dagegen 2,3-Dichlornaphthochinon und 2,3-Dichlor-5-nitro-naphthochinon umsetzen. Auch in diesen Fällen wurden zwei Halogenatome unter gleichzeitiger Reduktion des Chinons substituiert, und man erhielt das entsprechende Dicyannaphthohydrochinon.

Der Strukturbeweis erfolgte übersichtlich durch Hydrolyse des Naphthohydrochinonäthers zum Naphthohydrochinondicarbonsäureanhydrid (XI), das mit Hydrochinon zu Tetrahydroxy-tetracenchinon (XII) umgesetzt wurde und sich mit der von Zahn und Ochwat<sup>10</sup> beschriebenen Verbindung als identisch erwies.



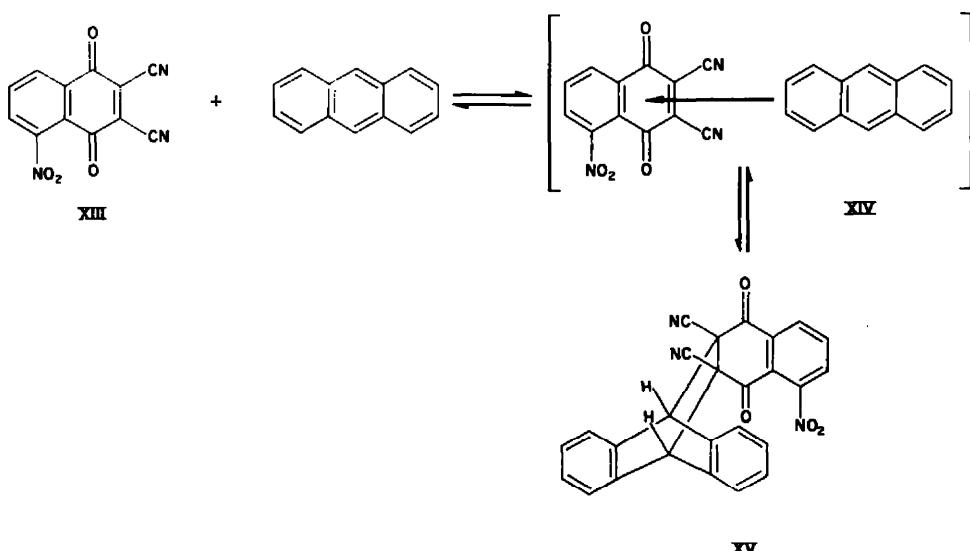
2,3-Dicyan-5-nitro-naphthohydrochinon kristallisiert in hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 232–234° (Zers.) und liess sich durch Umwandlung in Diacetat und Dimethyläther charakterisieren: Die Oxydation lieferte das ebenfalls gelbe Chinon XIII vom Schmelzpunkt 202–203° (Zers.). Es bildet mit Pyren einen schwerlöslichen grün-schwarzen  $\pi$ -Komplex mit CT-Banden bei 760 und 514 m $\mu$ , der sich aus Eisessig umkristallisieren lässt, und aus den beiden Komponenten im Mol-Verhältnis 1:1 besteht.

<sup>8</sup> A. G. Brook, *J. Chem. Soc.*, 5040 (1952).

\* J. Thiele F. Günther, *Liebigs Ann.* 349, 45 (1906).

<sup>10</sup> K. Zahn, P. Ochwat, *Liebigs Ann.* **462**, 72 (1928).

Der analoge Komplex mit Anthracen XIV ist dunkelgrün gefärbt, seine Lösung in Methylenchlorid ist jedoch nicht stabil, da sich alsbald das farblose Diels-Alder-Addukt XV bildet. Dieses weist jedoch eine für derartige Addukte anomal geringe Stabilität auf, da schon beim Lösen der farblosen 1:1-Verbindung XV in Acetonitril in der Kälte langsam, beim Erwärmen schnell, die tiefgrüne Lösung des CT-Komplexes XIV zurückgebildet wird. Aus dieser Lösung lassen sich die Komponenten, Chinon und Kohlenwasserstoff, durch Pyren bzw. Tetracyanbenzol als schwerlösliche CT-Komplexe abscheiden. Die Reaktion ist also in beiden Richtungen besonders ausgeprägt reversibel.

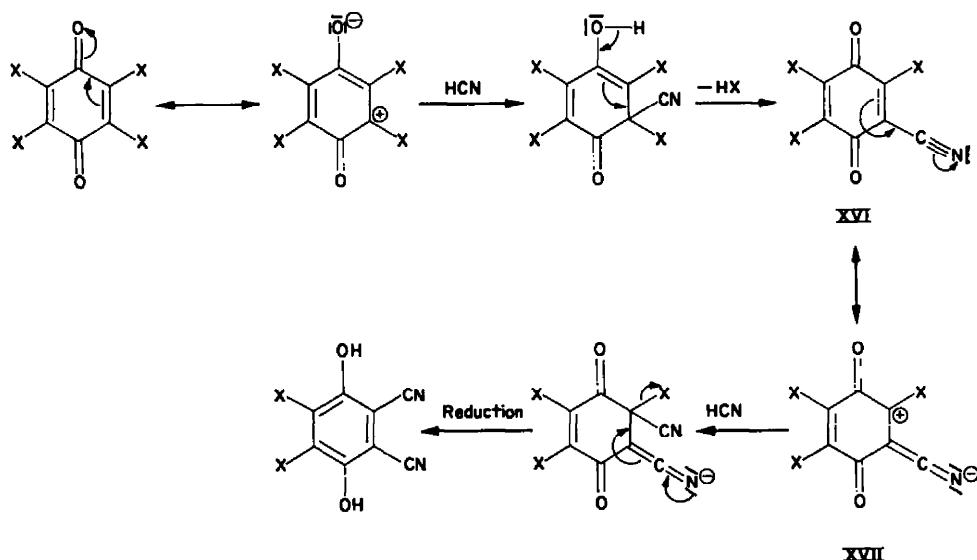


Bei der Einwirkung von KCN auf Halogenanile oder 2,3-Dihalogennaphthochinone ist ein für die Deutung des Reaktionsablaufes wichtiger experimenteller Befund darin zu sehen, dass in einem inerten Lösungsmittel wie Aceton oder Acetonitril kein Austausch der Halogenatome gegen Cyangruppen erfolgt. Unter diesen Bedingungen verläuft im Gegensatz dazu ein Austausch gegen Aminreste,<sup>11</sup> Methoxyl- oder Hydroxylgruppen<sup>12</sup> glatt und meist in befriedigenden Ausbeuten. Wird jedoch einem derartigen Reaktionsgemisch Methanol zugesetzt, so tritt die Substitution zweier benachbarter Halogenatome durch Cyanid unter gleichzeitiger Reduktion des Chinons zum Hydrochinon ein. Aus diesem Verhalten ist zu schliessen, dass das Misslingen der nucleophilen Substitution des Halogens durch Cyanid in Abwesenheit eines Reduktionsmittels thermodynamische Ursachen hat. Wäre nämlich die Substitution nicht mit einem Reduktionsvorgang gekoppelt, so würde ein cyansubstituiertes Chinon mit hohem Potential entstehen, das einen wesentlich höheren Energiegehalt als die Ausgangssubstanz besitzt.

<sup>11</sup> K. Wallenfels, W. Draber, *Liebigs Ann.* 667, 55 (1963).

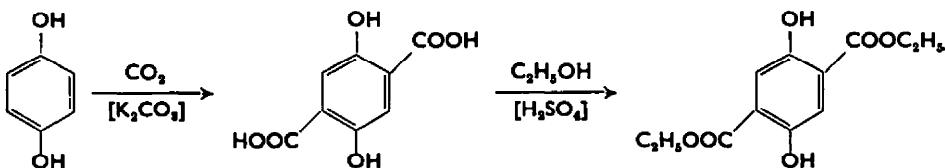
<sup>12</sup> K. Wallenfels, K. Friedrich, *Chem. Ber.* 93, 3070 (1960); A. Hantzsch, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 20, 1303, 2279 (1887); C. Graebe, *Liebigs Ann.* 263, 24 (1891).

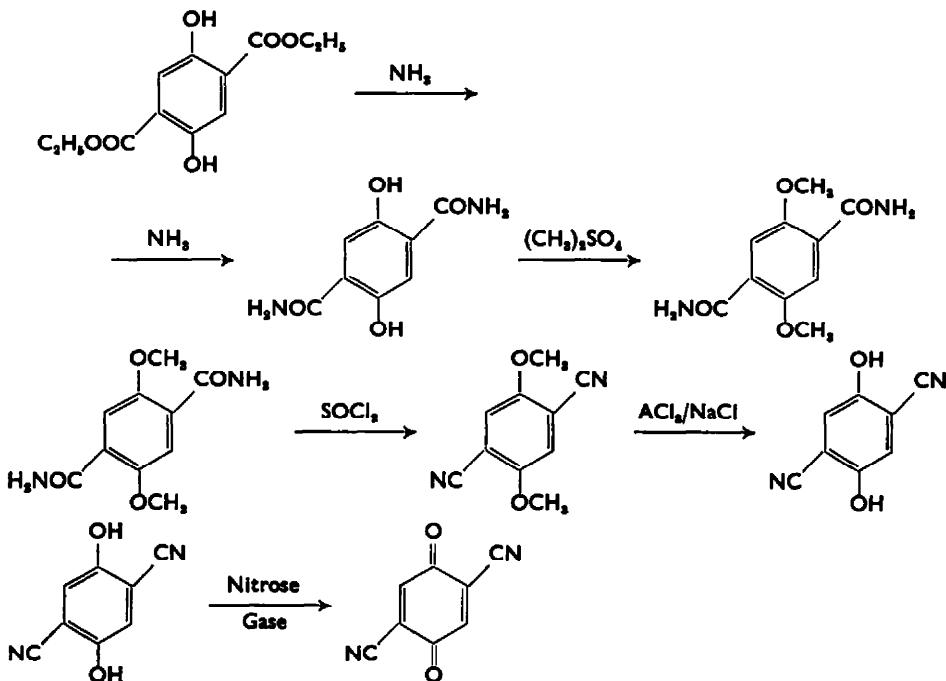
In Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen lässt sich der Reaktionssablauf folgendermassen formulieren.



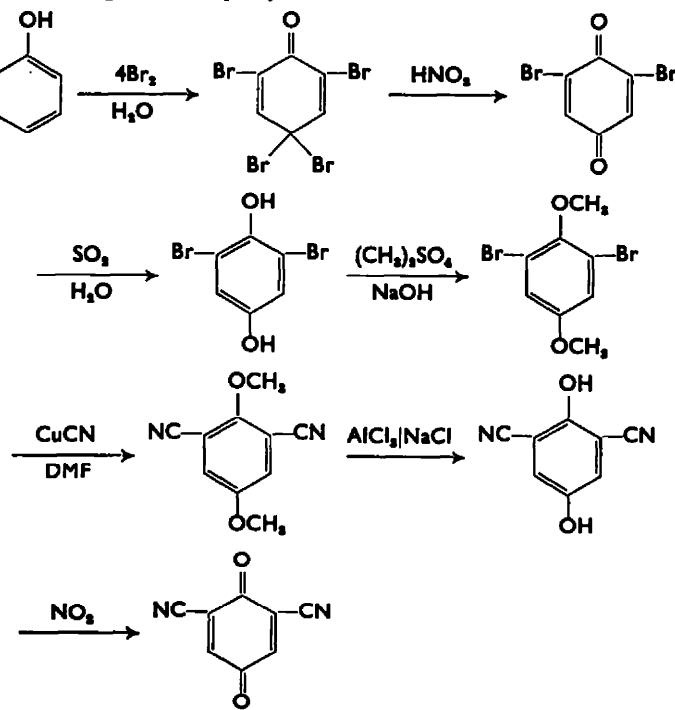
Im ersten Reaktionsschritt erfolgt ein nucleophiler Ersatz eines Halogenatoms durch Cyanid. Als Zwischenprodukt (XVI) entsteht Halogenmonocyanchinon, das auf unabhängigem Wege synthetisiert wurde.<sup>1</sup> Die Zweitsubstitution erfolgt in Nachbarstellung zur Cyangruppe, da sich hier der Ort mit höchstem Ladungsunterschuss im Molekül (vgl. Extremform XVII) befindet. Diese Zweitsubstitution ist mit einem Reduktionsprozess durch das Lösungsmittel gekoppelt. Die Wahl des Lösungsmittels und damit des Reduktionsmittels muss also so getroffen werden, dass zwar das Reaktionsprodukt, aber nicht schon die Ausgangssubstanz, das Halogenanil reduziert wird. Alle diese Voraussetzungen erfüllt offenbar Methanol. Der diskutierte Mechanismus kann nicht als streng bewiesen gelten, gibt jedoch eine befriedigende Erklärung für alle experimentellen Befunde. Dass im Falle der substituierenden Reaktion ein Monocyanochinon (XVI) tatsächlich als Zwischenprodukt gebildet wird, konnte durch folgenden Befund wahrscheinlich gemacht werden: Die Verbindung XVI ( $X = Cl$ ), deren Synthese in der voranstehenden Arbeit beschrieben wurde, liefert bei der Umsetzung mit KCN in Methanol als Hauptprodukt ebenfalls 2,3-Dicyanhydrochinon.

3. *Synthese, ausgehend von einem Hydrochinondimethyläther; 2,5-Dicyan-benzochinon wurde auf folgendem im experimentellen Teil dieser Arbeit näher beschriebenen Syntheseweg hergestellt:*





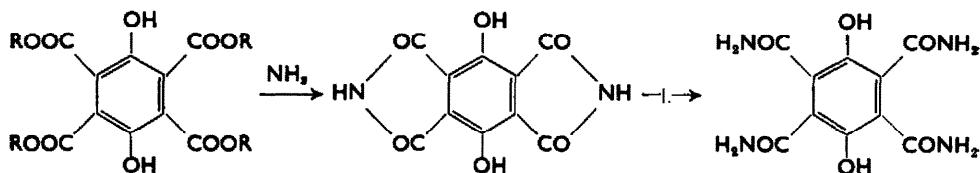
Das Chinon ist eine ausserordentlich labile Substanz, deren Reinigung Schwierigkeiten bereitete. Erwartungsgemäss bildet diese Verbindung mit Pyren einen CT-Komplex, mit Absorptionsbanden bei 703 und 470 m $\mu$ . Das mit obiger Verbindung isomere 2,6-Dicyan-benzochinon wurde ebenfalls auf übersichtlichem und konstitutionsbeweisendem Wege, wie folgt, synthetisiert:



Das Chinon ist nur bei Ausschluss von Luftfeuchtigkeit beständig. Es bildet mit Pyren einen relativ stabilen CT-Komplex, dessen längstwellige Absorptionsbande ( $\lambda_{\text{max},1} = 1200 \text{ m}\mu$ ) in Acetonitril überraschenderweise noch weiter ins längerwellige Gebiet verschoben ist, als dies für das Tetracyan-benzochinon ( $\lambda_{\text{max},1} = 1129 \text{ m}\mu$  in Dichlormethan)—allerdings in einem anderen Lösungsmittel—beobachtet wird. 2,6-Dicyan-benzochinon nimmt bei der katalytischen Hydrierung schnell 1 Mol Wasserstoff auf.

### B. Tetracyanbenzochinon<sup>13a,b</sup>

Nachdem alle Versuche fehlschlugen, ein nach der von Thiele und Günther<sup>9</sup> angegebenen Methode der "alternierenden Addition und Oxydation" hergestelltes 2,3-Dicyan-5,6-dihalogen-benzochinon mit Cyanidionen in das Tetracyanbenzochinon (Cyananil) zu überführen, wurde versucht, die Nitrilgruppen aus Carboxylgruppen aufzubauen. Dieser Weg war bei der Synthese des Tetracyanbenzols erfolgreich beschritten worden.<sup>14</sup> Es zeigte sich aber, dass sich das aus dem von v. Pechmann<sup>15</sup> beschriebenen Hydrochinontetracarbonsäureäthylester dargestellte Hydrochinontetracarbonsäurediimid ammonolytisch nicht zum entsprechenden Tetraamid aufspalten lässt.



In Weiterverfolgung des klassischen Syntheseprinzips der Nitrilgruppen aus der Carboxylgruppe musste man also den Ringschluss zum stabilen cyclischen Imid verhindern, d.h. zuerst 2 paraständige Carboxylgruppen in Nitrilgruppen umwandeln und so die 2,5-Dicyan-3,6-dihalogenbenzochinone herstellen. Die beiden letzten Nitrilgruppen sollten durch nucleophile Substitution von Halogen gegen Cyanid in das Molekül einföhrbar sein. Aus den Arbeiten von Bönninger<sup>16</sup> und Hantzsch<sup>17</sup> über 3,6-Dihalogen-2,5-dicarbäthoxy-benzochinone ist nämlich bekannt, dass die beiden Halogenatome durch die *o*-ständigen Carbonsäureestergruppen aktiviert sind und sich leicht nucleophil substituieren lassen. Daher war vorauszusehen, dass die Halogenatome in 2,5-Dicyan-3,6-dihalogenbenzochinonen ebenfalls nucleophil substituierbar sein müssen, also gegen Cyanidionen und andere nucleophile Reagentien austauschbar sein sollten. Diese Annahme erwies sich als richtig für Hydroxy-, Alkoxy- und Aminogruppen:

<sup>13a</sup> K. Wallenfels und G. Bachmann, *Angew. Chem.* **73**, 142 (1961);

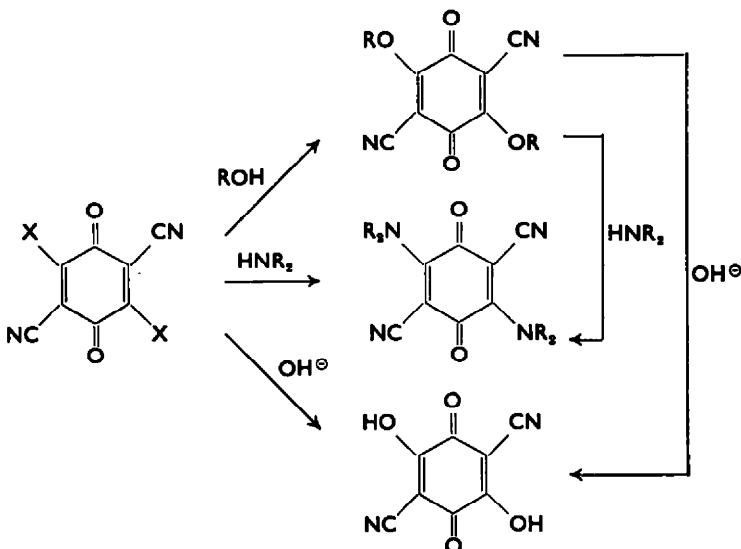
<sup>b</sup> G. Bachmann, *Dissertation Freiburg i. Br.* (1962).

<sup>14</sup> H. Mayer und K. Steiner, *Monatsh.* **35**, 398 (1915).

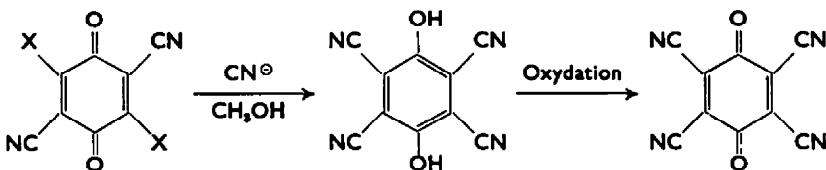
<sup>15</sup> H. von Pechmann und L. Wolmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **30**, 2569 (1897).

<sup>16</sup> M. Bönninger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **21**, 1759 (1881).

<sup>17</sup> A. Hantzsch und A. Zeckendorf, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **20**, 1308 (1887).



Im Falle der Substitution durch Cyanidionen fand jedoch keine direkte Substitution zum Tetracyanbenzochinon statt. Erst bei Anwesenheit von Alkohol als mildem Reduktionsmittel trat, ähnlich wie oben für den Fall der Substitution von 2 Halogenatomen in Halogenanilien beschrieben wurde, die erstrebte Substitution unter gleichzeitiger Reduktion ein, und es entstand Tetracyanhydrochinon.



Das andersartige Verhalten des Cyanidions in dieser Reaktion mag wieder thermodynamische Ursachen haben, welche die Ausbildung des wesentlich energiereicheren Tetracyanchinonsystems bei einer ausschliesslichen Substitution verbieten. Durch die mit der Substitution gekoppelte Reduktion jedoch wird die Potentialschwelle so weit erniedrigt, dass die Substitution stattfinden kann.

Das so erhaltene Tetracyanhydrochinon muss vor seiner Oxydation zum Tetracyanbenzochinon gereinigt werden, da es neben einer Reihe nicht näher untersuchter Nebenprodukte entsteht und die spätere Reinigung des Oxydationsproduktes wegen seiner extremen Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit und H-aktive Lösungsmittel schwierig ist. Zur Abtrennung des Tetracyanhydrochinons von seinen Beimengungen macht man von seiner Fähigkeit zur  $\pi$ -Komplexbildung Gebrauch. In diesem Falle ist sogar das Hydrochinon eine  $\pi$ -Säure. Es bildet mit Aromaten wie Pyren oder Anthracen feste rote 1:1-Komplexe. Dies ist überraschend, da Hydrochinone im allgemeinen  $\pi$ -Basen sind und mit Elektronenacceptoren zu CT-Komplexen zusammen treten. Im Falle des Tetracyanhydrochinons wirken die 4 Cyangruppen so stark elektronenanziehend, dass die Elektronendonator-Fähigkeit des Hydrochinonsystems überkompensiert wird und ein Elektronenacceptor entsteht.

Die  $\pi$ -Komplexe des Tetracyanochinons mit Aromaten zeigen eine besonders langwellige Absorption. Das Absorptionsspektrum des Tetracyanobenzochinon-pyren-Komplexes ist dreibandig, das längstwellige Maximum liegt in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $1129 \text{ m}\mu$ .

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### A. Dicyanobenzochinone

#### "Thiele-Meisenheimer-Reaktion"

##### *Isolierung von 2,3-Dicyan-benzochinon und Hydrochinon im Molverhältnis 1:1*

Benzochinon (5 g) werden unter leichtem Erwärmen in 200 ml Isopropanol gelöst. Die Lösung wird unter kräftigem Turbinieren mit 3 ml konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , die mit 20 ml Isopropanol verdünnt wird, versetzt. Zu diesem Gemisch wird solange eine Lösung von 17,5 g KCN in 35 ml  $\text{H}_2\text{O}$  getropft, bis die Lösung eben alkalisch reagiert. Das Isopropanol wird unter verminderter Druck abdestilliert und der Rückstand in  $\text{H}_2\text{O}$  aufgenommen (pH der Lösung jetzt 7). Es wird dreimal mit Äther ausgeschüttelt und der Äther abdestilliert. Ausbeute an Hydrochinon: 2,46 g (96,4% der Theorie) Fp: 160–168°. Die wässrige Phase wird mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf pH 1 eingestellt. Die ausgefallenen kristalle werden abfiltriert. Man erhält 2,58 g. Die jetzt klare Lösung wird ausgeäthert. Nach Abdestillation des Äthers hinterbleiben weitere 1,15 g einer braunen Substanz. Gesamtausbeute an 2,3-Dicyan-hydrochinon: 3,73 g (99% der Theorie) Fp: 220–230° (Zers.). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich der IR-Spektren mit einem authentischen Präparat.

#### "Nucleophile Substitution und Oxydation"

##### 1. 2,3-Dicyan-5,6-dichlorhydrochinon

Chloranil (10 g) werden in 200 ml Methanol gelöst und eine Lösung von 17 g KCN in 40 ml Wasser zugegeben, wobei sich die Lösung langsam rotbraun färbt. Man kocht eine halbe Stunde auf dem Wasserbad und destilliert dann den grössten Teil des Lösungsmittels ab. Jetzt wird mit konz. HCl angesäuert und zur Trockne eingedampft. Der feine pulverisierte Trockenrückstand wird im Soxhlet solange mit Aceton extrahiert, bis das zurücklaufende Lösungsmittel nicht mehr fluoresziert. In die dunkelbraune, grün fluoreszierende Lösung leitet man trockenes Ammoniak ein und filtriert den rotbrauen Niederschlag ab. Nach dem gründlichen Auswaschen mit Aceton wird der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Das orangefarbene Salz wird in Methanol, dem etwas Wasser zugesetzt wird, gelöst und über eine saure Austauschersäule (IR 120) geschickt. Die Lösung der freien Säure wird eingedampft und der Rückstand aus Dioxan umkristallisiert. Man erhält ein ockerfarbenes, in Methanol grün fluoreszierendes Pulver in einer Ausbeute von 2,21 g d.i. 23,8% der Theorie. Die Substanz kann aus Wasser, dem einige Tropfen Dioxan zugesetzt werden, umkristallisiert werden. Man erhält lange, schwach gelb gefärbte Nadeln.

Die völlige Trennung von dem fluoreszierenden Anteil gelingt durch Chromatographie: Man löst 500 mg der Substanz in 3 ml Methanol und gibt die Lösung auf eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Säule ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  nach Brockmann) von 3,7 cm Durchmesser und 10 cm Länge. Man spült solange mit Methanol nach (50 ml), bis sich unterhalb des roten oberen Randes eine gelbe Zone ausgebildet hat. Wenn diese 3 bis 4 cm gelaufen ist, eluiert man sie mit Wasser, schickt die Salzlösung durch einen sauren Ionenaustauscher und engt die erhaltene wässrige Lösung des freien Hydrochinons ein bis Kristallisation einsetzt. Beim Abkühlen scheiden sich 300 mg fast farbloser Nadeln des 2,3-Dicyan-5,6-dichlorhydrochinons aus.  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4\text{Cl}_2\text{N}_2$  Ber: C, 41,90; H, 0,87; N, 12,04; Cl, 26,7; Gef: C, 42,04; H, 1,35; N, 12,01; Cl, 31,0%). 2,3-Dicyan-5,6-dichlorhydrochinon aus Monocyantrichlorbenzochinon. Monocyantrichlorbenzochinon (500 mg) werden in 10 ml Methanol gelöst und mit einer Lösung von 850 mg Kaliumcyanid in 3 ml Wasser versetzt. Es wird 0,5 Stunden am Rückfluss erhitzt und, wie unter Abschnitt 2, 3-Dicyan-5,6-dichlorhydrochinon beschrieben, aufgearbeitet. Ausbeute: 200 mg (44% der Theorie). Dieses Rohprodukt ist durch zwei weitere Verbindungen verunreinigt (insgesamt ca. 10%), die jedoch nicht näher charakterisiert wurden. Die Identifikation des Hauptproduktes erfolgte durch Vergleich der IR-Spektren mit einer nach der obigen Vorschrift dargestellten Probe.

2,3-Dicyan-5,6-dichlor-hydrochinon-diacylester. 2,3-Dicyan-5,6-dichlor-hydrochinon wird mit Acetanhydrid unter Zusatz von etwas konz. Schwefelsäure in das Diacetyl derivat übergeführt. Aus

Methanol-Wasser umkristallisiert, erhält man farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 184°. ( $C_{12}H_4Cl_2N_2O_4$  Ber: C, 46·0; H, 1·94; N, 8·94; Cl, 22·7;  $CH_3CO$ , 27·5; Gef: C, 45·83; H, 2·10; N, 9·12; Cl, 22·0;  $CH_3CO$ , 27·1%). 2,3-Dicyan-5,6-dichlor-hydrochinon-dimethyläther. 2,3-Dicyan-5,6-dichlor-hydrochinon wird mit Diazomethan in ätherisch Lösung in den Dimethyläther übergeführt. Aus Methanol-Wasser kristallisiert dieser in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 187°. ( $C_{10}H_4Cl_2N_2O_3$  Ber: C, 46·60; H, 2·33; N, 10·89; Cl, 27·61;  $CH_3O$ , 24·20; Gef: C, 46·33; H, 2·33; N, 10·86; Cl, 26·83;  $CH_3O$ , 24·70%).

### 2. 2,3-Dicyan-5,6-dichlor-benzochinon

In eine Suspension von 2 g fein pulverisiertem 2,3-Dicyan-5,6-dichlor-hydrochinon und 3 g wasserfreiem  $Na_2SO_4$  in 30 ml  $CCl_4$  werden bei Raumtemperatur unter heftigem Rühren 6 ml kondensierte nitrose Gase mit einer Pipette langsam eingetragen. Nach 20 min filtriert man ab, wäscht mit  $CCl_4$  und extrahiert mit  $CH_3Cl_2$ . Aus der eingeengten Lösung kristallisieren orange-gelbe Nadeln. Durch Zusatz von n-Heptan zur Mutterlauge und Abdampfen des  $CH_3Cl_2$  erhält man noch eine zweite Fraktion des gewünschten Produktes. Ausbeute; 1·68 g (85% der Theorie) Fp: 200° (Zers.). ( $C_6N_2O_3Cl_2$  Ber: Cl, 31·3; Gef: Cl, 31·0%).

### 3. 2,3-Dicyan-5,6-Dibromhydrochinon

Bromanil (15 g) werden in 200 ml Methanol gelöst und eine Lösung von 15 g KCN in 40 ml Wasser zugegeben. Die Reaktion, sowie die Aufarbeitung, ist dieselbe wie bei 2,3-Dicyan-5,6-dichlorhydrochinon. Ausbeute: 4·9 g (43·5% der Theorie). Reinigung: Das aus Dioxan umkristallisierte Produkt ist für die Weiterverarbeitung genügend rein. Die völlige Reinigung gelingt durch mehrmaliges Kochen der methanolischen Lösung mit A-Kohle und Ausfällen mit Wasser. Auf diese Weise bekommt man ein weisses Pulver, dessen Neutralisationsäquivalent in guter Übereinstimmung mit der Theorie steht. (Neutral. Äquiv. Ber: 159·0; Gef: 158·7.)

*2,3-Dicyan-5,6-dibrom-hydrochinon-diacetylester.* Die Acetylierung wird, wie bei der entsprechenden Chlorverbindung beschrieben, durchgeführt. Fp: 203°. ( $C_{11}H_8Br_2N_2O_4$  Ber: Br, 39·8; Gef: Br, 39·9%).

*2,3-Dicyan-5,6-dibrom-hydrochinon-dimethyläther.* Die Methylierung erfolgt nach der Vorschrift, die bei der analogen Chlorverbindung gegeben wurde. Weisse Nadeln, Fp: 223–224°. ( $C_{10}H_6Br_2N_2O_3$  Ber: Br, 46·3; Gef: Br, 46·0%).

### 4. 2,3-Dicyan-5,6-dibrom-benzochinon

Diese Verbindung ist durch Oxydation mit nitrosen Gasen aus dem entsprechenden Hydrochinon mit 80% Ausbeute zugänglich. Das Verfahren ist analog wie bei 2,3-Dicyan-5,6-dichlorchinon beschrieben. Purpurrote Nadeln, Fp: 209° (Zers.). ( $C_6Br_2N_2O_3$  Ber: C, 30·40; N, 8·85; Br, 50·6; Gef: C, 30·23; N, 8·70; Br, 52·8%).

### 5. 2,3-Dicyan-5,6-dijod-hydrochinon

Jodanil (5 g) werden mit 3·5 g KCN in 80 ml Methanol und 16 ml Wasser 1/2 Std. auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wird der grösste Teil des Lösungsmittels abdestilliert, angesäuert und zur Trockne eingedampft. Der fein pulverisierte Trockenrückstand wird mit Aceton extrahiert (Soxhlet) bis die zurücklaufende Lösung farblos ist, was nach  $\frac{1}{2}$  Std. erreicht ist. Man fällt mit  $NH_3$  das Ammonsalz aus, filtriert es ab und wäscht es mit Aceton. Die wässrige Lösung des Ammonsalzes wird filtriert und mit konz. HCl angesäuert. Das ausgefallene braune Dicyan-dijodhydrochinon wird durch Chromatographie an  $Al_2O_3$ , wie beim Dicyan-dichlor-hydrochinon beschrieben, gereinigt. Ausbeute: 2·4 g, d.i. 71% d.Th. (Neutralisationsäquivalent. Ber: 206; Gef: 205·3.)

*2,3-Dicyan-5,6-dijod-hydrochinon-diacetylester.* Die Acetylierung wird wie bei der analogen Chlorverbindung durchgeführt und ergibt ein aus weissen Nadeln bestehendes, bei 229° schmelzendes (Zers.) Produkt.

*2,3-Dicyan-5,6-dijod-hydrochinon-dimethyläther.* Die Methylierung erfolgt nach der bei der analogen Chlorverbindung gegebenen Vorschrift. Schwach gelbliche Nadeln vom Zersetzungspunkt 236–237°. ( $C_{10}H_4J_2N_2O_3$  Ber: C, 27·24; H, 1·36; N, 6·36; J, 57·6; Gef: C, 27·29; H, 1·44; N, 6·10; J, 57·0%).

### 6. 2,3-Dicyan-5,6-dijod-benzochinon

Die Oxydation des entsprechenden Hydrochinons erfolgt wie in den Fällen des Dichlor- bzw. Dibrom-dicyan-hydrochinons. Man röhrt 1/2 Std. mit nitrosen Gasen und bekommt in 80%iger Ausbeute das gesuchte Chinon in Form 6-eckiger violetter Kristalle (aus Methylenchlorid), die sich oberhalb 215° unter Jodentwicklung zersetzen. ( $C_8H_4N_2O_2$  Ber: C, 23·41; N, 6·83; J, 61·7; Gef: C, 23·42; N, 6·76; J, 61·0%).

### 7. 2,3-Dicyan-naphthohydrochinon

2,3-Dichlor-naphthochinon (20 g) werden in 500 ml Methanol suspendiert und eine Lösung von 50 g KCN in 130 ml Wasser zugegeben. Beim Kochen auf dem Wasserbad färbt sich die Mischung allmählich rotbraun, das Chinon geht in Lösung. Nach 2 Std. lässt man abkühlen und säuert mit konz. HCl an, wobei ein hellbrauner Niederschlag ausfällt. Er wird abfiltriert und mit HCl-haltigem Wasser gewaschen. Zur Reinigung löst man in 2n NaOH auf, kocht mit A-Kohle und fällt wieder mit HCl aus. Das gewaschene, jetzt fast weiße Produkt wird aus wasserhaltigem Alkohol umkristallisiert. Man erhält 11 g (d.i. 59·4% d.Th.) feine, nicht ganz farblose Nadeln, die sich bei 300° zersetzen ohne zu schmelzen. ( $C_{12}H_8N_2O_2$  Ber: C, 68·60; H, 2·86; N, 13·34; Gef: C, 68·40; H, 2·96; N, 13·05% Äquivalentgewicht. Ber: 105; Gef: 107).

*2,3-Dicyan-naphthohydrochinon-diacetyl ester.* Die Acetylierung wird nach der für das Dicyan-dichlor-hydrochinon gegebenen Vorschrift durchgeführt. Weiße Nadeln (aus verd. Alkohol), Fp. 225–227°.

*2,3-Dicyan-naphthohydrochinon-dimethyläther.* 2,3-Dicyan-naphthohydrochinon (5 g) werden in 100 ml Äther suspendiert und etwas Methanol zugesetzt. Man gibt in kleinen Anteilen unter Kühlung mit Eis einen Überschuss einer ätherischen Diazomethanlösung zu, die man aus 7 g Nitrosomethylharnstoff bereitet hat. Nachdem die Stickstoffentwicklung beendet ist, destilliert man ab und kristallisiert den Rückstand, den man vorher zweckmäßig mit wenig kaltem Methanol gewaschen hat, aus Alkohol um. Weiße Nadeln, Fp. 189°. Ausbeute: 5 g, d.i. 88·5% d.Th. ( $C_{14}H_{10}N_2O_2$  Ber: C, 70·60; H, 4·20; N, 11·75; Gef: C, 70·47; H, 4·14; N, 11·76%).

### 8. 2,3-Dicyan-naphthochinon

Dicyan-naphtho-hydrochinon (1 g) wird in siedendem Eisessig gelöst und 1 g  $CrO_3$  in kleinen Anteilen zugegeben. Danach lässt man kurze Zeit kochen, filtriert und lässt abkühlen, wobei sich das Chinon in gelben Kristallen abzuscheiden beginnt. Die Ausfällung wird durch Zugabe von Wasser vervollständigt. Das Reaktionsprodukt wird aus Eisessig, dem man etwas  $CrO_3$  zugesetzt hat, umkristallisiert, mit Wasser gewaschen und über KOH getrocknet. Ausbeute: 0·45 g, d.i. 45·5% d.Th. ( $C_{12}H_8O_4N_2$  Ber: C, 69·35; H, 1·92; N, 13·47; Gef: C, 69·06; H, 1·88; N, 13·48%).

### 9. 5-Nitro-2,3-dicyan-naphthohydrochinon-(1,4)

5-Nitro-2,3-dichlornaphthochinon (10 g) werden in 125 ml Methanol suspendiert. Zu der gerührten Suspension lässt man unter Wasserkühlung langsam eine Lösung von 17 g NaCN in 40 ml Wasser einlaufen. Es tritt sofort eine exotherme Reaktion ein, die Mischung färbt sich rotbraun. Nach  $\frac{1}{2}$  Stunde wird mit konz. HCl angesäuert, evtl. Wasser zugesetzt, um eine klare Lösung zu erhalten. Diese wird dreimal mit Essigester extrahiert, der rotbraune Extrakt mit  $Na_2SO_4$  getrocknet und dann eingedampft. Der Trockenrückstand wird im Soxhlet mit Äther extrahiert und dabei ein rosa gefärbtes Pulver erhalten. Nach Auswaschen mit wenig Methylenchlorid hinterbleibt das 5-Nitro-2,3-dicyan-naphthohydrochinon als schwach rosa gefärbtes Pulver, das genügend rein ist zur anschließenden Oxydation. Ausbeute: 5·5 g, d.i. 58·5% d.Th. ( $C_{12}H_8N_2O_4$  Ber: C, 56·50; H, 1·96; N, 16·48; Gef: 56·22; H, 1·98; N, 16·54%). Zur völligen Reinigung löst man es in verdünnter Natronlauge und säuert mit konz. Salzsäure an. Dabei kristallisiert es in schwach gelblichen Nadeln aus. Schmelzpunkt: 232–234° (Zers.). IR:  $C\equiv N$  bei  $2200\text{ cm}^{-1}$  (stark). Acetyl-derivat: farblose Nadeln (aus Alkohol), Fp: 220°. Dimethyläther der Verbindung: farblose Nadeln (aus Alkohol), Fp: 214°.

### 10. 5-Nitro-2,3-dicyan-naphthochinon

5-Nitro-2,3-dicyan-naphthohydrochinon (3 g) werden in 40 ml Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und 20 Minuten lang mit 5 ml nitrosen Gasen gerührt. Das entstandene gelbe Pulver wird abfiltriert, mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und aus Methylenchlorid-n-Heptan umgefällt. Das

5-Nitro-2,3-dicyan-naphthochinon kristallisiert in gelben Nadeln aus in einer Ausbeute von 77·5% d.Th., d.i. 2·3 g. ( $C_{12}H_8N_2O_4$  Ber: C, 56·99; H, 1·18; N, 16·60; Gef: C, 56·70; H, 1·29; N, 16·69%). Fp: 102–203° (Zers.). IR: C=O bei 1675 cm<sup>-1</sup> (stark); C≡N bei 2210 cm<sup>-1</sup> (sehr schwach).

*5-Nitro-2,3-dicyan-naphthochinon-Pyren-Komplex.* Beide Komponenten werden, im Verhältnis 1:1 in  $CH_2Cl_2$  gelöst, zusammengegeben. Nach einigen Stunden werden die schwarzen Kristalle, die sich aus der grün-schwarzen Lösung abgeschieden haben, abgesaugt. Aus Eisessig umkristallisiert, erhält man den Komplex in praktisch quantitativer Ausbeute in Form grün-schwarzer Nadeln. ( $C_{28}H_{12}N_2O_4$  Ber: C, 73·83; H, 2·88; N, 9·22; Gef: C, 73·55; H, 3·02; N, 9·36%).

### 11. Tetrahydroxy-tetracen-chinon

1,4-Dimethoxy-2,3-naphthalin-dicarbonsäure-anhydrid (1·04 g) werden mit 0·5 g Hydrochinon fein verrieben und langsam zu einer Schmelze von 8 g  $AlCl_3$  und 1·6 g NaCl bei 200° zugegeben. Man röhrt die Mischung zwei Stunden lang bei dieser Temperatur, dann lässt man abkühlen, zerkleinert die blaue Masse und kocht sie mit verd. HCl aus. Nach dem Trocknen extrahiert man das Reaktionsprodukt im Heissextraktor mit Benzol, dampft die intensiv rote Lösung zur Trockne ein und kristallisiert aus Dioxan, dem wenige Tropfen Wasser zugesetzt werden, um Rotbraune Blättchen, die sich oberhalb 300° zersetzen. Ausbeute: 0·53 g, d.i. 31·2% d.Th. ( $C_{18}H_{16}O_6$  Ber: C, 67·06; H, 3·12; Gef: C, 67·09; H, 3·40%).

### 12. Diels-Alder-Addukt von 5-Nitro-2,3-dicyan-naphthochinon und Anthracen

5-Nitro-2,3-dicyan-naphthochinon (1·4 g) in 150 ml Methylenchlorid gelöst, werden zu 25 ml einer Methylenchloridlösung gegeben, die 1 g Anthracen enthält. Beim Zusammengeben entsteht eine dunkelgrüne Lösung, die sich allmählich aufheilt und nach 10–15 Minuten nahezu farblos ist, wobei sich schwach grünlich gefärbte Kristalle ausgeschieden haben. Man saugt sie ab und erhält 1·8 g des Diels-Alder-Adduktes, den Rest des Produktes erhält man durch Eindampfen. Ausbeute: 2·4 g (nahezu quantitativ). ( $C_{28}H_{18}N_2O_4$  Ber: C, 72·37; H, 3·04; N, 9·75; Gef: C, 72·31; H, 2·94; N, 9·93.) IR: C=O: 1695 (stark); NO<sub>2</sub>: 1580 (mittel); C≡N: 2230 (schwach).

### "Synthese, ausgehend von einem Hydrochinondimethyläther"

#### 1. p-Dihydroxy-terephthalsäure-diamid

In 450 ml bei 0° mit Ammoniak gesättigtes Methanol suspendiert man 30 g *p*-Dihydroxy-terephthalsäurediäthylester (hergestellt durch Veresterung von *p*-Dihydroxy-terephthalsäure\* mit Äthylalkohol und konz. Schwefelsäure) und trägt die Suspension sofort in einen Autoclaven ein. Man erhitzt 9 Stunden lang auf 80°, lässt über Nacht abkühlen und saugt die ausgefallenen Kristalle sofort nach dem Herausnehmen des Gefäßes aus dem Autoclaven ab. Das rohe Diamid wird in kalter  $NaOH$  gelöst, filtriert und mit konz. HCl wieder ausgefällt wobei 21·1 g (91% d.Th.) reines Dihydroxy-terephthalsäurediamid erhalten werden. Fp: 300° (Zers., aus Nitrobenzol). ( $C_8H_8N_2O_4$  Ber: C, 49·00; H, 4·21; N, 14·30; Gef: C, 49·00; H, 4·08; N, 14·10%).

#### 2. p-Dimethoxy-terephthalsäure-diamid

Dihydroxy-terephthalsäure-diamid (21·25 g) werden in 220 ml 2n  $NaOH$  zum grössten Teil in der Kälte gelöst und 28 ml Dimethylsulfat zugegeben. Man schüttelt  $\frac{1}{2}$  Stunde lang, wobei allmählich der Dimethyläther ausfällt. Schliesslich führt man die Reaktion durch Erwärmen auf 60° zu Ende. Nach  $\frac{1}{2}$  Stunde kühlte man ab und saugt die schwach gelblichen Kristalle ab und lässt das Filtrat mit weiteren 10 ml Dimethylsulfat über Nacht stehen. Nach dem Absaugen des Niederschlags kann man mit dem Filtrat noch einmal in derselben Weise verfahren, wodurch man noch eine kleine Menge des gewünschten Produktes erhält. Die gesamte Ausbeute beträgt 16·7 g (d.i. 69% d.Th.). Die aus Wasser umkristallisierte Substanz zersetzt sich oberhalb von 290°C unter Blaufärbung. IR: NH: 3200 cm<sup>-1</sup>; C=O: 1675 cm<sup>-1</sup> NH-Deformation: 1640 cm<sup>-1</sup>. ( $C_{10}H_{12}N_2O_4$  Ber: C, 53·55; H, 5·36; N, 12·50; Gef: C, 53·66; H, 5·68; N, 12·60%).

\* Synthetisiert nach O. Baine, G. F. Adamson, J. W. Barton, J. L. Fitch, D. R. Swayampati, H. Jeskey; *J. Org. Chem.* 19, 510 (1953).

### 3. *p*-Dimethoxy-terephthalsäure-dinitril

Dimethoxy-terephthalsäure-diamid (16·35 g) werden in 900 ml abs. Dimethylformamid in der Hitze zum grössten Teil gelöst und dann bei 100° 13 ml dest. Thionylchlorid zugesetzt. Nachdem man 1 Stunde lang auf 100° erhitzt hat, gibt man weitere 13 ml Thionylchlorid zu. Man hält die Temperatur noch 2 Stunden lang auf 100°, dann kühlte man sehr stark ab und filtriert die ausgeschiedenen, schwach gelblichen Kristalle ab. Das Filtrat wird im Vakuum auf etwa 200 ml eingeengt, mit 10 ml Thionylchlorid versetzt, 1 Stunde auf 100° erhitzt und dann abgekühlt. Es scheiden sich nochmals gelbe Kristalle aus. Die Gesamtausbeute beträgt 9·47 g (d.i. 69·3% d.Th.). Fp: 296–299° (Zers.); IR: CN: 2235 cm<sup>-1</sup>. (C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Ber: C, 63·80; H, 4·25; N, 14·90; Gef: C, 63·60; H, 4·38; N, 15·00%).

### 4. *p*-Dicyan-hydrochinon

Dimethoxy-terephthalsäuredinitril (1 g) wird bei 190° in eine Schmelze von 4·8 g AlCl<sub>3</sub> und 1 g NaCl eingetragen. Nach 25 Minuten ist die Reaktion beendet. Man lässt erkalten, pulverisiert den grüngrauen Schmelzkuchen und kocht ihn in 100 ml Wasser auf. Die erkaltete Lösung wird viermal ausgeäthert, die vereinigten Ätherextrakte mit 2n NaOH ausgeschüttelt, bis die Natronlauge nur noch schwachgrün fluoresziert. Es ist darauf zu achten, dass man möglichst wenig Lauge nimmt. Die alkalische Lösung des Dicyanhydrochinons wird mit konz. HCl angesäuert, wobei das Produkt in hellgelben Kristallen ausfällt. Zur Reinigung kann es aus Wasser unter Zusatz von A-Kohle umkristallisiert werden. Die Ausbeute beträgt 0·73 g, d.i. 87·7% d.Th. Die Substanz hat keinen Schmelzpunkt. (C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Ber: C, 60·00; H, 2·50; N, 17·50; Gef: C, 60·10; H, 2·76; N, 17·34%).

### 5. Dicyan-benzochinon

*p*-Dicyan-hydrochinon (0·5 g) werden in 6 ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und 1½ Stunden mit 0·5 ml nitrosen Gasen gerührt. Das Reaktionsprodukt wird abgesaugt, mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und getrocknet. Das so erhaltene Rohprodukt ist ein Gemisch von *p*-Dicyan-benzochinon und *p*-Dicyan-hydrochinon. Es gelang nicht, das Hydrochinon vollständig zum Chinon zu oxydieren. Auch eine Abtrennung von dem nicht oxydierten Produkt war nicht möglich, da das Chinon sehr instabil ist und sich rasch verändert. Immerhin konnte es durch Extraktion mit Benzol angereichert werden. Ein solches Produkt zeigte im IR-Spektrum neben einer starken Carbonylbande noch eine mittelstarke OH-Bande. Die Messung der CT-Absorption des Pyren-Komplexes wurde mit diesem angereicherten Produkt in Methylenechloridlösung durchgeführt.

### 6. 2,6-Dicyanhydrochinondimethyläther

2,6-Dibromhydrochinondimethyläther wurde nach Irvine u. Smith<sup>18</sup> dargestellt. 2,5-Dibromhydrochinondimethyläther (15 g) und 12 g Kupferscyanid werden in 30 ml absolutem Dimethylformamid 14 Stunden lang bei einer Ölbadtemperatur von 140° gerührt. Hierbei färbt sich das Gemisch im Laufe von 10 Stunden tiefbraun. Es wird heiß in eine Lösung von 40 g Eisen-III-chlorid in 10 ml konz. Salzsäure und 60 ml Wasser eingetragen und eine Stunde bei einer Temperatur von 80° stehengelassen. Dabei entwickelt sich etwas Blausäure. Durch Extraktion mit viel Wasser wird der 2,6-Dicyanhydrochinondimethyläther von allen anorganischen Salzen befreit und danach aus Dimethylformamid umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 2·5 g das entspricht 25% d.Th. Fp: 195–196°. (C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Ber: C, 64·00; H, 4·30; N, 15·40; Gef: C, 64·73; H, 4·43; N, 14·99%).

### 7. 2,6-Dicyanhydrochinon

Wasserfreies Aluminiumchlorid (10 g) 2 g getrocknetes und fein pulverisiertes Natriumchlorid und 1 g 2,6-Dicyanhydrochinondimethyläther werden in einem Kolben innigst vermischt und mit Hilfe eines Ölbades rasch auf eine Temperatur von 180–185° gebracht. Der Kolbeninhalt färbt sich dabei langsam dunkelrot. Nach 20 Minuten ist die Entmethylierung zu Ende. Der feste Reaktionskuchen wurde dem Kolben entnommen und portionsweise in Eiswasser eingetragen. Die wässrige Lösung fluoresziert stark grünblau. Sie wird 7 Stunden im Kutscher-Steudel mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wird getrocknet und eingedampft. Ein gelbes kristallines Produkt bleibt

<sup>18</sup> F. M. Irvine und J. Ch. Smith; *J. Chem. Soc.* 1, 75 (1927).

zurück, das sich aus Wasser umkristallisieren lässt. Die Substanz zersetzt sich bei 220–240°. Die Ausbeute beträgt 0·7 g, das entspricht 70% d.Th. ( $C_6H_4O_3N_2$ , Ber: C, 59·50; H, 2·55; N, 17·50; Gef: C, 59·25; H, 2·80; N, 17·40%).

### 8. 2,6-Dicyanbenzochinon

Alle Operationen wurden unter Reinststickstoff als Schutzgas und unter Ausschluss von Feuchtigkeit durchgeführt. In einem 100 ml 2-Halskolben wird 1 g analysenreines 2,6-Dicyanhydrochinon in 15 ml absolutem Tetrachlorkohlenstoff suspendiert. Der Kolbeninhalt wird durch eine Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt und mit einem Magnetrührstäbchen gerührt. 1 ml getrocknete, kondensierte nitrose Gase werden in den Kolben destilliert, wobei sich der Kolbeninhalt dunkelrot färbte. Anschliessend wird noch eine halbe Stunde gerührt und der Kolbeninhalt über eine Fritte abgesaugt. Zur Reinigung wird das 2,6-Dicyanbenzochinon in 50 ml frisch destilliertem, absolutem Methylenchlorid gelöst und das überschüssige Lösungsmittel wieder abdestilliert. Die noch warme Lösung wird anschliessend bis zur beginnenden Trübung mit aromatenfreiem, oleinfreiem, absolutem n-Heptan versetzt. Beim Erkalten scheiden sich gelbe Kristalle ab. Die Operationen des Lösens in Methylenchlorid, des Abdestillierens des überschüssigen Lösungsmittels und des Ausfällens mit n-Heptan wurden noch zweimal wiederholt. Die Ausbeute beträgt etwa 400 mg. Die Substanz besitzt keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich auf der Koflerbank ab 80°. Die Verbindung absorbiert bei der quantitativen Mikrohydrierung 1·01 M Wasserstoff. IR: C=O (aufgespalten) 1661  $\text{cm}^{-1}$  und 1678  $\text{cm}^{-1}$ ; CN = 2242  $\text{cm}^{-1}$ . ( $C_6H_4O_3N_2$ , Ber: C, 60·77; H, 1·27; N, 17·71; O, 20·23; Gef: C, 58·90; H, 1·40; N, 17·80; O, 20·40%).

## B. TETRACYANBENZOCHINON

### 1. Dihydroxy-pyromellithsäurediimid

p-Dihydroxy-pyromellithsäurediimid (2 g) werden in 80 ml konz. Ammoniak gelöst. Die Mischung wird dunkelrot, und es fallen rote Kristalle aus. Diese verschwinden wieder nach einigen Tagen, wobei sich allmählich dunkelrote Kristalle ausscheiden. Nach etwa 9 Tagen filtriert man sie ab, digeriert mit konz. HCl und kristallisiert das erhaltene gelbe Pulver aus Wasser-Dimethylformamid um. oder:

Dihydroxy-pyromellithsäureäthylester (2 g) werden in 60 ml konz. NH<sub>3</sub> gelöst und eine Stunde im Autoclaven auf 70° erhitzt. Das blauschwarze Pulver wird aufgearbeitet wie oben beschrieben. ( $C_{10}H_4N_2O_8$ , Ber: N, 11·29; Gef: N, 10·95%).

### 2. 2,5-Dicyan-3,6-dibrom-benzochinon

Dihydroxy-dibrom-terephthalsäuredinitril (12·1 g) werden in 120 ml trockenem CCl<sub>4</sub> suspendiert und 12 ml kondensierte nitrose Gase zugegeben. Die Mischung wird eine Stunde lang bei Zimmertemperatur unter Ausschluss von Feuchtigkeit gerührt und dann abfiltriert. Das entstandene gelbe Chinon wird mit wasserfreiem CCl<sub>4</sub> gewaschen, in warmem trockenem Benzol gelöst und die im Vakuum etwas eingeengte Lösung mit dem gleichen Volumen n-Heptan versetzt. Das ausgefallene gelbe Kristallpulver wird abgesaugt und unter Feuchtigkeitsausschluss vom Heptan befreit. (Ausbeute 9·5 g, d.i. 95% d.Th. ( $C_6Br_2N_2O_8$ , Ber: C, 30·39; N, 8·86; Br, 50·6; Gef: C, 29·66; N, 9·27; Br, 50·2%).)

2,5-Dicyan-3,6-dibrom-hydrochinon. Zu einer Schmelze von 32 g wasserfreiem AlCl<sub>3</sub> und 6·5 g NaCl werden bei 175–185° 7 g feinpulvlerierte Dimethoxy-dibrom-terephthalsäuredinitril zugegeben. Man röhrt um und lässt die Mischung eine halbe Stunde bei dieser Temperatur. Dann lässt man erkalten, pulvlerierte den grünlichen Schmelzkuchen und kocht ihn mit starker Salzsäure auf. Den abzentrifugierten grüngrauen Rückstand wäscht man mit Wasser aus und trocknet ihn. Zur Reinigung wird aus NaOH-HCl umgefällt. Ausbeute: 5·9 g, d.i. 92·5 d.Th. IR: CN 2222  $\text{cm}^{-1}$  (stark); OH 3125  $\text{cm}^{-1}$  (sehr breit). ( $C_6H_2Br_2N_2O_8$ , Ber: C, 30·21; H, 0·63; N, 8·81; Br, 50·25; Gef: C, 30·34; H, 0·80; N, 8·96; Br, 50·39%). Diacetylester. Fp: 218° (farblose Nadeln aus Eisessig).

2,5-Dicyan-3,6-dibrom-hydrochinondimethyläther. Trockenes Dimethoxy-dibrom-terephthalsäurediamid (9·5 g) werden in 50 ml abs. Dimethylformamid gelöst. (Das Dimethylformamid wird zuvor über CaH<sub>2</sub> destilliert.) Zu der braunen kalten Lösung gibt man 10 ml zweifach destilliertes Thionylchlorid. Während der Zugabe kühlte man die Mischung mit Eis-Kochsalz. Die Temperatur soll möglichst niedrig, am besten nicht über 30° sein. Wenn die Reaktion abgeklungen ist, was man am Sinken der Temperatur erkennt, nimmt man das Gefäß aus der Kühlflüssigkeit heraus und lässt

es bei Zimmertemperatur noch eine Stunde stehen. Dann kühlte man nochmals stark ab und filtriert die ausgefallenen farblosen Kristalle ab. Fp: 258°; Ausbeute: 4·9 g, d.i. 57·7% d.Th. IR: CN = 2220 cm<sup>-1</sup>. (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Ber: C, 34·70; H, 1·74; N, 8·10; Br, 46·20; Gef: C, 34·57; H, 1·93; N, 7·85; Br, 46·05%).

**2,5-Dimethyl-3,6-dibrom-terephthalsäurediamid.** Das rohe, aus 44 g 2,5-Dimethoxy-3,6-dibromterephthalsäure dargestellte Säurechlorid wird in 450 ml trockenem Benzol gelöst. In diese Lösung leitet man unter Wasserkühlung einen mässig starken NH<sub>3</sub>-Strom ein. Es ist zweckmässig, dabei kräftig zu rühren. Die entstandene dicke Paste wird abfiltriert, durch Trocknen vom Benzol befreit und durch wiederholtes Waschen mit Wasser das Ammonchlorid entfernt. Aus Nitrobenzol kristallisiert die Verbindung in farblosen Kristallen, die sich oberhalb 280°C zersetzen. Ausbeute: 37·7 g, d.i. 86·4% d.Th. IR: Amidbanden: 1667 cm<sup>-1</sup>; 1620 cm<sup>-1</sup>. (C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Ber: C, 31·40; H, 2·63; N, 7·34; Br, 41·80; Gef: C, 31·68; H, 2·86; N, 7·50; Br, 41·70%).

### 3. 2,5-Dicyan-3,6-dichlor-benzochinon

2,5-Dicyan-3,6-dichlor-hydrochinon (20 g) werden in 100 ml trockenem CCl<sub>4</sub> suspendiert, mit 15 ml nitrosen Gasen versetzt und 2½ Stunden lang unter Feuchtigkeitsausschluss gerüht. Dann wird das gelbbraune Pulver abfiltriert, mit CCl<sub>4</sub> gewaschen und in warmem Benzol gelöst. Die vorsichtig eingeengte Benzollösung wird mit dem gleichen Volumen n-Heptan versetzt und die ausgeschiedenen gelben Kristalle abfiltriert. Ausbeute: 18·8 g, d.i. 95% d.Th. (C<sub>8</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Ber: C, 42·29; N, 12·34; Cl, 31·21; Gef: C, 42·45; N, 12·32; Cl, 31·50%).

**2,5-Dicyan-3,6-dichlor-hydrochinon.** 2,5-Dicyan-3,6-dichlor-hydrochinondimethyläther (25 g) werden fein pulverisiert und in einem geschlossenen Rundkolben mit 75 g gepulvertem wasserfreiem Aluminiumchlorid innig vermischt. Man erhitzt 2½ Stunden lang auf 180–190°, trägt dann das abgekühlte gelbe Pulver in halbkonzentrierte Salzsäure ein und kocht auf. Nach dem Abkühlen filtriert man ab und kocht den Rückstand noch einmal mit verdünnter HCl auf. Nach Absaugen und Trocknen erhält man 20·3 g Dicyan-dichlorhydrochinon, d.i. 91% d.Th. Fp: oberhalb 250° (Zers.). (C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Ber: C, 42·00; H, 0·87; N, 12·21; Cl, 30·95; Gef: C, 41·77; H, 0·85; N, 11·97; Cl, 30·70%).

**2,5-Dicyan-3,6-dichlor-hydrochinondimethyläther.** 2,5-Dimethoxy-3,6-dichlor-terephthalsäurediamid (56·5 g) werden in 4 Portionen in je 75 ml abs. Dimethylformamid gelöst. Die braunen Lösungen werden in Trockeneis gekühlt und mit jeweils 15 ml doppelt destilliertem Thionylchlorid versetzt. Nun entfernt man die Kühlung und wartet den Eintritt der Reaktion ab, was an der Erwärmung und am Klarwerden der vorher trüben Lösungen zu erkennen ist. Sobald die Temperatur auf etwa 30° gestiegen ist, bringt man das Gefäß in ein Wasserbad und hält diese Temperatur solange bis die Reaktion abgeklungen ist. Dann lässt man noch 1 Stunde bei Zimmertemperatur stehen, kühlte und filtriert ab. Fp: 213° (aus Eisessig umkristallisiert: farblose Nadeln); IR: CN 2250 cm<sup>-1</sup>. (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Ber: C, 46·70; H, 2·34; N, 10·90; Cl, 27·59; Gef: C, 46·94; H, 2·58; N, 11·00; Cl, 27·45%).

**2,5-Dicarbonamido-3,6-dichlor-hydrochinondimethyläther.** 1,4-Dimethoxy-3,6-dichlor-terephthalsäure (60 g) werden mit 250 ml Thionylchlorid auf dem Wasserbad am Rückfluss gekocht. Es ist zweckmässig, das Thionylchlorid vorher einmal zu destillieren. Nach 2 Stunden ist eine klare Lösung entstanden, die HCl-Entwicklung hat aufgehört. Nach insgesamt 3 Stunden dampft man zur Trockne ein, das Säurechlorid bleibt als kristalline Masse zurück. Man löst es in 400 ml trockenem Benzol und leitet unter Wasserkühlung einen mässig starken NH<sub>3</sub>-Strom ein, wobei man kräftig röhrt. Nach etwa 5 Stunden ist die Umsetzung beendet. Man filtriert die entstandene dicke Masse ab, befreit sie vom Benzol und wäscht das beigemengte Ammonchlorid mit Wasser aus. Ausbeute: 56·5 g, d.i. 94·7% d.Th. Fp: oberhalb 310° (Zers.). (C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> Ber: C, 41·00; H, 3·44; N, 9·56; Cl, 24·20; Gef: C, 41·03; H, 3·55; N, 9·81; Cl, 24·50%).

**1,4-Dimethoxy-3,6-dichlor-terephthalsäure.** 2,5-Dimethoxy-3,6-dichlorhydrochinon-dicarbonsäure-diäthylester (77 g) werden in einer Lösung von 55 g KOH in 360 ml Methanol 1 Stunde unter Röhren am Rückfluss gekocht. Nach kurzer Zeit entsteht eine klare Lösung, dann fällt das Kaliumsalz der entstandenen Säure aus. Man dampft zur Trockne ein, löst den Rückstand in Wasser, filtriert und säuert das Filtrat mit konz. HCl an. Dabei scheiden sich farblose Kristalle aus. Nach dem Absaugen und Trocknen erhält man 60 g, d.i. 95% d.Th., des gewünschten Produkts. Fp: 225–230° (Zers.). (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>4</sub>O<sub>6</sub> Ber: C, 40·68; H, 2·74; Cl, 24·02; Gef: C, 40·86; H, 2·52; Cl, 24·21%).

#### 4. 2,5-Dicyan-3,6-dimethoxy-benzochinon

Dicyan-dibrombenzochinon (1 g) wird in 20 ml abs. Methanol aufgekocht, wobei zunächst eine klare Lösung entsteht, aus der sich schon in der Hitze ein gelbes Pulver abzuscheiden beginnt. Man kühlt ab und filtriert, wobei man 0,67 g, d.i. 95 % d.Th., des gewünschten Produkts erhält. Fp: 230° (aus Eisessig umkristallisiert); IR: CN 2215 cm<sup>-1</sup>; CO 1670 cm<sup>-1</sup>. (C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Ber: C, 55,05; H, 2,76; N, 12,84; Gef: C, 55,29; H, 2,73; N, 12,82%).

#### 5. Cyananilsäure

(a) Aus 2,5-Dicyan-3,6-dibrom-benzochinon. 2,5-Dicyan-3,6-dibrom-benzochinon wird mit verdünnter NaOH gekocht, bis eine klare Lösung entstanden ist. Beim Abkühlen scheidet sich das Natriumsalz der Cyananilsäure in gelbbraunen Nadeln aus. Zur Reinigung löst man es in Wasser auf, filtriert und versetzt mit starker NaOH. Die nun ausgeschiedenen gelben Nadeln werden in Wasser gelöst und mit konz. HCl die Cyananilsäure ausgefällt. Sie kristallisiert in gelben Nadeln, die aus Nitrobenzol umkristallisiert werden können.

(b) Aus 2,5-Dicyan-3,6-dimethoxy-benzochinon. Behandelt man analog der oben gegebenen Vorschrift Dicyandimethoxy-benzochinon mit Natronlauge, so bekommt man ebenfalls Cyananilsäure. (C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O Ber: C, 42,40; H, 2,66; N, 12,40; Gef: C, 42,25; H, 3,32; N, 12,38%). Durch reduktive Acetylierung der Cyananilsäure wird die Tetraacetylverbindung erhalten. (C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub> Ber: C, 53,40; H, 3,34; H, 7,78; Gef: C, 53,61; H, 3,60; N, 7,57%).

#### 6. 2,5-Dicyan-3,6-dimorpholinyl-benzochinon

2,5-Dicyan-3,6-dimethoxy-benzochinon (1,5 g) werden in 200 ml abs. Acetonitril gelöst und ca. 4 ml Morpholin zugesetzt. Es entsteht zunächst eine rote Lösung, die kurz aufgekocht wird, wobei sich schon in der Hitze rote Nadeln ausscheiden. Nach dem Abkühlen wird das Produkt abgesaugt, mit wenig Acetonitril gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 1,9 g, d.i. 84 % d.Th. Fp: 230–231° (Zers.) (aus Eisessig); IR: CN 2191 cm<sup>-1</sup>; CO 1629 cm<sup>-1</sup>. (C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> Ber: C, 58,50; H, 4,88; N, 17,07; Gef: C, 58,29; H, 4,89; N, 17,27%).

#### 7. 2,5-Dicyan-3,6-dipiperidinyl-benzochinon

2,5-Dicyan-3,6-dimethoxy-benzochinon (2,5 g) werden in 40 ml Acetonitril gelöst und einige Tropfen Piperidin zugesetzt. Nach einigen Stunden kristallisieren 0,14 g rote Nadeln aus, der Rest wird durch Einengen gewonnen. Ausbeute: 90 % d.Th. (aus Benzol rote Nadeln). (C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> Ber: C, 66,67; H, 6,17; N, 17,29; Gef: C, 66,41; H, 6,26; N, 17,40%).

#### 8. Tetracyan-hydrochinon

(a) Aus 2,5-Dicyan-3,6-dibrom-benzochinon. 2,5-Dicyan-3,6-dibrom-benzochinon (4 g) werden zu einer Lösung von 2,7 g NaCN in 200 ml abs. Methanol gegeben und eine halbe Stunde am Rückfluss gekocht. Dann wird die entstandene rote Lösung abgekühlt und solange HCl eingeleitet, bis die Farbe nach braun umschlägt. Man dampft zur Trockne ein und extrahiert den Trockenrückstand mehrmals mit Äther. Die braunen grün fluoreszierenden Ätherextrakte werden vereinigt und zwecks Reinigung des Tetracyanhydrochinons in das Morphininsalz übergeführt. Dazu tropft man in die ätherische Lösung Morphin ein, wobei sich ein roter Niederschlag bildet. Er wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus abs. Methanol umkristallisiert. Aus der Mutterlauge erhält man durch Ätherzusatz noch eine zweite Fraktion des Salzes. Insgesamt bekommt man 1,05 g Morphininsalz. Das freie Hydrochinon erhält man, wenn man das Salz in möglichst wenig Wasser auflöst und mit HCl ansäuert. Dabei scheiden sich grüngelbe Kristalle aus. Durch Ausäthern der wässrigen Lösung gewinnt man noch etwas Hydrochinon. Ausbeute: 0,31 g, d.i. 11,3 % d.Th. Zur weiteren Reinigung verfährt man, wie folgt: Das Produkt wird in der gerade notwendigen Menge kochenden Eisessigs gelöst und eine konz. Methylchloridlösung von Pyren, etwa der gleichen Gewichtsmenge wie Tetracyanhydrochinon, zugegeben. Nach dem Erkalten wird der rote Komplex abfiltriert und entweder solange mit heißem Benzol extrahiert, bis er sich gelb gefärbt hat oder in heißem Dioxan gelöst und die beim Abkühlen auskristallisierten gelben Nadeln isoliert. Diese oder der Extraktionsrückstand des Pyrenkomplexes werden anschliessend aus Eisessig umkristallisiert: gelbe Nadeln, Fp: 250° (Zers.); IR: OH 3150 cm<sup>-1</sup> (breit); CN 2237 cm<sup>-1</sup> (stark); 2257 cm<sup>-1</sup> (stark). (C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Ber: C, 57,15; H, 0,95; N, 26,86; Gef: C, 57,38; H, 1,03; N, 26,59%).

Dimorpholinsalz IR: CN 2175  $\text{cm}^{-1}$  (stark). ( $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_4$  Ber: C, 56·25; H, 5·21; Gef: C, 56·46; H, 5·46%).

(b) *Aus 2,5-Dicyan-3,6-dichlor-benzochinon.* Die Synthese aus 2,5-Dicyan-3,6-dichlor-benzochinon erfolgt nach der unter (a) gegebenen Vorschrift und verläuft mit praktisch der gleichen Ausbeute.

#### 9. *Tetracyanbenzochinon (Cyananil)*

Tetracyanhydrochinon (0·2 g) werden in 12 ml trockenem  $\text{CCl}_4$  suspendiert und mit 0·5 ml nitrosen Gasen 4 Stunden lang gerührt. Dann wird abfiltriert, am besten unter einem Schutzgas, z.B.  $\text{CO}_2$ , um den Zutritt von Luftfeuchtigkeit auszuschliessen. Das Rohprodukt wird mit  $\text{CCl}_4$  gewaschen und dann wiederholt mit kochendem abs. Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden eingeeengt, in der Kälte kristallisiert das Chinon in gelben Nadeln aus. Durch n-Heptan-Zusatz (aromatenfrei, oleinfrei, trocken) scheidet sich noch eine zweite Fraktion aus. Fp: oberhalb 200° (Zers. unter Blaufärbung der Kapillarwand); IR: CO 1698  $\text{cm}^{-1}$  (stark); CN 2330  $\text{cm}^{-1}$  (schwach). ( $\text{C}_{10}\text{N}_4\text{O}_4$  Ber: C, 57·70; N, 26·90; Gef: C, 57·56; N, 27·08%).

#### 10. *Tetracyanbenzochinon-Pyren-Komplex*

Rohes Tetracyanbenzochinon wird in abs. Methylenchlorid gekocht und filtriert. Die klare Lösung wird mit überschüssigem Pyren, in Methylenchlorid gelöst, versetzt. Es entsteht sofort eine tiefblaue Lösung, aus der sich schwarze glänzende Nadeln ausscheiden. Die Ausbeute ist in Bezug auf Tetracyanbenzochinon praktisch quantitativ. Die schwarzen Nadeln des Komplexes lassen sich aus Eisessig umkristallisieren. Kein Schmelzpunkt, Zers. oberhalb 350°; IR: CO 1675  $\text{cm}^{-1}$  (stark). ( $\text{C}_{26}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_4$  Ber: C, 76·10; H, 2·40; N, 13·66; Gef: C, 76·26; H, 2·67; N, 13·74%).