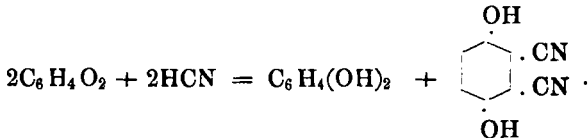


105. Johannes Thiele und J. Meisenheimer: Ueber die  
Addition von Blausäure an Chinon.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Academie der  
Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 27. Februar.)

Während fertige Blausäure sich mit Chinon nicht vereinigt<sup>1)</sup>,  
lagert sich nascirende Blausäure ziemlich glatt an, unter Bildung von  
Dicyanhydrochinon und Hydrochinon,



Ein Monocyanhydrochinon wurde bei dieser Reaction bis jetzt  
nicht aufgefunden.

Die Constitution des Dicyanhydrochinons geht daraus hervor,  
dass es einerseits die Reactionen eines Hydrochinons zeigt (Alkali-  
löslichkeit, Oxydirbarkeit) und andererseits durch concentrirte Schwefel-  
säure leicht in ein Imid, das *p*-Dioxyphthalimid, übergeht.

Dieses lässt sich weiterhin in *p*-Dioxybenzoësäure umwandeln.

*o*-Dicyanhydrochinon,  $C_6H_2(CN)_2(OH)_2 + 2H_2O$ .

20 g Chinon werden in 600 ccm Alkohol<sup>2)</sup> gelöst und mit  
25 ccm vorher mit Alkohol verdünnter Schwefelsäure versetzt. Dann  
trägt man bei Zimmertemperatur (Kühlung) allmählich concentrirte  
Cyankaliumlösung ein, bis die Flüssigkeit, welche braun geworden  
ist, grüne Fluorescenz zeigt und alkalisch reagirt. Darauf macht man  
wieder schwefelsauer und destillirt den Alkohol unter vermindertem  
Druck möglichst vollständig ab. Aus dem Rückstande fällt beim Ver-  
setzen mit Wasser das Dicyanhydrochinon in bräunlichen Blättchen,  
die aus Wasser mit Thierkohle umkrystallisirt werden. Die Mutter-  
laugen enthalten reichlich Hydrochinon. Ausbeute an reinem Dicyan-  
hydrochinon über 70 pCt. der Theorie.

0.4324 g Sbst.: 0.0797 g H<sub>2</sub>O (im Vacuum).

$C_8H_4O_2N_2 + 2H_2O$ . Ber. H<sub>2</sub>O 18.37. Gef. H<sub>2</sub>O 18.43.

0.1677 g Sbst.: 0.3688 g CO<sub>2</sub>, 0.0401 g H<sub>2</sub>O. — 0.1597 g Sbst.: 25.1 ccm  
N (12°, 715 mm).

$C_8H_4O_2N_2$ . Ber. C 60.00, H 2.50, N 17.50.

Gef. » 59.98, » 2.66, » 17.54.

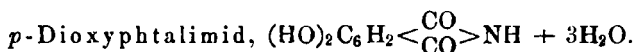
Dicyanhydrochinon krystallisirt aus Wasser in schwach gelblichen  
Blättchen, die ihr Krystallwasser im Vacuum verlieren und dabei fast

<sup>1)</sup> Levy und Schultz: Ann. d. Chem. 210, 143.

<sup>2)</sup> In wässriger Lösung sind die Ausbeuten weit schlechter.

weiss werden und sich bei etwa 230° schwärzen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, in Benzol oder Chloroform, leicht in heissem Wasser, in Alkohol, Aether, Eisessig und Essigester. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung sehr intensiv blau-violett. Die wässrige Lösung zeigt schwach blaue Fluorescenz, die durch Leitungswasser sehr stark himmelblau, durch Säuren schwach violett wird. In Alkalien, auch Soda, löst sich der Körper leicht mit gelber Farbe und sehr starker, grüner Fluorescenz.

Gegen wässrige Alkalien oder Säuren ist das Dinitril äusserst beständig; die alkalische Lösung reducirt Silberlösung.



5 g wasserhaltiges Dicyanhydrochinon werden in 20 ccm concentrirter Schwefelsäure gelöst und 15–20 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt.

Nach dem Verdünnen mit dem doppelten bis vierfachen Volumen kalten Wassers scheidet sich das Dioxyphthalimid langsam in gelben Nadeln ab. Ausbeute etwa 90 pCt. der Theorie. Dioxyphthalimid ist schwer löslich in kaltem Wasser mit intensiv gelber Farbe und saurer Reaction, leichter in heissem. Kocht man die Lösung ein, so scheiden sich fast farblose, compacte Krystalle ab, die unter der kalten Flüssigkeit oder an der Luft rasch gelb werden. Das Imid ist über 240° noch nicht geschmolzen. Die gelben Nadeln wurden analysirt.

0.4785 g Sbst. (lufttrocken): 0.1102 g H<sub>2</sub>O (über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>4</sub> + 3H<sub>2</sub>O.  
Ber. H<sub>2</sub>O 23.18. Gef. H<sub>2</sub>O 23.03.

0.1043 g Sbst. (vacuumtrocken): 7.45 ccm N (11°, 723 mm). — 0.1338 g Sbst.: 0.2631 g CO<sub>2</sub>, 0.0356 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>4</sub>. Ber. C 53.63, H 2.79, N 7.82.

Gef. » 53.63, » 2.96, » 8.09.

Die gelbe wässrige Lösung fluorescirt grün, die alkalische ist orange mit intensiv gelbgrüner, die saure fast farblos mit blaugrüner Fluorescenz.

Mehrstündiges Kochen mit starker Salzsäure wandelt das Imid in *p*-Dioxybenzoësäure um, welche sich in langen Nadeln ausscheidet und durch Umkrystallisiren aus Wasser mit Thierkohle in farblosen Prismen vom Schmp. 200° erhalten wurde.

0.1564 g Sbst.: 0.3120 g CO<sub>2</sub>, 0.0567 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 54.54, H 3.89.

Gef. » 54.41, » 4.03.

Die Untersuchung des Dicyanhydrochinons wird fortgesetzt.