

Polycyanbenzole, V¹⁾

Ein einfacher Zugang zum Tetracyanhydrochinon. Darstellung der 1,4-Dihalogen-tetracyanbenzole

Lóránt Bucsis²⁾ und Klaus Friedrich *

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i. Br.

Eingegangen am 27. November 1975

Chloranil (6), Bromanil (1), 2,5-Dibrom-3,6-dimethoxy-*p*-benzochinon (4) und 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon (8) reagieren mit Cyanid-Ionen zu den entsprechenden *ortho*-dicyan-substituierten Hydrochinonen 2, 5 und 7 sowie zum Tetracyanhydrochinon (3). Durch Einwirkung von Phosphorylhalogenid/Pyridin auf 3, dessen Dimethyläther 3a oder das Diacetat 3b entsteht 1,4-Dichlor- (15) bzw. 1,4-Dibrom-2,3,5,6-tetracyanbenzol (16). Nach der gleichen Methode wird aus 1,3,5-Tricyan-2,4,6-trimethoxybenzol (17) das 1,3,5-Tribrom-2,4,6-tricyanbenzol (18) erhalten. Die Umsetzung von 15 mit Kaliumfluorid bzw. Kaliumjodid ergibt 1,2,4,5-Tetracyan-3,6-difluorbenzol (19) bzw. 1,2,4,5-Tetracyan-3,6-dijodbenzol (20).

Polycyanobenzenes, V¹⁾

An Easy Access to Tetracyanohydroquinone. Preparation of the 1,4-Dihalogeno-tetracyanobenzenes

Chloranil (6), bromanil (1), 2,5-dibromo-3,6-dimethoxy-*p*-benzoquinone (4), and 2,3-dichloro-5,6-dicyano-*p*-benzoquinone (8) react with cyanide ions to give the corresponding *ortho*-dicyano-substituted hydroquinones 2, 5, and 7 as well as tetracyanohydroquinone (3). With phosphoryl halides/pyridine, 3, its dimethyl ether 3a, and its diacetate 3b yield 1,4-dichloro- (15) and 1,4-dibromo-2,3,5,6-tetracyanobenzene (16). Similarly 1,3,5-tricyano-2,4,6-trimethoxybenzene (17) is converted into 1,3,5-tribromo-2,4,6-tricyanobenzene (18). Reaction of 15 with potassium fluoride or potassium iodide yields 1,2,4,5-tetracyano-3,6-difluorobenzene (19) and 1,2,4,5-tetracyano-3,6-diiodobenzene (20), resp.

Über die nucleophile Substitution an halogenierten Cyanbenzolen liegt inzwischen eine Reihe von Untersuchungen vor. So lassen sich Halogenatome am Pentachlorbenzonnitril^{3,4)}, Tetrachloris- und -terephthalonitril⁴⁾ sowie an den halogenierten 1,3,5-Tricyanbenzolen⁵⁻⁸⁾ gegen Nucleophile austauschen. Entsprechende Reaktionen sind auch

¹⁾ IV. Mittel.: K. Friedrich und S. Oeckl, Chem. Ber. 106, 3803 (1973).

²⁾ Teil der Dissertation L. Bucsis, Univ. Freiburg i. Br. 1972.

³⁾ American Cyanamid Co. (Erf. G. P. Poeschel und J. A. Pankarich), US-Pat. 3764697 (19. April 1972) [C. A. 80, 6948p (1974)]; Jefferson Chemical Co., Inc. (Erf. L. W. Watt jr.), US-Pat. (3. Mai 1971) 3798255 [C. A. 80, 120595w (1974)].

⁴⁾ G. Beck und E. Degener, Liebigs Ann. Chem. 716, 47 (1968).

⁵⁾ K. Wallenfels, F. Witzler und K. Friedrich, Tetrahedron 23, 1845 (1967).

⁶⁾ K. Wallenfels, F. Witzler und K. Friedrich, Tetrahedron 23, 1353 (1967).

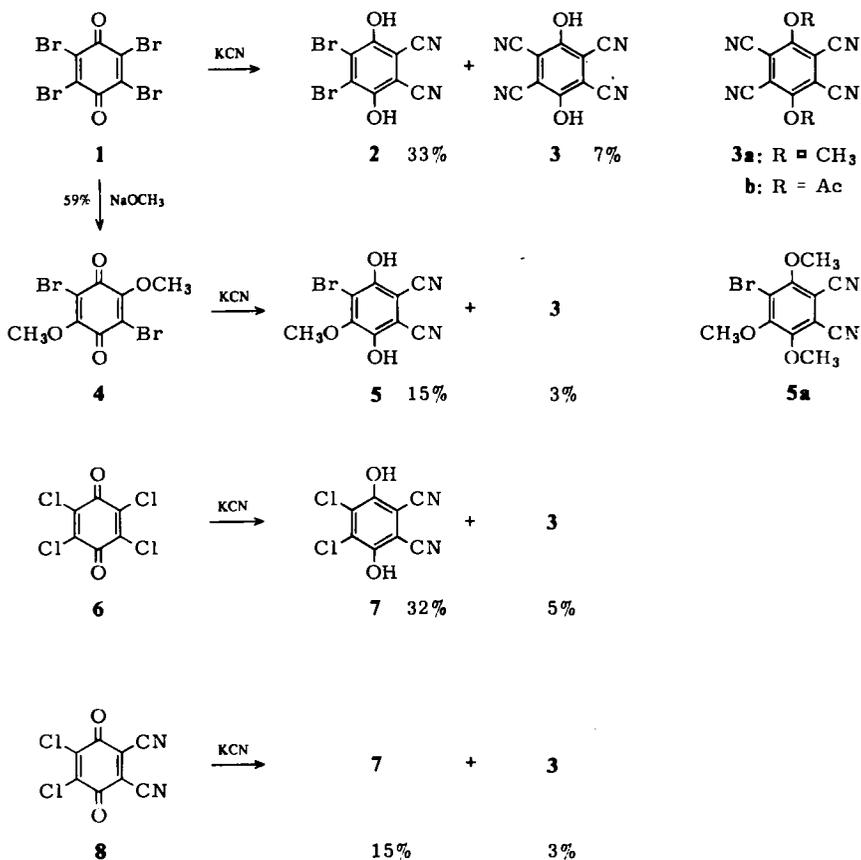
⁷⁾ K. Friedrich und H. Straub, Chem. Ber. 103, 3363 (1970).

⁸⁾ J. Bretschneider und K. Wallenfels, Tetrahedron 24, 1063 (1968).

von Chlorpentacyanbenzol und von Hexacyanbenzol bekannt⁹⁻¹¹). Als Zugang zu den 1,4-disubstituierten 2,3,5,6-Tetracyanbenzolen benötigten wir 1,4-Dihalogen-2,3,5,6-tetracyanbenzole, deren Halogenatome sich analog gegen andere Substituenten austauschen lassen sollten. Als Ausgangsmaterial bot sich das Tetracyanhydrochinon (3) an, dessen Darstellung^{12,13}) allerdings 11 Stufen erforderte. Es galt zunächst, für 3 eine einfachere Synthese zu entwickeln und für die Überführung der Hydroxygruppen in Halogen-substituenten ein brauchbares Verfahren zu finden.

Tetracyanhydrochinon (3)

Substitutionsreaktionen an *p*-Benzochinonen mit Blausäure bzw. Cyanid-Ionen unterscheiden sich insofern vom üblichen Reaktionsverlauf mit Nucleophilen, als bei ihnen die Zweitsubstitution nicht in *para*- oder *meta*-Stellung, sondern *ortho* zur ersten Cyangruppe



⁹⁾ K. Friedrich und S. Oeckl, Chem. Ber. **106**, 2361 (1973).

¹⁰⁾ K. Friedrich und S. Oeckl, Chem. Ber. **106**, 3796 (1973).

¹¹⁾ K. Friedrich und S. Oeckl, Chem. Ber. **106**, 3803 (1973).

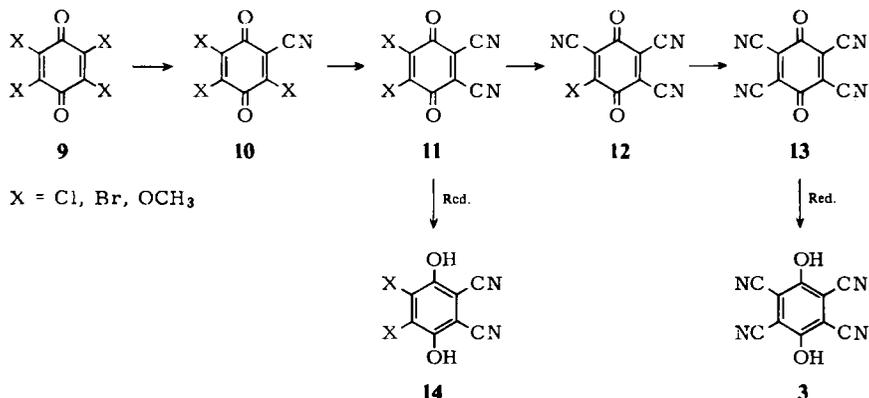
¹²⁾ K. Wallenfels und G. Bachmann, Angew. Chem. **73**, 142 (1961).

¹³⁾ K. Wallenfels, G. Bachmann, D. Hofmann und R. Kern, Tetrahedron **21**, 2239 (1965).

erfolgt¹⁴⁾. Dieses Verhalten läßt sich durch die erhöhte Elektrophilie der *ortho*-Position erklären^{13, 15)}. Eine weitere Besonderheit der Reaktion schien das ausschließliche Auftreten von Disubstitutionsprodukten bzw. ihrer Hydrochinone zu sein. Nun wird jedoch in vielen Fällen bei der Umsetzung von Tetrahalogenbenzochinonen mit Nucleophilen Tetrasubstitution beobachtet¹⁴⁾, weshalb wir trotz der Befunde in der Literatur^{12, 13)} die Reaktion halogener Benzochinone mit Cyanid-Ionen untersuchten.

Wir fanden, daß bei der Umsetzung mit Kaliumcyanid in Methanol/Wasser sowohl Bromanil (1), als auch Chloranil (6), neben den *ortho*-Disubstitutionsprodukten in geringer Ausbeute das Tetrasubstitutionsprodukt ergeben. Entsprechend reagierte auch das 2,5-Dibrom-3,6-dimethoxy-*p*-benzochinon (4) und das 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon (8). Es wurden jeweils die entsprechenden Hydrochinone isoliert, da die Cyanbenzochinone wegen ihres hohen Oxidationspotentials durch Cyanid-Ionen¹⁶⁾, u. U. wohl auch durch Wasser oder Alkohole reduziert werden^{17, 13)}.

Die Hydrochinone 3 und 5 wurden zur Charakterisierung mit Diazomethan in ihre Dimethyläther 3a bzw. 5a übergeführt, von 3 außerdem das Diacetat 3b dargestellt. Die *ortho*-Stellung der Cyangruppen in 5 ist nicht belegt, erscheint aber wahrscheinlich, da bis jetzt keine *meta*-Disubstitution durch Cyanid bei Benzochinonen beobachtet wurde^{13, 17)}. Wir nehmen an, daß die Reaktion der Chinone 1, 4, 6 und 8 mit Cyanid in einer stufenweisen nucleophilen Substitution 9 → 13 besteht, wobei 10 → 11 und 12 → 13 die schnellsten Teilschritte sein dürften, da bei ihnen der Austausch des Vinylsubstituenten X zusätzlich durch eine CN-Gruppe erleichtert wird.



Dies hat zur Folge, daß nur die Reduktionsprodukte von 11 und 13, nämlich die Hydrochinone 14 und 3, gefunden werden. Eine weitere Stütze für unsere Annahme ist die Reaktion 8 → 7 + 3, die Chinone des Typs 11 als Zwischenprodukte wahrscheinlich macht.

¹⁴⁾ K. Th. Finley, in *The Chemistry of the Quinonoid Compounds, Part II* (S. Patai Herausgeber), S. 1073ff., John Wiley & Sons, London-New York-Sidney-Toronto 1974.

¹⁵⁾ C. F. H. Allen und C. V. Wilson, *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1756 (1941).

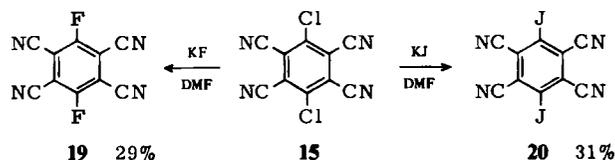
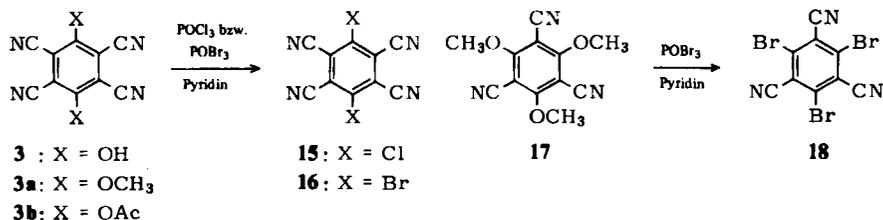
¹⁶⁾ G. A. Reynolds und J. A. Van Allan, *J. Org. Chem.* **29**, 3591 (1964); D. Walker und J. D. Hiebert, *Chem. Rev.* **67**, 153 (1967); zum Redox-Verhalten des Cyanid-Ions s. a.: Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Kohlenstoff, Teil D: Lieferung 1, S. 32, Verlag Chemie, Weinheim 1971.

¹⁷⁾ J. Thiele und F. Günther, *Liebigs Ann. Chem.* **349**, 45 (1906).

Trotz der niedrigen Ausbeuten ist die hier beschriebene Darstellungsmethode für **3** infolge des wesentlich geringeren Arbeitsaufwandes und der Billigkeit der Halogenanile der bisherigen^{12,13)} vorzuziehen.

1,4-Dihalogen-tetracyanbenzole

Ein Nachteil der Synthese des 1,4-Dichlor-2,3,5,6-tetracyanbenzols (**15**) aus Tetracyan-*p*-phenylendiamin¹⁸⁾ ist die schlechte Zugänglichkeit der Ausgangsverbindung. Wie wir fanden, lassen sich die Hydroxygruppen in **3** mit Phosphorpentachlorid in Phosphorylchlorid oder noch besser mit einer Mischung aus Phosphorylchlorid und Pyridin gegen Chlor austauschen. Das letztgenannte Reagens wurde bereits zum Austausch von Hydroxy- und Methoxygruppen in Nitroaromaten¹⁹⁾ und Polycyanbenzolen^{9,11)} herangezogen. Außer **3**, welches in 53 % Ausbeute die Dichlorverbindung **15** liefert, lassen sich der Dimethyläther **3a** (72 %) oder das Diacetat **3b** (53 %) als Ausgangsprodukte verwenden. Bei der entsprechenden Einwirkung von Phosphorylbromid/Pyridin auf **3** oder den Dimethyläther **3a** erhält man die Dibromverbindung **16** in 43 % bzw. 66.5 % Ausbeute.



Am Beispiel der Umwandlung von 1,3,5-Tricyan-2,4,6-trimethoxybenzol²⁰⁾ (**17**) mit Phosphorylbromid/Pyridin in 1,3,5-Tribrom-2,4,6-tricyanbenzol (**18**) konnten wir zeigen, daß das Verfahren sich auch zur gleichzeitigen Einführung von drei Halogensubstituenten eignet.

Die Dichlorverbindung **15** wurde durch Umsetzung mit Kaliumfluorid bzw. Kaliumjodid in Dimethylformamid in das 1,2,4,5-Tetracyan-3,6-difluorbenzol (**19**) und das 1,2,4,5-Tetracyan-3,6-dijodbenzol (**20**) übergeführt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie Herrn Prof. Dr. K. Wallenfels für die Unterstützung dieser Arbeit. Weiter gilt unser Dank den Farbwerken Hoechst AG für die Überlassung von Chemikalien und der Sandoz AG, Basel, für die Ausführung der Mikroanalysen.

¹⁸⁾ O. W. Webster, M. Brown und R. E. Benson, J. Org. Chem. 30, 3250 (1965).

¹⁹⁾ G. P. Sharnin, B. I. Buzykin, V. V. Nurgatin und I. E. Moisaik, Zh. Org. Khim. 3, 82 (1967) [C. A. 66, 94749 (1967)].

²⁰⁾ H. Straub, Diplomarbeit, Univ. Freiburg i. Br. 1969.

Experimenteller Teil

Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte sind nicht korrigiert. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Infracord-Spektrometer, Typ 137 NaCl.

Tetracyanhydrochinon (3)

a) Aus *Chloranil (6)*: 44.3 g (180 mmol) **6** wurden in 1.4 Liter Methanol suspendiert und unter Rühren 93.6 g (1.44 mol) Kaliumcyanid in 240 ml Wasser zugegeben. Die rote Lösung wurde nach 12 h Rühren mit 100 ml konz. Salzsäure versetzt und dann i. Vak. zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde zweimal mit je 1 Liter Aceton extrahiert und die filtrierten Auszüge 20 min mit trockenem Ammoniak gesättigt. Die ausgefallenen braunen Ammoniumsalze filtrierte man ab, wusch mit Aceton und trocknete an der Luft. Die Lösung der so gewonnenen Salze von drei Ansätzen in 3 Liter heißem Wasser wurde mit 200 ml konz. Salzsäure versetzt und auf 4°C gekühlt. Dabei fielen 39.7 g (32%) rohes *2,3-Dichlor-5,6-dicyanhydrochinon (7)* aus. Nach dem Trocknen und Umkristallisieren aus Dioxan wurde **7** durch Vergleich der IR-Spektren mit einer authent. Probe¹⁷⁾ identifiziert.

Das Filtrat der ersten Fällung wurde mit weiteren 300 ml konz. Salzsäure versetzt und die Lösung in einem Extraktionsapparat nach Kutscher-Stuedel mit Äther 12 h extrahiert. Nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat wurde zu der Ätherlösung unter Rühren langsam 20 ml Morpholin gegeben. Zur Vervollständigung der Fällung wurde 2 h bei 4°C aufbewahrt und dann das rote Morpholinsalz von **3** abfiltriert.

Da der getrocknete Rückstand der Acetonextraktion noch **3** enthielt, wurde dessen Lösung in 2 Liter Wasser zweimal mit je 1 Liter Äther extrahiert. Das aus diesem Extrakt wie oben hergestellte Morpholinsalz wurde mit dem zuerst erhaltenen vereinigt, fein zerrieben und in 150 ml heißem Methanol digeriert. Die Mischung wurde nach 12 h Aufbewahren bei –16°C filtriert und der pulverisierte Rückstand in 200 ml Wasser suspendiert. Danach leitete man unter Eiskühlung Chlorwasserstoff ein bis zum Farbumschlag nach Gelb. Nach 12 h Stehenlassen bei 4°C wurde filtriert und der Niederschlag an der Luft getrocknet. Man löste das noch verunreinigte **3** in 500 ml Eisessig unter Rückfluß und gab dazu langsam eine Lösung von 13 g Pyren in 100 ml Methylenchlorid. Der beim Abkühlen ausfallende Pyrenkomplex wurde abfiltriert, getrocknet und durch Lösen in heißem Dioxan (40 ml) gespalten. Das beim Abkühlen ausfallende **3** wurde anschließend nochmals aus Eisessig umkristallisiert. Man erhielt so 5.7 g **3**, das durch IR-Spektren-Vergleich mit einer authent. Probe¹³⁾ identifiziert wurde, Ausb. 5%.

b) Aus *Bromanil (1)*: 76.3 g (180 mmol) **1** wurden mit 93.6 g (1.44 mol) Kaliumcyanid, wie unter a) beschrieben, umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhielt 18.89 g (33%) *2,3-Dibrom-5,6-dicyanhydrochinon (2)*, aus Eisessig gelbliche Kristalle vom Schmp. 250°C (Zers.) (Lit.¹⁷⁾ 250°C), und 2.65 g (7%) **3**, das wie oben identifiziert wurde.

c) Aus *2,3-Dichlor-5,6-dicyan-p-benzochinon (8)*: 4.54 g (20 mmol) **8** wurden mit 8.0 g (120 mmol) Kaliumcyanid wie bei a) umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhielt 0.69 g (15%) **7** und 0.13 g (3%) **3**, die wie oben identifiziert wurden.

2,5-Dibrom-3,6-dimethoxy-p-benzochinon (4): 51 g (120 mmol) **1** wurden unter Rühren in 300 ml wasserfreiem Dioxan suspendiert und langsam mit einer Lösung von 6 g (0.26 mol) Natrium in 130 ml wasserfreiem Methanol versetzt. Nach 15 min Rühren wurde in 1 Liter Wasser gegossen, der rotbraune Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus Methanol umkristallisiert. Es wurden 23 g (59%) **4** vom Schmp. 153°C erhalten, das zur Weiterverarbeitung genügend rein war. Durch Umkristallisieren aus Aceton erhielt man ein reines Produkt vom Schmp. 158°C (Lit.²¹⁾ 158°C).

²¹⁾ O. Diels und R. Kassebart, Liebigs Ann. Chem. 530, 51 (1937).

Tetracyanhydrochinon (3) aus 4: 4.87 g (15 mmol) 4 wurden mit 9.36 g (144 mmol) Kaliumcyanid wie bei 3, Vorschrift a) umgesetzt und aufgearbeitet. Man isolierte 0.094 g (3%) an 3 und 0.6 g (15%) 2-Brom-5,6-dicyan-3-methoxyhydrochinon (5), das, aus Eisessig umkristallisiert, bei 270°C (Zers.) schmolz.

$C_9H_5BrN_2O_3$ (269.1) Ber. C 40.14 H 1.87 Br 29.70 Gef. C 40.2 H 1.8 Br 29.6

Tetracyanhydrochinon-dimethyläther (3a): Die Lösung von 2.0 g (9.5 mmol) 3 in Methanol wurde mit einem Überschuß an äther. Diazomethanolung versetzt. Nach 15 min Stehenlassen wurden die Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 1.3 g (57.5%) vom Schmp. 230°C (Zers.).

IR (KBr): 2220, 1480, 1390, 1292, 1252, 1180, 1045, 823 cm^{-1} .

$C_{12}H_6N_4O_2$ (238.2) Ber. C 60.50 H 2.54 N 23.52 Gef. C 60.4 H 2.7 N 23.4

2-Brom-5,6-dicyan-3-methoxyhydrochinon-dimethyläther (5a): 0.5 g (1.86 mmol) 5 wurden in Methanol mit einem Überschuß an äther. Diazomethanolung versetzt. Nach 15 min Stehenlassen wurde zur Trockene eingedampft und der Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 9.3 g (54%) vom Schmp. 147°C.

$C_{11}H_9BrN_2O_3$ (297.1) Ber. C 44.47 H 3.05 Br 26.89 N 9.43

Gef. C 44.6 H 3.2 Br 27.1 N 9.3

Tetracyanhydrochinon-diacetat (3b): 1.0 g (4.76 mmol) 3 wurden zusammen mit 10 ml Acetanhydrid und zwei Tropfen konz. Schwefelsäure 1.5 h auf 90°C erwärmt. Der nach dem Abkühlen ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert und aus Eisessig/Acetanhydrid umkristallisiert. Ausb. 0.85 g (61%), farblose Kristalle vom Schmp. 173°C (Zers.).

IR (KBr): 2940, 2260, 1430, 1370, 1260, 1150, 1020, 965, 820, 708 cm^{-1} .

$C_{14}H_6N_4O_4$ (294.2) Ber. C 57.15 H 2.06 N 19.04 Gef. C 57.0 H 2.2 N 19.1

1,4-Dichlor-2,3,5,6-tetracyanbenzol (15)

a) Aus 3: 2.0 g (9.5 mmol) 3 wurden zusammen mit 15 ml Phosphorylchlorid und 1.5 ml wasserfreiem Pyridin 0.5 min auf Rückflußtemperatur erhitzt. Nach dem Abkühlen und Einrühren in 500 ml Eiswasser wurde das ausgefallene Produkt abfiltriert, i. Vak. getrocknet und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 1.25 g (53%), Schmp. 325–328°C (Zers.) (Lit.¹⁸⁾ 329°C (Zers.).

IR (KBr): 2220, 1440, 1375, 1250, 1230, 1200, 776 cm^{-1} .

$C_{10}Cl_2N_4$ (247.1) Ber. C 48.62 Cl 28.70 N 22.68 Gef. C 48.7 Cl 28.6 N 22.9

b) Aus 3a: 2.0 g (8.4 mmol) 3a wurden zusammen mit 25 ml Phosphorylchlorid und 1.5 ml wasserfreiem Pyridin 3 min auf Rückflußtemperatur erhitzt. Nach der Aufarbeitung wie unter a) Ausb. 1.5 g (72%).

c) Aus 3b: 0.2 g (0.68 mmol) 3b wurden zusammen mit 10 ml Phosphorylchlorid und 1.5 ml wasserfreiem Pyridin 3 min auf Rückflußtemperatur erhitzt. Nach Aufarbeitung wie unter a) Ausb. 0.09 g (53%).

1,4-Dibrom-2,3,5,6-tetracyanbenzol (16)

a) Aus 3: 1.0 g (4.76 mmol) 3 wurden zusammen mit 20 g Phosphorylbromid und 3 ml wasserfreiem Pyridin 1 min auf 150°C erhitzt. Nach dem Zersetzen der Mischung in Eiswasser, Abfiltrieren des Niederschlages und Trocknen wurde aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 0.69 g (43%), farblose Kristalle vom Schmp. 357–360°C (Zers.).

IR (KBr): 2190, 1740, 1360, 1340, 1230, 1210, 1200, 1175, 715 cm^{-1} .

$C_{10}Br_2N_4$ (336.0) Ber. Br 47.57 N 16.68 Gef. Br 47.7 N 16.8

b) Aus **3a**: 0.3 g (1.26 mmol) **3a** wurden zusammen mit 10 g Phosphorylbromid und 1.5 ml wasserfreiem Pyridin wie unter a) umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. 0.28 g (66.5%).

1,3,5-Tribrom-2,4,6-tricyanbenzol (18): Das als Ausgangsprodukt verwendete 1,3,5-Tricyan-2,4,6-trimethoxybenzol (**17**) läßt sich in praktisch quantitativer Ausbeute durch die Umsetzung von 1,3,5-Trichlor-2,4,6-tricyanbenzol^{5, 22)} mit Natriummethylat in Methanol erhalten, aus Methanol farblose Spieße vom Schmp. 131°C²⁰⁾. 0.5 g (2.1 mmol) **17** wurden zusammen mit 15 g Phosphorylbromid und 5 ml wasserfreiem Pyridin 2 min auf 100°C erhitzt. Nach der Aufarbeitung wie bei **16** erhielt man aus Acetonitril 0.51 g (64%) **18** mit dem Schmp. 359°C.

IR (KBr): 2220, 1530, 1360, 1350, 965 cm⁻¹.

C₉Br₃N₃ (389.8) Ber. C 27.73 Br 61.49 N 10.78 Gef. C 27.7 Br 61.6 N 10.8

1,2,4,5-Tetracyan-3,6-difluorbenzol (19): Aus einer Mischung von 5.0 g (85 mmol) feingepulvertem Kaliumfluorid und 50 ml Benzol wurden zunächst 30 ml und nach Zugabe von 20 ml wasserfreiem DMF das restliche Benzol abdestilliert. Beim Zugeben von 1.0 g (4.0 mmol) **15** entstand eine braune Lösung, die man 30 min bei 140°C Badtemp. rührte. Nach dem Abkühlen wurde die Mischung in 250 ml 1 proz. Salzsäure eingerührt. Der entstandene Niederschlag wurde sofort abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Durch Umkristallisieren aus Eisessig/Acetanhydrid erhielt man 0.25 g (29%) **19**, das ab 230°C sublimierte.

IR (KBr): 2240, 1460, 1430, 1300, 1270, 952, 675 cm⁻¹.

C₁₀F₂N₄ (214.1) Ber. C 56.09 N 26.17 Gef. C 55.7 N 26.0

1,2,4,5-Tetracyan-3,6-dijodbenzol (20): Aus einer Mischung von 6.0 g (36 mmol) feingepulvertem Kaliumjodid und 20 ml Benzol wurden zunächst 10 ml Benzol, nach Zugabe von 50 ml wasserfreiem DMF das restliche Benzol abdestilliert. Man erhitzte die Mischung nach dem Zugeben von 1.5 g (6.1 mmol) **15** für 30 min auf 130–140°C und rührte nach dem Erkalten in 250 ml 1 proz. Salzsäure ein. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, i. Vak. getrocknet und aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 0.8 g (31%) **20** in farblosen Kristallen vom Schmp. 156°C.

IR (KBr): 2215, 1360, 1240, 1175, 690 cm⁻¹.

C₁₀I₂N₄ (430.0) Ber. C 27.94 N 13.03 Gef. C 28.4 N 13.1

²²⁾ *Diamond Shamrock Corp.* (Erf. R. D. Battershell, R. M. Bimber und H. Bluestone), D. O. S. 1915 799 [C. A. 72, 21 507 x (1970)].