

CYANSUBSTITUIERTE CHINONE—I MONOCYAN-BENZOCHINONE

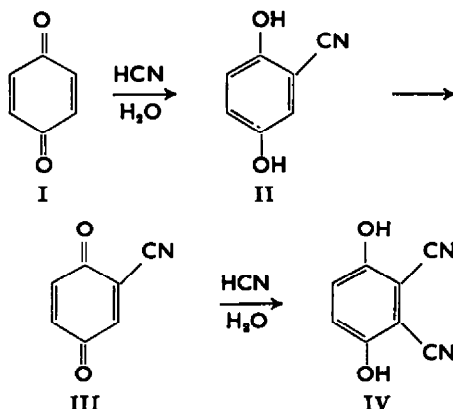
KURT WALLENFELS, D. HOFMANN und R. KERN
Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg

(Received 6 March 1965)

Zusammenfassung—Es wird die Synthese von Monocyan-benzochinon-1,4 und Cyantrichlor-benzochinon-1,4 beschrieben.

Abstract—The synthesis of monocyano-benzoquinone-1,4 and cyano-trichloro-benzoquinone-1,4 is described.

Behandelt man Benzochinon in alkoholischer Lösung mit Alkalicyanid unter Neutralisation mit Mineralsäure, so findet, wie Thiele und Meisenheimer¹ feststellten, Addition von 2 Mol Blausäure statt, und man erhält 2,3-Dicyan-hydrochinon. Obwohl nach der Theorie eines Additions-Oxydationsmechanismus (I-IV)



Monocyanhydrochinon (II) und Monocyanchinon (III) als Zwischenprodukte entstehen sollten, wurde ihre Bildung bisher nicht beschrieben. Bei sorgfältigem Aufarbeiten von Reaktionsansätzen, auch unter Variation der von Thiele und Meisenheimer angegebenen Bedingungen, konnten wir keines der hypothetischen Zwischenprodukte II und III nachweisen. Um die Eigenschaften der beiden Verbindungen kennenzulernen, haben wir sie auf anderem Wege synthetisiert.

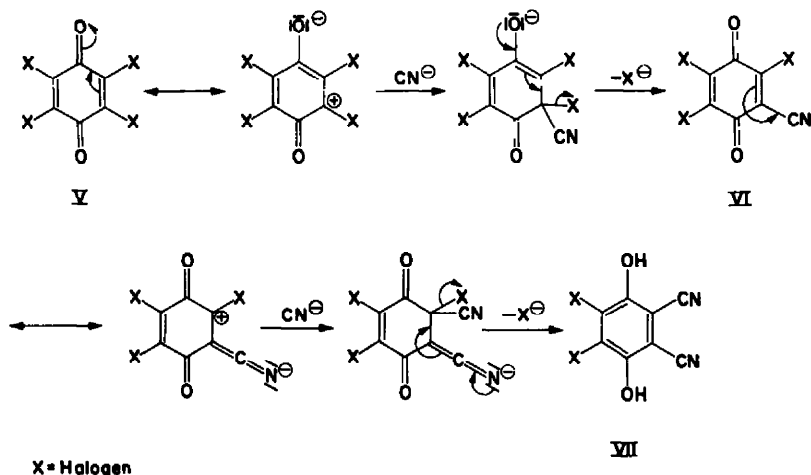
Cyansubstituierte Chinone sind, wie wir gefunden haben, auch durch Substituentenaustausch an Halogenchinonen zugänglich. In der nachstehenden Arbeit wird gezeigt, dass ganz allgemein Tetrahalogenchinone bei der Umsetzung mit Kaliumcyanid im Wasser—Methanolgemisch 2 orthoständige Halogenatome austauschen und unter Reduktion in 2,3-Dicyan-5,6-dihalogen-hydro-chinone umgewandelt werden. Auch in diesem Falle konnte kein monosubstituiertes Zwischenprodukt isoliert oder

¹ J. Thiele, J. Meisenheimer; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **33**, 675 (1900).

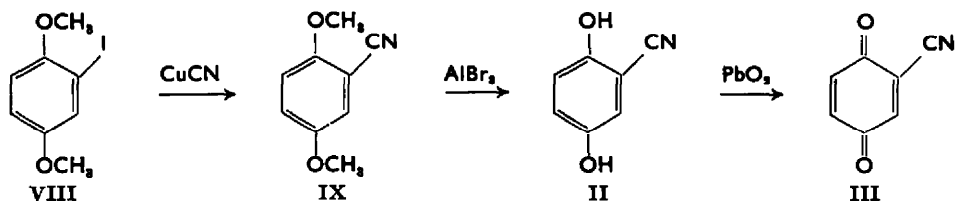
nachgewiesen werden, wie es die Theorie (V–VII) eigentlich erwarten liesse. Um Eigenschaften und Reaktivität des Monocyan-trichlorchinons (VII, X = Cl) näher studieren zu können, haben wir auch diese Verbindung auf anderem Wege hergestellt.

1. Monocyanbenzochinon*

Zur Darstellung der Verbindung II wird Jodhydrochinon-dimethyl-äther (VIII) mit CuCN in Dimethylformamid² erhitzt und der in guter Ausbeute entstehende



Monocyanhydrochinon-dimethyläther (IX) in der Aluminiumchlorid-Natriumchloridschmelze oder besser durch Aluminiumbromid in Benzollösung entmethyliert.



Die Oxydation zum Chinon liess sich durch aktives Bleidioxid³ oder durch nitrose Gase⁴ leicht bewerkstelligen. Monocyanbenzochinon ist nur bei Ausschluss von Luftfeuchtigkeit ein beständiges Chinon, das bei der katalytischen Hydrierung schnell 1 Mol Wasserstoff aufnimmt. (Abb. 1.) Auch das sonstige Verhalten der Verbindung entspricht der Erwartung: Mit aromatischen Kohlenwasserstoffen niedrigen Ionisationspotentials bildet es wenig stabile Komplexe, deren Ladungs-Transferabsorption noch im UV Spektralbereich liegt.

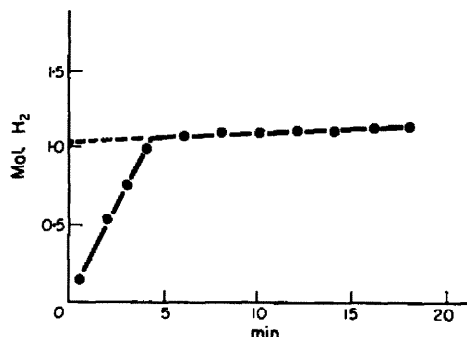
* Die Synthese dieser Verbindung auf einem anderen Wege wurde inzwischen von M. F. Ansell, B. W. Nash und D. A. Wilson in *J. Chem. Soc.* 3028 (1963) mitgeteilt.

² L. Friedmann, H. Shochter; *J. Org. Chem.* 26, 2522 (1961).

³ R. Kuhn, I. Hammer; *Chem. Ber.* 83, 413 (1950).

⁴ A. G. Brook; *J. Chem. Soc.* 5040 (1952).

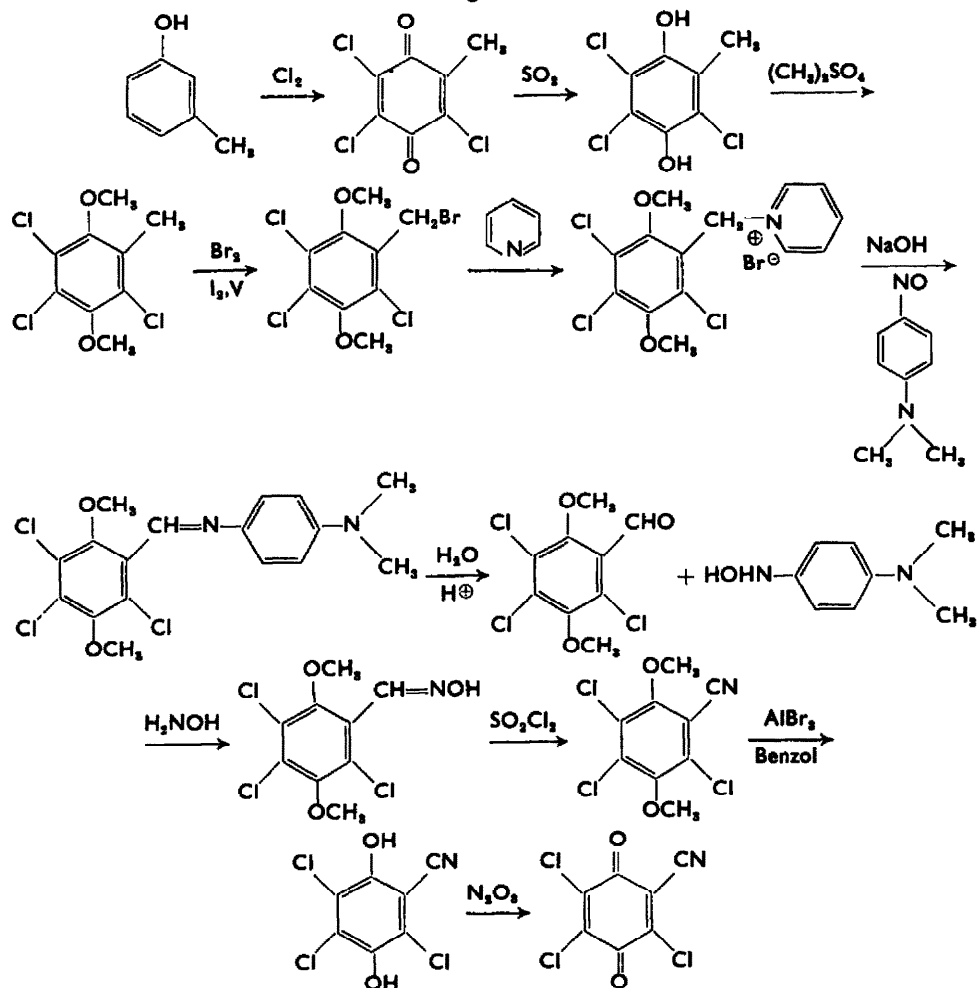
ABB. 1.



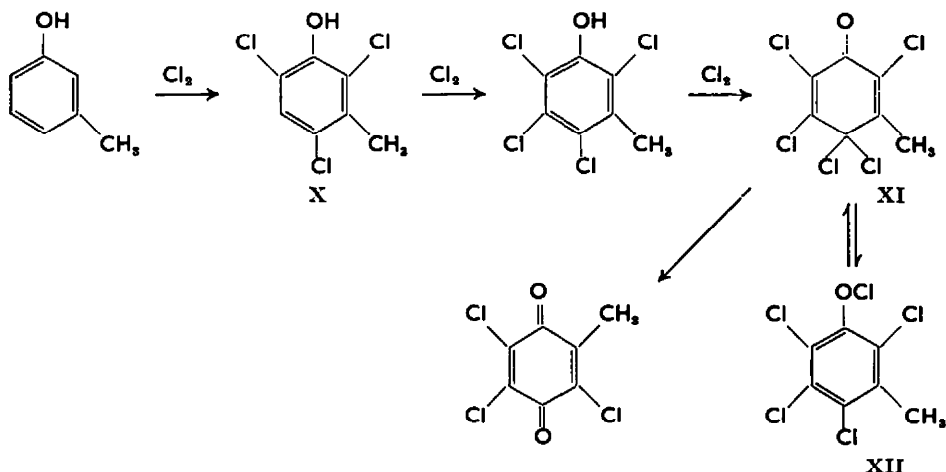
2. Trichlormonocyan-benzochinon

Die Synthese beruht grundsätzlich auf der Umwandlung der Methylgruppe des Trichlor-toluchinons in die Cyangruppe. Die erforderlichen Umwege sind im folgenden Reaktionsschema dargestellt. Sie entsprechen konventionellen Methoden.

Reaktionsschema. Bei der Darstellung des Trichlortoluchinons durch Behandlung



von *m*-Kresol mit elementarem Chlor haben wir die Zwischenprodukte X und XI isolieren können. Offenbar wird das Kresol zunächst vollständig kernchloriert, bevor



die Oxydation zum Dienon (XI) stattfindet. Diese Verbindung soll nach H. Müller und H. Linde⁵ im Gleichgewicht mit dem Unterchlorsäureester (XII) stehen. Dies trifft nach unseren Feststellungen—zumindest für eine Lösung in CCl_4 —nicht zu. Die Verbindung XI zeigt in festem Zustand in KBr und in Lösung von CCl_4 im Gebiet 4000–800 cm^{-1} identische IR-Spektren (IR: $\nu = 1680 \text{ cm}^{-1}$).

Alle übrigen Befunde stehen mit den Ergebnissen von Müller und Linde in Einklang. Beim Arbeiten in verdünnter Schwefelsäure lässt sich die Ausbeute der Chlorierungsreaktion auf 90% der Theorie steigern.

Trichlor-cyanbenzochinon bildet mit Pyren einen sehr stabilen 1:1-Komplex, der in grünschwarzen Nadeln kristallisiert und sich aus Eisessig umkristallisieren lässt, ohne seine stöchiometrische Zusammensetzung zu verändern.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Darstellung von 2-Cyanbenzochinon

(a) *2-Cyanhydrochinon-dimethyläther*. In einem 100 ccm Dreihalskolben, der mit Rührer und Rückflusskühler versehen ist, werden 23.8 g 2-Jod-hydrochinon-dimethyläther,⁶ 8 g Kupfercyanid und 30 ml absolutes Dimethylformamid eingetragen. Diese Mischung wird drei Stunden bei einer Ölbadtemperatur von 180° gerührt. Anschließend wird das noch heiße Reaktionsgemisch filtriert und das Filtrat in eine Lösung von 60 g Eisen-III-chlorid in 20 ccm konz. Salzsäure und 60 ccm Wasser gegeben. Bei einer Temperatur von 70° wird die Mischung drei Stunden stehen gelassen. Dabei entwickelt sich etwas Blausäure. Dann wird abgesaugt und der Rückstand solange mit Wasser extrahiert, bis das Filtrat völlig klar ist. Es wird zweimal aus Eisessig unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 5 g (37% der Theorie). Fp.: 80–81° ($\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$ Ber: C, 66.25; H, 5.56; N, 8.55. $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$ Gef: C, 66.46; H, 5.39; N, 8.44%.)

(b) *2-Cyanhydrochinon*. 2-Cyanhydrochinon-dimethyläther (5 g) werden in 150 ml absolutem Benzol gelöst. Zu dieser Lösung werden 200 ccm einer 10-proz. Lösung von Aluminiumbromid in absolutem Benzol gegeben und das Gemisch unter starkem Rühren 14 Stunden am Rückfluss gekocht. Die Ölbadtemperatur beträgt 100°. Nach einer halben Stunde Reaktionsdauer fällt ein gelber

⁵ H. Müller, H. Linde; *J. Prakt. Chem.* [4] 276, 69 (1957); H. Müller, H. Linde; *Ibid.* [4] 277, 77 (1958).

⁶ H. Kauffmann, J. Fritz; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 41, 4413 (1908).

Niederschlag aus, der sich im Laufe der Zeit vermehrt. Nach Beendigung der Entmethylierung wird der Kolbeninhalt auf 1 Liter Eiswasser gegossen und die benzolische Lösung von der wässrigen abgetrennt. Die wässrige Phase wird stark angesäuert und in der Kutscher-Steudel-Apparatur 7 Stunden mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wird getrocknet und eingedampft. Zurück bleibt ein gelbes kristallines Produkt, das im Hochvakuum bei einer Ölbadtemperatur von 140° sublimiert wird. Das 2-Cyanhydrochinon wird anschliessend aus Benzol unter Zusatz von etwas Acetonitril umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 2.5 g (60% der Theorie). Farblose Kristalle. Fp.: 169–173°. ($C_7H_5O_2N$ Ber: C, 62.25; H, 3.17; N, 10.38; Gef: C, 62.13; H, 3.88; N, 10.32%.)

(c) 2-Cyanbenzochinon.* Alle Operationen wurden unter trockenem Stickstoff als Schutzgas und unter möglichstem Ausschluss von Feuchtigkeit durchgeführt. In einem 100 ml Zweihalskolben werden 500 mg 2-Cyanhydrochinon und etwas Natriumsulfat in 50 ml absolutem Benzol suspendiert. Der Kolbeninhalt wird auf 35° erwärmt und mit einem Magnetrührstäbchen gerührt. Dann werden 1.5 g "aktives" Bleidioxid zugegeben und 1½ Stunden [bei 35°] gerührt. Dabei färbt sich die benzolische Lösung langsam gelb. Anschliessend wird die benzolische Lösung mit der oxydierten Substanz über eine Fritte abgeseugt. Das überschüssige Benzol wird abdestilliert und die warme Lösung anschliessend mit absolutem n-Heptan bis zur beginnenden Trübung versetzt. Beim Erkalten kristallisiert das gelb gefärbte 2-Cyanbenzochinon aus. Zur Reinigung wird die Substanz in 50 ml absolutem Benzol gelöst, das überschüssige Lösungsmittel wieder abdestilliert und die Lösung bis zur beginnenden Trübung mit absolutem n-Heptan versetzt. Ausbeute: 100 mg (20% der Theorie). [$C_7H_5O_2N$ Ber: C, 63.16; H, 2.27; N, 10.52. Gef: C, 62.99, 63.26; H, 2.30, 2.35; N, 10.50%.]

2. Darstellung von 2-Cyan-3,5,6-trichlor-benzochinon

(a) Trichlortoluchinon.⁷ In einem 2 Ltr.-Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Rührer werden 1 Ltr. verd. Essigsäure (800 ml Eisessig und 200 ml H_2O) und 200 g *m*-Kresol auf 145° (Ölbadtemperatur) erhitzt. In diese Lösung wird ca. 15 Stunden lang ein kräftiger Chlorstrom eingeleitet. Die anfangs rötliche Farbe der Mischung wird immer dunkler, bis sie nach einigen Stunden nach gelb umschlägt. Beim Abkühlen der Lösung kristallisiert das Trichlortoluchinon in gelben Blattchen aus. Ein farbloses Nebenprodukt, das in geringen Mengen anfällt (weisse Nadeln, Fp.: 81°) bleibt beim Umkristallisieren des Trichlortoluchinons aus ca. ¼ Ltr. Eisessig in Lösung und kann dadurch abgetrennt werden. Fp.: 234–235°; Ausbeute: 175 g (42% der Theorie). Statt *m*-Kresol kann auch *o*-Kresol als Ausgangsmaterial verwendet werden. Durch Einengen der Mutterlaugen wurden aus verschiedenen Ansätzen zwei Produkte isoliert.

1. 2,4,6-Trichlor-*m*-Kresol (X); Fp.: 45–48°, Literaturschmelzpunkt: 45–46°.⁸ (Ber: Cl, 50.25; Gef: Cl, 50.9%.)

2. 2,4,4,5,6-Pentachlor-cyclohexadien-2,5-on-1 (XI); Fp.: 88–91°. ($C_7H_2OCl_5$ (280.39) Ber: C, 29.98; H, 1.08; Cl, 63.23; Gef: C, 29.32, 29.18, 29.42; H, 1.35, 0.86, 1.37; Cl, 63.81, 63.95, 62.56%.)

(b) Trichlortoluhydrochinon.* Trichlortoluchinon (175 g) werden in 1100 ml Alkohol und 600 ml H_2O suspendiert und unter Rühren auf dem Wasserbad auf ca. 70° erhitzt. In diese Suspension wird 6 Stunden lang ein kräftiger SO_2 -Strom eingeleitet. Nach ca. 3 Stunden ist alles Trichlortoluchinon gelöst, und es beginnen weisse Nadeln auszufallen. Nach dem Abdestillieren des Alkohols bleibt das Hydrochinon in Form von weissen bis schwach braunen Nadeln zurück. Ausbeute an Rohprodukt: fast quantitativ, Fp.: 198°. Nach Umkristallisation aus verd. Essigsäure erhält man 128 g (73% der Theorie) Fp.: 212°.

(c) Trichlortoluhydrochinondimethyläther. Hydrochinon (193 g) werden in 500 ml 5*n*-NaOH gelöst und auf dem Wasserbad am Rückfluss gekocht. Aus einem Tropftrichter werden 200 ml Dimethylsulfat (ca. 2 Mol) langsam unter kräftigem Rühren der Lösung zugetropft. Die Umsetzung erfolgt sofort; es fällt ein hellbrauner Niederschlag aus. Die Mischung wird nach beendeter Zugabe unter Rühren noch ca. 1 Stunde erhitzt und der Niederschlag abgeseugt. Zur Analyse wird zweimal

* Die Analyse des 2-Cyanbenzochinons wurde im Chem. Department der University of Birmingham (England) von Dr. A. M. G. McDonald ausgeführt, wofür auch an dieser Stelle herzlich gedankt sei. [vgl. hierzu auch K. Wallenfels u. K. Friedrich; *Tetrahedron Letters* No. 19, 1226 (1963)].

⁷ E. Borgmann, *Liebigs Ann.* 152, 251 (1869); M. S. Southworth, *Ibid.* 168, 267 (1873).

⁸ Eduard Bures, *Zentralblatt* II, 1344 (1927); *Beilstein* 6, I, 189; zahlreiche weitere Literaturstellen.

aus Eisessig umkristallisiert, Fp: 134–135°, Ausbeute: 120 g (62 % der Theorie). Ausbeute an Rohprodukt: 170 g (88 % der Theorie). $[C_9H_5O_2Cl_3]$ (255-54) Ber: C, 42.30; H, 3.55; Gef: C, 42.15; H, 3.68%.]

(d) *Bromierung des Trichlortoluhydrochinondimethyläthers*. Methyliertes Hydrochinon (120 g) wird unter Rühren in 1 Ltr. CCl_4 gelöst und mit einer starken Lampe zum Sieden erhitzt. Zu dieser Lösung werden 24 ml Brom (1 Mol) so zugetropft, dass die Farbe der Mischung nie dunkelrot bleibt (Dauer ca. 4 Stunden). Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel abgezogen. Es hinterbleibt ein braunes Produkt. Ausbeute: 152 g (98 % der Theorie) Fp: 92–95°. $(C_9H_5O_2Cl_3Br)$ (334-45) Ber: C, 32.33; H, 2.42; Gef: C, 32.46; H, 2.68%.]

(e) *N-(2,4,5-Trichlor-3,6-dimethoxybenzyl)-pyridinium-bromid*. Das bromierte Produkt wird in wenig CCl_4 gelöst, zum Sieden erhitzt und unter Rühren mit 75 g Pyridin (2 Mol) anteilweise versetzt. Die Umsetzung erfolgt sofort unter Abscheidung des hellbraunen Pyridinium-Salzes. Die Mischung wird noch zwei Stunden weiter gerührt und unter Rückfluss erhitzt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus H_2O wird das Pyridiniumsalz in weissen bis hellbraunen Nadeln bzw. Kuben erhalten, Fp: 173–175° (Zers.) Fp. des analysenreinen Produktes: 182° (Zers.) Ausbeute: 177 g (91 % der Theorie). $[C_{11}H_{13}O_2NCl_3Br]$ (413-55) Ber: C, 40.66; H, 3.17; N, 3.39; Gef: C, 40.89; H, 2.97; N, 3.22%.]

(f) *Überführung des Pyridiniumsalzes in das Nitron*.⁹ Pyridiniumsalz (160 g) werden in 1600 ml Alkohol und 200 ml H_2O gelöst. In die mit Eis gekühlte Lösung werden unter Rühren 58 g *p*-Nitrosodimethylanilin (1 Mol) eingetragen und gleich anschliessend 385 ml $In-NaOH$ (1 Mol) zugegeben. Dabei fällt das grüne Nitron aus. Die Mischung wird noch 8 Stunden in der Kälte gerührt, über Nacht stehen gelassen (bei Zimmertemperatur), dann abgesaugt. Beim Verdünnen des Filtrates mit H_2O fallen noch zusätzlich ca. 40 g unreines Nitron aus. Die Substanz wurde ohne nähere Charakterisierung sofort weiterverarbeitet.

(g) *2,4,5-Trichlor-3,6-dimethoxybenzaldehyd*. Das Nitron wird in einem 1000 ml Scheidetrichter in kleinen Portionen mit ca. 30 ml 3*n*- H_2SO_4 und soviel Äther versetzt, bis nach einigem Schütteln die gesamte Substanz in Lösung gegangen ist. Die rotbraune wässrige Phase wird abgetrennt, erneut ausgeäthert, die Ätherextrakte vereinigt, mit Wasser gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers bleibt der Aldehyd in fast farblosen Nadeln zurück, die zur Analyse unter mässigem Erwärmen aus Alkohol umkristallisiert werden, Fp: 143–144°; Ausbeute: 72 g (92 % der Theorie). $[C_9H_5O_2Cl_3]$ (269-53) Ber: C, 40.11; H, 2.62; Gef: C, 40.05; H, 2.88%.]

(h) *2,4,5-Trichlor-3,6-dimethoxybenzaldehydoxim*. Aldehyd (52 g) werden in heissem Alkohol (ca. 0.5 Ltr.) und etwas H_2O gelöst und unter Rühren mit 17 g (1 Mol) Hydroxylamin-Hydrochlorid das in möglichst wenig Wasser gelöst wird, versetzt. Zu dieser Mischung wird langsam eine Lösung von 10.5 g Na_2CO_3 in wenig H_2O gegeben. Die Lösung wird noch 15 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt und über Nacht stehen gelassen. Dabei kristallisiert das Oxim in weissen Nadeln aus (37 g), Fp: 157–159°. Das Filtrat wird erneut erhitzt und mit H_2O bis zur eintretenden Trübung versetzt. In der Kälte kristallisieren weitere 10 g hellbraunes Oxim aus. Gesamtausbeute: 47 g (85 % der Theorie) Fp: (analysenreine Substanz) 159–160°. $[C_9H_5O_2NCl_3]$ (284-54) Ber: C, 37.99; H, 2.83; N, 4.92; Gef: C, 38.15; H, 3.03; N, 4.81%.]

(i) *2-Cyan-3,5,6-trichlorhydrochinondimethyläther*. Oxim (37 g) werden unter Rühren und schwachem Erwärmen in 1 Ltr. Dimethylformamid gelöst. Zu der mit Eis gekühlten Lösung werden langsam 19 ml dest. Thionylchlorid gegeben, das Gemisch 1 Stunde bei 0° und 2 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt und danach über Nacht stehengelassen. Beim Eingiessen der Lösung in Eiswasser fällt das farblose Nitril aus, Ausbeute: 34 g (97 % der Theorie); Fp: 157–159° (analysenreine Substanz, Fp: 158–160°). $[C_9H_5O_2NCl_3]$ (266-53) Ber: C, 40.56; H, 2.27; N, 5.26; Gef: C, 40.45; H, 2.48; N, 5.12%.]

(k) *2-Cyan-3,5,6-trichlorhydrochinon*. Nitril (34 g) werden unter Rühren und Erhitzen der Lösung in 300 ml abs. Benzol gelöst. Zu dieser Lösung werden nach und nach 800 ml einer 10%igen Lösung von $AlBr_3$ in Benzol gegeben und das Gemisch danach noch ca. 8 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur wird die Lösung auf Eiswasser gegossen, das ausgefallene farblose Produkt abgesaugt und mit Petroläther (30–50°) gewaschen. Mehrfaches Umkristallisieren aus Dioxan liefert ein reines Produkt vom Fp: 229–232°, Ausbeute: 28.5 g (95 % der Theorie). $[C_7H_3O_2NCl_3]$ (254-47) Ber: C, 33.04; H, 0.79; N, 5.50; Gef: C, 33.21; H, 0.88; N, 5.45%.]

⁹ F. Kröhnke, *Angew. Chem.* 75, 317 (1963); hier zahlreiche weitere Literaturstellen.

(l) *2-Cyan-3,5,6-trichlorbenzochinon*. Fein verriebenes Hydrochinon (15 g) werden unter Rühren in 420 ml abs. Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und bei Zimmertemperatur 15 ml Stickoxyde zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird noch 3 Stunden gerührt, dann das gelbe Chinon abgesaugt und mit CCl_4 und Petroläther (30–40°) gut ausgewaschen. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus abs. Benzol bleiben noch 2 g auf der Nutsche. Aus der Mutterlauge lassen sich weitere 6 g reines Produkt gewinnen, Ausbeute an analysenreiner Substanz: 8 g (48% der Theorie); Fp: 180–220° (Zers.) Die Oxydation selbst geht nahezu quantitativ, da fast 15 g Rohprodukt isoliert werden können. Beim Einengen der Mutterlauge zersetzt sich jedoch ein Teil des Chinons. ($\text{C}_7\text{O}_2\text{NCl}_3$, (252·46) Ber: C, 33·30; N, 5·55; Gef: C, 33·59; N, 6·19%.)

(m) *2-Cyan-3,5,6-trichlorbenzochinon-Pyren Komplex*. Chinon (1·7 g) werden in möglichst wenig heissem abs. Benzol gelöst und zu einer konzentrierten Lösung von 1·4 g Pyren in abs. Benzol gegeben. Der Pyren-Komplex fällt beim Erkalten in Form von grünschwarzen Nadeln aus. Die Substanz wird zur Analyse aus Eisessig umkristallisiert, Ausbeute: 2·5 g (80% der Theorie); Fp: 195–200° (Zers.). [$\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NCl}_3$, (444·71) Ber: C, 62·12; H, 3·62; N, 3·15; Gef: C, 62·05; H, 2·50; N, 3·41%.]