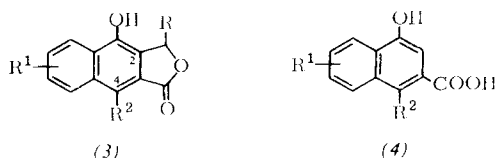
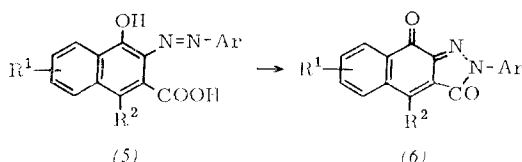


Unter milden Bedingungen werden die Acyloxyphthalide (2) zu den freien Hydroxyphthaliden (3) verseift. Bei stärkerem Angriff wird der Lactonring geöffnet; es entstehen 1-Hydroxynaphthalin-3-carbonsäuren (4) und Aldehyde R-CHO [6].



Hydroxyphthalide mit freier 4-Stellung (3),  $R^2 = H$ , kuppeln mit Diazoverbindungen in 4-Stellung. Hydroxyphthalide mit besetzter 4-Stellung ( $R^2 = CH_3, C_6H_5$ ) sowie die aus 3-Oxo-1.2.3.10b-tetrahydrofluoranthren-1-carbonsäure erhaltenen Hydroxyphthalide kuppeln in 2-Stellung unter Abspaltung von Aldehyden R-CHO. Die so erhaltenen, auch aus (4) (bei besetzter 4-Stellung) zugänglichen Azofarbstoffe (5)



spalten leicht Wasser ab zu o-chinoid gebauten Indazolone-Farbstoffen (6). [VB 796]

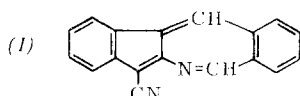
## Polykondensationsreaktionen mit Xylylendicyaniden

W. Funke, Stuttgart

GDCh-Ortsverband Nordwürttemberg, am 6. Februar 1964 in Stuttgart

Aus m-Xylylendicyanid und Isophthaldialdehyd wurde Poly- $\alpha$ -cyan-m-xylyliden in äthanolischer Lösung mit Natrium-äthanolat als Katalysator hergestellt [7]. Das schwach gelbliche Polykondensat ist, im Gegensatz zu Poly- $\alpha$ -cyan-p-xylyliden, in Dimethylformamid löslich. Die Molekulargewichte lagen unter 1000. Durch Nachkondensation in Dimethylformamid wurden unlösliche höhermolekulare Polykondensationsprodukte erhalten.

Bei der Kondensation von o-Xylylendicyanid mit Phthaldialdehyd isolierten Fieser und Pechet [8] ein Nebenprodukt, das jetzt als Kondensationsprodukt (1) von intermediär entstehendem 1-Cyan-2-aminoind-1-en und Phthaldialdehyd erkannt werden konnte.



Bei der zu vernetzten Polykondensaten führenden Reaktion zwischen p-Xylylendicyanid und Formaldehyd [9] können bei höherem Formaldehydüberschuß alle Wasserstoffatome der beiden aktivierten Methylengruppen reagieren. Bei der entsprechenden Reaktion von Benzylcyanid mit Formaldehyd wurden die beiden bei extremen Mischungsverhältnissen zu erwartenden Kondensationsprodukte, 1.3-Dihydroxy-2-cyan-2-phenylpropan und 2.4-Diphenylglutarsäuredinitril

[6] H. Schmid, Th. M. Meijer u. A. Ebnöther, Helv. chim. Acta 33, 595 (1950).

[7] Vgl. W. Funke, Angew. Chem. 72, 457 (1960).

[8] L. F. Fieser u. M. M. Pechet, J. Amer. chem. Soc. 68, 2577 (1946).

[9] W. Funke, Angew. Chem. 72, 750 (1960).

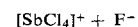
isoliert. Bei diesen Polykondensationsreaktionen, die in Methanol in Gegenwart von Natriummethylat ablaufen, findet als Nebenreaktion eine Addition von Methanol an die Nitrilgruppen unter Bildung von Imidoestergruppen statt. [VB 794]

## Reaktionen von Verbindungen mit elektropositivem Chlor

K. Dehnicke, Stuttgart [1]

Anorganisch-chemisches Kolloquium der TH Aachen, am 18. Februar 1964

Reaktionen mit ClF:  $SbCl_5$  reagiert bei  $5^\circ C$  mit ClF unter Bildung von  $SbCl_4F$ . IR- und Ramanspektren zeigen, daß die Verbindung im geschmolzenen Zustand undissoziiert als trigonale Bipyramide, im festen Zustand ionogen vorliegt [2]:

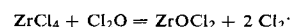


Die Kraftkonstante des  $[SbCl_4]^+$  entspricht der des isoelektronischen  $SnCl_4$ . -  $AsCl_3$  reagiert mit ClF nach



Das Schwingungsspektrum beweist, daß ausschließlich die ionogene Form vorliegt [3]. Die Kraftkonstante des  $[AsCl_4]^+$  liegt etwas höher als die des isoelektronischen  $GeCl_4$ .

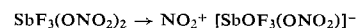
Reaktionen mit  $Cl_2O$ : Oxydchlorid-Synthesen mit  $Cl_2O$  sind bereits bekannt. Jetzt wurde auch  $ZrOCl_2$  bei  $-15^\circ C$  in  $CCl_4$  dargestellt:



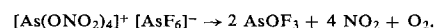
Nach dem IR-Spektrum ist  $ZrOCl_2$  ein Zirkonyltetrachloro-oxozirkonat  $[ZrO]^{2+} [ZrOCl_4]^{2-}$  mit kettenförmigem, über die O-Atome polymerisiertem Anion.

Reaktionen mit  $ClNO_3$ : Nach der Methode von Schmeißer [4] entstehen aus  $CoCl_2$  und  $MnCl_2$  mit Chlornitrat die wasserfreien Nitrate  $Co(NO_3)_2$  ( $\mu = 4,85$  B.M.) und  $Mn(NO_3)_2$  ( $\mu = 5,48$  B.M.).  $Co(NO_3)_2$  bildet mit  $N_2O_4$  ein Solvat, das nach den Spektren und magnetochemischen Eigenschaften ( $\mu = 5,19$  B.M.) ein Nitrosyl-trinitratocobaltat  $NO^+ [Co(ONO_2)_3]^-$  mit der Nitratogruppe als zweizähligen Liganden ist.

Aus den Fluoridchloriden  $SbCl_4F$  und  $[AsCl_4]^+ [AsF_6]^-$  entstehen mit Chlornitrat die komplexen Nitrate  $[Sb(ONO_2)_4]^+ F^-$  und  $[As(ONO_2)_4]^+ [AsF_6]^-$ .  $SbF_3Cl_2$  ergibt ein unbeständiges  $SbF_3(O_2NO)_2$ , das sich bei  $40^\circ C$  durch Umlagerung stabilisiert:



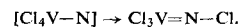
Die thermische Zersetzung der Fluoridnitrate führt zu definierten Oxydfluoriden, z. B.



Reaktionen mit  $ClN_3$ :  $SbCl_5$  reagiert mit Chlorazid unter Bildung von  $SbCl_4N_3$ , das sich unter  $N_2$ - und  $Cl_2$ -Abspaltung in polymeres  $SbNCl_2$  umwandelt. -  $VCl_4$  bildet mit  $ClN_3$  ein unbeständiges Chloridazid  $VCl_4N_3$ , das in Lösungsmitteln spontan  $N_2$  abspaltet:



Das Radikal stabilisiert sich durch Anionotropie zu einem N-Chlor-vanadium-imid:



Die Verbindung ist monomer, leicht sublimierbar und schmilzt bei  $132^\circ C$ . Die  $V=N$ -Doppelbindung absorbiert im IR-Spektrum bei  $1110\text{ cm}^{-1}$ . [VB 798]

[1] Unter Mitarbeit von K.-U. Meyer, J. Weidlein, J. Strähle u. U. Müller.

[2] Vgl. L. Kolditz, Z. anorg. allg. Chem. 289, 128 (1957).

[3] Vgl. L. Kolditz, Z. anorg. allg. Chem. 280, 313 (1955).

[4] M. Schmeißer u. K. Brändle, Angew. Chem. 73, 388 (1961)