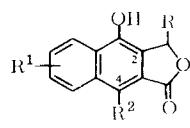
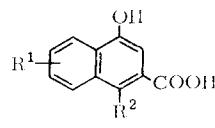


Unter milden Bedingungen werden die Acyloxyphthalide (2) zu den freien Hydroxyphthaliden (3) verseift. Bei stärkerem Angriff wird der Lactonring geöffnet; es entstehen 1-Hydroxy-naphthalin-3-carbonsäuren (4) und Aldehyde R-CHO [6].

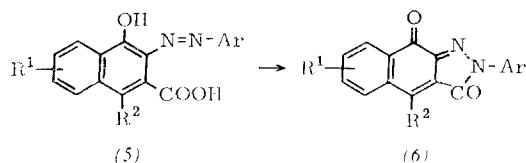


(3)



(4)

Hydroxyphthalide mit freier 4-Stellung (3), R² = H, kuppeln mit Diazoverbindungen in 4-Stellung. Hydroxyphthalide mit besetzter 4-Stellung (R² = CH₃, C₆H₅) sowie die aus 3-Oxo-1,2,3,10b-tetrahydrofluoranthan-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]

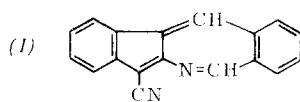
Polykondensationsreaktionen mit Xylylendicyaniden

W. Funke, Stuttgart

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

Aus m-Xylylendicyanid und Isophthaldialdehyd wurde Poly- α -cyan-m-xylylidien in äthanolischer Lösung mit Natriumäthanolat als Katalysator hergestellt [7]. Das schwach gelbliche Polykondensat ist, im Gegensatz zu Poly- α -cyan-p-xylylidien, 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.

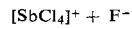
[VB 794]

Reaktionen von Verbindungen mit elektropositivem Chlor

K. Dehnicke, Stuttgart [1]

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

Reaktionen mit ClF: SbCl₅ reagiert bei 5 °C mit ClF unter Bildung von SbCl₄F. IR- und Ramanspektren zeigen, daß die Verbindung im geschmolzenen Zustand undissoziiert als trigonale Bipyramide, im festen Zustand ionogen vorliegt [2]:

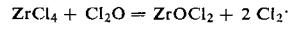


Die Kraftkonstante des [SbCl₄]⁺ entspricht der des isoelektronischen SnCl₄. – AsCl₃ reagiert mit ClF nach



Das Schwingungsspektrum beweist, daß ausschließlich die ionogene Form vorliegt [3]. Die Kraftkonstante des [AsCl₄]⁺ liegt etwas höher als die des isoelektronischen GeCl₄.

Reaktionen mit Cl₂O: Oxydchlorid-Synthesen mit Cl₂O sind bereits bekannt. Jetzt wurde auch ZrOCl₂ bei -15 °C in CCl₄ dargestellt:



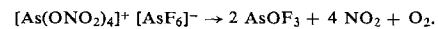
Nach dem IR-Spektrum ist ZrOCl₂ ein Zirkonyltetrachlorooxozirkonat [ZrO]²⁺ [ZrOCl₄]²⁻ mit kettenförmigem, über die O-Atome polymerisiertem Anion.

Reaktionen mit ClNO₃: Nach der Methode von Schmeißer [4] entstehen aus CoCl₂ und MnCl₂ mit Chlornitrat die wasserfreien Nitrate Co(NO₃)₂ ($\mu = 4,85$ B. M.) und Mn(NO₃)₂ ($\mu = 5,48$ B. M.). Co(NO₃)₂ bildet mit N₂O₄ ein Solvat, das nach den Spektren und magnetochemischen Eigenschaften ($\mu = 5,19$ B. M.) ein Nitrosyl-trinitratocobaltat NO⁺[Co(ONO₂)₃]⁻ mit der Nitratogruppe als zweizähligem Liganden ist.

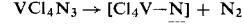
Aus den Fluoridchloriden SbCl₄F und [AsCl₄]⁺[AsF₆]⁻ entstehen mit Chlornitrat die komplexen Nitrate [Sb(ONO₂)₄]⁺F⁻ und [As(ONO₂)₄]⁺[AsF₆]⁻. SbF₃Cl₂ ergibt ein unbeständiges SbF₃(O₂NO)₂, das sich bei 40 °C durch Umlagerung stabilisiert:



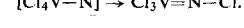
Die thermische Zersetzung der Fluoridnitrate führt zu definierten Oxydfluoriden, z. B.



Reaktionen mit ClN₃: SbCl₅ reagiert mit Chlorazid unter Bildung von SbCl₄N₃, das sich unter N₂- und Cl₂-Abspaltung in polymeres SbNCl₂ umwandelt. – VCl₄ bildet mit ClN₃ ein unbeständiges Chloridazid VCl₄N₃, das in Lösungsmitteln spontan N₂ abspaltet:



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



Die Verbindung ist monomer, leicht sublimierbar und schmilzt bei 132 °C. Die V=N-Doppelbindung absorbiert im IR-Spektrum bei 1110 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).