

mit einer Halbwertszeit von etwa 10 sec. Bei der Reaktion zwischen Na_2CO_3 oder NaHCO_3 und HCl in Äther bei -40°C entsteht ein weißer Festkörper der Zusammensetzung „ H_2CO_3 “.

Verdampfung und Stabilität von Monophosphiden einiger Übergangsmetalle

K. A. Gingerich, University Park, Pa. (USA)

Die Verdampfung von Monophosphiden einiger Übergangsmetalle wurde mit einer Knudsenzelle, die mit einem Massenspektrometer kombiniert war, untersucht. Die Monophosphide des Molybdäns, Wolframs, Niobs, Tantals, Titans, Zirkoniums, Hafniums, Praseodyms und Thoriums verdampfen unter Zersetzung in gasförmigen elementaren Phosphor und eine kondensierte phosphorärmere Phase, während Uranmonophosphid in die gasförmigen Elemente verdampft. Moleküle, die gleichzeitig Phosphor und Metall enthalten, konnten im gesättigten Dampf nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

Die Ionenintensitäten von P_2^+ wurden durch Kalibrierung mit Ag mit den entsprechenden P_2 -Partialdrücken in Beziehung gebracht. Die Temperaturabhängigkeit des P_2 -Partialdruckes wurde für die metallreiche Grenzzusammensetzung der betreffenden Phasen bestimmt. Die daraus abgeleiteten partiellen molaren mittleren Bildungsenthalpien, $\overline{\Delta H}_T [\text{P}_2]$, und freien Bildungsenthalpien bei 2000°K , $\overline{\Delta G}_{2000} [\text{P}_2]$, sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Die entsprechenden $\overline{\Delta G}_{2000}$ -Werte für HfP , $\text{PrP}_{0,9}$ und TaP wurden auf -65 , -55 und -50 [kcal/Mol P_2] geschätzt. Die Stabilitätsverhältnisse der Phosphide wurden an Hand der ermittelten $\overline{\Delta G}$ -Werte diskutiert und mit denen der entsprechenden Nitride verglichen.

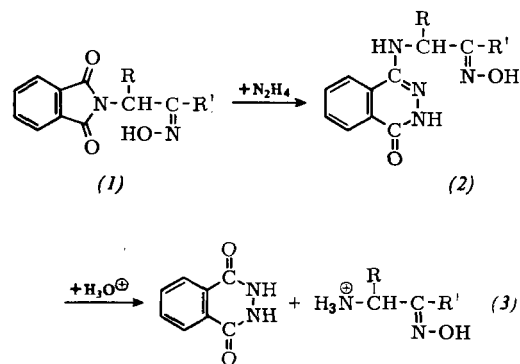
Tabelle 1. Partielle molare Bildungsenthalpien $\overline{\Delta H}_T$ und freie Bildungsenthalpien $\overline{\Delta G}_{2000}$ pro Mol $\text{P}_2(\text{g})$ für die Monophosphide einiger Übergangsmetalle.

Verbindung MP_n	Temperatur [$^\circ\text{K}$] d. P_2 -Partialdruckmessung	$\overline{\Delta H}_T$ [kcal/Mol P_2]	$\overline{\Delta G}_{2000}$ [kcal/Mol P_2]
MoP	1195–1525	–108	–2,2
WP	950–1250	–77	+2,1
NbP _{0,94}	1200–1450	–98	–13,8
TiP _{0,94}	1295–1705	–86	–25,8
ZrP _{0,92}	1770–2120	–114	–51,8
UP	1850–2150	–123	–64,7
ThP _{0,65}	2030–2250	–155	–68,0

Hydrazinolyse von N-Phthalyl- α -aminoketonoximen

H. Gnichtel, Berlin

Zur Darstellung unsubstituierter α -Aminoketonoxime wurde von den N-Phthalyl- α -aminoketonen ausgegangen, um durch den Acylrest die Bildung nur einer Oxim-Konfiguration zu erreichen. Alle aus den Phthalyl-aminoketonen erhaltenen



a: $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$; b: $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{p-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$;
 c: $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$; d: $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{CH}_3$;
 e: $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{CH}_3$; f: $\text{R}, \text{R}' = -(\text{CH}_2)_4-$

Oxime (1) gehören der syn-Reihe an, wie bei den Verbindungen (1a) bis (1c) durch Beckmannsche Umlagerung und bei (1d) bis (1f) durch die Konzentrationsabhängigkeit der Hydroxyl-IR-Banden bei 3300 cm^{-1} festgestellt wurde. Durch Umsetzen von (1) mit Hydrazin bildet sich eine Phthalazin-Zwischenverbindung (2), die isoliert werden konnte. Die äquimolare Menge Salzsäure spaltet diese in Phthalylhydrazid und α -Aminoketonoxim-HCl (3).

Aus den UV- und IR-Spektren sowie der Fähigkeit zur Komplexbildung erkennt man die anti-Konfiguration von (3a) bis (3f). (3a) und (3b) sind nur als Hydrochloride beständig, während bei (3c) bis (3f) die Antiform als freie Base und als Hydrochlorid stabil ist. Als Ursache für den Konfigurationswechsel bei der Hydrazinolyse muß die sterische Hinderung in (2) durch den großen Phthalazin-Rest angesehen werden, der die anfangs syn-ständige Hydroxylgruppe in die anti-Stellung drückt. Bei der Hydrazinolyse von anti-(1a) tritt tatsächlich keine Konfigurationsänderung ein.

Stereoselektivität und Mechanismus der Synthese von Allylalkoholen in der Terpenreihe durch photosensibilisierte O_2 -Übertragung

G. O. Schenck, K. Gollnick (Vortr.), G. Buchwald, G. Ohloff, G. Schade und S. Schroeter, Mülheim/Ruhr

Die photosensibilisierten O_2 -Übertragungen auf (+)-Limonen (1), (+)-Carvomenthen (2) und (+)- Δ^3 -Caren (3) führen nach Reduktion der dabei entstehenden Hydroperoxygemische in den ersten beiden Fällen zu je sechs, im letzten Falle zu drei optisch aktiven Allylalkoholen, die getrennt identifiziert und deren Anteile am Gesamtalkoholgehalt gaschromatographisch bestimmt wurden.

