

Mit der Vergrößerung des Entladungsstromes läuft eine steigende Aufheizung des Neutralgases durch Wechselwirkung der Ladungsträger mit den Gasmolekülen parallel.

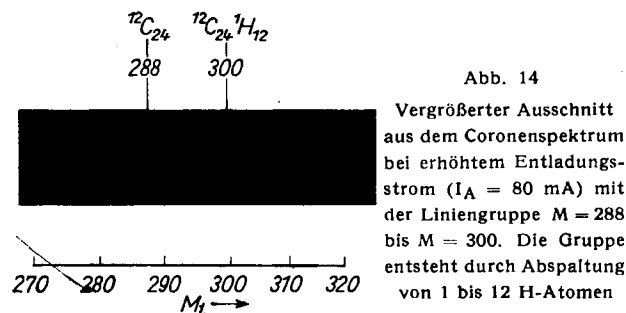
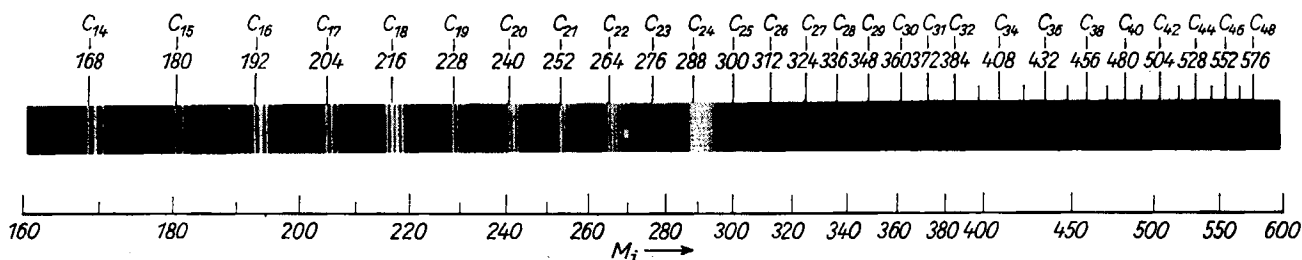


Abb. 14

Vergrößerter Ausschnitt aus dem Coronenspektrum bei erhöhtem Entladungsstrom ($I_A = 80$ mA) mit der Liniengruppe $M = 288$ bis $M = 300$. Die Gruppe entsteht durch Abspaltung von 1 bis 12 H-Atomen

[A 111.14]

Infolge der höheren kinetischen Energie führen Zusammenstöße zwischen den Teilchen bereits zur Wasserstoffabspaltung. Wie Abb. 14 zeigt, kann man auf diese Weise ein Spektrum gewinnen, das eine starke Liniengruppe enthält, die bei der Masse des Testdampf-moleküls beginnt und bis herab zum wasserstoff-freien Molekülrest jede Linie aufweist. Dadurch hat man eine Möglichkeit, bei aromatischen Kohlenwasserstoffen die Zahl der Wasserstoffatome festzustellen.



[A 111.15]

Abb. 15. Ausschnitt aus dem Coronen-Spektrum mit starker kritischer Aufspaltung. Außerdem tritt die Zusammenlagerung von Molekülresten ein, deren Liniengruppen bis zur doppelten Sollmasse reichen ($I_A = 500$ mA)

Bei weiterer Erhöhung des Entladungsstromes auf 100 mA und darüber wird die Temperatur in der Entladung soweit gesteigert, daß neben der Wasserstoff-Abspaltung in immer stärkerem Maße das Kohlenstoffgerüst abgebaut wird. Abb. 15 gibt einen Ausschnitt aus dem EA-Massenspektrum des Coronens, $C_{24}H_{12}$, bei hohem Entladungsstrom wieder. Bis herab zur Masse 24, d. h. bis zum C_2 , treten im Abstand von 12 ME Gruppen von mehreren Li-

nien auf. Die Annahme, daß es sich hierbei um vielatomige Kohlenstoffreste, z.T. ohne Wasserstoffatome, handelt, wird durch Ergebnisse von Dörnenburg und Hintenberger¹⁸⁾ gestützt, die bei der Untersuchung von Graphitelektroden im Hochfrequenz-Funken ebenfalls vielatomige Kohlenstoff-Moleküle fanden.

Aus der starken Intensität der Liniengruppe $M = 288$ bis $M = 300$ erkennt man, daß die H-Abspaltung ohne Zersplitterung des Moleküls auch hier der häufigste Prozeß ist. Die durch Aufspaltung des Moleküls auftretenden Liniengruppen weisen alternierende Intensität auf. Bei den Gruppen mit einer geraden Zahl C-Atome ist die Intensität größer als bei den ungeradzahlgigen. Die Liniengruppen bestehen aus zwei bis drei stärkeren Innenlinien mit schwächeren Randlinien, wobei die stärkste Linie in der Gruppe jeweils dem C-Rest mit einem H-Atom entspricht. Mit steigender Masse nimmt die Linienzahl innerhalb der einzelnen Gruppen zu.

Oberhalb der Sollmasse $M = 300$ treten weitere schwache Liniengruppen auf. Ihr Abstand zueinander beträgt ebenfalls 12 ME. Die letzte und intensivste Gruppe liegt im Bereich $M = 580$ und entspricht dem C_{48} mit bis zu 6 H-Atomen. Die Zusammenlagerung von Molekülresten, die bis zur Bildung bimolekularer Teilchen führt, konnte auch

beim Phenanthren beobachtet werden und ist auch bei den anderen Substanzen unter gleichen Versuchsbedingungen zu erwarten.

Die mitgeteilten Ergebnisse wurden im Rahmen eines Forschungsauftrages des Amtes für Kernforschung und Kerntechnik, Berlin-Oberschöneweide, erhalten.

Eingegangen am 7. Juni 1960 [A 111]

¹⁸⁾ E. Dörnenburg u. H. Hintenberger, Z. Naturforsch. 14a, 765 [1959].

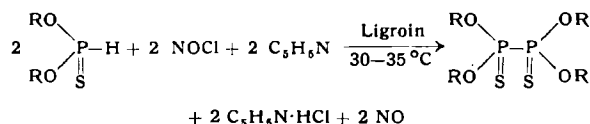
Zuschriften

Tetraalkyl-dithio-unterdiphosphate

Von Prof. Dr. J. MICHALSKI und Dr. A. ZWIERZAK

Institut für Organische Chemie der T. H. (Politechnika)
Łódź (Polen)

Wir entwickelten kürzlich eine allgemeine Synthese von Tetraalkyl-unterdiphosphaten, die auf der Umsetzung von Sulfurylchlorid mit Natrium-dialkylphosphiten beruht¹⁾. Die Anwendung dieser Methode auf Natrium-dialkylthiophosphite führte jedoch nicht zu Tetraalkylestern der hypothetischen Dithio-unterdiphosphorsäure.



Tetraalkyl-dithio-unterdiphosphate entstehen in befriedigender Ausbeute, wenn man Nitrosylchlorid mit Dialkyl-thiophosphiten in Gegenwart von Pyridin umsetzt. Tabelle 1 enthält Ausbeuten und physikalische Konstanten der synthetisierten Derivate. Sie sind wenig reaktionsfähige Verbindungen und werden im Gegen-

R	Ausb. %	Kp °C/Torr	n_D^{25}
C_2H_5	58	94–95/0,01	1,4542
C_3H_7	49	106–107/0,01	1,4578
iso- C_3H_7	58	94–95/0,005	1,4488
C_4H_9	38	114–115/0,01	1,4582

Tabelle 1. Tetraalkyl-dithio-unterdiphosphate

satz zu Phosphorverbindungen mit Anhydridstruktur auch bei 120 °C nicht hydrolytisch gespalten.

Eingegangen am 2. Januar 1961 [Z 35]

¹⁾ J. Michalski u. T. Modro, Chem. and Ind. 1960, 1570.

Synthese von Cyananil und Cyananilsäure

Von Prof. Dr. K. WALLENFELS
und Dipl.-Chem. G. BACHMANN

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsq.

Benzochinon bildet durch Addition von 2 Mol Blausäure 2,3-Dicyan-hydrochinon¹⁾. Dies steht im Gegensatz zu analogen Additionsreaktionen, bei denen im allgemeinen die 2,5-substituierten Chinone oder Hydrochinone erhalten werden^{2,3)}. Die Unter-