

Abb. 1. Raman-Spektrum von Schwefel, der durch Extraktion einer von 159°C abgeschreckten Schwefelschmelze mit Hexan und anschließendes Abkühlen auf -78°C als honigartige Masse erhalten wurde (Präparat D).

Aus Hexan dargestellter Schwefel D enthält, wie Spektrenvergleiche mit Testmischungen aus S_7 und S_8 zeigten, etwa gleiche Mengen S_7 und S_8 neben weniger S_6 .

S_{10} und S_{12} waren in A nicht nachweisbar (der Bereich von 110 bis 140 cm^{-1} , in dem bei beiden stärkere Raman-Linien liegen, war frei von anderen Linien). Der Gehalt der Schmelze an diesen Ringen bei 120 bis 160°C wird daher auf jeweils <0.2% geschätzt.

In mehreren Spektren auftretende IR-Absorptionen bei 265 und 250 cm^{-1} und Raman-Linien bei 460, 188 und 117 cm^{-1} konnten S_{12} bzw. $S_{12} \cdot 2\text{CS}_2$ zugeordnet werden. Da die mittlere relative Molmasse von π -Schwefel ca. 8 Atomen entspricht^[8a], muß neben S_6 , S_7 und S_8 auch wenigstens ein größerer Ring vorhanden sein. Für das Vorliegen von S_8^k , das unabhängig von der Konformation Raman-aktive Schwingungen bei 300 bis 330 cm^{-1} aufweisen sollte^[6], ergaben sich keine Hinweise.

Nach diesen Ergebnissen müssen zahlreiche experimentelle und theoretische Arbeiten zum Problem der Schwefelschmelze neu interpretiert werden, da es für die Annahme von S_8^k oder $S_8^k \cdot nS_8$ keine Notwendigkeit mehr gibt und die Konzentration kleiner Ringe S_n ($n \neq 8$) keineswegs, wie vielfach angenommen wurde, vernachlässigbar klein ist.

Eingegangen am 22. November 1976,
in gekürzter Fassung am 1. Dezember 1976 [Z 613]

CAS-Registry-Nummern:

S_6 : 13798-23-7 / S_7 : 21459-04-1.

- [1] 46. Mitteilung über Schwefel-Verbindungen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 45. Mitteilung: R. Steudel, T. Sandow, *Angew. Chem.* 88, 854 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 772 (1976).
- [2] J. Berkowitz, W. A. Chupka, E. Bromels, R. L. Belford, *J. Chem. Phys.* 47, 4320 (1967); L. A. Nimon, V. D. Neff, R. E. Cantley, R. O. Buttlar, *J. Mol. Spectrosc.* 22, 105 (1967); 26, 175 (1968).
- [3] a) M. Gardner, A. Rogstad, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 599; b) R. Steudel, F. Schuster, unveröffentlicht (F. Schuster, Diplomarbeit, Technische Universität Berlin 1976).
- [4] D. W. Scott, J. M. McCullough, F. H. Kruse, *J. Mol. Spectrosc.* 13, 313 (1964); G. W. Chantry, A. Anderson, H. A. Gebbie, *Spectrochim. Acta* 20, 1223 (1964).
- [5] R. Steudel, M. Rebsch, *J. Mol. Spectrosc.* 51, 189 (1974); R. Steudel, D. F. Eggers, *Spectrochim. Acta* 31 A, 879 (1975).
- [6] R. Steudel, *J. Phys. Chem.* 80, 1516 (1976); R. Steudel, F. Schuster, *Spectrochim. Acta*, im Druck; H. H. Eysel, G. Wieghardt, H. Kleinschmager, G. Weddigen, *Z. Naturforsch.* 31b, 415 (1976); G. J. Janz et al., *Inorg. Chem.* 15, 1751, 1755, 1759 (1976).
- [7] Der Schmelzofen ähnelte den von P. W. Schenk [*Z. Anorg. Allg. Chem.* 280, 1 (1955)] und von J. Ch. Koh, W. Klement [*J. Phys. Chem.* 74, 4280 (1970)] benutzten.

- [8] a) P. W. Schenk, U. Thümmler, *Z. Elektrochem.* 63, 1002 (1959); *Z. Anorg. Allg. Chem.* 315, 271 (1962); b) A. H. W. Aten, *Z. Phys. Chem.* 83, 442 (1913); 86, 1 (1914); 88, 321 (1914).

- [9] IR-Spektrometer 325 von Perkin-Elmer; Raman-Spektrometer Cary 82 mit Dreifachmonochromator von Varian.

Stoßaktivierungsmassenspektrometrie mit neuer Analy-sentechnik

Von Richard Robbiani, Thomas Kuster und Joseph Seibl^[*]

Die Analyse kollisionsinduzierter Abbaureaktionen von Ionen in der Gasphase (CA-Massenspektrometrie)^[1] gewinnt neuerdings stark an Bedeutung für die Untersuchung von Ionenstrukturen. Zu den Messungen benutzt man für Ionen mit langen Lebenszeiten die Ionen-Cyclotron-Resonanz (ICR), für Ionen mit kürzeren Lebenszeiten doppeltfokussierende Massenspektrometer mit Nier-Johnson-Geometrie, wobei das Stoßgas in den feldfreien Raum zwischen magnetischem und elektrischem Sektor zugeführt und die DADI-Technik^[2] angewandt wird. Dieses Verfahren erfordert eine Umkehrung des sonst üblichen Spektrometeraufbaus (das elektrische Feld muß dem magnetischen nachgeschaltet werden) und ist deshalb nicht ohne weiteres auf vorhandene Geräte übertragbar. Zudem ist unter diesen Betriebsbedingungen das Doppelfokussierungsprinzip (Kompensation der Energiedispersion im elektrischen Sektor durch diejenige im Magnetfeld) nicht wirksam. Die Signale werden als Folge der Energiestreuung breit und neigen dazu, sich in störender Weise zu überlappen.

Wir möchten darauf hinweisen, daß stoßinduzierte Abbaureaktionen mit doppeltfokussierenden Massenspektrometern des üblichen Aufbaus (elektrischer vor magnetischem Sektor) untersucht werden können, ohne die erwähnten Nachteile der DADI-Methode in Kauf nehmen zu müssen. Wenn das Stoßgas in oder hinter der Ionenquelle zugeführt wird, lassen sich die im feldfreien Raum zwischen Quelle und elektrischem Sektor nach Stoßprozessen entstehenden Produkte mit der „Linked scan“-Technik^[3] (LS) analysieren. Das Prinzip dieser Methode besteht darin, den Tochterionen m_2^+ , m_3^+ ..., die aus einem frei wählbaren Mutterion m_1^+ gebildet werden, durch Erhöhung der Beschleunigungsspannung V soviel zusätzliche kinetische Energie (Geschwindigkeit) zu geben, daß sie den gleichen Impuls bekommen wie das Edukt m_1^+ bei Normalbedingungen. Auf diese Weise werden sie bei unverändertem Magnetfeld an der gleichen Stelle registriert wie m_1^+ vor der Änderung von V . Damit die nachbeschleunigten Tochterionen den elektrischen Sektor und den Zwischenspalt passieren können, wird gleichzeitig („linked“) mit der Beschleunigungsspannung V auch die Sektorspannung E erhöht, und zwar so, daß $1/\sqrt{V/E}$ konstant bleibt. Hierbei erhält man ein ähnliches CA-Spektrum von m_1^+ wie bei der DADI-Methode, mit dem Unterschied, daß nun das Doppelfokussierungsprinzip wirksam ist. Die Signale sind scharf und überlappen sich nicht, und man mißt in einem „Beobachtungsfenster“, das dem Bildungsprozeß von m_1^+ näher ist. Dadurch haben die zu untersuchenden Ionen weniger Zeit, vor der Kollision mit dem Stoßgas zu isomerisieren.

Wir haben das Verfahren an dem Ion $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}^+$ ($m/e = 170$) erprobt, das unter Elektronenbeschuß durch Decarboxylierung aus Diphenylcarbonat entsteht. *McLafferty* et al.^[4] haben sein DADI-CA-Spektrum mit den in gleicher Weise aufgenommenen Spektren von Diphenylether und den isomeren Phenylphenolen verglichen und stellten fest, daß die Spektren von

[*] Prof. Dr. J. Seibl, Dr. R. Robbiani, Dr. T. Kuster
Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule
Universitätsstraße 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

Decarboxylierungsprodukt und Diphenylether untereinander ähnlich und von denen der Phenylphenole verschieden sind. Sie ordnen daher dem Fragment aus Diphenylcarbonat die Struktur eines Diphenylether-Ions zu. Der Befund wird allerdings relativiert durch die Feststellung, daß die Spektren der isomeren Phenylphenole untereinander identisch seien.

Unsere LS-CA-Spektren für das Fragment aus Diphenylcarbonat, für Diphenylether sowie für zwei isomere Phenylphenole sind in Abbildung 1 wiedergegeben. In Übereinstimmung mit den Befunden in ^[4] sind die Spektren des Decarboxylierungsproduktes (a) und des Diphenylethers (b) praktisch identisch und sprechen für gleiche Strukturen. Unterschiede in der inneren Energie der zerfallenden Ionen scheinen unter CA-Bedingungen wenigstens in diesem Fall den Erwartungen entsprechend keine wesentliche Rolle zu spielen. Die Spektren (c) und (d) der isomeren Phenylphenole sind auch hier von (a) und (b) verschieden, aber im Gegensatz zu den Befunden der DADI-Analyse^[4] untereinander keineswegs identisch. Die deutlichen Unterschiede sind durchaus geeignet, als Grundlage für eine Beurteilung von Strukturidentitäten zu dienen. Dieser Gegensatz zwischen den LS-CA- und DADI-CA-Resultaten zwingt zu dem Schluß, daß die Moleküle der isomeren Phenylphenole in der Zeit, die sie zur Erreichung des weiter entfernten Stoßraumes für die DADI-Messung brauchen, quantitativ zu einer gemeinsamen Struktur isomerisieren können.

Das Verfahren ist auch auf andere Arten der Analyse, z. B. gekoppelte Änderung von Sektorfeld und Magnetfeld, übertragbar und für eine weitere Verschiebung des Zeitfensters, etwa durch Kombination mit Felddesorption, geeignet.

Eingegangen am 4. November 1976 [Z 615]

CAS-Registry-Nummern:

Diphenylcarbonat: 102-09-0 / Diphenylether: 101-84-8 /
o-Phenylphenol: 90-43-7 / p-Phenylphenol: 92-69-3.

- [1] K. Levens, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 88, 589 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 509 (1976).
- [2] U. P. Schlunegger, *Angew. Chem.* 87, 731 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 679 (1975).
- [3] A. F. Wesion, K. R. Jennings, S. Evans, R. M. Elliott, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 20, 317 (1976).
- [4] F. W. McLafferty, K. Levens, *Org. Mass Spectrom.* 8, 335 (1974).

Photochromie von Rhodaminderivaten^[**]

Von Karl-Heinz Knauer und Rolf Gleiter^[*]

Die Anwendung photochromer Verbindungen z. B. als Lichtschalter oder in der Datentechnik hängt von der Reversibilität und Größe des photochromen Effekts ab^[1].

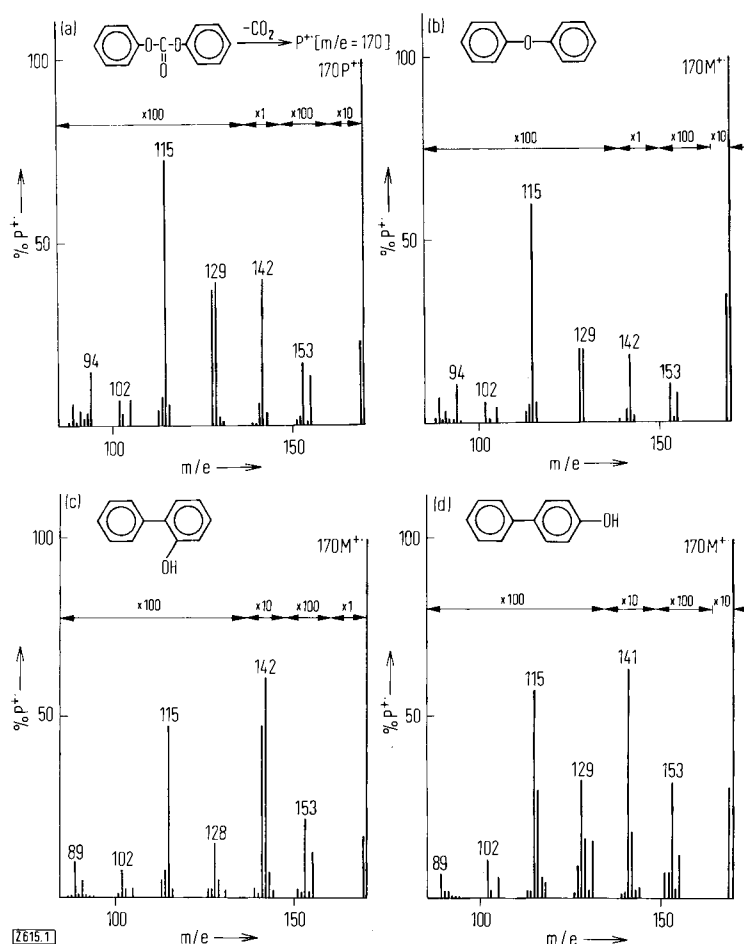


Abb. 1. Stoßaktivierungsspektren von $m/e = 170$ aus Diphenylcarbonat (a), Diphenylether (b), o-Phenylphenol (c) und p-Phenylphenol (d). Es handelt sich um reine CA-Spektren, unimolekulare Anteile wurden durch Subtraktion eliminiert.

nen. Offenbar liefert die Verschiebung des Zeitfensters für die Beobachtung stoßinduzierter Reaktionen nach kürzeren Zeiten hin zusätzliche Informationen über den zeitlichen Ablauf vorgelagerter Ionenprozesse.

[*] Prof. Dr. R. Gleiter, Dr. K.-H. Knauer
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.