

dicated by the open circles. With this pipe, it was not intended that the minimum critical Reynolds number be attained; still, the pipe entrance was far from smooth. The solution used was 0.5364×10^{-6} N KCl.

Experimental results show that the streaming potential technique is an extremely sensitive and repeatable method of detecting the onset of (or the presence

of) turbulence in the flow of liquids. This sensitivity also makes it possible to study the effect of very small changes in inlet conditions upon the transition Reynolds number.

The study was supported as part of a project funded by the Air Force Office of Scientific Research under Grant No. AFOSR 69-1658.

¹ H. REICHARDT, Z. Physik. Chem. (A) **174**, 15 [1935].

² P. E. BOCQUET, Ind. Eng. Chem. **48**, 197 [1956].

³ G. J. BINDER and J. E. CERMAK, Phys. Fluids **6**, 8, 1192 [1963].

⁴ O. REYNOLDS, Phil. Trans. **174**, 935 [1883].

⁵ H. T. BARNEs and E. G. COKER, Proc. Roy. Soc. London A **74**, 341 [1905].

Massenspektrometrische Untersuchungen an anellierten Phenothiazinen und Phenothiazinylen

W. RIEPE

Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie
Dortmund

und M. ZANDER

Laboratorium der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel
(Z. Naturforsch. **27 a**, 170—171 [1971]; eingeg. am 20. November 1971)

In der Reihe der nicht-substituierten Phenothiazine ist massenspektrometrisch bisher nur die Stammverbindung I untersucht worden¹. Wir berichten in der vorliegenden Arbeit über die Massenspektren der anellierten Phenothiazine II—VI sowie der stabilen Phenothiazinyl-Radikale VII und VIII. (Formelübersicht siehe Seite 171).

Sowohl die Phenothiazine wie die Phenothiazinylen sind bei Elektronenbeschuß sehr stabil. Als Beispiel ist in Abb. 1 das Massenspektrum der Verbindung IV stellvertretend für alle anderen Substanzen wiedergegeben². Der Molekülpeak ist in allen Fällen der größte Peak. Im unteren Massenbereich treten im wesentlichen doppeltgeladene Ionen auf. Die im oberen Massenbereich auftretenden Bruchstücke entsprechen der Abspaltung von Schwefel als S, SH, CS und HCS direkt aus dem Molekülion bzw. aus dem Ion M—H und der von Stickstoff als CN, HCN und H₂CN. Die Stickstoffabspaltung erfolgt z. Tl. aus dem Molekülion bzw. aus dem Ion M—H, überwiegend aber nach vorheriger Schwefeleliminierung. Das Zerfallsschema entspricht bei allen untersuchten Substanzen im wesentlichen dem des Phenothiazins, wie es bereits früher vorgeschlagen wurde¹.

Mit größerer Intensität treten im oberen Massenbereich nur Fragmentionen M—H, M—S, M—SH und

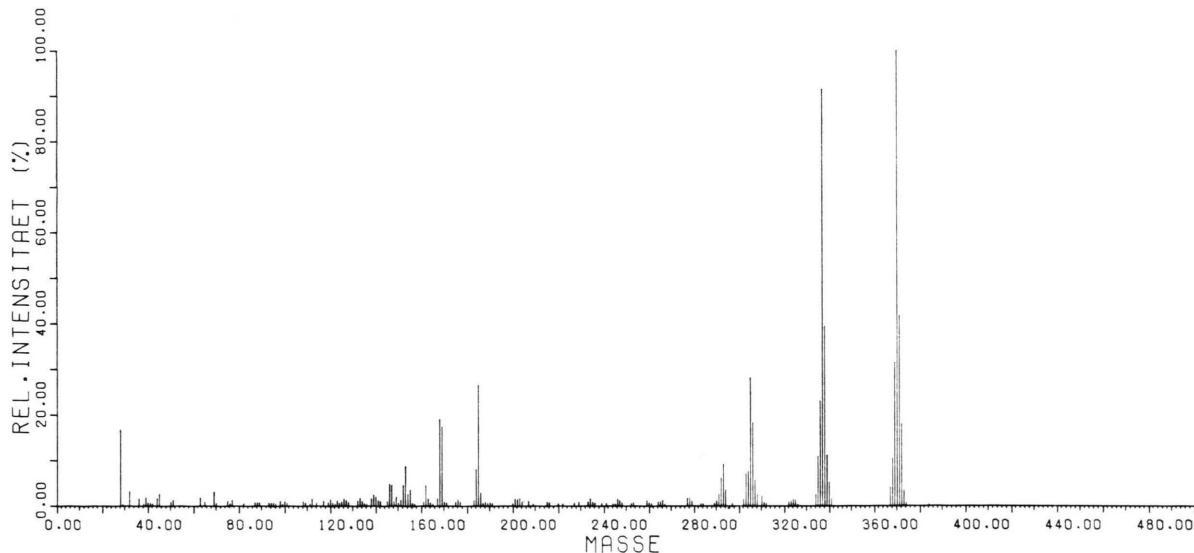


Abb. 1. Massenspektrum von 5,13-Dihydro-phenothiazino[2,1-a]phenothiazin (IV).

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. ZANDER, Rütgerswerke AG, D-4620 Castrop-Rauxel.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

$M - H_2S$ auf. Bei den Phenothiazino-phenothiazinen IV, V und VI erfolgt nach der ersten Schwefelabspaltung in einem weiteren Schritt die Abspaltung des zweiten Schwefelatoms in analoger Weise.

Obwohl der Zerfalls weg für alle untersuchten Substanzen gleich erscheint, gibt es doch signifikante Unterschiede in der Häufigkeit, mit der die entsprechenden Bruchstücke auftreten. Das ist aus Tab. 1 ersichtlich, in der die Intensitäten der bedeutenderen Fragmenten (S-Eliminierung) zusammengestellt sind.

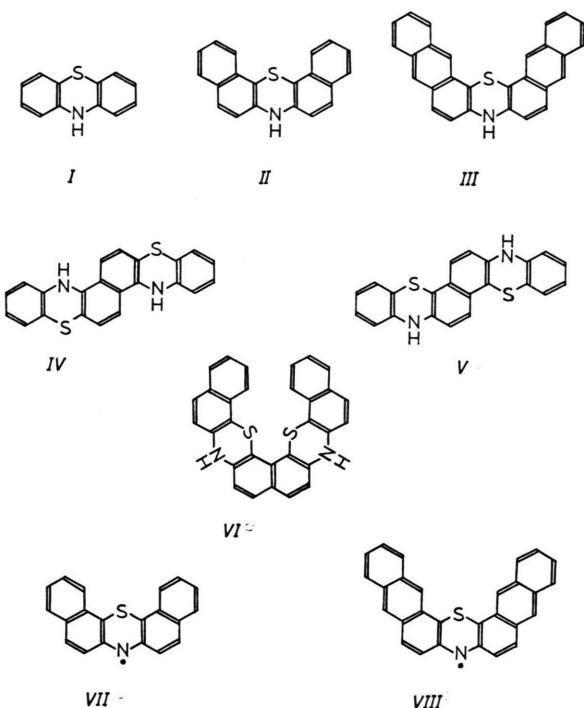
Der Vergleich der Massenspektren von I, II und III (Tab. 1) scheint darauf hinzudeuten, daß mit zunehmender Anellierung die Schwefelabspaltung abnimmt. Allerdings wird das durch die thermische Energie, die die Substanzen auf Grund höherer Verdampfungstemperaturen mitbringen, teilweise überlagert.

Bei den Phenothiazino-phenothiazinen IV, V und VI sind die Unterschiede in der Intensität der Bruchstückionen $M - H$, $M - S$, $M - SH$, $(M - H) - SH$ und $(M - S) - SH$ auffällig. Hier besteht offenbar ein Zusammenhang mit der α - oder β -Verknüpfung der Schwefelatome am Naphthalinkern. Durch die β -Stellung wird die Schwefelabspaltung stark begünstigt. Offenbar gilt das gleiche auch für die Wasserstoffabspaltung. Die hohe Intensität des Bruchstückions $M - SH$ [= $(M - H) - S$] bei IV ist z. Tl. sicher auch darauf zurückzuführen.

Tab. 1. Massenspektren von Phenothiazinen und Phenothiazinylen (Auszug).

Verbindung	$(M - S) - H_2S$						
	$M - H$	$M - S$	$M - SH$	$M - H_2S$	$(M - S) - S$	$(M - S) - SH$	$(M - S) - HCS$
I MZ	198	167	166	165			
Intensität	0,19	0,55	0,20	0,02			
II	298	267	266	265			
	0,30	0,24	0,12	0,19			
III	398	367	366	365			
	0,37	0,32	0,11	0,08			
IV	369	338	337	336	306	305	293 304
	0,32	0,40	0,91	0,23	0,18	0,28	0,09 0,08
V	369	338	337	336	306	305	293 304
	0,13	0,25	0,23	0,11	0,17	0,13	0,02 0,03
VI	469	438	437	436	406	405	393 404
	0,10	0,27	0,20	0,08	0,18	0,11	0,12
VII	297	266	265	264			
	0,09	0,05	0,16	0,10			
VIII	397	366	365	364			
	0,12	0,11	0,10	0,17			

Der Vergleich der Massenspektren von II und III mit denen der entsprechenden Radikale VII und VIII (Tab. 1) zeigt einmal, daß der $M - 1$ -Peak bei den Radikalen erheblich (Faktor 3) kleiner ist. Das entspricht der Erwartung, denn das abgespaltene Wasserstoffatom stammt bei den Phenothiazinen in erster Linie vom Stickstoff. Bemerkenswerter ist der Unterschied in der Abspaltung von Schwefel aus dem Molekülion, die bei den Radikalen VII und VIII viel geringer ist als bei den entsprechenden Phenothiazinen II und III. Möglicherweise darf man die größere Stabilität der Radikale darauf zurückführen, daß deren Molekülionen ein 6π -Elektronensystem im Heteroring bilden können.



Experimentelles

Substanzen: Alle untersuchten Substanzen wurden sorgfältig bis zur Konstanz von Schmelzpunkt und optischen Spektren gereinigt.

Durchführung der Messungen: Für die Messungen wurde das einfach-fokussierende Massenspektrometer CH 7 (Varian MAT, Bremen) verwendet. Als Einlaßsystem diente die Ofenschleuse (Direktverdampfung in der Ionenquelle). Die Ionenquellentemperatur betrug $220^\circ C$, die Elektronenenergie 70 eV und der Elektronenaufängerstrom $100 \mu A$. Die Temperatur des Einlaßsystems betrug je nach Substanz $100^\circ - 300^\circ C$.

¹ J. N. T. GILBERT u. B. J. MILLARD, Org. Mass Spectrometry 2, 17 [1969].

² Die Massenspektren der untersuchten Substanzen werden dem Mass Spectrometry Data Centre (MSDC) Aldermaston zur Verfügung gestellt und können von dort bezogen werden.