

Die gelben, thermisch stabilen Verbindungen (3) sind in polaren Solventien leicht löslich und können formal auch als η^4 -Phospholkomplexe aufgefaßt werden. Sie wurden durch vollständige Elementaranalyse, Massen- (M^+), IR- und NMR-Spektren (Tabelle 1), (3a) außerdem durch Röntgen-Strukturanalyse^[5] (Abb. 1) identifiziert.

Tabelle 1. IR- und NMR-Daten von (3a) (δ -Werte, J in Hz).

IR [a]	^1H - [b]	$^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ - [c]	$^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ - [b]
$\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$		NMR	
2028 vs, 1958 s,	1.51, 2.36 (beide d, $J = 11.7, 14.1$,	51.6 (s)	29.83 (d, $J = 83.2$,
1946 s	PM_2), 3.68, 3.89 (beide s, OMe)		Mn—C—P), 96.26 (d, $J = 16.0$, C=C)

[a] In CCl_4 . [b] CDCl_3 rel. TMS. [c] CH_2Cl_2 rel. 85proz. H_3PO_4 ext.

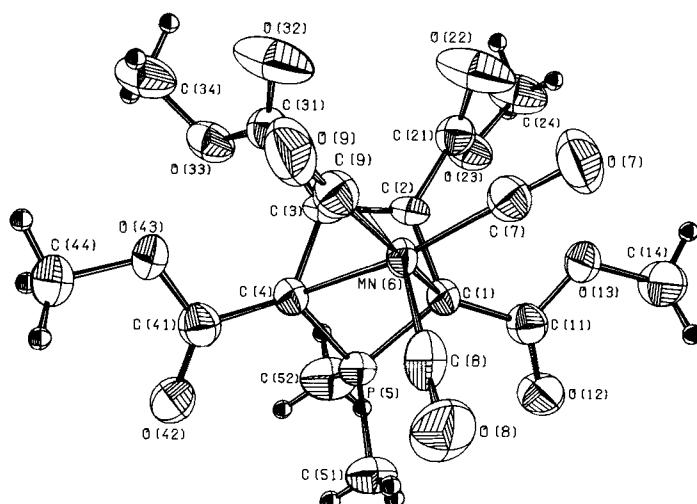


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von (3a) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Bindungsängen [pm]	Winkel [$^\circ$]
C1—C2	144.7(9)
C2—C3	140.6(13)
C3—C4	144.7(9)
C4—P5	176.9(7)
P5—C1	176.9(7)
C1—Mn6	215.8(8)
Mn6—C4	215.8(8)
C2—Mn6	205.0(7)
Mn6—C3	205.0(7)
P5—C1—C2	108.3(5)
C1—C2—C3	111.4(6)
C2—C3—C4	111.4(6)
C3—C4—P5	108.3(5)
C4—P5—C1	88.4(5)
C1—Mn6—C4	69.7(2)
Mn6—C1—C2	65.9(4)
Mn6—C1—P5	91.6(3)
Mn6—C4—C3	65.9(4)
Mn6—C4—P5	91.6(3)

(3a) enthält eine kristallographische Spiegelebene, in der sich Mn6 mit einer der drei CO- sowie Phosphor mit den

beiden Methylgruppen befinden. Die Atome C1 bis C4 (Bindungsängenabfolge lang-kurz-lang) und P5 bilden einen Fünfring mit Briefumschlagkonformation, in der der Phosphor ca. 67 pm von der durch C1 bis C4 gebildeten Ebene entfernt ist. Der Interplanarwinkel beträgt 32°. Aus sterischen Gründen hat der Winkel C1—P5—C4 den ungewöhnlich kleinen Wert von 88.4°. Die Estergruppen an C1 und C4 sind um nur 1.0° und die an C2 und C3 um 5.6° aus der Ebene gedreht. Entsprechende Phospholkomplexe kennt man bisher nur mit drei- oder fünfbindigem Phosphor^[6]. Die Komplexe (3) sind potentielle Edukte für die Synthese schwer zugänglicher Phospholderivate.

Arbeitsvorschrift

(2): 0.38 mmol (1) und 0.45 mmol $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ werden in 30 mL Methanol/Tetrahydrofuran (1 : 1) 30 min gerührt. Nach Abziehen des Solvens wird dreimal mit Benzol extrahiert und filtriert. Man reinigt chromatographisch mit Essigester an Silicagel; Ausbeute 95%.

(3a, b, d): 0.38 mmol (1) und 19.0 mmol Raney-Nickel werden in 100 mL Methanol gerührt. Nach 24 h wird zentrifugiert und das Lösungsmittel abgezogen. Man reinigt mitteldruckchromatographisch mit CHCl_3 an Silicagel; Ausbeuten 92–98%.

Eingegangen am 5. Dezember 1980 [Z 849 b]

- [1] H. Bönnemann, Angew. Chem. 90, 517 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 505 (1978); Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1978, 1278.
- [2] a) E. Lindner, A. Rau, S. Hoehne, Angew. Chem. 93, 821 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, Nr. 9 (1981); b) ibid. 97, 568 (1979) bzw. 18, 534 (1979).
- [3] Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, J. Organomet. Chem. 139, 169 (1977).
- [4] Aus Methanol kristallisiert (3a) monoklin (Raumgruppe $P2_1/m$), $a = 842.6(2)$, $b = 1622.1(4)$, $c = 864.8(2)$ pm, $\beta = 116.62(2)^\circ$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.523$ g/cm³. Die Struktur wurde mit Patterson- und Differenz-Fourier-Synthesen gelöst und für 1546 unabhängige Reflexe mit dem Programmsystem SHEL-76 bis $R = 0.127$ und $R_w = 0.081$ anisotrop verfeinert (außer H).
- [5] E. H. Braye, W. Hübel, I. Caplier, J. Am. Chem. Soc. 83, 4406 (1961); J. L. Davidson, D. W. A. Sharp, J. Fluorine Chem. 7, 145 (1976).

Kristallchemisches Korrelat zur Anomalie der Flüssigsäure

Von Dietrich Mootz^[*]

Die im Gegensatz zu den übrigen Halogenwasserstoff-säuren nur geringe Säurestärke verdünnter Flüssigsäure und ihre mit steigender Konzentration zunehmende Dissoziation gelten weithin als eine Anomalie in der anorganischen Chemie, die vielfältig untersucht und diskutiert wurde. Eine neuere Erklärung gründet sich auf ein IR-spektroskopisch wahrscheinlich gemachtes Ionenpaar $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{F}^-$, das durch eine besonders starke Wasserstoffbrücke zusammengehalten wird (Protontransfer-Komplex) und erst mit steigender HF-Konzentration zunehmend nach $[\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{F}^-] + \text{HF} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HF}_2^-$ dissoziert^[1].

Mit der Anomalie und besonders mit dieser Erklärung korrelieren nun – für den festen Zustand – Ergebnisse von Röntgen-Strukturanalysen, die an den zwischen –36 und –100°C schmelzenden Verbindungen $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF}$, $\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{HF}$ und $\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{HF}$ zusammen mit einer Neubestimmung des Phasendiagramms $\text{H}_2\text{O}-\text{HF}$ durchgeführt wurden^[2]. Alle drei Strukturen erweisen sich nämlich als

[*] Prof. Dr. D. Mootz

Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

die von Oxoniumsalzen – H_3OF , H_3OHF_2 und $\text{H}_3\text{OH}_3\text{F}_4^-$ – mit Prägung durch sehr starke Wasserstoffbrücken; und von diesen weisen die allerdings jeweils *drei* Brücken $\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}$ pro Oxoniumion mit gemittelten $\text{O}\cdots\text{F}$ -Abständen von 2.467, 2.502 bzw. 2.536 Å auf dessen zunehmende Lockerung mit steigendem HF-Gehalt.

Eingegangen am 2. März 1981 [Z 851a]

- [1] P. A. Giguère, S. Turrell, J. Am. Chem. Soc. 102, 5473 (1980).
[2] D. Mootz, U. Ohms, W. Poll, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck; D. Mootz, W. Poll, ibid., im Druck.

Triethanolamin: Dimerisierung über einen Wasserstoffbrücken-Sechsring

Von Dieter Brodalla und Dietrich Mootz^{**}

Eine besondere Art von Dimerisierung – über einen Ring von sechs Wasserstoffbrücken zu einem Käfig – haben wir bei der Analyse der Kristallstruktur von Triethanolamin (Nitrilotriethanol) gefunden.

Die Einkristallzucht erfolgte direkt auf dem Diffraktometer in zugeschmolzenen Glaskapillaren im Kaltgasstrom durch ein Miniatur-Zonenschmelzverfahren mittels fokussierter Strahlung^[1]. Die Messungen wurden bei 140 K durchgeführt; Kristallsystem trigonal rhomboedrisch, Raumgruppe $\text{R}\bar{3}$, Gitterkonstanten hexagonal $a=b=1149.1(1)$, $c=1070.0(1)$ pm und $Z=6$ Moleküle in der Elementarzelle^[2].

Zwei gegeneinander gestellte Triethanolamin-Moleküle bilden ein käfigförmiges Dimer mit der Symmetrie $C_{3v}\bar{3}$ (Abb. 1), wobei die 2-Hydroxyethylgruppen die freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen umschließen^[3] und die Sauerstoffatome durch sechs homodrome^[4] symmetriäquivalente Wasserstoffbrücken [$\text{O}\cdots\text{O}$ 270.1(1), $\text{O}-\text{H}$ 84(1), $\text{H}\cdots\text{O}$ 186(1) pm, $\angle \text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 172(1) $^\circ$] zu einem geschlossenen „Sechsring“ in Sesselform verbunden werden.

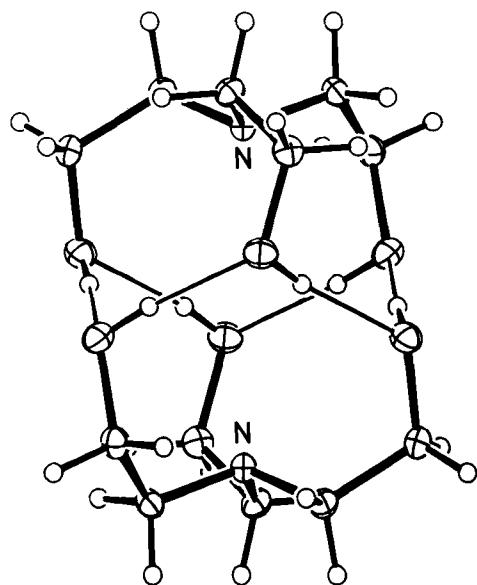


Abb. 1. Das käfigförmige Dimer von $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ mit dem Ring aus sechs Wasserstoffbrücken (Mitte), ORTEP-Zeichnung [5].

[*] Prof. Dr. D. Mootz, Dipl.-Chem. D. Brodalla
Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

Die dimeren Einheiten sind im Kristall nach dem Prinzip der kubisch dichtesten Kugelpackung angeordnet. Die von uns ebenfalls bestimmten Kristallstrukturen von Mono- und Diethanolamin zeigen Vernetzungen zu höheren Verbänden, wobei auch das N-Atom an der Wasserstoffbrückenbindung teilnimmt.

Eingegangen am 11. März 1981 [Z 851b]

CAS-Registry-Nummern:
Triethanolamin: 102-71-6.

- [1] D. Brodalla, D. Mootz, Poster beim Symposium des Arbeitskreises KSAM der GDCh-Fachgruppe „Analytische Chemie“ in Martinsried, März 1981.
[2] Vierkreisdiffraktometer Syntex P2₁ mit modifizierter Kühleinrichtung LT-1, MoK_{α} , ω -Scan, $2\Theta_{\max}=60^\circ$, 762 Reflexe, davon 722 beobachtet ($F_0 \geq 3\sigma_F$), Programmsystem EXTL, $R_1=0.026$.
[3] Die Kristallstruktur von $[(\text{HOC}_2\text{H}_4)_3\text{NH}]^+\text{SH}^-$ (noch unveröffentlicht) zeigt die gleiche Geometrie für das einzelne protonierte Molekül.
[4] W. Saenger, Nature 279, 343 (1979).
[5] C. K. Johnson, ORTEP II, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn. (1976).

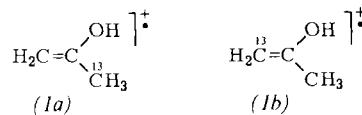
Nicht-ergodisches Verhalten angeregter Radikalationen in der Gasphase^{**}

Von Gisbert Depke, Chava Lifshitz, Helmut Schwarz und Eva Tzidony^{**}

Professor Hans-Dieter Beckey
zum 60. Geburtstag gewidmet

Ein zentrales Thema der Reaktionsdynamik betrifft die Frage, ob sich hochangeregte Moleküle ergodisch verhalten^[1], d. h. ob die unimolekularen Zerfälle langsamer sind als die intramolekulare Verteilung der inneren Energie auf vibronische Zustände. Für neutrale Verbindungen konnte gezeigt werden^[2], daß die Energieumverteilung in wenigen Picosekunden abgeschlossen ist und nur in Sonderfällen das Ergodentheorem verletzt wird^[2a]. Gelänge es, auch für ein ionisches System nicht-ergodisches Verhalten nachzuweisen, dann würde eine der Grundannahmen der Quasiegleichgewichtstheorie (QET) von Massenspektren verletzt^[3].

Aus Messungen der beim unimolekularen Zerfall freigesetzten kinetischen Energie T wurde kürzlich geschlossen^[4], daß das Radikalkation des Aceton-Enols (1) wahrscheinlich nicht-statistisch zerfällt. Da sowohl bei dieser als auch bei früheren Studien^[5] [²H]-markierte Isotopomere von (1) untersucht wurden und die Möglichkeit eines kinetischen Isotopieeffekts nicht ausgeschlossen werden konnte, haben wir nun [¹³C]-markierte Isotopomere (1a) und (1b) erzeugt. Wir berichten hier über ihren unimolekularen Zerfall in der Gasphase und beweisen, daß sich das kationische System (1) tatsächlich durch ein nicht-ergodisches Verhalten auszeichnet.



[*] Prof. Dr. H. Schwarz, Dipl.-Chem. G. Depke
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12
Prof. Dr. C. Lifshitz, E. Tzidony, M. Sc.
Department of Physical Chemistry, Hebrew University
Jerusalem 91904 (Israel)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der TU Berlin (Austauschprogramm TUB/HUJ) und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.