

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 $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{F}$ 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 851 a]

- [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 $R\bar{3}$, Gitterkonstanten hexagonal $a = b = 1149.1(1)$, $c = 1070.0(1)$ pm und $Z = 6$ Moleküle in der Elementarzelle^[2].

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

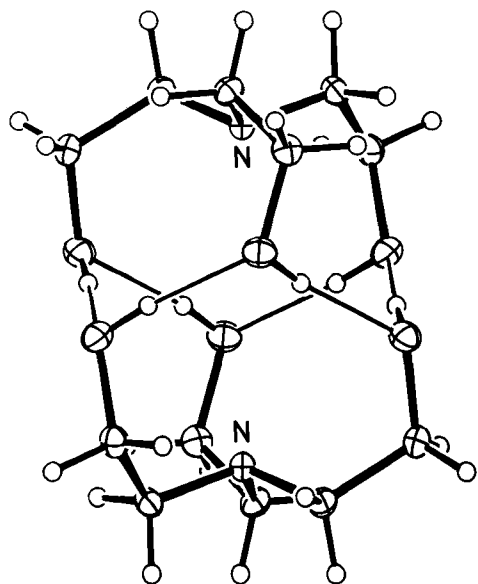


Abb. 1. Das käfigförmige Dimer von $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ mit dem Ring aus sechs Wasserstoffbrücken (Mitte), ORTEP-Zeichnung [5].

[*] 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 851 b]

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, $\text{MoK}\alpha$, ω -Scan, $2\theta_{\text{max}} = 60^\circ$, 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).

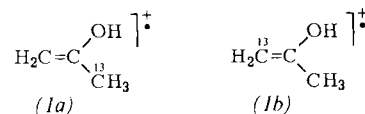
Nicht-ergodisches Verhalten angeregter Radikationen in der Gasphase^[**]

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 Quasigleichgewichtstheorie (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.