

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.

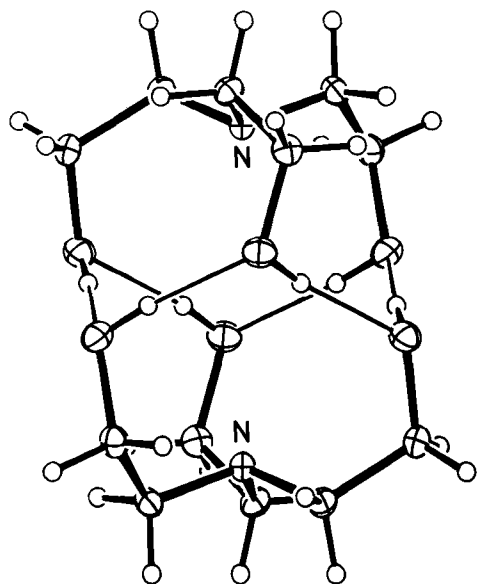


Abb. 1. Das käfigförmige Dimer von $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ mit dem Ring aus sechs Wasserstoffbrücken (Mitte), ORTEP-Zeichnung [5].

[*] 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 $[(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{NH}]^+\text{SH}^-$ (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).

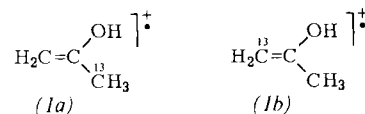
Nicht-ergodisches Verhalten angeregter Radikationen in der Gasphase^[**]

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 [^{13}C]-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.

Die Untersuchung der [^2H]-markierten Isotopomere sowie auch energetische Daten machen deutlich^[4,5], daß die CH_3 -Abspaltung aus metastabilen Ionen (1) (Lebensdauer $\approx 10^{-5}$ s)^[6] keine direkte α -Spaltung ist ($(1) \rightarrow (3) + \text{CH}_3$), sondern dem Zerfall zu (5) eine geschwindigkeitsbestimmende [1,3]-H-Wanderung ($(1) \rightarrow (4) \rightarrow (2)$) vorausgeht (Abb. 1); hierbei tritt ein hochangeregtes Aceton-Radikalkation (2)* auf, für das eine Lebensdauer von $5 \cdot 10^{-13}$ s berechnet wurde^[4].

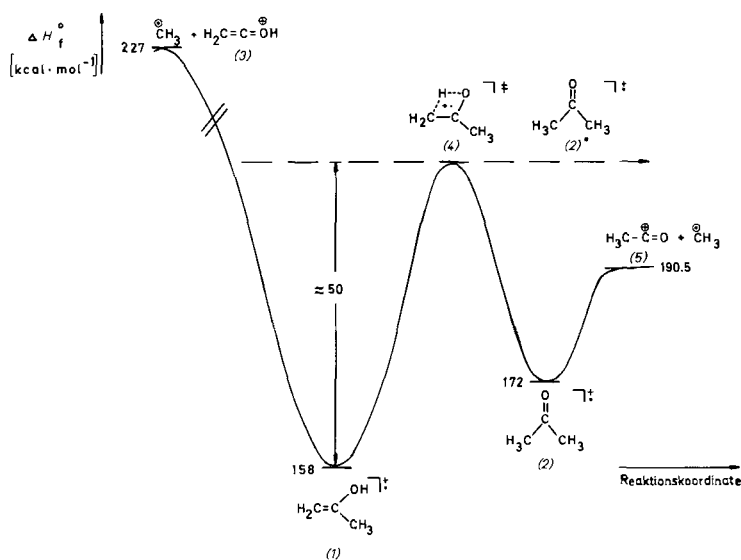


Abb. 1. Energieprofil zu Isomerisierung und Zerfall des Radikalkations (1). Die Reaktionskoordinate ist komplex; unter anderem findet man eine [1,3]-H-Wanderung ($(1) \rightarrow (2)^*$), an die sich eine C—C-Spaltung unter Erzeugung des Acylium-Ions (5) anschließt.

Wenn (2)* sich ergodisch verhält, dann sollten wegen der chemischen Äquivalenz der beiden Methylgruppen aus den spezifisch [^{13}C]-markierten Ionen (1a) und (1b) die Radikale $^{13}\text{CH}_3$ und $^{12}\text{CH}_3$ im Verhältnis 1:1 eliminiert werden. In diesem Fall ist es auch zu erwarten, daß die beim unimolekularen Zerfall freigesetzte Translationsenergie T für die $^{13}\text{CH}_3$ - und die $^{12}\text{CH}_3$ -Eliminierung annähernd oder exakt gleich sein wird. Wenn aber die innere Energie in (2)* sich vor dem Zerfall nicht statistisch auf die vibronischen Zustände verteilt (nicht-ergodisches Verhalten), dann sollten – trotz der Äquivalenz der beiden Methylgruppen – die Radikale $^{13}\text{CH}_3$ und $^{12}\text{CH}_3$ zu ungleichen Anteilen eliminiert werden. Frühere Befunde und theoretische Argumente^[4,5a] legen nahe, daß es hierbei zu einer Diskriminierung der in (1) bereits vorgebildeten CH_3 -Gruppe kommen und außerdem^[4,5c] der T -Wert für die Eliminierung dieses Molekülteils kleiner sein sollte als für den Prozeß, bei dem das Methyl-Radikal aus der CH_2 -Gruppe und dem Wasserstoffatom der OH-Funktion gebildet wird.

Tabelle 1. $^{13}\text{CH}_3$ - versus $^{12}\text{CH}_3$ -Eliminierung aus den Radikalkationen (1a) und (1b). Die relativen Intensitäten wurden aus MIKE-Spektren erhalten und die Translationsenergien (berechnet aus den Halbwertsbreiten der Signale) aus einem Hochspannungs-Scan (Massenspektrometer MAT 311; 70 eV Ionisierungsenergie; 3 kV Beschleunigungsspannung; 300 μA Emissionsstrom) [a].

Ion	rel. Int. [%]		T [meV]	
	$^{13}\text{CH}_3$	$^{12}\text{CH}_3$	$^{13}\text{CH}_3$	$^{12}\text{CH}_3$
(1a)	42.3 ± 2.5	57.7 ± 2.5	59.4	71.5
(1b)	53.5 ± 1.6	46.5 ± 1.6	74	62.2

[a] Details zu den Meßmethoden siehe [5]. Die Ionen (1a) und (1b) wurden aus den spezifisch [^{13}C]-markierten Ketonen [1- ^{13}C]-2-Hexanon bzw. [3- ^{13}C]-2-Hexanon durch McLafferty-Umlagerung erzeugt.

Aus den Daten in Tabelle 1 (unterschiedlicher Verlust von $^{13}\text{CH}_3$ und $^{12}\text{CH}_3$; $T_{^{13}\text{CH}_3} \neq T_{^{12}\text{CH}_3}$) geht eindeutig hervor, daß die elektronenstoßinduzierte unimolekulare Methyl-Eliminierung aus dem Radikalkation des Aceton-Enols (1) keinem ergodischen Verhalten entspricht. Eine Grundvoraussetzung der Quasigleichgewichtstheorie, nämlich die statistische Verteilung der inneren Energie auf die vibronischen Zustände des reagierenden Systems, wird bei (1) offensichtlich nicht erfüllt.

Eingegangen am 24. Februar 1981 [Z 852]

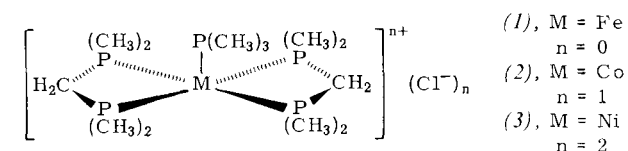
- [1] I. Oref, B. S. Rabinovitch, Acc. Chem. Res. 12, 166 (1979).
- [2] a) J. D. Rynbrandt, B. S. Rabinovitch, J. Phys. Chem. 74, 4175 (1970); 75, 2164 (1971); J. Chem. Phys. 54, 2275 (1971); b) R. A. Coveleskie, D. A. Dolson, C. S. Parmenter, J. Chem. Phys. 72, 5774 (1980).
- [3] H. M. Rosenstock, M. B. Wallenstein, A. L. Wahrhaftig, H. Eyring, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 38, 667 (1952); C. Lifshitz, Adv. Mass Spectrom. 7A, 3 (1977).
- [4] C. Lifshitz, E. Tzidony, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., im Druck.
- [5] a) F. W. McLafferty, D. J. McAduo, J. S. Smith, R. Kornfeld, J. Am. Chem. Soc. 93, 3720 (1971); b) J. H. Beynon, R. M. Caprioli, R. G. Cooks, Org. Mass Spectrom. 9, 1 (1974); c) C. Lifshitz, E. Tzidony, D. T. Terwillinger, C. E. Hudson, Adv. Mass Spectrom. 8, 859 (1980).
- [6] R. G. Cooks, J. H. Beynon, R. M. Caprioli, R. G. Lester: Metastable Ions, Elsevier, Amsterdam 1973.

Ein dreifach überbrückter Dicobaltkomplex mit ungerader Elektronenzahl (Co_2^+)^[**]

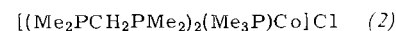
Von Hans Heinz Karsch und Beatrix Milewski-Mahrla^[*]

Zweikernige Komplexe mit ungerader Elektronenzahl sind mit brückenbildenden Liganden und direkter Metall-Metall-Wechselwirkung nur in wenigen Ausnahmefällen und durch gezielte Redoxreaktionen zugänglich^[1]. Wir berichten über die spontane Bildung eines neuartigen, dreifach verbrückten Dicobaltkomplexes der „gemischten“ Oxidationsstufe Co_2^+ .

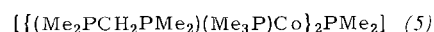
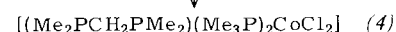
In der Reihe der isoelektronischen Komplexe (1)–(3)^[2] zeichnet sich die orange Cobalt(II)-Verbindung (2) dadurch



aus, daß sie in Tetrahydrofuran(THF)-Lösung – langsam bei Raumtemperatur, schnell oberhalb 40°C – zur Cobalt(III)-Verbindung (4) (grüne Kristalle, Zers. $> 115^\circ\text{C}$) und einem in rotbraunen, sechseckigen Plättchen kristallisierenden Produkt (5) (Zers. $> 190^\circ\text{C}$) disproportioniert.



THF \downarrow $+ 40^\circ\text{C}$



Der paramagnetische, in Pentan gut lösliche, als Feststoff mäßig luftempfindliche Komplex (5) sollte daher als

[*] Dr. H. H. Karsch, Dipl.-Chem. B. Milewski-Mahrla
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.