

die von Oxoniumsalzen –  $\text{H}_3\text{OF}$ ,  $\text{H}_3\text{OHF}_2$  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<sup>\*\*</sup>

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<sup>[1]</sup>. 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<sup>[2]</sup>.

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<sup>[3]</sup> und die Sauerstoffatome durch sechs homodrome<sup>[4]</sup> 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.

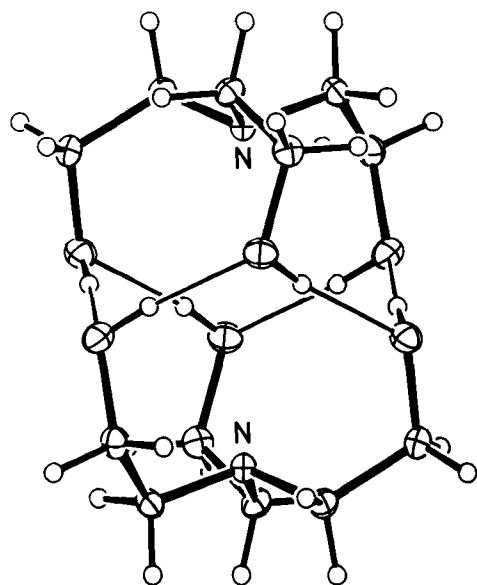


Abb. 1. Das käfigförmige Dimer von  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$  mit dem Ring aus sechs Wasserstoffbrücken (Mitte), ORTEP-Zeichnung [5].

[\*] 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 P2<sub>1</sub> mit modifizierter Kühleinrichtung LT-1,  $\text{MoK}_{\alpha}$ ,  $\omega$ -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).

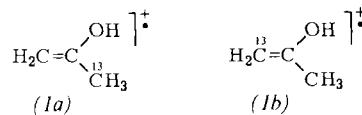
### Nicht-ergodisches Verhalten angeregter Radikalationen in der Gasphase<sup>\*\*</sup>

Von Gisbert Depke, Chava Lifshitz, Helmut Schwarz und Eva Tzidony<sup>\*\*</sup>

Professor Hans-Dieter Beckey  
zum 60. Geburtstag gewidmet

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

Aus Messungen der beim unimolekularen Zerfall freigesetzten kinetischen Energie  $T$  wurde kürzlich geschlossen<sup>[4]</sup>, daß das Radikalkation des Aceton-Enols (1) wahrscheinlich nicht-statistisch zerfällt. Da sowohl bei dieser als auch bei früheren Studien<sup>[5]</sup> [<sup>2</sup>H]-markierte Isotopomere von (1) untersucht wurden und die Möglichkeit eines kinetischen Isotopieeffekts nicht ausgeschlossen werden konnte, haben wir nun [<sup>13</sup>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.