

## Analyse und Optimierung von Gasphasen-Reaktionen, 18<sup>1,2)</sup>

### Die Pyrolyse von Methylazid

*Hans Bock\**<sup>a</sup>, *Ralph Dammel*<sup>b</sup> und *Leopold Horner*<sup>b</sup>

Chemisches Institut der Universität Frankfurt<sup>a</sup>,

Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt/M. 50, und

Institut für Organische Chemie der Universität Mainz<sup>b</sup>,

Johann-Joachim-Becher-Weg 18 – 22, D-6500 Mainz

Eingegangen am 2. Mai 1980

Die PE-spektroskopisch analysierte Pyrolyse von Methylazid verläuft bei 850 K und liefert als Hauptprodukt Methanimin, welches nach einer MNDO-Singulett-Hyperfläche beträchtlich stabiler sein sollte als das tautomere Methylnitren.

### Analysis and Optimization of Gasphase Reactions, 18<sup>1,2)</sup>

#### The Pyrolysis of Methyl Azide

The PE spectroscopically analyzed pyrolysis of methyl azide occurs at 850 K and yields as main product methanimine, which according to a MNDO singlet hypersurface should be considerably stabilized relative to the tautomeric methyl nitrene.

Nitrene  $\text{RN}\ddot{\text{N}}$  lassen sich als instabile Zwischenprodukte mit Carbenen vergleichen; zahlreiche Einschub- und Additionsreaktionen sind bekannt<sup>3,4)</sup>. Der Nachweis von Alkylnitrenen ist jedoch häufig schwierig, da Umlagerungsreaktionen rasch ablaufen; bei der thermischen Zersetzung von Alkylaziden überwiegen intramolekulare Wasserstoff- und Alkylgruppen-Wanderungen. So bilden sich bei der Pyrolyse von Methylazid bei 1170 K unter  $\text{N}_2$ -Abspaltung HCN,  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$  und weitere Zersetzungprodukte<sup>5)</sup>; bei siebenfachem Cyclohexan-Überschuß entstehen nur 0.4%  $N$ -Methylcyclohexylamin<sup>6)</sup>. Die bei Alkylazid-Thermolyse durch 1,2-Alkylgruppen-Verschiebung resultierenden Alkanimine lassen sich häufig in Substanz fassen<sup>3,4)</sup>, während die 1,2-H-Verschiebung von Methylnitren zu Methanimin, dessen Lebensdauer bei  $10^{-5}$  Torr nur auf 100 ms geschätzt wird<sup>7)</sup>, lediglich aufgrund der nachgewiesenen Zersetzungprodukte postuliert wurde<sup>4)</sup>. Angefügt sei, daß bei Tieftemperatur-Photolyse von Methylazid in Inertgas-Matrix das IR-Spektrum von Methanimin – und nicht das von Methylnitren – beobachtet wird<sup>7)</sup>.

Die Strukturbestimmung von Methanimin gelang mikrowellen-spektroskopisch nach H-Abstraktion aus Methylamin mit F-Atomen<sup>8)</sup>. Bald darauf wurde  $\text{H}_2\text{C}=\text{NH}$  im interstellaren Raum nachgewiesen<sup>9)</sup>, wo es in wasserstoffreichen Nebeln wie Sagittarius B 2 etwa halb so häufig wie HCN auftritt<sup>10)</sup>; hier wird es als möglicher Aminosäure-Vorläufer diskutiert<sup>11)</sup>. Eine weitere Methanimin-Quelle ist die Hochtemperatur-Wasserstoffabspaltung aus Methylamin<sup>12)</sup>. Diese Reaktion wurde auch zur PE-spektroskopischen Charakterisierung mit Hilfe von „computerized online spectrum stripping“ benutzt<sup>13)</sup>; etwa 30% der gemessenen Gesamtintensität entfielen auf Methanimin.

Die eigenen Untersuchungen begannen mit der Darstellung von Methylazid aus Dimethylsulfat und Natriumazid<sup>14)</sup> (vgl. Exp. Teil). Sein PE-Spektrum<sup>15)</sup> (Abb. 1, A)

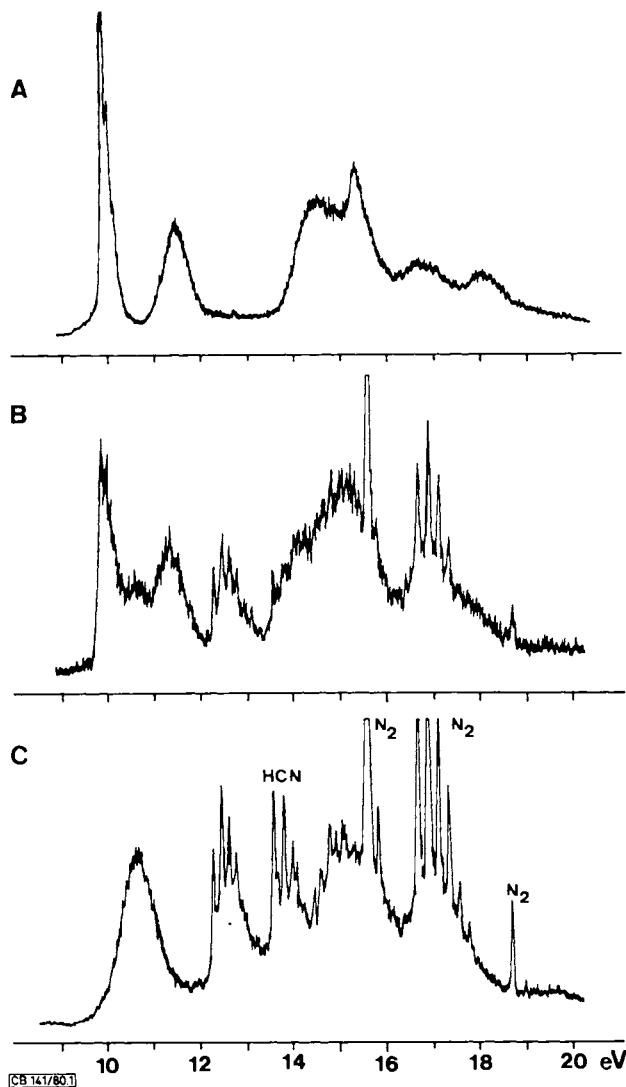


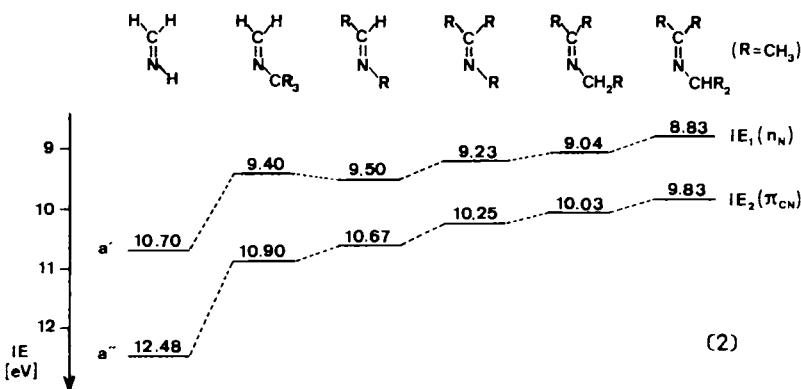
Abb. 1. PE-Spektren von Methylazid (A) sowie seiner Pyrolyseprodukte bei 770 K (B) und 850 K (C)

zeigt bei 9.81, 11.32 und 16.6 eV  $\pi$ -Ionisierungen, bei 14.4 eV die H<sub>3</sub>C-Ionisierungen sowie bei 15.2 und 17.9 eV weitere  $\sigma$ -Ionisierungen. Die Pyrolyse von Methylazid wurde in einem mit Quarzwolle gefüllten Quarzrohr in einem externen Ofen<sup>16)</sup> durchgeführt. Die Stickstoffabspaltung beginnt bei 720 K, ab 770 K (Abb. 1, B) lässt sich die zweite Ionisierungsbande des Methanimins deutlich erkennen, und bei 850 K (Abb. 1, C)



ist die Pyrolyse vollständig. Neben den Banden des abgespaltenen N<sub>2</sub> sowie denen des Pyrolyse-Nebenproduktes HCN (Abb. 1, C) erkennt man vier weitere PES-Banden bei 10.7, 12.48, 15.11 und – überlagert von der schwingungsfeinstrukturierten  $\bar{\Lambda}({}^3\pi_u)$ -Ionisierung des Stickstoff-Moleküls – bei 17 eV, welche aufgrund der nachfolgenden Argumente Methanimin zugeordnet werden:

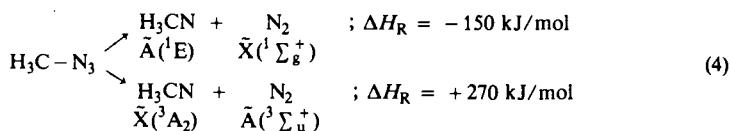
1. Im Massenspektrum der Pyrolyseprodukte bei 870 K ist der H<sub>3</sub>CN<sub>3</sub>-Molekülpeak (*m/e* = 57) verschwunden; die relative Intensität des CH<sub>3</sub>N-Peaks (*m/e* = 29) hat zugenommen.
2. Die gemessenen Ionisierungsenergien stimmen mit denen durch „spectrum stripping“ aus der Methylamin-Pyrolyse ermittelten PES-Werten<sup>13)</sup> überein.
3. Die PE-spektroskopisch gemessene Schwingungsfeinstruktur der 2. Ionisierung, welche dem  $\pi_{CN}$ -Radikalkationzustand  $\bar{\Lambda}({}^2A')$  zuzuordnen ist, kann mit der folgender isoelektronischer Molekül-Kationen verglichen werden: H<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub><sup>+</sup> (1230 cm<sup>-1</sup>)<sup>17)</sup>, H<sub>2</sub>C=O (1210 cm<sup>-1</sup>)<sup>17)</sup> oder HN=NH (1110 cm<sup>-1</sup>)<sup>18)</sup>.
4. Ein Vergleich mit den Ionisierungsenergien höher alkylierter, beständiger Alkylimine<sup>19,20)</sup> zeigt (s. (2)): Gegenüber Methanimin erniedrigen *N*- wie *C*-Alkylierung die  $\pi_{CN}$ -Ionisierung; die  $\pi_{CN}$ -Ionisierung wird insbesondere durch *C*-Alkylierung abgesenkt (vgl. z. B. RHC=NR und R<sub>2</sub>C=NR).



5. Die PES-Zuordnung für Methanimin lässt sich via Koopmans' Theorem auch mit Hilfe von SCF-Eigenwerten<sup>21,22)</sup> stützen. Hervorzuheben ist die zufriedenstellende Parametrisierung des MNDO-Verfahrens<sup>23)</sup>, dessen Resultate für H<sub>2</sub>CNH zu einer geringeren Standardabweichung für die Koopmans-Korrelation führen als die einer ab initio-Rechnung mit Basissatz von „double zeta“-Qualität<sup>21)</sup>.

$\Psi_J$	$-\varepsilon_J^{MNDO}$ (eV)	$-\varepsilon_J^{SCF}$ (eV) <sup>21)</sup>	IE <sub>n</sub> (eV)	
7a'	11.15	11.35	10.70	
1a''	12.14	12.16	12.48	
6a'	15.16	16.77	15.11	
5a'	17.67	18.77	17.07	(3)

Die PE-spektroskopisch ermittelte Zersetzungstemperatur für Methylazid liegt mit etwa 800 K (Abb. 1) unerwartet hoch. Dies ist im Einklang mit der zu etwa 170 kJ/mol abgeschätzten Dissoziationsenergie für die Spaltung  $\text{H}_3\text{CN} - \text{N}_2$ <sup>24)</sup>; zum Vergleich sei angeführt, daß die Zersetzung des als thermisch besonders stabil geltenden Trimethylsilylazids unter gleichen Bedingungen bei 830 K erfolgt<sup>25)</sup>. Die drei niedrigsten Zustände des Dissoziationsproduktes Methylnitren sind nach „double zeta“-SCF-Rechnungen<sup>26)</sup>  $\tilde{\text{X}}(^3\text{A}_2)$ ,  $\tilde{\text{A}}(^1\text{E})$  und  $\tilde{\text{B}}(^1\text{A}_1)$ ; für die Triplett/Singulett-Abstände werden 170 kJ/mol (MNDO: 180 kJ/mol) sowie 330 kJ/mol vorausgesagt<sup>26)</sup>. Die thermische Zersetzung von Methylazid sollte trotz des Triplett-Grundzustandes von Methylnitren zunächst in den Singulett-Zustand  $\tilde{\text{A}}(^1\text{E})$  führen, da die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand des anderen Dissoziationsproduktes  $\text{N}_2$  und seinem niedrigsten Triplettzustand mit  $\Delta E(\text{N}_2) = \tilde{\text{X}}(^1\text{S}_g^+) - \tilde{\text{A}}(^3\text{S}_u^+) = -590$  kJ/mol so groß ist, daß die Bildung von Triplett-Methylnitren stark endotherm wäre, Gleichung (4).



Für Alkynitrene sind spektroskopische Daten mit Ausnahme der ESR-Spektren der Triplett-Grundzustände<sup>27)</sup> bei 4 K unbekannt: für Methylnitren betragen die Nullfeld-Parameter 1.595 und 0.003 cm<sup>-1</sup>. Hingewiesen sei in diesem Zusammenhang jedoch darauf, daß Methylnitren selbst in Inertgasmatrizen bei 4 K relativ schnell umlagert<sup>7)</sup>. Dieser Befund sowie die Nichtbeobachtbarkeit von Einschubreaktionen bei thermischen oder photolytischen Zersetzung legen nahe, daß die Methylnitren-Methanimin-Umlagerung auf einer Singulett-Hyperfläche abläuft: Falls die Umlagerung auf einer Triplett-Hyperfläche ablaufen würde, müßte Singulett-Methylnitren wegen des spin-verbotenen Übergangs  $\tilde{X}({}^3A_2) \leftarrow \tilde{A}({}^1E)$  eine so lange Lebensdauer besitzen, daß es z. B. chemisch nachweisbar sein sollte. Auch energetische Argumente sprechen gegen den Verlauf über eine Triplett-Hyperfläche: eine vom  $\tilde{X}({}^3A_2)$ -Triplettzustand des Methylnitrens ausgehende Umlagerung muß zu einem Triplett-Zustand des Methanimins führen; dessen niedrigster Triplett-Zustand liegt jedoch oberhalb des  $\tilde{X}({}^3A_2)$ -Zustands von Methylnitren<sup>24)</sup>.

Unter der Annahme, daß die N<sub>2</sub>-Abspaltung aus Methylazid zu Methylnitren auf einer Singulett-Hyperfläche erfolgt, läßt sich die Energiebarriere wie folgt annähern: Ausgehend von den bekannten Methylazid-Strukturparametern<sup>28)</sup> wird der Abstand H<sub>3</sub>CN – N<sub>2</sub> um jeweils 20 pm vergrößert, und gleichzeitig werden in MNDO-Rechnungen alle anderen Parameter unabhängig voneinander optimiert. Die hierbei erhaltenen Bildungsenthalpien  $\Delta H_B^{\text{MNDO}}$  liefern eine Aktivierungsenergie  $\Delta E_A = 220 \text{ kJ/mol}$  (Abb. 2), welche dem Literatur-Schätzwert  $\Delta E_A = 170 \text{ kJ/mol}$ <sup>24)</sup> nahe kommt.

Für die Umlagerung von Singulett-Methylnitren in Singulett-Methanimin wird ebenfalls eine MNDO-Hyperfläche (Abb. 3) berechnet; als Reaktionskoordinaten werden der Bindungswinkel  $\alpha$  HNC zwischen 30 und 150° sowie der Torsionswinkel  $\beta$  HNCH zwischen 0 und 120° jeweils in 10°-Schritten variiert. Die Schwierigkeit in der Berech-

nung des entarteten  $^1E$ -Zustandes für Methylnitren wird durch geringfügige Verzerrung relativ zur dreizähligen Achse umgangen.

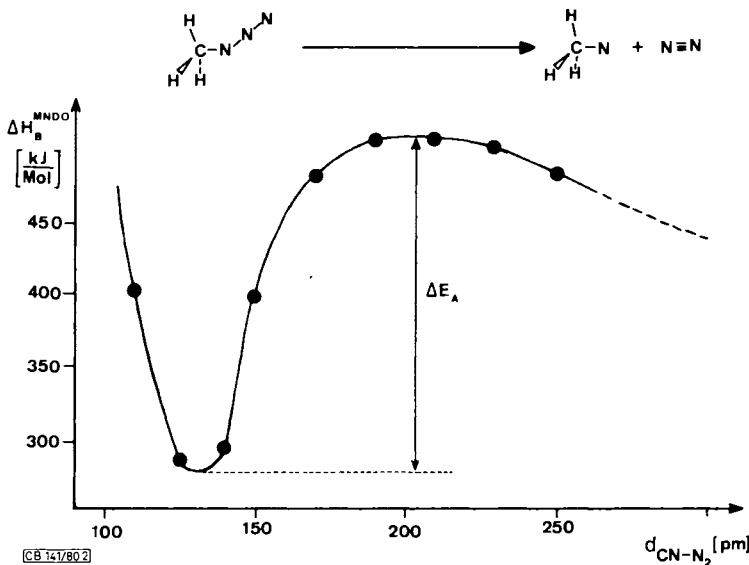


Abb. 2. Abhängigkeit der MNDO-Bildungsenthalpie  $\Delta H_B^{\text{MNDO}}$  von der Reaktionskoordinate  $\text{H}_3\text{CN} - \text{N}_2$

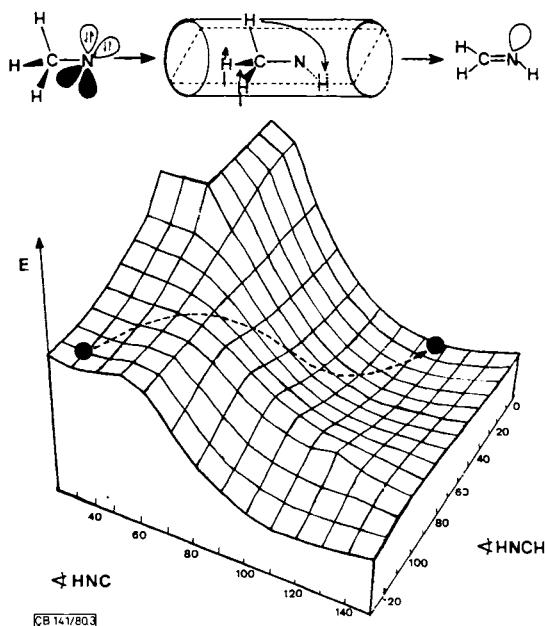


Abb. 3. MNDO-Hyperfläche für 1,2-H-Verschiebung Methylnitren  $\rightarrow$  Methanimin

Die MNDO-Hyperfläche für die 1,2-H-Verschiebung  $\text{H}_3\text{C}-\text{N} \rightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{NH}$  (Abb. 3) suggeriert, daß zunächst der Bindungswinkel vergrößert und simultan der Torsionswinkel verkleinert wird. Die exotherme Umlagerung ( $\Delta H_{\text{B}}^{\text{MNDO}} \approx 350 \text{ kJ/mol}$ ) verläuft nach Erreichen des Methanimin-Bindungswinkels von  $114^\circ$  unter weiterer Verringerung des Torsionswinkels bis zur vollständigen Einebnung im Methanimin. Die Aktivierungsbarriere der Umlagerung wird zu nur etwa  $10 \text{ kJ/mol}$  berechnet; demnach wäre Singulett-Methylnitren kein stabiles Minimum der Hyperfläche.

Die Untersuchungen wurden von den *Ländern Hessen und Rheinland-Pfalz* sowie durch die *Hermann-Schlosser-Stiftung* gefördert. Das MNDO-Programm stellte freundlicherweise Prof. *M. J. S. Dewar* (Austin/Texas) zur Verfügung.

## Experimenteller Teil

*Methylazid*<sup>14)</sup> gewinnt man vorteilhaft durch gleichzeitiges Eintropfen von Dimethylsulfat und von 2 N NaOH in vorgelegte 10proz.  $\text{NaN}_3$ -Lösung, die auf einem Wasserbad erhitzt wird und zusätzlich Phenolphthalein enthält. Die Lösung muß stets alkalisch bleiben, um die Bildung von  $\text{HN}_3$  zu vermeiden. Das entwickelte Methylazid kondensiert man zusammen mit übergehendem Wasser in einer eisgekühlten Vorlage, versetzt die wäßrige Methylazid-Lösung mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und trennt im Scheidetrichter das Wasser ab. Nach Trocknen über  $\text{CaCl}_2$  werden jeweils Portionen von 0.5 g reinem Methylazid in gekühlte Vorlagen umkondensiert und diese einzeln aufbewahrt; Gesamtausbeute ca. 70%. Die Reinheit wird PE-spektroskopisch kontrolliert (Abb. 1 A).

*Photoelektronen-Spektren* werden mit einem Perkin Elmer PS 16 aufgenommen und jeweils mit den Banden  ${}^2\text{P}_{3/2}(\text{Xe}) = 12.13 \text{ eV}$  und  ${}^2\text{P}_{3/2}(\text{Ar}) = 15.76 \text{ eV}$  kalibriert. Die Pyrolysen wurden in einem mit Quarzwolle gefüllten 60 cm langen Quarzrohr von 2 cm Durchmesser durchgeführt<sup>16)</sup>; die beheizte Zone erstreckte sich über 40 cm. Der Arbeitsdruck des PE-Spektrometers (He-Atmosphäre) betrug  $10^{-2} \text{ Torr}$ .

*MNDO-Berechnungen* erfolgten mit dem uns von *M. J. S. Dewar* und *W. Thiel* freundlicherweise überlassenen Programm<sup>23)</sup>, dem zur Geometrieoptimierung eine Fletcher-Powell-Subroutine vorgeschaltet ist. Ausgangspunkt sind die Strukturparameter von Methylazid<sup>28)</sup>; bezüglich der Hyperflächen vgl. Text.

Die Rechnungen wurden am Rechner Univac 1108 des Hochschul-Rechenzentrums der Universität Frankfurt durchgeführt.

<sup>1)</sup> 17. Mitteil.: *H. Bock, S. Aygen, P. Rosmus* und *B. Solouki*, Chem. Ber. **113**, 3187 (1980). Zugeleich 96. Mitteil. über Photoelektronen-Spektren und Moleküleigenschaften; 95. Mitteil.: *H. Bock, U. Stein* und *A. Semkow*, Chem. Ber. **113**, 3208 (1980).

<sup>2)</sup> Teil der Diplomarbeit *R. Dammel*, Univ. Mainz 1980.

<sup>3)</sup> *L. Horner* und *A. Christmann*, Angew. Chem. **75**, 707 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **2**, 599 (1963).

<sup>4)</sup> *W. Lwowski* (Ed.), Nitrenes, Interscience, New York 1970.

<sup>5)</sup> *F. O. Rice* und *C. J. Grelecki*, J. Phys. Chem. **61**, 830 (1957).

<sup>6)</sup> *W. Pritchow* und *D. Timm*, J. Prakt. Chem. **32**, 178 (1966).

<sup>7)</sup> *D. E. Milligan*, J. Chem. Phys. **35**, 1491 (1961); vgl. jedoch Lit.<sup>27)</sup>.

<sup>8)</sup> *D. R. Johnson* und *F. Lovas*, Chem. Phys. Lett. **15**, 65 (1972).

<sup>9)</sup> *P. D. Godfrey, R. D. Brown, B. J. Robinson* und *M. Sinclair*, Astrophys. Lett. **13**, 119 (1973).

<sup>10)</sup> *E. Herbst*, Astrophys. J. **205**, 94 (1976), und dort zitierte Lit.

<sup>11)</sup> *R. D. Brown*, Chem. Br. **1979**, 570, und dort zitierte Lit.

<sup>12)</sup> *R. Pearson jr.* und *F. J. Lovas*, J. Chem. Phys. **66**, 4149 (1977).

<sup>13)</sup> *J. B. Peel* und *G. D. Willet*, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 **71**, 1799 (1975).

- <sup>14)</sup> C. Grundmann in *Houben-Weyl-Müller*, Methoden der organischen Chemie, Bd. X/3, S. 782f., Thieme, Stuttgart 1965.
- <sup>15)</sup> S. Cradock, E. A. V. Ebsworth und J. D. Murdoch, J. Chem. Soc., Faraday Trans. **67**, 86 (1971).
- <sup>16)</sup> H. Bock, B. Solouki, G. Bert, T. Hirabayashi, S. Mohmand und P. Romus, Nachr. Chem. Techn. Lab. **26**, 634 (1978).
- <sup>17)</sup> D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker und C. R. Brundle, Molecular Photoelectron Spectroscopy, Wiley-Interscience, London 1970.
- <sup>18)</sup> D. C. Frost, S. T. Lee, C. A. McDowell und N. P. C. Westwood, Chem. Phys. Lett. **30**, 26 (1975).
- <sup>19)</sup> E. Haselbach und E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta **53**, 684 (1970); vgl. auch E. Haselbach, J. A. Hashmall, E. Heilbronner und V. Hornung, Angew. Chem. **81**, 897 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 878 (1969).
- <sup>20)</sup> Dissertation H. Bergmann, Univ. Frankfurt 1974.
- <sup>21)</sup> P. A. Kollmann, W. F. Trager, S. Rothenberg und J. E. Williams, J. Am. Chem. Soc. **95**, 458 (1973).
- <sup>22)</sup> Vgl. auch D. W. Genson und R. E. Christofferson, J. Am. Chem. Soc. **94**, 6904 (1972); J. M. Lehn, B. Munsch und P. H. Millie, Theor. Chim. Acta **16**, 351 (1970); J. B. Moffat, Can. J. Chem. **48**, 1820 (1970); R. Macauley, L. A. Burnelle und C. Sandorfy, Theor. Chim. Acta **29**, 1 (1973), oder P. Botschwina, Chem. Phys. Lett. **29**, 580 (1974), und dort zit. Lit.
- <sup>23)</sup> Vgl. hierzu M. J. S. Dewar und W. Thiel, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4907 (1977).
- <sup>24)</sup> H. F. Schaefer III, Acc. Chem. Res. **12**, 288 (1979); und dort zit. Lit.
- <sup>25)</sup> A. R. Bowling und H. Bock, unveröffentlichte Ergebnisse.
- <sup>26)</sup> D. R. Yarkony, H. F. Schaefer III und S. Rothenberg, J. Am. Chem. Soc. **96**, 5974 (1974).
- <sup>27)</sup> E. Wassermann, G. Smolinski und W. A. Yager, J. Am. Chem. Soc. **86**, 3166 (1964); vgl. auch E. Wassermann, Prog. Phys. Org. Chem. **8**, 319 (1971).
- <sup>28)</sup> W. F. Salathiel und R. F. Curl jr., J. Chem. Phys. **44**, 1288 (1966).

[141/80]