

KANN DIAZOMETHAN AUS METHYLEN UND STICKSTOFF IN EXOTHERMER REAKTION ENTSTEHEN?

G. VON BÜNAU,* P. POTZINGER und G. O. SCHENCK

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie, Mülheim-Ruhr

(Received 18 January 1965)

Zusammenfassung—Die Reaktionswärme (W) der Bildung von Diazomethan aus Methylen und Stickstoff folgt aus der Differenz der Bildungswärmen (B) von Diazomethan ($B(\text{CH}_2\text{N}_2) = 49 \text{ kcal/mol}$) und Methylen ($B(\text{CH}_2)$). $B(\text{CH}_2)$ wird halbempirisch zu 85 kcal/mol berechnet aus einem Kreisprozess, in dem die Dissoziationsenergien $D(\text{CH}_2-\text{H})$ und $D(\text{CH}-\text{H})$ auftreten. Als Berechnungsbasis dient eine lineare Beziehung der Form $D = a \cdot S + b$ zwischen Überlappungsintegral S und Dissoziationsenergie D in der Reihe $D(\text{CH}_2-\text{H})$, $D(\text{CH}_2-\text{H})$, $D(\text{CH}-\text{H})$ und $D(\text{C}-\text{H})$. Diese Interpolationsformel liefert $D(\text{CH}_2-\text{H}) = 104 \text{ kcal/mol}$ und $D(\text{CH}-\text{H}) = 108 \text{ kcal/mol}$; ferner eine Voraussage von 10 kcal/mol für die Energiedifferenz zwischen dem linearen $^3\text{CH}_2$ (Grundzustand) und dem angularen $^1\text{CH}_2$. Hiernach ist jede mögliche Bildung von Diazomethan aus $\text{CH}_2 + \text{N}_2$ stark exotherm, und zwar mit $W(^3\text{CH}_2 + \text{N}_2) = -36 \text{ kcal/mol}$ bzw. $W(^1\text{CH}_2 + \text{N}_2) = -47 \text{ kcal/mol}$. Die Bedeutung dieses Ergebnisses für die Carbenchemie in kondensierter Phase wird diskutiert.

Abstract—The heat of reaction (W) of methylene and nitrogen yielding diazomethane can be obtained from the difference of the heats of formation (B) of diazomethane ($B(\text{CH}_2\text{N}_2) = 49 \text{ kcal/mole}$) and methylene ($B(\text{CH}_2)$). A semi-empirical value of 85 kcal/mole for $B(\text{CH}_2)$ results from a thermochemical cycle containing the bond dissociation energies $D(\text{CH}_2-\text{H})$ and $D(\text{CH}-\text{H})$. A linear relation of the form $D = a \cdot S + b$ is used to relate the bond dissociation energies $D(\text{CH}_2-\text{H})$, $D(\text{CH}_2-\text{H})$, $D(\text{CH}-\text{H})$ and $D(\text{C}-\text{H})$ to the corresponding overlap integrals S . This interpolation formula yields $D(\text{CH}_2-\text{H}) = 104 \text{ kcal/mole}$ and $D(\text{CH}-\text{H}) = 108 \text{ kcal/mole}$; furthermore, a value of 10 kcal/mole follows for the energy difference between linear $^3\text{CH}_2$ (groundstate) and angular $^1\text{CH}_2$. Accordingly, any possible formation of CH_2N_2 from CH_2 and N_2 must be strongly exothermic: $W(^3\text{CH}_2 + \text{N}_2) = -36 \text{ kcal/mole}$ and $W(^1\text{CH}_2 + \text{N}_2) = -47 \text{ kcal/mole}$, resp. The significance of this result for the chemistry of carbenes in condensed systems is discussed.

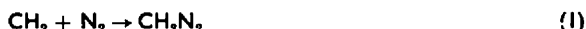
Das Konzept einer Chemie freier Methylenradikale mit zweiwertigem Kohlenstoff (Carbenchemie) hat in den letzten zwanzig Jahren einige hundert Untersuchungen angeregt (vgl.¹), deren Ergebnisse für die präparative Chemie eine wertvolle Bereicherung bedeuten. Der heuristische Erfolg dieser wissenschaftlichen Idee erlaubt jedoch keinen Rückschluss auf ihre prinzipielle Richtigkeit und darf vor allem nicht hinwegtäuschen darüber, dass eindeutige Hinweise für das Auftreten freier Methylene in kondensierten Systemen bei Carbenreaktionen bisher fehlen. Diese Einschränkung gilt nach unseren Feststellungen auch im eigentlichen Stammgebiet der Carbenchemie, in welchem Diazoverbindungen von der Art der Diazoalkane nach allgemein akzeptierten Vorstellungen in thermischen unkatalysierten wie katalysierten Prozessen wie in unsensibilisierten und sensibilisierten Photolysen als Carben-donatoren dienen können.

* Vorgetragen auf der Westdeutschen Chemiedozenten-Tagung in Freiburg/Brs., 28. 4. 1964, vgl. *Angew. Chemie* 76, 577 (1964).

¹ W. Kirmse, *Carbene Chemistry*, Academic Press, New York and London (1964).

Für die Bildung von Carbenen und Stickstoff aus Diazoverbindungen wird allgemein ein exothermer Zerfall angenommen, weshalb auch eine im Gegensatz denkbare Bildung von z.B. Diazomethan aus Methylen und Stickstoff als unmöglich angesehen wird. Wegen dieser bisherigen—wie wir nachweisen—unhaltbaren Fundamentalanahme eines exothermen Diazomethanzerfalls in Methylen und Stickstoff blieb auch die Vorstellung einer möglichen Katalyse dieser Reaktion bisher unwidersprochen.

Die Reaktionswärme (W) der Bildung von Diazomethan in der Gasphase



ergibt sich aus der Differenz der Bildungswärmen (B) von Methylen und Diazomethan nach

$$W = B(\text{CH}_2\text{N}_2) - B(\text{CH}_2). \quad (2)$$

Zur Berechnung der Bildungswärme des Methylen betrachten wir die folgenden drei miteinander verknüpften thermochemischen Kreisprozesse:

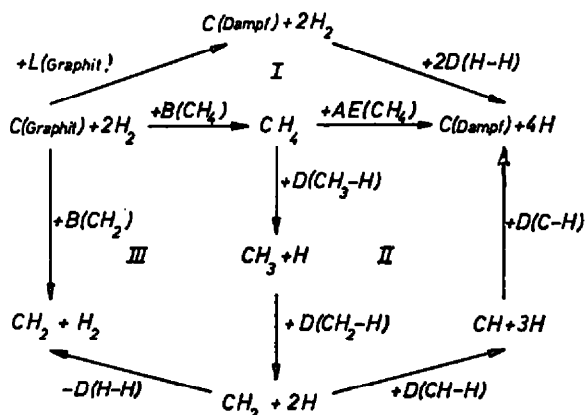


Abb. 1. Kreisprozesse zur Ermittlung der Bildungswärme des Methylen.

Kreisprozess I dient zur Ermittlung der Atomisierungsenergie des Methans. Aus dieser Grösse und aus den experimentell gut gesicherten Zahlenwerten für $D(\text{CH}_3-\text{H})$ und $D(\text{C}-\text{H})$ erhält man mit Hilfe von Kreisprozess II zunächst nur für die Summe $D(\text{CH}_2-\text{H}) + D(\text{CH}-\text{H})$ einen gleichermassen gesicherten Wert von 211,8 kcal/mol. Um nun diese Summe in die Einzelwerte aufspalten zu können, haben wir das folgende halbempirische Verfahren angewendet: wir nehmen an, dass in der Reihe CH_4 , CH_3 , CH_2 , CH eine lineare Beziehung der Form

$$D = a \cdot S + b \quad (3)$$

zwischen C—H-Dissoziationswärme D und Überlappungs-Integral S der an der C—H-Bindung beteiligten Orbitale besteht. Für die Berechnung der Überlappungs-Integrale haben wir hybridisierte SLATER-Orbitale und die spektroskopisch bestimmten C—H-Atomabstände zugrunde gelegt (vgl. Tabelle 2).

Zur Ermittlung der Konstanten a und b in Gleichung (3) hat man die Werte von $D(\text{CH}_3-\text{H})$ und $D(\text{C}-\text{H})$ sowie die Summe $D(\text{CH}_2-\text{H}) + D(\text{CH}-\text{H})$ zur Verfügung. Hieraus erhält man nach der Methode der kleinsten Quadrate die Werte

TABELLE 1. BEDEUTUNG DER SYMBOLE IN DEN KREISPROZESSEN

Symbol	Bedeutung	Zahlenwert in kcal/mol	Literatur
L(Graphit)	Sublimationswärme des Graphits	170,4	2
$D(H-H)$	Dissoziationswärme des Wasserstoffs	103,2	2
$B(CH_4)$	Bildungswärme des Methans	-16,0	2
$AE(CH_4)$	Atomisierungsenergie des Methans	392,8	
$D(CH_3-H)$	Dissoziationswärme des Methans	101	3
$D(CH_2-H)$	Dissoziationswärme des Methyls	103,6	
$D(CH-H)$	Dissoziationswärme des Methylens	108,2	
$D(C-H)$	Dissoziationswärme des Methins	80,0	4

$a = 92,91$ kcal/mol und $b = 37,18$ kcal/mol. Mit diesen Grössen sind die in Tabelle 1 und 2 angegebenen Einzelwerte von $D(CH_2-H)$ und $D(CH-H)$ nach Gleichung (3) berechnet worden.

Der in Tabelle 2 angegebene Wert für $D(CH_2-H)$ bezieht sich auf die Bildung von 1CH_2 aus CH_3 . Für die Bildung von 1CH_3 aus CH_3 müssen 10,3 kcal/mol mehr aufgewendet werden, da die Dissoziationswärme $D(CH-H)$ für 1CH_3 entsprechend niedriger ist. Dieser aus der Interpolationsformel (3) gewonnene Wert steht in guter Übereinstimmung mit neuen theoretischen Berechnungen. So fanden z.B. Jordan und Longuet-Higgins⁷ bzw. Ellison⁸ mit Hilfe von valence-bond-Methoden einen Wert

TABELLE 2. ÜBERLAPPUNGS-INTEGRALE UND DISSOZIATIONSWÄRMEN

Molekel	C-Orbital-Hybrid	C—H-Atomabstand in Å	Literatur	Überlappungs- Integral	C—H-Dissoziations- wärme in kcal/mol	
CH_4	sp^3	1,094	5	0,68690	101	3
CH_3	sp^2	1,079	6	0,71506	103,6	
$\angle HCH = 120^\circ$						
1CH_2	sp	1,029	6	0,76453	108,2	
Triplett						
1CH_2						
Singulett	sp^2	1,12	6	0,65345	97,9	
$\angle HCH = 103,2^\circ$						
CH	p	1,113	5	0,46092	80,0	4

² F. D. Rossini, K. S. Pitzer, R. L. Arnett, R. M. Braun and G. C. Pimentel, *Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds*. Carnegie Press, Pittsburgh (1953).

³ T. L. Cottrell, *The Strength of Chemical Bonds*. Butterworths, London (1958).

⁴ G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules* (2nd Edition), Van Nostrand, New York (1950).

⁵ L. E. Sutton, D. G. Jenkin, A. D. Mitchell, L. C. Cross, H. J. M. Bowen, J. Donohue, O. Kennard, P. J. Wheatley and D. H. Whiffen, *Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions*. The Chemical Society, London (1958).

⁶ G. Herzberg, *Proc. Roy. Soc. A262*, 291 (1961).

⁷ P. C. H. Jordan and H. C. Longuet-Higgins, *Molec. Phys.* 5, 121 (1962).

⁸ F. O. Ellison, *J. Chem. Phys.* 36, 3112 (1962).

von 10,4 bzw. 12,4 kcal/mol für die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand ($^3\Sigma_g^-$) und dem niedrigsten Singulett-Zustand (1A_1) des Methylens. Andere, z.T. stärker abweichende Werte wurden von Gaspar und Hammond⁹ diskutiert. Eine experimentelle Prüfung dieser Berechnungen steht noch aus.

Setzt man nun den Zahlenwert von $D(\text{CH}_2\text{—H})$ in den Kreisprozess III ein, dann ergibt sich die Bildungswärme des (Triplet-) Methylens zu $B(^3\text{CH}_2) = 85,4$ kcal/mol. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit anderen halbempirischen Berechnungen sowie mit neueren kinetischen und massenspektrometrischen Ergebnissen: 80 bis 95 kcal/mol; eine zusammenfassende Darstellung findet man bei Kirmse.¹ Aus dem Wert für $B(^3\text{CH}_2)$ und der Energiedifferenz zwischen $^3\text{CH}_2$ und $^1\text{CH}_2$ folgt $B(^1\text{CH}_2) = 95,7$ kcal/mol.

Die Bildungswärme des Diazomethans, $B(\text{CH}_2\text{N}_2)$, ist aus der Bildungswärme des Methylenions, $B(\text{CH}_2^+)$, und dem Appearance-Potential des Methylenions, $AP(\text{CH}_2^+)$ im Massenspektrum des Diazomethans bestimmt worden, und zwar zu 49^{10} (bzw. 46)¹¹ kcal/mol:

$$B(\text{CH}_2\text{N}_2) = B(\text{CH}_2^+) - AP(\text{CH}_2^+) \quad (4)$$



wobei $B(\text{CH}_2^+) = 333^{12}$ und $AP(\text{CH}_2^+) = 284^{10}$ kcal/mol.

Wie bei allen massenspektrometrischen Bestimmungen dieser Art ist freilich auch bei der Anwendung der Gleichung (5) vorausgesetzt, dass $AP(\text{CH}_2^+)$ ein Mass für die Endothermizität von Reaktion (5) ist, d.h. keine Beiträge an Überschuss-Energie enthält.

Als Überschuss-Energie (excess energy) bezeichnet man den Teil der Reaktionsenergie, der in Form von Translationsenergie, elektronischer Anregungsenergie, etc., der Produktmoleküle erscheint. Der Betrag der Überschuss-Energie ist experimentell nur schwer zugänglich und daher nur in wenigen Fällen bekannt. Appearance-Potentiale und Grössen wie z.B. die Ionen-Bildungswärmen, die sich aus Appearance-Potentialmessungen ableiten lassen, können gelegentlich solche Überschuss-Energiebeträge enthalten. Gleichung (4) kann aber auch dann angewendet werden, wenn sowohl $B(\text{CH}_2^+)$ als auch $AP(\text{CH}_2^+)$ eine Überschuss-Energie gleicher Grösse enthalten. Nur wenn sich die Überschuss-Energiebeträge in $B(\text{CH}_2^+)$ und $AP(\text{CH}_2^+)$ zahlenmässig voneinander unterscheiden, führt Gleichung (4) zu einem entsprechend abweichenden Wert für die Bildungswärme des Diazomethans.

Die massenspektrometrisch bestimmten Werte für $B(\text{CH}_2\text{N}_2)$ sind von Setser und Rabinovitch¹³ in Zweifel gezogen worden. Aufgrund von Untersuchungen der Pyrolyse des Diazomethans in *cis*-Buten-(2) schlossen diese Autoren, dass $B(\text{CH}_2\text{N}_2)$ grösser als 67 kcal/mol sein müsse. Es scheint uns allerdings, dass der von Setser und Rabinovitch eingeschlagene indirekte Weg mehr mögliche Fehlerquellen enthält als die massenspektrometrische Bestimmung von $B(\text{CH}_2\text{N}_2)$. Wir möchten daher dem massenspektrometrischen Wert den Vorzug geben.

Wir erhalten also schliesslich für die Reaktionswärme der Diazomethan-Bildung nach Gleichung (2) eine Exothermizität von $W(^3\text{CH}_2 + \text{N}_2) = 49 - 85 = -36$ kcal/mol bzw. $W(^1\text{CH}_2 + \text{N}_2) = 49 - 96 = -47$ kcal/mol. Auch bei Verwendung des Wertes von Setser und Rabinovitch würde sich noch immer eine Exothermizität von -18 bzw. -28 kcal/mol ergeben. Dass diese Exothermizität

⁹ P. P. Gaspar and G. S. Hammond, *The Spin States of Carbenes*, in Kirmse¹.

¹⁰ G. S. Paulett and R. Ettinger, *J. Chem. Phys.* **39**, 825 (1963).

¹¹ A. Langer, J. A. Hipple and D. P. Stevenson, *J. Chem. Phys.* **22**, 1836 (1954).

¹² F. H. Field and J. L. Franklin, *Electron Impact Phenomena and the Properties of Gaseous Ions*. Academic Press, New York (1957).

¹³ D. W. Setser and B. S. Rabinovitch, *Canad. J. Chem.* **40**, 1425 (1962).

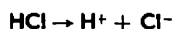
keinen Sonderfall darstellt, geht aus Tabelle 3 hervor. Demnach sind auch die analogen Reaktionen der mit CH_2 isoelektronischen Spezies NH und O exotherm.

Für die Diazomethan-Spaltung in $\text{CH}_2 + \text{N}_2$ ergibt sich nun eine Endothermizität von 36 bzw. 47 kcal/mol, wobei der höhere Wert für den Fall zutrifft, dass die Multiplizität bei der Spaltung erhalten bleibt. Diese 36 bzw. 47 kcal/mol stellen jedoch nur Minimalwerte für die Aktivierungsenergie der Spaltung dar, die noch zusätzliche Aktivierungsenergiebeträge enthalten kann.

TABELLE 3. ENERGETIK EINIGER ANALOGER REAKTIONEN

Reaktion	Reaktionswärme			Literatur	
Bildungswärmen in kcal/mol	in kcal/mol				
$^3\text{CH}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\overset{+}{\text{N}}=\overset{-}{\text{N}}$	85	0	49	-36	diese Arbeit
$^1\text{CH}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\overset{+}{\text{N}}=\overset{-}{\text{N}}$	96	0	49	-47	diese Arbeit
$^3\text{CH}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{CH}_2 \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \parallel \\ \diagdown \text{N} \end{array}$	85	0	79	-6	10
$\text{O} + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}$	59	0	20	-39	14
$\text{NH} + \text{N}_2 \rightarrow \text{HN}_2$	81	0	72	-9	14, 15
$^3\text{CH}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_2\text{CO}$	85	-26	-15	-74	14, 16
$\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$	59	-26	-94	-127	14

Wenn nun die Spaltung des Diazomethans in Methylen und Stickstoff endotherm ist oder eine relativ hohe Aktivierungsenergie erfordert, dann erscheint es fraglich, ob diese Spaltungsreaktion als Primärschritt vieler "Carben"-Reaktionen eine Rolle spielen kann. Wir nehmen daher an, dass Methylen in flüssiger Phase überhaupt nicht erst frei (mit "zweiwertigem Kohlenstoff") auftritt, sondern durch Reaktionen mit dem Lösungsmittel etc. stets in chemischer Bindung bis zur Bildung der Endprodukte weitergereicht wird. So kann ja auch die elektrolytische Dissoziation von HCl in Wasser nicht einfach gemäss



¹⁴ Landolt-Börnstein, *Physikalisch-chemische Tabellen* (6. Aufl.), Bd. II, 4. Teil, Springer, Berlin (1961).

¹⁵ J. L. Franklin, V. H. Dibeler, R. M. Reese and M. Krauss, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 298 (1958).

¹⁶ G. B. Kistiakowsky and W. L. Marshall, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 88 (1952).

(entsprechend einer Endothermizität von 327 kcal/mol¹⁷) erfolgen, sondern geschieht als Reaktion mit dem Lösungsmittel. Auch eine Katalyse der Diazomethan-¹⁸ oder Diazoessigester¹⁹-Spaltung bei Raumtemperatur erscheint kaum möglich. Plausibler ist wohl die Vorstellung, dass in vielen Fällen vermeintlicher Katalyse der Methylenbildung in Wirklichkeit Zwischenreaktionsprodukte aus Diazomethan und Katalysator entstehen, die als "Procarbene" Reaktionen freier Carbene simulieren können. Die Möglichkeit des Auftretens von Procarbenen ist bereits früher von Schenck²⁰ diskutiert und von Schenck und Steinmetz²¹ im Fall der Bildung von Furanocyclopropancarbonsäureester aus photochemisch angeregtem Diazoessigester und Furan gezeigt worden. Hoberg²² wies bereits 1962 nach, dass "typische Carben-Reaktionen" durch Reaktionen metallorganischer Zwischenverbindungen simuliert werden können, die von Kirmse¹ als "modifizierte Methylene" aufgefasst werden. Eine Überprüfung auch anderer Mechanismen, bei denen das Auftreten freier Carbene postuliert wird, ist daher aus den geschilderten Gründen zu empfehlen.

Mit Experimenten zur Anlagerung von CH₂ an Stickstoff und andere Inertstoffe im Sinne unserer Diskussion sind wir beschäftigt.

Nach Fertigstellung des Manuskriptes erhielten wir Kenntnis von der Arbeit von Demore und Benson,²³ die die Bildungswärme des Methylens auf einem ähnlichen Wege bestimmten und zu einem wahrscheinlichsten Wert von 80–86 kcal/mol gelangten. Die Autoren haben keine Schlüsse in bezug auf die Reaktionswärme der Diazomethanbildung gezogen; ihre Ergebnisse stützen unsere Auffassung.

¹⁷ A. A. Frost and R. G. Pearson, *Kinetics and Mechanism* (2nd Edition), J. Wiley, New York (1961).

¹⁸ E. Chinoporos, *Chimika Chronika* **28A**, 168 (1963); *Chem. Abstr.* **60**, 6709 (1964); vgl. auch *Chem. Rev.* **63**, 235 (1963).

¹⁹ R. Huisgen, *Angew. Chem.* **67**, 439 (1955).

²⁰ G. O. Schenck, Preprint, 5. Int. *Symp. Free Radicals*, Uppsala, 6./7. Juli (1961). Arbeitsgemeinschaft für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen Heft 120, 27 (1963), insbesondere S. 58.

²¹ G. O. Schenck and R. Steinmetz, *Liebigs Ann.* **668**, 19 (1963).

²² H. Hoberg, *Liebigs Ann.* **656**, 1, 15 (1962).

²³ W. B. Demore and S. W. Benson, *Preparation, Properties, and Reactivity of Methylene in Advances in Photochemistry* Vol. 2. Interscience, New York (1964).