

# Darstellung von monomerem Methylenaminoacetonitril $\text{H}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}_2-\text{CN}$ in der Gasphase [1]

Preparation of Monomeric Methyleneaminoacetonitrile  
 $\text{H}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}_2-\text{CN}$  in the Gas Phase [1]

Ralph Dammel

Hauptlabor der Hoechst AG, G830, Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80

Hans Bock\*

Institut für Anorganische Chemie, J. W. Goethe-Universität, Frankfurt,  
 Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main

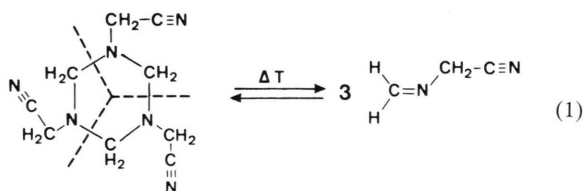
Herrn Prof. Dr. Heinz Harnisch zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **42b**, 810–814 (1987); eingegangen am 2. Februar 1987

Methyleneaminoacetonitrile Monomer and Trimer, Thermal Retrotrimerization, PE Spectra,  
 MNDO Calculations,  $^1\text{H}$  NMR Spectra

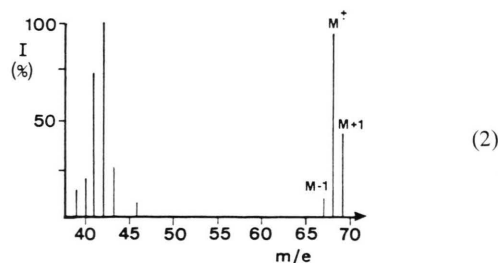
The reactive intermediate methyleneaminoacetonitrile  $\text{H}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}_2-\text{CN}$  has been generated *via* thermal retrotrimerization of  $\text{N,N',N''}$ -tris(cyanomethyl)hexahydro-*s*-triazine and characterized by its photoelectron, mass and low-temperature NMR spectra. A fully geometry-optimized MNDO calculation allows to assign the observed ionization energies and yields estimates for other molecular properties, *e. g.* a rather high dipole moment.

Methylenaminoacetonitril  $\text{H}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}_2-\text{CN}$  ist bislang nur als trimeres  $\text{N,N',N''}$ -Tris(cyanomethyl)-hexahydro-*s*-triazin bekannt [2, 3], einer z. B. durch säurekatalysierte Umsetzung von Formaldehyd mit Ammonium- und Cyanid-Ionen leicht zugänglichen [4] Verbindung von technischem Interesse [5]. Da die Hydrolyse zur einfachsten Aminosäure Glycin führt, wird die Titelverbindung als ein möglicher präbiotischer Vorläufer diskutiert [6]; zugleich weist das Molekül mit den Gruppierungen  $\text{H}_2\text{C}=\text{N}-$  und  $-\text{CH}_2-\text{CN}$  zwei bei interstellaren Spezies weit verbreitete Strukturmerkmale [7] auf. Für die zu einer radioastronomischen Suche notwendigen Registrierung eines „irdischen“ Referenz-Mikrowellenspektrums fehlte jedoch eine geeignete Darstellungsmethode für monomeres  $\text{H}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}_2-\text{CN}$  in der Gasphase. Hierfür bietet sich in Analogie zu bekannten Verfahren [4] die thermische Retrotrimerisierung von Tris(cyanomethyl)hexahydro-*s*-triazin



in einem Gasphasen-Strömungssystem unter PE-spektroskopischer Echtzeit-Analytik [8] an.

Zur PE-spektroskopischen Optimierung der thermischen Retrotrimerisierung (1) wird sorgfältig getrocknetes Tris(cyanomethyl)hexahydro-*s*-triazin bei laufender Turbomolekularpumpe langsam erhitzt (vgl. Exp. Teil). Bei 150 °C wird der Meßdruck von etwa 1 Pascal erreicht und das PE-Spektrum (Abb. 1) registriert, welches anhand des nach  $-\epsilon_f^{\text{MNDO}} = \text{IE}_n^v$  [9, 10] vorausberechneten Ionisierungsmusters als monomeres Methylenaminoacetonitril identifiziert wird. Ein unter den PE-spektroskopisch ermittelten Meßbedingungen über den Gas-einlaß eines Massenspektrometers registriertes Massenspektrum



zeigt als höchste Massenzahl mit  $m/e = 68$  (bzw.  $M+1 = 69$ ) die für  $\text{H}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}_2-\text{CN}$  erwartete; die des Trimeren ( $m/e = 204$ ) wird nicht beobachtet (vgl. Exp. Teil). Der intensive Massenpeak  $m/e = 42$  wird

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Bock.

dem bei Abspaltung der Cyangruppe hinterbleibenden Bruchstück  $C_2H_4N^{\oplus}$  der mutmaßlichen Struktur  $H_2C=N^{\oplus}=CH_2$  zugeordnet.

Das Molekül  $C_3H_4N_2$  weist insgesamt 26 Valenzelektronen auf; von den zugehörigen 13 Ionisierungsenergien finden sich 9 innerhalb des He(I)-Meßbereiches bis 21,21 eV. Das PE-Spektrum (Abb. 1) ist im niederenergetischen Bereich durch deutlich erkennbare Einzelbanden gekennzeichnet, von denen insbesondere die literaturbekannten [11] nadelartigen CN-Ionisierungen ins Auge fallen. Das experimentelle Radikalkationzustands-Muster (Abb. 1) wird von MNDO-Berechnungen [9], die unter vollständiger Geometrieoptimierung durchgeführt wurden ( $\Delta H_f^{MNDO} = -206$  kJ/mol), via Koop-

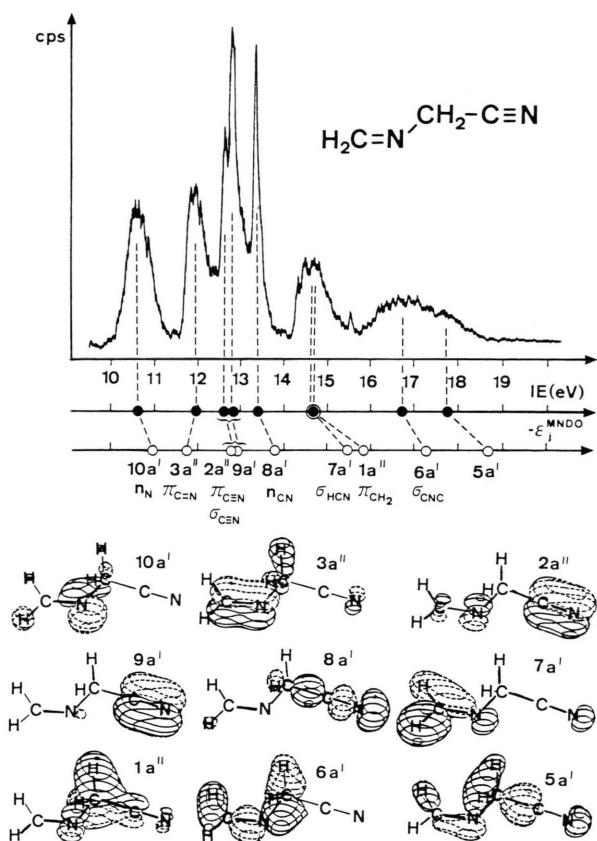
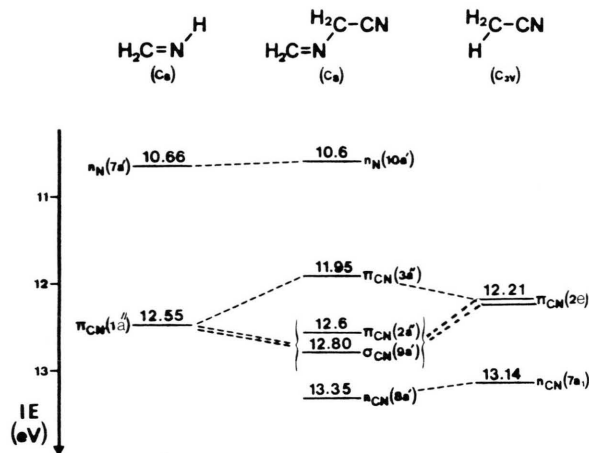


Abb. 1. He(I)-PE-Spektrum von Methylenaminoacetonitril (Eichpeak:  $IE_1^v(N_2) = 15,60$  eV) mit Zuordnung der experimentellen vertikalen Ionisierungsenergien durch Koopmans-Korrelation,  $IE_n^v = -\epsilon_j^{MNDO}$ , mit MNDO-Eigenwerten (vgl. Text); die Orbitaldiagramme verdeutlichen die Ladungsverteilung in den einzelnen Radikalkation-Zuständen.

Tab. I. Vertikale (HeI)-Ionisierungen  $IE_n^v$  (eV) von Methylenaminoacetonitril  $H_2C=N-CH_2-CN$  und Zuordnung mit MNDO-Eigenwerten  $-\epsilon_j^{MNDO}$  (eV).

$n$	$IE_n^v$ (eV)	$-\epsilon_j^{MNDO}$ (eV)	$\Gamma_j$
1	10,60	11,02	10a'
2	11,95	11,88	3a''
3	12,6	13,00	2a''
4	12,80	13,04	9a'
5	13,35	13,89	8a'
6	14,65	15,62	7a'
7	14,65	16,09	1a''
8	16,85	17,40	6a'
9	17,9	18,68	5a'

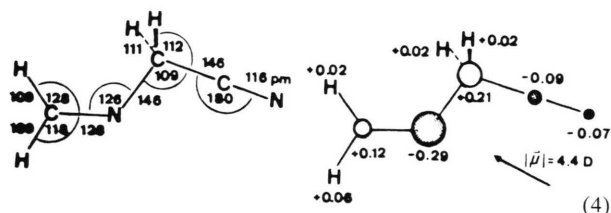
mans Theorem,  $IE_n^v = -\epsilon_j^{MNDO}$  [10], zufriedenstellend wiedergegeben (Tab. I). Die getroffene Zuordnung läßt sich zusätzlich durch eine „Molecules in Molecules“-Störungsbetrachtung stützen: Hierzu werden die Ausgangsmoleküle  $H_2C=N-(H)$  und  $(H)-CH_2-CN$  unter Weglassen je eines (H)-Zentrums CC-verknüpft und die aus den PE-Spektren von Methanimin [12] und Acetonitril [13] abgelesenen Radikalkationzustände symmetriegerecht zu einem  $M^{\oplus}$ -Zustandsmuster für  $H_2C=N-CH_2-CN$  kombiniert; für die  $n_N$ - und  $\pi$ -Ionisierungsenergien resultiert folgendes Diagramm:



Wie ersichtlich entspricht die  $n_N$ -Ionisierungsenergie von  $H_2C=N-CH_2-CN$  nahezu der von  $H_2C=NH$  [12]; die aus dem N-Elektronenpaar der Cyangruppe wird geringfügig abgesenkt. Auch der  $\pi_{CN}$ -Schwerpunkt verändert sich kaum, wenn die durch Symmetrierniedrigung ( $C_{3v}: 2e \rightarrow C_s: a'' + a'$ ) aufgehobene Entartung des Cyan- $\pi$ -Systems berücksichtigt wird ( $\Sigma IE_{\pi}(CN) = 37,0$  eV und  $37,3$  eV). Bindende und

antibindende  $\pi$ -Wechselwirkung führt zu den  $\pi$ -Radikalkationzuständen  $\pi_{\text{CN}}(3a'')$  und  $\pi_{\text{CN}}(2a'')$ , deren Ladungsverteilung die Orbitaldiagramme (Abb. 1) verdeutlichen.

Die geometrie-optimierten und Gradientennormminimierten MNDO-Berechnungen (vgl. Exp. Teil) liefern Näherungswerte weiterer Moleküleigenschaften. Die berechnete Molekülstruktur und Ladungsverteilung läßt ein hohes Dipolmoment von etwa



4 Debye erwarten, welches gegebenenfalls eine Beobachtung im interstellaren Raum zulassen könnte; die Hauptträgheitsmomente ergeben sich zu  $A = 28,50$ ,  $B = 321,89$ ,  $C = 344,97 \cdot 10^{-47} \text{ [kg m}^2\text{]}$ . Die C=N-Valenzschwingungsfrequenz wird nach

den MNDO-Rechnungen im Bereich derjenigen von  $\text{H}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}_3$  [14] zwischen  $1650 \text{ cm}^{-1}$  und  $1660 \text{ cm}^{-1}$  abgeschätzt.

Die Isolierung von Methylenaminoacetonitril gelingt durch Ausfrieren des Retrotrimerisierungsproduktes an einem mit flüssigem  $\text{N}_2$  gefüllten Kühlfinger (vgl. Abb. 2 und Exp. Teil), der zwischen Thermolyse-Zone und PE-Spektrometer eingefügt wird. Nach Aufkondensieren von  $\text{D}_2\text{CCl}_2$  und vorsichtigem Auftauen auf  $-70 \text{ }^\circ\text{C}$  kann ein gekühltes NMR-Probenrohr gefüllt und abgeschmolzen werden. Das bei  $-65 \text{ }^\circ\text{C}$  registrierte  $270 \text{ MHz-}^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 2) zeigt ein  $\text{ABX}_2$ -Spinsystem mit den Iminomethylen-Signalen bei  $7,61 \text{ ppm}$  (A) und  $7,40 \text{ ppm}$  (B) sowie denen der aliphatischen  $\text{CH}_2$ -Protonen bei  $4,50 \text{ ppm}$ . Die AB-Kopplungskonstante beträgt  ${}^2J_{\text{AB}} = 14,7 \text{ Hz}$ ; zusätzlich werden Fernkopplungen  ${}^4J_{\text{AX}} = 2,0 \text{ Hz}$  und  ${}^4J_{\text{BX}} = 2,4 \text{ Hz}$  beobachtet. Aufgrund der größeren Kopplungskonstanten  ${}^4J_{\text{BX}} > {}^4J_{\text{AX}}$  wird das B-Signal dem *trans*-Proton zugeordnet. Eine Simulation mit den angegebenen Parametern reproduziert das experimentelle Spektrum.

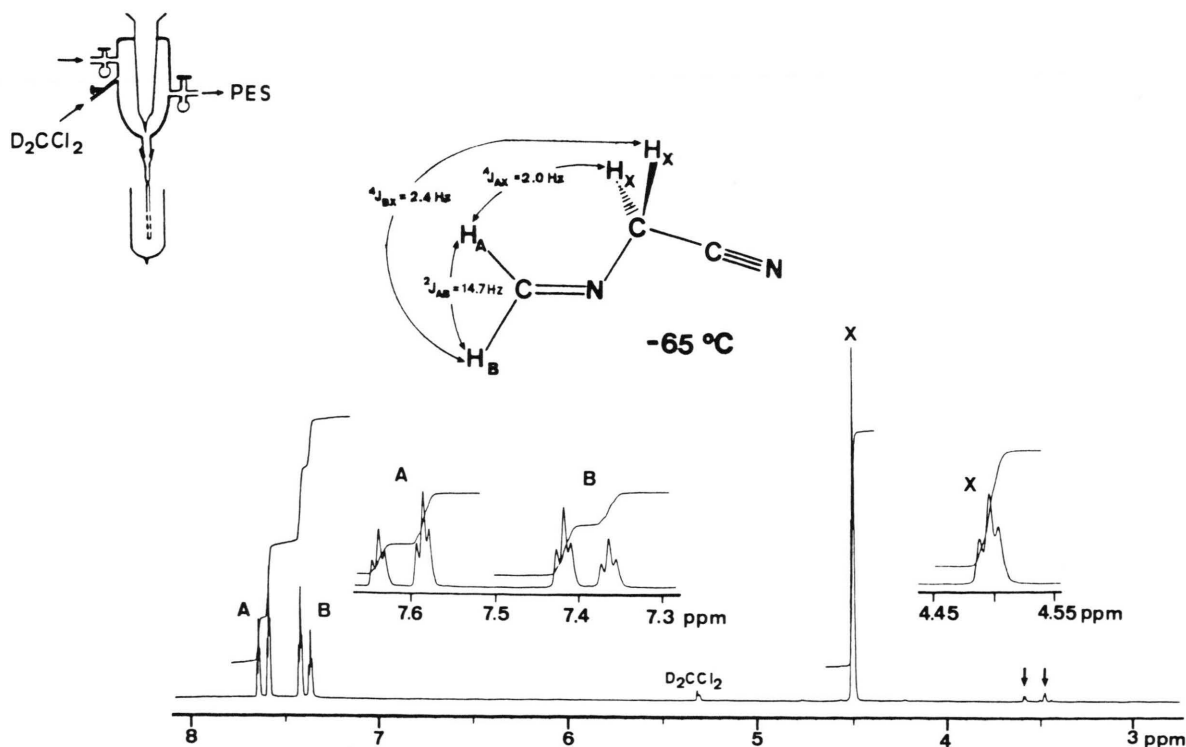


Abb. 2.  $270\text{-MHz-}^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Methylenaminoacetonitril in  $\text{D}_2\text{CCl}_2$  bei  $208 \text{ K}$  (Pfeile: Verunreinigung durch Oligomere) und Ausfrierfalle zur NMR-Probenvorbereitung (Insert).

Bei Aufwärmen auf Raumtemperatur oligomerisiert das monomere Methylenaminoacetonitril rasch über ein öliges Zwischenstadium zum Festkörper; das bei 300 K in DMSO- $d_6$  aufgenommene  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des trimeren  $N,N',N''$ -Tris(cyanomethyl)-hexahydro-*s*-triazins zeigt lediglich zwei breite Peaks bei 3,81 und 3,54 ppm.

### Experimenteller Teil

$N,N',N''$ -Tris(cyanomethyl)hexahydro-*s*-triazin wird nach [4] aus wäßriger Formalinlösung durch Zusatz von Ammoniumchlorid und Natriumcyanid aus Wasser umkristallisiert und bei  $10^{-4}$  mbar 2 d über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknet (Ausb.  $\sim 80\%$ , Fp. = 129 °C).

Methylenaminoacetonitril entsteht bei der thermischen Retrotrimerisierung des Cyanomethyl-substituierten Hexahydro-*s*-triazins in quantitativer Ausbeute. Hierzu werden das Einlaßsystem des PE-Spektrometers durch einen Metallflansch mit Normschliff ersetzt und an diesen die Glasapparatur bestehend aus dem beheizbaren und mit einem Teflon-Regulierventil verschlossenen Substanzgefäß sowie dem Kühlfinger zur NMR-Probennahme (Abb. 2) angeschlossen. Bereits knapp oberhalb des Schmelzpunktes steigt der Druck im Photoelektronenspektrometer sprunghaft an, bis bei etwa 150 °C der Meßdruck von  $ca. 10^{-2}$  mbar erreicht wird. Die Heiztemperatur beträgt bei den PES-Experimenten 160 °C, zur präparativen Isolierung wird auf 190 °C erhitzt.

PE-Spektren werden mit einem Spektrometer Leybold-Heraeus UPG 200 registriert und mit den Banden  $\Sigma_g^-$  von  $\text{N}_2$  (15,60 eV) sowie  $^3\text{P}_{3/2}$  und  $^2\text{P}_{1/2}$  von Ar (15,75 eV, 15,93 eV) geeicht. Die Auflösung, bestimmt als Halbwertsbreite des Ar( $^2\text{P}_{3/2}$ )-Peaks, beträgt während der Meßreihe 25 meV; die Zählrate etwa 1000 cps.

Massenspektren liefert ein Varian-MAT CH7: Das des Hexahydro-*s*-triazins wird unter Standard-Bedingungen mit dem Festkörper-Einlaßsystem aufgenommen und zeigt außer dem Molpeak  $m/e = 204$  auch Bruchstücke mit den Massen des Dimeren ( $m/e = 136$ ) und des Monomeren ( $m/e = 68$ ) (2). Für das Monomere wird der beheizbare Substanzbehälter mit dem Teflon-Regulierventil an den Gaseinlaß angesetzt (vgl. (2)).

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren werden mit einem Spektrometer Bruker WH 270 aufgenommen: Methylenaminoacetonitril wird in  $\text{D}_2\text{CCl}_2$  bei  $-65$  °C vermessen, das Trimere in DMSO- $d_6$  bei R.T. Die Spektrensimulation erfolgte mit dem PANIC-Programm.

MNDO-Berechnungen werden mit dem MOPAC-Programmsystem [9] auf der VAX 11/750 des Arbeitskreises durchgeführt. Die Struktur von Methylenaminoacetonitril [4] ist ohne Symmetriebeschränkung vollständig geometrieoptimiert worden; die Gradientennorm-Minimierung erfolgt mit der MOPAC-Subroutine NLLSQ. Die Orbitaldiagramme werden mit dem Programmsystem ORBIT erzeugt und mit einem Plotter Hewlett Packard 7220 S gezeichnet.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft, der Fonds der Chemischen Industrie und das Land Hessen förderten die vorliegende Arbeit. Herr Dr. G. Zimmermann simulierte das NMR-Spektrum, Herr cand. chem. B. Follmeg half bei den Experimenten.

Anmerkung bei der Korrektur: A. Eschenmoser (Vortrag Univ. Frankfurt 7. 2. 1987) und Yi-Bin Xiang (Diss. ETH Zürich 1986) haben Methylenaminoacetonitril auf gleichem Wege dargestellt und NMR-spektroskopisch charakterisiert.

[1] Gasphasen-Reaktionen, 64. Mitteilung. — 63. Mitt.: H. Bock, M. Bankmann, P. Hänel und U. Lechner-Knoblauch, Proc. X. Int. Conf. Phosphorus Chemistry, Bonn 1986.

[2] Methanimin und Derivate geringer Molekülgröße neigen zu rascher intermolekularer Oligomerisierung; vgl. z. B. a) H. Bock und R. Dammel, Angew. Chem. **99**, 518 (1987); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **26** (1987), im Druck oder Z. Naturforsch. **42b**, 301 (1987) und zit. Lit.;

b) J. Guillemin und J. M. Denis, Angew. Chem. **94**, 715 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 715 (1982); Angew. Chem. Suppl. **1982**, 1515;

c) The Chemistry of the C=N Double Bond, Z. Rapoport (ed.), Interscience Publ., London 1970.

[3] In der Literatur wird häufig zwischen trimerem und

monomerem Methylenaminoacetonitril nicht unterschieden. Der in der Offenlegungsschrift DE 2940037 (1980) explizit als Monomeres beschriebene weiße Feststoff mit Schmp. 167–170 °C ist mit dem hier spektroskopisch charakterisierten Molekül nicht identisch.

[4] Vgl. R. Adams und W. D. Langley, Org. Synth. Coll. **Vol. I**, 347 (1932) sowie zit. Lit. oder T. B. Johnson und H. W. Rinehart, J. Am. Chem. Soc. **46**, 768, 1653 (1924).

[5] Vgl. z. B. U.S.-Pat. US 2823222 (1958), US 3167580 (1965), US 3167581 (1965), Neth. Appl. NE 6613883 (1967), Rom. RO 67189 (1976), Jap. Kokai JP 7405755 (1974), JP 7795640 (1977), Dtsche. Offen. DE 2728872 (1977), Jap. Kokai JP 77144656 (1977) sowie (3).

- [6] Vgl. z.B. A. S. U. Choughuley, A. S. Subbaraman und Z. A. Kazi, *Ind. J. Biochem. Biophys.* **9**, 144 (1972); M. S. Chada und A. S. U. Choughuley, *Origins Life* **14**, 469 (1984).
- [7] Vgl. den Übersichtsartikel von M. Winnewisser, *Chem. Z.* **18**, 1 (1984) und zit. Lit.
- [8] Vgl. z.B. die Verfahrens-Übersicht von H. Bock und B. Solouki, *Angew. Chem.* **93**, 425 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 427 (1981) sowie zit. Lit.
- [9] Zum MNDO-Rechenverfahren vgl. M. J. S. Dewar und W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4899, 4970 (1977).
- [10] T. Koopmans, *Physica* **1**, 104 (1934).
- [11] Vgl. die Zusammenfassung von H. Stafast und H. Bock, in S. Patai (ed.): *The Chemistry of the Cyanogen Group*, p. 137–185, Wiley-Interscience, London 1983.
- [12] H. Bock, R. Dammel und L. Horner, *Chem. Ber.* **114**, 220 (1981).
- [13] H. Stafast und H. Bock, *Chem. Ber.* **107**, 1882 (1974).
- [14] Vgl. I. Stolkin, T. K. Ha und H. H. Günthard, *Chem. Phys.* **21**, 327 (1977) und zit. Lit.