

Photoelektronenspektren und Moleküleigenschaften, XXXIV^{1,2)}

Cyanamid

Herbert Stafast und Hans Bock *

Chemische Institute der Universität Frankfurt,
D-6000 Frankfurt/Main-70, Theodor-Stern-Kai 7

Eingegangen am 8. November 1973

Das PE-Spektrum von Cyanamid läßt sich durch Vergleich mit dem des isoelektronischen Acetonitrils zwanglos zuordnen. Die so abgeleitete Orbitalreihenfolge wird durch Schwingungsfinestrukturen, das PE-Spektrum von Dimethylcyanamid sowie durch CNDO-Rechnungen gestützt. Die berechneten Ladungsdichten erlauben darüber hinaus, Eigenschaften von Cyanamid und seinen Alkylderivaten zu verstehen.

Photoelectron Spectra and Molecular Properties, XXXIV^{1,2)}

Cyanamide

The PE spectrum of cyanamide is easily assigned by comparison with that of the isoelectronic acetonitrile. The orbital sequence obtained is supported by vibrational fine structures, by the PE spectrum of dimethylcyanamide, and by CNDO calculations. Furthermore, the calculated charge densities render possible an appreciation of properties of cyanamide and its alkyl derivatives.

Cyanamid, Pseudohalogen-Derivat des Ammoniaks, zeigt in seinen Strukturparametern³⁾ den starken Effekt des Cyan-Substituenten:



Besonders auffällig sind der stark verkürzte N – C-Bindungsabstand z. B. gegenüber Methylamin $d_{N-C} = 1.47 \text{ \AA}$ ⁴⁾ sowie der aufgespreizte HNH-Bindungswinkel z. B. gegenüber Ammoniak $\sphericalangle \text{HNH} = 107^\circ$ ⁴⁾. Der beträchtliche N...C-Doppelbindungsanteil erniedrigt die Ladungsdichte am Aminostickstoff; so sinkt die Inversionsbarriere von 5.8 kcal/mol⁵⁾ in Ammoniak auf etwa 2 kcal/mol⁵⁾ und in wäßriger Salzsäure wird nach ¹⁴N-NMR-Untersuchungen der Cyanstickstoff protoniert⁶⁾. Die durch

1) XXXIII. Mittel.: W. Fuß und H. Bock in „Chemical Spectroscopy and Photochemistry in the Vacuum-Ultraviolet“, edit. C. Sandorfy, P. J. Ausloos und M. B. Robin, D. Reidel Publ. Co. Dordrecht/Holland 1974, S. 223 f.

2) Teil der Dissertation H. Stafast, Univ. Frankfurt 1974.

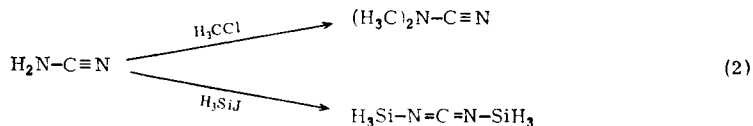
3) J. K. Tyler, J. Sheridan und C. C. Costain, J. Mol. Spectrosc. **43**, 248 (1972).

4) Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Special Publication Nr. 11, The Chemical Society, London 1958.

5) J. M. Lehn und B. Munsch, Chem. Commun. **1970**, 1062.

6) M. Witanowski, L. Stefaniak, H. Januszewski und S. Peksa, Bull. Acad. Polon. Sci. Chim. **20**, 921 (1972).

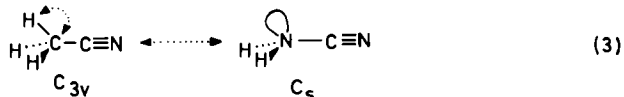
Substituenten leicht umpolbare Reaktivität zeigt sich unter anderem in den unterschiedlichen Reaktionsprodukten von Alkylierung und Silylierung:



Im folgenden sollen die Besonderheiten von Cyanamid mit einem MO-Modell diskutiert werden, das sich auf die Zuordnung seines PE-Spektrums stützt.

A. Die PE-Spektren der isoelektronischen Moleküle Cyanamid und Acetonitril

Cyanamid und Acetonitril sind isoelektronisch; formal ist das Proton aus einer CH-Bindung in den Stickstoffkern verlagert:



Hierbei wird um eine Kernladung erhöht und die Molekülsymmetrie erniedrigt. Wie lassen sich mit diesen Störungen innerhalb eines qualitativen MO-Modells die signifikanten Unterschiede in den PE-Spektren der beiden Moleküle (Abb. 1) diskutieren?

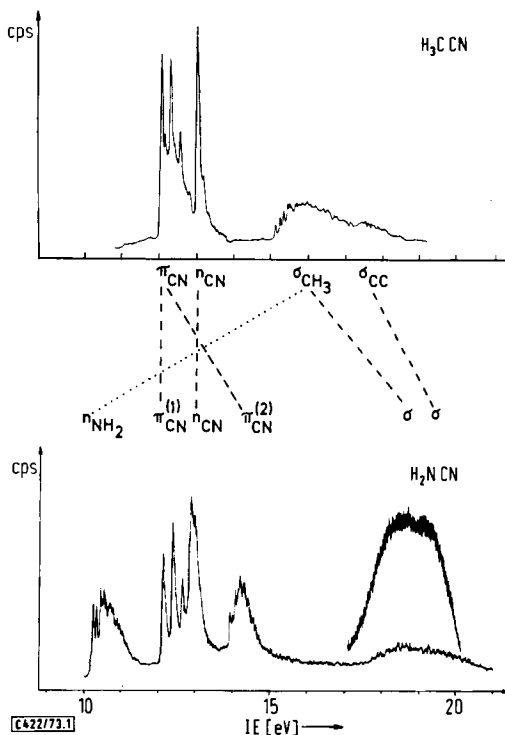
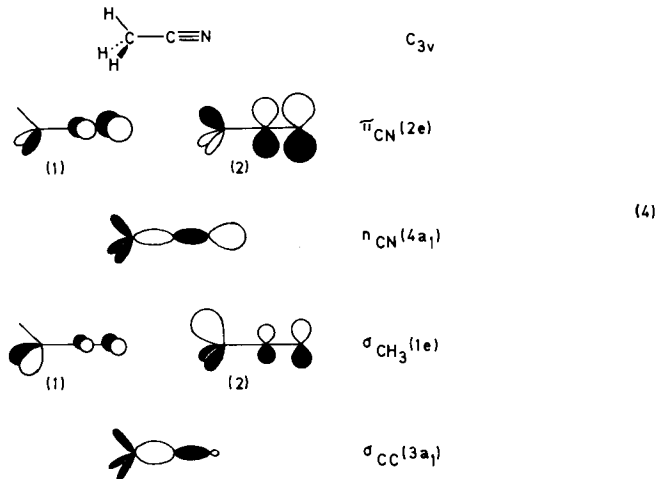
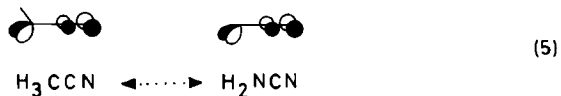


Abb. 1. PE-Spektren von Acetonitril und Cyanamid mit Korrelationslinien (vgl. Text)

Ausgangspunkt ist das PE-Spektrum von Acetonitril, dessen Ionisierungen sich via *Koopmans* Theorem⁷⁾ den Elektronen aus folgenden Molekülorbitalen zuordnen lassen⁸⁾:



Beim Übergang zu Cyanamid wird — wie aus Abb. 1 ersichtlich — das Cyanstickstoff-Elektronenpaar n_{CN} kaum beeinflusst. Entsprechendes gilt für das Cyan- π -Orbital $\pi_{CN}^{(1)}$, da die „isoelektronische Protonenverlagerung“ (3) in seiner Knotenebene erfolgt und da die hyperkonjugativen Destabilisierungen durch das CH_2 - und das NH_2 -„ π “-Orbital vergleichbar groß sind:



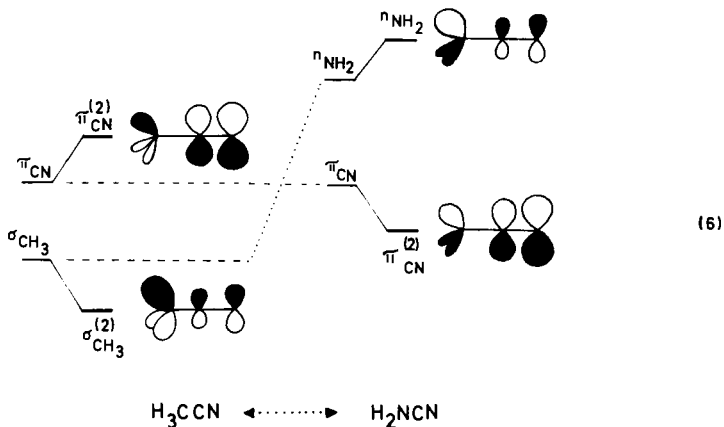
Demgegenüber ist die zweite Cyan- π -Ionisierungsenergie im Cyanamid wesentlich erhöht. Die Ursache hierfür ist der Austausch der CH -Bindung gegen das Aminostickstoff-Elektronenpaar im Cyanamid: Im qualitativen Störungsschema (6) entspricht dies der Veränderung der Ausgangsorbitale $\sigma_{CH_3} \leftarrow \rightarrow n_{NH_2}$. An die Stelle der destabilisierenden Hyperkonjugation π_{CN}/σ_{CH_3} ⁹⁾ im Acetonitril tritt die stabilisierende Wechselwirkung n_{NH_2}/π_{CN} im Cyanamid.

Die erste Ionisierung des Cyanamids erfolgt somit aus einem Molekülorbital mit überwiegender Anteil des Aminostickstoff-Elektronenpaares. Hierin spiegelt sich

⁷⁾ T. Koopmans, *Physica* **1**, 104 (1934); vgl. auch C. R. Brundle und M. B. Robin, *Photoelectron Spectroscopy in: Determination of Organic Structures by Physical Methods* Bd. 3, S. 1, herausgegeben von F. C. Nachod und J. J. Zuckermann, Academic Press, New York/London 1971.

⁸⁾ Das PE-Spektrum von Acetonitril wurde bereits veröffentlicht von ^{8a)} D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker und C. R. Brundle, *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, S. 346, Wiley Interscience, London/New York/Toronto 1970. — ^{8b)} R. F. Lake und H. W. Thompson, *Proc. Roy. Soc. Ser. A* **317**, 187 (1970). — ^{8c)} D. C. Frost, F. G. Herring, C. A. McDowell und I. A. Stenhouse, *Chem. Phys. Lett.* **4**, 533 (1970). Bezüglich der hier angegebenen Zuordnung vgl. l. c.²⁾.

⁹⁾ H. Stafast und H. Bock, *Z. Naturforsch.* **28b**, 746 (1973).



zugleich die stärkste Störung des Systems wider: Beim isoelektronischen Vergleich (3) befinden sich die Elektronen einmal im Potential der beiden Kerne C und H, das andere Mal nur in dem des Kernes N.

Mit den vorstehenden Orbitalkorrelationen Acetonitril \longleftrightarrow Cyanamid ist zugleich dessen PE-Spektrum (Abb. 1) zugeordnet; die vertikalen Ionisierungsenergien sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tab. 1. Vertikale PE-Ionisierungsenergien IE_v (eV) von Cyanamid und Vergleich zugeordneter Schwingungsfrequenzen ν^\oplus (cm^{-1}) der Molekülkationzustände mit denen des Molekülgrundzustandes (ν)

| IE_v | C_s | MO | ν^\oplus | $\nu^{(0)}$ | Art der Schwingung ¹⁰⁾ |
|--------|--------|----------------------------|--------------|-------------|--|
| 10.65 | 6a' | n_{NH_2} | 2000 | 2259 | C \equiv N-Valenzschwingung N-C-Valenzschwingung H ₂ N-Deformation Inversion |
| | | | 1600 | 1130 | |
| | | | 1584 | 1584 | |
| | | | 720 | 693 | |
| 12.50 | 2a'' | $\pi_{\text{CN}}^{(1)}$ | 2080 | 2259 | C \equiv N-Valenzschwingung |
| 12.98 | 5a' | n_{CN} | 800 | 1130 | N-C-Valenzschwingung N-C \equiv N-Deformation |
| | | | 400 | 437 | |
| 14.23 | 4a' | $\pi_{\text{CN}}^{(2)}$ | 1040 | 1130 | N-C-Valenzschwingung N-C \equiv N-Deformation |
| | | | 480 | 437 | |
| 18.8 | (1a'') | (σ_{NH_2}) | | | |
| 19.6 | (3a') | (σ_{NCN}) | | | |

Die in Tab. 1 aufgeführten Schwingungsfinestrukturen im PE-Spektrum von Cyanamid bestätigen die getroffene Zuordnung und seien noch mit folgenden Anmerkungen versehen:

Die erste breite Bande bei 10.65 eV läßt überlagerte Schwingungsprogressionen von 2000, 1600 und $720 \pm 80 \text{ cm}^{-1}$ erkennen, die wie in Tab. 1 angegeben zugeordnet werden¹⁰⁾. In Analogie zu Ammoniak¹¹⁾ wird auch für Cyanamid in seinem Molekülkation-Grund-

¹⁰⁾ W. H. Fletcher und F. B. Brown, J. Chem. Phys. **39**, 2478 (1963).

¹¹⁾ G. R. Branton, D. C. Frost, T. Makita, C. A. McDowell und I. A. Stenhouse, Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A **268**, 77 (1970).

zustand eine ebene Struktur angenommen. Nach ab initio-Resultaten⁵⁾ findet bei Inversion eine starke Elektronenverschiebung (0.09 Elektron) in das $2p_z$ -Orbital des Aminostickstoffs statt. Ionisierung aus dem n_{NH_2} -Orbital sollte daher die Einebnung begünstigen. Die zweite Bande bei 12.50 eV (Tab. 1) ist durch die ausgeprägte Progression ν_{CN}^{\oplus} charakterisiert und daher geradewegs dem $\pi_{\text{CN}}^{(1)}$ -Orbital ($2a''$) zuzuordnen. Die dritte Bande bei 12.98 eV (Tab. 1) läßt Progressionen von 800 und 400 cm^{-1} erkennen, deren Interpretation als $\nu_{\text{NCN}}^{\oplus}$ und $\delta_{\text{NCN}}^{\oplus}$ mit postulierten π -Anteilen¹²⁾ im Cyanstickstoff-Elektronenpaar (infolge Mischung mit anderen Orbitalen der Symmetrierasse a') im Einklang steht. In der vierten Bande bei 14.23 eV (Tab. 1) werden die erkannten Schwingungsfinestrukturen mit Frequenzen von 1040 und 480 cm^{-1} als $\nu_{\text{NCN}}^{\oplus}$ und $\delta_{\text{NCN}}^{\oplus}$ gedeutet. Auch deshalb wird diese Bande dem $\pi_{\text{CN}}^{(2)}$ -Orbital in der Molekülebene zugeordnet, das durch Wechselwirkung mit dem n_{NH_2} -Orbital stabilisiert ist (6).

Außer den Schwingungsfinestrukturen bestätigen auch CNDO-Rechnungen die aus den PE-Spektren abgeleitete Orbitalsequenz. Für die beiden nicht spektroskopisch zugeordneten Banden bei 18.8 und 19.6 eV ergeben sie als Zuordnung σ_{NH_2} ($1a''$) und σ_{NCN} ($3a'$).

B. PE-Spektrum von Dimethylcyanamid

Im Gegensatz zu Cyanamid wird für Dimethylcyanamid eine ebene Struktur (C_{2v}) angenommen¹³⁾. In allen n - und π_{CN} -Molekülorbitalen sind durch die beiden Methylgruppen stärkere antibindende σ -Anteile zu erwarten; im Einklang damit sind im PE-Spektrum (Abb. 2) die ersten vier Banden verbreitert und nach niedrigeren Ionisierungsenergien hin verschoben.

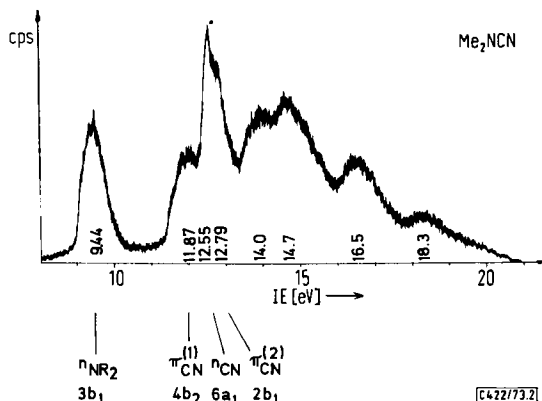
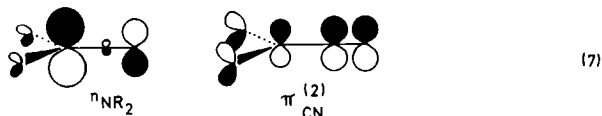


Abb. 2. He(I)-PE-Spektrum von Dimethylcyanamid mit vertikalen Ionisierungsenergien IE_v (eV) und Zuordnung der ersten vier Banden

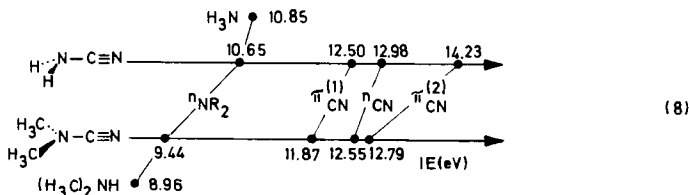
Die einzelnen Molekülorbitale erfahren durch die Einebnung sowie durch die Effekte der Methylsubstituenten relativ zu Cyanamid folgende Änderungen: Die stärksten Störungen treten auf in den Orbitalen n_{NR_2} und $\pi_{\text{CN}}^{(2)}$, da die ebene Struktur starke Hyperkonjugation mit den Methylgruppen ermöglicht. Gute Überlappung und geringer energetischer Abstand führen daher zu beträchtlichen Orbitalmischungen, wie die CNDO-Moleküldiagramme für n_{NR_2} und $\pi_{\text{CN}}^{(2)}$ veranschaulichen (7):

¹²⁾ H. F. Henneke und R. S. Drago, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 5112 (1968).

¹³⁾ F. B. Brown und W. H. Fletcher, Spectrochim. Acta **19**, 915 (1963).



Deutlich kleiner ist die Anhebung der in der Molekülebene gelegenen Orbitale $\pi_{\text{CN}}^{(1)}$ und n_{CN} . Die Gegenüberstellung (8) zeigt nicht nur die Unterschiede in den Ionisierungsenergien von Cyanamid und seinem Dimethylderivat, sondern liefert zugleich mit den angeführten Störungsargumenten eine weitere Bestätigung für die PE-Spektrenzuordnung von Cyanamid.



Der eigenartige Befund, daß die erste Ionisierungsenergie von Cyanamid niedriger ist als die von Ammoniak, zeigt, daß offensichtlich die $n_{\text{NH}_2}/\pi_{\text{CN}}$ -Wechselwirkung bei dem sehr kurzen N–CN-Bindungsabstand von nur 1.35 Å die induktive Absenkung durch den Cyan-Substituenten überkompensiert – im Gegensatz zu den meisten anderen Cyanverbindungen¹⁴⁾, wie z. B. Dimethylcyanamid relativ zu Dimethylamin.

C. CNDO-Ladungsdichten und Moleküleigenschaften

Vielfach liefern semiempirische Rechnungen insbesondere für Cyanverbindungen unbefriedigende Resultate²⁾. Für Acetonitril, Cyanamid und Dimethylcyanamid geben Rechnungen nach dem modifizierten CNDO-Verfahren¹⁵⁾ nicht nur die PE-spektroskopisch gefundenen Orbitalreihenfolgen, sondern auch ihre für kleine Moleküle sehr großen Dipolmomente zufriedenstellend wieder:

| Cyan-Verbindung | $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ | $\text{H}_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$ | $(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$ |
|---|---|---|---|
| μ^{exp} (Debye) ^{16, 17)} | 3.92 | 4.32 | 4.36 * |
| μ^{CNDO} (Debye) | 3.71 | 4.24 | 4.06 |

* Im Gegensatz zu den restlichen Gasphasenwerten Messung in Benzol.

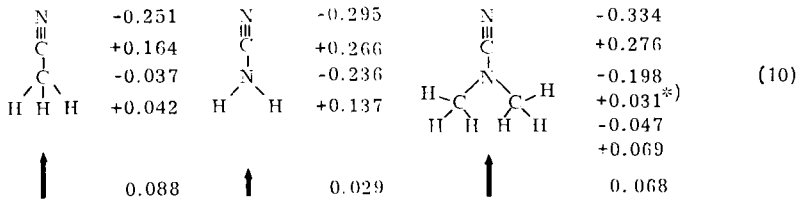
Aus diesem Grund wird angenommen, daß die nach dem modifizierten CNDO-Verfahren berechneten Gesamt- und Orbitalladungen ebenfalls zuverlässig genug sind, um weitere charakteristische Moleküleigenschaften von Cyanamid diskutieren zu können. Die CNDO-Ladungsdichten q_μ an den einzelnen Zentren μ betragen:

¹⁴⁾ Vgl. z. B. H. Bock und H. Stafast, Chem. Ber. **105**, 1158 (1972).

¹⁵⁾ J. Kroner, D. Proch, W. Fuß und H. Bock, Tetrahedron **28**, 1585 (1972).

¹⁶⁾ R. D. Nelson, D. R. Lide jr. und A. A. Maryott, Selected Values of Electric Dipole Moments in the Gas Phase, NSRDS-NBS 10, National Bureau of Standards, Washington 1967; für H_2NCN vgl. l. c.³⁾.

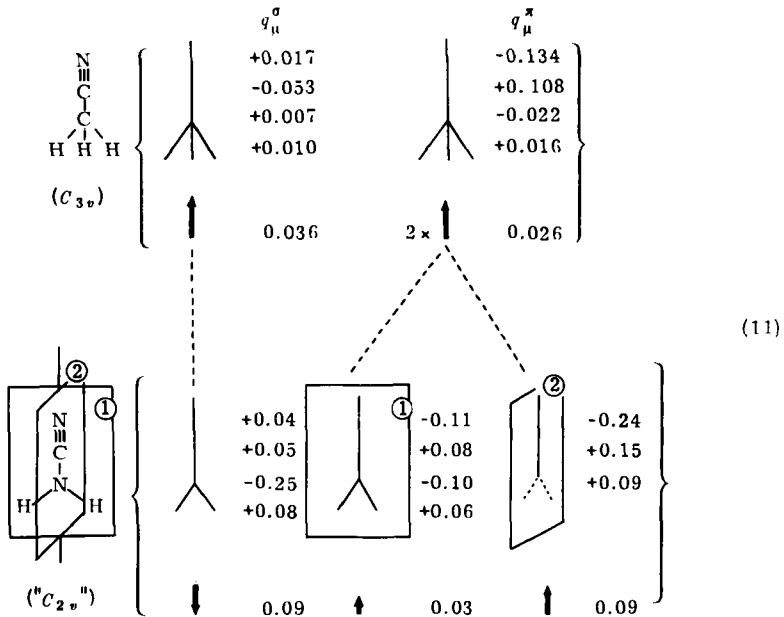
¹⁷⁾ H. Bock und H. tom Dieck, Chem. Ber. **99**, 213 (1966).



*) In der Molekülebene,

Die Pfeile geben die Ladungsverschiebungen aus dem Molekülrest in die Cyangruppe an; er ist im Acetonitril am größten und im Cyanamid nur gering. Das im Vergleich zu Acetonitril größere Dipolmoment resultiert aus der vektoriellen Addition der Teilmomente.

Ein Versuch, die Ladungsdichten in σ - und π -Anteile aufzugliedern, führt im Falle des Cyanamids zu Schwierigkeiten: Bei C_s -Symmetrie verläuft die Spiegelebene durch die NH_2 -Gruppe und definiert so nur die beiden Orbitale $\pi_{CN}^{(1)}$ und $\sigma_{NH_2}^{(1)}$ als π . Besser läßt sich eine formale Aufteilung in σ - und π -Ladungsanteile annähern, wenn unter fiktiver C_{2v} -Symmetrie entlang der Drehachse C_2 die σ -Anteile aufsummiert werden:

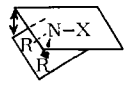


Wie ersichtlich, kann in Acetonitril die CNDO-Ladungsverteilung (10) mit einer schwächeren σ - und einer stärkeren π -Akzeptorwirkung der Cyangruppe gedeutet werden. Unter der groben Annahme eines eingebeineten Cyanamids ergibt die formale Aufteilung in σ -, π_1 - und π_2 -Anteile: In σ führt die relativ große Ladungsverschiebung vom Cyanstickstoff-Elektronenpaar zum Aminostickstoff zu einer σ -Donorwirkung der Cyangruppe. π_1 ist mit einem der Acetonitril- π -Systeme vergleichbar und zeigt ebenfalls eine hyperkonjugative Akzeptorwirkung der Cyangruppe, π_2 eine starke

Delokalisation des Aminostickstoff-Elektronenpaares. Insgesamt läßt sich mit dieser vereinfachten modellmäßigen Aufgliederung die geringe Gesamtladungsverschiebung (10) im Cyanamid verstehen.

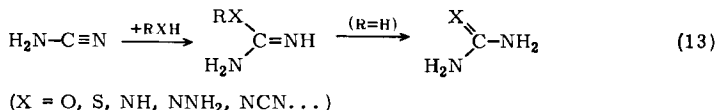
Die CNDO-Ladungsdichten, mit denen die Dipolmomente zufriedenstellend wiedergegeben werden, erlauben es, weitere Moleküleigenschaften von Cyanamid zu diskutieren.

1. Die Inversionsbarriere von Cyanamid ist gegenüber Ammoniak, bei dem abstoßende Wechselwirkungen überwiegen (repulsiv dominant¹⁸) erniedrigt und attraktiv dominant^{19,20}. Berechnungen unterschiedlicher Güte ergeben 1.8 kcal/mol (ab initio mit Polarisationsfunktionen²⁰), 0.2 kcal/mol (CNDO/2²¹) oder 4.5 kcal/mol (EHMO²²).

| R_2NX | $E_{\text{Inversion}}^{\text{exp.}}$ (kcal/mol) |  | $q_{\text{N}}^{\text{CNDO}}$ |
|---------------|--|---|------------------------------|
| H_2NH | 5.8 ^{19,21} | 61° ⁴ | -0.294 |
| H_2NCN | 2.0 ^{19,21} | 38° ³ | -0.236 |
| $(H_3C)_2NCN$ | 0.0 ¹³ | 0° ¹³ | -0.198 |

Nach einer Faustregel^{19,23} wird für Inversionsbarrieren, die durch Substituenten X wesentlich unter 10 kcal/mol abgesenkt werden, eine deutliche Strukturänderung gegenüber dem unsubstituierten Ausgangssystem erwartet. Hiermit sind die in (12) aufgeführten CNDO-Ladungsdichten am Aminostickstoff $q_{\text{N(Amino)}}^{\text{CNDO}}$ im Einklang, die zum Dimethylcyanamid hin stark abnehmen. Im einzelnen wird die Inversionsbarriere – falls Ringspannung und ähnliche Effekte vernachlässigbar sind – von σ -Donor- und π -Akzeptor-Substituenten gesenkt¹⁹. Aus dem Ladungsdichtediagramm für das ebene Cyanamid (11) – entsprechend dem Übergangszustand der Inversion – wird die σ -Donor- und π -Akzeptorwirkung des Cyansubstituenten besonders deutlich.

2. Die Addition von Lewis-Säuren wie $(H^{\oplus})^6$ oder BF_3 ²² erfolgt am Cyanstickstoff, welcher nach den CNDO-Rechnungen (10) die höchste negative Ladungsdichte aufweist. Dies wäre mit einer kinetisch gesteuerten Reaktion in Einklang, die nach Störungsargumenten²⁴ unter Ladungskontrolle verläuft. Analog lassen sich die zahlreichen Additionsreaktionen am Cyanamid verstehen, zu denen auch seine Di- (X = NCN), Tri- und Polymerisation gehören.



¹⁸) A. Rauk, L. C. Allen und K. Mislow, *Angew. Chem.* **82**, 453 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 400 (1970).

¹⁹) J. M. Lehn, *Fortschr. Chem. Forsch.* **15**, 311 (1970).

²⁰) J. M. Lehn und B. Munsch, *Chem. Commun.* **1970**, 1062.

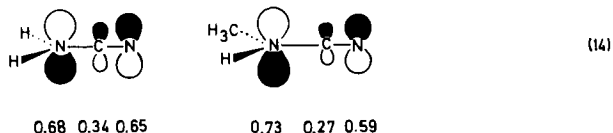
²¹) A. Rauk, J. D. Andose, W. G. Frick, R. Tang und K. Mislow, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 6507 (1971).

²²) H. F. Henneke und R. S. Drago, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 5112 (1968).

²³) K. Mislow, *Trans. New York Acad. Sci., Series 11* **35**, 227 (1973).

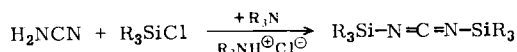
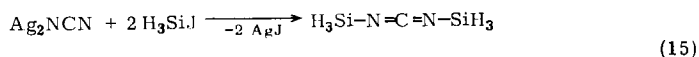
²⁴) G. Klopman, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 223 (1968), und dort zitierte Literatur.

3. Der Ort einer Alkylierung wird in der Regel kinetisch bestimmt und führt bei Cyanamid zum Dialkylamino-Derivat. Den CNDO-Diagrammen der obersten besetzten π -Orbitale von Cyanamid und seinem fiktiven Monomethyl-Derivat entnimmt man:

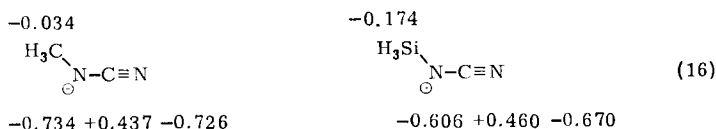


Methylierung erhöht den π -Koeffizienten am Aminostickstoff, der damit gegenüber Cyanamid bei weiterem nucleophilen Angriff bevorzugt ist.

4. Acylierung führt je nach Substituenten X zu einem Gemisch mono- und disubstituierter Derivate (z. B. X = CH₃CO²⁵); Sulfonierung (X = RSO₂²⁵) liefert zumeist die monosubstituierte Verbindung. Demgegenüber entstehen bei der Phosphorylierung (X = (C₆H₅)₂PO²⁵) sowie bei der Silylierung (X = H₃Si²⁶) oder (H₃C)₃Si^{27, 28}) Carbodiimide.



Sofern diese Reaktionen – wie vermutlich auch die Alkylierung – kinetisch gesteuert über Anionen verlaufen, sollte die Ladungsverteilung im monosubstituierten Anion über den Ort der Zweitsubstitution entscheiden. Die berechneten CNDO-Ladungsdichten für gewinkelte Anionen stützen eine solche Annahme:



Herrn Prof. Dr. R. Gompper danken wir für kritische Anmerkungen zu den diskutierten Reaktionen.

Experimenteller Teil

Die Reinheit der Handelsprodukte Acetonitril, Cyanamid und Dimethylcyanamid wurde massenspektrometrisch oder gaschromatographisch sichergestellt. Auch die Photoelektronenspektren lassen keine Verunreinigungen erkennen.

Die Aufnahme der PE-Spektren erfolgte mit einem Perkin-Elmer PS 16; für H₂NCN erwies sich ein geheiztes Einlaßsystem als vorteilhaft. Als Eichgas diente Argon (Halbwertsbreite 20–25 meV).

Für die CNDO-Rechnungen stand das Gerät Univac 1108 des Rechenzentrums der Universität Frankfurt zur Verfügung.

²⁵) Vgl. z. B. S. Petersen in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. 8, S. 95, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1968.

²⁶) E. A. V. Ebsworth und N. J. Mays, Angew. Chem. **74**, 117 (1962); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **1**, 113 (1962).

²⁷) J. Pump und U. Wannagat, Liebigs Ann. Chem. **652**, 21 (1962).

²⁸) Diplomarbeit E. Baltin, München 1962.