

HERBERT ROESKY und OSKAR GLEMSER

Über die Darstellung von Oxalsäurediazid¹⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 31. Januar 1964)

Oxalsäurediazid wird durch Nitrosieren von Oxalsäuredihydrazid dargestellt. Die Substanz ist explosiv und zerfällt bei Raumtemperatur langsam, bei erhöhter Temperatur rasch, in Stickstoff und Azidoformyl-isocyanat, das mit Wasser Kohlensäure-amid-azid, mit Äthanol das entsprechende Urethan bildet.

Für die Darstellung von Oxalsäurediazid bieten sich folgende Möglichkeiten an: Entweder doppelte Umsetzung von Oxalsäuredihalogeniden mit Aziden wie Natrium- oder Silberazid, oder Nitrosieren von Oxalsäuredihydrazid.

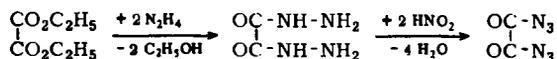
Läßt man Oxalsäuredichlorid mit NaN_3 in Äther reagieren, so hängt, wegen der Unlöslichkeit von NaN_3 in Äther, das Gelingen der heterogenen Umsetzung von der Oberflächenaktivität des verwendeten Azids ab. Obwohl wir bei unseren Versuchen nach der Vorschrift von J. NELLES²⁾ aktiviertes NaN_3 einsetzten, war die Ausbeute an Oxalsäurediazid gering. Bei der entsprechenden Reaktion mit AgN_3 trat Explosion ein.

Die Nitrosierung von Oxalsäuredihydrazid haben bereits TH. CURTIUS und A. BURKHARDT³⁾ durchgeführt. Sie erhielten das Hydrazid aus Oxalsäure-diäthylester und Hydrazinhydrat nach TH. CURTIUS, G. SCHÄFER und N. SCHWAN⁴⁾. Die erstgenannten Autoren versetzten eine wäßrige Lösung von salzsaurem Oxalsäuredihydrazid, die mit wenig Äther überschichtet war, unter Köhlen langsam mit Natriumnitrit. Das als Oxalsäurediazid angesehene Hauptprodukt schmolz bei $96-97^\circ$, als Nebenprodukt entstand Hydrazioxalyl ($\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$)_x⁵⁾.

Bei der Nacharbeitung dieser Versuche stellten wir fest, daß Oxalsäurediazid unter den angegebenen Bedingungen nur als kurzlebiges Zwischenprodukt existieren kann. Das Hauptprodukt vom Schmelzpunkt $96-97^\circ$ erwies sich mit dem von J. THIELE und O. STANGE⁶⁾ durch Nitrosieren von salzsaurem Semicarbazid mit NaNO_2 hergestellten Kohlensäure-amid-azid (II) identisch.

Der Reaktionsverlauf der Umsetzung nach l. c.³⁾ läßt sich daher wie folgt formulieren.

Bildung von Oxalsäurediazid:



1) III. Mitteil. über Kohlenoxidverbindungen der Nichtmetalle; II. Mitteil.: O. GLEMSER und V. HÄUSSER, Eigenschaften von Carbonylcyanid, Z. Naturforsch. **3b**, 159 [1948].

2) Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1345 [1932].

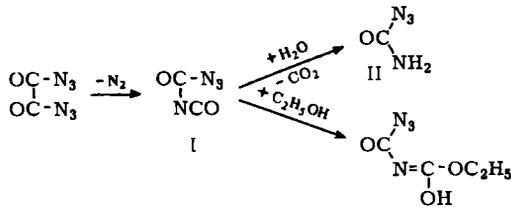
3) J. prakt. Chem. [2] **58**, 232 [1898].

4) J. prakt. Chem. [2] **51**, 194 [1895].

5) Vgl. Beilsteins Handbuch, Erg.-W. III, Bd. 2, S. 1594.

6) Liebigs Ann. Chem. **283**, 37 [1894].

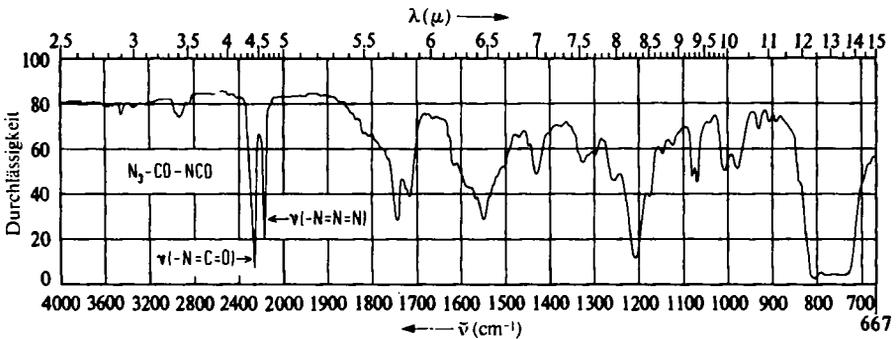
Zersetzung von Oxalsäurediazid:



Durch Abspaltung von Stickstoff aus Oxalsäurediazid bildet sich Azidoformylisocyanat (I), aus dem durch Hydrolyse Kohlensäure-amid-azid (II) entsteht, das TH. CURTIUS und A. BURKHARDT³⁾ für Oxalsäurediazid hielten. Nach der von ihnen angegebenen Arbeitsweise ist demnach Oxalsäurediazid nicht isolierbar.

Nitrosiert man jedoch Oxalsäuredihydrazid in konzentrierter Salzsäure und unterschichtet die Suspension mit Tetrachlorkohlenstoff, so läßt sich das gebildete Diazid in die CCl₄-Phase ausschütteln. Beim Einengen des Tetrachlorkohlenstoffs scheidet sich kristallines Oxalsäurediazid ab, das schon bei Raumtemperatur Stickstoff abspaltet. Beim Berühren mit einem Eisenspatel explodiert die Substanz.

Erhitzt man die sorgfältig mit P₄O₁₀ getrocknete Lösung des Oxalsäurediazids in Tetrachlorkohlenstoff, so erhält man unter N₂-Abspaltung I, das sich durch Destillation nicht von CCl₄ trennen läßt. Sowohl Proben aus der Blase als auch solche des Destillats zeigen im IR-Spektrum (Abbild.) der Formel I^v entsprechend bei 2255/cm

IR-Spektrum von Azidoformylisocyanat in CCl₄

die Bande der Isocyanat-Gruppe und bei 2170/cm diejenige der Azidgruppe; im Einklang damit stehen auch die beiden Carbonylfrequenzen bei 1754 und 1718/cm. Die Existenz von I scheint uns hinreichend gesichert durch das Hydrolysenprodukt II sowie durch die Umsetzung von I mit Äthanol zum entsprechenden Urethan. Beide Verbindungen wurden eindeutig identifiziert.

Aus der Azidgruppe von I läßt sich durch Erhitzen kein Stickstoff abspalten. Beim Erhitzen von I in CCl₄ im Einschlußrohr bei 250° erhielten wir N₂O (IR-spektroskopisch nachgewiesen) sowie feste Produkte wechselnder Zusammensetzung, die nicht weiter untersucht wurden.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Oxalsäure Diazid: Die Suspension von 0.3 g *Oxalsäuredihydrazid*⁴⁾ in 5 ccm konz. Salzsäure wird mit 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff unterschichtet. Unter Kühlung mit Eis/Kochsalz setzt man langsam anteilweise, unter gelegentlichem Schütteln, 3 ccm konz. NaNO_2 -Lösung zu. Nach der Zugabe des Nitrits wird noch einmal geschüttelt, der Tetrachlorkohlenstoff im Scheidetrichter abgetrennt und vorsichtig abgezogen, wobei sich farblose, durchsichtige, schwertartige Kristalle von $(\text{CON}_3)_2$ bilden. Ausb. 60% d. Th.

$\text{C}_2\text{N}_6\text{O}_2$ (140.0) Ber. C 17.15 H 0.00 N 60.00 Gef. C 17.9 H 0.2 N 58.3

Das Mol.-Gew. ließ sich wegen der Explosivität von $(\text{CON}_3)_2$ nicht bestimmen.

Kohlensäure-amid-azid (II) wurde nach l. c.⁶⁾ gewonnen. Schmp. 97°, Misch-Schmp. mit dem Hydrolysenprodukt von Azidoformyl-isocyanat(I) ohne Depression.

$\text{CH}_2\text{N}_4\text{O}$ (86.0) Ber. C 14.00 H 2.33 N 65.00
Gef. C 14.3 H 2.60 N 63.8 Mol.-Gew. 83 (nach Rast)

N-Azidoformyl-urethan: Etwa 200 mg *Oxalsäure Diazid* werden in 10 ccm absol. Äthanol unter Rückfluß gekocht. Nach dem Eindampfen kristallisiert das *Urethan* aus. Ausb. 70% d. Th.

$\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3$ (158.1) Ber. C 30.4 H 3.8 N 35.4 Gef. C 31.4 H 4.0 N 35.3