

NITRODIAZOMETHAN AUS NITRODIAZOESSIGSÄURE-TERT.-BUTYLESTER

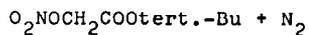
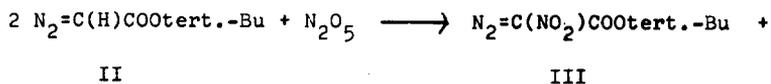
Ulrich Schöllkopf und Peter Markusch

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

(Received 7 October 1966)

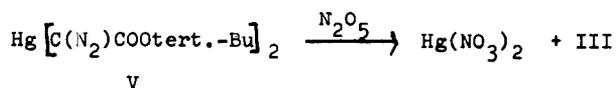
Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über Heterocarbene¹ interessierte uns Nitrodiazomethan, $N_2=C(H)NO_2$ (I), als Vorstufe für das bislang unbekannte Nitrocarben. Nachdem wir kürzlich eine Methode zur Nitrierung von Diazoessigsäureestern gefunden hatten², war der Weg für seine Synthese geöffnet.

Ausgehend von Diazoessigsäure-tert.-butylester erhielten wir (bei -30° in CCl_4) mit einem halben Äquivalent Distickstoffpentoxid neben Nitroessigsäure-tert.-butylester (IV) [Sdp.₁₁ 76° ; IR-Banden: 2980, 1745, 1650, 835 cm^{-1} ; NMR: (CCl_4 , τ): 8,6 (s), 5,35 (s)], den Nitrodiazoessigsäure-tert.-butylester (III) [Schmp. $34 - 35^\circ$ (aus Petroläther); IR-Banden: 2980, 2140, 1735, 1510, 1315 cm^{-1} ; NMR: (CCl_4 , τ): 8,55 (s)].



IV

III und IV ließen sich durch mehrfaches Chromatographieren über Kieselgel (mit Petroläther/Äther 3:1) trennen. III konnten wir auch aus Quecksilber-bis(diazoessigsäure-tert.-butylester) (V) und N_2O_5 gewinnen, wenngleich bisher nur in schlechter Ausbeute.



Da Nitrodiazoalkane relativ säurestabil sind, liess sich die tert.-Butoxycarbonyl-Gruppe bequem mit Trifluoressigsäure in Äther eliminieren. Das nach Abdampfen der Solventien (i. Vak.) zurückbleibende Rohprodukt, welches nach Dünnschichtchromatogramm und IR-Spektrum meist noch etwas nichtumgesetztes III enthielt, lieferte bei der Kristallisation (aus Äther/Petroläther) Nitrodiazomethan (I) in Form farbloser Kristalle mit Schmp. 55° [IR-Banden (HCCl_3): 3160, 2105, 1480, 1315 cm^{-1} ; NMR (CCl_4 , τ): 4 (s)]. I explodiert auf Schlag oder beim raschen Erhitzen; mit HCl in feuchtem Äther geht es in Chlornitromethan über.

LITERATUR

- ¹ Vgl. U. Schöllkopf und E. Wiskott, Liebigs Ann. Chem. **694**, 44 (1966).
- ² U. Schöllkopf und H. Schäfer, Angew. Chem. **77**, 379 (1965).
- ³ Eu. Müller und H. Huber-Emden, Liebigs Ann. Chem. **660**, 54 (1962).