

LUIGI ROSNATI

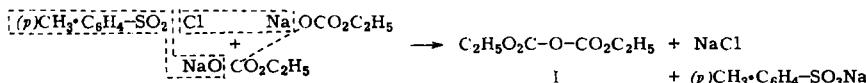
Notiz über eine neue Synthese von Diäthylpyrocarbonat

Aus dem Institut „Carlo Erba per Ricerche Terapeutiche“, Mailand, Italien

(Eingegangen am 1. Juli 1963)

Bisher wurde der Diäthylester der sog. Pyrokohlensäure (I) entweder aus Chlorameisensäure-äthylester in Gegenwart tertiärer organischer Basen¹⁾ oder wirtschaftlicher aus Chlorameisensäure-äthylester mit Kaliummethylcarbonat gewonnen^{2,3)}.

Wir erhielten Diäthylpyrocarbonat bei der Reaktion von zwei Moll. Natriumäthylcarbonat mit einem Mol. *p*-Toluolsulfochlorid in nicht geringerer Ausbeute als in I. c.¹⁻³⁾ beschrieben:



Anscheinend sind nur aromatische Sulfochloride geeignet, diese Reaktion ohne weitgehende Zersetzung hervorzurufen; die Einwirkung anderer organischer und anorganischer Säurechloride auf Natriumäthylcarbonat ergab kein Pyrocarbonat, sondern es entstand: mit Acetylchlorid (in Benzol bei 5°) in 70-proz. Ausbeute Äthylacetat, mit Benzoylchlorid (10%, Aceton) Benzoësäureanhydrid (44%) und Benzoësäure-kohlensäure-anhydrid (23%), mit Thionylchlorid (0—5°, Äther) Äthylsulfit (90%).

Synthese von Äthylpyrocarbonat (I)

Zu einer Suspension von 224 g (2.0 Mol) trockenem *Natriumäthylcarbonat*³⁾ (rein, natriumcarbonatfrei) in 800 ccm wasserfreiem Aceton werden bei Raumtemperatur unter gutem Rühren innerhalb von 1½ Stdn. 190.5 g (1 Mol) *p-Toluolsulfochlorid* in 200 ccm Aceton gegeben. Danach wird 3 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Am nächsten Tag wird innerhalb von 1 Stde. auf 60° gebracht und 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei etwas Kohlendioxid entweicht. Nach Abkühlen werden die gebildeten Salze abfiltriert (Trockengew. 246 g, NaCl-Gehalt 20.2 %, ber. 23.16 %; Natrium-*p*-toluolsulfonat wurde identifiziert) und mit Aceton gewaschen. Das Acetonfiltrat wird i. Vak. (100 Torr) unterhalb 40° eingedampft und das Rohprodukt (153 g) i. Vak. destilliert. Ausb. 86 g (53%), Sdp.₂ 62–64°, n_{D}^{25} 1.3975; d_{4}^{20} 1.119. Ein nicht destillierbares Rückstand (25 g) wurde als *p*-Toluolsulfochlorid identifiziert.

$C_6H_{10}O_5$ (162.1) Ber. C 44.44 H 6.27 Gef. C 44.46 H 6.27

Eine Probe von I ergab mit Anilin Phenylurethan (Schmp. 50–51°, keine Schmp.-Depression mit authent. Phenylurethan).

¹⁾ TH. BOEHM und D. MEHTA, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1797 [1938].

2) E. F. DEGERING, J. Amer. pharmac. Assoc. 39, 624 [1950]; R. FELUMB, Bull. Soc. chim. France 1957, 891.

³⁾ K. WINTERFELD und H. BUSCHBECK, Arch. Pharmaz. 66, 472 [1961].