

Zur Synthese eines Aryl-pyrocarbonats nach *Thoma und Rinke*¹⁾

*Balkishen Razdan und Hansjörg Schlude**

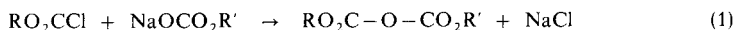
Max-Planck-Institut für Biochemie, Abteilung Organische Chemie und Spektroskopie,
Am Klopferspitz, D-8033 Martinsried

Eingegangen am 4. Juli 1977

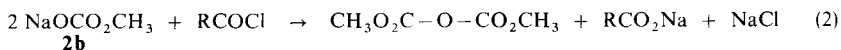
On the Synthesis of an Aryl Pyrocarbonate by the *Thoma and Rinke* Procedure¹⁾

The synthesis of *Thoma* and *Rinke*, which is known to give good yields of dialkyl pyrocarbonates, yields the aryl pyrocarbonate **3b** only in mixtures with starting material and decomposition products; **3b** is stabilized with dimethyl sulfate and for the first time isolated in pure state.

Die Umsetzung von Chlorameisensäureester (**1**) und dem Alkalisalz eines Carbonats (**2**) nach *Thoma und Rinke*¹⁾ ermöglicht die Synthese symmetrischer und unsymmetrischer Pyrocarbonate (**3**) [Gl. (1)].



1	2	3									
	2b : R' = CH ₃	<table style="border-collapse: collapse; margin: 0 auto;"> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 0 5px;"></td> <td style="padding: 0 5px;">R</td> <td style="padding: 0 5px;">R'</td> </tr> <tr style="border-top: 1px solid black;"> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 0 5px;">3a</td> <td style="padding: 0 5px;">C₆H₅</td> <td style="padding: 0 5px;">C₂H₅</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 0 5px;">b</td> <td style="padding: 0 5px;">C₆H₅</td> <td style="padding: 0 5px;">CH₃</td> </tr> </table>		R	R'	3a	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	b	C ₆ H ₅	CH ₃
	R	R'									
3a	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅									
b	C ₆ H ₅	CH ₃									



So wurde auch das unseres Wissens einzige bis jetzt beschriebene Aryl-pyrocarbonat **3a** dargestellt, von dem noch die Analysendaten fehlen, da es nicht rein erhalten worden war¹⁾.

Wir arbeiteten die Vorschrift nach und erhielten stets nur wenig **3a** zusammen mit wechselnden Mengen an Ausgangsmaterial und Folgeprodukten. Nun untersuchten wir die Synthese der verwandten Verbindung **3b** quantitativ und fanden, daß **3b** nur in geringer Menge und umso unreiner gebildet wurde, je mehr Natriumsalz wir verwendeten (Tab.). Daß bei dieser Reaktion (Nr. 1 und 2 der Tab.) Dimethyl-pyrocarbonat gebildet wurde, erklärten wir uns ähnlich der Umsetzung des Carbonats **2b** mit anderen Säurechloriden^{2–4)} nach der allgemeinen Gleichung (2).

In unserem Falle entstand Natrium-phenyl-carbonat, welches bei Normaldruck völlig in Natrium-phenoxid und Kohlendioxid zerfällt⁵⁾. Mit Natrium-phenoxid und mit anderen Nucleophilen setzte sich **3b** weiter um, wie unsere Experimente zeigten (Tab.).

Es gelang uns erst dann **3b** präparativ darzustellen, als wir zur Stabilisierung des Pyrocarbonats während der Aufarbeitung etwas Dimethylsulfat zugaben. Nun erhielten wir erstmalig ein analysenreines Aryl-pyrocarbonat, wenn auch nur in 20% Ausbeute.

¹⁾ *W. Thoma und H. Rinke*, Liebigs Ann. Chem. **624**, 30 (1959).

²⁾ *Dow Chemical Co.* (Erf. *J. H. Howe und L. R. Morris*), US-Pat. 3078 294 (19. Feb. 1963) [Chem. Abstr. **59**, 516 g (1963)].

³⁾ *J. H. Howe und L. R. Morris*, J. Org. Chem. **27**, 1901 (1962).

⁴⁾ *Shionogi und Co. Ltd.*, Franz. Pat. 1542 382 (11. Okt. 1968) [Chem. Abstr. **71**, 123 555 h (1969)].

⁵⁾ *A. S. Lindsey und H. Jeskey*, Chem. Rev. **57**, 583, und zwar 596f (1957).

Die bekanntlich glatt verlaufende Synthese von *Dialkyl*-pyrocarbonaten nach *Thoma* und *Rinke*¹⁾ ergab also bei der Herstellung eines *Aryl*-pyrocarbonats so unbefriedigende Ergebnisse, daß Verbesserungen notwendig schienen.

Herrn Professor Dr. *H. Dannenberg* († Februar 1975) und Herrn Professor Dr. *G. Ruhenstroth-Bauer* danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Mikroanalyse wurde von *A. Bernhardt*, D-5251 Elbach, ausgeführt.

Natrium-methyl-carbonat (**2b**) wurde durch Einleiten von CO₂ bei -50°C in eine methanolische Lösung von Natrium hergestellt und durch 1 stdg. Erhitzen des abfiltrierten Salzes in Benzol unter Rückfluß zu einer reproduzierbaren Aktivität deaktiviert.

Tab.: Umsetzung von Carbonaten (Molverhältnisse in 0.05 M benzolischen Lösungen nach 4 h bei 50°C)

Nr.	Ausgangsverbindungen					Reaktionsprodukte					
	C ₆ H ₅ O ₂ CCl	NaOCO ₂ CH ₃	NaOC ₆ H ₅	C ₆ H ₅ O ₂ C-O-CO ₂ CH ₃	CH ₃ O ₂ C-O-CO ₂ CH ₃	N(C ₂ H ₅) ₃	C ₆ H ₅ O ₂ CCl	C ₆ H ₅ O ₂ C-O-CO ₂ CH ₃ (3b)	CH ₃ O ₂ C-O-CO ₂ CH ₃	C ₆ H ₅ OCO ₂ CH ₃	C ₆ H ₅ OCO ₂ C ₆ H ₅
1	2	1					1.41	0.14	0.31	0.11	0.09
2	1	2					0.55	0.03	0.31	0.12	0.06
3		10		1						0.55	0.31
4		1		1				0.44	0.04	0.30	0.13
5				1	1					1.00	
6			1	1						0.34	0.50
7			1		1					0.87	
8	1	1	1								0.99

Den Reaktionen 1–8 (Tab.) war als innerer Standard zur nachfolgenden Gaschromatographie⁶⁾ 2-Methoxynaphthalin zugegeben worden. Nach Druckfiltration durch eine Glasritze wurden die Proben geteilt und jeweils ein Teil zur Entfernung des leichtflüchtigen Dimethyl-pyrocarbonats über Nacht bei 50°C/0.5 Torr gehalten. Zugabe von überschüssigem *N*-Methylanilin überführte nun die reaktionsfähigen Komponenten in stabile Methylphenylcarbamate. Mit reinen Substanzen wurde die Bestimmungsmethode geeicht. Verwendet wurde ein Varian 2800 Gaschromatograph (FID, Säule 5' × 1/8", mit Varoport 30/100–3% SE 30 beladen, Stickstoff 30 ml/min, Injektor 250°C, Detektor 300°C, Säulentemperatur programmiert von 55–280°C bei 10°C/min, 0.5–1.0 µl-Injektionen). Die Verbindungen hatten die folgenden Retentionszeiten (in min, die Literaturangabe bezieht sich auf die Herstellung): *N*-Methylanilin oder unumgesetztes Phenyl-chlorformat

⁶⁾ S. Kanno, S. Fukui, S. Naito, T. Tani und A. Murai, *Shokuhin Eiseigaku Zassi* **8**, 442 (1967) [Chem. Abstr. **68**, 76977y (1968)].

(1.9), Methyl-phenyl-carbonat ⁷⁾ (2.9), Methyl-methylphenylcarbammat ⁸⁾ (5.2), 2-Methoxynaphthalin (6.7), Diphenyl-carbonat (9.7), Phenyl-methylphenylcarbammat ⁹⁾ (11.4).

Präparative Herstellung von Methyl-phenyl-pyrocarbonat (3b): 195 ml (1.5 mol) Phenyl-chlorformat wurden in 500 ml trockenem Benzol mit 73.5 g (0.75 mol) Natrium-methyl-carbonat (**2b**) 20 h bei 70°C gerührt. Nun wurde filtriert, mit Benzol (3 × 50 ml) nachgewaschen und 1.5 ml Dimethylsulfat zum Filtrat gegeben. Einengen bei 50°C, erst i. Wasserstrahlvak. und dann bei 0.5 Torr über Nacht, hinterließ 98 g Öl, welches bei 0.001 Torr fraktioniert destilliert wurde. Bei 90°C ging **3b** als farbloses Öl über. Ausb. 30 g (20%), $n_D^{20} = 1.4880$.

C₉H₈O₅ (196.2) Ber. C 55.11 H 4.11
Gef. C 55.26, 55.32 H 4.32, 4.34

⁷⁾ *A. Morel*, Bull. Soc. Chim. Fr. **21**, 815 (1899) [Chem. Zentralbl. **1899** II, 825].

⁸⁾ *E. E. Slosson*, Am. Chem. J. **29**, 289 (1903) [Chem. Zentralbl. **1903** I, 1165].

⁹⁾ *E. Lellmann* und *E. Benz*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**, 2108 (1891).