



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 000 880**  
**A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 78100571.5

(51) Int. Cl.2: **C 07 C 69/96, C 07 C 68/06,**  
**C 07 C 68/08**  
**// C08G63/62**

(22) Anmeldetag: 02.08.78

(30) Priorität: 10.08.77 DE 2736063

(71) Anmelder: **Bayer Aktiengesellschaft, Zentralbereich  
Patente, Marken und Lizenzen Bayerwerk, D-5090  
Leverkusen 1 (DE)**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 07.03.79  
Patentblatt 79/5

(72) Erfinder: **Krimm, Heinrich, Dr., Heyenbaumstrasse 65,  
D-4150 Krefeld (DE)**  
Erfinder: **Buysch, Hans-Josef, Dr., Brandenburger  
Strasse 28, D-4150 Krefeld (DE)**  
Erfinder: **Rudolph, Hans, Dr., Haydnstrasse 9, D-4150  
Krefeld (DE)**

(64) Benannte Vertragsstaaten: **DE FR GB NL**

(54) **Verfahren zur Herstellung aromatischer Kohlensäureester.**

(57) Verfahren zur Herstellung aromatischer Kohlensäure-  
ester durch Umesterung von Gemischen aus Dimethylcar-  
bonat/Methanol und einem Azeotropbildner für Methanol,  
der mit Methanol nicht mischbar ist, mit Phenolen in Ge-  
genwart von Umesterungskatalysatoren.

**EP 0 000 880 A1**

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT                    5090 Leverkusen, Bayerwerk  
Zentralbereich                                 Str-kl  
Patente, Marken und Lizenzen

Verfahren zur Herstellung aromatischer Kohlensäureester

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung aromatischer Kohlensäureester aus Dimethylcarbonat und Phenolen durch Umesterung.

Die Umesterung aliphatischer Kohlensäureester mit Phenolen in Anwesenheit starker Basen bzw. von Alkaliverbindungen ist nach DBP 971 790, 1 020 184, 1 026 958 und 1 031 512 bekannt. Derart katalysierte Umesterungsverfahren haben den Nachteil, wenig selektiv zu sein, da in einer Nebenreaktion erhebliche Mengen an Kohlendioxid freigesetzt werden.

In der DOS 2 528 412 ist ein entsprechendes Umesterungsverfahren zur Herstellung aromatischer Kohlensäureester in Gegenwart von Lewissäuren, d. h. Übergangsmetallhalogeniden, oder den entsprechenden Acyloxy-, Alkoxy- oder Aryloxyverbindungen als Katalysatoren beschrieben. Wird hierbei als Ausgangsmaterial Dimethylcarbonat verwendet, dann muß eine aufwendige Reinigungs- und Trennoperation zur Gewinnung reinen Dimethylcarbonats vorgenommen werden

(USP 3 803 201, DBP 2 450 856 und OLS 2 607 003), da bei den bekannten Herstellungsverfahren von Dimethylcarbonat (USP 2 642 858 und DOS 2 615 665) ein etwa 30 Gew.-% Azeotrop mit Methanol anfällt.

- 5 Es stellte sich deshalb die Aufgabe, ein Umesterungsverfahren zu finden, das die Verwendung dieses Azeotrops bzw. eines sonstigen Gemisches aus Dimethylcarbonat und Methanol gestattet. Die Konzentration von Dimethylcarbonat in Methanol liegt im Bereich von 95 bis 10 Gew.-%. Bevorzugt wird  
10 das technisch wichtige 30 Gew.-% Azeotrop.

Die Lösung dieser Aufgabe gelang durch die Mitverwendung von mit Methanol nicht mischbaren Azeotropbildnern für Methanol.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung aromatischer Kohlensäureester durch Umesterung von Dimethylcarbonat mit Phenolen unter Abspaltung von Methanol in Gegenwart von Umesterungskatalysatoren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man zur Umesterung Gemische aus Dimethylcarbonat/ Methanol und mit Methanol  
20 nicht mischbare Azeotropbildner für Methanol verwendet.

Erfindungsgemäß geeignete Azeotropbildner sind vorzugsweise gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe mit C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> und mit Siedepunkten von 40 - 130°C, wie Pentan, Hexan, Heptan, Octan und Isooctan, ferner technische Benzinfractionen, die vorwiegend die genannten Kohlenwasserstoffe enthalten, wie Petroläther, Ligroin und Leichtbenzin, sowie Gemische der genannten Kohlenwasserstoffe.  
25

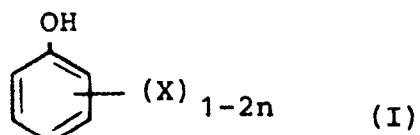
Die Azeotropbildner werden zweckmäßig zumindest in einer solchen Menge eingesetzt, die ausreicht, sowohl das mit dem  
30 Dimethylcarbonat/Methanol-Gemisch eingebrachte als auch das während der Umesterung gebildete Methanol überzudestillieren. Die zuzusetzende Menge an Azeotropbildner kann den bekannten Tabellen (z. B. in Handbook of Chemistry

and Physics, 51. Edit. (1970), the Rubber Comp.,  
Cleveland/Ohio) mit den Angaben über die jewei-  
lichen Azeotropzusammensetzungen entnommen oder  
durch einfache Vorversuche ermittelt werden. Ein  
5 Überschuß an Azeotropbildner schadet nicht, er  
ist nur im Interesse einer ökonomischen Energie-  
bilanz möglichst niedrig zu halten.

Überraschenderweise gelingt es mit dem erfindungsgemäßen  
Verfahren, das aus dem während der Umesterungsreaktion ge-  
10 bildeten Methanol und einem der genannten Kohlenwasser-  
stoffe bestehende Azeotrop abzutrennen, obwohl diese Koh-  
lenwasserstoffe bekanntlich auch mit Dimethylcarbonat azeo-  
tropsiedende Gemische bilden. Nach dem Verfahren der Er-  
findung werden praktisch die gleichen Ausbeuten wie nach dem  
15 bekannten Verfahren erzielt, ohne daß das eingesetzte Di-  
methylcarbonat vor der Umesterungsreaktion isoliert werden  
muß.

Als Phenole eignen sich vorzugsweise Verbindungen der  
allgemeinen Formel (I)

20



25

in der X für Wasserstoff, einen Alkylrest mit C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>,  
ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor, oder eine Nitro-  
gruppe und n für 1 oder 2 stehen, besonders bevorzugt  
werden Phenol, o,m,p-Kresol, o,m,p-Chlorphenol, o,m,p-Äthyl-  
phenol, o,m,p-Propylphenol, o,m,p-Nitrophenol, 2,6-Dimethyl-  
phenol, 2,4-Dimethylphenol oder 3,4-Dimethylphenol verwendet.

30

Anstelle der einwertigen Phenole können auch Bisphenole  
wie Dihydroxydiarylalkane mit C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> im Alkylrest wie z.B.  
Bisphenol A, eingesetzt werden.

Als Katalysatoren können die bekannten Umesterungskatalysatoren verwendet werden. Vorzugsweise sind dies Alkaliverbindungen wie Lithium-, Natrium-, Kaliumhydroxide, -alkoholate, -phenolate, -carboxylate und -carbonate. Vorzugsweise  
5 werden auch zinnorganische Verbindungen wie Trimethylzinnacetat, Triäthylzinnbenzoat, Tributylzinnacetat, Triphenylzinnacetat, Dibutylzinnacetat, Dibutylzinnndilaurat, Dioctylzinndilaurat, Dibutylzinnadipinat, Methoxytributylzinn, Methoxytriphenylzinn, Phenoxytriäthylzinn,  
10 Dimethyldibutylzinn, Dimethylzinnglykolat, Diäthoxydibutylzinn, Diphenoxydibutylzinn, Dimethoxydiphenylzinn, Triäthylzinnhydroxid, Triphenylzinnhydroxid, Hexaäthylstannoxyan, Hexabutylstannoxyan, Tetrabutyldiphenoxystannoxan, Dibutylzinnoxid und Dioctylzinnoxid und Titanverbindungen vom Typ des Tetrabutyl- oder Tetraphenyltitanats eingesetzt.

Die Katalysatoren werden in Konzentrationen von etwa 0,001 - 20 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Reaktionsmenge, eingesetzt. Das Gewichtsverhältnis von Dimethylcarbonat : Phenol  
20 kann in weiten Grenzen schwanken und zwischen etwa 1:99 und 99:1, vorzugsweise 1:9 und 9:1 liegen. Von diesem Verhältnis hängt es ab, ob im Endprodukt Arylphenylcarbonat oder Diarylcarbonat überwiegt.

Ohne Schwierigkeit kann das neben Diarylcarbonat gebildete  
25 Methylarylcarbonat durch Destillation abgetrennt und entweder mit frischem Phenol umgesetzt oder nach Abtrennung des Diarylcarbonats zur weiteren Umsetzung zurückgeführt werden.

Die Reaktionstemperaturen liegen bevorzugt im Bereich von 50 - 250°C, besonders bevorzugt von 100 - 200°C. Vorteilhafterweise wird bei einem Druck von 1 Torr bis 20 Atms., vorzugsweise bei 1 - 5 Atms gearbeitet.

- 5 Die bevorzugte Verfahrensweise besteht darin, das Umesterungsgemisch an einer längeren Kolonne auf die gewünschte Reaktionstemperatur zu bringen, das Methanol in dem Maße, wie es im Reaktionsgut freigesetzt wird, zusammen mit dem Azeotropbildner gegebenenfalls mit Hilfe eines inerten Gasstromes abzutrennen und Dimethylcarbonat mit dem Azeotropbildner in dem Maße, wie das Reaktionsgut an beiden Stoffen verarmt, dem unteren Teil der Kolonne zuzuführen.

- 15 Die Verfahrensprodukte können in bekannter Weise zu Polycarbonaten umgesetzt werden oder dienen als Ausgangsstoffe für Pflanzenschutzmittel.

Beispiel

- a) An einer mit Glasringen beschickten 2,9 m hohen ver-  
spiegelten Füllkörperkolonne werden 940 g (10 Mol)  
Phenol, 150 g 30 proz. Dimethylcarbonat/Methanol-  
5 Azeotrop (0,5 Mol), 100 g n-Heptan und 2 g Tetra-  
butyltitanat erhitzt, so daß bei 58 - 59°C ein im we-  
sentlichen aus Heptan und Methanol bestehendes zweipha-  
siges Azeotrop abgenommen werden kann. Im Laufe der 45  
stdg. Reaktionszeit wird die dem abdestillierten Metha-  
10 nol/Heptan-Gemisch entsprechende Menge Dimethylcarbonat  
und Heptan in der Mitte der Kolonne so zugesetzt, daß  
die Sumpftemperatur 160°C beträgt. Insgesamt werden  
auf diese Weise 340 g Dimethylcarbonat/Methanol-Azeo-  
trop mit 400 g Heptan entsprechend 1,13 Mol Dimethyl-  
15 carbonat eingesetzt. Das Reaktionsgut wird über eine  
1 m hohe Kolonne fraktioniert. Nach einem aus Methanol,  
Dimethylcarbonat und Heptan bestehenden Vorlauf gehen  
bei 69 - 74°C/8 Torr 887 g nicht umgesetztes Phenol,  
bei 83 - 93°C/8 Torr 30,6 g Methylphenylcarbonat und bei  
20 146 - 160°C/8 Torr 32,5 g Diphenylcarbonat über. Somit  
beträgt die Ausbeute an aromatischen Carbonaten, bezogen  
auf umgesetztes Phenol 94 % d. Th.
- b) Ein Gemisch von 45,6 g (0,2 Mol) 2,2-Bis-(4-hydroxy-  
phenyl)-propan, 47,1 g (0,22 Mol) des nach a) herge-  
25 stellten Diphenylcarbonats und 0,008 g Natriummethylat  
wird langsam bis auf 210° unter 20 Torr erhitzt, wo-  
bei die Hauptmenge des abgespaltenen Phenols abdestil-  
liert. Dann wird der Druck auf 0,2 Torr ermäßigt und

die Temperatur während einer Stunde auf 250°C und während zweier weiterer Stunden auf 280°C erhöht, bis die Schmelze so zäh geworden ist, daß sie sich kaum mehr rühren läßt. Beim Abkühlen erhält man einen klaren, 5 farblosen, elastischen Kunststoff, aus dessen Schmelze Formkörper mit hervorragenden Festigkeitseigenschaften hergestellt werden können.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung aromatischer Kohlensäure-  
ester durch Umesterung von Dimethylcarbonat mit Phenolen unter Abspaltung von Methanol in Gegenwart von  
5 Umesterungskatalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Umesterung Gemische aus Dimethylcarbonat/Methanol und Azeotropbildnern für Methanol, die mit Methanol nicht mischbar sind, verwendet und während der Umsetzung das Methanol/Azeotropbildner-Gemisch ab-  
10 destilliert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Azeotropbildner gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe mit C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> oder technische Benzinfractionen, die vorwiegend die genannten Kohlenwasserstoffe enthalten, verwendet.  
15
3. Verfahren nach Ansprüchen 1 - 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des Dimethylcarbonats in Methanol im Bereich von 10 bis 95 Gew.-% liegt.
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 - 3, dadurch gekennzeichnet,  
20 daß die Umesterung bei Temperaturen von 50 - 250° C durchgeführt wird.

Le A 18 289



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0000880  
Nummer der Anmeldung

EP 7, 10.05.71

## EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.)
DX	<p><u>DE - A - 2 528 412</u> (SNAMPROGETTI)</p> <p>* Seite 2, Absätze 4,5; Seite 3, Absatz 5; Beispiel 9 *</p> <p>—</p>	1,2,4	C 07 C 59/96 68/06 68/08// C 08 C 63/62
A	<p><u>FR - A - 2 291 967</u> (ANIC)</p> <p>* Beispiel 2 *</p> <p>—</p>	1	
RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.)			C 07 C 59/96 68/06 68/08
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
<input checked="" type="checkbox"/>	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	VAN GHEINWE
Berlin	14.12.1978		