

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Frankfurt a. Main

Dr. W/Ke. 1371
Apt. Z. 76 994
Einger. 8.3.44

Krefeld-Uerdingen, den 3. März 44

Verfahren zur Herstellung von Arylcarbonaten.

Arylcarbonate werden entweder durch Umsetzung von gasförmigem Phosgen mit wässrigen Alkaliphenolatlösungen, durch Einwirkung von gasförmigem Phosgen auf Phenole in Gegenwart von Pyridinbasen oder von flüssigem Phosgen auf Phenole unter Druck hergestellt.

Bei der Umsetzung von gasförmigem Phosgen mit wässrigen Alkaliphenolatlösungen treten Phosgenverluste durch Verseifung des Phosgens unter Bildung von Alkalicarbonat und Alkalichlorid ein; ein weiterer Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, dass die Arylcarbonate in feuchter Form anfallen, wodurch leicht verseifbare Produkte, wie z.B. das Brenzkatechincarbonat, der Gefahr einer teilweisen Verseifung beim Trocknen unterliegen. Die Herstellung der Arylcarbonate durch Einwirkung von gasförmigem Phosgen auf Phenole in Gegenwart von Pyridinbasen erfordert eine Abtrennung des Additionsproduktes von Chlorwasserstoff an Pyridin durch Auswaschen des Reaktionsproduktes mit Wasser, wobei ebenfalls wieder die Carbonate in feuchter Form erhalten werden und somit die Gefahr einer Verseifung entsteht. Bei der Umsetzung von flüssigem Phosgen mit Phenolen unter Druck schliesslich ist der Umsatz gering und die Ausbeute an Carbonat nur unbefriedigend.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass Arylcarbonate sich in technisch glatter Weise durch Umsetzung von gasförmigem Phosgen mit Phenolen ohne Zusatz eines Säure bindenden Mittels und damit unter Vermeidung der oben erwähnten bei der Anwendung derartiger Mittel auftretenden Nachteile ~~in technisch einfacher Weise~~ herstellen lassen. Die Arylcarbonate werden auf diese Weise in sehr guter Ausbeute erhalten. Dabei entstehen bei der Einwirkung des Phosgens auf die Phenole zunächst Kohlensäurearylesterchloride, die sich mit noch unverändertem Phenol unter Chlorwasserstoffabspaltung zu den Carbonaten umsetzen.

Die Umsetzung wird zweckmässig bei erhöhter Temperatur vorgenommen. Dabei empfiehlt es sich, in bekannter Weise für eine gute Verteilung des Phosgens im Reaktionsgemisch, so z.B. durch Arbeiten im stehenden Rohr unter Anwendung eines turbulenten Gaastromes, durch schnelles Rühren oder durch Verwendung feinporiger Zuleitungsorgane Sorge zu tragen.

Nach dem vorliegenden Verfahren können z.B. Phenol, Kresole, Xylenole, halogenierte Phenole, Brenzkatechin, alkylierte Brenzkatechine, Oxydiphenyl- und Naphthole in die entsprechenden Carbonate übergeführt werden.

Beispiel 1. 10 Gewichtsteile Brenzkatechin werden in einem Emailkessel auf 160-170° erhitzt. Unter gutem Rühren leitet man innerhalb 20 Stunden 15 Gewichtsteile Phosgen ein, wobei gleich zu Beginn des Einleitens lebhaft Chlorwasserstoffabspaltung einsetzt. Die Aufarbeitung erfolgt durch Destillation bei Normaldruck. Hierbei destillieren bei 222-225° etwa 11,37 Gewichtsteile (= 92% d.Th.) farbloses Brenzkatechin-carbonat (Fp. 117°). 0,56 Gewichtsteile destillieren bei 225-230° und bestehen aus einem Gemisch von Brenzkatechin und Brenzkatechin-carbonat.

Beispiel 2. 5000 Gewichtsteile eines Gemisches von isomeren Xylenolen werden in einem Emailkessel unter Rühren bei 160-170° mit Phosgen behandelt. Innerhalb 16 Stunden leitet man 4520 Gewichtsteile Phosgen ein. Die Aufarbeitung erfolgt durch Destillation unter vermindertem Druck. Etwa 1020 Gewichtsteile Xylenol werden unverändert zurückgewonnen. Bei 188-200° (6 mm) destillieren 4180 Gewichtsteile Di-xylylcarbonat als helles Öl (= 94% d.Th. bezogen auf verbrauchtes Xylenol).

Wird anstelle des Rührkessels ein langes stehendes Rohr angewandt, das Phosgen in feiner Verteilung eingeführt und ein zweites Rohr nachgeschaltet, so kann eine fast restlose Umsetzung des Phosgens erreicht werden. Der Phosgengehalt im Abgas beträgt hierbei weniger als 5%.

Beispiel 3. In der gleichen Weise wie im Beispiel 2 beschrieben, wird Phenol bei 170° mit Phosgen behandelt. Aus 500 Gewichtsteilen Phenol werden hierbei etwa 498 Gewichtsteile Diphenylcarbonat (Kp. 3 mm/142-148°) erhalten (über 90% d.Th. bezogen auf verbrauchtes Phenol). Das Carbonat destilliert als farbloses Produkt (Fp. 79°).

Beispiel 4. o-Kresol wird bei 180° mit Phosgen behandelt, wobei die Durchführung wie in Beispiel 2 erfolgt. 2500 Gewichtsteile o-Kresol ergeben ungefähr 2600 Gewichtsteile Di-o-tolylcarbonat (Kp. 40 mm/220-225°, Fp. 53-54°) (= 90% d.Th. bezogen auf verbrauchtes o-Kresol).

Beispiel 5. Beim Einleiten von Phosgen in o-Oxydiphenyl bei 160-170° nach der in Beispiel 2 beschriebenen Weise erhält man aus 2000 Gewichtsteilen o-Oxydiphenyl 2020 Gewichtsteile Di-(o-Diphenylcarbonat) (= 94% d.Th. bezogen auf verbrauchtes o-Oxydiphenyl. Das Carbonat destilliert als hochviskoses Öl (Kp. 5 mm/250-260°).

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Arylcarbonaten durch Umsetzung von gasförmigem Phosgen mit Phenolen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in Abwesenheit von Säure bindenden Mitteln vornimmt.