

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
24. Mai 2018 (24.05.2018)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2018/091370 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07C 68/00 (2006.01) C25B 3/00 (2006.01)  
C07C 69/96 (2006.01)

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu  
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/078907

Veröffentlicht:

(22) Internationales Anmeldedatum:  
10. November 2017 (10.11.2017)

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
3)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
16198768.0 15. November 2016 (15.11.2016) EP

(71) Anmelder: COVESTRO DEUTSCHLAND AG  
[DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Allee 60, 51373 Leverkusen  
(DE).

(72) Erfinder: TRIEU, Vinh; Grabengasse 6, 50679 Köln  
(DE). WEBER, Rainer; Forststr. 15a, 51519 Odenthal  
(DE). WALDVOGEL, Siegfried, R.; In der Stolzweide 19,  
55435 Gau-Algesheim (DE). HEIJL, Jan; Kramiekstraat  
10, 9160 Lokeren (BE). GIESHOFF, Tile; Jahnstr. 112,  
64285 Darmstadt (DE).

(74) Anwalt: LEVPAT; Covestro AG, Gebäude 4825, 51365  
Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,  
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,  
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN,  
KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD,  
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,  
NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,  
SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,  
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,  
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,  
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,  
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI,  
SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,  
GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: ELECTROCHEMICAL METHOD FOR PRODUCING ARYL ALKYL CARBONATES AND DIARYL CARBONATES

(54) Bezeichnung: ELEKTROCHEMISCHES VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ARYLALKYLCARBONATEN UND  
DIARYLCARBONATEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for the electrochemical production of aryl alkyl carbonates and diaryl carbonates, in  
which aromatic compounds are reacted anodically with carbonates, as well as to the use thereof to produce polycarbonate.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur elektrochemischen Herstellung von Arylalkyl carbonaten und Diarylcarbonaten  
beschrieben, bei dem aromatische Verbindungen anodisch mit Carbonaten umgesetzt werden sowie deren Verwendung zur Herstellung  
von Polycarbonat.



WO 2018/091370 A1

**Elektrochemisches Verfahren zur Herstellung von Arylalkylcarbonaten und Diarylcarbonaten**

Die Erfindung betrifft ein elektrochemisches Verfahren zur Herstellung von Arylalkylcarbonaten und Diarylcarbonaten

- 5 Die Erfindung geht aus von an sich bekannten elektrochemischen Verfahren zur Herstellung von Diarylcarbonaten.

Arylalkylcarbonate und Diarylcarbonate sind wichtige Vorstufen bei der Herstellung von Polycarbonaten.

- 10 Die Herstellung aromatischer Polycarbonate nach dem Schmelzumesterungsverfahren ist bekannt und beispielsweise beschrieben in "Schnell", Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, Vol. 9, Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1964, in D.C. Prevorsek, B.T. Debona and Y. Kersten, Corporate Research Center, Allied Chemical Corporation, Moristown, New Jersey 07960, "Synthesis of Poly(ester)carbonate Copolymers" in Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, Vol. 19, 75-90 (1980), in D. Freitag, U. Grigo, P.R. Müller, N. Nouvertne, BAYER AG, "Polycarbonates" in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 11, Second Edition, 1988, Seiten 648-718 und schließlich in Dres. U. Grigo, K. Kircher und P.R. Müller "Polycarbonate" in Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, Band 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag München, Wien 1992, Seiten 117-299.

- 20 Die Herstellung der in dem Schmelzumesterungsverfahren für aromatische Polycarbonate eingesetzten Diarylcarbonate, z.B. durch den Phasengrenzflächenprozess, ist prinzipiell in der Literatur beschrieben, siehe z.B. in Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, H. Schnell, Vol. 9, John Wiley and Sons, Inc. (1964), S. 50/51. Die Darstellung des Diarylcarbonates erfolgt hierbei durch die Umsetzung von Phenol mit einem Carbonyldihalogenid (z.B. Phosgen), welches  
25 ausgehend von Kohlenmonoxid hergestellt wird.

- Die Darstellung von Diarylcarbonaten kann ebenfalls über eine oxidative Carbonylierung erfolgen. Hierbei wird Phenol direkt mit Kohlenmonoxid als Carbonylierungsreagenz umgesetzt (Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **1999**, 139, 109–119). Die oxidative Carbonylierung von Phenol ist auch als elektrochemische Variante bekannt, beschrieben in J. Phys. Chem. C, **2012**, 116, 10607–10616, ACS Catal., **2013**, 3, 389–392 und Res. Chem. Intermed., **2015**, 41, 9497–9508. Bei  
30 der chemischen und auch der elektrochemischen oxidativen Carbonylierung zur Darstellung von Diarylcarbonaten ist die Notwendigkeit des Einsatzes von teuren Palladium-basierten Katalysa-

toren von großem Nachteil. Die oxidative Carbonylierung zur Darstellung von Diarylcarbonaten wird bisher nicht industriell angewandt.

Allgemein ist der Einsatz von Kohlenmonoxid bei den hier beschriebenen Verfahren ein Nachteil, da dieses überwiegend aus fossilen Rohstoffen hergestellt wird und daher kein nachhaltiger Rohstoff ist. Des Weiteren erfordert dessen Verwendung auch besondere Sicherheitsmaßnahmen.

Es wäre vorteilhafter, Kohlendioxid als alternativen Rohstoff für die Polymerproduktion zu verwenden. Auf diese Weise könnte man fossile Rohstoffe ersetzen und das Treibhausgas Kohlendioxid wieder in den Stoffkreislauf zurückführen, was allgemein auch als Schließen des Kohlenstoffkreislaufes bezeichnet wird. Insgesamt ließe sich so der Kohlendioxid-Fußabdruck verringern, was einen Beitrag zu weltweiten Klimaschutzzielen liefern würde. Kohlendioxid steht als Abfallprodukt in vielen chemischen Prozessen zur Verfügung und kann somit als nachhaltiger Rohstoff betrachtet werden. Ebenfalls vorteilhaft ist, dass Kohlendioxid als nicht brennbares Gas einfacher als Kohlenmonoxid zu handhaben ist.

Für die Darstellung von Arylalkylcarbonaten und Diarylcarbonaten wird Kohlendioxid als Rohstoff bereits industriell eingesetzt, beschrieben in Green Chemistry, **2003**, 5, 497–507. Ein großer Nachteil hierbei ist, dass für die darin beschriebene Synthese zahlreiche Syntheseschritte erforderlich sind: Ausgehend von Ethylenoxid, welches aus Ethylen hergestellt wird, erhält man zunächst nach Umsetzung mit Kohlendioxid Ethylencarbonat. Ethylencarbonat wird dann mit Methanol zu Dimethylcarbonat umgeestert. Anschließend erfolgt eine weitere Umesterung mit Phenol zum Arylalkylcarbonat, welches in einer letzten Reaktion mit Phenol zum Diarylcarbonat disproportioniert wird.

Daher ist es eine Aufgabe der Erfindung, eine Synthese mit Kohlendioxid als Rohstoff zu entwickeln, bei der weniger Syntheseschritte erforderlich sind. Die Schwierigkeit in der Nutzbarmachung von Kohlendioxid als Rohstoff ist, dass es reaktionsträge und energiearm ist. Es bedarf also einer Energiezufuhr, um Kohlendioxid in eine höherwertige Chemikalie umzuwandeln, die wieder in den Stoffkreislauf zurückgeführt werden kann. Damit auch der Kohlendioxid-Fußabdruck verringert werden kann, sollte die zusätzlich zugeführte Energie wiederum möglichst wenig Kohlendioxid-Emissionen verursachen. Dazu eignet sich beispielsweise elektrischer Strom, welcher in Form von Strom aus erneuerbarer Energieerzeugung mit geringen Kohlendioxid-Emissionen zur Verfügung steht. Es ist also besondere Aufgabe der Erfindung, ein elektrochemisches Verfahren zu entwickeln, bei dem Strom direkt als Energiequelle eingesetzt werden kann, und bei dem Kohlendioxid als Vorprodukt eingesetzt werden kann.

Als nächstliegender Stand der Technik wird hier ein elektrochemisches Verfahren zur Herstellung von Diarylcarbonaten angesehen, bei dem Kohlenmonoxid als Carbonylierungsquelle eingesetzt

- 3 -

wird. Gemäß J. Phys. Chem. C, **2012**, *116*, 10607–10616 erfolgt die elektrokatalytische Umsetzung an einem Palladiumkatalysator bestehend aus Nanopartikeln < 2 nm. Um die katalytische Aktivität des Palladiumkatalysators zu erhöhen hat die gleiche Arbeitsgruppe in nachfolgenden Arbeiten nur noch homogene Palladiumkomplexe verwendet, beschrieben in ACS Catal., **2013**, *3*, 389–392, Res. Chem. Intermed., **2015**, *41*, 9497–9508 und Catal. Sci. Technol., **2016**, *6*, 6002–6010.

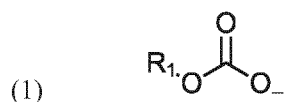
Wie bereits oben beschrieben ist hier der Einsatz von teuren Palladium-basierten Katalysatoren von Nachteil, insbesondere wenn das Palladium als homogener Katalysator vorliegt und vom Produkt abgetrennt werden muss. Außerdem ist wie oben beschrieben die Nutzung von Kohlendioxid als Vorprodukt der Nutzung von Kohlenmonoxid vorzuziehen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Verfahren zu entwickeln, bei dem unter anderem Kohlendioxid als Vorprodukt zur Herstellung von Arylalkylcarbonaten und Diarylcarbonaten eingesetzt wird. Hierbei sollten insbesondere nicht so viele Syntheseschritte erforderlich sein wie nach dem Stand der Technik.

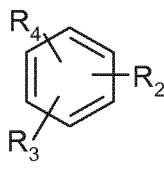
Spezielle Aufgabe der Erfindung ist es, ein alternatives elektrochemisches Verfahren zur Herstellung von Arylalkylcarbonaten und Diarylcarbonaten bereitzustellen, bei dem unter anderem Kohlendioxid als Vorprodukt eingesetzt wird.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass eine aromatische Verbindung mit einem Carbonat direkt anodisch gegebenfalls in Anwesenheit eines aprotischen Lösungsmittels umgesetzt wird. Das eingesetzte Carbonat kann direkt aus Kohlendioxid in einer Vorstufe hergestellt werden.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur elektrochemischen Herstellung von Arylalkylcarbonaten und Diarylcarbonaten, dadurch gekennzeichnet, dass Verbindungen der Formel (1)



anodisch mit einer aromatischen Verbindung der Formel (2)

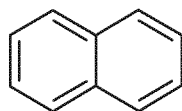


wobei der Rest R<sub>1</sub> einen Alkylrest bedeutet, bevorzugt einen Rest aus der Reihe: C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>- Alkyl, besonders bevorzugt Methyl-, Ethyl- oder tert-Butyl, oder Cycloalkyl-, bevorzugt Cyclohexyl-,

- 4 -

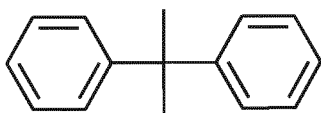
oder einen Arylrest bedeutet, bevorzugt Tert-butylphenyl-, Cumylphenyl-, Naphthyl- oder Phenyl-, besonders bevorzugt einen Phenylrest bedeutet und die Reste  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen Alkylrest bedeuten, bevorzugt einen Rest aus der Reihe:  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkyl, iso-Propyl oder tert-Butyl oder Cycloalkyl, besonders bevorzugt Cyclohexyl bedeuten,

5 oder mit einer aromatischen Verbindung der Formel (3)



(3)

oder mit einer aromatischen Verbindung der Formel (4)



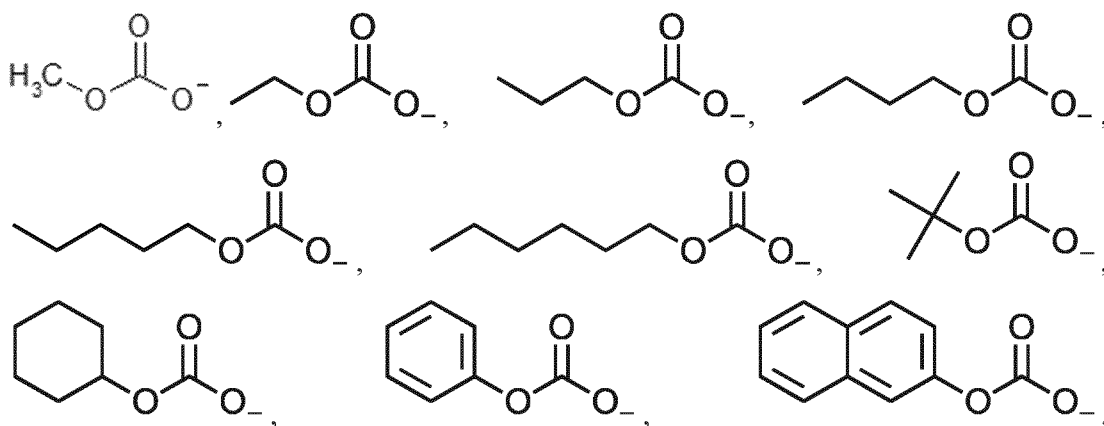
(4)

10 in Gegenwart von einem oder mehreren Lösungsmitteln, insbesondere von aprotischen Lösungsmitteln, umgesetzt werden.

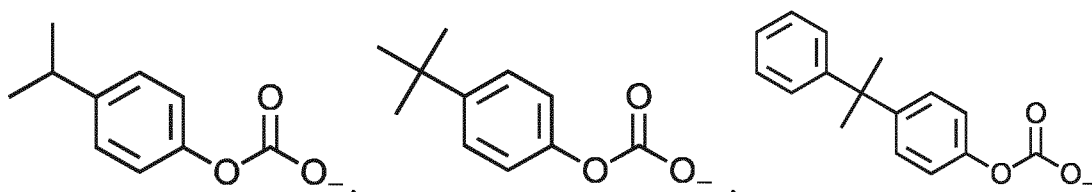
Geeignete Gegenionen zu den Anionen der Formel (1) sind typischerweise kationische quartäre Ammoniumverbindungen, insbesondere Tetraalkylammonium, bevorzugt Tetrabutylammonium.

Ein bevorzugtes Verfahren ist daher dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen der Formel (1) als Salze mit kationischen quartären Ammoniumverbindungen, insbesondere Tetraalkylammonium, bevorzugt Tetrabutylammonium als Gegenionen eingesetzt werden.

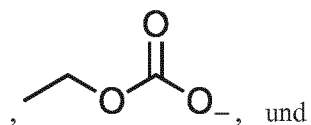
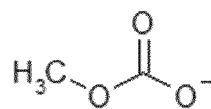
Bevorzugte Ausgangsverbindungen der Formel (1) sind solche ausgewählt aus der Reihe:



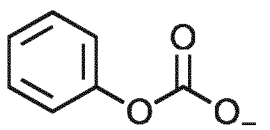
- 5 -



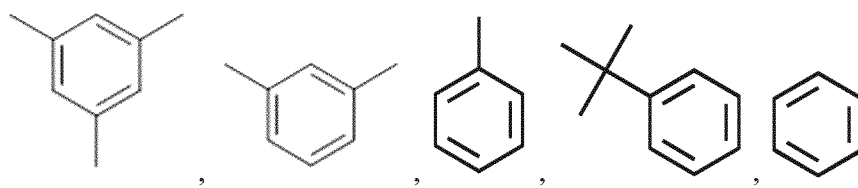
insbesondere bevorzugt solche der Reihe:



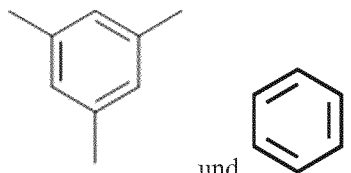
und



- 5 Besonders bevorzugte Ausgangsverbindungen der Formel (2) sind solche ausgewählt aus der Reihe:

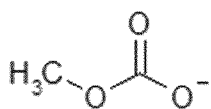


insbesondere bevorzugt der Formeln:

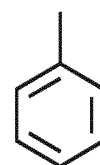
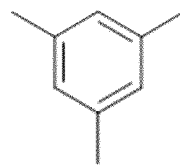


und

- 10 Besonders bevorzugt sind anodische Umsetzungen von

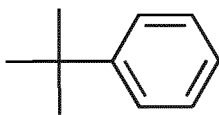


mit einer Verbindung aus der Reihe:



,

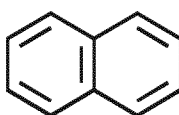
,



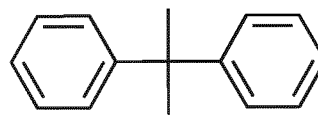
,



,

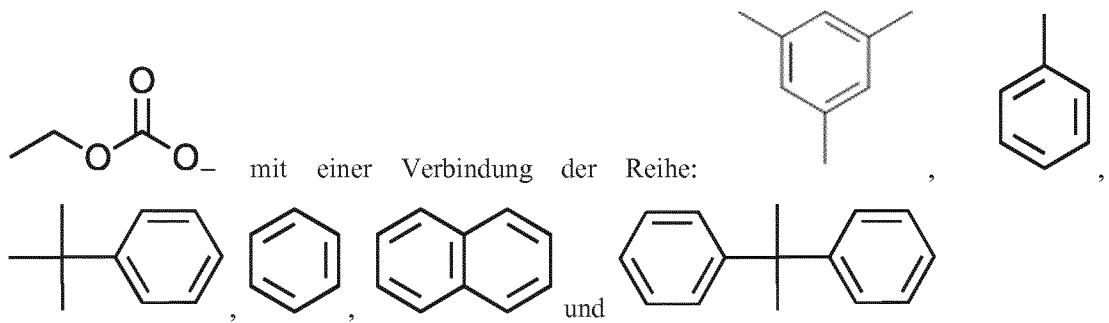


und

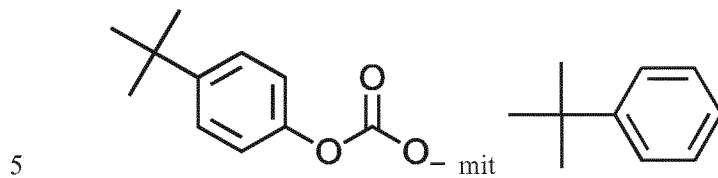


- 6 -

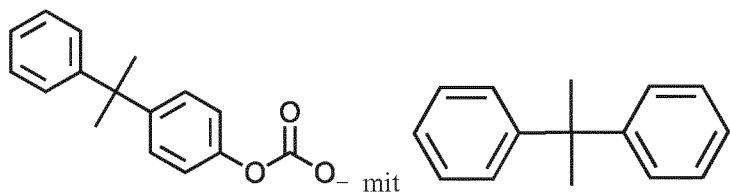
Besonders bevorzugt sind auch anodische Umsetzungen von



Besonders bevorzugt sind auch die Umsetzung von

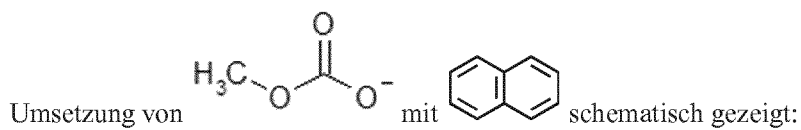


und die Umsetzung von

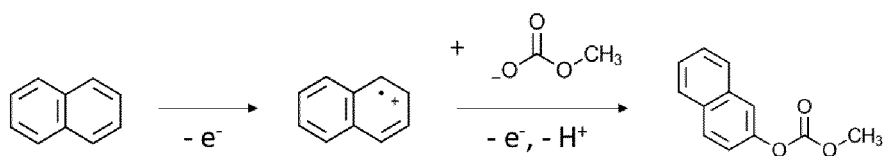


Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der aus dem neuen Verfahren erhältlichen Arylalkylcarbonate oder Diarylcarbonate zur Herstellung von Polycarbonaten.

Die Reaktionsgleichung des neuen elektrochemischen Herstellungsverfahrens sei am Beispiel der

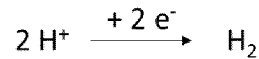


Anodenreaktion:



- 7 -

Als Kathodenreaktion dient beispielsweise die Wasserstoffentwicklung aus saurer Lösung:



Die neue anodische elektrochemische Reaktion wird bevorzugt bei einer Stromdichte im Bereich von 0,5 – 100 mA/cm<sup>2</sup> und bei einer Temperatur im Bereich von 10 – 80°C durchgeführt.

- 5 Zur Durchführung des neuen Verfahrens können bevorzugt handelsübliche Bor-dotierte Diamantelektroden eingesetzt werden, die als Anode geschaltet werden. Der Vorteil der Bor-dotierten Diamantelektrode besteht darin, dass sie unter anodischen Bedingungen chemisch sehr stabil ist, und insbesondere gegenüber radikalischen Zwischenstufen bei der elektrochemischen Umsetzung sehr beständig ist.
- 10 Diamantelektroden, die grundsätzlich für das neue Verfahren besonders geeignet sind, sind dadurch gekennzeichnet, dass eine elektrisch leitfähige Diamantschicht, die Bor-dotiert sein kann, auf einem geeigneten elektrisch leitenden Trägermaterial aufgebracht wird. Das meist angewandte Verfahren zur Herstellung solcher Elektroden ist die „Hot filament chemical vapor deposition“-Technik (HFCVD), um aktive und stabile Bor-dotierte Diamant-Elektroden herzustellen. Bei vermin-
- 15 dertem Druck (Größenordnung 10 mbar) und hoher lokaler Temperatur (> 2000 °C), die durch Heizdrähte erzeugt wird, wird eine Kohlenstoffquelle (z.B. Methan) und Wasserstoff eingesetzt. Unter diesen Prozessbedingungen gebildete Wasserstoffradikale ermöglichen die Bildung von Methylradikalen, welche sich letztendlich als Diamant auf einem Trägermaterial abscheiden [M. Rüffer, „Diamond electrodes - properties, fabrication, applications,“ Vortrag auf AICHEMA
- 20 2015, Frankfurt am Main, 2015]. Für die elektrochemische Verwendung bedarf es leitfähiger Elektroden, weshalb die Diamantschicht im Herstellungsprozess mit Bor dotiert wird. Für die Bordotierung wird auf geringe Konzentrationen an Diborane, Trimethylboran, Bortrioxid oder Borate zurückgegriffen [L. Pan und D. Kanja, Diamond: Electronic Properties and Applications, Kluwer Academic Publishers: Boston, 1995]. Gängig ist auch, einen zusätzlichen Wasserstoffgas-
- 25 strom durch eine Methanol/Bortrioxid Lösung (mit definiertem C/B-Verhältnis) zu führen [E. Brillas und C. A. Martinez-Huitle, Synthetic Diamond Films: Preparation, Electrochemistry, Characterization and Applications, John Wiley & Sons, 2001]. In einer bevorzugten Ausführung der Erfindung wird die anodische Reaktion an einer Bor-dotierten Diamantelektrode als Anode durchgeführt, bei der die Bor-dotierte Diamantschicht auf verschiedenen Basismaterialien aufge-
- 30 bracht ist. So können unabhängig voneinander bevorzugt Titan, Silizium oder Niob als Trägermaterial für die Diamantschicht eingesetzt werden. Besonders bevorzugtes Trägermaterial ist Silizium. Auch andere Trägermaterialien, auf denen die Diamantschicht haftet und eine dichte Schicht bildet, können grundsätzlich eingesetzt werden.



- Der elektrisch leitende Träger zur Herstellung der Bor-dotierten Diamantschicht kann grundsätzlich ein Netz, Vlies, Schaum, Gewebe, Geflecht oder Streckmetall sein. Bevorzugt wird ein Träger in Form eines Streckmetalls eingesetzt. Der Träger kann einlagig oder mehrlagig sein. Ein mehrlagiger Träger kann aus zwei oder mehreren übereinander angeordneten Netzen, Vliesen, Schäumen, Geweben, Geflechten oder Streckmetallen aufgebaut sein. Die Netze, Vliese, Schäume, Gewebe, Geflechte oder Streckmetalle können dabei unterschiedlich sein. Sie können z.B. unterschiedlich dick oder unterschiedlich porös sein oder eine unterschiedliche Maschenweite aufweisen. Zwei oder mehrere Netze, Vliese, Schäume, Gewebe, Geflechte oder Streckmetalle können z.B. durch Sintern oder Schweißen miteinander verbunden sein.
- In einem bevorzugten Verfahren wird eine Bor-dotierte Diamantelektrode eingesetzt, die auf einem Träger basierend auf mindestens einem Material ausgewählt aus der Reihe: Tantal, Silizium und Niob, bevorzugt Silizium aufgebaut ist.

Eine weitere bevorzugte Ausführung des neuen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen der Formel



- worin der Rest  $\text{R}_1$  ein Alkylrest bedeutet, bevorzugt einen Rest aus der Reihe:  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_6$ - Alkyl, oder Cycloalkyl, bevorzugt Cyclohexyl, oder ein Arylrest, bevorzugt Tert-butylphenyl, Cumylphenyl, Naphthyl oder Phenyl bedeutet, ausgehend von dem entsprechenden Alkohol  $\text{R}_1\text{OH}$  durch eine der anodischen Reaktion vorgelagerte Umsetzung mit Kohlendioxid an einer Kathode elektrochemisch erzeugt werden.

Bevorzugt wird in der vorgelagerten kathodischen Reaktion als Alkohol  $\text{R}_1\text{OH}$  ein Alkohol aus der Reihe: Methanol, Ethanol, n-Propanol, n-Butanol, tert-Butanol, n-Pentanol, n-Hexanol, Cyclohexanol, Tert-Butylphenol, Cumylphenol, Napththol oder Phenol eingesetzt.

- Die Reaktion zur kathodischen Bildung eines Monoalkylcarbonates kann grundsätzlich in analoger Weise wie beispielhaft in Tetrahedron Letters, 1997, 20. 3565-3568 beschrieben durchgeführt werden, wobei die dort beschriebene Zugabe eines Alkylierungsreagenzes wegfällt:

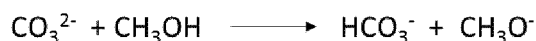
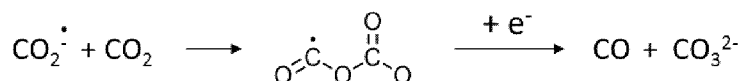
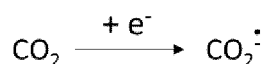
- Hierbei wird beispielsweise eine Lösung von  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  (0,1 mol/l) in Acetonitril mit  $\text{CO}_2$  gesättigt. Unter kontinuierlicher  $\text{CO}_2$ -Zufuhr wird das  $\text{CO}_2$  kathodisch an einer Kupfer- oder Platinelektrode umgesetzt bei einem Elektrodenpotential von -2,1 V (gegen Kalomelelektrode als Referenz) mit einer Ladung von 2 F pro Mol des später eingesetzten Alkohols bei Raumtemperatur in geteilter

- 9 -

Zelle. Danach wird die Reaktionsmischung mit Stickstoff gespült und der entsprechende Alkohol zugegeben und 90 Minuten bei Raumtemperatur gerührt.

Die Kathodenreaktion zur Bildung eines Monoalkylcarbonates ist grundsätzlich in Novel Trends in Electroorganic Synthesis, [Papers presented at the International Symposium on Electroorganic Synthesis], 3rd, Kurashiki, Japan, Sept. 24-27, 1997 (1998), 193-196 beschrieben.

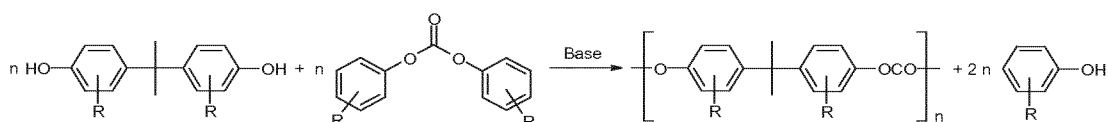
Es handelt sich hierbei um eine komplexe Abfolge von mehreren Reaktionen, die hier exemplarisch am Beispiel von Methanol gezeigt sei:



Die vorgelagerte kathodische Reaktion nach der bevorzugten Ausführung findet insbesondere in Acetonitril als Lösungsmittel statt, kann aber auch in anderen aprotischen Lösungsmitteln wie DMF, DMSO, 1,2-Dimethoxyethane oder N-methyl-2-pyrrolidon durchgeführt werden. Die vorgelagerte kathodische Reaktion kann insbesondere bei einer Stromdichte im Bereich von 2 – 100 mA/cm<sup>2</sup> und einer Temperatur im Bereich von 10 – 80°C durchgeführt werden.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der Arylalkylcarbonate und Diarylcarbonate erhalten aus dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Polycarbonaten nach dem Schmelze-Umesterungsverfahren.

Die Umesterungsreaktion kann beispielhaft nach folgender Gleichung beschrieben werden:



Im Folgenden werden bevorzugte weitere Einsatzstoffe und Verfahrensvarianten des an sich bekannten Schmelze-Umesterungsverfahrens zur Herstellung von Polycarbonaten genannt, die für die Umsetzung der aus dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Arylalkylcarbonate und Diarylcarbonate Verwendung finden können.

- 5 Im Falle der Arylalkylcarbonate wird vor dem Schmelze-Umesterungsverfahren noch eine grundsätzlich bekannte Umsetzung zu einem Diarylcarbonat vorgenommen. Dies wird beispielhaft in der EP2650278 bzw. EP1837328 beschrieben.

Die EP 2650278 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Diarylcarbonaten für die Herstellung von Polycarbonat, wobei als Zwischenstufe ein Arylalkylcarbonat hergestellt wird. Eine Variante  
10 des erfindungsgemäßen Verfahrens liefert einen direkten Zugang zu Arylalkylcarbonaten, welche gemäß des in der EP 2650278 beschriebenen Verfahrens zur Herstellung von Diarylcarbonaten eingesetzt werden können. Es erfolgt hierbei eine Disproportionierungsreaktion, bei der Dialkylcarbonate und Diarylcarbonate entstehen. Die anfallenden Dialkylcarbonate können mit dem passenden Arylalkohol wieder in Arylalkylcarbonate umgesetzt werden, wobei Alkylalkohole  
15 freigesetzt werden. Solche Prozesse sind dem Fachmann bekannt und zum Beispiel ausführlich beschrieben in der EP1837328.

In dem Schmelze-Umesterungsverfahren zur Herstellung von Polycarbonaten erhaltene Polycarbonate können durch den Einsatz geringer Mengen Kettenabbrecher und Verzweiger bewusst und kontrolliert modifiziert werden. Geeignete Kettenabbrecher und Verzweiger sind  
20 literaturbekannt. Einige sind beispielsweise in der DE-A 38 33 953 beschrieben. Bevorzugt eingesetzte Kettenabbrecher sind Phenol oder Alkylphenole, insbesondere Phenol, p-tert.-Butylphenol, iso-Octylphenol, Cumylphenol, deren Chlorkohlensäureester oder Säurechloride von Monocarbon-säuren bzw. Gemischen aus diesen Kettenabbrechern. Bevorzugte Kettenabbrecher sind Phenol, Cumyl-phenol, Isooctylphenol, para-tert.-Butylphenol.

25 Beispiele für als Verzweiger geeignete Verbindungen sind aromatische oder aliphatische Verbindungen mit mehr als drei, bevorzugt drei oder vier Hydroxygruppen. Besonders geeignete Beispiele mit drei oder mehr als drei phenolischen Hydroxylgruppen sind Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenyl-  
30 methan, 2,2-Bis-[4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl]-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl-iso-propyl)-phenol, Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan.

Beispiele für sonstige als Verzweiger geeignete trifunktionelle Verbindungen sind 2,4-Dihydroxybenzoesäure, Trimesinsäure, Cyanurchlorid und 3,3-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol.

Besonders bevorzugte Verzweiger sind 3,3-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol und 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan.

Die gegebenenfalls mitzuverwendenden Verzweiger in einer Konzentration von 0,05 bis 2 Mol-%, bezogen auf eingesetzte Bisphenole, können mit den Bisphenolen zusammen eingesetzt werden.

- 5 Es ist darauf zu achten, dass die Reaktionskomponenten für die Umesterung, die Bisphenole und die Diarylcarbonate, frei von Alkali- und Erdalkaliionen sind, wobei Mengen von kleiner 0,1 ppm an Alkali- und Erdalkaliionen toleriert werden können. Derart reine Bisphenole bzw. Diarylcarbonate sind erhältlich, indem man die Bisphenole bzw. Diarylcarbonate umkristallisiert, wäscht oder destilliert. Beim nachgeschalteten Umesterungsverfahren soll der Gehalt an Alkali- und Erdalkali-
- 10 metallen sowohl im Bisphenol als auch im Diarylcarbonat einen Wert von < 0,1 ppm betragen.

- Die Umesterungsreaktion des Bisphenols und des Diarylcarbonats in der Schmelze wird bevorzugt in zwei Stufen durchgeführt. In der ersten Stufe findet das Aufschmelzen des Bisphenols und des Diarylcarbonats bei Temperaturen von 80 - 250°C, bevorzugt 100 - 230°C, besonders bevorzugt 120 - 190°C unter normalem Druck in 0 - 5 Stunden, bevorzugt 0,25 - 3 Stunden statt. Nach
- 15 Zugabe des Katalysators wird durch Anlegen von Vakuum (bis zu 2 mm Hg) und Erhöhung der Temperatur (auf bis zu 260°C) durch Abdestillieren des Monophenols das Oligocarbonat aus dem Bisphenol und dem Diarylcarbonat hergestellt. Das so hergestellte Oligocarbonat hat eine mittlere Gewichtsmolmasse  $M_w$  (ermittelt durch Messung der rel. Lösungsviskosität in Dichlormethan oder in Mischungen gleicher Gewichtsmengen Phenol / o-Dichlorbenzol, geeicht durch Lichtstreuung)
- 20 im Bereich von 2000 bis 18 000, bevorzugt von 4 000 bis 15 000. Hierbei wird die Hauptmenge an Monophenol (80 %) aus dem Prozess wiedergewonnen.

- In der zweiten Stufe wird bei der Polykondensation durch weiteres Erhöhen der Temperatur auf 250 - 320°C, bevorzugt 270 - 295°C und einem Druck von < 2 mm Hg das Polycarbonat hergestellt. Hierbei wird der Rest an Monophenolen zurückgewonnen. Es können geringe Verluste an
- 25 Monophenolen < 5 %, bevorzugt < 2 %, besonders bevorzugt < 1 % auftreten, verursacht durch Endruppen im Polycarbonat und Restmonophenol im Polycarbonat. Diese Verluste müssen durch entsprechende Mengen an Monophenol für die Herstellung des Diarylcarbonats ausgeglichen werden.

- Geeignete Katalysatoren im Sinne des Schmelze-Umesterungsverfahrens sind alle anorganischen oder organischen basischen Verbindungen beispielsweise Lithium-, Natrium-, Kalium-, Cäsium-,
- 30 Calcium-, Barium-, Magnesium-, -hydroxide, -carbonate, -halogenide, -phenolate, -diphenolate, -fluoride, -acetate, -phosphate, -hydrogenphosphate, -boranate, Stickstoff- und Phosphorbasen wie beispielsweise Tetramethylammoniumhydroxid, Tetramethylammoniumacetat, Tetramethylammoniumfluorid, Tetramethylammoniumtetraphenylboranat, Tetraphenylphosphoniumfluorid,

- Tetra-phenylphosphoniumtetraphenylboranat, Dimethyldiphenylammoniumhydroxid, Tetraethylammoniumhydroxid, DBU, DBN oder Guanidinsysteme wie beispielsweise das 1,5,7-Triazabicyclo-[4,4,0]-dec-5-en, 7-Phenyl-1,5,7-triazabicyclo-[4,4,0]-dec-5-en, 7-Methyl-1,5,7-triazabicyclo-[4,4,0]-dec-5-en, 7,7'-Hexylidendi-1,5,7-triazabicyclo-[4,4,0]-dec-5-en, 7,7'-Decylidendi-1,5,7-triazabicyclo-[4,4,0]-dec-5-en, 7,7'-Dodecyliden-di-1,5,7-tri-aza-bicyclo-[4,4,0]-dec-5-en oder Phosphazene wie beispielsweise die Phosphazene-Base P1-t-Oct = tert.-Octyl-imino-tris-(dimethylamino)-phosphoran, Phosphazene-Base P1-t-Butyl = tert.-Butyl-imino-tris-(dimethylamino)-phosphoran, BEMP = 2-tert.-Butylimino-2-diethylamino-1,3-dimethyl-perhydro-1,3,2-diaza-2-phosphoran.
- 10 Diese Katalysatoren werden insbesondere in Mengen von  $10^{-2}$  bis  $10^{-8}$  Mol, bezogen auf 1 Mol Bisphenol, eingesetzt.
- Die Katalysatoren können auch in Kombination (zwei oder mehrere) miteinander eingesetzt werden.
- 15 Beim Einsatz von Alkali-/Erdalkali-Metallkatalysatoren kann es vorteilhaft sein, die Alkali-/ Erdalkali-Metallkatalysatoren zu einem späteren Zeitpunkt (z.B. nach der Oligocarbonatsynthese bei der Polykondensation in der zweiten Stufe) zuzusetzen. Die Zugabe des Alkali-/Erdalkali-Metallkatalysators kann z.B. als Feststoff oder als Lösung in Wasser, Phenol, Oligocarbonat oder Polycarbonat erfolgen.
- 20 Die Mitverwendung von Alkali- bzw. Erdalkali-Metallkatalysatoren widerspricht nicht der vorstehend erwähnten Forderung nach Reinheit der Reaktionspartner.
- Die Reaktion des Bisphenols und des Diarylcarbonats zum Polycarbonat kann beim Schmelze-Umesterungsverfahren diskontinuierlich oder bevorzugt kontinuierlich durchgeführt werden, beispielsweise in Rührkesseln, Dünnschichtverdampfern, Fallfilmverdampfern, Rührkesselskaskaden, Extrudern, Knetern, einfachen Scheibenreaktoren und Hochviskosscheibenreaktoren.
- 25 Die aromatischen Polycarbonate erhältlich aus dem Schmelze-Umesterungsverfahren sollen insbesondere mittlere Gewichtsmolmassen  $M_w$  von 18000 bis 80000 vorzugsweise 19000 bis 50000 haben, ermittelt durch Messung der rel. Lösungsviskosität in Dichlormethan oder in Mischungen gleicher Gewichtsmengen Phenol / o-Dichlorbenzol, geeicht durch Lichtstreuung.
- 30 Es ist vorteilhaft, die aus dem Schmelze-Umesterungsverfahren des Bisphenols und des Diarylcarbonats zum Polycarbonat abgespaltenen und isolierten Monophenole vor dem Einsatz in die Diarylcarbonatsynthese aufzureinigen. Die Rohmonophenole, die beim Umesterungsprozeß isoliert werden, können je nach Umesterungsbedingungen und Destillationsbedingungen u.a. mit Diarylcarbonaten, dem Bisphenol, Salicylsäure, Isopropenylphenol, Phenoxybenzoesäurephenylester,

- 13 -

Xanthon, dem Hydroxymonoarylc carbonat verunreinigt sein. Die Reinigung kann nach den üblichen Reinigungsverfahren, also z. B. Destillation oder Umkristallisation erfolgen. Die Reinheit der Monophenole liegt dann bei > 99 %, bevorzugt bei > 99,8 %, besonders bevorzugt bei > 99,95 %

Die Erfindung wird nachfolgend durch die Beispiele, welche jedoch keine Beschränkung der  
5 Erfindung darstellen, näher erläutert.

### Beispiele

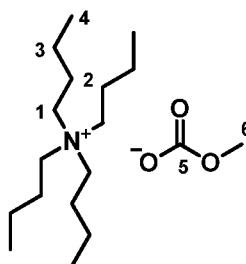
Verwendete Analysenmethoden:

#### Gaschromatographie (GC/GCMS)

- 5 Gaschromatographische Untersuchungen (GC) erfolgten mit Hilfe des Gaschromatographen GC-2010 der Firma Shimadzu, Japan. Die Wechselwirkung der Probe mit der stationären Phase erfolgt in einer Quarzkapillarsäule ZB-5MSi der Firma Phenomenex, USA (Länge: 30 m; Innendurchmesser: 0,25 mm; Filmdicke der kovalent gebundenen stationären Phase: 0,25 µm; Vorsäule: 5 m, Trägergas: Wasserstoff; Injektortemperatur: 250 °C; Detektortemperatur: 310 °C;
- 10 Programm: Methode „hart“: 50 °C Starttemperatur für 1 min, Heizrate: 15 °C/min, 290 °C Endtemperatur für 8 min) gemessen. Gaschromatographische Massenspektren (GCMS) wurden mit Hilfe des Gaschromatographen GC-2010 kombiniert mit dem Massendetektor GCMS-QP2010 der Firma Shimadzu, Japan aufgenommen. Es wird an einer Quarzkapillarsäule ZB-5MSi der Firma Phenomenex, USA (Länge: 30 m; Innendurchmesser: 0,25 mm; Filmdicke der kovalent gebundenen stationären Phase: 0,25 µm; Vorsäule: 5 m, Trägergas: Helium; Injektortemperatur: 250 °C;
- 15 Detektortemperatur: 300 °C; Programm: Methode „hart“: 50 °C Starttemperatur für 1 min, Heizrate: 15 °C/min, 290 °C Endtemperatur für 8 min; GCMS: Temperatur der Ionenquelle: 200 °C) gemessen.

#### 20 NMR-Spektroskopie

- Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden an Multikernresonanzspektrometern des Typs AV II 400 der Firma Bruker, Analytische Messtechnik, Karlsruhe, durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel sind jeweils angegeben. Alle <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-Spektren wurden gemäß dem Restgehalt an nicht deuteriertem Lösungsmittel nach der NMR Solvent Data Chart der Fa. Cambridge
- 25 Isotopes Laboratories, USA, kalibriert. Die Zuordnung der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-Signale erfolgte falls notwendig mit Hilfe von H,H-COSY, H,C-HSQC und H,C-HMBC-Spektren. Die chemischen Verschiebungen sind als δ-Werte in ppm angegeben. Die Auswertung der NMR-Spektren erfolgte mit dem Programm MestReNova (Version: v10.0.1-14719). Für die Multiplizitäten der NMR-Signale wurden folgende Abkürzungen verwendet: s (Singulett), bs (breites Singulett), d (Dublett),
- 30 t (Triplet), q (Quartett), m (Multipllett), sowie alle denkbaren Kombinationen dieser Abkürzungen. Alle Kopplungskonstanten J wurden mit der Anzahl der eingeschlossenen Bindungen in Hertz (Hz) angegeben.

**Beispiel 1**Herstellung von Mesitylmethylcarbonat1. Schritt: Herstellung von Tetrabutylammoniummethylcarbonat

5

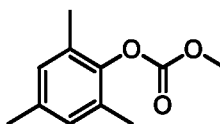
Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Vorschrift von Feroci et al. (*J. Org. Chem.* **2002**, 67, 8287–8289). 29,3 g einer 21%igen methanolischen Tetrabutylammoniummethanolat-Lösung (6,16 g, 22,50 mmol) werden unter Argon in einem Einhalskolben vorgelegt und mit einem Gaseinleitungsrohr versehen. Durch zwei Gaswaschflaschen wird unter Rühren 4 Stunden Kohlendioxid-Gas eingeleitet. Nach beendeter Einleitung wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der zähe Feststoff enthält noch Methanol, welches an einer Kugelrohrdestillationsvorrichtung im Hochvakuum bei Raumtemperatur entfernt wird. Der entstehende weiße Feststoff wird unter Hochvakuum getrocknet und unter Argon gelagert. Es werden 5,2 g (16,40 mmol) farbloser Feststoff erhalten. Die Ausbeute bezogen auf die Stoffmenge des eingesetzten Tetrabutylammoniummethanolats betrug 73%.

15

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.50 (s, 3H, H-6), 3.39–3.28 (m, 8H, H-1), 1.66–1.58 (m, 8H, H-2), 1.42 (h,  $J = 7.3$  Hz, 8H, H-3), 0.98 (t,  $J = 7.3$  Hz, 12H, H-4).

20

$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 158.27 (C-5), 58.72 (C-1), 52.12 (C-6), 23.98 (C-2), 19.67 (C-3), 13.61 (C-4).

2. Schritt: Herstellung von Mesitylmethylcarbonat bei 2 mA/cm<sup>2</sup>

25

In einer ungeteilten 5 ml Teflonzelle werden 1 mmol des Mesitylens mit 3,5 mmol Tetrabutylammoniummethylcarbonat gelöst in 5 ml Acetonitril gegeben und an einer Bor-dotierten Diamant-



Elektrode (DIACHEM®, 15 µm Diamantschicht auf Silizium-Trägermaterial, CONDIAS GmbH, Itzehoe, Deutschland)) anodisch umgesetzt. Als Gegenelektrode dient eine Platin-Kathode. Der Elektrodenabstand beträgt 0,5 cm. Die Elektrolyse erfolgt galvanostatisch mit einer Stromdichte von 2,0 mA/cm<sup>2</sup> und einer Ladungsmenge von 3,5 F bei Raumtemperatur (20°C) und Atmosphärendruck (1 atm). Nach Ende der Elektrolyse wird der Zellinhalt in einem Scheidetrichter zwischen 50 ml Wasser und 50 ml Ethylacetat separiert. Die organische Phase wird zweimal mit 50 ml Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt.

Das erhaltene Rohprodukt wurde per präparativer HPLC an einer C18 Säule (KNAUER Wissenschaftliche Geräte GmbH, Deutschland, Eurospher II, Porengröße: 100 Å, Partikelgröße: 5 µm, Länge: 250 mm, Durchmesser: 30 mm) gereinigt. Methode: Flow 20 ml/min, Eluent ist Acetonitril (A) und Wasser 95%/Acetonitril 5%/Phosphorsäure (1 ml auf 1000 ml) (B), 0–40 min 15% A + 85% B, 40–120 min 100% A.

Es wurden 10 mg Produkt (0,05 mmol) als farblose Flüssigkeit erhalten. Die Ausbeute bezogen auf die Stoffmenge des eingesetzten Mesitylens betrug 5%.

Die Charakterisierung mit NMR ergab folgendes:

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 6.87 (s, 2H, H-3), 3.91 (s, 3H, H-8), 2.27 (s, 3H, H-6), 2.16 (s, 6H, H-5).

<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 153.76 (C-7), 146.15 (C-1), 135.59 (C-4), 129.66 (C-2), 129.32 (C-3), 55.49 (C-8), 20.75 (C-6), 15.93 (C-5).

MS (EI, GCMS): m/z 194 [M]<sup>+</sup>, 150 [M – 3 CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 135 [M – CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 119 [M – CO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

## 2. Schritt: Herstellung von Mesitylmethylcarbonat bei 3 mA/cm<sup>2</sup>

In einer ungeteilten 25 ml Glaszelle werden 2 mmol des Mesitylens mit 2 mmol Tetrabutylammoniummethylcarbonat gelöst in 20 ml Acetonitril gegeben und an einer Bor-dotierten Diamant-Elektrode (DIACHEM®, 15 µm Diamantschicht auf Silizium-Trägermaterial, CONDIAS GmbH, Itzehoe, Deutschland)) anodisch umgesetzt. Als Gegenelektrode dient eine Bor-dotierte Diamant-Kathode. Der Elektrodenabstand beträgt 0,4 cm. Die Elektrolyse erfolgt galvanostatisch mit einer Stromdichte von 3,0 mA/cm<sup>2</sup> und einer Ladungsmenge von 4,5 F bei Raumtemperatur (20°C) und Atmosphärendruck (1 atm). Nach Ende der Elektrolyse wird der Zellinhalt in einem Scheidetrichter zwischen 50 ml Wasser und 50 ml Ethylacetat separiert. Die organische Phase wird einmal mit 50 ml Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt.

- 17 -

Das erhaltene Rohprodukt wurde mit einer Kugelrohrdestille (BÜCHI Labortechnik GmbH, Essen, Deutschland) gereinigt.

Es wurden 71 mg Produkt (0,37 mmol) als farblose Flüssigkeit erhalten. Die Ausbeute bezogen auf die Stoffmenge des eingesetzten Mesitylens betrug 18%.

5 Die Charakterisierung mit NMR ergab folgendes:

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 6.87 (s, 2H, H-3), 3.91 (s, 3H, H-8), 2.27 (s, 3H, H-6), 2.16 (s, 6H, H-5).

$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 153.76 (C-7), 146.15 (C-1), 135.59 (C-4), 129.66 (C-2), 129.32 (C-3), 55.49 (C-8), 20.75 (C-6), 15.93 (C-5).

10 MS (EI, GCMS):  $m/z$  194  $[\text{M}]^+$ , 150  $[\text{M} - 3 \text{CH}_3]^+$ , 135  $[\text{M} - \text{CO}_2\text{CH}_3]^+$ , 119  $[\text{M} - \text{CO}_3\text{CH}_3]^+$ .

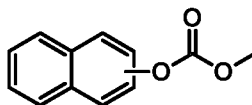
## Beispiel 2

### Herstellung von Naphthylmethylcarbonat

15 1. Schritt: Herstellung von Tetrabutylammoniummethylcarbonat

Die Herstellung von Tetrabutylammoniummethylcarbonat als Vorstufe erfolgt wie in Beispiel 1 unter Schritt 1 beschrieben.

20 2. Schritt: Herstellung von Naphthylmethylcarbonat



25

In einer ungeteilten 5 ml Teflonzelle werden 1,0 mmol des Naphthalins mit 3,5 mmol Tetrabutylammoniummethylcarbonat gelöst in 5 ml Acetonitril gegeben und an einer Bor-dotierten Diamant-Elektrode (DIACHEM<sup>®</sup>, 15  $\mu\text{m}$  Diamantschicht auf Silizium-Trägermaterial, CONDIAS GmbH, Itzehoe, Deutschland) anodisch umgesetzt. Als Gegenelektrode dient eine Platin-Kathode. Der Elektrodenabstand beträgt 0,5 cm. Die Elektrolyse erfolgt galvanostatisch mit einer Stromdichte

30

- 18 -

von 2,0 mA/cm<sup>2</sup> und einer Ladungsmenge von 2 F bei Raumtemperatur (20°C) und Atmosphärendruck (1 atm). Die Analyse der Reaktionsmischung erfolgte mittels GC-MS.

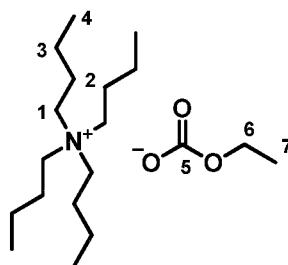
MS (EI, GCMS): m/z 208 [M]<sup>+</sup>, 135 [M – CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 119 [M – CO<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

5

### **Beispiel 3**

#### Herstellung von Mesitylethylcarbonat

##### 1. Schritt: Herstellung von Tetrabutylammoniumethylcarbonat



10

Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Vorschrift von Feroci et al. (*J. Org. Chem.* **2002**, 67, 8287–8289). 20 ml einer 37,6%igen ethanolischen Tetrabutylammoniummethanolat-Lösung (7,52 g, 26,15 mmol) werden unter Argon in einem Einhalskolben vorgelegt und mit einem Gaseinleitungsrohr versehen. Durch zwei Gaswaschflaschen wird unter Rühren 4 Stunden Kohlendioxid-Gas eingeleitet. Nach beendeter Einleitung wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der zähe Feststoff enthält noch Methanol, welches an einer Kugelrohrdestillationsvorrichtung im Hochvakuum bei Raumtemperatur entfernt wird. Der entstehende weiße Feststoff wird am Hochvakuum getrocknet und unter Argon gelagert. Es werden 3,7 g (11,12 mmol) farbloser Feststoff erhalten. Die Ausbeute bezogen auf die Stoffmenge des eingesetzten Tetrabutylammoniummethanolats betrug 43%.

15

20

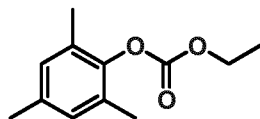
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 3.90 (q, J = 7.1 Hz, 3H, H-6), 3.39–3.31 (m, 8H, H-1), 1.70–1.57 (m, 8H, H-2), 1.41 (h, J = 7.4 Hz, 8H, H-3), 1.15 (t, J = 7.1 Hz, 3H, H-7), 0.97 (t, J = 7.3 Hz, 12H, H-4).

25

<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 157.91 (C-5), 59.73 (C-7), 58.77 (C-1), 24.04 (C-2), 19.71 (C-3), 15.60 (C-7), 13.64 (C-4).

##### 2. Schritt: Herstellung von Mesitylethylcarbonat

- 19 -



In einer ungeteilten 5 ml Teflonzelle werden 1,0 mmol des Mesitylens mit 3,5 mmol Tetrabutyl-  
 ammoniummethylcarbonat gelöst in 5 ml Acetonitril gegeben und an einer Bor-dotierten Diamant-  
 Elektrode (DIACHEM®, 15 µm Diamantschicht auf Silizium-Trägermaterial, CONDIAS GmbH,  
 Itzehoe, Deutschland) anodisch umgesetzt. Als Gegenelektrode dient eine Platin-Kathode. Der  
 Elektrodenabstand beträgt 0,5 cm. Die Elektrolyse erfolgt galvanostatisch mit einer Stromdichte  
 von 2,0 mA/cm<sup>2</sup> und einer Ladungsmenge von 2 F bei Raumtemperatur (20°C) und Atmosphären-  
 druck (1 atm). Die Analyse der Reaktionsmischung erfolgte mittels GC-MS.

MS (EI, GCMS): m/z 208 [M]<sup>+</sup>, 135 [M – CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 119 [M – CO<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

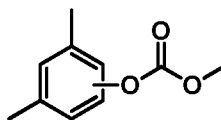
#### **Beispiel 4**

##### Herstellung von Xylylmethylcarbonat

##### 1. Schritt: Herstellung von Tetrabutylammoniummethylcarbonat

Die Herstellung von Tetrabutylammoniummethylcarbonat als Vorstufe erfolgt wie in Beispiel 1  
 unter Schritt 1 beschrieben.

##### 2. Schritt: Herstellung von Xylylmethylcarbonat



25

In einer ungeteilten 5 ml Teflonzelle werden 0,5 mmol des Xylols mit 0,5 mmol Tetrabutyl-  
 ammoniummethylcarbonat gelöst in 5 ml Acetonitril gegeben und an einer Bor-dotierten Diamant-  
 Elektrode (DIACHEM®, 15 µm Diamantschicht auf Silizium-Trägermaterial, CONDIAS GmbH,  
 Itzehoe, Deutschland) anodisch umgesetzt. Als Gegenelektrode dient eine Bor-dotierte Diamant-  
 Kathode. Der Elektrodenabstand beträgt 0,5 cm. Die Elektrolyse erfolgt galvanostatisch mit einer  
 Stromdichte von 2,0 mA/cm<sup>2</sup> und einer Ladungsmenge von 2 F bei Raumtemperatur (20°C) und  
 Atmosphärendruck (1 atm). Die Analyse der Reaktionsmischung erfolgte mittels GC-MS.

MS (EI, GCMS):  $m/z$  180  $[M]^+$ , 136  $[M - 3 \text{ CH}_3]^+$ , 121  $[M - \text{CO}_2\text{CH}_3]^+$ .

### Beispiel 5

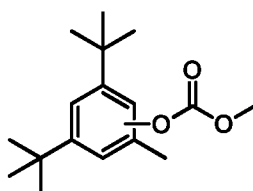
5 Herstellung von (1,3-di(1,1-dimethylethyl)-5-methylphenyl)-methylcarbonat

1. Schritt: Herstellung von Tetrabutylammoniummethylcarbonat

Die Herstellung von Tetrabutylammoniummethylcarbonat als Vorstufe erfolgt wie in Beispiel 1 unter Schritt 1 beschrieben.

2. Schritt: Herstellung von (1,3-di(1,1-dimethylethyl)-5-methylphenyl)-methylcarbonat

10



15

In einer ungeteilten 5 ml Teflonzelle werden 0,5 mmol des 5-Methyl-1,3-di(1,1-dimethylethyl)-benzols mit 0,5 mmol Tetrabutylammoniummethylcarbonat gelöst in 5 ml Acetonitril gegeben und an einer Bor-dotierten Diamant-Elektrode (DIACHEM®, 15  $\mu\text{m}$  Diamantschicht auf Silizium-Trägermaterial, CONDIAS GmbH, Itzehoe, Deutschland) anodisch umgesetzt. Als Gegenelektrode dient eine Bor-dotierte Diamant-Kathode. Der Elektrodenabstand beträgt 0,5 cm. Die Elektrolyse erfolgt galvanostatisch mit einer Stromdichte von 2,0  $\text{mA}/\text{cm}^2$  und einer Ladungsmenge von 4,5 F bei Raumtemperatur (20°C) und Atmosphärendruck (1 atm). Die Analyse der Reaktionsmischung erfolgte mittels GC-MS.

25

MS (EI, GCMS):  $m/z$  278  $[M]^+$ , 263  $[M - \text{CH}_3]^+$ , 219  $[M - \text{CO}_2\text{CH}_3]^+$ .

### Beispiel 6

30 Herstellung von (1,3,5-tri(1,1-dimethylethyl)-phenyl)-methylcarbonat

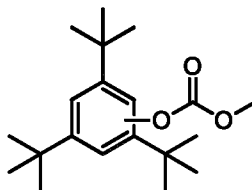
1. Schritt: Herstellung von Tetrabutylammoniummethylcarbonat

- 21 -

Die Herstellung von Tetrabutylammoniummethylcarbonat als Vorstufe erfolgt wie in Beispiel 1 unter Schritt 1 beschrieben.

2. Schritt: Herstellung von (1,3,5-tri(1,1-dimethylethyl)-phenyl)-methylcarbonat

5



10 In einer ungeteilten 5 ml Teflonzelle werden 0,5 mmol des 1,3,5-Tri(1,1-dimethylethyl)-benzols mit 0,5 mmol Tetrabutylammoniummethylcarbonat gelöst in 5 ml Acetonitril gegeben und an einer Bor-dotierten Diamant-Elektrode (DIACHEM®, 15 µm Diamantschicht auf Silizium-Trägermaterial, CONDIAS GmbH, Itzehoe, Deutschland) anodisch umgesetzt. Als Gegenelektrode dient eine Bor-dotierte Diamant- Kathode. Der Elektrodenabstand beträgt 0,5 cm. Die Elektrolyse erfolgt galvanostatisch mit einer Stromdichte von 2,0 mA/cm<sup>2</sup> und einer Ladungsmenge von 4,5 F bei Raumtemperatur (20°C) und Atmosphärendruck (1 atm). Die Analyse der Reaktionsmischung erfolgte mittels GC-MS.

MS (EI, GCMS): m/z 320 [M]<sup>+</sup>, 305 [M – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 261 [M – CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

20

**Beispiel 7**

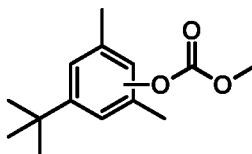
Herstellung von (1-(1,1-dimethylethyl)-3,5-dimethylphenyl)-methylcarbonat

1. Schritt: Herstellung von Tetrabutylammoniummethylcarbonat

25 Die Herstellung von Tetrabutylammoniummethylcarbonat als Vorstufe erfolgt wie in Beispiel 1 unter Schritt 1 beschrieben.

2. Schritt: Herstellung von (1-(1,1-dimethylethyl)-3,5-dimethylphenyl)-methylcarbonat

30



35 In einer ungeteilten 5 ml Teflonzelle werden 0,5 mmol des 3,5-Dimethyl-1-(1,1-dimethylethyl)-benzols mit 0,5 mmol Tetrabutylammoniummethylcarbonat gelöst in 5 ml Acetonitril gegeben und an einer Bor-dotierten Diamant-Elektrode (DIACHEM®, 15 µm Diamantschicht auf Silizium-

- 22 -

Trägermaterial, CONDIAS GmbH, Itzehoe, Deutschland) anodisch umgesetzt. Als Gegenelektrode dient eine Bor-dotierte Diamant- Kathode. Der Elektrodenabstand beträgt 0,5 cm. Die Elektrolyse erfolgt galvanostatisch mit einer Stromdichte von 2,0 mA/cm<sup>2</sup> und einer Ladungsmenge von 4,5 F bei Raumtemperatur (20°C) und Atmosphärendruck (1 atm). Die Analyse der Reaktionsmischung erfolgte mittels GC-MS.

MS (EI, GCMS): m/z 236 [M]<sup>+</sup>, 221 [M – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 177 [M – CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 161 [M – CO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

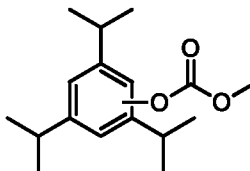
### **Beispiel 8**

#### Herstellung von (1,3,5-tri(1-methylethyl)-phenyl)-methylcarbonat

##### 1. Schritt: Herstellung von Tetrabutylammoniummethylcarbonat

Die Herstellung von Tetrabutylammoniummethylcarbonat als Vorstufe erfolgt wie in Beispiel 1 unter Schritt 1 beschrieben.

##### 2. Schritt: Herstellung von (1,3,5-tri(1-methylethyl)-phenyl)-methylcarbonat



In einer ungeteilten 5 ml Teflonzelle werden 0,5 mmol des 1,3,5-Tri(1-methylethyl)-benzols mit 0,5 mmol Tetrabutylammoniummethylcarbonat gelöst in 5 ml Acetonitril gegeben und an einer Bor-dotierten Diamant-Elektrode (DIACHEM®, 15 µm Diamantschicht auf Silizium-Trägermaterial, CONDIAS GmbH, Itzehoe, Deutschland) anodisch umgesetzt. Als Gegenelektrode dient eine Bor-dotierte Diamant- Kathode. Der Elektrodenabstand beträgt 0,5 cm. Die Elektrolyse erfolgt galvanostatisch mit einer Stromdichte von 2,0 mA/cm<sup>2</sup> und einer Ladungsmenge von 2,5 F bei Raumtemperatur (20°C) und Atmosphärendruck (1 atm). Die Analyse der Reaktionsmischung erfolgte mittels GC-MS.

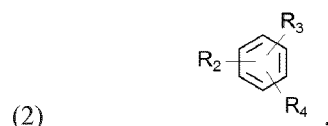
MS (EI, GCMS): m/z 278 [M]<sup>+</sup>, 263 [M – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 219 [M – CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 203 [M – CO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur elektrochemischen Herstellung von Arylalkylcarbonaten und Diarylcarbonaten, dadurch gekennzeichnet, dass Verbindungen der Formel

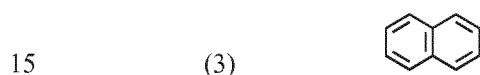


- 5 anodisch mit einer aromatischen Verbindung der Formel

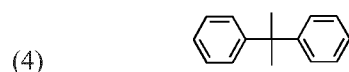


- 10 wobei der Rest R<sub>1</sub> einen Alkylrest bedeutet, bevorzugt einen Rest aus der Reihe: C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>- Alkyl, bevorzugt Methyl-, oder Ethyl- oder tert-Butyl, oder Cycloalkyl, bevorzugt Cyclohexyl oder einen Arylrest bedeutet, bevorzugt Tert-butylphenyl-, Cumylphenyl-, Naphthyl- oder Phenyl-, besonders bevorzugt einen Phenylrest bedeutet und die Reste R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen Alkylrest bedeuten, bevorzugt einen Rest aus der Reihe: C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>- Alkyl, iso-Propyl oder tert-Butyl oder Cycloalkyl, bevorzugt Cyclohexyl bedeuten,

oder mit einer aromatischen Verbindung der Formel



oder mit einer aromatischen Verbindung der Formel

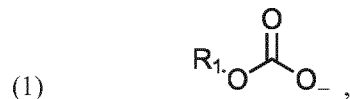


in Gegenwart von einem oder mehreren Lösungsmitteln, insbesondere von aprotischen Lösungsmitteln umgesetzt werden.

- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die anodische Reaktion an einer Bor-dotierten Diamantelektrode als Anode durchgeführt wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Lösungsmittel Acetonitril, oder eine Mischung von Acetonitril mit anderen Lösungsmittel insbesondere einem Lösungsmittel ausgewählt aus Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid
- 25 verwendet wird.



4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest  $R_1$  in der Verbindung der Formel (1) ein Methylrest, Ethylrest oder ein Phenylrest, bevorzugt ein Methylrest oder Ethylrest ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Reste  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  in der Verbindung der Formel (2) unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl, bevorzugt Wasserstoff bedeuten.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die neue anodische elektrochemische Reaktion bei einer Stromdichte im Bereich von 0,5 – 100 mA/cm<sup>2</sup> und bei einer Temperatur im Bereich von 10 – 80°C durchgeführt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen der Formel (1) als Salze eingesetzt werden mit kationischen quartären Ammoniumverbindungen, insbesondere Tetraalkylammonium, bevorzugt Tetrabutylammonium als Gegenionen.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen der Formel (1)



worin der Rest  $R_1$  ein Alkylrest bedeutet, bevorzugt einen Rest aus der Reihe:  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkyl, oder Cycloalkyl, bevorzugt Cyclohexyl, oder ein Arylrest, bevorzugt Tert-butylphenyl, Cumylphenyl, Naphthyl oder Phenyl bedeutet, ausgehend von dem entsprechenden Alkohol  $R_1OH$  durch eine der anodischen Reaktion vorgelagerte Umsetzung mit Kohlendioxid an einer Kathode elektrochemisch erzeugt werden.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass in der vorgelagerten kathodischen Reaktion als Alkohol  $R_1OH$  ein Alkohol aus der Reihe: Methanol, Ethanol, n-Propanol, n-Butanol, tert-Butanol, n-Pentanol, n-Hexanol, Cyclohexanol, Tert-Butylphenol, Cumylphenol, Napththol oder Phenol eingesetzt wird.
10. Verwendung der Arylalkylcarbonate und Diarylcarbonate erhalten aus dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung von Polycarbonaten nach dem Schmelze-Umesterungsverfahren.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2017/078907

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. C07C68/00 C07C69/96 C25B3/00  
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C07C C25B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 2 650 278 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 16 October 2013 (2013-10-16) cited in the application page 23, lines 1-28 claims 15,16	10
X	----- SHINSUKE FUKUOKA ET AL: "A novel non-phosgene polycarbonate production process using by-product CO <sub>2</sub> as starting material", GREEN CHEMISTRY, vol. 5, no. 5, 2003, pages 497-507, XP055331614, GB ISSN: 1463-9262, DOI: 10.1039/B304963A cited in the application page 502, column 2 - page 503, column 1 ----- -/--	10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 January 2018

Date of mailing of the international search report

23/01/2018

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fitz, Wolfgang

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2017/078907

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>TORU MURAYAMA ET AL: "Phosgene-Free Method for Diphenyl Carbonate Synthesis at the Pd 0 /Ketjenblack Anode", JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C, vol. 116, no. 19, 17 May 2012 (2012-05-17), pages 10607-10616, XP055331612, US ISSN: 1932-7447, DOI: 10.1021/jp300809s cited in the application the whole document -----</p>	1-10

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

### Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/078907

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 2650278	A1	16-10-2013	NONE
-----			

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 INV. C07C68/00 C07C69/96 C25B3/00  
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

#### B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 C07C C25B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

#### C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 2 650 278 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 16. Oktober 2013 (2013-10-16) in der Anmeldung erwähnt Seite 23, Zeilen 1-28 Ansprüche 15,16	10
X	SHINSUKE FUKUOKA ET AL: "A novel non-phosgene polycarbonate production process using by-product CO <sub>2</sub> as starting material", GREEN CHEMISTRY, Bd. 5, Nr. 5, 2003, Seiten 497-507, XP055331614, GB ISSN: 1463-9262, DOI: 10.1039/B304963A in der Anmeldung erwähnt Seite 502, Spalte 2 - Seite 503, Spalte 1 ----- -/-	10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. Januar 2018

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23/01/2018

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fitz, Wolfgang

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>TORU MURAYAMA ET AL: "Phosgene-Free Method for Diphenyl Carbonate Synthesis at the Pd 0 /Ketjenblack Anode", JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C, Bd. 116, Nr. 19, 17. Mai 2012 (2012-05-17), Seiten 10607-10616, XP055331612, US</p> <p>ISSN: 1932-7447, DOI: 10.1021/jp300809s</p> <p>in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument</p> <p>-----</p>	1-10

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

PCT/EP2017/078907

Im Recherchenbericht  
angeführtes Patentdokument

Datum der  
Veröffentlichung

Mitglied(er) der Patentfamilie

Datum der  
Veröffentlichung

EP 2650278	A1	16-10-2013	KEINE
------------	----	------------	-------