



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **227 699 A1**

4(51) C 07 C 127/19
C 07 C 118/06

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 C / 267 826 1 (22) 01.10.84 (44) 25.09.85

(71) VEB Synthesewerk Schwarzheide – Kombinat SYS, 7817 Schwarzheide, DD
(72) Tietz, Helmuth, Dr.; Schwetlick, Klaus, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Schöbel, Hans-Jürgen, Dipl.-Chem.; Leuner, Werner, Dipl.-Chem.; Lankau, Hans-Joachim, DD

(54) **Verfahren zur Herstellung von N,N-Dialkyl-N'-arylharnstoffen in Lösung**

(57) Ziel der Erfindung ist ein verbessertes Verfahren zur ökonomischen Herstellung von N,N-Dialkyl-N'-arylharnstoffen, das ohne Phosgen arbeitet und die N,N-Dialkyl-N'-arylharnstoffe aus Nitroaromaten oder Nitroaromat-Arylamin-Gemischen Dialkylaminen und Kohlenmonoxid in einem einstufigen Prozeß in Gegenwart einfacher, billiger Katalysatoren auf Schwefelbasis gewinnt. Dazu werden Nitroaromaten oder Nitroaromat-Arylamin-Gemische mit Dialkylaminen und Kohlenmonoxid in Gegenwart katalytischer Mengen von Schwefel und/oder Schwefelverbindungen und mindestens einer Sauerstoffvanadiumverbindung mit mindestens einer direkten Sauerstoff-Vanadium-Bindung in alkoholischer Lösung umgesetzt.

Erfindungsansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von N,N-Dialkyl-N'-arylharnstoffen in Lösung durch Umsetzung von Nitroaromaten oder Nitroaromat-Arylamin-Gemischen mit Dialkylaminen und Kohlenmonoxid bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck in Gegenwart von Schwefel und/oder Schwefelverbindungen, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Umsetzung in alkoholischer Lösung durchgeführt und mindestens eine Sauerstoffvanadiumverbindung mit mindestens einer direkten Sauerstoff-Vanadium-Bindung als Katalysatorkomponente verwendet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Lösungsmittel primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole mit einer, zwei oder auch mehreren OH-Gruppen und 1 bis 16 Kohlenstoffatomen pro Molekül verwendet werden, wie beispielsweise Methanol und Ethanol.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Sauerstoffvanadiumverbindung Vanadiumoxide wie V_2O_5 , V_2O_4 , V_2O_3 und alle davon abgeleiteten hydroxylgruppenenthaltenden Formen verwendet werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Sauerstoffvanadiumverbindung Mischoxide von Vanadiumoxiden mit anderen Hauptgruppen- und Übergangsmetalloxiden, wie beispielsweise Eisen-Vanadium-Mischoxide $(FeO)_x \cdot (V_2O_5)_y$, $(Fe_2O_3)_x \cdot (V_2O_5)_y$, wobei x, y ganzzahlige Indizes mit $x \geq 1$, $y \geq 1$ bedeuten, verwendet werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Sauerstoffvanadiumverbindung Vanadate der allgemeinen Formel $M_k V_l O_m \cdot (H_2O)_n$
 $M = \text{Alkalimetallkation, } NH_4^+$, kationische organische Stickstoffverbindung,
 $k, l, m, n = \text{ganzzahlige Indizes mit } k, l \geq 1, m \geq 3, n \geq 0$
 und davon abgeleitete Thiooxovanadate, vorzugsweise aber Alkalimetallvanadate ohne Hydratwasser verwendet werden.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, **gekennzeichnet dadurch**, daß man als Nitroaromaten Nitrobenzen, Nitronaphthalene, Nitrotoluene, Nitroxylen, Nitromesitylen, 4-Nitro-2-chlortoluen, 4-Nitrocumen, 4-Chlor-4'-nitrodiphenylether verwendet.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, **gekennzeichnet dadurch**, daß man als Nitroaromat-Arylamin-Gemische Mischungen von Nitrobenzen und Anilin, Nitronaphthalenen und Naphthylaminen, Nitrotoluenen und Toluidinen, Nitroxylenen und Xylidinen, Nitromesitylen und Mesidin, 4-Nitro-2-chlortoluen und 3-Chlor-4-methylanilin, 4-Nitrocumen und 4-Isopropylanilin, 4-Chlor-4'-nitrodiphenylether und 4-(4'-Chlorphenoxy)anilin verwendet.
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, **gekennzeichnet dadurch**, daß man als Nitroaromaten 2,4- und/oder 2,6-Dinitrotoluen bzw. als Nitroaromat-Arylamin-Gemisch Mischungen von 2,4- und/oder 2,6-Dinitrotoluen mit 4-Amino-2-nitrotoluen und/oder 2-Amino-4-nitrotoluen und/oder 2-Amino-6-nitrotoluen und/oder 2,4- und/oder 2,6-Tolyldiamin verwendet.
9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, **gekennzeichnet dadurch**, daß man als Dialkylamin Dimethylamin, Diethylamin, Di-n-propylamin, Di-n-butylamin, N-Methyl-N-n-butylamin, Dibenzylamin, N-Methyl-N-benzylamin, Piperidin, Morpholin verwendet.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von N,N-Dialkyl-N'-arylharnstoffen durch Umsetzung von Nitroaromaten oder Nitroaromat-Arylamin-Gemischen mit Dialkylaminen und Kohlenmonoxid.

N,N-Dialkyl-N'-arylharnstoffe werden als Wirkstoffe in Herbizidkombinationen benötigt. Sie sind weiterhin Ausgangsstoffe für die Pflanzenschutzmittel- und Polyurethanherstellung.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

N,N-Dialkyl-N'-arylharnstoffe werden technisch durch Umsetzung von Dialkylaminen mit Arylisocyanaten hergestellt, die man durch Phosgenierung von Arylaminen gewinnt. Arylamine sind durch Reduktion der entsprechenden Nitroaromaten zugänglich. Der Einsatz des toxischen Phosgens und somit von Chlor, das nicht im Endprodukt erscheint, verteuert diesen dreistufigen Prozeß und bringt besondere Korrosions- und Umweltprobleme mit sich. Ein alternativer, dreistufiger Prozeß gewinnt N,N-Dialkyl-N'-arylharnstoffe durch Umsetzung von Arylaminen mit N,N-Dialkyl-chlorameisensäureamiden, die man durch Phosgenierung von Dialkylaminen erhält. Dieser Prozeß ist ebenfalls mit den genannten Problemen behaftet. Deshalb wird seit langem versucht, N,N-Dialkyl-N'-arylharnstoffe direkt aus Nitroaromaten und/oder Arylaminen, Dialkylaminen und Kohlenmonoxid herzustellen, um mit diesem wirtschaftlicheren Einstufenprozeß die genannten Probleme zu vermeiden. Viele Verfahren wie z. B. nach der DE-OS 2.258.463, der DE-OS 2.317.122 und der DE-OS 2.742.158 setzen dazu Nitroaromaten oder Arylamine mit einem N,N-Dialkylammonium-N',N'-dialkylthiocarbamat oder mit einem Dialkylamin und Kohlenoxysulfid (COS) um. Alle diese Verfahren benötigen die Schwefelverbindung im großen Überschuß, mindestens aber äquimolar zum Nitroaromaten bzw. Arylamin. Zwangsläufig sind sie mit dem Nachteil behaftet, daß bei der Umsetzung teerige, schwefelhaltige Abprodukte bzw. toxischer Schwefelwasserstoff in erheblichen Mengen anfallen und umweltgerecht vernichtet bzw. aufgearbeitet werden müssen. Ökonomisch günstiger ist die Herstellung von N,N-Dialkyl-N'-arylharnstoffen aus Nitroaromaten bzw. aromatischen Nitroso- oder Azoverbindungen, Dialkylaminen und Kohlenmonoxid in Gegenwart **katalytischer Mengen** von Selen, Selenverbindungen, Schwefel und/oder sulfidischen Verbindungen in basischer Lösung nach der DE-OS 2.453.367.

Die Ausführungsbeispiele der DE-OS 2.453.367 belegen jedoch nur die katalytische Wirksamkeit von Selen für dieses Verfahren. Tatsächlich werden bei ausschließlicher Verwendung von Schwefel bzw. sulfidischen Verbindungen als Katalysator nur extrem niedrige Ausbeuten an N,N-Dialkyl-N'-arylharnstoffen erhalten, und die Umsetzung verläuft unselektiv. Die Verwendung von Selen ist aber selbst in geringen Mengen toxikologisch bedenklich, da verschiedene, z. T. sehr giftige Organoselenverbindungen entstehen, die den N,N-Dialkyl-N'-arylharnstoffen anhaften, ihnen einen unangenehmen Geruch verleihen und deren Anwendung als Pflanzenschutzmittel verbieten.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein verbessertes Verfahren zur ökonomischen Herstellung von N,N-Dialkyl-N'-arylharnstoffen, das ohne Phosgen arbeitet und die N,N-Dialkyl-N'-arylharnstoffe aus Nitroaromaten oder Nitroaromat-Arylamin-Gemischen in einem einstufigen Prozeß gewinnt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur ökonomischen Herstellung von N,N-Dialkyl-N'-arylharnstoffen aus Nitroaromaten oder Nitroaromat-Arylamin-Gemischen Dialkylaminen und Kohlenmonoxid zu entwickeln, das mit einfachen, kommerziellen, billigen Katalysatoren auf Schwefelbasis arbeitet und N,N-Dialkyl-N'-arylharnstoffe in guter Ausbeute liefert. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß Nitroaromaten oder Nitroaromat-Arylamin-Gemische mit Dialkylaminen und Kohlenmonoxid bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck in Gegenwart von Schwefel und/oder Schwefelverbindungen umgesetzt werden, gekennzeichnet dadurch, daß die Umsetzung in alkoholischer Lösung durchgeführt und mindestens eine Sauerstoffvanadiumverbindung mit mindestens einer direkten Sauerstoff-Vanadium-Bindung als Katalysatorkomponente verwendet wird.

Als Lösungsmittel der erfindungsgemäßen Umsetzung sind primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole mit einer, zwei oder auch mehreren OH-Gruppen und 1 bis 16 Kohlenstoffatomen pro Molekül geeignet. Vorzugsweise werden niedere Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Propanol, n-Butanol, Ethylenglykol, Diethylenglykol oder ihre Gemische verwendet.

Als Katalysatorkomponente geeignete Sauerstoffvanadiumverbindungen sind:

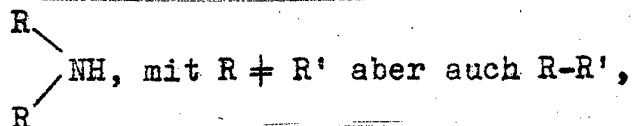
- Vanadiumoxide wie V_2O_5 , V_2O_4 , V_2O_3 und alle davon abgeleiteten hydroxylgruppenenthaltenden Formen;
- Mischoxide von Vanadiumoxiden mit anderen Hauptgruppen- und Übergangsmetalloxiden wie $(MgO)_x \cdot (V_2O_5)_y$, $(BaO)_x \cdot (V_2O_5)_y$, $(Al_2O_3)_x \cdot (V_2O_5)_y$, $(FeO)_x \cdot (V_2O_5)_y$, $(Fe_2O_3)_x \cdot (V_2O_5)_y$;
 $x, y =$ ganzzahlige Indizes und $x \geq 1, y \geq 1$;
- Alle das Vanadylkation VO^{2+} enthaltenden Komplexe und Salze;
- Vanadiumoxytrihalogenide VOX_3 ;
- Ester und Amide der hypothetischen Vanadiumsäure;
- Vanadate der allgemeinen Formel $M_kV_lO_m \cdot (H_2O)_n$
 $M =$ Alkalimetallkation, NH_4^+ , kationische organische Stickstoffverbindung,
 $k, l, m, n =$ ganzzahlige Indizes mit $k, l \geq 1, m \geq 3, n \geq 0$
und davon abgeleitete Thiooxovanadate.

Vorzugsweise werden Vanadiumoxide, Eisenvanadiummischoxide und/oder Alkalimetallvanadate ohne Hydratwasser verwendet. Schwefel und/oder Schwefelverbindungen sind notwendige Komponenten des Katalysators. Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet sind beispielsweise Schwefel in beliebiger elementarer Form, Kohlenoxysulfid (COS) sowie organische und anorganische Schwefelverbindungen, die unter den Reaktionsbedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens in situ COS bzw. N,N-Dialkylammonium-N',N'-dialkylthiocarbamate bilden, wie z. B. Sulfide, Hydrogensulfide, Disulfide und Polysulfide von Alkalimetallen und ihre analogen Ammoniumverbindungen, deren Kation NH_4^+ aber auch eine kationische organische Stickstoffverbindung sein kann, Schwefelwasserstoff, Thiole, Dialkyl-, Diaralkylsulfide bzw. -disulfide, organische Thiocarbonate und Thiocarbamate sowie Thioharnstoffe und substituierte Thioharnstoffe.

Vorzugsweise wird unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten elementarer Schwefel, feingemahlen oder in anderer fein verteilter Form eventuell auch auf geeigneten Trägermaterialien verwendet.

Ausgangsverbindungen für das erfindungsgemäße Verfahren sind:

1. a) **Nitroaromaten**, wie alle substituierten und unsubstituierten aromatischen Mono-, Di- und Polynitroverbindungen mit vorzugsweise 6 bis 20 Kohlenstoffatomen pro Molekül.
Beispiele solcher Nitroaromaten sind Nitrobenzen, Nitronaphthalene, Nitrotoluene, Nitrochlorbenzene, Nitrobrombenzene, Nitroxylene, Nitrodichlorbenzene, Nitrochlortoluene, Nitrocumene, Nitromesitylen, Dinitrotoluene, Dinitroxylene, Dinitrodiphenyle, Dinitrodiphenylether, Dinitrodiphenylmethane, 4-Chlor-4'-nitrodiphenylether.
1. b) **Nitroaromat-Arylamin-Gemische** können oft vorteilhaft anstelle der unter 1. a) genannten, reinen Nitroaromaten verwendet werden. Zweckmäßig wird stets das Arylamin im Gemisch verwendet, das sich während der erfindungsgemäßen Umsetzung zwangsläufig aus dem Nitroaromaten mit bildet und somit den gleichen Arylrest wie dieser besitzt. Beispiele solcher Gemische sind Nitrobenzen/Anilin; 4-Nitro-2-chlortoluen/3-Chlor-4-methyl-anilin; 4-Nitrocumen/4-Isopropylanilin; 4-Chlor-4'-nitrodiphenylether/4-(4'-Chlorphenoxy)anilin; Dinitrotoluene/Aminonitrotoluene/Tolyldiamine.
Die Molverhältnisse zwischen Nitroaromat und Arylamin sind dabei weitgehend frei wählbar; wobei aber eine zu große Konzentration an Arylamin die Selektivität der N,N-Dialkyl-N'-arylharnstoffbildung nachteilig beeinflusst. Nitroaromat-Arylamin-Gemische werden meist dann anstelle der unter 1. a) genannten reinen Nitroaromaten verwendet, wenn das erfindungsgemäße Verfahren kontinuierlich im Kreislauf oder diskontinuierlich, chargenweise unter teilweiser Rückführung der Reaktionslösung durchgeführt wird.
2. **Dialkylamine**, wie alle aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen und cyclischen, sekundären Amine mit vorzugsweise 2 bis 20 Kohlenstoffatomen pro Molekül, die als reagierende funktionelle Gruppe



besitzen und deren sonstige Molekülreste R, R' unter den Reaktionsbedingungen praktisch inert sind. Mit dem Begriff „Dialkylamin“ werden hier und weiterhin auch cyclische sekundäre Amine bezeichnet, bei denen die Molekülreste R und R' in irgendeiner Weise direkt miteinander verbunden sind.

Beispiele geeigneter Dialkylamine sind Dimethylamin, Diethylamin, Di-n-propylamin, Di-n-butylamin, Methylethylamin, N-Methyl-N-n-butylamin, Dibenzylamin, N-Methyl-N-benzylamin, N-Methyl-N-isopropylamin, N-Methyl-N-cyclohexylamin, Piperidin, Morpholin u. a. vorzugsweise werden Dimethylamin oder Diethylamin verwendet.

3. **Gasförmiges Kohlenmonoxid.** Dabei ist es für die Wirtschaftlichkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens wesentlich, daß an die Reinheit des Kohlenmonoxids keine besonderen Anforderungen gestellt werden müssen. Das Kohlenmonoxid kann etwas CO_2 , O_2 , SO_2 , H_2O , Inertgase, H_2S und H_2 enthalten. Selbst 33 Vol.-% H_2 im Kohlenmonoxid haben keinen negativen Einfluß auf die Umsetzung.

Die Mischung der Ausgangsstoffe, des alkoholischen Lösungsmittels und des Katalysatorsystems aus Schwefel und/oder Schwefelverbindungen und mindestens einer Sauerstoffvanadiumverbindung bildet das Reaktionsgemisch des erfindungsgemäßen Verfahrens. Das Reaktionsgemisch des erfindungsgemäßen Verfahrens kann außer den Ausgangsstoffen, den Komponenten des Katalysatorsystems und dem Lösungsmittel noch weitere Substanzen enthalten, beispielsweise die während der Umsetzung immer mit entstehenden Nebenprodukte wie N-Arylcarbamate, N,N'-Diarylarnststoffe, N-Arylformamide, Azo- und Azoxyverbindungen. Es hat sich gezeigt, daß die Ergebnisse der Umsetzung des erfindungsgemäßen Verfahrens von der An- oder Abwesenheit dieser Nebenprodukte im Reaktionsgemisch in einem bestimmten Konzentrationsbereich nicht oder nur unwesentlich beeinflußt werden. Diese Substanzen werden immer dann in gewissen Mengen im Reaktionsgemisch vorliegen, wenn das erfindungsgemäße Verfahren kontinuierlich im Kreislauf oder diskontinuierlich, chargenweise unter teilweiser Rückführung der Reaktionslösung durchgeführt wird.

Im Reaktionsgemisch solle das Dialkylamin möglichst äquimolar zum Nitroaromaten vorzugsweise aber im Überschuß (1,1 bis 8 Mol pro Mol Nitroaromat) vorliegen.

Zur Umwandlung einer Nitrogruppe werden 3 Mol Kohlenmonoxid benötigt. Praktisch arbeitet man jedoch stets mit einem größeren Überschuß an Kohlenmonoxid.

Für das erfindungsgemäße Verfahren wird der Schwefel und/oder die Schwefelverbindung in solchen Mengen verwendet, daß die Gesamtschwefelmenge 2 bis 30 Mol.-% pro Nitrogruppe des eingesetzten Nitroaromaten beträgt.

Die Sauerstoffvanadiumverbindungen werden in solchen Mengen verwendet, daß im Katalysatorsystem das Molverhältnis Gesamtschwefel:Gesamtvanadium 1:1 bis 5:1 beträgt.

Alle Bestandteile der Reaktionsmischung des erfindungsgemäßen Verfahrens können in wahlweiser Reihenfolge in das Reaktionsgefäß gegeben werden. Die Reihenfolge der Zusammengabe hängt von der jeweiligen Ausführungsform, der verwendeten Apparatur und dem Aggregatzustand der Ausgangsstoffe ab. Eine geeignete diskontinuierliche Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht beispielsweise darin, daß der Nitroaromat und das alkoholische Lösungsmittel zusammen mit einem flüssigen Dialkylamin, den Katalysatorkomponenten in einen Autoklav gegeben werden, dessen Material inert gegenüber allen Bestandteilen der Reaktionsmischung unter den Reaktionsbedingungen sein muß oder der entsprechende Auskleidungen bzw. Einsätze enthält. Darauf wird Kohlenmonoxid unter Druck eingefüllt und unter Erwärmung gerührt oder geschüttelt. Das Kohlenmonoxid kann während der Umsetzung kontinuierlich nachgefüllt werden. Wird Dimethylamin als Dialkylamin verwendet, so kann es im alkoholischen Lösungsmittel gelöst, flüssig zugegeben werden aber auch gasförmig gegebenenfalls unter Druck zur Reaktionsmischung dosiert werden.

Eine geeignete kontinuierliche Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht beispielsweise darin, daß die Reaktionspartner und die Katalysatorkomponenten während des Durchgangs durch ein Druckreaktionsrohr oder eine Reaktionskesselkaskade miteinander umgesetzt werden. Die Reaktionstemperatur wird allgemein im Bereich von 110 bis 220°C gehalten. Der Reaktionsdruck liegt im allgemeinen zwischen 2 und 35 MPa. Die Reaktionszeit ist abhängig von der Konzentration der Ausgangsstoffe, vom jeweiligen Nitroaromat, dem jeweiligen alkoholischen Lösungsmittel, dem Dialkylamin, der Reaktionstemperatur, dem Reaktionsdruck, dem Katalysatorsystem und der Konzentration der Katalysatorkomponenten und beträgt etwa 15 Minuten bis 4 Stunden. Nach der Reaktion kühlt man die Reaktionsmischung ab und entspannt zur Abtrennung des gebildeten Kohlendioxids und unumgesetzten Kohlenmonoxids.

Zur Gewinnung der N,N-Dialkyl-N'-arylarnststoffe wird das flüssige Reaktionsgemisch geeigneten Abtrennungsoperationen wie Filtration, Destillation, Kristallisation oder Extraktion unterworfen. Dabei anfallende verwertbare Reaktionsanteile (Dialkylamin, Arylamin, unumgesetzter Nitroaromat, Katalysatorkomponenten u. a.) werden wieder verwendet.

Neben den N,N-Dialkyl-N'-arylarnststoffen fallen abhängig von den Reaktionsbedingungen Arylamine z. T. in solchen Mengen an, daß sie nicht immer im vollen Umfang wiederverwendbar sind, sondern anderen Zwecken zugeführt werden können.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß N,N-Dialkyl-N'-arylarnststoffe in einem einstufigen Prozeß aus Nitroaromaten oder Nitroaromat-Arylamin-Gemischen Dialkylaminen und Kohlenmonoxid in guten Ausbeuten gewonnen werden, wobei **Schwefel und/oder Schwefelverbindungen nur in katalytischen Mengen benötigt** werden. Dabei erhöht die erfindungsgemäße Umsetzung in alkoholischer Lösung besonders bei niederen Reaktionstemperaturen die Geschwindigkeit der Umsetzung, wodurch höhere Nitroaromat-Umsätze bei selektiverer Bildung der N,N-Dialkyl-N'-arylarnststoffe ermöglicht werden als bei der Umsetzung in relativ teuren, polaren, aprotischen Lösungsmitteln bzw. bei der lösungsmittelfreien Umsetzung. Für den Effekt der erfindungsgemäßen Umsetzung in alkoholischer Lösung gibt es zur Zeit keine plausible Erklärung. Er ist völlig unerwartet und im hohen Maße überraschend, da nach dem in DE-OS 2.838.754 beschriebenen, allgemein akzeptierten Stand der Technik die erfindungsgemäße Umsetzung in Alkohol eher zu N-Arylcarbamaten als zu N,N-Dialkyl-N'-arylarnststoffen führen sollte. Beim erfindungsgemäßen verfahren sind die wesentlichen Komponenten der Reaktionsmischung nahezu identisch mit denen des Verfahrens nach der DE-OS 2.838.754, das selektiv N-Arylcarbamate liefert. Trotzdem werden N-Arylcarbamate bei Einhaltung der optimalen Reaktionsbedingungen und Konzentrationsverhältnisse beim erfindungsgemäßen Verfahren nicht oder nur in vernachlässigbar kleinen Mengen gebildet.

Die Erfindung soll nachstehend an 23 Ausführungs- und 2 Vergleichsbeispielen erläutert werden.

Ausführungsbeispiel 1

0,45 m Mol feingemahlener Schwefel (14,4 mg) und 30 mg eines Eisen-Vanadium-Mischoxids ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$, 11:1) wurden zusammen mit 3 cm^3 einer 2,33 M Dimethylamin- und 1,5 M Nitrobenzenlösung in absoluten Ethanol in einem speziellen Glasgefäß in einen 25 cm^3 -Edelstahlautoklav eingesetzt. Der verschlossene Autoklav wurde 3mal mit ca. 5 MPa technischem Kohlenmonoxid gespült und danach technisches Kohlenmonoxid bis zum Ausgangsdruck von 10 MPa eingeleitet. Der Autoklav wurde in einen auf 150°C erhitzten und auf ± 4 Grad thermostatierten Heizblock eingesetzt und durch eine Schüttelvorrichtung bewegt. Der Druck stieg während der Reaktion bis auf 11,4 MPa. Nach 130 Minuten wurde der Autoklav dem Heizblock entnommen und gekühlt. Nach dem Entspannen und Öffnen wurde das flüssige Reaktionsgemisch hochdruckflüssigkeitschromatographisch analysiert. Die Analyse ergab:

Restkonzentration an Nitrobenzen	$c_{\text{NB}} = 0,06 \text{ M}$,
N,N-Dimethyl-N'-phenylharnstoffkonzentration	$c_{\text{DMPH}} = 1,16 \text{ M}$,
Anilinkonzentration	$c_{\text{A}} = 0,25 \text{ M}$,
N,N'-Diphenylharnstoffkonzentration	$c_{\text{DPH}} < 0,01 \text{ M}$,
Äthyl-N-phenylcarbamatkonzentration	$c_{\text{EPC}} = 0,06 \text{ M}$.

Vergleichsbeispiel 1

Das Ausführungsbeispiel 1 wurde ohne Eisen-Vanadium-Mischoxid wiederholt. Die HPLC-Analyse des Reaktionsgemisches ergab: $c_{\text{NB}} = 1,49 \text{ M}$, $c_{\text{DMPH}} = 0,02 \text{ M}$, $c_{\text{A}} = 0,03 \text{ M}$, $c_{\text{DPH}} = c_{\text{EPC}} = 0$.

Ausführungsbeispiele 2 bis 6

Das Ausführungsbeispiel 1 wurde mehrfach unter Variation der Reaktionsparameter (CO-Ausgangsdruck pa, CO Reaktionsdruck pr, Heizblocktemperatur ϑ und Reaktionszeit t) wiederholt, wie nachstehender Tabelle 1 zu entnehmen ist.

Vergleichsbeispiel 2

Das Ausführungsbeispiel 1 wurde wiederholt, indem die Umsetzung nicht in alkoholischer Lösung erfolgte. Es wurden 3 cm^3 einer 2,2 M Dimethylamin- und 1,5 M Nitrobenzenlösung in Acetonitril verwendet. Die Reaktionszeit betrug 120 Minuten. Die HPLC-Analyse ergab: $c_{\text{NB}} = 0,38 \text{ M}$, $c_{\text{DMPH}} = 0,87 \text{ M}$, $c_{\text{A}} = 0,28 \text{ M}$, $c_{\text{DPH}} < 0,01 \text{ M}$.

Ausführungsbeispiel 7

Das Ausführungsbeispiel 1 wurde mit 0,225 m Mol V_2O_5 (41 mg) anstelle des Eisen-Vanadium-Mischoxids wiederholt ($\vartheta = 174^\circ\text{C}$). Die HPLC-Analyse ergab: $c_{\text{NB}} = 0$, $c_{\text{DMPH}} = 1,03 \text{ M}$, $c_{\text{A}} = 0,42 \text{ M}$, $c_{\text{DPH}} = 0,03 \text{ M}$, $c_{\text{EPC}} = 0,08 \text{ M}$.

Ausführungsbeispiel 8

Das Ausführungsbeispiel 7 wurde mit nur 0,1125 m Mol V_2O_5 (20,5 mg) und mit einem Nitrobenzen-Anilin-Gemisch mit folgenden Ausgangskonzentrationen $c_{\text{NB}} = 1,5 \text{ M}$, $c_{\text{A}} = 0,5 \text{ M}$ wiederholt. Die Temperatur wurde auf 150°C gesenkt. Die HPLC-Analyse ergab: $c_{\text{NB}} = 0,37 \text{ M}$, $c_{\text{DMPH}} = 1,23 \text{ M}$, $c_{\text{A}} = 0,36 \text{ M}$, $c_{\text{DPH}} = 0,02 \text{ M}$, $c_{\text{EPC}} < 0,01 \text{ M}$.

Ausführungsbeispiel 9

Das Ausführungsbeispiel 1 wurde mit 145 mg alkohollöslichem Dimethylammoniumvanadat anstelle des Eisen-Vanadium-Mischoxids wiederholt.

Zur Herstellung dieses Dimethylammonium-Vanadats wurde V_2O_5 in einem Überschuß 25%iger, wässriger Dimethylaminlösung aufgelöst. Vom ungelösten Feststoff wurde abfiltriert und das Filtrat im Vakuum mittels Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde dann mehrere Tage im Vakuumexsikkator über KOH getrocknet.

Die Reaktionszeit betrug beim Ausführungsbeispiel 9 150 Minuten. Die HPLC-Analyse ergab: $c_{\text{NB}} = 0,2 \text{ M}$, $c_{\text{DMPH}} = 1,02 \text{ M}$, $c_{\text{A}} = 0,33 \text{ M}$, $c_{\text{DPH}} = 0,01 \text{ M}$, $c_{\text{EPC}} = 0,15 \text{ M}$.

Ausführungsbeispiele 10 bis 17

Das Ausführungsbeispiel 1 wurde mit Alkalimetananadaten anstelle von V_2O_5 mehrfach wiederholt, wobei sowohl a) Nitrobenzen ($c_{\text{NB}}^0 = 1,5 \text{ M}$) als auch b) Nitrobenzen-Anilin-Gemische ($c_{\text{NB}}^0 = 1,5 \text{ M}$, $c_{\text{A}}^0 = 0,5 \text{ M}$) und auch verschiedene Alkohole als Lösungsmittel verwendet wurden. Bedingungen und Ergebnisse enthält die nachstehende Tabelle 2.

Ausführungsbeispiel 18 bis 21

Die Ausführungsbeispiele 18 bis 21 belegen die Herstellung des wichtigen Herbizids N,N-Dimethyl-N'-(4-isopropylphenyl)Harnstoff (Isoproturon) nach dem erfindungsgemäßen Verfahren. Dazu wurde das Ausführungsbeispiel 1 mit einer 1,5 M Nitrocumenlösung in absoluten Ethanol anstelle der Nitrobenzenlösung unter Verwendung verschiedener Sauerstoffvanadiumverbindungen in sonst gleicher Weise mehrfach wiederholt. Bedingungen und Ergebnisse enthält die nachstehende Tabelle 3.

Ausführungsbeispiele 22 und 23

Die Ausführungsbeispiele 22 und 23 demonstrieren die Herstellung der Wirkstoffe N,N-Dimethyl-N'-(3-chlor-4-methylphenyl)-harnstoff (Chlortoluron) und N,N-Dimethyl-N'-[4-(4'-chlorphenoxy)phenyl]harnstoff (Chloroxuron) nach dem erfindungsgemäßen Verfahren. Dazu wurde das Ausführungsbeispiel 1 wiederholt, indem 0,225 mMol KVO_3 anstelle des Eisen-Vanadium-Mischoxids und jeweils 1,5 M Lösungen der entsprechenden Nitroaromaten verwendet wurden.

Die HPLC-Analyse ergab für Beispiel 22:

Restkonzentration an 2-Chlor-4-nitrotoluen = 0,
N,N-Dimethyl-N'-(3-chlor-4-methylphenyl)harnstoffkonzentration = 1,20 M,
3-Chlor-4-methylanilinkonzentration = 0,31 M,

und für Beispiel 23:

Restkonzentration an 4-Chlor-4'-nitrodiphenylether = 0,48 M,
N,N-Dimethyl-N'-[4-(4'-chlorphenoxy)phenyl]harnstoffkonzentration = 0,95 M,
4-(4'-Chlorphenoxy)anilinkonzentration = 0,06 M.

Tabelle 1: Ausführungsbeispiele 2 bis 6

Beispiel	pa in MPa	pr	ϑ in °C	t in min	c_{DMPH}	c_{NB} in M	c_{A}	c_{DPH}	c_{EPC}
2	10	11,5	170	125	0,92	0,01	0,47	0,02	0,18
3	10	11,0	140	130	0,68	0,49	0,12	0,01	0
4	8	8,6	170	130	0,98	0,02	0,36	0,02	0,21
5	14 ¹⁾	15,2 ¹⁾	150	140	0,90	0,47	0,14	0,01	0,03
6	6	6,2	150	120	0,57	0,44	0,14	0,01	0,03

1 technisches CO mit 33,3 Vol.-% H_2 !

Tabelle 2: Ausführungsbeispiele 10 bis 17

Beispiel	Sauerstoffvanadium- Verbindung	Variante	ϑ in °C	t in min	c_{DMPH}	c_{NB} in M	c_{A}	c_{DPH}	c_{EPC}
10	0,225 mMol NaVO_3 (28 mg)	a	150	120	0,90	0,54	0,16	0,01	0
11	0,225 mMol NaVO_3 (28 mg)	a ¹⁾	150	120	0,83	0,55	0,10	0,02	—
12	0,225 mMol NaVO_3 (28 mg)	a ²⁾	150	120	0,75	0,25	0,28	0,02	—
13	0,225 mMol NaVO_3 (28 mg)	b	150	120	1,31	0,27	0,39	0,02	0
14	0,225 mMol KVO_3 (31 mg)	a	153	120	0,94	0,02	0,22	0,01	0,05
15	0,225 mMol KVO_3 (31 mg)	a ³⁾	150	120	0,65	0,02	0,77	0,01	0
16	0,225 mMol KVO_3 (31 mg)	b	150	120	1,20	0,38	0,42	0,02	0,03
17	0,45 mMol KVO_3 (62 mg)	a	172	130	0,98	0	0,43	0,03	0,12

1 in abs. Methanol; 2 in abs. Isopropanol; 3 in 96%igem Ethanol

Tabelle 3: Ausführungsbeispiele 18 bis 21

Beispiel	Sauerstoffvanadium- verbindung	pa in MPa	ϑ in °C	t in min	c_{IP}	c_{NC} in M	$c_{\text{DCH}}^{1)}$
18	0,113 mMol V_2O_5 (20,5 mg)	10	150	120	1,10	0,50	0,038
19	0,225 mMol NaVO_3 (28 mg)	10	150	120	1,20	0,36	0,02
20	0,225 mMol NaVO_3 (28 mg)	8	170	90	0,90	0,27	0,02
21	0,225 mMol KVO_3 (31 mg)	10	150	120	1,15	0,04	0,03

1 IP = Isoproturon \cong N,N-Dimethyl-N'-(4-isopropylphenyl)harnstoff;

NC = p-Nitrocumen; DCH = sym. Dicumylharnstoff;

In allen Beispielen ist die p-Cumidinkonzentration $< 0,25$ M