

(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **268 935 A1**

4(51) C 07 C 125/065

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 C / 248 145 0

(22) 22.02.83

(44) 14.06.89

(71) VEB Synthesewerk Schwarzheide, Kombinat SYS, Schwarzheide, 7817, DD

(72) Tietz, Helmuth, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Domschke, Günter, Dr. Dipl.-Chem.; Schwetlick, Klaus, Prof. Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) **Verfahren zur Herstellung von N-Arylcarbamaten**

(57) Ziel der Erfindung ist ein weiter verbessertes Verfahren zur ökonomischen Herstellung von N-Arylcarbamaten, das ohne Phosgen arbeitet und die N-Arylcarbamate aus den Nitroaromaten in einem einstufigen Prozeß in Gegenwart wirksamerer Katalysatoren auf der Basis von Schwefel und Natrium- und/oder Kaliumvanadaten gewinnt. Wobei die N-Arylcarbamate in guter Selektivität weitgehend unabhängig vom verwendeten Alkohol gebildet werden, wenn die Gesamtschwefelmenge nur maximal 10 Mol-% pro Nitrogruppe des eingesetzten Nitroaromaten beträgt. Dazu werden Nitroaromaten mit Alkoholen und Kohlenmonoxid unter weitgehend wasserfreien Bedingungen in Gegenwart von Schwefel und/oder Schwefelverbindungen und Natrium- und/oder Kaliumvanadaten in Kombination mit quaternären Ammoniumsalzen umgesetzt.

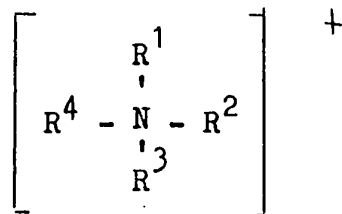
Erfindungsansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von N-Acrylcarbamaten durch Umsetzung von Nitroaromaten mit Alkoholen und Kohlenmonoxid unter weitgehend wasserfreien Bedingungen in Gegenwart von Schwefel und/oder Schwefelverbindungen, **gekennzeichnet dadurch**, daß man Katalysatorsysteme verwendet, die als Komponenten Natrium- und/oder Kaliumvanadate der allgemeinen Formel



k, l, m, n = ganzzahlige Indizes mit $k, l \geq 1, m \geq 3, n \geq 0$
in Kombination mit quaternären Ammoniumsalzen enthalten.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Natrium- und Kaliumvanadate Natriummetavanadat ($NaVO_3$), Kaliummetavanadat (KVO_3), Natriumorthoivanadat (Na_3VO_4), Kaliumorthoivanadat (K_3VO_4) und ihre Hydrate sowie alle Zwischenformen, die der allgemeinen Formel entsprechen, vorzugsweise die hydratwasserfreien Natrium- und Kaliumvanadate verwendet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß quaternäre Ammoniumsalze verwendet werden, die aus mindestens einem quaternären Ammoniumion der Struktur



und mindestens einem vorzugsweise anorganischen Anion bestehen, wobei R^1, R^2, R^3, R^4 vorzugsweise aliphatische, araliphatische, cycloaliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffreste sind und zwei oder drei dieser Reste so verbunden sein können, daß cyclische oder bicyclische quaternäre Ammoniumionen vorliegen.

4. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß quaternäre Ammoniumsalze mit den Kationen Tetramethylammonium, Triethylmethylammonium, Trimethylethylammonium, Dimethyldiethylammonium, Tetraethylammonium, Tri-n-propylmethylammonium, Tricycylmethylammonium, N,N-Dimethylpiperidinium, N,N-Dimethylmorpholinium und dgl. und den Anionen Fluorid, Chlorid, Bromid verwendet werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Nitroaromaten Nitrobenzen, Nitrotoluene, Nitrochlorbenzene, Nitroxylene, Nitrodichlorbenzene, Nitrochlortoluene, Nitrocumene oder Nitromesitylen verwendet werden.
6. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Nitroaromaten 2,4-Dinitrotoluol und/oder 2,6-Dinitrotoluol verwendet werden.
7. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Alkohole, Methanol, Ethanol, n-Propanol oder iso-Propanol verwendet werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von N-Arylcarbamaten durch Umsetzung von Nitroaromaten mit Alkoholen und Kohlenmonoxid in Gegenwart eines neuen, wirksameren Katalysatorsystems. N-Arylcarbamate sind Wirkstoffe in Pflanzenschutzmitteln und Ausgangsstoffe für die Pflanzenschutzmittel- und Polyurethanherstellung.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

N-Arylcarbamate werden technisch durch Umsetzung von Alkoholen 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. Deshalb wird seit langem versucht, N-Arylcarbamate direkt aus Nitroaromaten, Alkoholen und Kohlenmonoxid herzustellen, um mit diesem wirtschaftlicheren Einstufenprozeß die genannten Probleme zu vermeiden.

Viele Verfahren, wie z. B. DE-OS 2.342.458, DE-OS 2.555.557, DE-OS 2.603.574 benutzen dazu edelmetallhaltige Katalysatorsysteme, die technisch nicht anwendbar sind, da erhebliche Verluste der teuren Katalysatoren auftreten und relativ teures, weitgehend wasserstoffreies Kohlenmonoxid benötigt wird, um diesen Prozeß selektiv zu führen. Das Verfahren nach DE-OS 2.343.826 benutzt Selen und/oder Schwefel bzw. Verbindungen dieser Elemente in Kombination mit Basen wie Aminen und Alkalimetallcarboxylaten als Katalysatorsystem. Jedoch werden N-Arylcarbamate nur mit selenhaltigen Katalysatoren selektiv gebildet. Als Nebenprodukte treten stets Arylamine und N,N'-Diarylarnstoffe auf. Arylamine werden zum Hauptprodukt, wenn wasserhaltiger Alkohol oder Katalysatoren auf Schwefelbasis verwendet werden. Nachfolgende Varianten dieses Verfahrens (DE-OS 2.614.101, DE-OS 2.623.694, DE-OS 2.808.980 und DE-OS 2.808.990) arbeiten mit speziellen Basen und weiteren Zusätzen. Als Katalysatorbestandteile werden u. a. bicyclische Amidine, Phenole, Carbonsäuren, Alkalimetalljodide, -cyanide, -rhodanide, Oxydationsmittel und selbst die ohnehin entstehenden N-Arylamine und N,N'-Diarylarnstoffe beschrieben. All diese Verfahren besitzen den Nachteil, daß N-Arylcarbamate nur mit selenhaltigen Katalysatoren genügend selektiv gebildet werden. Diese Katalysatoren sind ebenfalls teuer und erhebliche Selenverluste nur mit extremen technologischem Aufwand vermeidbar. Die Verwendung von Selen ist selbst in geringen Mengen toxikologisch bedenklich, da verschiedene Organoselenverbindungen entstehen, die den N-Arylcarbamaten anhaften, ihnen einen unangenehmen Geruch verleihen und deren Anwendung als Pflanzenschutzmittel verbieten. Deshalb wurde mit der DE-OS 2.838.754 ein verbessertes Verfahren beschrieben, das nur mit schwefelhaltigen Mehrkomponentenkatalysatorsystemen gute N-Arylcarbamatelektivitäten erzielt. Der wesentliche Nachteil dieses Verfahrens liegt in der dazu notwendigen erheblichen Menge an elementarem Schwefel und/oder Schwefelverbindung. Die in den Ausführungsbeispielen der DE-OS 2.838.754 angegebene Gesamtmenge an Schwefel und/oder Schwefelverbindung beträgt 14,6 bis 52 Mol-% von dem eingesetzten Nitrobenzen, meist aber 37 Mol-%. Ebenso ungünstig ist die Gesamtmenge aller Katalysatorkomponenten, die oft mehr als 50 Gew.-% des eingesetzten Nitrobenzens beträgt. Das und die Verschiedenheit der heterogenen und homogenen Katalysatorkomponenten kompliziert die Abtrennungs- und Reinigungsprozesse. Das Katalysatorsystem besteht beispielsweise aus Schwefel und/oder einer Schwefelverbindung, Anilin, einem Kaliumsalz, einem Eisenoxid-Vanadinoxidgemisch und einem sekundären aliphatischen Amin. Wir fanden kürzlich durch die Anwendung von Alkalimetallvanadaten zusammen mit Schwefel und/oder Schwefelverbindungen als Katalysator ein verbessertes Verfahren, das mit einfachen, kommerziellen und billigen Katalysatoren arbeitet und N-Arylcarbamate in guter Selektivität liefert, wenn die Gesamtschwefelmenge nur maximal 10 Mol-% pro Nitrogruppe des jeweiligen Nitroaromaten beträgt. Überraschenderweise fanden wir nun, daß die Wirksamkeit dieses Katalysators weiter verbessert werden muß. Es hatte sich gezeigt, daß Methyl- und Ethyl-N-arylcarbamate aus Nitroaromaten, Methanol oder Ethanol und Kohlenmonoxid nur bei Verwendung der teuren Cäsiumvanadate in ausreichend guter Selektivität entstehen. Bei der Verwendung der billigen und handelsüblichen Natrium- und Kaliumvanadate ist das jedoch auf die Ethyl-N-arylcarbamatsynthese in Gegenwart von Kaliumvanadaten beschränkt. Die Natrium- und Kaliumvanadatkatalysatoren sind besonders bei der Herstellung von N-Arylcarbamate höherer Alkohole, wie z. B. des Pflanzenschutzmittelwirkstoffs Isopropanyl-N-phenylcarbamate (IPC) nur gering wirksam.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein weiter verbessertes Verfahren zur ökonomischen Herstellung von N-Arylcarbamaten, das ohne Phosgen arbeitet und die N-Arylcarbamate aus den Nitroaromaten in einem einstufigen Prozeß gewinnt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von N-Arylcarbamaten aus Nitroaromaten, Alkoholen und Kohlenmonoxid zu entwickeln, das mit wirksameren Katalysatoren auf der Basis von Schwefel und/oder Schwefelverbindungen und Natrium- und/oder Kaliumvanadaten arbeitet und N-Arylcarbamate in guter Selektivität weitgehend unabhängig vom verwendeten Alkohol liefert, wenn die Gesamtschwefelmenge nur maximal 10 Mol-% pro Nitrogruppe des eingesetzten Nitroaromaten beträgt.

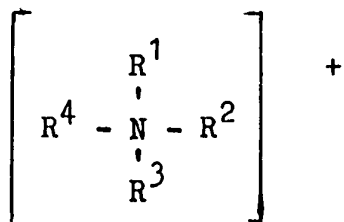
Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß Nitroaromaten mit Alkoholen und Kohlenmonoxid unter weitgehend wasserfreien Bedingungen in Gegenwart von Schwefel und/oder Schwefelverbindungen umgesetzt werden, dadurch gekennzeichnet, daß man Katalysatorsysteme verwendet, die als Komponenten Natrium- und/oder Kaliumvanadate der allgemeinen Formel



k, l, m, n = ganzzahlige Indizes mit $k \geq 1$, $l \geq 3$, $n \geq 0$

in Kombination mit quaternären Ammoniumsalzen enthalten.

Beispiele solcher Natrium- und Kaliumvanadate sind Natriummetavanadat ($NaVO_3$), Kaliummetavanadat (KVO_3), Natriumorthovanadat (Na_2VO_3), Kaliumorthovanadat (K_2VO_4) und ihre Hydrate sowie alle Zwischenformen, die der allgemeinen Formel entsprechen, wobei vorzugsweise die hydratswasserfreien Natrium- und Kaliumvanadate verwendet werden. Geeignete quaternäre Ammoniumsalze für das erfindungsgemäße Verfahren sind Verbindungen, die aus mindestens einem quaternären Ammoniumion der Struktur



und mindestens einem vorzugsweise anorganischen Anion bestehen, wobei R^1 , R^2 , R^3 , R^4 vorzugsweise aliphatische, araliphatische, cycloaliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffreste sind und zwei oder drei dieser Reste so verbunden sein können, daß cyclische oder bicyclische quaternäre Ammoniumionen vorliegen. Dabei sollen das Anion und die Kohlenwasserstoffreste unter den Reaktionsbedingungen gegenüber den Bestandteilen der Reaktionsmischung weitgehend inert sein. Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet sind quaternäre Ammoniumsalze mit den Kationen Tetramethylammonium, Triethylmethylammonium, Trimethylethylammonium, Dimethyldiethylammonium, Tetrathylammonium, Tri-n-propylmethylammonium, Trioctylmethylammonium, N,N-Dimethylpiperidinium, N,N-Dimethylmorpholinium und dgl. und den Anionen Fluorid, Chlorid, Bromid. Schwefel und/oder Schwefelverbindungen sind notwendige Komponenten des Katalysatorsystems. Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet sind beispielsweise Schwefel in beliebiger elementarer Form, Kohlenoxisulfid (COS) sowie organische und anorganische Schwefelverbindungen, die unter den Reaktionsbedingungen und mit den Reaktionspartnern oder anderen Katalysatorkomponenten des erfindungsgemäßen Verfahrens in situ Kohlenoxisulfid (COS) bilden, wie z. B. Alkalimetallsulfide, Alkalimetalldisulfide, Alkalimetallpolysulfide und ihre analogen Ammoniumsulfidverbindungen, deren Ammoniumion NH_4^+ aber auch eine kationische organische Stickstoffverbindung sein kann, Schwefelwasserstoff, Dialkyl-, Diaralkylsulfide bzw. -disulfide, organische Thiocarbonate und Thiocarbamate sowie Thioharnstoff und substituierte Thioharnstoffe. Vorzugsweise wird unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten elementarer Schwefel, fein gemahlen oder in anderer fein verteilter Form eventuell auch auf geeigneten Trägermaterialien verwendet.

Ausgangsverbindungen für das erfindungsgemäße Verfahren sind:

- 1. 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, Nitroxylene, Nitrodichlorbenzene, Nitrochlortoluene, Nitrocumene, Nitromesitylen, Dinitrotoluene, Dinitrochlorbenzene, Dinitroxylene, Dinitromesitylen, Dinitrodiphenyle, Dinitrodiphenylether, Dinitrodiphenylmethane, Trinitrodiphenylmethane und Tetranitrodiphenylmethane. Auch aromatische Di- oder Polynitroverbindungen deren Nitrogruppen schon teilweise in Carbatgruppen überführt wurden, können als Ausgangsverbindungen eingesetzt werden, wie beispielsweise Ethyl-N-(3-nitro-4-methylphenyl)-carbamate und Ethyl-N-(5-nitro-2-methylphenyl)carbamate, die als Produkte unvollständiger Umsetzung von 2,4-Dinitrotoluene mit Ethanol und Kohlenmonoxid auftreten können. Solche Nitroaromaten werden als Ausgangsverbindungen besonders dann verwendet, wenn das erfindungsgemäße Verfahren kontinuierlich im Kreislauf durchgeführt wird oder diskontinuierlich, chargenweise und unvollständig umgesetzte aromatische Di- oder Polynitroverbindungen wieder in den Prozeß rückgeführt werden.
- 2. Alkohole**, wie alle aliphatischen, cycloaliphatischen und araliphatischen Alkohole mit vorzugsweise 1 bis 20 Kohlenstoffatomen pro Molekül, die eine Hydroxylgruppe an einem primären, sekundären oder tertiären Kohlenstoffatom besitzen und deren sonstiger Molekülrest unter den Reaktionsbedingungen inert ist. Beispiele solcher Alkohole sind Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, alle isomeren Butanole, Pentanole, Hexanole, Heptanole, Octanole usw., Cyclohexanol, Benzylalkohol u. a. Vorzugsweise werden beim erfindungsgemäßen Verfahren Methanol, Ethanol, n- und iso-Propanol 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 soll wasserfrei sein, kann aber etwas CO_2 , O_2 , Inertgase und ebenfalls Wasserstoff enthalten. Selbst 10 Vol.-% H_2 im Kohlenmonoxid haben keinen negativen Einfluß auf die Umsetzung.

Die Mischung der drei Ausgangsstoffe und des Katalysatorsystems bildet das Reaktionsgemisch des erfindungsgemäßen Verfahrens bei dem in einfacher Ausführungsform der Alkohol Reaktionspartner und Lösungsmittel ist. In diesem Fall wird der Alkohol in solchen Mengen eingesetzt, daß für jede Nitrogruppe des verwendeten Nitroaromaten 8 bis 50 Hydroxylgruppen des verwendeten Alkohols vorliegen. In einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Nitroaromat und Alkohol in einem inerten Lösungsmittel gelöst, in dem auch der Katalysator gelöst bzw. suspendiert ist. In diesem Fall wird der Alkohol in solchen Mengen eingesetzt, daß für jede Nitrogruppe des verwendeten Nitroaromaten 1,2 bis 15 Hydroxylgruppen des verwendeten Alkohols vorliegen. Zur Umwandlung einer Nitrogruppe werden 3 Mol Kohlenmonoxid benötigt. Praktisch arbeitet man jedoch stets mit einem Überschuß an Kohlenmonoxid. Das Reaktionsgemisch des erfindungsgemäßen Verfahrens kann außer den Ausgangsstoffen und den Komponenten des Katalysatorsystems noch weitere Substanzen enthalten, beispielsweise die während der Umsetzung immer mit entstehenden Nebenprodukte wie Arylamine, N-Arylformamide, N,N'-Diarylharnstoffe, Azo- und Azoxiverbindungen. Deren Anwesenheit in der Reaktionsmischung ist besonders dann gegeben, wenn das erfindungsgemäße Verfahren kontinuierlich im Kreislauf oder diskontinuierlich, chargenweise unter teilweiser Rückführung der Reaktionslösung durchgeführt wird. Die Anwesenheit solcher Nebenprodukte ist nicht Gegenstand der Erfindung, da es sich gezeigt hat, daß die Ergebnisse der Umsetzung des erfindungsgemäßen Verfahrens davon nicht oder nur unwesentlich beeinflußt werden.

Für das erfindungsgemäße Verfahren wird der Schwefel und/oder die Schwefelverbindungen in solchen Mengen verwendet, daß die Gesamtschwefelmenge 5 bis 10 Mol-% pro Nitrogruppe des eingesetzten Nitroaromaten beträgt.

Die Alkalimetallvanadate werden in solchen Mengen verwendet, daß die Vanadinmenge im Reaktionsgemisch 5 bis 20 Mol-% pro Nitrogruppe des eingesetzten Nitroaromaten beträgt. Die quaternären Ammoniumsalze werden in solchen Mengen verwendet, daß ihre Konzentration 1 bis 20 Mol-% pro Nitrogruppe des eingesetzten Nitroaromaten beträgt.

Bei der Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, die ein inertes Lösungsmittel verwendet, werden vorzugsweise polare aprotische Lösungsmittel mit ausreichendem Lösungsvermögen für die Alkalimetallvanadate eingesetzt wie Acetonitril, Tetramethylharnstoff, Dialkylsulfoxide, Sulfone, Dimethylformamid, N-Methyloxazon, Ester und Ketone.

Alle Bestandteile der Reaktionsmischung des erfindungsgemäßen Verfahrens können in wahlweiser Reihenfolge in das Reaktionsgefäß gegeben werden. Die Reihenfolge der Zugabe hängt von der jeweiligen Ausführungsform und der verwendeten Apparatur ab.

Eine geeignete diskontinuierliche Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht beispielsweise darin, daß Nitroaromat, Alkohol und gegebenenfalls ein Lösungsmittel zusammen mit 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. Kohlenmonoxid kann während der Umsetzung kontinuierlich nachgefüllt 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 Reaktionskesselskaskade miteinander umgesetzt werden. Die Reaktionstemperatur wird allgemein im Bereich von 120 bis 220°C gehalten.

Der Reaktionsdruck liegt im allgemeinen zwischen 10 und 35 MPa. Die Reaktionszeit ist abhängig von dem jeweiligen Nitroaromaten, dem Alkohol, der Reaktionstemperatur, dem Reaktionsdruck, dem Katalysatorsystem und der Menge der Katalysatorkomponenten und beträgt etwa 15 Minuten bis 4 Stunden. Nach der Reaktion kühlt man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur ab und entspannt das Reaktionsgemisch. Zur Gewinnung der N-Arylcarbamate wird das flüssige Reaktionsgemisch geeigneten Abtrennungsoptionen wie Filtration, Extraktion, Destillation oder Kristallisation unterworfen. Dabei anfallende, verwertbare Reaktionsanteile (Katalysatorkomponenten, Alkohol u. a.) werden wieder verwendet.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß eine genügend selektive Bildung von N-Arylcarbamaten in einem einstufigen Prozeß aus Nitroaromaten, Alkoholen und Kohlenmonoxid in Gegenwart eines wirksameren Katalysators auf der Basis von Schwefel und Natrium- und/oder Kaliumvanaden möglich ist, wenn die Gesamtschwefelmenge nur maximal 10 Mol-% pro Nitrogruppe des eingesetzten Nitroaromaten beträgt.

Die Erfindung soll nachstehend an 5 Ausführungsbeispielen und 2 Vergleichsbeispielen erläutert werden.

Ausführungsbeispiel 1

0,45 mMol fein gemahlener Schwefel (14,4 mg), 0,45 mMol Natriummetavanadat (NaVO_3 , 55 mg) und 0,225 mMol Tetraethylammoniumchlorid (Et_4NCl , 37 mg) wurden zusammen mit 3 cm^3 1,5 M Nitrobenzen in absoluten Ethanol in einem speziellen Glasgefäß in einen 25-cm^3 -Edelstahlautoklav eingesetzt. Der verschlossene Autoklav wurde 3mal mit etwa 5 MPa Reinstkohlenmonoxid gespült und danach wurde Reinstkohlenmonoxid bis zum Ausgangsdruck von 24,5 MPa eingeleitet. Der Autoklav wurde in einen auf 180°C erhitzten Heizblock eingesetzt und dadurch eine Schüttelvorrichtung bewegt. Der Druck stieg während der Reaktion bis auf 28,4 MPa. Nach 2 Stunden wurde der Autoklav dem Heizblock entnommen und gekühlt. Nach dem Entspannen und Öffnen wurde der Inhalt des Glaseinsatzes hochdruckflüssigkeitschromatographisch analysiert. Die Analyse ergab:

Restkonzentration an Nitrobenzen	$c_{\text{NB}} = 0,03 \text{ M}$,
Ethyl-N-phenylcarbamatkonzentration	$c_{\text{EPC}} = 1,16 \text{ M}$,
Anilinkonzentration	$c_{\text{A}} = 0,30 \text{ M}$,
N,N'-Diphenylharnstoffkonzentration	$c_{\text{DPH}} = 0,05 \text{ M}$.

Vergleichsbeispiel 1

Das Ausführungsbeispiel 1 wurde ohne Et_4NCl wiederholt. Der Ausgangsdruck betrug 24,5 MPa, der Reaktionsdruck 28,4 MPa. Die HPLC-Analyse ergab: $c_{\text{NB}} = 1,06 \text{ M}$, $c_{\text{EPC}} = 0,25 \text{ M}$, $c_{\text{A}} = 0,17 \text{ M}$, $c_{\text{DPH}} = 0,02 \text{ M}$.

Ausführungsbeispiel 2

Das Ausführungsbeispiel 1 wurde wiederholt, indem anstelle von Et_4NCl 0,45 mMol Tetramethylammoniumchlorid (Me_4NCl , 49,5 mg) verwendet wurden.

Der Reaktionsdruck betrug 28,9 MPa. Die HPLC-Analyse ergab: $c_{\text{NB}} = 0,08 \text{ M}$, $c_{\text{EPC}} = 1,03 \text{ M}$, $c_{\text{A}} = 0,23 \text{ M}$, $c_{\text{DPH}} = 0,10 \text{ M}$.

Ausführungsbeispiel 3

Das Ausführungsbeispiel 1 wurde wiederholt, indem anstelle von Et_4NCl 97,5 mg eines handelsüblichen Phasentransferkatalysators (etwa 0,226 mMol Trioctylmethylammoniumchlorid) verwendet wurden.

Der Reaktionsdruck betrug 27,2 MPa. Die HPLC-Analyse ergab:

$c_{\text{NB}} = 0,04 \text{ M}$, $c_{\text{EPC}} = 1,10 \text{ M}$, $c_{\text{A}} = 0,28 \text{ M}$, $c_{\text{DPH}} = 0,04 \text{ M}$.

Ausführungsbeispiel 4

Das Ausführungsbeispiel 4 wurde zur Herstellung von Methyl-N-phenylcarbamate (MPC) durchgeführt, indem das Ausführungsbeispiel 3 mit 3 cm^3 1,5 M Nitrobenzen in absoluten Methanol anstelle der ethanolischen Lösung wiederholt wurde.

Der Reaktionsdruck betrug 29,9 MPa. Die HPLC-Analyse ergab: $c_{\text{NB}} = 0,01 \text{ M}$, $c_{\text{MPC}} = 1,19 \text{ M}$, $c_{\text{A}} = 0,34 \text{ M}$, $c_{\text{DPH}} = 0,03 \text{ M}$.

Vergleichsbeispiel 2

Das Ausführungsbeispiel 4 wurde ohne handelsüblichen Phasentransferkatalysator wiederholt. Der Reaktionsdruck betrug 26,0 MPa. Die HPLC-Analyse ergab:

$c_{NB} = 0,69 \text{ M}$, $c_{MPC} = 0,63 \text{ M}$, $c_A = 0,23 \text{ M}$, $c_{DPH} = 0,02 \text{ M}$.

Ausführungsbeispiel 5

Das Ausführungsbeispiel 4 wurde wiederholt, indem anstelle von Reinstkohlenmonoxid ein Kohlenmonoxid mit 10 Vol.-% H_2 verwendet wurde. Der Ausgangsdruck betrug 26,9 MPa, der Reaktionsdruck 31,9 MPa. Die HPLC-Analyse ergab:

$c_{NB} = 0,15 \text{ M}$, $c_{MPC} = 1,12 \text{ M}$, $c_A = 0,26 \text{ M}$, $c_{DPH} = 0,05 \text{ M}$.