



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

232333

(11)

(B1)

(22) Prihlášené 29 04 83  
(21) (PV 3024-83)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 F 9/18  
C 07 C 79/26  
//A 01 N 57/14

(40) Zverejnené 18 06 84

(45) Vydané 15 07 86

(75)  
Autor vynálezu

DEMOVIČ STANISLAV ing., PEZINOK, HAUSKRECHT  
PETER ing., BRATISLAVA

(54) Spôsob znižovania obsahu 3-metyl-4-nitrofenolu v technickom  
0,0-dimetyl-0-/3-metyl-4-nitrofenyl/tiofosfátu

Vynález rieši znižovanie obsahu 3-metyl-4-nitrofenolu v technickom 0,0-dimetyl-0-/3-metyl-4-nitrofenyl/tiofosfátu extrakciou s vodným roztokom uhličitanu sodného a hydroxidu sodného. Extrakcia sa výhodne robí s postupným pridávaním roztoku hydroxidu sodného. Výhodne je použitie protiprúdnej extrakcie v najmenej dvoch extrakčných stupňoch. Výhodne sa použije ekvimolárne množstvo hydroxidu sodného vzhľadom na 3-metyl-4-nitrofenol.

Vynález možno použiť pri znižovaní obsahu 3-metyl-4-nitrofenolu v 0,0-dimetyl-0-/3-metyl-4-nitrofenyl/tiofosfátu, ktorý sa používa ako insekticíd.

Vynález sa týka znižovania obsahu 3-metyl-4-nitrofenolu v technickom 0,0-dimetyl-0-/3-metyl-4-nitrofenyl/tiofosfátu extrakciou.

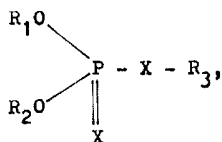
0,0-dimetyl-0-/3-metyl-4-nitrofenyl/tiofosfát sa používa ako účinný insekticíd predovšetkým v poľnohospodárstve. Je omnoho menej jedovatý pre teplokrvné živočíchy ako 0,0-dimetyl-0-/4-nitrofenyl/tiofosfát. Najčastejšie sa 0,0-dimetyl-0-/3-metyl-4-nitrofenyl/tiofosfát pripravuje reakciou 0,0-dimetylchlórtiofosfátu s 3-metyl-4-nitrofenolom.

Príprava v prítomnosti kyseliny viažuceho činidla, alebo v prítomnosti medi je popísaná napr. v brit. pat. č. 670 030 a v NSR pat. č. 814 297. Franc. pat. č. 1 266 417 popisuje prípravu 0,0-dimetyl-0-/3-metyl-4-nitrofenyl/tiofosfátu tak, že sa k zmesi 3-metyl-4-nitrofenolu,  $K_2CO_3$  a práškovej medi v toluénovom prostredí pridáva 0,0-dimetylchlórtiofosfát. Franc. pat. č. 1 272 685 používa ako reakčné prostredie chlórbenzén. Kondenzácia 0,0-dimetylchlórtiofosfátu s 3-metyl-4-nitrofenolom v bezvodnom acetóne, metylketóne za prítomnosti  $Na_2CO_3$  pri teplote refluxu popisuje USA pat. č. 2 520 393, brit. pat. č. 644 610, franc. pat. č. 957 803. Prípravu 0,0-dialkyl-/4-nitrofenyl/tiofosfátu reakciou 0,0-dialkylchlórtiofosfátu s 4-nitrofenolátom sodným v chlór-benzénovom, etanolicom, prípadne vodnom prostredí popisuje Fletcher J. Am. Chem. Soc. 70 3943 (1948).

Príprava 0,0-dimetyl-0-/3-metyl-4-nitrofenyl/tiofosfátu reakciou 0,0-dimetylchlórtiofosfátu s 3-metyl-4-nitrofenolom je popísaná v Schutz Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, 40 4322. Výrobu 0,0-dimetyl-0-/3-metyl-4-nitrofenyl/tiofosfátu reakciou 0,0-dimetylchlórtiofosfátu s 3-metyl-4-nitrofenolátom alkalického kovu, alebo 3-metyl-4-nitrofenolom v prítomnosti činidel viažujúcich kyseliny popisuje čs. pat. č. 89 124.

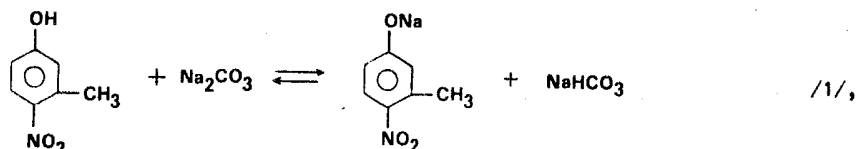
Insekticídny prípravok 0,0-dimetyl-0-/3-metyl-4-nitrofenyl/tiofosfát a spôsob jeho výroby reakciou 0,0-dimetylchlórtiofosfátu s 3-metyl-4-nitrofenolom, alebo jeho alkalickou soľou je popísaný v jap. patentoch č. 28 075 (1959) a č. 30 541 (1959), ďalej v NSR pat. č. 1 116 790, USA patente č. 3 091 565.

Čistenie organofosforových pesticídov obecného vzorca



kde  $R_1$  a  $R_2$  je alkyl s 1 až 4 atómami C, X je O, alebo S a  $R_3$  je aryl, prípadne aryl substitúovaný alkylom, halogénmi alebo nitroskupinou, pričom sa nečistoty oddestilujú vodnou parou, popisuje čs. AO č. 211 804. Prípravu 0,0-dimetyl-0-/3-metyl-4-nitrofenyl/tiofosfátu reakciou 3-metyl-4-nitrofenolu s 0,0-dimetylchlórtiofosfátom v prítomnosti  $K_2CO_3$  v metyletylketóne, pričom sa reakčná zmes ochladí a vylúčená soľ sa odsaje, popisuje G. Schrader, Die Entwicklung neuer insektizider Phosphorsäure Ester, Verlag Chemie GMBH Weinheim str. 293 (1963).

Extrakcia 3-metyl-4-nitrofenolu z technického 0,0-dimetyl-0-/3-metyl-4-nitrofenyl/tiofosfátu sa robí najčastejšie s vodným roztokom  $Na_2CO_3$  je nebezpečie, že sodná soľ 3-metyl-4-nitrofenolu, alebo  $NaHCO_3$  vykryštalizuje. Extrakcia sa dá popísať chemickou rovnicou 1



Rýchlosť extrakcie závisí od difúzie 3-metyl-4-nitrofenolu na fázové rozhranie 0,0-dimetyl-0-/3-metyl-4-nitrofenyl/tiofosfátu a vodnej vrstvy, od veľkosti fázového rozhrania, od rýchlosti chemickej reakcie /1/ a od iných faktorov. Rýchlosť chemickej reakcie /1/ je priamoúmerná koncentrácii  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Vzhľadom k tomu, že koncentrácia  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  v roztoku klesá, klesá aj reakčná rýchlosť chemickej reakcie /1/ až sa vytvorí rovnováha.

Pri malých reakčných rýchlostiach a pri rovnováhe chemickej reakcie /1/ je extrakcia ekonomicky neúnosná. Z toho dôvodu sa robí extrakcia vo viacerých extrakčných stupňoch s použitím čerstvých roztokov  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , alebo v protiprúdovom usporiadaní vodného roztoku a 0,0-dimetyl-0-/3-metyl-4-nitrofenyl/tiofosfátu v jednotlivých extrakčných stupňoch. Protiprúdna extrakcia sa robí vtedy, ak sa chce získať koncentrovanejší vodný roztok 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného. Pri použití 1,5 % hmot. vodného roztoku  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  na extrakciu nie je ekonomicky únosné získať vodné roztoky s obsahom vyše 1,5 % hmot. 3-metyl-4-nitrofenolu, čo je nevýhoda hlavne preto, že vznikajú veľké objemy vôd, ktoré sa horšie spracúvajú pri získavaní jednotlivých komponentov z týchto vôd.

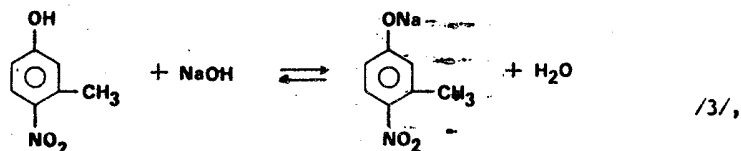
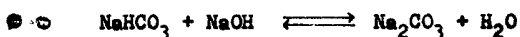
Vyššie uvedené nedostatky sú odstránené spôsobom čistenia 0,0-dimetyl-0-/3-metyl-4-nitrofenyl/tiofosfátu, podstatu ktorého spočíva v tom, že sa 3-metyl-4-nitrofenol/extrahuje z technického 0,0-dimetyl-0-/3-metyl-4-nitrofenyl/tiofosfátu vodným roztokom hydroxidu a uhličitanu sodného. Molárny pomer  $\text{NaOH} : \text{Na}_2\text{CO}_3$  je 0,1 : 1 až 100 : 1, molárny pomer 3-metyl-4-nitrofenolu ku hydroxidu a uhličitanu sodnému je 1 : 0,5 až 1 : 5.

Extrakcia sa robí uhličitanom sodným s postupným pridávaním vodného roztoku  $\text{NaOH}$  počas extrakcie k extrakčnej zmesi.

Extrakcia sa robí v najmenej dvoch extrakčných stupňoch. Postupuje sa protiprúdne, vodný roztok z druhého extrakčného stupňa sa použije na následnú extrakciu v prvom extrakčnom stupni.

Vodný roztok z druhého extrakčného stupňa sa pri následnom použití obohatí pridaním vodného roztoku hydroxidu sodného. Molárny pomer 3-metyl-4-nitrofenolu z vodného roztoku druhého extrakčného stupňa k pridanému hydroxidu sodnému je 0,2 : 1 až 2 : 1.

Pri použití vodného roztoku  $\text{NaOH}$  pridávaného k extrakčnej zmesi prebiehajú následovné chemické rovnice 2,3



V rovnici /2/ vzniká  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , pričom súčasne sa zvyšuje reakčná rýchlosť rovnice /1/, čím sa zároveň urýchľuje extrakcia. Vedením reakcií /1,2,3/ je možné dosiahnuť také podmienky extrakcie, že extrakčná zmes obsahuje  $\text{NaHCO}_3$  a  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , ktoré majú charakter tlmivého roztoku.

Výhodou spôsobu znižovania 3-metyl-4-nitrofenolu v 0,0-dimetyl-0/3-metyl-4-nitrofenyl/tiofosfáte podľa vynálezu je získanie roztoku 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného, ktorý obsahuje 2,5 až 3,5 % hmot. 3-metyl-4-nitrofenolu, z ktorého možno získať ekonomickým spôsobom 3-metyl-4-nitrofenol, alebo jeho sodnú soľ. Pri protiprúdnej dvojestupňovej extrakcii sa spotrebuje polovičné množstvo vody a  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ako pri extrakcii dvojestupňovej a  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sa rovnakých podmienok.

Získaný 0,0-dimetyl-0-/3-metyl-4-nitrofenyl/tiofosfát má pri novom spôsobe extrakcie o 0,05 až 0,25 % hmot. 3-metyl-4-nitrofenolu menej. Príprava roztoku NaOH je nenáročná a jednoduchšia ako príprava roztoku  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , ktorý sa pripravuje z tuhého  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Pri protiprúdnom spôsobe vzniká polovičné množstvo odpadných vôd, ktoré sú koncentrovanejšie a z ktorých možno získať 3-metyl-4-nitrofenol. Vzhľadom k tomu, že extrakčná zmes obsahuje  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a  $\text{NaHCO}_3$ , ktoré tvoria tlmivý roztok, je možné dávkovanie vodného roztoku kontrolovať pomocou hodnoty pH.

Extrakcia prebieha pri hodnote pH s výhodou 8 až 10. Pri vyššom pH je určité nebezpečenie rozkladu 0,0-dimetyl-0-/3-metyl-4-nitrofenyl/tiofosfátu, alebo sprievodných nečistôt, predovšetkým hydrolyzá chlórderivátov. Pridaním NaOH k reakčnej zmesi sa zlepši jej delenie po ukončení extrakcie, predovšetkým v prvom extrakčnom stupni.

#### P r í k l a d 1

Do Erlenmayerovej banky sa dalo 200 ml 91,3 % hmot. 0,0-dimetyl-0-/3-metyl-4-nitrofenyl/tiofosfátu, ktorý obsahoval 3,2 % hmot. 3-metyl-4-nitrofenolu a 400 g 1,5 hmot. roztoku  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a 0,25% hmot. NaOH. Zmes sa miešala 4 hodiny na elektromagnetickom miešadle. Potom sa zmes nechala jednu hodinu stáť. Vodná vrstva sa oddelila od vrstvy 0,0-dimetyl-0-/3-metyl-4-nitrofenyl/tiofosfátu. Vodná vrstva obsahovala 1,87 % hmot. 3-metyl-4-nitrofenolu; 0,0-dimetyl-0-/3-metyl-4-nitrofenyl/tiofosfát obsahoval 0,42 % hmot. 3-metyl-4-nitrofenolu.

K získanému 0,0-dimetyl-0-/3-metyl-4-nitrofenyl/tiofosfátu sa pridalo v druhom extrakčnom stupni opäť 400 g 1,5 % hmot. roztoku  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Zmes sa miešala tri hodiny. Počas miešania sa k zmesi pridalo 3 ml 41,2 % hmot. vodného roztoku NaOH. Po ukončení miešania sa extrakčná zmes nechala jednu hodinu sedimentovať a potom sa vodná vrstva oddelila od 0,0-dimetyl-0-/3-metyl-4-nitrofenyl/tiofosfátu. Vodný roztok obsahoval 0,16 % hmot. 3-metyl-4-nitrofenolu; 0,0-dimetyl-0-/3-metyl-4-nitrofenyl/tiofosfát obsahoval 0,16 % hmot. 3-metyl-4-nitrofenolu. Získaný 0,0-dimetyl-0-/3-metyl-4-nitrofenyl/tiofosfát sa premyl s 400 ml vody, ktorá sa použila po oddelení na prípravu extrakčného roztoku  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a NaOH pri následnej extrakcii v druhom extrakčnom stupni.

#### P r í k l a d 2

Postupovalo sa podľa príkladu 1 s tým rozdielom, že sa pre prvý stupeň extrakcie použil vodný roztok po druhom extrakčnom stupni z príkladu 1. Počas miešania sa k extrakčnej zmesi pridalo 2 ml 43 % hmot. vodného roztoku NaOH. Vodný roztok po prvom extrakčnom stupni obsahoval 1,95 % hmot. 3-metyl-4-nitrofenolu; 0,0-dimetyl-0-/3-metyl-4-nitrofenyl/tiofosfát obsahoval 0,46 % hmot. 3-metyl-4-nitrofenolu.

Po druhom extrakčnom stupni vodný roztok obsahoval 0,14 % hmot. 3-metyl-4-nitrofenolu; 0,0-dimetyl-0-/3-metyl-4-nitrofenyl/tiofosfát sa premyl 300 ml vody.

#### P r í k l a d 3

Postupovalo sa podľa príkladu 2 s tým rozdielom, že sa na extrakciu použilo v oboch extrakčných stupňoch 300 ml roztokov. Vodný roztok po prvom extrakčnom stupni obsahoval 2,61 % hmot. 3-metyl-4-nitrofenolu a 0,0-dimetyl-0-/3-metyl-4-nitrofenyl/tiofosfát obsahoval 0,43 % hmot. 3-metyl-4-nitrofenol. Vodný roztok po druhom extrakčnom stupni obsahoval 0,23 % hmot. 3-metyl-4-nitrofenolu; 0,0-dimetyl-0-/3-metyl-4-nitrofenyl/tiofosfát obsahoval 0,17 % hmot. 3-metyl-4-nitrofenolu. Získaný 0,0-dimetyl-0-/3-metyl-4-nitrofenyl/tiofosfát sa premyl s 300 ml vody.

#### P r í k l a d 4

Postupovalo sa podľa príkladu 1 s tým rozdielom, že sa k technickému 0,0-dimetyl-0-/3-

-metyl-4-nitrofenyl/tiofosfátu pridalo 300 ml 0,3 % NaOH a 0,01 % hmot.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Po prvom extrakčnom stupni 0,0-dimetyl-0-/3-metyl-4-nitrofenyl/tiofosfát obsahoval 0,84 % hmot. 3-metyl-4-nitrofenolu.

#### Pr í k l a d 5

Postupovalo sa podľa príkladu 1 s tým rozdielom, že sa k technickému 0,0-dimetyl-0-/3-metyl-4-nitrofenyl/tiofosfátu pridalo 500 g 5 % hmot.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Počas 3 h miešania sa k zmesi pridalo 200 ml 0,5 % NaOH, získaný 0,0-dimetyl-0-/3-metyl-4-nitrofenyl/tiofosfát obsahoval 0,24 % hmot. 3-metyl-4-nitrofenolu.

#### Pr í k l a d 6

Postupovalo sa podľa príkladu 2 s tým rozdielom, že sa v prvom extrakčnom stupni pridalo počas extrakcie 20 ml 0,45 % hmot. vodného roztoku NaOH. Po prvom extrakčnom stupni 0,0-dimetyl-0-/3-metyl-4-nitrofenyl/tiofosfát obsahoval 0,48 % hmot. 3-metyl-4-nitrofenolu a po druhom extrakčnom stupni 0,15 % hmot. 3-metyl-4-nitrofenolu.

Vynález možno využiť pri čistení 0,0-dimetyl-0-/3-metyl-4-nitrofenyl/tiofosfátu, pričom sa získa kvalitnejší produkt ako pri doterajšom spôsobe a vodné roztoky extrahovadla sú koncentrovanejšie na 3-metyl-4-nitrofenol ako doteraz a 3-metyl-4-nitrofenol možno z nich získať. Spôsob možno prevádzkať na doterajšom výrobnom zariadení.

### P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob znižovania obsahu 3-metyl-4-nitrofenolu v technickom 0,0-dimetyl-0-/3-metyl-4-nitrofenyl/-tiofosfáte extrakciou, vyznačujúci sa tým, že sa extrakcia robí vodným roztokom uhličitanu sodného a hydroxidu sodného, pričom molárny pomer hydroxidu sodného k uhličitanu sodnému je 0,1 : 1 až 100 : 1 a molárny pomer 3-metyl-4-nitrofenolu k uhličitanu a hydroxidu sodnému je 1 : 0,5 až 1 : 5.

2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že extrakcia sa robí s vodným roztokom uhličitanu sodného a postupným pridávaním vodného roztoku hydroxidu sodného k extrakčnej zmesi počas extrakcie.

3. Spôsob podľa bodov 1 a 2, vyznačujúci sa tým, že extrakcia sa robí v najmenej dvoch extrakčných stupňoch, pričom sa postupuje protiprúdne a vodný roztok z druhého extrakčného stupňa sa použije na následnú extrakciu 3-metyl-4-nitrofenolu v prvom extrakčnom stupni.

4. Spôsob podľa bodu 3, vyznačujúci sa tým, že vodný roztok z druhého extrakčného stupňa sa pri následnom použití obohatí pridaním vodného roztoku hydroxidu sodného, pričom molárny pomer 3-metyl-4-nitrofenolu z vodného roztoku druhého extrakčného stupňa ku pridanému roztoku hydroxidu sodného je 0,2 : 1 až 2 : 1.