



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

232631
(11) (B1)

[22] Prihlásené 29 04 83
[21] (PV 3023-83)

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

[40] Zverejnené 18 06 84

[45] Vydané 15 12 86

(75)

Autor vynálezu

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

(54) Spôsob výroby O,O-dimetyl-O-(3-metyl-4-nitrofenyl)tiofosfátu

1

Vynález rieši spôsob výroby O,O-dimetyl-O-(3-metyl-4-nitrofenol)tiofosfátu kondenzáciou O,O-dimetylchlórtiofosfátu s 3-metyl-4-nitrofenolom a/alebo jeho sodnou soľou v prítomnosti chlórrovodík viažúceho činidla.

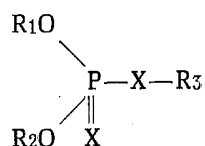
Kondenzácia prebieha v prítomnosti kryštalického, alebo roztoku 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného a minerálnych solí z predchádzajúcej kondenzácie.

Vynález možno využiť pri výrobe O,O-dimetyl-O-(3-metyl-4-nitrofenyl)tiofosfátu, ktorý sa používa najčastejšie ako insekticíd.

2

Vynález sa týka prípravy O,O-dimetyl-O-(3-metyl-4-nitrofenyl)tiofosfátu kondenzáciou O,O-dimetylchlórtiofosfátu s 3-metyl-4-nitrofenolátom sodným v prítomnosti chlorovodík viažuceho činidla.

O,O-dimetyl-O-(3-metyl-4-nitrofenyl)tiofosfát sa používa ako účinný insekticíd predovšetkým v poľnohospodárstve. Je omnoho menej jedovatý pre človeka a pre teplokrvné živočíchy ako O,O-dimetyl-O-(4-nitrofenyl)tiofosfát. Najčastejšie sa O,O-dimetyl-O-(3-metyl-4-nitrofenyl)tiofosfát pripravuje reakciou O,O-dimetylchlórtiofosfátu s 3-metyl-4-nitrofenolom. Príprava v prítomnosti kyseliny viažúceho činidla, alebo v prítomnosti práškovej medi je popísaná napr. v brit. pat. č. 670 030 a v NSR pat. č. 814 297. Francúzky pat. č. 1 266 417 popisuje prípravu O,O-dimetyl-O-(3-metyl-4-nitrofenyl)tiofosfátu v prítomnosti uhličitánu draselného a práškovej medi v toluénovom prostredí reakciou O,O-dimetylchlórtiofosfátu s 3-metyl-4-nitrofenolátom sodným alebo draselným. Franc. pat. č. 1 272 685 používa ako reakčné prostredie chlórbenzén. Kondenzácia O,O-dimetylchlórtiofosfátu s 3-metyl-4-nitrofenolom v bezvodom acetóne, metylketóne za prítomnosti uhličitánu sodného pri teplote refluxu popisuje USA pat. číslo 2 520 393, brit. pat. č. 644 610, franc. pat. č. 957 803; prípravu O,O-dialkyl-O-(4-nitrofenyl)tiofosfátu reakciou O,O-dialkylchlórtiofosfátu s 4-nitrofenolátom sodným v chlórbenzénovom, etonolickom, prípadne vodnom prostredí, popisuje Fletcher v J. Am. Soc. 70 3943 (1948). Príprava O,O-dimetyl-O-(3-metyl-4-nitrofenyl)tiofosfátu reakciou O,O-dimetylchlórtiofosfátu s 3-metyl-4-nitrofenolom je popísaná v Schultz Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, 40 4322. Výrobu O,O-dimetyl-O-dimetyl-O-(3-metyl-4-nitrofenyl)tiofosfátu reakciou O,O-dimetylchlórtiofosfátu s 3-metyl-4-nitrofenolátom alkalického kovu, alebo 3-metyl-4-nitrofenolom v prítomnosti činidiel viažúcich kyseliny popisuje čs. pat. č. 89 124. Insekticídny prípravok O,O-dimetyl-O-(3-metyl-4-nitrofenyl)tiofosfát a spôsob jeho výroby reakciou O,O-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 patente č. 1 116 790, USA patente č. 3 091 565. Čistenie organofosforových pesticidov obecného vzorca



kde R₁ a R₂ je alkyl s 1 až 4 atomami C, X je O alebo S a R₃ je aryl, prípadne aryl substituovaný alkylom, halogénmi a/alebo nitroskupinou, pričom sa nečistoty odestilujú vodnou parou, popisuje čs. pat. č. 129 591.

Prípravu O,O-dimetyl-O-(3-metyl-4-nitrofenyl)tiofosfátu podľa čs. pat. č. 89 124 a č. 129 591, pričom sa počas reakcie voda azeotropicky oddestiluje, popisuje čs. AO číslo 211 804. Prípravu O,O-dimetyl-O-(3-metyl-4-nitrofenyl)tiofosfátu reakciou 3-metyl-4-nitrofenolu s O,O-dimetylchlórtiofosfátom v prítomnosti K₂CO₃ v metyletylketóne, pričom sa reakčná zmes schladí a vylúčená soľ sa odsaje, popisuje G. Schrader, Die Entwicklung neuer insektizider Phosphorsäure Ester, Verlag Chemie GMBH Weinheim str. 293 (1963).

V horeuvedených literárnych odkazoch sa venuje iba mála pozornosť oddeľovaniu pripraveného roztoku O,O-dimetyl-O-(3-metyl-4-nitrofenyl)tiofosfátu od nezreagovaných, alebo vzniklých solí.

Vyššie uvedené nedostatky sú odstránené spôsobom výroby O,O-dimetyl-O-(3-metyl-4-nitrofenyl)tiofosfátu, podstata ktorého spočíva v tom, že O,O-dimetyl-O-(3-metyl-4-nitrofenyl)tiofosfát sa pripravuje kondenzáciou O,O-dimetylchlórtiofosfátu s 3-metyl-4-nitrofenolátom sodným v prítomnosti chlorovodík viažúceho činidla v prostredí aromatického uhlovodíka a vody. Kondenzácia prebieha v prítomnosti kryštallického a/alebo roztoku 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného koncentrácie 5 až 95 % hmot. a minerálnych solí z prechádzajúcej kondenzácie.

Postupom podľa vynálezu sa dosiahne lepšie využitie 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného, prípadne 3-metyl-4-nitrofenolu a chlorovodík viažúceho činidla, alebo katalyzátora. Vzhľadom na k reakcii pridávaný 3-metyl-4-nitrofenolát sodný, alebo 3-metyl-4-nitrofenol sa dosiahne lepší výťažok ako u dosiaľ známych postupov. Pretože sa využije 3-metyl-4-nitrofenolát sodný, prípadne 3-metyl-4-nitrofenol, zníži sa množstvo odpadných vôd a obsah derivátov 3-metyl-4-nitrofenolu v nich, čím sa zlepši životné prostredie. Prevedenie vynálezu je jednoduché a v podstate si nevyžaduje nové náklady a dá sa previesť na súčasnom výrobnom zariadení.

Príklad 1

Do trojhrdlej baňky opatrenej miešadlom, spätným chladičom, teplomerom a deliacim lievikom sa dalo 500 ml toluénu, 75 g technického 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného obsahujúceho 77,5 % hmot. 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného a 10 g technického K₂CO₃. Zmes sa vyhriala za miešania do mierneho varu. Deliacim lievikom sa k reakčnej zmesi dávkovalo 180 ml 30,1 % hmot. toluénového roztoku O,O-dimetylchlórtiofosfátu. Reakčná zmes sa udržiavala 1 h pri miernom refluxe. Potom sa azeotropicky oddestilovala voda. Po oddelení vody reakčná zmes reagovala ešte tri hodiny pri teplote 108 °C. Po ukončení reakcie sa obsah baňky ochladil a toluénový roztok O,O-dimetyl-O-(3-metyl-4-nitrofenyl)tiofosfátu sa oddelil od tu-

hých častíc nezreagovaného 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného, K_2CO_3 a reakciou vzniklého NaCl. Výťažok O,O-dimetyl-O-(3-metyl-4-nitrofenyl) tiofosfátu vzhľadom na do reakcie daný 3-metyl-4-nitrofenolát sodný bol 81,2 %.

Príklad 2

Postupovalo sa podľa príkladu 1 s tým rozdielom, že po ochlazení reakčnej zmesi pridalo 10 ml vody. Tekutý obsah baňky sa odlial od nerozpustených solí, ktoré boli vykryštalizované na stenách baňky. Získalo sa 673 ml toluénového roztoku O,O-dimetyl-O-(3-metyl-4-nitrofenyl) tiofosfátu; výťažok vzťahovaný na 3-metyl-4-nitrofenolát sodný bol 80,4 %.

Príklad 3

Postupovalo sa podľa príkladu 1 s tým rozdielom, že sa v reakčnej baňke nechali vykryštalizované soli z pokusu podľa príkladu 1, koncentrácia 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného bola 87,4 % hmot. a do baňky sa pridalo 65 g technického 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného s obsahom 79,6 % hmot. 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného a 3 g K_2CO_3 . Získalo sa 667 toluénového roztoku O,O-dimetyl-O-(3-metyl-4-nitrofenyl) tiofosfátu. Výťažok vzťahovaný na 3-metyl-4-nitrofenolát sodný pridávaný do baňky bol 92,5 %.

Trojnásobným opakovaním postupu podľa príkladu 3 sa dosiahli výťažky vzťahované na do reakcie daný 3-metyl-4-nitrofenolát sodný 94,2, 88,9, 89,6 %.

Príklad 4

Postupovalo sa podľa príkladu 2 s tým rozdielom, že sa v baňke nechali vykryštalizované soli po pokuse popísanom v príklade 2 a do baňky sa dalo 65 g 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného s obsahom 80,2 % hmot. 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného, 5 g K_2CO_3 . Výťažok vzťahovaný na 3-metyl-4-nitrofenol pridávaný k pokusu bol 91,2 %.

Trojnásobným opakovaním postupu podľa príkladu 4 sa dosiahli výťažky vzťahované na do reakcie daný 3-metyl-4-nitrofenolát sodný 87,8, 92,6, 92,1 %.

Príklad 5

Postupovalo sa podľa príkladu 1 s tým rozdielom, že sa k reakčnej zmesi pridalo na začiatku 20 ml 35 % hmot. roztoku 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného získaného z predchádzajúcej kondenzácie. Výťažok O,O-dimetyl-O-(3-metyl-4-nitrofenyl) tiofosfátu vzhľadom na kryštalický 3-metyl-4-nitrofenolát sodný bol 82,9 %.

Príklad 6

Postupovalo sa podľa príkladu 5 s tým rozdielom, že sa k reakčnej zmesi na začiatku pridalo 100 ml vodného roztoku s hmotnostnou koncentráciou 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného 6,2 % a 2,1 % K_2CO_3 . Výťažok O,O-dimetyl-O-(3-metyl-4-nitrofenyl) tiofosfátu vzhľadom na kryštalický 3-metyl-4-nitrofenolát sodný bol 82,4 %.

Príklad 7

Postupovalo sa podľa príkladu 5 s tým rozdielom, že sa k reakčnej zmesi pridalo na začiatku 20 ml suspenzie 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného obsahujúcej 9 g 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného a 4,1 g K_2CO_3 z predchádzajúcej kondenzácie. Výťažok O,O-dimetyl-O-(3-metyl-4-nitrofenyl) tiofosfátu vzhľadom na kryštalický 3-metyl-4-nitrofenolát sodný bol 85,7 %.

Príklad 8

Postupovalo sa podľa príkladu 2 s tým rozdielom, že sa reakcia robila v baňke, v ktorej z predchádzajúcich kondenzácií zostali nezreagované soli hmotnosti 34,5 g. 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného v nich bolo 88,6 % hmot. Výťažok O,O-dimetyl-O-(3-metyl-4-nitrofenyl) tiofosfátu vzhľadom na pridávaný 3-metyl-4-nitrofenolát sodný bol 91,4 percent.

Vynález možno využiť pri výrobe O,O-dimetyl-O-(3-metyl-4-nitrofenyl) tiofosfátu kondenzáciou O,O-dimetylchlórtiofosfátu s 3-metyl-4-nitrofenolátom sodným, pričom sa využije nezreagovaný 3-metyl-4-nitrofenolát sodný z predchádzajúcej kondenzácie.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob výroby O,O-dimetyl-O-(3-metyl-4-nitrofenyl) tiofosfátu kondenzáciou O,O-dimetylchlórtiofosfátu s 3-metyl-4-nitrofenolátom sodným v prítomnosti chlorovodíka viažúceho činidla, v prostredí aromatického uhlovodíka alebo aromatického uhlovodíka

a vody, vyznačujúci sa tým, že kondenzácia sa robí v prítomnosti kryštalického a/alebo roztoku 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného koncentrácie 5 až 95 % hmot. a minerálnych solí z predchádzajúcej kondenzácie.