

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

232630
(11) (B1)

(22) Prihlášené 29 04 83
(21) [PV 3022-83]

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

(40) Zverejnené 13 06 84

(45) Vydané 15 12 86

[75]

Autor vynálezu

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

(54) Spôsob oddelenia kryštalických solí od roztoku O,O-dimetyl-O-
-(3-metyl-4-nitrofenyl)tiofosfátu

1

2

Vynález rieši spôsob oddeľovania kryštalických solí od roztoku O,O-dimetyl-O-(3-metyl-4-nitrofenyl)-2tiofosfátu vzniklého kondenzáciou 3-metyl-4-nitrofenolu a/alebo jeho sodnej soli s O,O-dimetylchlórtiofosfátom v prítomnosti chlórrovodík viažuceho činidla.

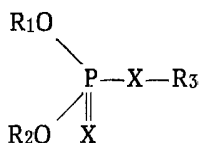
Po ukončení kondenzácie sa kryštalické soli rozpustia vo vodnom roztoku 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného alebo 3-metyl-4-nitrofenolu obsahujúceho minerálne soli pri teplote s výhodou 50 až 95 °C. Vo vodnom roztoku sa zníži obsah organických zlúčenín fosforu, síry, a/alebo chlóru a aromatických rozpúšťadiel oddestilovaním, extrakciou, alebo adsorpciou.

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

Vynález sa týka oddeľovania kryštalic-
kých solí od roztoku O,O-dimetyl-O-(3-me-
tyl-4-nitrofenyl)tiofosfátu vznikajúceho
kondenzáciou O,O-dimetylchlórtiofosfátu s
3-metyl-4-nitrofenolátom sodným alebo 3-
metyl-4-nitrofenolom a chlorovodík viažu-
cim činidlom.

O,O-dimetyl-O-(3-metyl-4-nitrofenyl)(tio-
fosfát sa používa ako účinný insekticíd pre-
dovšetkým v poľnohospodárstve. Je omnoho
menej jedovavý pre teplokrvné živočíchy
ako O,O-dimetyl-O-(4-nitrofenyl)tiofosfát.
Najčastejšie sa O,O-dimetyl-O-(3-metyl-4-ni-
trofenyl)tiofosfát pripravuje reakciou O,O-
dimetylchlórtiofosfátu s 3-metyl-4-nitrofe-
nolom. Príprava v prítomnosti kyseliny via-
žuceho činidla alebo v prítomnosti medi je
popísaná napr. v brit. pat. č. 670 030 a v
NSR pat. č. 814 297. Franc. pat. č. 12 266 417
popisuje prípravu O,O-dimetyl-O-(3-metyl-4-
nitrofenyl)tiofosfátu tak, že sa k zmesi 3-
metyl-4-nitrofenolu, K_2CO_3 a práškovej medi
v toluenovom prostredí pridáva O,O-di-
metylchlórtiofosfát. Franc. pat. č. 1 272 685
používa ako reakčné prostredie chlórben-
zén. Kondenzácia O,O-dimetylchlórtiofosfá-
tu s 3-metyl-4-nitrofenolom v bezvodovom
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 O,O-dialkyl-(4-nitrofe-
nyl)tiofosfátu reakciou O,O-dialkylchlórtio-
fosfátu s 4-nitrofenolátom sodným v chlór-
benzénovom, etanolicom, prípadne vodnom
prostredí popisuje Fletcher J. Am. Chem.
Soc. **70** 3943 (1948). Príprava O,O-dimetyl-
O-(3-metyl-4-nitrofenyl)tiofosfátu reakciou
O,O-dimetylchlórtiofosfátu s 3-metyl-4-ni-
trofenolom je popísaná v Schultz Berichte
der deutschen chem. Gesellschaft, **40** 4322.
Výrobu O,O-dimetyl-O-(3-metyl-4-nitrofe-
nyl)tiofosfátu reakciou O,O-dimetylchlórtio-
fosfátu s 3-metyl-4-nitrofenolátom alkalie-
kého kovu, alebo 3-metyl-4-nitrofenolom v
prítomnosti činidiel viažucich kyseliny po-
pisuje 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 alkalie-
kou soľou je popísaný v jap. patentoch č.
28 075 (1959) a č. 30 541 (1959), ďalej NSR
v patente č. 1 116 790, USA patente číslo
3 091 565. Čistenie organofosforových pesti-
cídov 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
substituovaný alkylom halógenmi, alebo ni-
troskupinou, pričom sa nečistoty odestilujú
vodnou parou, popisuje čs. pat. č. 129 591.

Prípravu O,O-dimetyl-O-(3-metyl-4-nitrofe-
nyl)tiofosfátu podľa čs. pat. č. 89 124 a č.
129 591, pričom sa počas reakcie voda aze-
otropicky 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 K_2CO_3 v metyletylketóne, pričom
sa reakčná zmes schladí a vylúčená sa od-
saje, popisuje G. Schrader, Die Entwicklung
neuer insektizider Phosphorsäure Ester,
Verlag Chemie GMBH Weinheim str. 293
(1963).

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

Vyššie uvedené nedostatky sú odstránené
spôsobom oddeľovania kryštalic-
kých solí od roztoku O,O-dimetyl-O-(3-metyl-4-nitrofe-
nyl)tiofosfátu, podstata ktorého spočíva v
tom, že sa pre rozpustenie kryštalic-
kých solí pridáva do roztoku po ukončení reakcie
O,O-dimetylchlórtiofosfátu s 3-metyl-4-ni-
trofenolátom sodným vodný roztok 3-metyl-4-
nitrofenolátu sodného koncentrácie až
3,5 % hmot., alebo vodný roztok 3-metyl-4-
nitrofenolu koncentrácie až 2000 mg/l.
Vodné roztoky obsahujú minerálne soli kon-
centrácie až 30 % hmot. Objemový pomer
vodného roztoku ku roztoku O,O-dimetyl-O-
-(3-metyl-4-nitrofenyl)tiofosfátu je 0,05 : 1
až 5 : 1.

Vodný roztok 3-metyl-4-nitrofenolátu sod-
ného alebo 3-metyl-4-nitrofenolu obsahuje
minerálne soli, aromatický uhľovodík v kon-
centracii 0,01 až 1 % hmot., organické zlú-
čeniny fosfátu, síry a/alebo chlóru.

Roztok 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného sa
použije pri teplote 5 až 105 °C, s výhodou
pri 50 až 95 °C.

Vodný roztok sa po rozpustení kryštalic-
kých solí pre zníženie obsahu organických
zlúčenín fosforu, síry a/alebo chlóru a aro-
matických uhľovodíkov podrobí destilácii
alebo adsorpcii.

Vodný roztok po rozpustení kryštalic-
kých solí pre zníženie obsahu organických zlúče-
nín fosforu, síry a/alebo chlóru, sa podro-
bí extrakcii organickými vo vode nerozpust-
nými zlúčeninami, s výhodou aromatických
uhľovodíkov.

Postupom podľa vynálezu je možno získať
O,O-dimetyl-O-(3-metyl-4-nitrofenyl)tiofos-
fátu vodný roztok, ktorý obsahuje 3-metyl-
4-nitrofenolát sodný, ktorý sa dá získať. V
prípade, že je na závädu zápach po rozpus-
tených organických zlúčeninách fosforu, sí-
ry a/alebo chlóru a organických rozpúšťad-
lách, je ho možné odstrániť. Výhodnejšie je
použitie uzatvorených aparátúr. Niekoľko-
násobným opakovaním postupu podľa vyná-
lezu možno dosiahnuť roztoky 3-metyl-4-ni-
trofenolátu o koncentracii 30 až 40 %, kto-
ré je možné spracovať na 3-metyl-4-nitrofe-

nolát sodný. Postupom podľa vynálezu sa zníži podstatne množstvo odpadných vôd odpadajúcich pri výrobe O,O-dimetyl-O-(3-metyl-4-nitrofenyl)tiofosfátu, podstatne sa v nich zníži obsah derivátov fenolu, čím sa zlepši životné prostredie. Zariadenie na prevedenie vynálezu je nenáročné a jednoduché.

Príklad 1

Do trojhrdlej banky opatrenej miešadlom, teplomerom a deliacim lievikom sa dalo 500 ml toluénu, 75 g 77,1 % hmot. 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného, 10 g K_2CO_3 . Zmes sa vyhriala do mierneho varu. Deliacim lievikom sa k reakčnej zmesi dávkovalo 180 mililitrov 30,5 % hmot. toluénového roztoku O,O-dimetylchlortiofosfátu. Reakčná zmes sa udržiavala pri miernom vare 6 hodín. Po ukončení reakcie sa k reakčnej zmesi pridalo 200 ml 15 °C vodného roztoku s hmotnostným obsahom 0,09 % 3-metyl-4-nitrofenolu a 5,1 % Na_2CO_3 . Po rozpustení solí sa vodná vrstva oddelila od toluénovej. Vodná vrstva obsahovala 12,4 g 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného, 0,12 g toluénu a organické zlúčeniny fosforu, síry a chlóru, ktoré sa stanovili ako organický P, ktorého bolo 0,13 gramov, S bolo 0,11 g, Cl bolo 0,02 g.

Príklad 2

Postupovalo sa podľa príkladu 1 s tým rozdielom, že sa k reakčnej zmesi po ukončení reakcie pridalo 10 ml vody a toluénový roztok sa oddelil od vykryštalizovaných solí, ktoré boli väčšinou nalepené na stenách banky. Potom sa do reakčnej banky pridala vodná vrstva z pokusu opísaného v príklade 1. Po rozpustení kryštalických solí vodný roztok obsahoval 26,3 g 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného.

Príklad 3

Postupovalo sa podľa príkladu 2 s tým rozdielom, že sa použil vodný roztok z pokusu v príklade 2 s tým rozdielom, že jeho teplota bola 95 °C. Vykryštalizované soli sa rýchlejšie rozpustili ako v predchádzajúcich príkladoch. Vodný roztok po rozpustení kryštalických solí obsahoval 39,2 g 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného a organické zlúčeniny fosforu, síry a chlóru vyjadrené ako organický P 0,17 g S 0,16 g a Cl 0,01 g. Vodný roztok sa 2 razy extrahoval s 100 ml toluénu. Po extrakcii klesol obsah organických zlúčenín fosforu vyjadrených ako organický P na 0,04 g.

Príklad 4

Postupovalo sa podľa príkladu 3 s tým rozdielom, že po rozpustení kryštalických solí sa získalo 180 ml vodného roztoku, ktorý obsahoval 44,1 g 3-metyl-4-nitrofenolátu

sodného a organické zlúčeniny fosforu vyjadrené ako organický P 0,17 g a 0,14 g toluénu. Roztok sa vyhriala na 98 až 100 °C. Pri tejto teplote sa udržiaval 3 hodiny. Vodný roztok obsahoval 0,11 g organického P a 0,03 g toluénu.

Príklad 5

Postupovalo sa podľa príkladu 4 s tým rozdielom, že po rozpustení kryštalických solí sa z vodného roztoku oddestilovali toluén a organické zlúčeniny fosforu a síry vodnou parou. Pri nezmenenom objeme vodného roztoku bolo množstvo skondenzovanej vody 130 g. Po oddestilovaní vody roztok solí obsahoval 0,02 g organického fosforu.

Príklad 6

Postupovalo sa podľa príkladu 1, pričom sa k roztoku po rozpustení solí pridalo 10 g aktívneho uhlia. Po 5 hodinách sa aktívne uhlie odfiltrovalo. Množstvo organického fosforu bolo 0,01 g.

Príklad 7

Postupovalo sa podľa príkladu 1 s tým rozdielom, že k reakčnej zmesi sa pridalo po ukončení reakcie 200 ml 15 °C vodného roztoku obsahujúceho 420 mg/3-metyl-4-nitrofenolu a 0,3 % Na_2CO_3 . Po rozpustení solí vodná vrstva obsahovala 12,9 g 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného, 0,13 g toluénu, 0,09 g organického fosforu, 0,08 g organickej síry a 0,01 g organického chlóru. Dvojnásobným opakovaním tohto pokusu sa získal vodný roztok 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného koncentrácie 29,4 % hmot., anorganických solí bolo 24,5 % hmot. Chladením z roztoku vypadával 3-metyl-4-nitrofenolát sodný.

Príklad 8

Postupovalo sa podľa príkladu 1 s tým rozdielom, že sa na rozpustenie solí použilo 50 ml vodnej emulzie obsahujúcej 0,5 % Na_2CO_3 , 0,2 % toluénu a 250 mg/l 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného. Časť toluénu bola vo forme emulzie. Teplota počas extrakcie bola 95 °C. Po oddelení vodná vrstva obsahovala 13,2 g 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného.

Príklad 9

Postupovalo sa podľa príkladu 1 s tým rozdielom, že sa na rozpustenie solí použilo 2000 ml vodného roztoku obsahujúceho 50 mg/l toluénu a 710 mg/l 3-metyl-4-nitrofenolu. Teplota počas extrakcie bola 3 až 5 °C. Po rozpustení solí vodný roztok obsahoval 12,1 g 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného.

Vynález možno využiť pri získavaní roz-

toku 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného, ktorý ostal nezreagovaný a je v kryštalickej for-

me, pri výrobe O,O-dimetyl-O-(3-metyl-4-nitrofenyl)tiofosfátu.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob oddelenia kryštalickej soli od roztoku O,O-dimetyl-O-(3-metyl-4-nitrofenyl)tiofosfátu pripraveného reakciou O,O-dimetylchlórtiofosfátu s 3-metyl-4-nitrofenolátom sodným v prítomnosti chlorovodíka viažúceho činidla, v prostredí aromatického uhľovodíka, alebo uhľovodíka a vody, vyznačujúci sa tým, že sa pre rozpustenie kryštalickej soli pridáva do roztoku po ukončení reakcie vodný roztok 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného koncentrácie až 35 % hmot., alebo 3-metyl-4-nitrofenolu koncentrácie až 2000 mg/l a minerálnych soli až 30 % hmot., pričom objemový pomer vodného roztoku ku roztoku O,O-dimetyl-O-(3-metyl-4-nitrofenyl)tiofosfátu je 0,05:1 až 5:1.

2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že vodný roztok 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného, alebo 3-metyl-4-nitrofenolu obsahuje minerálne soli, aromatický uhľovo-

dík v koncentrácii 0,01 až 1 % hmot. organické zlúčeniny fosforu, síry a/alebo chlóru.

3. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že sa použije vodného roztoku 3-metyl-(4-nitrofenolátu sodného pri teplote 5 až 105 °C, s výhodou pri 50 až 95 °C.

4. Spôsob podľa bodov 1 a 3, vyznačujúci sa tým, že sa vodný roztok po rozpustení kryštalickej soli pre zníženie obsahu organických zlúčenín fosforu, síry a/alebo chlóru a aromatických uhľovodíkov podrobí destilácii alebo adsorpcii.

5. Spôsob podľa bodov 1 a 3, vyznačujúci sa tým, že sa vodný roztok po rozpustení kryštalickej soli pre zníženie obsahu organických zlúčenín fosforu, síry a/alebo chlóru podrobí extrakcii organickými, vo vode nerozpustnými zlúčeninami s výhodou aromatickými uhľovodíkmi.