



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

237716

(11)

(B1)

(22) Prihlášené 11 04 83
(21) PV 2586-83

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 79/26,
C 07 F 9/18//
//A 01 N 57/14

(40) Zverejnené 14 05 84

(45) Vydané 15 04 87

(75)

Autor vynálezu

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

(54) Spôsob výroby 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného

Spôsob výroby 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného neutralizáciou 3-metyl-4-nitrofenolu s hydroxidom sodným. Ako zriedeného roztoku hydroxidu sodného sa použije vodný roztok hydroxidu sodného obsahujúci ako nečistoty minerálne soli, zvyšky aromatického rozpúšťadla, organické zlúčeniny fosforu, síry alebo chloru z výroby 0,0-dimetyl-0-(3-metyl-4-nitrofenyl)tiofosfátu; 3-metyl-4-nitrofenolát sodný sa oddelí od matečného roztoku a nečistôt kryštalizáciou pri teplote 0 až 40 °C. Organické nečistoty sa znížia oddestilovaním alebo adsorpciou. Proces sa robí pri absolútnom tlaku 1 200 Pa až 101 kPa.

Spôsobu možno použiť pri výrobe 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného, ktorý sa používa ako medziprodukt pri výrobe insekticídov.

Vynález sa týka výroby 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného prevedením 3-metyl-4-nitrofenolu na sodnú soľ 3-metyl-4-nitrofenolu.

Na výrobu prípravkov na ochranu rastlín ako napríklad 0,0-dimetyl-0-(3-metyl-4-nitrofenyl)tiofosfátu a 3-metyl-4-dimetylaminofenyl-3-metylkarbonátu sa používa 3-metyl-4-nitrofenol.

Z početných spôsobov prípravy 3-metyl-4-nitrofenolu sa najčastejšie používajú tieto: reakcia m-toluidínu s kyselinou sírovou a dusitanom sodným, priama nitrácia 3-metylphenolu, hlavne však nitrizácia 3-metylphenolu na 3-metyl-4-nitrózofenol s následnou oxidáciou na 3-metyl-4-nitrofenol pomocou kyseliny dusičnej, peroxidu vodíka a iných oxidačných činidiel.

Oxidáciou 3-metyl-4-nitrózofenolu kyselinou dusičnou na 3-metyl-4-nitrofenol popisuje čs. AO 146 179. Prípravu 3-metyl-4-nitrofenolu v prostredí roztoku minerálnej kyseliny s následnou oxidáciou 3-metyl-4-nitrózofenolu kyselinou dusičnou popisuje čs. AO 149 726. Podobná príprava, avšak v prostredí nižších alkoholoch je v DOS 2 236 571.

Produkt sa vo všetkých troch prípadoch získava jeho vykryštalizovaním, filtráciou, premytím a vysušením. Čistenie 3-metyl-4-nitrofenolu v prítomnosti vodného roztoku hydrogénsiričitanu sodného alebo draselného popisuje Japonský patent 21 241 (1964).

Čistením 3-metyl-4-nitrofenolu a jeho sodnej soli kryštalizáciou v prítomnosti sodných solí minerálnych kyselín sa zaoberá čs. AO 147 502 a je podrobne popísané v článku Macko J., Vaňo J., Ďulák K., Chem. prům. 29/54 č. 8, 408 (1979).

Vo vyššie uvedených literárnych odkazoch sa nerieši výroba 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného z roztokov vznikajúcich pri výrobe organických zlúčenín fosforu, pričom jedna z komponentov je 3-metyl-4-nitrofenol a/alebo jeho sodná soľ.

Vyššie uvedené nedostatky sú odstránené podľa vynálezu spôsobom výroby 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného, podstata ktorého spočíva v tom, že sa 3-metyl-4-nitrofenol prevedie na vodný roztok sodnej soli s zriedeným hydroxidom sodným, ktorá v prítomnosti minerálnych solí z reakčnej zmesi vykryštalizuje a izoluje sa kryštalizáciou.

Na prípravu zriedeného hydroxidu sodného sa použije vodný roztok 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného, z výroby 0,0-dimetyl-0-(3-metyl-4-nitrofenyl)tiofosfátu, ktorý obsahuje ako nečistoty anorganické soli, organické zlúčeniny fosforu, síry a/alebo chlóru, zvyšky aromatického rozpúšťadla a 3-metyl-4-nitrofenolát sodný sa oddelí kryštalizáciou od sprievodných nečistôt pri teplote 0 až 40 °C.

Pred kryštalizáciou 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného sa v roztoku zníži koncentrácia organických zlúčenín fosforu a zvyškov organického rozpúšťadla oddestilovaním alebo adsorbciou. Výhodne sa použije pri procese tlak nižší ako atmosférický.

Postupom podľa vynálezu je možné pripraviť 3-metyl-4-nitrofenolát sodný z odpadných vôd vznikajúcich pri výrobe 0,0-dimetyl-0-(3-metyl-4-nitrofenyl)tiofosfátu. Vynálezom sa odstránia vznikajúce odpadné vody a 3-metyl-4-nitrofenol v nich, čo má pozitívny dopad na životné prostredie. Odpadné vody obsahujú minerálne soli, ktoré sú vhodné pre vysolovanie 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného pri kryštalizácii.

Výhodne je možné použiť nižší tlak počas procesu ako je tlak vonkajšej atmosféry, čím sa dosiahne zabráneniu znečistenia pracovného prostredia prchavými organickými zlúčeninami, pričom sa zníži ich potreba pri kryštalizácii. Realizácia vynálezu je jednoduchá a nenáročná. Možno ju realizovať na súčasnom zariadení, bez potreby nových investícií.

Pr í k l a d 1

17 % hmot. roztok NaOH sa pripravil z 43 % hmot. vodného NaOH riedením s vodným roztokom 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného o koncentrácii 1,7 % hmot., ktorý obsahoval 4,8 % hmot. Na_2CO_3 , 0,06 % hmot. toluénu a organické zlúčeniny fosforu vyjadrené ako organický fosfor 0,12 % hmot., organickej síry 0,10 % hmot., organického chloru 0,01 % hmot., Získaný 17 % hmot. NaOH sa použil na neutralizáciu 172 g technického 3-metyl-4-nitrofenolu koncentrácie 51,8 % hmot. pri teplote 60 až 65 °C.

Výsledná hodnota pH bola 9,2. Zmes sa vyhriala na 95 °C a pridalo sa 25 g Na_2CO_3 . Po 1 hodine miešania sa reakčná zmes vyhriala na teplotu varu a zvyšky rozpúšťadla a časť organofosfátov sa oddestilovala vodnou parou. Kondenzát vodnej pary obsahoval 0,04 % hmot. organického fosforu, 0,04 % hmot. síry a 0,03 % hmot. toluénu.

Vodný roztok 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného sa nechal ochladením na 15 °C vykryštalizovať. Kryštálky sa odsali. Získalo sa 131 g technického 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného, pričom výťažok bol 97,4 % vzhľadom na pridaný 3-metyl-4-nitrofenol.

Pr í k l a d 2

Postupovalo sa podľa príkladu 1 s tým rozdielom, že sa k vodnému roztoku 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného po pridaní Na_2CO_3 pridalo 10 g aktívneho uhlia. Po 2 h sa aktívne uhlie oddelilo od roztoku a roztok sa nechal ochladením na 15 °C vykryštalizovať a kryštálky sa odsali. Výťažok bol 98,4 % vzhľadom na daný 3-metyl-4-nitrofenol.

Pr í k l a d 3

Postupovalo sa podľa príkladu 1 s tým rozdielom, že sa na prípravu vodného roztoku použila voda obsahujúca 0,12 % hmot. 3-metyl-4-nitrofenolu, 200 mg/l toluénu a 0,01 % hmot. organického fosforu. Počas neutralizácie, kryštalizácie a filtrácie sa odsával z aparatury vzduch pri absolútnom tlaku 95 kPa, čím oproti vonkajšej atmosfére bol mierny podtlak. Výťažok vztahovaný na daný 3-metyl-4-nitrofenol do reakcie bol 93,6 %.

Pr í k l a d 4

Postupovalo sa podľa príkladu 2 s tým rozdielom, že sa vodný roztok NaOH pripravil riedením 43 % hmot. NaOH s vodným roztokom 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného o koncentrácii 1,9 % hmot., ktorý obsahoval 2,1 % hmot. Na_2CO_3 , 1,2 % hmot. K_2CO_3 , 0,04 % hmot. toluénu, organické zlúčeniny fosforu vyjadrené ako organický fosfor 0,12 % hmot., organickej síry 0,08 % hmot. a neobsahoval organický chlór. Kryštalizácia prebehla pri teplote 40 °C. Výťažok bol 97,9 % vzhľadom na pridaný 3-metyl-4-nitrofenol.

Pr í k l a d 5

Postupovalo sa podľa príkladu 1 s tým rozdielom, že počas chladnutia sa postupne znižoval absolútny tlak v bance z 103 kPa na tlak 1 480 Pa. Teplota bola 3 °C. Znižovanie tlaku sa robilo tak, aby zmes z banky nevypela. Výťažok bol 98,8 % vzhľadom na pridaný 3-metyl-4-nitrofenol.

P r í k l a d 6

Postupovalo sa podľa príkladu 1. Získalo sa 132 g technického 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného. Zo všetkých derivátov fenolu bol obsah 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného 99,4 % hmot. Z pripraveného 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného sa vyrobil 0,0-dimetyl-0-(3-metyl-4-nitrofenyl)tiofosfát tak, že sa do banky dalo 500 ml toluénu, 75 g získaného 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného a 10 g potaše. Zmes sa vyhriala do varu a počas 1 h sa k nej pridávalo 190 ml 28,2 % hmot. 0,0-dimetylchlórtiofosfátu.

Reakčná zmes sa udržiavala v miernom vare počas 2 h. Zo získaného toluénového roztoku 0,0-dimetyl-0-(3-metyl-4-nitrofenyl)tiofosfátu sa toluén oddestiloval vodnou parou a 3-metyl-4-nitrofenol sa vyextrahoval dvojnásobným pridaním 200 ml 4 % hmot. vodného roztoku sódy. Extrakcia prebiehala za miešania po dobu 2 h. Vodná vrstva sa oddelila od produktu, ktorý sa vysušil s Na_2SO_4 . Získal sa 0,0-dimetyl-0-(3-metyl-4-nitrofenyl)tiofosfát o čistote 97,4 % hmot.

Vynález možno využiť pri výrobe 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného, pričom sa využije roztok 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného odpadajúci z výroby 0,0-dimetyl-0-(3-metyl-4-nitrofenyl)tiofosfátu.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob výroby 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného pozostávajúci z prevedenie 3-metyl-4-nitrofenolu na vodný roztok sodnej soli hydroxidom sodným, ktorá v prítomnosti minerálnych solí z reakčnej zmesi vykryštalizuje a izoluje sa filtráciou, vyznačujúci sa tým, že sa použije hydroxid sodný obsahujúci 3-metyl-4-nitrofenolát sodný z výroby 0,0-dimetyl-0-(3-metyl-4-nitrofenyl)tiofosfátu s nečistoty, ako anorganické soli, organické zlúčeniny fosforu a/alebo chlóru, zvyšky aromatického rozpúšťadla a 3-metyl-4-nitrofenolát sodný sa od sprievodných nečistôt oddelí kryštalizáciou pri teplote 0 až 40 °C.

2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že pred kryštalizáciou 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného sa pre zníženie koncentrácie organických zlúčenín fosforu, síry a/alebo chlóru a zvyškov organického rozpúšťadla uvedený vodný roztok podrobí destilácii alebo adsorbácii.

3. Spôsob podľa bodu 1 a 2, vyznačujúci sa tým, že sa použije absolútny tlak 1 200 Pa až 101 kPa.