

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

234890
(11) (B1)

(22) Prihlásené 12 01 84
(21) (FV 256-84)

(40) Zverejnené 31 08 84

(45) Vydané 15 01 87

(51) Int. Cl.³
C 07 F 9/18

(75)

Autor vynálezu

HAUSKRECHT PETER ing., BRATISLAVA, DEMOVIČ STANISLAV ing.,
PEZINOK, FANČOVIČ KAROL ing. CSc., ZERVAN IVAN ing.,
DZÚR IVAN, BRATISLAVA

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

1

2

Vynález sa týka chémie.

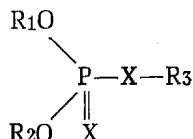
Vynález rieši výrobu O,O-dimetyl-O-(3-metyl-4-nitrofenyl)tiofosfátu kondenzáciou O,O-dimetylchlórtiofosfátu s 3-metyl-4-nitrofenolátom sodným.

Kondenzácia prebieha v prítomnosti chlórrovodík viažuceho činidla, aromatického uhľovodíka alebo aromatického uhľovodíka a vody.

Časť sodnej soli 3-metyl-4-nitrofenolu sa pridáva vo forme vodného roztoku koncentrácie 0,5 až 40 % hmot. a obsahuje hydroxid sodný a/alebo minerálne soli a znečistený je organickými zlúčeninami fosforu, síry a/alebo chlóru. Voda sa z reakčnej zmesi oddestiluje s aromatickým rozpúšťadlom, od ktorého sa po skondenzovaní oddelí.

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 pro teplotokrvné 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. Prípravu v prítomnosti kyseliny viažuceho činidla alebo v prítomnosti práškovej medi je popísaná napríklad v brit. pat. č. 670 030 a NSR pat. č. 814 297. Francúzsky pat. č. 1 266 417 popisuje prípravu O,O-dimetyl-O-(3-metyl-4-nitrofenyl)tiofosfátu v prítomnosti uhlíčitánu 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 za prítomnosti uhlíčitánu sodného pri teplote refluxu popisuje USA pat. č. 2 520 393, brit. pat. č. 644 610, franc. pat. č. 957 803, prípravu O,O-dialkyl-O-(4-nitrofenyl-tiofosfátu reakciou O,O-dialkyl chlórtiofosfátu s 4-nitrofenolom sodným v chlórbenzénovom, etanolickom prípadne vodnom prostredí popisuje Fletcher v J. Am. Soc. 70 3943 (1948). Prípravu 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-(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. Insekticidný prípravok O,O-dimetyl-O-(3-metyl-4-nitrofenyl)tiofosfát a spôsob jeho výroby reakciou O,O-dimetyl-O-(3-metyl-4-nitrofenyl)tiofosfátu alebo jeho alkalickou soľou je popísaný v jap. patentoch č. 28 075 a č. 30 541 (1959), ďalej v NSR patente č. 1 116 790, USA patente č. 3 091 565. Čistenie organofosforových pesticídov obecného vzorca



kde R₁ a R₂ je alkyl s 1 až 4 atómami C, je O alebo S a R₃ je aryl, prípadne aryl substituovaný alkylom halogénmi a/alebo nitroskupinou, pričom sa nečistoty oddestilujú 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 č. 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 reakčná zmes schladí a vylúčená soľ sa odsaje popisuje G. Schrader, Die Entwicklung neuer insektizider Phosphorsadre Ester, Verlag Chemie GMBH Weinheim str. 293 (1963).

V hore uvedených literárnych odkazoch sa nevenuje pozornosť využitiu roztokov 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného, ktoré odpadajú v procese jeho výroby, alebo jeho ďalšieho spracovania.

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 prostredí aromatického uhľovodíka alebo aromatického uhľovodíka a vody, v prítomnosti chlorovodík viažuceho činidla. Kondenzácia sa robí v prítomnosti roztoku 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného koncentrácie 0,5 až 40 % hmot. obsahujúceho hydroxid sodný a/alebo minerálne soli a znečisteného organickými zlúčeninami síry, fosforu a/alebo chlóru.

Roztok 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného sa pridáva počas kondenzácie. Voda sa z reakčnej zmesi oddestiluje spolu s aromatickým uhľovodíkom, od ktorého sa po skondenzovaní oddestiluje aromatický uhľovodík, sa opätovne pridá k reakčnej zmesi.

Postupom podľa vynálezu sa dosiahne lepšie využitie 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného, ktorý sa pridáva v kryštalickej forme a tým sa dosiahne aj vyšší výťažok. Pri reakcii sa priamo využije roztok 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného odpadajúci pri jeho výrobe, alebo ďalšom spracovaní. Spracovanie roztokov 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného z výroby O,O-dimetyl-O-(3-metyl-4-nitrofenol)tiofosfát sú obyčajne nízkych koncentrácií a vyznačujú sa nepríjemným zápachom, čo obmedzuje ich využívanie. Prítom tieto vlastnosti nerobia pro výrobu O,O-dimetyl-O-(3-metyl-4-nitrofenyl)tiofosfátu ťažkosť. Využitím roztokov 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného sa zníži množstvo odpadných vôd a obsah derivátov 3-metyl-4-nitrofenolu v nich, čím sa zlepši životné prostredie. Prevedenie vynálezu je jednoduché a vyžaduje si iba minimálne náklady a dá sa previesť na súčasnom výrobnom zariadení.

Príklad 1

Do trojhrdlej banky opatrenej miešadlom spätným chladičom, teplomerom a deliacim lievikom, sa dalo 500 ml toluénu, 77 g technického 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného obsahujúceho 76,2 % hmot. 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného a 10 g technického K₂CO₃. Zmes sa vyhriala do mierneho varu. Deliaci

cim lievikom sa k reakčnej zmesi pridalo 185 ml 29,6 % hmot. toluénového roztoku O,O-dimetylchlórtiofosfátu. Potom sa deliacim lievikom pridávalo počas 1 hod. 50 ml 4,2 % hmot. vodný roztok 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného obsahujúci 0,3 % hmot. hydroxid sodného, 0,2 % hmot. Na₂SO₄, 0,07 % hmot. organického fosforu, 0,06 % hmot. organickej síry a 0,01 % hmot. organického chlóru. Počas pridávania vody sa azetropicky oddestilovala a po skondenzovaní sa oddelila od toluénu, ktorý sa vracal naspät do banky. Po ukončení pridávania vodného roztoku 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného sa oddestilovala voda a zmes sa nechala hodinu doreagovať pri teplote 108 °C. Potom sa zmes ochladila a oddelila od kryštálov soli. Výťažok O,O-dimetyl-O-(3-metyl-4-nitrofenyl)tiofosfátu vzhľadom na kryštalický 3-metyl-4-nitrofenolát sodný bol 89,2 %.

Príklad 2

Postupovalo sa podľa príkladu č. 1 s tým rozdielom, že sa pridalo 10 ml roztoku 3-me-

tyl-4-nitrofenolátu sodného s hmotnostným obsahom 35,2 % 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného 0,3 % NaOH, 0,02 % organického fosforu a 0,01 % organickej síry, pričom sa roztok pridával naraz. Výťažok na kryštalický 3-metyl-4-nitrofenolát sodný bol 86,2 %.

Príklad 3

Postupovalo sa podľa príkladu č. 1 s tým rozdielom, že sa počas dvoch hodín k reakčnej zmesi pridával 100 ml 0,7 % hmot. vodný roztok 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného obsahujúci 0,4 % hmot. Na₂CO₃, 0,05 % hmot. organického fosforu, 0,05 % organickej síry a 0,02 % hmot. organického chlóru. Výťažok O,O-dimetyl-O-(3-metyl-4-nitrofenyl)tiofosfátu bol 85,9 %.

Vynález možno využiť pri výrobe O,O-dimetyl-O-(3-metyl-4-nitrofenyl)tiofosfátu kondenzáciou O,O-dimetylchlórtiofosfátu s 3-metyl-4-nitrofenolátom sodným. Využije sa roztok 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného odpadajúci pri výrobe 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného, alebo jeho spracovaní.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob výroby O,O-dimetyl-O-(3-metyl-4-nitrofenyl)tiofosfátu kondenzáciou O,O-dimetylchlórtiofosfátu s 3-metyl-4-nitrofenolátom sodným v prítomnosti chlorovodík viažúceho činidla, v prostredí aromatického uhľovodíka alebo uhľovodíka a vody, vyznačujúci sa tým, že kondenzácia sa robí v prítomnosti roztoku 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného, koncentrácie 0,5 až 40 % hmot. obsahujúceho hydroxid sodný a/alebo minerálne

soli a znečisteného organickými zlúčeninami síry, fosforu a/alebo chlóru.

2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že sa roztok 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného pridáva počas kondenzácie.

3. Spôsob podľa bodov 1 a 2, vyznačujúci sa tým, že voda sa z reakčnej zmesi oddestiluje s aromatickým rozpúšťadlom, od ktorého sa po skondenzovaní oddelí.