

## ПОЛУЧЕНИЕ О-МЕТИЛ-О-ЭТИЛ-О-НИТРОЛИГНОТИОФОСФАТА ИЗ НИТРОЛИГНИНОВ ХЛОПКОВОЙ ШЕЛУХИ

Л. А. ПЕРШИНА, А. И. ГАЛОЧКИН, В. П. ЖУЧКОВ, Ж. В. ШЛОМЧАК

(Представлена научным семинаром химико-технологического факультета)

Лигнины хлопчатника отличаются от лигнинов древесных пород как по элементарному составу, так и по функциональным группам. По содержанию метоксильных групп лигнины хлопчатника занимают среднее место между лигнинами хвойных и лиственных пород.

Ацетилирующихся гидроксильных на каждое структурное звено  $C_9$  лигнина хлопчатника приходится 1,28—1,36, в то время как в лигнине ели—1,15, в лигнине бука — 1,23.

Молекулярный вес лигнинов хлопчатника значительно ниже молекулярного веса лигнина, выделенного из еловой древесины аналогичным путем. Молекулярный вес лигнина древесины 11000, лигнина коробочек хлопчатника — 3600—3700, лигнина стеблей — 4200—4300 [1].

Гидролизный лигнин хлопковой шелухи Андижанского завода содержит больше карбоксильных и метоксильных групп, чем гидролизный лигнин древесных пород; количество гидроксильных групп почти такое же.

Из гидролизного лигнина хлопковой шелухи в ИОХ АН СССР получен нитролигнин [2], который в настоящее время выпускается Андижанским гидролизным заводом в виде товарного продукта.

Нами из нитролигнина древесных пород получен инсектицид типа тиофоса [3, 4].

В настоящей работе показано, что нитролигнин Андижанского гидролизного завода может являться сырьем для получения фосфорорганических инсектицидов.

Исследованы оптимальные условия получения о-метил-о-этил-о-нитролигнотиофосфата.

Критерием качества инсектицидов являлось содержание серы, инсектицидная активность и выход.

Инсектицидная активность препаратов определялась на комнатных мухах (*Musca domestica* L), которые помещались в количестве 20 штук в коническую колбу емкостью 200 мл, содержащую препарат из расчета 1 г на 1 м<sup>2</sup>.

### Экспериментальная часть

Исходные реагенты. о-метил-о-этилхлортиофосфат был получен от Щелковского химического завода. Технический продукт очищался многократной перегонкой под вакуумом.

о-метил-о-этил-хлортиофосфат с т. кип. 96—102°C (26—27 мм рт. ст.) содержит 17% серы, 17,9% хлора.

Андижанским гидролизным заводом нам были представлены пять образцов нитролигнинов, полученных в различных условиях.

Образец № 1 — нитролигнин, полученный из смешанного лигнина при «нормальном режиме окисления»: содержание азотной кислоты в рабочем растворе — 12%; содержание серной кислоты — 2,0—2,2%; модуль Т : Ж = 1 : 4; температура реакции — 52—54°C; время — 6 часов.

Образец № 2 — нитролигнин, полученный из смешанного лигнина в «жестких условиях окисления»: содержание азотной кислоты в рабочем растворе — 14—15%, содержание серной кислоты — 2,2—2,5%; модуль Т : Ж = 1 : 15; температура реакции — 54—56°C; время — 6 часов.

Образец № 3 — нитролигнин, полученный действием 9,5—10% азотной кислоты на смешанный лигнин.

Образец № 4 — нитролигнин, полученный действием 11—11,5% азотной кислоты на смешанный лигнин.

Образец № 5 — нитролигнин, полученный нитрованием 12—12,5% азотной кислоты.

Образец № 6 — нитролигнин, получен нами действием 12% азотной кислоты и 2% серной кислоты на лигнин пентозо-гексозных варок, при модуле Т : Ж = 1 : 14, температура реакции 52—54°C, время — 6 часов.

Во всех образцах нитролигнинов определены гидроксильные, карбоксильные, метоксильные группы, содержащие азота общего по способу Дюма и нитратный азот по Шульцу-Тиману.

Данные анализов приведены в табл. 1.

#### Взаимодействие нитролигнина «нормального режима окисления» с о-метил-о-этил-хлортиофосфатом

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, загружался нитролигнин, щелочь, приливалось определенное количество воды и пиридина. При работающей мешалке колба нагревалась на водяной бане 3—5 минут, затем добавлялся о-метил-о-этил-хлортиофосфат. Через определенное время баня убиралась, в реакционную колбу приливалось 5 мл HCl ( $d=1,19$ ), после чего включалась мешалка на 5 минут, и затем реакционная масса выливалась в стакан с 100 мл воды и оставлялась стоять в течение 30 минут. Осадок отфильтровывался и промывался водой до отрицательной реакции на Cl'.

Исследовалось влияние на инсектицидные свойства и содержание серы продуктов реакции, температуры (табл. 2) и время реакции (табл. 3), количества О-метил-о-этил-хлортиофосфата и пиридина (табл. 4), едкого натра и воды (табл. 5).

Таблица 1

Образцы лигнинов	ОСН <sub>3</sub> , %	ОН, %	СООН, %	Азот общий, %	Азот нитратный, %
№ 1	1,88	6,1	11,88	3,92	—
№ 2	0,88	6,1	11,16	3,9	0,22
№ 3	0,99	5,94	9,55	4,41	0,06
№ 4	1,08	5,52	10,9	4,5	0,05
№ 5	0,74	6,36	11,5	3,7	0,08
№ 6	—	6,4	12,5	3,1	—

Таблица 2

№ пре- пара- та	Кол-во исходных веществ					Условия син- теза		Вы- ход, %	Со- дер- жан- ие серы, %	Инсектицид- ная актив- ность	
	нит- ро- лиг- нин, г	вода, мл	NaOH, г	пи- ри- дин, мл	МЭХТФ мл	темпе- ратура, °С	вре- мя, час			пара- лич, мин.	ги- бель, мин.
1	10,0	70,0	4,0	1,2	12,0	25	1,5	93	4,7	6	13
2	10,0	70,0	4,0	1,2	12,0	40	1,5	84	5,0	7	14
3	10,0	70,0	4,0	1,2	12,0	60	1,5	103	6,1	5	13
4	10,0	70,0	4,0	1,2	12,0	80	1,5	86	5,9	7	21
5	10,0	70,0	4,0	1,2	12,0	100	1,5	84	4,2	30	85

Таблица 3

№ п. п.	Кол-во исходных веществ					Условия синтеза		Выход, %	Содержание серы, %	Инсектицид- ная актив- ность	
	нитро- лигнин, г	Вода, мл	NaOH, г	МЭХТФ мл	пири- дин, мл	тем-па °С	время, час			паралич, мин	гибель, мин
1	10,0	70,0	4,0	10,0	1,2	60	0,5	92,0	5,26	5	13
2	10,0	70,0	4,0	10,0	1,2	60	1,0	94,0	5,28	3	6
3	10,0	70,0	4,0	10,0	1,2	60	1,5	96,0	5,5	7	20
4	10,0	70,0	4,0	10,0	1,2	60	2,0	93,0	4,1		

Таблица 4

№№ п. п.	Кол-во исходных веществ					Вы- ход, %	Со- дер- жан- ие серы, %	Инсектицидная активность	
	нитро- лигнин, г	вода, мл	NaOH, г	пири- дин, мл	МЭХТФ, мл			паралич, мин	ги- бель, мин
1	10,0	70,0	4,0	1,2	6,0	80,0	2,55	6	13
2	10,0	70,0	4,0	1,2	8,0	87,0	3,66	5	12
3	10,0	70,0	4,0	1,2	10,0	94,0	5,28	3	6
4	10,0	70,0	4,0	1,2	12,0	97,0	4,44	3	9
5	10,0	70,0	4,0	0,3	10,0	87,0	2,97	4	10
6	10,0	70,0	4,0	0,6	10,0	96,0	3,23	4	12
7	10,0	70,0	4,0	1,2	10,0	94,0	5,28	3	6
8	10,0	70,0	4,0	1,8	10,0	98,0	3,92	5	10
9	10,0	70,0	4,0	0	10,0	87,0	2,87	5	17

Примечание: время — 1 час, температура — 60°C.

Таблица 5

№ п. п.	Количество исходных веществ					Выход, %	Содержание серы, %	Инсектицидная активность	
	нитро-лигнин, г	вода, мл	NaON, г	пирридин, мл	МЭХТФ, мл			паралич, мин	гибель, мин
1	10,0	70,0	3,0	1,2	10,0	101,0	3,85	9	16
2	10,0	70,0	4,0	1,2	10,0	100,0	4,83	5	14
3	10,0	70,0	5,0	1,2	10,0	99,0	4,5	5	11
4	10,0	70,0	6,0	1,2	10,0	104,0	5,2	6	10
5	10,0	70,0	7,0	1,2	10,0	94,0	3,4	6	12
6	10,0	20,0	4,0	1,2	10,0	102,0	5,86	3	9
7	10,0	35,0	4,0	1,2	10,0	95,0	5,0	4	9
8	10,0	70,0	4,0	1,2	10,0	100,0	4,83	3	9
9	10,0	140,0	4,0	1,2	10,0	90,0	2,0	5	11

Примечание: время — 1 час., температура — 60°C.

#### Взаимодействие нитролигнина «жесткого режима окисления» с о-метил-о-этил-хлортиофосфатом

Исследовано влияние на инсектицидные свойства продуктов реакции и содержание в них серы — температуры и времени реакции, количества о-метил-о-этил-хлортиофосфата (табл. 6 и 7).

#### Взаимодействие нитролигнина пентозо-гексозных варок с о-метил-о-этил-хлортиофосфатом

Из нитролигнина, полученного нами нитрованием гидролизного лигнина пентозо-гексозных варок, и о-метил-о-этил-хлортиофосфата синтезирован ряд препаратов инсектицидного действия. Исследовано влияние количества о-метил-о-этил-хлортиофосфата и щелочи на инсектицидные свойства и содержание серы продуктов реакции (табл. 8). Синтезы про-

Таблица 6

№ п. п.	Условия синтеза		Выход, %	Содержание серы, %	Инсектицидная активность	
	тем-ра °C	время, час			паралич, мин	гибель, мин
1	45	1,0	—	—	5	9
2	55	1,0	—	—	4	8
3	65	1,0	97,0	4,8	4	10
4	75	1,0	89,0	6,9	3	14
5	85	1,0	—	—	4	13
6	60—65	0,5	114	4,5	6	9
7	60—65	1,0	97	4,8	4	10
8	60—65	1,5	107	4,5	5	13
9	60—65	2,0	75	2,5	9	14

Примечание: количество нитролигнина — 10 г, МЭХТФ — 11 мл, воды — 70 мл, пиридина — 1,2 мл, едкого натра — 7 г.

Таблица 7

№ п. п.	Количества исходных веществ					Выход, %	Содержание серы, %	Инсектицидная активность	
	нитро-лигнин, г	вода, мл	пиридин, мл	NaOH, г	МЭХТФ, мл			паралич, мин	гибель, мин
1	10,0	70,0	1,2	7,0	4,0	85	2,03	6	17
2	10,0	70,0	1,2	7,0	6,0	80	4,51	6	9
3	10,0	70,0	1,2	7,0	8,0	92	3,80	3	10
4	10,0	70,0	1,2	7,0	10,0	92	4,35	6	11
5	10,0	70,0	1,2	7,0	12,0	97	4,80	—	—
6	10,0	70,0	1,2	7,0	14,0	103	4,27	5	8
7	10,0	70,0	1,2	7,0	16,0	95	4,79	5	10

Примечание: температура реакции — 60—65°C, время — 1 час.

Таблица 8

№ п. п.	Количества исходных веществ					Выход, %	Содержание серы, %	Инсектицидная активность	
	нитро-лигнин, г	вода, мл	пиридин, мл	NaOH, г	МЭХТФ, мл			паралич, мин	гибель, мин
1	10,0	70,0	1,2	5,0	6,0	96,0	4,13	9	18
2	10,0	70,0	1,2	5,0	8,0	102,0	5,1	10	19
3	10,0	70,0	1,2	5,0	10,0	102,0	5,4	3	9
4	10,0	70,0	1,2	4,0	10,0	91,0	3,87	4	11
5	10,0	70,0	1,2	5,0	10,0	102,0	5,4	3	9
6	10,0	70,0	1,2	6,0	10,0	99,0	5,5	3	9
7	10,0	70,0	1,2	7,0	10,0	95,0	5,2	4	9

водились по вышеописанной методике при температуре 60°, время — 1 час.

### Обсуждение результатов

На основании данных табл. 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 следует, что оптимальные условия получения о-метил-о-этил-о-нитролигнотиофосфата почти одни и те же для различных образцов нитролигнина. Это можно объяснить почти одинаковым функциональным составом нитролигнинов (табл. 1).

Для получения о-метил-о-этил-о-нитролигнотиофосфата пригоден нитролигнин следующей характеристики:

гидроксильных групп . . . . .	5,9—6,3%
метоксильных групп . . . . .	1—2%
карбоксильных групп . . . . .	10—12%
азота общего . . . . .	4—4,5%

с наибольшим содержанием серы, а следовательно, с сильным инсектицидным действием о-метил-о-этил-о-нитролигнотиофосфат получается в следующих условиях.

Рабочий модуль (нитролигнин : вода) нами принят 1 : 7, так как при таком количестве воды реакционная масса хорошо перемешивается. В течение всего времени синтеза среда реакционной массы должна быть щелочной и только в конце — слабокислой. Оптимальной температурой реакции является 60°C, временем — 1 час.

На 10 г нитролигнина расходуется 10 мл о-метил-о-этил-хлортиофосфата, 1,2 мл пиридина, 70 мл воды и 4 г едкого натра.

О-метил-о-этил-о-нитролигнотиофосфат из нитролигнина хлопковой шелухи представляет собой темно-коричневый порошок с неприятным запахом. В воде и органических растворителях не растворим. Хорошо растворим в соде и щелочи.

#### Элементарный состав:

C	. . . . .	39,85%
H	. . . . .	5,87%
N	. . . . .	2,06%
S	. . . . .	6,3%
P	. . . . .	4,1%

о-метил-о-этил-хлортиофосфат, хранившийся в течение года в темной склянке с притертой пробкой, при комнатной температуре сохранил первоначальную активность.

По инсектицидной активности препарат почти не уступает тиофосу. Токсическая доза, вызывающая гибель 50% мышей при интерперитониальном введении, равна 100 мг на килограмм веса животного.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Шорыгина, Х. Р. Ниязов. Исследование лигнинов, выделенных из хлопчатника методом механического размола. Изв. АН СССР, от химич. наук, № 6, 1962.
2. Т. В. Изумрудова, Н. Н. Шорыгина, И. Б. Адель, О. С. Загористр, З. Т. Саломатина. Перспективы использования гидролизного лигнина в нефтяной промышленности. Ж. Гидролизная и лесохимическая промышленность, № 1, 1961.
3. Л. А. Першина, С. Н. Загребельный. Взаимодействие диэтилхлортиофосфата с гидролизным лигнином и его производными. Изв. ТПИ, т. 111, 1961.
4. Б. В. Тронов, Л. А. Першина, А. В. Коваленок. Влияние оптимальных условий синтеза О,О-диэтил-О-нитролигно-тиофосфата. Изв. ТПИ, т. 136, 1965.