

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИЭТИЛХЛОРТИОФОСФАТА С ГИДРОЛИЗНЫМ ЛИГНИНОМ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫМИ

Л. А. ПЕРШИНА, С. П. ЗАГРЕБЕЛЬНЫЙ

(Представлено профессором доктором химических наук Б. В. Троновым)

Весьма характерными для лигнина, выделенного самыми разнообразными методами, являются свободные гидроксильные группы, способные метилироваться и ацетилироваться. Количество свободных гидроксильных групп несколько изменяется в зависимости от способов выделения лигнина.

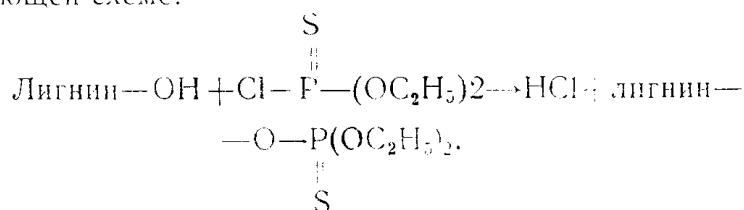
Технический лигнин Красноярского гидролизного завода содержит 5,2% гидроксильных групп, лигнин Канского гидролизного завода — 3,8%.

По литературным данным [1, 2], из общего количества гидроксильных групп только сравнительно меньшая часть является фенольной, для выделенного при помощи сверхконцентрированной соляной кислоты лигнина было найдено 1,8% и для сульфитного 2,5% фенольных ОН-групп. Главная же часть гидроксильных групп содержится в боковых цепях лигнина.

Эти алифатические гидроксильные группы являются, по некоторым данным, частью вторичными, частью третичными.

Гидроксильные группы лигнина могут образовывать простые эфиры, например, с помощью диазометана метилируют кислые гидроксильные группы; лигнин, извлеченный спиртами в присутствии небольших количеств безводного HCl, Браунс [1] считает также этерифицированным; сложные эфиры получаются при действии уксусного ангидрида; Н. Никитин и Т. Руднева [3] при действии монохлоруксусной кислоты на лигнин, выделенный солянокислым методом, также получили соответствующий сложный эфир.

В настоящей работе мы исследовали действие 0,0-диэтилхлортиофосфата на гидролизный лигнин и его хлор-, нитропроизводные, а также на активированный щелочью гидролизный лигнин, полагая, что гидроксильные группы лигнина и его производных могут этерифицироваться по следующей схеме:



Продукты взаимодействия диэтилхлортиофосфата и лигнина испытывались на инсектицидное действие, так как из литературных источников [4] известно, что смешанные эфиры тиофосфорной кислоты находят все большее применение в качестве контактных и системных инсектицидов.

Экспериментальная часть

Взаимодействию с диэтилхлортиофосфатом, полученному по способу Флетчера [5], подвергали сернокислотный гидролизный лигнин, нитролигнин, хлор-лигнин, хлор-нитролигнин и гидролизный лигнин, активированный едким натром из расчета 4 ч. NaOH на 10 ч. лигнина, при 10—11 ат., в течение 4 часов.

Нитрование лигнина мы проводим в условиях, предложенных Н. Н. Шорыгиной с сотрудниками [6].

Хлорпроизводные лигнина получали электрохимическим методом.

Из нитролигнина пропусканием хлора в водную суспензию его получали хлор-нитролигнин.

В полученных продуктах определяли азот по Кьельдалю, хлор — сжиганием в бомбочке с металлическим натрием, гидроксильные группы — по Верлею и карбоксильные — титрованием. Данные анализов помещены в таблице 1.

Лигнины и его производные предварительно обрабатывали водной щелочью, из расчета по процентному содержанию гидроксильных групп, затем высушивали в вакуумсушильном шкафу при 50°.

Ход синтеза

В круглодонную колбу емкостью 0,5 л с обратным холодильником, мешалкой и капельной воронкой помещали предварительно обработанный щелочью лигнин (количества см. в табл. 1), приливали 100 мл сухого толуола, 1—2 капли пиридина и затем небольшими порциями диэтилхлортиофосфат. Реакционную смесь нагревали при перемешивании в течение двух часов при температуре кипения толуола.

Осадок отфильтровывали и промывали несколько раз толуолом до отрицательной реакции на ион PO_4''' .

Результаты анализа продуктов реакции приведены в таблице 1.

Исследование продуктов реакции

Продукты взаимодействия диэтилхлортиофосфата с гидролизным лигнином и его производными растворяли в воде, спирте и бензоле.

Для этого навеску продукта (2—3 г) помещали во взвешанный стеклянный фильтр № 2, промывали 100 мл растворителя, осадок на фильтре высушивали и взвешивали. В осадках определено процентное содержание фосфора и хлора. Данные анализа продуктов, обработанных водой, спиртом и бензолом, а также процент растворимости в этих растворителях приведены в табл. 2.

На основании анализа продуктов реакции, обработанных водой, спиртом и бензолом, мы можем сделать заключение о том, что между лигнином или его производными и диэтилхлортиофосфатом имеет место химическое взаимодействие. Диэтилхлортиофосфат хорошо растворим в спирте и ароматических углеводородах, и если бы химического взаимодействия не было, диэтилхлортиофосфат отмылся бы бензолом, анализ же продуктов на фосфор до обработки бензолом и после дал одинаковые результаты (табл. 2).

По количеству фосфора и серы, содержащихся в полученных продуктах, можно сделать заключение о том, что в химическое взаимодействие с диэтилхлортиофосфатом (в среде толуола, в присутствии пири-

Таблица 1

№ шп.	Название лигнина и его производных	Кол-во исходных в-в		данные анализа в %										
		лигната N1	диэтил-хлорито-фосфат	исходного продукта					продуктов реакции					
				ОН	СООН	хлор	азот	фосфор	сера	хлор	азот			
1	Сернокислотный лигнин	50	33,5	5,2	1,0	—	—	—	—	3,0	3,34	—	—	—
2	Сернокислотный нитролигнин	45	32,0	6,9	11,0	—	—	—	3,0	4,4	4,7	—	—	1,9
3	Сернокислотный хлорлигнин	12	12	5,3	15,9	—	21,7	—	—	3,0	3,7	21,0	—	—
4	Сернокислотный хлорнитролигнин	51	19,33	6,1	10,9	—	4,5	—	3,6	1,09	1,14	4,07	—	2,98
5	Сернокислотный акли-вированный лигнин	72	9,37	8,5	5,0	—	—	—	—	0,2	3,9	—	—	—

Таблица 2

Исходные продукты		Содержание фосфора в %	Содержание хлора в %	Продукты обработанные								
№ пн.	Название препарата			водой		спиртом		бензолом				
		растворимость в %	содержание фосфора в %	содержание хлора в %	растворимость в %	содержание фосфора в %	содержание хлора в %	растворимость в %	содержание фосфора в %	содержание хлора в %		
1	0, 0-диэтил-0-лигно (-сер- нокис.)-тиофосфат	3,0	—	16,6	2,0	—	16,2	1,4	—	0	3,0	—
2	0, 0-диэтил-0-хлорлигно- тиофосфат.	3,0	21,0	10,0	2,9	14,0	2,6	2,0	18,8	0	2,9	20,0
3	0, 0-диэтил-0-нитролиг- но-тиофосфат	4,4	—	86,0	—	—	13,4	2,98	—	0,5	4,5	—
4	0, 0-диэтил-0-нитро-хлор- лигно-тиофосфат	1,09	4,07	99,7	—	—	1,5	0,8	4,0	0,27	0,98	4,0

дина, при нагревании в течение двух часов) вступают не все гидроксильные группы, а только небольшая часть их—около 20%.

В препаратах, промытых водой, при определении хлора получены отрицательные результаты.

В воде может растворяться только хлористый натрий, но не диэтилхлортиофосфат, следовательно, в исследуемых продуктах диэтилхлортиофосфат не содержится. Промытые водой и бензолом, препараты при испытании на инсектицидную активность не понизили своей эффективности по сравнению с исходными.

Они испытывались на инсектицидную активность в лаборатории беспозвоночных животных Томского университета под руководством доцента А. В. Коваленок.

Определялось контактное действие препаратов методом нанесения их на поверхность стекла из расчета 1 г/м². Опыливалась поверхность конических колб емкостью 150 мл, куда помещались мухи. Через сутки подсчитывался процент погибших мух. Данные испытаний приведены в табл. 3.

Таблица 3

№ ш.	Название препарата	Доза в г/м ²	Время контакта	Смертность мух по суткам в %					Общий % гибели
				1	2	3	4	5	
1	0, 0-диэтил-О-лигно (серниокс.)-тиофосфат	1,0	сутки	100	—	—	—	—	100
2	“ “ “ промытый водой	“	“	100	—	—	—	—	100
3	0, 0-диэтил-О-нитролигно-тиофосфат	“	“	100	—	—	—	—	100
4	“ “ “ промытый бензолом	“	“	100	—	—	—	—	100
5	0, 0-диэтил-О-нитрохлорлигно-тиофосфат	“	“	70	—	—	—	—	70
6	“ “ “ промытый бензолом	“	“	50	—	—	—	—	50
7	0, 0-диэтил-хлорлигно-тиофосфат	“	“	80	—	—	—	—	80
8	0, 0-диэтил-0,4-нитрофенил-тиофосфат (дуст 1%)	“	“	100	—	—	—	—	100

По сравнению с 0,0-диэтил-0-4-нитрофенил-тиофосфатом синтезированные препараты менее токсичны.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Graess. J. Am. Ch. Soc., 61, 2120, 1939.
2. Н. И. Никитин. Химия древесины. Изд. АН СССР, 1954.
3. Н. И. Никитин, Т. И. Руднева, ЖПХ, 10, 1915, 1937.
4. Н. И. Мельников. Ж. Усп. химия, 22, 3, 253, 1953.
5. J. H. Fletcher, J. C. Hamilton, Hechenbleikner, E. J. Hoegberg, B. J. Skotland J. T. Gassaday J. Am. Soc., 70, 3943, 1948.
6. Н. Н. Шорыгина, Т. В. Изумрудова. Доклад на ГНТК, ж. Гидролизная и лесохимическая промышленность, № 4, 1959.