

ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛИГНИНА

Сообщение 1. Синтез тиофосфатов

Л. А. ПЕРШИНА, Г. Г. ЛЫХИНА, В. Н. ШВАЧЕВА

(Представлена научным семинаром химико-технологического факультета)

Согласно современным представлениям лигнин является полидисперсным, аморфным, природным полимером нерегулярного строения, основными структурными элементами которого служат фенилпропановые единицы. Но лигнин нельзя рассматривать, как конституционно определенное соединение, образовавшееся в результате полимеризации единообразных структурных звеньев. Минимум три ароматических мономера образуют его основной скелет: дегидрокониферилловый спирт, пинорезинол, β — кониферилловый эфир гваяцилглицерина. Вариант связей: фенил — кумариновая, β — арильная, β — арил-эфирная. Учитывая, что в полимолекулу лигнина входит до 60 остатков фенил-пропана, строение лигнина очень сложно. Поэтому при изучении химических превращений лигнина широко применяются соединения, моделирующие отдельные структурные элементы лигнина, содержащие различные функциональные группы.

Для исследования реакции фосфорилирования лигнина хлорангидридами О, О-диалкилтиофосфорных кислот в качестве модельных соединений нами выбраны гваякол, этиловый эфир ванилиновой кислоты, и 1-(4-окси-3-метокси-фенил)-пропанол-1.

Сопоставление поведения при фосфорилировании модельных соединений и лигнина позволит понять процессы, протекающие в отдельных структурах полимолекулы лигнина, а также выяснить группировки атомов, ответственные за инсектицидную активность.

Целью настоящей работы являлось получение О-метил-О-этилтиофосфатов вышеперечисленных модельных соединений лигнина и исследование их инсектицидной активности.

В случае 1-(4-окси-3-метокси-фенил)-пропанол-1 получено 2 тиофосфата: этерификацией гидроксильной группы в α -положении боковой цепи и в бензольном кольце.

Испытание инсектицидной активности, проведенное в Томском государственном университете показало, что полученные тиофосфаты обладают инсектицидным действием. Наличие в бензольном кольце пропилольного радикала значительно снижает инсектицидные свойства. Из тиофосфатов гваяцил-пропанола-1 наиболее активен препарат с фосфорилированной алифатической гидроксильной группой.

Таблица 1

О-метил-О-этил-тиофосфаты модельных соединений лигнина

| № п. п. | Вещество | Выход, % от теорет. | Температура кипения, °С | % серы | | n_D^{20} | d_4^{20} | Инсектицидная активность | |
|---------|----------|---------------------|---------------------------------------|----------|-----------|------------|------------|--------------------------|-----------------------------|
| | | | | най-дене | вычислено | | | паралич. мух через мин. | 100 % гибель мух через мин. |
| 1 | | 45,0 | 152—155 (1—2 мм рт. ст.) | 12,2 | 12,16 | 1522 | 1,217 | 10 | 20 |
| 2 | | 85,4 | Разлаг. при 110 (25 мм рт. ст.) | 9,4 | 9,5 | 1,502 | 1,137 | 17 | 40 |
| 3 | | 60,0 | Разлаг. при 158—160 (8—10 мм рт. ст.) | 9,8 | 10,0 | — | — | 30 | 120 |
| 4 | | 65,0 | Разлаг. при 160—165 (8—10 мм рт. ст.) | 9,6 | 10,0 | — | — | — | — |

Экспериментальная часть

Исходные реагенты.

Гваякол — реактив марки «чистый».

Этерификация ванилиновой кислоты этиловым спиртом проводилась в условиях [1]. 1-(4-окси-3-метокси-фенил)-пропанол-1 получен по способу [2], имеет т. пл. 85—86°C (из бензола).

Анализы: найдено % OH 18,60; % OCH₃ 16,95.

Вычислено % OH 18,65; % OCH₃ 17,00.

Синтез тиофосфатов.

О-метил-О-этил-хлортиофосфаты гваякола и этилового эфира ванилиновой кислоты получены по способу [3], предложенному для получения лейбацита.

Этерификацию 1-(4-окси-3-метокси-фенил)-пропанол-1 проводили двумя способами:

1. В условиях взаимодействия О-метил-О-этил-хлортиофосфата с алифатической гидроксильной группой.

В трехгорлую колбу, снабженную капельной воронкой, обратным холодильником и мешалкой вносилось 3,64 г (0,02 м) 1-(4-окси-3-метокси-фенил)-пропанола-1, 15 мл ацетона, 1,6 г пиридина. Содержимое колбы нагревалось до температуры кипения ацетона и при работающей мешалке постепенно в течение 30 минут прибавлялось 3,49 г (0,02 м) О-метил-О-этил-хлортиофосфата. Реакционная смесь выдерживалась при температуре 65—70°C в течение 3 часов, затем охлаждалась, выливалась на лед и быстро экстрагировалась бензолом. Бензольный раствор высушивался над Na₂SO₄, пропускался через хроматографическую колонку с Al₂O₃, $h = 10$ см два раза.

Бензол и непрореагировавшие исходные вещества отгонялись под вакуумом, на дне колбы оставался маслообразный продукт, разлагающийся при температуре 158—160°C.

2. В условиях этерификации фенольной гидроксильной группы:

4 г (0,02 м) (NaO) (OCH₃) C₆H₃ CH(OH) CH₂CH₃,

полученного в абсолютном метиловом спирте действием метилата натрия в эквимолекулярном количестве, вносилось в трехгорлую колбу, снабженную капельной воронкой, обратным холодильником и мешалкой. Затем добавлялся толуол 15 мл. Содержимое колбы нагревалось до 70—75°C и при работающей мешалке вводилось 3,5 г (0,02 м) О-метил-О-этил-хлортиофосфата в течение 30 минут. Реакционная смесь выдерживалась при этой температуре 4 часа и охлаждалась. Выпавший осадок NaCl отфильтровывался, промывался толуолом, выход 99% от теоретического. Толуольный раствор сушился над Na₂SO₄, пропускался дважды через хроматографическую колонку с Al₂O₃. Толуол отгонялся под вакуумом, продукт реакции получился в виде бесцветного масла, разлагающегося при температуре 160—165°C.

Характеристика полученных тиофосфатов приведена в табл. 1.

ЛИТЕРАТУРА

1. Belsteins Handbuch der Organischen Chemie, X, 392, 1932.
2. Ph. C. Roberti, R. F. Iork, W. S. Mac Gregor. I. Am. Chem. Soc, 72, 5760, 1950.
3. Г. Шрадер. Новые фосфорорганические инсектициды, «Мир», М., стр. 337, 1965.