

**ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛИГНИНА,
СООБЩЕНИЕ 5. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ О-МЕТИЛ-О-ЭТИЛ-ХЛОР-
ТИОФОСФАТА С АРОМАТИЧЕСКИМИ СПИРТАМИ
И ФЕНОЛОСПИРТАМИ**

Г. Г. ЛЫХИНА, Л. А. ПЕРШИНА

(Представлена научным семинаром химико-технологического факультета)

Полимолекула лигнина содержит и фенольные, и спиртовые гидроксильные группы. Для выбора условий фосфорилирования только спиртовых групп лигнина нами исследованы условия взаимодействия О-метил-О-этил-хлортиофосфата с модельными соединениями, содержащими как фенольные, так и спиртовые гидроксильные группы. В литературе не описано получение таких тиофосфатов.

Известно, что при фосфорилировании гидроксилсодержащих соединений роль основания сводится или к активации фосфорилирующего реагента, или к поглощению образовавшихся алкилгалогенидов. Неорганические основания в этом случае могут только поглощать выделяющийся галогеноводород, а органические — выполнять ту и другую роль.

Фосфорилирование ароматических спиртов и фенолоспиртов О-метил-О-этил-хлортиофосфатом проводилось нами в среде безводных растворителей в присутствии или пиридина, или двууглекислого калия. В табл. 1 приведены результаты синтеза О-метил-О-этил-тиофосфатов ароматических спиртов.

Спиртовые гидроксильные группы модельных соединений лигнина не взаимодействуют с О-метил-О-этил-хлортиофосфатом в присутствии безводного двууглекислого калия в органических растворителях. Следовательно, для фосфорилирования спиртовых гидроксильных групп модельных соединений лигнина необходимо как активировать фосфорилирующий реагент, так и поглощать образовавшийся галогеноводород. В данной реакции эту роль выполняет пиридин. На образование реакционноспособного комплекса О,О-диалкилхлортиофосфата с третичными аминами указывают Той и Бэк [1].

Не фосфорилируются фенилпропиловые спирты с гидроксильной группой в α - и γ -положениях. Наличие в бензольном кольце —ОН и —ОСН₃ групп в p -положении способствует фосфорилированию гидроксильных групп, находящихся в α - и γ -положениях пропановой боковой цепи. Причем гваяцилпроизводные несколько более реакционноспособны, чем соответствующие вератрилпроизводные. Двойная связь в боковой цепи значительно снижает реакционную способность гидроксильных групп в γ -положении — выход тиофосфата кониферилового спирта составляет всего 20%. Впервые полученные нами тиофосфаты модельных соединений лигнина были испытаны в лаборатории кафедры беспозвоночных животных Томского университета как контактные инсектициды на комнатных мухах. Нами представляется, что испытание этих соединений поможет выявить новые инсектициды, а также группировки ато-

Таблица I

Фосфорилирование модельных соединений лигнина по спиртовым гидроксильным группам

Название модельных соединений лигнина	Условия реакции				Выход, %	% содержания фосфора		% содержания серы		n_D^{20}
	растворитель	пиридин, моль	поташ, моль	время, час		P _{найд}	P _{выч}	S _{найд}	S _{выч}	
1-фенил-пропанол-1	толуол	0,02	—	20	0	—	—	—	—	—
» »	ацетон	0,02	—	4	0	—	—	—	—	—
» »	метилэтилкетон	0,02	—	4	0	—	—	—	—	—
» »	» »	0,02	—	25	15	10,80	11,30	—	—	—
» »	» »	—	0,02	4	0	—	—	—	—	—
1-фенил-пропанол-3	толуол	0,02	—	25	0	—	—	—	—	—
» »	метилэтилкетон	0,02	—	4	0	—	—	—	—	—
» »	» »	0,02	—	28	0	—	—	—	—	—
» »	» »	—	0,02	4	0	—	—	—	—	—
1-гваяцил-пропанол-1	бензол	0,02	—	5	65	—	—	9,80	10,00	1,5272
» »	ацетон	0,02	—	4	50	9,80	9,68	—	—	—
1-гваяцил-пропанол-1	метилэтилкетон	0,02	—	4	70	9,50	9,68	—	—	—
1-гваяцил-пропанол-3	» »	0,02	—	4	56	9,60	9,68	—	—	—
1-гваяцил-1-пропен-ол-3	» »	0,02	—	4	20	9,40	9,75	—	—	—
1-вератрил-пропанол-1	ацетон	0,02	—	4	55	9,15	9,27	—	—	1,5440
» »	метилэтилкетон	0,02	—	4	60	9,00	9,27	—	—	—
» »	» »	—	0,02	4	0	—	—	—	—	—
1-вератрил-пропанол-3	» »	0,02	—	4	52	9,10	9,27	—	—	—

мов в фосфорилированных лигнинах, ответственных за инсектицидную активность.

Введение статка О-метил-О-этилтиофосфорной кислоты вместо водородного атома в гидроксильные группы как фенольного, так и алифатического характера, сообщает соединениям инсектицидную активность. Синтезированные О-метил-О-этилтиофосфаты модельных соединений лигнина обладают слабым инсектицидным действием.

Экспериментальная часть

Исходные реагенты:

О-метил-О-этилхлортиофосфат был получен со Щелковского химического завода. Технический продукт очищался многократной перегонкой под вакуумом. Свежеперегранный продукт с $T_{\text{кип}}$ 96—102° С (26—27 мм рт. ст.) содержит %: S 17,9; Cl 19,9. Вычислено для $C_3H_8O_2P(S)Cl$ % S 18,2; Cl 20,3. n_D^{20} 1,4740.

Пиридин был предварительно перегнан над КОН.

Двууглекислый калий — марки «чда».

Органические растворители — химически чистые, обезвоженные.

1-фенил-пропанол-1 получен по способу [2] взаимодействием бензальдегида с магнием-этилбромидом. $T_{\text{кип}}$ 108—110° С (15 мм рт. ст.). Найдено %: OH 12,63; вычислено для $C_9H_{12}O$ %: OH 12,5.

1-фенил-пропанол-3 синтезирован из стирола и формальдегида по методу Шрайнера и Рюби [3]. $T_{\text{кип}}$ 120° С (8 мм рт. ст.). Найдено %: OH 12,4; вычислено для $C_9H_{12}O$ %: OH 12,5.

1-гваяцил-пропанол-1 получен по способу [4], $T_{\text{пл}}$ 85—86° С (из бензола). Найдено %: OH 18,65; OSn_3 16,95. Вычислено для $C_{10}H_{14}O_3$ %: OH 18,65; OSn_3 17,0.

1-гваяцил-пропен-ол-3 синтезирован из феруловой кислоты по способу [5]. Использовалась фракция с $T_{\text{кип}}$ 170° С (2 мм рт. ст.), найдено %: OH 18,55; OSn_3 16,9; вычислено для $C_{10}H_{14}O_3$ %: OH 18,65; OSn_3 17,0. n_D^{20} 1,5516.

1-гваяцил-1-пропанол-3 получен по способу [6]. $T_{\text{пл}}$ 72° С (из петролейного эфира). Найдено %: OH 18,8; OSn_3 17,15. Вычислено для $C_{10}H_{12}O_3$ %: OH 18,9; OSn_3 17,25.

1-вератрил-пропанол-1 получен по способу [4]. Нами рекомендуется проводить разложение магниорганического соединения 2%-ным раствором серной кислоты или насыщенным раствором хлористого аммония во избежание дегидратации. Использовалась фракция с $T_{\text{кип}}$ 148° С (2 мм рт. ст.). Найдено: OH 8,5%; вычислено для $C_{11}H_{16}O_3$: OH 8,65%, n_D^{20} 1,5520. 1-вератрил-пропанол-3 получен восстановлением этилового эфира 1-(3,4-диметоксифенил)-пропионовой кислоты алюмогидридом лития в условиях Чуксановой, Сергеевой, Шорыгиной [5]. $T_{\text{кип}}$ 171° С (2 мм рт. ст.). Найдено: OH 8,5%. Вычислено для $C_{11}H_{16}O_3$: OH 8,65%.

Получение тиофосфатов

В трехгорлую колбу с обратным холодильником, мешалкой и капельной воронкой помещалось 0,02 моля исходного ароматического спирта, приливалось 25 мл растворителя и 0,02 моля пиридина. Содержимое колбы нагревалось до температуры кипения растворителя, а затем по каплям при перемешивании прибавлялось 0,02 моля О-метил-О-этил-хлортиофосфата. Реакционная масса, после выдерживания при перемешивании и температуре кипения растворителя определенный промежуток времени охлаждалась, выливалась в ледяную воду. Смесь дважды экстрагировалась бензолом. Бензольные вытяжки промывались

водой, высушивались над прокаленным сернокислым натрием и дважды пропускались через хроматографическую колонку с окисью алюминия. Бензол отгонялся под вакуумом, в колбе оставались маслообразные прозрачные продукты слегка желтоватого цвета. При попытке перегнать их под вакуумом они быстро разлагались в интервале температур 140—165° С (1—5 мм рт. ст.).

Выводы

1. Синтезировано шесть не описанных в литературе *O*-метил-*O*-этилтиофосфатов модельных соединений лигнина.
2. Показано, что в среде органических растворителей, в присутствии пиридина с *O*-метил-*O*-этил-хлортиофосфатом взаимодействуют только спиртовые гидроксильные группы фенолоспиртов.
3. Ароматические спирты не взаимодействуют с *O*-метил-*O*-этилхлортиофосфатом в безводных органических растворителях в присутствии двууглекислого калия.
4. Наличие в бензольном кольце —ОН и —ОСН₃ групп в *n*-положении способствует фосфорилированию гидроксильных групп, находящихся у α - и γ -углеродных атомов боковой пропановой цепи.
5. Полученные тиофосфаты обладают слабым инсектицидным действием.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Toy, T. Beck, J. Am. Chem. Soc., **72**, 3191, (1950).
2. R. Grignard, C., 623, 1901.
3. Р. Шрайнер, Ф. Рюби. Синтезы органических препаратов. Сб. 5, 83, М., ИЛ, 1954.
4. M. Kulka, H. Hibbert, J. Am. Chem. Soc., **65**, 1180, (1943).
5. А. А. Чуксанова, Л. Л. Сергеева, Н. Н. Шорыгина. Изв. АН СССР, сер. химическая, № 12, 2219 (1959), № 7, 1254, (1964).
6. C. F. Allen, R. John, J. R. Beyers, J. Am. Chem. Soc., **71**, 2684, (1949).