

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 0,0-ДИАЛКИЛХЛОРТИОФОСФАТОВ С ОКСИМАМИ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫМИ

А. И. ГАЛОЧКИН, Л. А. ПЕРШИНА

(Представлена научным семинаром химико-технологического факультета)

При этерификации гидроксильных групп гидролизного лигнина и его хлор- и нитропроизводных О, О-диэтилхлортиофосфатом получают соединения, обладающие довольно сильными инсектицидными свойствами [1]. Количество гидроксильных групп можно увеличить, получая оксимы лигнинов по карбонильным группам.

Гидроксильные группы оксимов способны образовывать устойчивые простые и сложные эфиры [2,5]. Prince Glenn R и др [4] патентуют способ получения тиофосфатов некоторых циклических кетоксимов, активных в качестве инсектицидов, акарицидов и фунгицидов.

Нами получены оксимы лигнинов; гидролизного сернокислотного, солянокислотного, хлорированного и окисленного азотной кислотой. Из калиевых солей вышеперечисленных оксимов лигнинов и О, О-диалкилхлортиофосфата синтезированы фосфорсодержащие соединения типа О-иминил-тиофосфатов, которые проявили более сильное инсектицидное действие, чем соответствующие тиофосфаты.

### Экспериментальная часть

#### 1. Получение хлорлигнина

50 г гидролизного лигнина, предварительно высушенного до воздушно-сухого состояния, измельченного на шаровой мельнице и просеянного через сито с диаметром отверстий 0,25 мм, помещали в 3-горлую колбу, снабженную механической мешалкой и барботером. В колбу приливали 750 мл воды и в течение 4 или 8 часов при температуре 20—25°C через барботер в колбу пропускали газообразный хлор.

Полученный продукт отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на ион  $\text{Cl}^-$ .

В зависимости от времени пропускания хлора через реакционную массу в лигнин вступает различное количество хлора. Для исследований нами были взяты хлорлигнины с содержанием хлора 27,4% (время хлорирования — 8 часов) и 8,4% (время хлорирования 4 часа.).

#### 2. Получение нитролигнина

50 г лигнина помещали в колбу с 700 мл 12% азотной кислоты. Реакционную массу выдерживали при температуре 50—52°C в течение

8 часов, после чего полученный продукт промывали водой до отрицательной реакции на ион  $\text{NO}_3^-$  (по — нафтиламину).

### 3. Получение хлор-нитро-лигнина

20 г нитролигнина, полученного в ранее описанных условиях, помещали в 3-горлую колбу, снабженную механической мешалкой и барботером. В колбу приливали 300 мл воды и в течение 4-х часов при температуре 20—25°C через барботер в колбу пропускали газообразный хлор. Полученный продукт отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на ион  $\text{Cl}^-$ , высушивали и анализировали.

Данные анализа солянокислотного лигнина, сернокислотного и его хлор-, нитро- и хлор-нитро- производных представлены в табл. 1.

### 4. Получение оксимов

К навеске лигнина, суспендированной в этаноле, прибавляли солянокислый гидроксилламин в 2-кратном избытке, по сравнению с рассчитанным количеством по содержанию карбонильных групп. После нагревания реакционной массы при температуре ее кипения в течение 1 часа прибавляли небольшими порциями спиртовый раствор едкого калия до pH 7,5—8,0. Реакционную массу выдерживали еще в течение одного часа, подкисляли разбавленным раствором соляной кислоты до pH  $\pm 6$  и выливали в большое количество холодной воды. Осадок промывали несколько раз разбавленным раствором соляной кислоты для удаления избытка гидроксилламина, затем дистиллированной водой до отрицательной реакции на ион  $\text{Cl}^-$ . В табл. 1 приведены данные анализа полученных оксимов.

### 5. Получение О-иминилтиофосфатов гидролизного лигнина и его производных

Синтез О-иминилтиофосфатов проводили двумя способами: в толуоле или бензоле и в водной среде.

Таблица 1

№ п. п.	Лигнин	Данные анализа, %						продукта реакции
		исходного продукта					N	
		N	Cl	OH	<div><div><div>O</div><div>C=O</div><div>H</div></div></div>			
					по Берт- рану	по гидро- ксил- амину		
1	Солянокислотный	—	—	8,5	2,5	2,5	1,4	
2	Сернокислотный	—	—	5,2	2,1	2,9	1,4	
3	Нитролигнин сернокислот- ный	3,0	—	6,9	4,5	2,4	4,5	
4	Хлорлигнин сернокислотный	—	27,4	5,3	—	4,1	2,0	
5	Хлорлигнин сернокислотный	—	8,4	5,9	—	6,0	3,2	
6	Хлорнитролигнин сернокислотный	3,6	4,5	6,1	—	6,1	3,8	

Таблица 2

№ п. п.	Окисмы	Количества исходных веществ, г					Номер препарата при испы- тании на инсекти- цидную активность	Время контакта	Смертность мух по суткам, в %		
		оксида или его соли	толуо- ла	воды	диэтил- хлорфос- фата	N, %			1	2	3
1	Солянокислотного лигни- на	5	—	100	4,65	—	20	сутки	100	2	—
2	Сернокислотного лигнина	5	100	—	5,0	4,59	24	"	80	100	—
3	"	10	—	100	7,0	4,60	14	"	0	0	0
4	Хлорлигнина	5	100	—	7,7	—	21	"	100	—	—
5	"	5	—	100	7,7	3,30	17	"	100	—	—
6	Хлорлигнин (C=8,4%)	10	200	—	15,5	—	30	35 минут	100	—	—
7	Нитролигнина	10	—	100	14,0	2,4	25	10 минут	100	—	—
8	"	10	100	—	7,7	4,4	22	2 часа	100	—	—
9	Хлорнитролигнина	3,7	—	50	3,6	4,2	7	сутки	100	—	—

\*) в среде бензола и в присутствии триметиламина

Сухую калиевую соль оксима помещали в круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой и мешалкой, приливали толуол, 2—3 капли пиридина. При температуре 115°C вносили по каплям рассчитанное количество О,О-диэтилхлортиофосфата. Реакционную смесь нагревали в течение 2-х часов. Осадок отфильтровывали и промывали до отрицательной реакции промывных вод на ион  $\text{Cl}^-$ .

В случае хлорлигнина, содержащего 8,4% хлора, реакцию проводили в следующих условиях.

В реакционную колбу, снабженную мешалкой с гидрозатвором, капельной воронкой, обратным холодильником и газоподводящей трубкой, помещали 10 г оксима лигнина и 200 мл бензола. При непрерывном перемешивании к содержимому колбы по каплям в течение 30 минут приливали 8 г О-метил — О — этилхлортиофосфата. Одновременно с добавлением последнего, в реакционную колбу через газоподводящую трубку пропускали триметиламин. Содержимое колбы нагревали при температуре 80°C в течение 1,5 часа при непрерывном перемешивании. Полученный продукт промывали бензолом, высушивали и для удаления хлористоводородной соли триметиламина обрабатывали большим количеством воды.

По второму способу получения О-иминилтиофосфатов оксимы лигнинов помещали в колбу, куда прибавляли рассчитанное количество щелочи и О,О-диэтилхлортиофосфата. При температуре 95—97°C реакционная смесь нагревалась в течение двух часов. Осадок отфильтровывался и промывался до отрицательной реакции на  $\text{Cl}^-$  и  $\text{PO}_4^{3-}$ .

В полученных О-иминилтиофосфатах определяли азот по Кьельдалю, серу методом гидрирования. Количества исходных веществ и данные анализов представлены табл. 2.

Синтезированные из гидролизного лигнина и его производных О-иминилтиофосфаты были испытаны на комнатных мухах как контактные инсектициды. Препараты № 20, 21, 22 обладают акарицидным действием при испытании на иксодовых клещах (*Ixodes persulcatus*).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Першина, С. Н. Загребельный. Изв. ТПИ, т. 111, 46—49, 1961.
2. Brown Norman Cooper, wicham Jon Charles. Анг. пат. кл. C2C, HE (CO7), № 960241, заявл. 22.06.60 опуб. 10.06.64 (цитируется по РЖХим, 12Н499П, 1966).
3. Kochhar M. M., Williams B. B. I Pharmas. sci. 54, 1149—1152, 1965.
4. Prince Glenn R., Walsh Edward N., Hallet James T. Пат. США, кл. 71—23, № 3094406, заявл. 2. 0.61. опуб. 18.06.63 (цитируется по РЖХим., 19Н318П, 1965).