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 групп 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 м².

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 ₃ , %	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- жа- ние серы, %	Инсектицид- ная актив- ность	
	нитро- лиг- нин, г	вода, мл	NaOH, г	пи- ри- дин, мл	МЭХТФ мл	темпе- ратура, °C	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-ра °C	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, %	Содер- жание 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	пири- дин, 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 реакций, 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 актив- ность	
	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	
	нитролигнин, 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	
	нитролигнин, 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 интерперитонильном 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.