

ВЫЯСНЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА 0,0-ДИЭТИЛ-0-НИТРОЛИГНО-ТИОФОСФАТА

Б. В. ТРОНОВ, Л. А. ПЕРШИНА, А. А. КОВАЛЕНКО

(Представлена органической секцией научно-методического семинара ХТФ)

Гидроксильные группы лигнина и его производных в количестве 20% вступают в реакцию этерификации с 0,0-диэтил-хлортиофосфатом в среде толуола, при нагревании в течение 2-х часов [1, 2]. Полученные соединения обладают довольно сильным инсектицидным действием, особенно препарат, полученный из нитролигнина.

В настоящей работе изучалось влияние количества исходных веществ, щелочи, пиридина, времени и температуры реакции на инсектицидное действие 0,0-диэтил-0-нитролигно-тиофосфата.

За основу был выбран промышленный водный способ получения тиофоса [3].

В качестве исходного сырья был взят технический лигнин Красноярского гидролизного завода. Лигнин нитровали в условиях, предложенных Н. Н. Шорыгиной с сотрудниками [4].

Полученный нитролигнин содержал 4,2% азота; 10,9% карбоксильных групп; 5,95% гидроксильных групп.

0,0-диэтилхлортиофосфат получали по способу Флетхера [5].

В полученных продуктах определяли серу [6] и фосфор [7], а в препарате № 115 углерод, водород и азот.

В круглодонную колбу с обратным холодильником, мешалкой и капельной воронкой помещали навеску нитролигнина, приливали раствор щелочи в количестве, необходимом для замещения водородов гидроксильных и карбоксильных групп, 100 мл воды, пиридин.

Затем содержимое колбы нагревали до определенной температуры. По достижению необходимой температуры приливали по каплям в течение 20—30 мин. диэтилхлортиофосфат. Реакционную смесь нагревали при перемешивании в течение определенного промежутка времени, затем охлаждали; осадок промывали водой до отрицательной реакции на Cl^- и горячим толуолом до отрицательной реакции на PO_4^{III} .

Количества исходных продуктов, условия синтеза, анализ полученных препаратов и их инсектицидная активность приведены в таблицах 1, 2, 3.

Выводы

1. Наиболее сильным инсектицидным действием обладает препарат № 115, содержащий 47,8% углерода; 5,7% водорода; 5,5—5,8% серы; 5,2—5,3% фосфора; 2,13% азота.

2. Препарат получили в следующих оптимальных условиях: количество исходных веществ на 100 г нитролигнина — 40 г едкого натра, 700 мл воды, 12,6 мл пиридина, 136,8 г диэтилхлортиофосфата; условия синтеза — время 2 часа, температура 92—95°C.

Таблица 1

№ препарата	Количество исходных веществ, г		Данные анализа продуктов реакции, %		Инсектицидная активность (100% гибель комнатной мухи через мин.)
	нитролигнина	диэтилхлортиофосфата	фосфор	сера	
75	10,0	7,4	2,75	2,99	80
83	10,0	5,0	2,0	2,1	75
84	7,7	10,0	7,2	7,5	30
84/2	7,7	10,0	7,2	7,5	30
109	50,0	64,8	5,2	5,6	15
110	50,0	70,0	—	—	23
111	50,0	75,0	—	—	25

Примечание: время — 2 ч, температура — 92—95°C.

Таблица 2

№ препарата	Количество исходных веществ,		Условия синтеза		Данные анализа продуктов реакции, %		Инсектицидная активность (100% гибель комнатной мухи через мин.)
	нитролигнина	диэтилхлортиофосфата	t°	время	фосфор	сера	
87	7,7	10,0	18—20°	5 мин.	0	0	Не активен
76	7,7	10,0	50—60°	50 мин.	3,9	3,2	60
114	50,0	68,4	12—20°	2 час.	—	—	27
115	50,0	68,4	92—95°	2 "	5,23	5,8	10
113	50,0	68,4	92—95°	2 "	5,00	5,2	20
109	50,0	68,4	92—95°	2 "	5,2	5,6	15

Таблица 3

№ препарата	Количество исходных веществ, г					Данные анализа продуктов реакции, %		Инсектицидная активность (100% гибель комнатной мухи через мин.)
	нитролигнина	пиридина, мл	едкий натр	диэтилхлортиофосфата	воды, мл	фосфор	сера	
84	7,7	1,0	3,75	10,0	100,0	7,2	7,5	30
69	7,7	1,0	—	10,0	100,0	—	3,8	180
77a	7,7	—	3,75	10,0	100,0	—	3,15	50
109	50,0	6,3	20,0	64,8	350,0	5,2	5,6	15
112	50,0	—	20,0	64,8	350,0	—	3,2	60

Примечание: время — 2 ч, температура — 92—95°C.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Тронов, Л. А. Першина, В. М. Морозова, А. В. Коваленок, А. И. Галочкин. Ж. «Гидролизная и лесохимическая промышленность», 5, 1961.
2. Л. А. Першина, С. Н. Загребельный. Изв. ТПИ, т. 111, 1961.
3. И. И. Юкельсон. Технология основного органического синтеза. Госхимиздат, 1958.
4. Б. М. Бобовников, Т. В. Изумрудова, Э. К. Иванова, Н. Н. Шорыгина. Производство нитролигнина на Андижанском гидролизном заводе. Ж. «Гидролизная и лесохимическая промышленность», в. 5, 1962.
5. Fletcher I. H., Hamilton I. C., Hechenbleikner, Hoegberg E. I., Sekt B. I. and Gassaday I. T. Preparation of O,O—Diethyl—o—p—Nitrophenyl Thiophosphate (Parathion). I. Am. Soc. 70, 3943, 1943.
6. М. О. Коршун и Н. Э. Гельман. Новые методы элементарного микроанализа. Госхимиздат, 1949.
7. С. Вайбель. Идентификация органических соединений. ЦЛ, 1957.