

**RU**

(11)

2 194 710

(13)

C2

(51) МПК

[C07G 1/00 \(2000.01\)](#)[C07F 9/146 \(2000.01\)](#)[C07F 9/20 \(2000.01\)](#)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: [2000128844/04](#), 21.11.2000(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
21.11.2000

(45) Опубликовано: 20.12.2002 Бюл. № 35

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: SU 178235 A1, 15.02.1966. DE 814297
A1, 08.07.1949.

Адрес для переписки:

656099, г.Барнаул, пр-т Ленина, 61,
Алтайский государственный университет,
отдел информации, комн.801, проректору
по научной работе В.В.Полякову

(71) Заявитель(и):

Алтайский государственный университет

(72) Автор(ы):

Галочкин А.И.,
Першина Л.А.,
Лю Гуй Шен

(73) Патентообладатель(и):

Алтайский государственный университет

(54) СПОСОБ ФОСФОРИЛИРОВАНИЯ ТЕХНИЧЕСКИХ ЛИГНИНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ
ГАЛОГЕНАНГИДРИДАМИ О,О-ДИАЛКИЛТИОФОСФОРНЫХ КИСЛОТ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения эфиров О,О-диалкилтиофосфорных кислот лигнинов и их производных, которые могут быть использованы в качестве химических средств защиты растений. Описывается способ фосфорилирования технических лигнинов и их производных, заключающийся в том, что воздушно-сухие лигнаты натрия или калия обрабатывают хлорангидридом О,О-диалкилтиофосфорной кислоты, при этом компоненты реакционной смеси в весовом соотношении, равном теоретически рассчитанному, исходя из содержания гидроксильных групп в лигнине, подвергают интенсивному перемешиванию с одновременным измельчением в

течение 5-30 мин при 20-80°C без растворителя. Технический результат - упрощение технологического процесса. 5 табл.

Изобретение относится к области химической технологии и предназначено для получения эфиров О, О-диалкилтиофосфорных кислот лигнинов и их производных, содержащих в своем составе электроноакцепторные атомы или группы атомов (-NO₂; -NO₂ и -Cl; -CN и др.), которые могут быть использованы в качестве химических средств защиты растений.

Ближайшими аналогами О,О-диалкилтиофосфорных кислот функциональных производных лигнинов являются О,О-диэтил-О-(п-нитрофенил)тиофосфат (паратрион, Е-605, фолидол, ниран, тиофос и др.), О,О-диметил-О-(п-нитрофенил)тиофосфат (метилпаратрион, метацид, дальф и др.), О,О-диметил-О-(3-хлор-4-нитрофенил)тиофосфат (хлортион, байер 22/190) [Г. Шрадер. Новые фосфорорганические инсектициды / Пер. с нем. под ред. Н.Н. Мельникова. М., 1965. С. 255-309].

Для получения, например, О,О-диэтил-О-(п-нитрофенил)тиофосфата (тиофоса) используют следующую методику [Пат. ФРГ 814297. Farbenfabriken Bayer / Schrader G., 1948]. К 300 мл метилэтилкетона добавляют 80,5 г (0,5 моля) п-нитрофенолята натрия. При перемешивании и температуре 50° добавляют 95 г О, О-диэтилхлортиофосфата. Реакционную смесь нагревают 2 ч при температуре 60°, а затем выливают в 600 мл воды. Отделившееся масло извлекают 400 мл бензола. Бензольный экстракт отделяют от воды и промывают 1н. раствором едкого натра до тех пор, пока щелочной раствор не перестанет окрашиваться в желтый цвет. Бензольный слой отделяют и сушат сульфатом натрия. После отгонки растворителя получают 131 г неочищенного тиофоса. Выход 90% от теоретического.

Известны способы получения эфиров О, О-диалкилтиофосфорных кислот и производных лигнина, в которых функциональное производное лигнина растворяют в водном растворе щелочи, или воздушно-сухую натриевую соль функционального производного лигнина суспендируют в органическом растворителе, смешивают с катализатором и хлорангидридом О, О-диалкилтиофосфорной кислоты. Реакцию проводят в течение 1-2,5 ч при температуре 60-80°. Конечный продукт выделяют из реакционной массы путем ее подкисления. При этом выделяют мелкодисперсный осадок, который отделяют от маточного раствора, промывают и высушивают [Б.В. Тронов, Л.А. Першина, В.М. Морозова и др. Получение тиофосфорнокислых производных гидролизного лигнина и их инсектицидное действие // Гидролизная и лесохимическая промышленность, 1961, 5, С. 12-15].

Наиболее близким по назначению и технической сущности к заявляемому изобретению является способ фосфорилирования нитролигнина О-метил-О-этилхлортиофосфатом, в результате которого получается О-метил-О-этил-О-лигнотиофосфат (лигнотиофос), прототип [Авт. свид. 178235. Способ получения О-метил-О-этил-О-лигнотиофосфата (лигнотиофоса) / Л.А. Першина, А.И. Галочкин, В. П. Жучков, В.В. Вагин // Бюлл. изобр. 2, 1966]. Для его получения нитролигнин смешивают с водным раствором щелочи и обрабатывают О-этил-О-метилхлортиофосфатом в присутствии пиридина. Пиридин берут в количестве 10-12% от массы исходного нитролигнина. Реакцию проводят при непрерывном перемешивании в течение 1 ч при температуре 60°. По окончании реакции реакционную массу подкисляют до рН 2-3 и выливают в холодную воду. После выдержки в течение 30 мин выпавший осадок лигнотиофоса отфильтровывают и промывают водой до отрицательной реакции на Cl⁻ в промывных водах. Высушивание продукта осуществляют при температуре 45°C. Выход в расчете на нитролигнин составляет 90-95%.

Недостатком этого способа является то, что реакцию проводят в водной среде или в среде органического растворителя в присутствии катализатора, а также то, что выделение продукта реакции проводят подкислением реакционной массы, при этом фосфорилированный лигнин выделяется в виде мелкодисперсного осадка. Осадок необходимо отделять от маточного раствора фильтрованием или центрифугированием.

Значительным недостатком этих способов является то, что очистка конечного продукта осуществляется путем его многократной промывки водой или органическим растворителем, при этом образуется большое количество промывных жидкостей (до 35-40 м³ в пересчете на 1 т продукта). Выход конечного продукта в перерасчете на нитролигнин не превышает 95%.

К существенным недостаткам следует отнести и необходимость использования более чем двукратного (по сравнению с теоретическим) избытка фосфорилирующего агента (О,О-диэтилхлортиофосфата), а также периодичность процесса.

В предлагаемом нами изобретении указанные недостатки устраняются следующим образом: воздушно-сухой препарат лигнина, полученный при смешении функционального производного лигнина с основанием, смешивают с галогенангидридом О,О-диалкилтиофосфорной кислоты и в отсутствие растворителя подвергают механическому воздействию в течение 5-30 мин при температуре 20-80°С.

Сущность предлагаемого изобретения заключается в том, что натриевую (или калиевую) соль лигнина смешивают с О,О-диалкилхлортиофосфатом и подвергают интенсивному механическому измельчению, в результате чего образуются О,О-диалкил-О-лигнотиофосфаты, обладающие инсектицидной активностью.

Наибольшей инсектицидной активностью обладают те эфиры, которые имеют в своем составе электроноакцепторные заместители.

Состав полученных продуктов идентифицируют по данным анализа на содержание серы (или фосфора) и по ИК-спектрам. Содержание в конечном продукте хлорида натрия (или калия) определяется из количества щелочи, которое израсходовано на образование лигната натрия (или калия).

Осуществление изобретения достигается следующим образом. Навеску воздушно-сухого лигната натрия (или калия) смешивают с теоретически расчетным количеством О, О-диалкилхлортиофосфата. Реакционную смесь помещают в вибрационную мельницу и подвергают интенсивному измельчению в течение 5-30 мин при отсутствии растворителя. Температура реакции 20-80°С.

Пример.

Навеску воздушно-сухого нитролигната натрия (50 г) и 28,8 г О,О-диэтилхлортиофосфата интенсивно перемешивают с одновременным измельчением в течение 5-30 мин при температуре 20-80°С.

В табл.1 приведены примеры получения О,О-диэтил-О-лигнотиофосфатов других функциональных производных лигнина и различного соотношения исходных реагентов.

В табл. 2 приведены примеры получения О,О-диэтил-О-нитролигнотиофосфата при различных температурах.

В табл. 3 приведены примеры получения О,О-диэтил-О-нитролигнотиофосфата при различной продолжительности реакции.

В табл. 4 приведены примеры получения О,О-диэтил-О-нитролигнотиофосфата при различном соотношении фосфорилирующего агента и нитролигната натрия.

В табл. 5 приведены примеры получения других фосфорнокислых производных нитролигнина.

Формула изобретения

Способ фосфорилирования технических лигнинов и их производных, заключающийся в том, что воздушно-сухие лигнаты натрия или калия обрабатывают хлорангидридом О, О-диалкилтиофосфорной кислоты, отличающийся тем, что компоненты реакционной смеси в весовом соотношении, равном теоретически рассчитанному, исходя из содержания гидроксильных групп в лигнине, подвергают интенсивному перемешиванию с одновременным измельчением в течение 5-30 мин при 20-80°С без растворителя.

Таблица 1

Условия синтеза и свойства фосфорилированных лигнинов

№ п/п	Исходный лигнин	Кол-во исходных реагентов		Данные анализа				
		Лигнат натрия, г	ДЭХТФ, г	Исходные лигнины			Продукты реакции	
				ОН, %	N, %	Cl, %	S, %	Инсектицидная активность
1	Сернокислотный гидролизный	50,0	28,8	5,2	—	—	3,8	—
2	Сернокислотный гидролизный нитро-	45,0	34,5	6,9	3,0	—	7,3	+
3	Сернокислотный гидролизный хлор-	12,0	7,0	5,3	—	21,7	3,2	+
4	Сернокислотный гидролизный хлорнитро-	51,0	34,4	6,1	—	4,5	6,8	+
5	Сернокислотный гидролизный циан-	19,0	14,1	6,7	5,08	—	7,2	+
6	Сернокислотный гидролизный активированный NaOH	72,0	67,8	8,5	—	—	8,2	—
7	Сернокислотный гидролизный хлопковой шелухи нитро-	24,0	16,2	6,1	3,9	—	6,8	+
8	Сульфатный	10,0	13,0	11,7	—	—	9,5	—
9	Сульфатный нитро-	10,0	8,0	7,2	4,0	—	7,5	+

* ДЭХТФ — O,O-диэтилхлортиофосфат

Таблица 2

Условия синтеза и свойства лигнотиофоса. Влияние температуры

№ п/п	Условия синтеза				Свойства продукта	
	Температура, °С	Время, мин	Количество ДЭХТФ, г	Кол-во нитролигната натрия, г	Содержание серы, %	Инсектицидная активность
1	100	30	80	12,2	9,3	+
2	85	30	160	24,4	9,3	+
3	75	30	80	12,2	9,1	+
4	60	30	80	12,2	7,8	+
5	50	30	80	12,2	6,2	+
6	40	30	80	12,2	5,8	+
7	20	30	80	12,2	4,6	+

Таблица 3

Условия синтеза и свойства лигнотиофоса. Влияние времени синтеза

№ п/п	Условия синтеза				Свойства продукта	
	Время, мин	Температура, °С	Количество ДЭХТФ, г	Кол-во нитролигната натрия, г	Содержание серы, %	Инсектицидная активность
1	1	80	80	12,2	2,0	+
2	2	80	80	12,2	2,5	+
3	5	80	80	12,2	4,8	+
4	10	80	80	12,2	5,7	+
5	20	80	80	12,2	7,9	+
6	30	80	80	12,2	8,2	+

Таблица 4

Условия синтеза и свойства лигнотиофоса. Влияние количества ДЭХТФ

№ п/п	Условия синтеза				Свойства продукта	
	Количество ДЭХТФ, г	Время, мин	Температура, °С	Кол-во нитролигната натрия, г	Содержание серы, %	Инсектицидная активность
1	2,0	20	80	12,2	2,5	+
2	4,0	20	80	12,2	4,8	+
3	6,0	20	80	12,2	7,7	+
4	8,0	20	80	12,2	7,9	+
5	12,0	20	80	12,2	9,0	+
6	16,0	20	80	12,2	8,9	+

Таблица 5

Условия синтеза и свойства фосфорилированных производных нитролигнина

№ п/п	Хлорангидрид диалкилтиофосфорной кислоты (ХАДАТФК)	Условия синтеза				Свойства продукта	
		Т, °С	Время, мин	Количество нитролигната натрия, г	Количество ХАДАТФК, г	Содерж. серы, %	Инсектиц. активность
1	О,О-диэтилхлортиофосфат	60	20	12,2	8,0	7,5	+
2	О,О-диметилхлортиофосфат	60	20	12,2	8,0	8,1	+
3	О-метил-О-этилхлортиофосфат	60	20	12,2	8,0	7,9	+
4	О,О-диэтилхлорфосфат	60	20	12,2	8,0	8,3	+

ИЗВЕЩЕНИЯ

ММ4А - Досрочное прекращение действия патента Российской Федерации на изобретение из-за неуплаты в установленный срок пошлины за поддержание патента в силе

(21) Регистрационный номер заявки: [2000128844](#)

Дата прекращения действия патента: 22.11.2004

Извещение опубликовано: [20.02.2006](#) БИ: 05/2006