

Я. А. МАНДЕЛЬБАУМ, И. Л. ВЛАДИМИРОВА и Н. Н. МЕЛЬНИКОВ

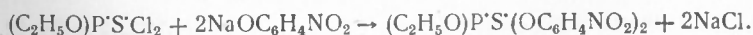
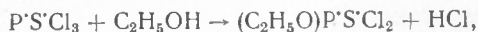
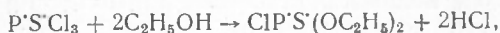
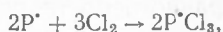
**СИНТЕЗ ДИЭТИЛ-4-НИТРОФЕНИЛТИОФОСФАТА
И ЭТИЛ-4,4'-ДИНИТРОФЕНИЛТИОФОСФАТА, МЕЧЕННЫХ
РАДИОАКТИВНЫМ ФОСФОРом P^{32} И СЕРОЙ S^{35}**

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 17 III 1954)

Органические соединения фосфора за последние годы нашли довольно широкое применение в сельском хозяйстве для борьбы с вредными насекомыми и растительноядными клещами. Эти соединения по силе и универсальности действия на вредителей растений превосходят многие другие инсектициды. Особенно широкое применение в сельском хозяйстве получил диэтил-4-нитрофенилтиофосфат, известный под названиями «тиофос», «препарат НИУИФ-100» и др. Однако ряд практических и теоретических вопросов применения этих препаратов нельзя считать полностью разрешенным. В частности, большой интерес представляет изучение механизма действия различных фосфорсодержащих инсектицидов на насекомых и вопрос о продолжительности сохранения препарата на растениях. Последний вопрос имеет большое значение для определения сроков обработки растений перед сбором урожая.

Нами была предпринята работа по синтезу фосфорсодержащих инсектицидов и, в первую очередь, диэтил-4-нитрофенилтиофосфата и этил-4,4'-динитродифенилтиофосфата. Для синтеза указанных соединений нами были использованы известные методы, которые предварительно проверялись на неактивных веществах. При выборе метода синтеза приходилось также учитывать сравнительно короткий период полураспада P^{32} . Были изучены также способы получения ряда полупродуктов синтеза указанных соединений.

Синтез диэтил-4-нитрофенилтиофосфата осуществлен нами по следующему пути:



Получение треххлористого фосфора (с P^{32}). Получение треххлористого фосфора велось из красного фосфора. В реторту, снабженную доходящим до $\frac{1}{3}$ высоты барботером, помещалось такое количество фосфора, которое занимало не более $\frac{1}{2}$ ее объема. В наших опытах для одной операции использовалось 1,35 г фосфора. Реторта соединялась с холодильником и приемником, защищенным от попадания влаги воздуха. Реторту нагревали до появления желтого возгона в верхней ее части

и пускали струю сухого хлора. Начало реакции заметно по появлению пламени. Подачу хлора регулировали так, чтобы не имела места возгонка фосфора и не получалось пятихлористого фосфора. Треххлористый фосфор по мере его образования отгоняется и собирается в приемнике. В тех случаях, когда в треххлористом фосфоре имелась примесь пятихлористого фосфора, к нему прибавлялось небольшое количество фосфора и смесь нагревалась короткое время при 60°. Для очистки треххлористый фосфор перегонялся из колбы Фаворского. Выход чистого вещества 5,2 г (87% от теоретического). Температура кипения 78°.

Получение тиотреххлористого фосфора (с P³² и S³⁵). Получение тиотреххлористого фосфора проводилось двумя способами: взаимодействием треххлористого фосфора с серой под давлением при 160—180° и в присутствии безводного хлористого алюминия при нагревании на водяной бане. В связи с тем, что выход тиотреххлористого фосфора по второму способу составляет всего лишь 65%, описание этого способа нами не приводится.

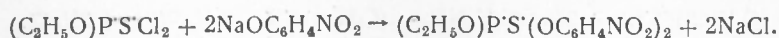
Получение тиотреххлористого фосфора по первому способу проводилось в следующих условиях: 5,2 г треххлористого фосфора и 1,2 г серы запаивались в трубку молибденового стекла и в течение 16 час. нагревались в газовой печи при 160—180°. По охлаждении трубка вскрывалась и тиотреххлористый фосфор перегонялся. Выход почти количественный — 6,3 г. Температура кипения 125—126°.

Получение диэтилхлортиофосфата (с P³² и S³⁵). Диэтилхлортиофосфат получался нами взаимодействием алкоголята натрия с тиотреххлористым фосфором в бензоле. К раствору 4 г тиотреххлористого фосфора в 10 г сухого бензола при хорошем перемешивании прибавлялся этилат натрия, приготовленный растворением 1,08 г металлического натрия в 10—12 г абсолютного спирта. Температура реакционной смеси поддерживалась в пределах 5—8°. После прибавления указанного количества этилата реакционная смесь выдерживалась при указанной температуре в течение 2—3 час., бензол и избыток спирта отгонялись в небольшом вакууме, остаток промывался водой, высушивался над хлористым кальцием и перегонялся в вакууме. Т. кип. 96—99° при 25 мм рт. ст.; выход 2,2 г (49,5% от теоретического); d_4^{20} 1,2017; n_D^{20} 1,4678.

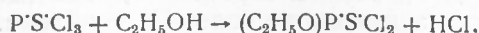
Несколько больший выход диэтилхлортиофосфата (до 70%) получается при работе в условиях, описанных в авторском свидетельстве № 86533 (1).

Получение диэтил-4-нитрофенилтиофосфата (с P³² и S³⁵). В колбе с обратным холодильником и механической мешалкой нагревалось при 95—100° 2,2 г *n*-нитрофенола и 0,64 г едкого натра в 8 мл воды. После получения прозрачного раствора к реакционной смеси прибавлялось 3 г диэтилхлортиофосфата и перемешивание при указанной температуре продолжалось 2 часа. После охлаждения нижний слой отделялся, промывался 5% водным раствором едкого натра и водой и сушился над CaCl₂. Т. кип. 115° при 0,04 мм рт. ст.; d_4^{20} 1,2704; n_D^{20} 1,5374; выход 3,7 г (80% от теоретического).

Этил-4,4'-динитродифенилтиофосфат синтезирован взаимодействием этилдихлортиофосфата с *n*-нитрофенолятом натрия в водном растворе (2):



Необходимый для данной реакции этилдихлортиофосфат получен из тиотреххлористого фосфора и спирта:



Получение этилдихлортиофосфата (с P³²). К 3,4 г тиотреххлористого фосфора при хорошем перемешивании и нагревании

на водяной бане при 40° постепенно прибавлено 0,92 г абсолютного этилового спирта. После прибавления спирта реакционная смесь перемешивалась 1 час и фракционировалась в вакууме. Т. кип. 68° при 10 мм рт. ст.; выход 1,8 г (50% от теоретического).

Получение этил-4,4'-динитродифенилтиофосфата (с P³²). 3,1 г *n*-нитрофенола при 95—100° растворены в 10 мл воды, содержащей 0,9 г едкого натра, и к полученному раствору при хорошем перемешивании постепенно прибавлено 2 г этилдихлортиофосфата. После прибавления этилдихлортиофосфата реакционная смесь перемешивалась еще 2 часа (при указанной температуре) и охлаждалась. Выделившиеся кристаллы отфильтровывались и перекристаллизовывались из спирта. Белое кристаллическое вещество с т. пл. 125°; выход 3,4 г (80% от теоретического).

Научный институт по удобрениям и инсектофунгисдам
им. Я. В. Самойлова

Поступило
15 III 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. Н. Мельников, Е. И. Свенцицкий, З. М. Баканова, Авт. свид. № 86533. ² Н. Н. Мельников, Я. А. Мандельбаум, П. В. Попов, К. Д. Швецова, Авт. свид. № 82207.