

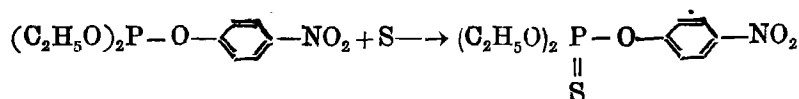
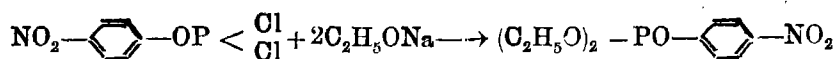
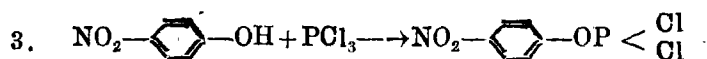
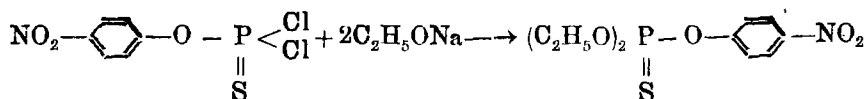
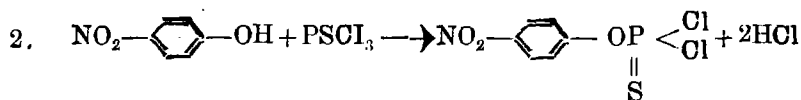
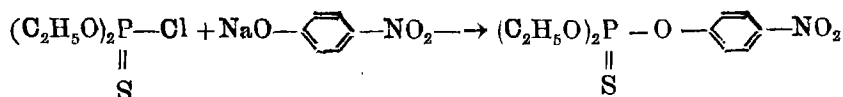
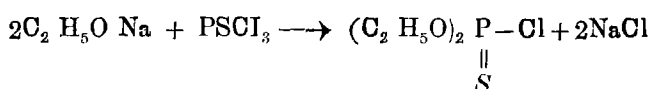
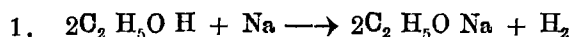
1605 的生產研究*

胡秉方

一、引言

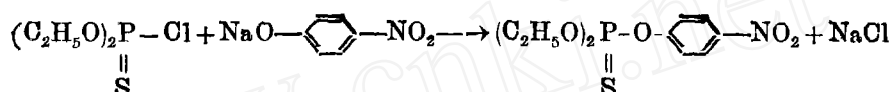
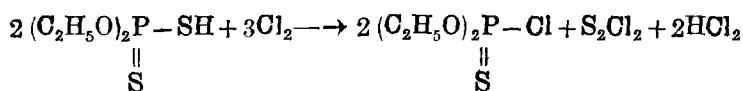
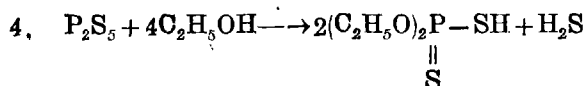
在約十年以前，E-605 被 Schrader 合成而且被發現是效力極強大的殺虫葯劑，不久它就被應用到農業生產上。我們在 1950 年開始進行 E-605 的合成試驗並證實其葯效。1951 年起，在中央農業部植物保護司的鼓勵下，與華北農業科學研究所合作，具體分工、進行研究、並建立實驗工廠。爲了在我國農村中使用方便起見，改名 1605。本報告討論 1605 及所用乳化劑的合成原理及今後研究的途徑。

1605 的製造方法有四，今將其所用原料，製造過程以反應式表示如下：



* 報告原名「關於 1605 及其他有機磷化合物的研究及其展望」今將報告中一般性的，介紹性的部分刪簡，改用這個題目。

以上三個方法都是 Schrader 所應用 (1)，大同小異，都需用乙醇鈉為原料。

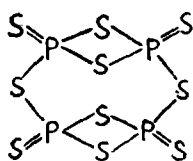


這個方法首先為 Fletcher 等 (2) 所創造。我們鑒於使用乙醇鈉，三氯硫磷等為原料不合我國目前生產實際，於1951年即研究這個方法的過程，並利用它為實際生產的方法。在一篇總結德國殺虫葯劑的生產報導中 (3) 曾說『迄今為至，不使用乙醇鈉來生產E-605 尚不可能，...』，我們1951年底小型實驗工廠已能生產了。本法的優點是所用原料（硫、赤磷、酒精、氯、硝基苯酚等）都在國內易於獲得而且價廉。但是製造時步驟較多，其中變化過程相當複雜，因此研究其中變化的學理十分重要。

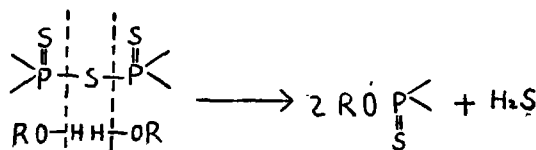
二、製造過程各階段的化學理論

(一) 五硫化二磷與乙醇的作用。

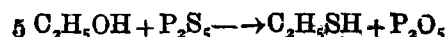
五硫化二磷為粗製品，其中尚含有硫、磷及磷的低級硫化物。根據其蒸氣分子量的測定，五硫化二磷的分子式應為 P_4S_{10} ，關於 P_4S_{10} 的分子結構式尚未確定，可能與 P_4O_{10} 相似，具有下列的結構形式。



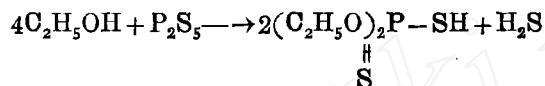
乙醇與 P_4S_{10} 反應，是連續醇解硫磷連結的過程，基本上與 P_2O_5 的水解相同 (4) 但乙醇與五硫化二磷反應時，乙醇的需用量總較理論為高，而且有相當多量的游離硫產生，這點尚不明瞭。



最早報導五硫化二磷與乙醇的作用的是 Kekulé (5), 他認為反應的過程可用下式表示:



Pistschimuka (6) 指出其錯誤, 認為乙醇與五硫化二磷的反應應如下式所示, 而硫乙醇的產生是由於尚未明瞭的副反應的結果。



關於乙醇與五硫化二磷不按 4:1 的比例作用尚無報導, 據作者試驗結果 (7) 以 5:1, 3:1 的比例反應時, 結果無大差異。這說明過量的乙醇並不與產物生成三乙酯, 過量的五硫化二磷並不與產物進行其他反應。

這個反應的產物中, 約含 80% 的 O, O, 一二乙基二硫磷酸酯、副產物中業經鑑定的有硫、二乙基硫醚, 三乙基二硫磷酸酯, (6) 根據 Malates'ha (8) 等報導, 甲醇與五硫化二磷的反應產物中有 $\left[(\text{CH}_3\text{O})_2-\overset{\text{S}}{\underset{\text{S}}{\text{P}}}-\right]_2$ 及 $\left[(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\overset{\text{S}}{\underset{\text{S}}{\text{S}}}-\right]_2$ 存在,

所以在乙醇與五硫化二磷的反應產物中, 很可能有同類的乙基酯存在。

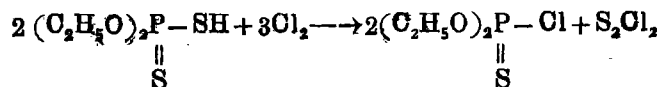
O, O-一二乙基二硫磷酸酯是無色, 略有臭味的水溶的流動性液體, 沸點 80—82°C / 2mm (8), 100—102°C / 10mm (9) 易被氧化易分解。在 140°C 時, 二乙基二硫磷酸酯失去硫化氫而成四乙基焦硫磷酸酯 (10), 但在 160°C 以上, 它就劇烈地放熱分解得偏硫磷酸乙酯的聚合體, 硫乙醇, 二乙基硫醚及其他物質 (11) 可能 Kekulé 得到硫乙醇, 就是由於這反應。



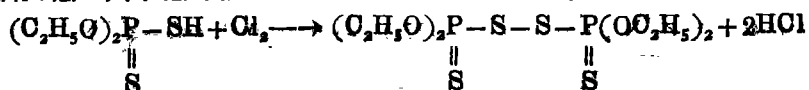
O, O, 一二乙基二硫磷酸酯在氧化時, 得雙(二乙基硫磷酸酯)二硫物 [Bis (diethylthionophosphonate) disulfide] (8, 9)。

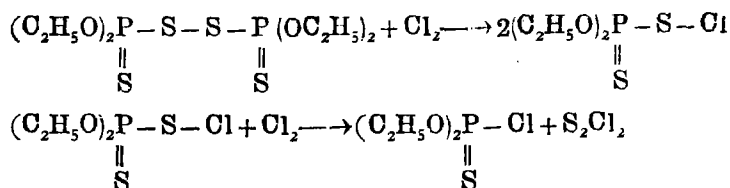
(二) O, O, 一二乙基二硫磷酸酯的氯化。

Fletcher 等 (2) 首先發現 O, O, 一二乙基二硫磷酸酯氯化產生 O, O, 一二乙基氯化硫磷酯與一氯化硫。

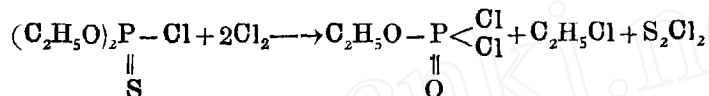


但這個反應, 其中應包括三個階段, 各階段的產物都經分離鑑定 (9)。





通入過量氯氣，則能繼續氯化(8)。



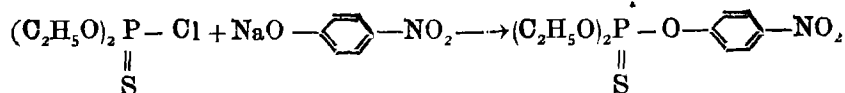
因此氯化時氯的通入量，必須嚴格控制，過與不足都引起產量的減低，而且氯化時的溫度與氯氣的通入速度均與產量有密切的關係，所以這一階段是1605生產中較複雜較難控制的一步。

氯化產物之一，一氯化硫，在用冷水洗滌時，分解為二氧化硫，硫與氯化氫。但當一氯化硫水解時，其中約有 $\frac{1}{3}$ 的硫分離為游離硫， $\frac{1}{3}$ 為膠體硫，另 $\frac{1}{3}$ 為二氧化硫，硫代硫酸及其他型的硫酸等(12)。

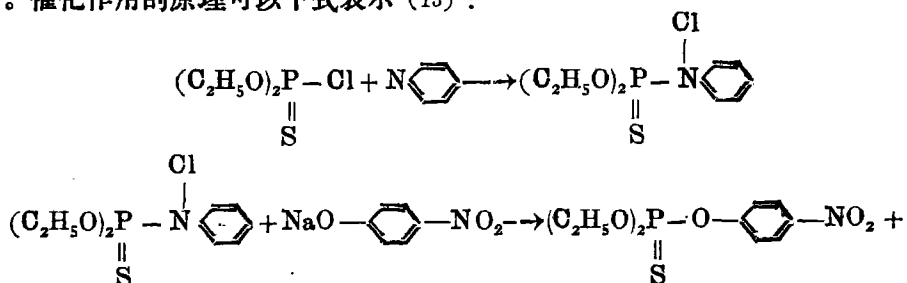
O, O, -二乙基氯化硫磷醯是無色，略具臭味的流動性液體，不溶於水，略有揮發性，能被水分解，但並不很快。

(三) 1605的合成

O, O, -二乙基氯化硫磷醯與對-硝基苯酚鈉在有機溶劑中共熱，產生1605。



這裏所用的溶劑以能溶解兩種反應物但與它們都不起作用的為合乎理想。氯代苯，二甲苯沸點較高，但僅氯化硫磷醯能被溶解，對硝基苯酚鈉的溶解度很小，所以反應需要較長時間。乙醇對兩種反應物溶解度都高，所以1605的生成速率很大，但乙醇與氯化硫磷醯生成三乙基硫磷酸酯，造成氯化硫磷醯一部分的損失。丙酮比較合乎理想，但價稍高。以吡啶，三乙胺，六次甲基四胺等為催化劑，即以氯代苯為溶劑，在150°C熱兩小時，生成率達80-90%，如不加催化劑，則在同樣條件下，生成率僅2%。催化作用的原理可以下式表示(13)：



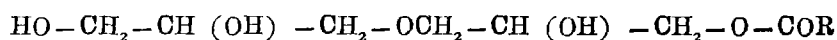
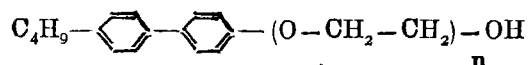


三、關於乳化劑的合成研究

在 1605 的生產問題解決以後，乳化劑的獲得成爲迫切問題了。配合 1605 的乳化劑，需要符合下列幾個條件：

1. 能穩定地乳化 1605;
2. 與 1605 相容;
3. 與 1605 不起作用;
4. 抗硬水與抗酸。

進口 E-605 的成品中所配用的乳化劑是對-丁基聯苯多氧乙烯縮合物或其同類物，國內並無生產，我們在探求一價廉合用的替代品時，發現雙甘油月桂酸酯性能良好。



茲將雙甘油酯的合成 (14) 扼要報告如下：

首先將甘油脱水得雙甘油，使用催化劑可使甘油在較低溫度、較短時間內縮合。下表列舉各種結果。

	催 化 劑	用 量	加 熱 溫 度	時 間	雙 甘 油 產 量
1	無		290°C	8小時	20%
2	無水Al ₂ O ₃	4%	240°C	5小時	0%
3	無水Al ₂ O ₃	4%	290°C	5小時	20%
4	無水醋酸鈉	2%	265°C	1½小時	50%
5	碘	0.05%	220°C	2小時	70%

雙甘油與月桂酸酯化迅速完成，雙甘油月桂酸酯是褐色粘稠液體，經試驗作可濕性 666 及可濕性魚籐粉劑的潤濕劑 (15) 均很良好。因此，它的應用爲潤濕劑及乳化劑恐不限於農用葯劑方面。

四、改進目前生產的幾個可能途徑。

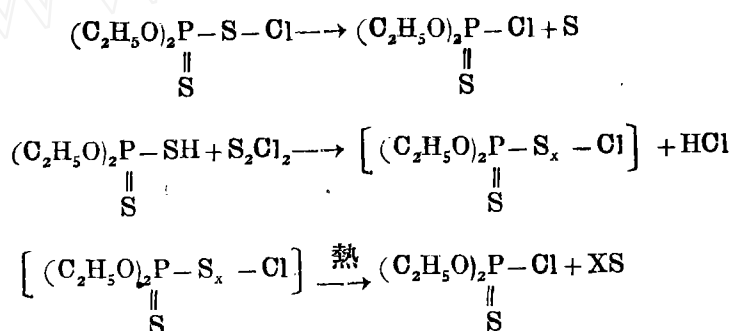
(一) 純五硫化二磷的製造及其價值。

五硫化二磷都不是純品，其中含有不同量的低硫化合物，根據經驗，純度較低的五硫化二磷影響 O、O、二乙基二硫磷酸酯的生成率很大。以重量計，五硫化二磷與生成物的比例應爲 1:1.68。純五硫化二磷與生成物的比例可以接近於 1:1.68，但目前我們的製造中，比例在 1:1.36—1:1.50 之間，所以還有提高的可能。在這一反

應中，研究如何製得較純的五硫化二磷應為主要問題。

(二) 氯化過程的簡化。

現在氯化過程中包括氯化、洗滌、過濾、分液、乾燥幾個操作手續，一方面由於操作手續繁多，引起較多損失，使用較多勞動力，一方面因為以冷水分解一氯化硫時，有大量硫成膠態，不易過濾。根據作者等研究結果(9) O, O, -二乙基二硫磷酯氯化過程的中間物在受熱時分解為游離硫與 O, O, -二乙基氯化硫磷鹽，因此可以研究在實際操作中，是否可省去洗滌、過濾、分液、乾燥諸手續，同時能保持產量，甚至提高產量。以一氯化硫為氯化劑，實驗結果亦甚良好(9)。也值得在實際操作中試驗。



(三) 乳化劑性能與製法的改進。

現用的乳化劑，其中主要成分是雙甘油月桂酸酯。根據試驗結果，雖然在實際施用上它與德國貨並無差別，但它的穩定性較差，在一小時內它的1605乳液在上中下三層中1605的含量的比例為30、35、40。(16)從分子結構上看，雙甘油月桂酸酯的親水部分與疏水部分尚未十分平衡，它的親水基尚不夠強，因此它作為油在水中的乳化劑，還不很理想，多甘油的月桂酸酯的乳化性能可能較雙甘油酯的性能為良好。此外，以碘為催化劑，甘油的縮合很順利，但在金屬鍋內進行則完全失效。根據經驗，碘在甘油中加熱，很快消失，所以起催化作用的似乎不是碘，而是甘油與碘的反應產物。碘在甘油脫水過程中的催化作用值得進一步研究，它的解決才能解決在金屬鍋內操作的問題。

參 考 文 獻

1. BIOS report, 714.
2. Fletcher, J. H. 等。J. A. C. S. 72 (1950) 2461—2464.
3. Manufacturing Chemists, vol. 22, no 7. (1951) 273.
4. Kosolapoff. Organic phosphorous Compounds, 236.

5. Kekulé, A. 30, 311。
6. Pischimuka J. Russ, Phys. Chem. Soc. (1925), 56, 11。
7. 胡秉方, 未發表結果。
8. Malatesta, L. Laverone, F. Gazz. Chim. ital. (1951), 81, 596—608。
9. 胡秉方, 李首貞, 陳萬義。未發表結果。
10. Cambi, Chimica e industr. (1944), 76, 97。
11. 胡秉方, 未發表結果。
12. Mellor, J. W. A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry. vol X, 639。
13. Toy, A. D. F. Beck, T. M. J. A. C. S. (1950), 72 3191—2。
14. 胡秉方, 范浚深, 劉伊玲, 陳萬義。未發表結果。
15. 黃瑞綸, 私人交換意見。
16. 陸欽範, 私人交換意見。