

編 号: 0031

內 部

中国留学生论文

某些二硫磷(磷)酸 α -芳氧基
烃基酯的合成和研究

中国科学技术情报研究所

一九六五年六月

論文介紹

本論文屬於含磷有機化合物的一个重要分支——二硫砷(磷)酸酯類的合成及其性質的研究。作者以煉焦工業副產物酚類的衍生物乙烯芳基醚為基以原料來合成含 α -芳氧基的二硫砷(磷)酸酯類,以期達到利用這些副產物為國民經濟服務的目的。為合成上述結構的化合物作者在本文中採用以下兩種方法:二烷基二硫砷酸和二苯基二硫磷酸對各種不同結構的乙烯芳基醚的加成反應;二烷基二硫砷酸的銹鹽和乙烯芳基醚的衍生物 α, β -二氫乙基芳基醚及 $\alpha, \gamma, \gamma, \gamma$ -四氫丙基芳基醚的相互作用。

論文共分五章。第一章為文獻評述。作者在這一章里簡要地論述了文獻中關於二烷基二硫砷(磷)酸的製備、化學性質及其酯類的主要合成方法。第二章及第三章為論文作者的工作成果。其中第二章是關於二硫砷(磷)酸對乙烯芳基醚的加成反應。研究表明此反應按馬爾可夫尼可夫定則進行。並且闡明了苯環上不同性質的取代基對乙烯芳基醚的反應活性及加成反應方向的影响。特別注意到含有氧基的乙烯氧基芳基醚及其 N -酰基衍生物的不同反應活性。在乙烯基上含有取代基的 β -氫乙基芳基醚的反應活性也有較大的差異性。在第三章中關於 α -氫代烷基芳基

醚的反叠研究表^明，这是一类化性十分活泼的物质。它们的 α -氯原子易为=烷基=硫砷酸基所取代。

第四章及第五章为实验部分。叙述了合成的化合物的具体方法、物理常数及分析数据。

在“结束语”部分引列了部分合成的化合物的杀虫、杀螨性^质及作为抗磨损性润滑油添加剂的试验结果。表明=硫砷(磷)酸 α -芳氧烷基酯杀虫性^质微弱，杀螨作用较明显。但比高效的有机砷农药的^效差得多。合成的若干种乙烯氧基苯基醚的N-酰基衍生物有除^虫作用，其中有的化合物具有明显的选择性。在酯基 β -碳原子上含有氯原子及 CCl_3 基团的=硫砷酸酯具有作为抗磨损性润滑油添加剂的优良性质。

论文的最后部分为结论。

（¹）² 本论文附有 273 题文献目录。

本论文包括 65 个文献中未报导过的新化合物。

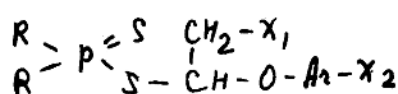
序 言

現今磷有機化合物在國民經濟各部門獲得了十分廣泛的應用。例如用作為浮選劑 [1]、保劑 [2] 增塑劑 [2] 非燃性塑料 [3] 杀虫劑 [4-7] 杀螨劑 [4-7] 潤滑油添加劑 [8-10] 以及藥物 [11] 等。屬於這類化合物的有膦 (фосфан)、重磷酯、磷酯、亞膦酯、膦酯、焦磷酯等的衍生物，以及它的含硫、含氮衍生物等。其中含硫的磷有機衍生物佔有十分重要的地位。許多普通用於農業的高效杀虫、杀螨劑就屬於一硫和二硫代磷酯衍生物。例如“1605”“1059”、馬拉硫磷、M-74、M-81、果果、醋酐乙醇=硫磷 (аземуон) 等。這類化合物的优点是特美在於它們很小的劑量就能有很高的杀虫、杀螨劑性。其中一些還具有內吸作用。因此有機磷杀虫劑的生產和應用規模不斷地在擴大，目前已經達到十分可觀的地步。每年不僅生產規模在擴大，而且品種在完善，生產技術、使用劑型也在改進。高效而安全的磷劑代替了那些低效的品種。由於長期使用某種葯劑而引起的一些昆蟲品種對葯劑的抵抗性，特別要求定期地更換已使用葯劑的種類。正是由於這個緣故，竟費在這個領域內取得了多方面的成就，必須繼續如雄大勢擴大在尋找磷有

杀虫剂、杀螨剂及研究其对昆虫、动、植物的作用机理方面的科学工作。[12] 发表在各种出版物中的文章、专利等为数之家多足以证明这种趋势。

此外,也须指出-硫代和二硫代磷酸衍生物作为浮选剂和润滑油添加剂方面也得到应用。例如在本世纪30年代二硫代磷酸二甲苯酯和二乙基二硫磷酸的铜盐已作为良好的稀有金属的浮选剂而著称[1]。现今,如果新型的发动机、机械等使用的润滑油不含有致在改进其抗磨损、抗腐蚀性等的添加剂,那是不可以设想的。作为添加剂最有希望的是那些磷有机化合物,其分子中同时含有磷和硫、磷和氧,以及磷、硫和氧元素[8-10]。在这方面二硫砷酸和二硫膦酸的各种衍生物很有前途。

本论文的目的在于合成和研究某些含芳氧基取代的二硫砷酸及二硫膦酸衍生物。其通式为:



(R=烷基、芳基; X=H, Cl, CCl₃; Ar=苯基、萘基; X₂=羟基、卤素、硝基和酰肼基)

这类化合物是由二烷基二硫砷酸,二芳基二硫膦

酸和乙烯芳基醚，以及上述醚的盐类和 α -氯代烷基芳基醚来合成的。关于乙烯芳基醚的合成及其化学转化的研究在 М. Ф. Шоестаковский, А. В. Калабина 及其同事们的著作中论述很多。在苏联 Черепихин 焦化厂曾以中间试验工厂的规模来生产乙烯芳基醚。

本论文所进行的研究结果表明，上述化学反应不仅可导致合成若干种新的磷有机衍生物，而且有可能获得关于乙烯芳基醚和 α -氯代烷基芳基醚的反应特征和结构的依赖关系的某些有趣材料。

研究所合成的化合物的性质表明：含有 α -芳氧基的=硫磷酰酯类具有微弱的杀虫活性，但具有较比明显的杀螨性。某些含有 CCl_3 基团的=硫磷酰酯类具有同滑脂添加剂的性质。这些使机器零件在高负荷下有抗磨损的性质。

鉴于本论文的研究对象为=硫磷酰酯类，故在文献评述中除论述与本论文直接有关的关于=烷基(=芳基)=硫磷酯和=硫磷酰的化学外，对=硫磷(膦)酯的酯类的合成方法亦做一简短的叙述。

某些二硫砷(磷)酸 α -芳
氧基烷基酯的合成和研究

苏联伊尔库次克国立日丹
诺夫大学

研究生: 刘孟英

六-175

学术导师: 副教授

A. B. Kалыбина.

伊尔库次克 1964年5月

目 录

序言

5

第一章 二硫砷(磷)酸混合酯的主要制备方法 (文献评述)

1

第一节 关于二硫砷(磷)酸的化学

1

A. 制备方法

2

B. 二硫砷(磷)酸的某些化学性质

14

第二节 制备二硫砷酸 O, O, S- 混合酯的方法

18

第三节 制备二烷基(二芳基)二硫磷(砷)酸 S- 酯的方法

41

第二章 二硫砷(磷)酸对乙烯芳基酯的加成反应的研究

47

第一节 乙烯芳基酯的化学性质简述

47

第二节 二烷基二硫砷(磷)酸和二芳基二硫磷(砷)酸对乙烯芳基酯的加成反应

56

第三节 二烷基二硫砷(磷)酸和乙烯芳基氧芳基酯及其 N- 酰基衍生物的相互作用

78

第三章 关于二烷基二硫砷(磷)酸的盐类用 α - 氯化烷基芳基酯的氯化反应研究

89

实 验 部 分

第四章	<u>二硫砷(磷)酸对乙烯芳基醚的</u> <u>加成反应</u> -----	99
第五章	<u>二烷基二硫砷(磷)酸盐用α-氯代烷基</u> <u>芳基醚的烷化反应</u> -----	132
结 束 语	合成的二硫砷(磷)酸 α -芳氧基取代 酯的可利用途径-----	141
结 论	-----	152
文 献	-----	153

第一章

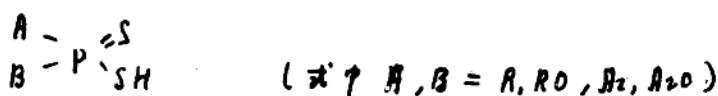
二硫磷(胂)酸混合酯的主要制备方法

(文献评述)

近年来文献中发表了大量关于二硫磷(胂)酸酯类的合成和性质的材料。特别多的是关于二硫磷酸酯类。因此,在本文中不可能在简短的篇幅中将其作全面的论述,何况其中大部分为专利性质的报导。下面只就与本论文密切有关的材料简述如下。

第一节 关于二硫磷(胂)酸的化学

二硫磷(胂)酸是指通式为



的酯类。它们是合成获得实际应用的二烷基二硫磷(胂)酸和二硫磷(胂)酸混合酯的最重要的中间件。

所有这些化合物都属于含硫酸性硫羟基化合物类(THOAG)。它们的共同性质为 $-\text{S}-\text{SH}$ 基团所决定。例如氧化为二硫物,能生成盐类。酯类起烷基取代作用而生成相应的含磷酸的烷基酯类。此外,它们能快速对烯烃进行加成。

A. 制备方法

1. α -烷基二硫磷酸 [14]

这类化合物在百年以前已经作为已知物了。首先在1859年为 L. Carius 所合成, [15] 他是借助于醇和五硫化磷的反应而制备的。但是 Carius 提示的反应式是不正确的。后来 Жуковский [16] 检验了 Carius 的工作; 并且发现 α -烷基二硫磷酸酯实际上乃是这个反应的唯一的磷有机化合物。Жуковский 提示如下的反应式 [17]:



1945年 Martin 及其同事证实 α -烷基二硫磷酸酯的结构式符合于 $(RO)_2PSSH$ 。后来, 当 α -烷基二硫磷酸酯成为合成磷有机农药的必须中间物之后, 关于它的化学研究获得了十分迅速的发展, 并且发表了大量的专利和科学著作。

然而由于这类化合物的热不稳定性, 自由 α -烷基二硫磷酸酯长时期以来并未被分离为纯净态。许多作者仅描述其盐类。首先将 α -烷基二硫磷酸酯制得纯态的为 M. И. Кабарчук [19-20] 及 Malatesta [21] 等。

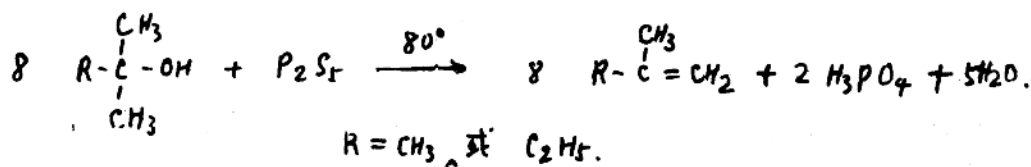
五硫化磷和醇类的反应为放热反应。通常是将醇加入到五硫化磷中, 后者悬浮在惰性溶剂(如

苯、甲苯)中,^[22]或者按相反的次序[20]。五硫化砷和醇的克分子比例为1:4,^[22]或者1:6。^[23]在后一种情况下,过量的醇作为溶剂。这个反应产物(=硫砷酸酸性酯)进一步不再和过量的醇起作用。也就是说在这种情况下,并不能用醇来酯化=烷基=硫磷酸。^[24]但例外的有甲醇^[24]和十八醇。^[25]当用这两种醇时(在 $P_2S_5:ROH=1:6$)的情况下)曾由反应液中分离出=硫磷酸全酯(三烷基酯)。其产率在甲醇酯为20%或更低^[24],对十八醇酯为60%^[25]。

二烷基=硫磷酸酯为热不稳定的物质。因此制备时的反应温度必须保持在适当的限度内:对低级醇不超过60-80°,对高级醇可更高一些。含C₁-C₅碳键的=硫砷酸酸性酯可经减压蒸馏^[26-29]。但在蒸馏时必须避免过热,否则会发生剧烈分解(甚至爆炸)^[30, 31]。因此,在工业生产中或某些研究工作中通常采用未经蒸馏的产品。在粗产品中含有少量杂质。如结构为 $(RO)_2PSSR$ 及 $[(RO)_2PSS]_2PSOR$ 型的化合物^[27]。为了除去这些杂质可以利用真空蒸馏法蒸出酸。此外,也有通过其钠盐来提纯的^[24]。

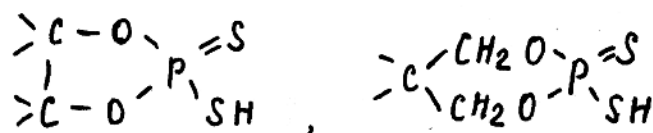
五硫化砷与叔醇的反应有自己的特点。例如,只有

在温度低于 40° 的情况下, 才能得到二叔丁基和 = 叔戊基 = 硫砷酸。在 80° 下反应按另外的方向进行 [32]:



五硫化磷与芳族醇作用也有成常反应。已经表明: 苯甲醇和苯乙醇 [32, 33] 在低温下或在溶剂中生成相应的 = 硫砷酸酯性酯。但在 $80-100^{\circ}$ 下或在没有溶剂的情况下只能分别得到二苯甲基硫醚和二苯乙基硫醚。五硫化磷与 = 苯甲醇作用在没有溶剂的情况下, 生成双(= 苯甲基)醚。在甲苯中生成双(= 苯甲基)硫醚。与三苯甲醇作用生成三苯甲烷 [33]。显然, 所有这些产物皆为初级生成的 = 硫砷酸酯性酯的热分解产物 [30, 33]。

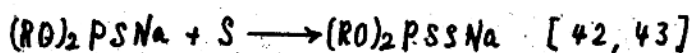
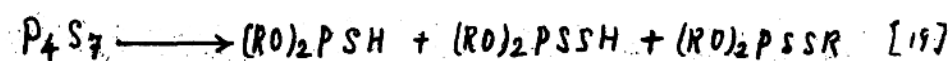
近来在文献中记载有环状结构的 = 硫砷酸酯性酯的材料 [34, 35]。其结构为:



它们是由 1,2-二醇和 1,3-二醇与五硫化磷作用而制得的。

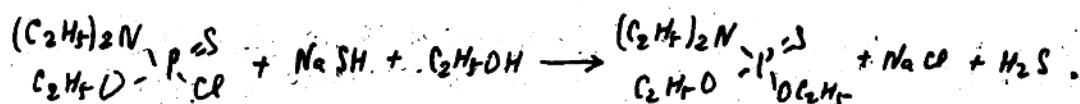
酚 [22, 36]、取代的酚 [37, 40] 和萘酚 [41] 在较高的温度下 (130-150°) 与五硫化磷作用生成 = 苄基 = 硫砷酸。但除去 = 苄基 = 硫砷酸外这类化合物中的其余化合物皆以其金属盐类的形式来描述。

除去上述制取 = 烷基 = 硫砷酸的主要方法外, 尚有以下列反应为基础的方法:

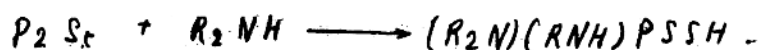


头两个反应没有制备上的意义。因为在前一反应中所得 = 烷基 = 硫砷酸的产率不高, 而在后二个反应中所需 = 烷基 = 硫砷酸十分难得。最后一个反应可用来制备结构为 $(RO)(RO)PSSH$ 和 $(RO)(R_2N)PSSH$ 型的化合物。因为这类化合物不能用上述的其它方法制得。

杨石先等 [43a] 曾借助于 $(C_2H_5)_2N \begin{smallmatrix} S \\ | \\ C_2H_5-O-P-Cl \end{smallmatrix}$ 与 $NaSH$ 的反应 (在不同溶剂中) 来制备 N,N -二乙基胺基- O -乙基 = 硫砷酸。然而, 这一反应 (在无水乙醇中) 是按下列式来进行:



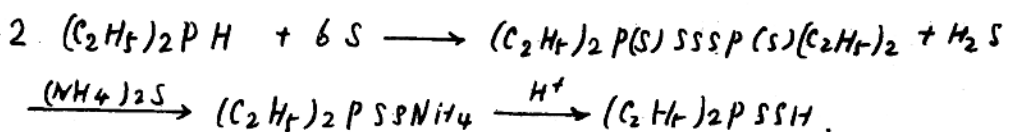
Lankelman 等证明,五硫化砷与芳族胺作用生成 N 、 N -二芳胺基=硫砷酸 [43d], 与二烷基胺作用生成混合型=胺基=硫砷酸 [43e];



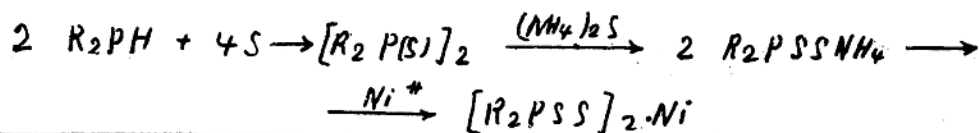
2. 二烷基(芳基)=硫代膦酸

与二烷基=硫代膦酸不同, 对二烷基=硫代膦酸研究的比较少。显然是由于缺乏制备这类化合物的简便方法。

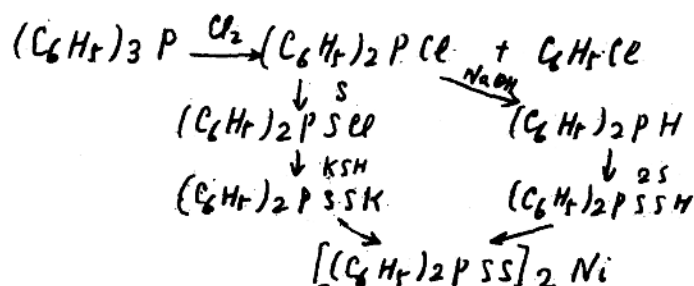
这类化合物的第一个代表——二乙基=硫代膦酸——是由 Hoffmann 和 Marla 于 1892 年借助于二乙基胺的加硫反应而制得的 [44]:



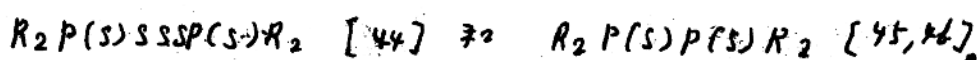
Malatesta 研究了磷的低级硫化物如 P_4S_3 , P_3S_4 等和氯化乙基镁及氯化苄基镁的反应 [45, 46]。曾分离出产物二苄基膦和二乙基膦, 然后将它们转化成为相应的=硫代膦酸的镍盐 (按 Hoffmann 反应):



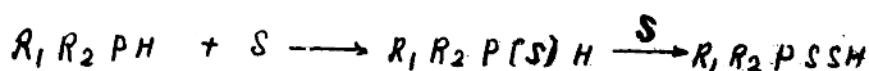
但是由于仲膦很难制得(产率为20-40%), 所以用这一方法制取的最终产物的产率十分低。此外, Malatesta 还建议另一个制备 = 苄基 = 硫膦酸酯的方法。其反应式如下 [46]:



仲膦加硫的反应机理当时并未弄清楚。作为这一反应的中间产物曾建议两种类型化合物:



不久以前 Peters [47] 确定, = 苄基膦加硫的反应分阶段进行:

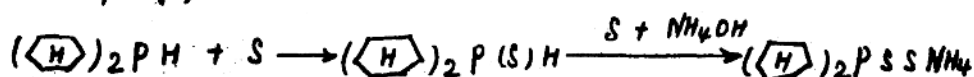


第一阶段的产物 (= 苄基 - 硫膦) 曾被分离为纯态 (产率很高)。进一步此中间产物在第二个硫原子的作用下对化为 = 苄基 = 硫化膦酸。

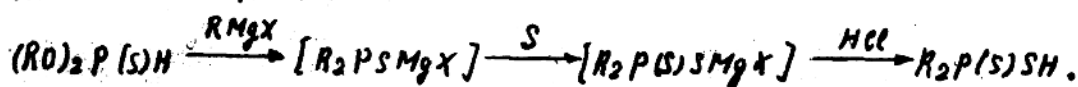
Rauchut [48] 曾提出了制备 = 苄基 = 硫膦酸酯类的简化方法。即在碱性溶液中 (氯或氯氧化钠) 用两个克当量的硫处理 = 苄基膦:



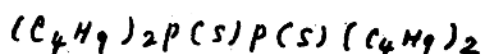
此反应的产品产率为 25-91%。同时，作者亦分出仲膦与硫反应的中間产物：



Кабарчук 等试图用氯化烷基镁和 = 烷基 - 硫代亚磷酸酯作用，而随之进行加硫的反应来制备 = 烷基 - 硫代膦酸。在此以前该等作者曾经制定了合成 = 烷基 - 硫代膦酸的方法。虽设想，但在这一方法中将 = 烷基亚磷酸酯改为 = 烷基 - 硫代亚磷酸酯，即其最后的产品应该是 = 烷基 - 硫代膦酸。[50]：



然而，这一试验未得到预期结果。例如 = 乙基硫代亚磷酸酯和溴化丁基镁作用及随后的加硫反应导致了生成四丁基 = 硫 = 膦：



如果用 = 乙基硫代亚磷酸酯钠盐来代替该酯本身，也得到了四丁基 = 硫 = 膦。= 丁基硫代亚磷酸酯的钾盐与有机镁试剂作用 生成四烷基 = 硫 = 膦和 = 烷基 - 硫代膦酸：

