

化工技术参考資料

农药丛刊

(内部資料·注意保存)

第 8 号

单子叶除莠剂苯胺基甲酸异丙酯 (IPC)
及 3-氯苯胺基甲酸异丙酯 (CIPC) 試制
工作总结

华东农科所农化系

化学工业部技术司 合 編
沈阳化工研究分院

1958. 10

目 录

一、前 言.....	1
二、IPC 与 CIPC 的 性质	1
三、試制經過及結果.....	2
1. 方法的选择.....	2
2. 試制經過.....	3
3. 結 果.....	7
四、成品分析.....	9
五、調制試驗.....	10
六、經驗及討論.....	10
七、摘 要.....	11
参考文献.....	12

单子叶除莠剂苯胺基甲酸异丙酯 (IPC) 及 3-氯苯胺基甲酸异丙酯 (CIPC) 試制工作总结

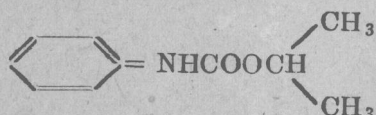
华东农科所农化系

一、前 言

化学除莠剂是近年来发展的一个新问题,有些国家已经大量应用,随着我国工业、农业、交通及卫生事业的发展。使用化学药剂除莠,已经日益感到迫切需要。其中,农业上所采用的除莠剂要求具有选择性,即能够抑制或杀灭杂草而不影响农作物的正常生长。根据不同作用,通常分为单子叶除莠剂和双子叶除莠剂,2,4-D (2,4-二氯苯氧乙酸),2,4,5-T (2,4,5-三氯苯氧乙酸)等双子叶除莠剂,国内已经投入工厂生产,并开始用于田间除莠。但广泛使用尚缺少单子叶除莠剂。据国外文献报导,这类除莠剂中以苯胺基甲酸酯类化合物中的 IPC 及卤素取代物 CIPC 效果最好 (1-7)。IPC 一般用量为 4-8 磅/亩, CIPC 为 2-6 磅/亩,除了防除杂草以外,还可以用来抑制马铃薯块茎在贮藏期内的抽芽 (8), IPC 与 CIPC 之制造方法不算复杂,合成所用的原料除异丙醇外,其他国内都可以解决。1957年,我们在试验室内进行了小量试制。现在把工作情况及获得初步结果总结于后,可供工厂进行大量生产之参考。

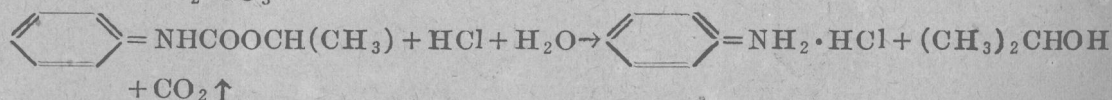
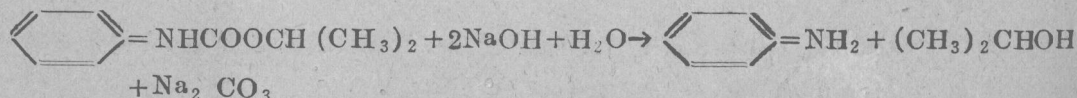
二、IPC 与 CIPC 的性质

1. IPC: IPC 之化学名称为苯胺基甲酸异丙酯 (Isopropyl n-phenylcarbamate) $\text{IC}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_2$, 结构式为



系白色结晶,工业粗制品为灰白色或黄白色,易溶于有机溶剂

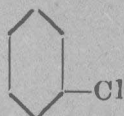
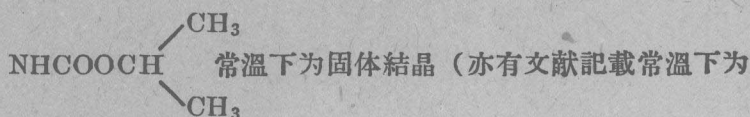
而不溶于水 (18°C 时在水中之溶解度为 0.01% (9))。关于 IPC 之熔点有不同之记载: $42-43^\circ\text{C}$ (10), $75-76^\circ\text{C}$ (11), $87-88^\circ\text{C}$ (12), $89-90^\circ\text{C}$ (13), (14), 90°C (15) (16), 以 90°C 为最可靠,沸点 262°C , 比重 $d_{41} = 1.09$, 折光指数 $n = 1.4989$, IPC 遇酸、碱或高温都会分解,故将



IPC 施入土壤中,常因土壤温度和含水量的增加,而减低了稳定性。

2. CIPC: CIPC 为 IPC 之邻位氯取代物,化学名称为 3-氯苯胺基甲酸异丙酯

$C_{10}H_{12}ClNO_2$ ，结构式为



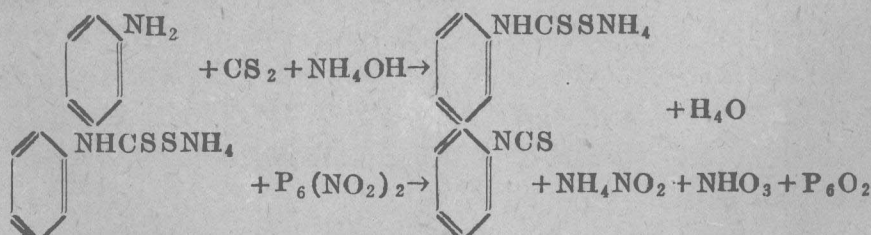
油状液体（16））。粗制品为红褐色油状粘稠液体，CIPC 在有机溶剂中比 IPC 更易溶解，不溶于水（18°C 时在水中溶解度为 0.008%（9））。熔点为 40-41°C。沸点亦有不同记载：112-113°C/1-1.5 毫米（17），148-149°C/5 毫米（18），比重 $d_{20}^{20}=1.1913$ 。折光指数 $n_D^{20}=1.5402$ 。CIPC 比 IPC 稳定，故在土壤中维持药效时间亦较久。

三、试制经过及结果

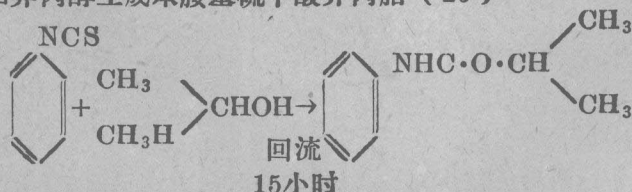
1. 方法的选择：

（1）IPC：根据文献记载，IPC 之合成方法颇多（19），其中比较重要而具有实际意义的有以下三法：

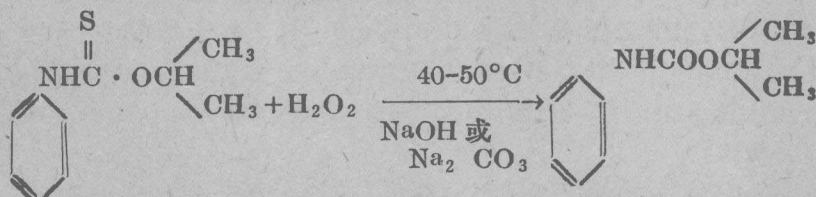
① 由苯胺及二硫化碳制成异硫氰酸苯：



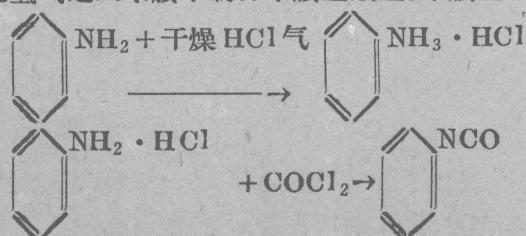
异硫氰酸苯和异丙醇生成苯胺基硫甲酸异丙酯（20）



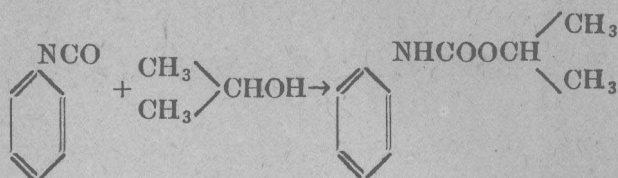
苯胺基硫甲酸异丙酯经双氧水在碱性溶液中氧化而得 IPC（20）。



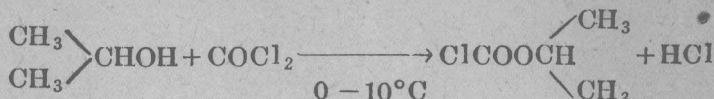
② 先将干燥氯化氢气通入苯胺中制得苯胺盐酸盐，苯胺盐酸盐与光气反应得异氰酸苯。



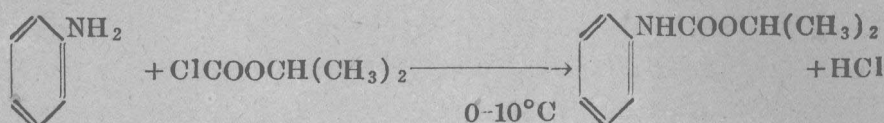
异氰酸苯与异丙醇反应生成 IPC (14, 21)



③ 异丙醇与光气反应，制得氯甲酸异丙酯 (22)

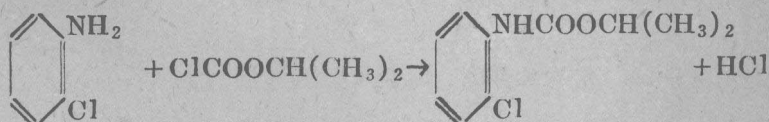


苯胺与氯甲酸异丙酯反应，生成 IPC (10, 23)



从以上三个方法看来，采用后两个方法操作简单，但需用有毒之气体（光气），第一法虽然操作安全，但步骤繁多，因此，决定加强安全和防毒设备，采用第三法合成 IPC。

(2) CIPC: CIPC 为 IPC 之同位氯取代物，亦采用与 IPC 合成相类似的第三法，仅合成所用的原料之一——苯胺改用间-氯苯胺 (24)，此处不再多述。

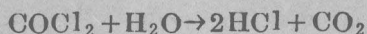


2. 试制经过:

甲、IPC 的试制，根据我们所选定的方法，首先以发烟硫酸和四氯化碳为原料合成光气，再以光气和异丙醇为原料合成氯甲酸异丙酯，将氯甲酸异丙酯与苯胺反应即得产品 IPC。现分述如下：

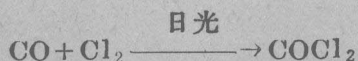
1) 光气 (COCl_2)

光气在常温下为无色气体，略有青草臭味，沸点 8.2°C ，比重 $d = \frac{18.6}{4} = 1.329$ ，溶于苯，甲苯等有机溶剂，在寻常温度没有水分存在下稳定，遇水则逐渐分解成氯化氢与二氧化碳。



1812 年 J. Dav 氏首先发现一氧化碳与氯气在日光下反应而制得光气 (25)，此后曾有多人进行研究，具有实际意义的合成方法有下列三个：

① 氧化碳与氯气在日光下反应即合成光气，亦有加铂棉、植物炭、焦炭等为催化剂者：



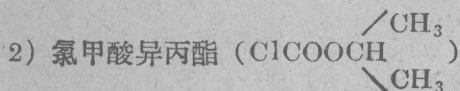
② 用铬酸氧化三氯甲烷而得光气 (26)



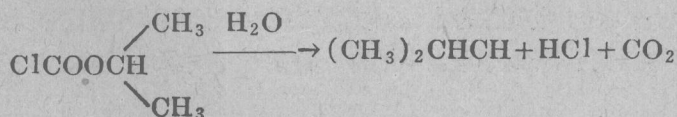
③ 用三氧化硫或 80% 发烟硫酸与四氯化炭进行反应，光气产量为理論量的 90% (27)。

第①法合成之光气純度好，成本低，工业上大量生产多采用此法，但不适合試驗室內小量生产，我們采用的是第③法，仪器装置見图一，具体操作如下：

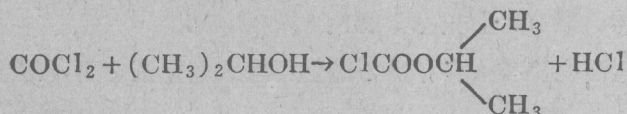
称取 693 克四氯化炭置于 A 瓶中，滴液漏斗 B 中放入 405 毫升 60% 发烟硫酸，接受瓶 C 中預先放入 150 克二甲苯，外用冰浴冷却，冰盐浴 H 逐层放入冰盐，开始时先用油浴加热四氯化炭使之輕微沸騰（溫度为 60-70°C），打开滴液漏斗之活塞，緩緩滴入发烟硫酸，发烟硫酸与沸騰之四氯化炭相遇，立即产生光气（注意发烟硫酸滴入之速度不可太快，否則光气发生太多，不能及时冷却，会发生爆破事故）。光气經由冷凝管之側管入气体洗瓶，再經冰盐浴 H 冷却，即进入受瓶 C 而溶入二甲苯中，整个反应过程保持反应溫度为 60-70°C（溫度太高，則四氯化炭会冲出冷凝管而发生危險），待全部发烟硫酸加完后（約需 4 小时），繼續加强热 1 小时（此时反应液之溫度增加到 110-120°C），以赶出燒瓶及玻璃管中残余之光气，此时即可拆除仪器（拆除仪器时应戴防毒面具），称接受瓶重量，可得光气粗产品 340-360 克，相当于理論产量之 80%（以反应中之四氯化炭計算）。光气容易气化挥发，必須立即进行下一部操作，合成氯甲酸异丙酯。



氯甲酸异丙酯为无色液体，有刺鼻特臭，聞之可使人流泪与窒息，它的沸点亦有不同記載：103°C (28)，103°C/721 毫米 (29)，47°C/100 毫米 (30)，折光指数 $n_D^{20} = 1.3981$ ，不溶于冷水，溶于有机溶剂，这种酯类不穩定，遇高热或水都会分解。



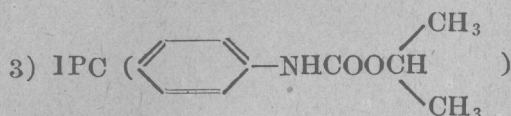
氯甲酸异丙酯的合成多系采用光气与异丙醇反应：



綜合文献所述 (22, 28-39)，利用这个反应合成氯甲酸异丙酯有两种不同之操作方法：一种是先把过量之光气置于燒瓶中（或溶于有机溶剂后置于燒瓶中），外面用冰盐冷却，保持 0-15°C，并不断攪拌，异丙醇由上面慢慢滴入（亦有同时加入奎林，二甲基苯胺等为催化剂，以加速反应完成 (22, 39)，异丙醇滴完后，將燒瓶之溫度升至室溫，使过量之光气任其挥发，然后用水洗滌、干燥、蒸餾即得产品。Stsain 氏按此法得到 83% 产量之氯甲酸异丙酯 (30)。另一种方法是将异丙醇置于燒瓶中，外用冰盐冷却保持 5-15°C [亦有保持 40°C 者 (29)] 通入气态之光气（稍过量）以后之处理与前述之方法相象，Hamitan 与 Sly 二氏按此法获得 40% 产量之氯甲酸异丙酯 (28)。

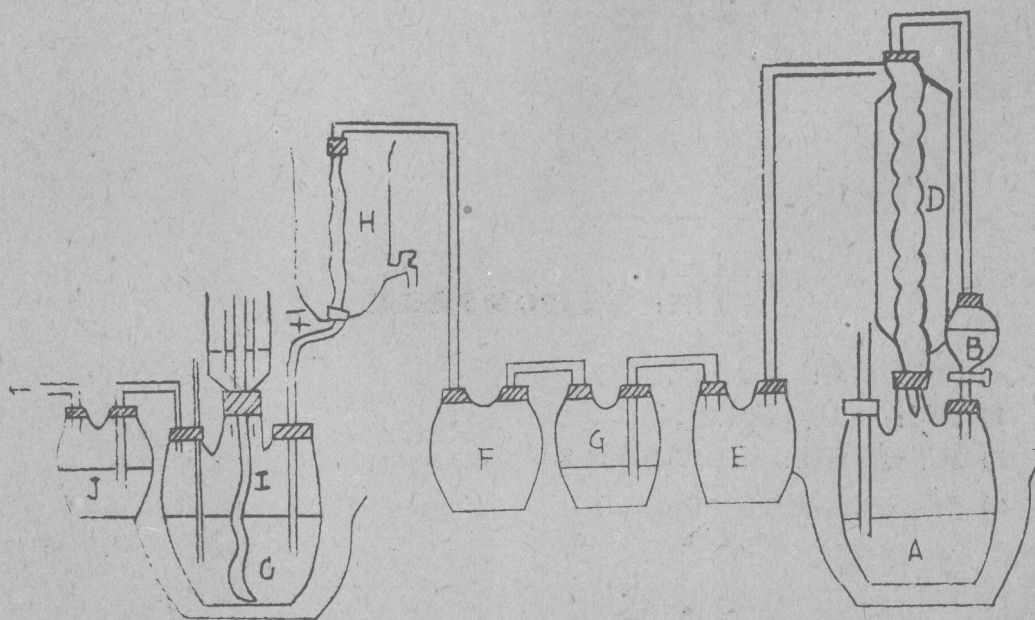
我們所采用的是另一种方法，仪器装置見图二，具体操作如下：

称取 350 克光气 (約 3.5 克分子) 溶于二甲苯中, 置于 2,000 毫升之三口燒瓶 A 中 (即前面合成所得之光气), 外用冰盐冷却, 保持温度为 0-15°C, 滴液漏斗 B 中放异丙醇 180 克 (3 克分子), 在不断搅拌下逐渐将异丙醇滴入, 反应进行中所产生之氯化氢及少量不能冷却之光气均进入吸收瓶 C 中, 被碱液吸收, 全部异丙醇加完后, 繼續搅拌 1 小时, 使反应完全。配戴防毒面具, 将仪器拆除, 在室温下将燒瓶放置过夜, 使过量之光气任其自由挥发, 次日将反应液倒入分液漏斗中, 用冷水洗涤两次, 弃去下层水液 (若不易分层可加食盐进行盐析), 用氯化鈣干燥, 进行蒸馏, 收集在 90-110°C 之产品, 可得 260 克, 按反应中之异丙醇计算, 理論产量为 70%。



IPC 合成之仪器装置见图三, 具体操作如下: (23)

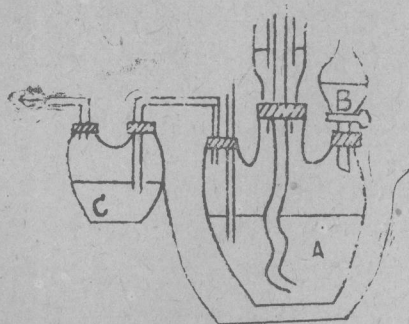
称取苯胺 186 克 (2 克分子), 碳酸氢鈉 168 克, 水 600 毫升同量入 1,000 毫升之三口燒瓶 A 中, 外用冰盐冷却, 保持 0-10°C 在滴液漏斗 B 中放入 246 克氯甲酸异丙酯 (2 克分子), 在不断搅拌下逐渐滴入氯甲酸异丙酯, 这个酯遇到苯胺就生成白色 IPC 結晶, 全部滴完后繼續搅拌 1 小时, 除去冰浴, 用盐酸中和反应液, 然后加热至 85-90°C, 倒入分液漏斗中, 弃去上层水液后, 置燒瓶中进行蒸汽蒸馏。以除去未起作用之苯胺 (直至蒸馏液不含有油状之苯胺为止), 燒瓶內之残余液再倒入分液漏斗中, 分去水层, 放入瓷盘中冷却, 粗制之 IPC 即呈淡黄色結晶析出, 产率可达 80%, 熔点 85-90°C, 在石油醚或酒精中重結晶可以提純, 获得白色針状 IPC 結晶。



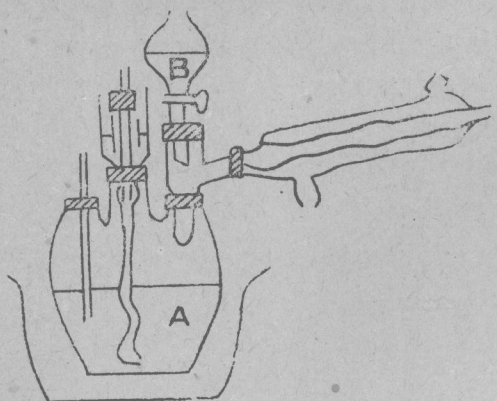
图一: 合成光气的仪器装置

說明: A 为 1,000 毫升之三口反应燒瓶, 内置四氯化碳溶液, 外用油浴加热, B 为 500 毫升之滴液漏斗, 內盛 60 % 发烟硫酸, C 为 2,000 毫升之三口燒瓶, 是为接受瓶外用冰浴冷

却，D为具有侧管之球形冷凝管，E，F为安全瓶，G为气体洗瓶，内盛有浓硫酸，H为特制之冰盐浴（外面为白铁皮，内部之蛇形管为紫铜管）将产生之态光气冷却为液态，进入接受瓶C中。I为水银密闭搅拌器，J为吸收瓶，可盛以浓氨水或氢氧化钠溶液，用以吸收瓶破坏少量不能冷却之光气 $\text{COCl}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2\text{CO}_3 + \text{HCl}$



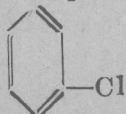
图二：合成氯甲酸异丙酯的仪器装置



图三：合成 IPC 的仪器装置

乙、CIPC 的试制：

- 1) 光气：见 IPC 合成之 1
- 2) 氯甲酸异丙酯：见 IPC 合成之 2
- 3) 间-氯硝基苯 (NO_2)



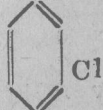
间-氯硝基苯为黄色片状结晶，具芳香刺激特臭，熔点 44°C ，沸点 235.6 ，比重 $d = 1.534$ ，不溶于冷水，而溶于热酒精及乙醚。

硝基苯在有催化剂存在下进行氯化即可制得间-氯硝基苯 (40, 43)，根据文献记载，以用无水三氯化铁的催化剂产量最好 (43) 但亦有用三氯化镨者 (40, 41)，反应温度有

40-45°C (43), 75-80°C (42), 100°C (41) 等不同記載, 我們所进行的具体操作如下:

称取 369 克硝基苯 (3 克分子), 19 克三氯化錫置于 500 毫升之三口燒瓶中, 外用油浴加热, 保持 95-100°C, 通入氯气, 直至增加重量 110 克以上 (約为硝基苯重量的 30 % 以上), 停止通气, 如此約需通氯 12-15 小时, 冷却放置过夜, 倒入分液漏斗中, 用 5 % 盐酸洗滌两次, 再用 5 % 碳酸鈉溶液洗滌两次, 最后用水洗滌至中性, 用氯化鈣干燥冷却, 即可得黄色間-氯硝基苯結晶, 过滤, 滤液再进行蒸餾, 收集 230-245°C 之餾出物仍为間-氯硝基苯, 总計产率可达 80 % 以上。

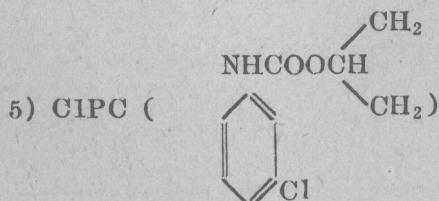
4) 間-氯苯胺 (NH_2)



間-氯苯胺为紅色液体, 沸点 230°C, 比重 $d = 1.216$, 不溶于水而溶于酒精, 乙醚等有机溶剂。

将間-氯硝基苯之硝基 ($-\text{NO}_2$) 还原成为氨基 ($-\text{NH}_2$) 即成間-氯苯胺, 試驗室內常用之还原剂为錫 + 盐酸或鉄 + 盐酸 (44, 45)。我們所进行的具体操作如下:

称取間-氯硝基苯 158 克, 鉄粉 200 克, 細沙 25 克, 水 25 毫升, 同置入 1,000 毫升之圓底燒瓶中, 連以回流冷凝器在水浴鍋中进行回流, 并于 15 分鐘內加完 90 毫升濃盐酸, 不时搖动燒瓶使反应完全 (注意鉄粉遇盐酸产生氫气, 若反应太猛, 会冲出冷凝管) 加完盐酸后, 繼續回流半小时, 将燒瓶冷却至室温, 加 25 % 氫氧化鈉溶液使成碱性, 进行蒸汽蒸餾, 間-氯苯胺即被蒸出, 直至蒸餾液沒有油状物为止, 用乙醚抽提蒸餾液, 用无水硫酸鈉干燥落出乙醚, 再进行蒸餾, 收集 220-235°C 之产品, 产量可达 90 % 以上。



CIPC 与 IPC 之合成方法相似, 仪器装置見图三, 具体操作如下: (24)

称取間-氯苯胺 128 克, 吡啶 19 克, 溶于 250 毫升乙醚中置于 1,000 毫升之三口燒瓶 A 中, 另将 123 克氯甲酸异丙酯溶于 250 毫升乙醚中, 置于滴液漏斗 B 中, 保持室温, 在不断攪拌下逐漸滴入, 反应液逐渐开始有回流現象, 加完氯甲酸异丙酯后, 繼續攪拌 1 小时, 冷却, 置分液漏斗中, 用 5 % 盐酸洗滌两次, 再用水洗滌两次, 分去水层, 用无水硫酸鎂干燥, 蒸去乙醚, 行减压蒸餾, 收集沸点为 155-165°C / 5 毫米, 得黄色粘稠液体 (冷却后可得到淡黄色結晶), 产量可达 70 %。

3. 結果: 现将合成 IPC 及 CIPC 所获得之产量分述如下:

1) IPC 合成:

① 发烟硫酸与四氯化碳反应合成光气, 以反应所用之四氯化碳計算, 光气之产量可达 80 % 以上。

表一

光 气 产 量

原 料 用 量		COCl ₂ 产量 (克)	产 率 (%)	沸 点※ (°C)
CCl ₄ (克)	H ₂ S ₂ O ₇ (毫升)			
560	500	330	92	—
539	500	280	81	—
539	500	275	79	—
693	405	359	81	—

※: 产品均未测定沸点。

② 光气与异丙醇反应合成氯甲酸异丙酯, 以反应中所用之异丙醇计算, 氯甲酸异丙酯之产量可达 70% 以上。

表二

氯 甲 酸 异 丙 酯 产 量

原 料 用 量		ClCOOCH(CH ₃) ₂ 产量 (克)	产 率 (%)	沸 点 (°C)	备 注
COCl ₂ (克)	(CH ₃) ₂ CHOH (克)				
268	150	238	77	90-110	异丙醇滴入过量之光气
257	150	150	49	90-110	"
340※	180	261	70	90-106	"
340※	180	228	62	90-110	光气直接通入异丙醇中

※光气用量系多次合成所得之平均数。

③ 氯甲酸异丙酯与苯胺反应合成 IPC, 以反应中所用之氯甲酸异丙酯计算, 产量可达 80%。

表三

I P C 产 量

原 料 用 量		IPC (产量) (粗产品)(克)	产 率 (%)	熔 点 (°C)
ClCOOCH(CH ₃) ₂ (克)	NH ₃ (克)			
106	87	110	70	88-90
246	186	282	79	83-87
333※	251	351	93	70-74
399※※	279	450	84	74-80

※氯甲酸异丙酯实际用量为 538 克, 折算成纯品为 333 克。

※※氯甲酸异丙酯实际用量为 615 克, 折算成纯品为 369 克。

2) CIPC 合成:

① 见表一。

② 见表二。

③ 在三氯化锡存在下, 将硝基苯进行氯化合成间—氯硝基苯, 产量可达 80% 以上。

表四

間——氯硝基苯产量

原料用量		催化劑 SbCl ₃ 用量(克)	通入氯气 占硝基苯 重量之百 分比(%)	NO ₂ Cl 产量(克)	产 率 (%)	反应温度 (°C)	沸 点 (°C)
NO ₂ (克)	Cl ₂ (克)						
400	15	80	38	443	86	75, 80	230-240
369	12	19	35	336	71	95, 100	230-240
369	10	19	29	366	77	95, 100	230-240
369	13	19	36	334	81	95, 100	230-240

④ 用鉄粉还原間——氯硝基苯得間——氯硝基苯胺产量可达90%以上。

表五

間——氯苯胺产量

原 料 用 量			NH ₂ Cl 产量 (克)	产 率 (%)	沸 点 (°C)
NO ₂ Cl(克)	鉄粉(克)	盐酸(毫升)			
95	120	54	74	98	220-235
95	120	54	70	92	220-235
95	120	54	64	84	220-235
158	200	90	107	84	220-235

⑤ 氯甲酸异丙酯与間——氯苯胺反应合成 CIPC，以反应中所用之氯甲酸异丙酯計算，产量可达70%。

表六

CIPC 产 量

原 料 用 量		CIPC 产量 (粗产品) (克)	产 率 (克)	沸 点 (°C/毫米汞柱)	备 注
CICOOCH (CH ₃) ₂ (克)	NH ₂ Cl (克)				
123	128	97	45	—※	碱用吡啶
123	128	154	72	—※	"
123	128	149	70	155-165/毫米	碱用氫氧化鈉

四、成 品 分 析

IPC 或 CIPC 遇到酸性或碱性都会分解，利用这个原理可以进行分析，文献中記載的有关分析方法很多，可以用凱氏 (Kjeldahl) 定氮法測定含氮量，亦可以測定产生的二氧化碳 (46)，或用标准亚硝酸鈉溶液滴定分解后所产生的苯胺 (47)。我們仅用第三法分析了 IPC，此法之优点是操作简单，节省時間，但据我們初步体会，終点不易掌握，常使分析結果超过 100%，現把具体操作方法簡述如下：

称取 0.4-0.5 克制得之 IPC 結晶，置于 250 毫升圓底燒瓶中，装以回流冷凝器，在燒瓶中加入 40 毫升濃盐酸和 30 毫升蒸餾水，在油浴中回流 2 小时，并不断搖动燒瓶，使分解趨

于完全，冷却燒瓶，小心地倒入 500 毫升之容量瓶中，冷凝管和橡皮塞均需用蒸餾水充分洗滌，洗滌液亦倒入容量瓶中，加蒸餾水稀釋作刻度，然后倒入 800 毫升之燒杯中，加入 15 毫升 10% 的溴化鉀溶液，保持 15-20°C，用 0.1N 硝酸鈉溶液滴定，用淀粉碘化鉀試紙為指示劑，至 1 滴溶液滴到試紙上顯出淡紫色，即為終點，另外，用 0.1N 亞硝酸鈉溶液滴定 40 毫升濃鹽酸，15 毫升 10% 溴化鉀和 300 毫升蒸餾水進行空白試驗，用淨水 0.1N 亞硝酸鈉的毫升數來計算 IPC 之含量百分率。

五、調 制 試 驗

IPC 及 CIPC 在國外都已商品化出售，如西德“TIXIT”(48)，蘇聯的“化學葯劑 NO₂”就是 IPC 粉劑，日本已有含 45.87% CIPC 的 IPC 制劑（系 CIPC 乳劑）(49)，我們曾經在室內調製了以下幾個配方交本所作物生理研究室進行試驗：

(一) 40% IPC 粉劑：IPC 80 克，白陶土 120 克。

(二) 20% IPC 乳劑：IPC 40 克，樟腦油 110 克，莫諾皂 50 克。

(三) 40% IPC 乳劑：CIPC 48 克，樟腦油 52 克，莫諾皂 20 克。

根據這類葯劑的使用情況來看，此類除莠劑多作為土壤處理之用，同時國內目前尚無適合良好的乳化劑和溫潤劑，故以配成低濃度（5-10%）的粉劑較為合適。

六、經 驗 及 討 論

(一) 根據我們所選擇的方法合成 IPC，需要用一種毒氣——光氣，我們曾在試驗室中用發煙硫酸與四氯化碳反應進行小量合成，根據實際操作中的體會是首先合成光氣的全部儀器裝置必須嚴密不漏氣，並須完全乾燥，反應瓶加熱不可溫度過高，滴加發煙硫酸速度不可太快，否則會發生事故，操作結束後，反應瓶中所遺留之廢液中含有未作用完之發煙硫酸，焦磺醯氯 (S₂O₅Cl₂)，氯磺酸 (SO₃HCl) 以及未充分趕出之少量光氣，必須妥善加以處理保證安全。合成光氣需用高濃度之發煙硫酸，Erdmann 使用 80% 之發煙硫酸 (27)，有人試驗用低於 45% 之發煙硫酸則有副反應 (50)，若無法購到高濃度之發煙硫酸時，可以自制，根據南京制葯廠的經驗，將五份體積之 20% 的發煙硫酸吸收於 1 份 20% 的發煙硫酸中，即得 2 份體積之 50% 的發煙硫酸。

另外還必須注意以下兩個問題：

1. 中毒、防毒與急救：光氣為作用於呼吸道而引起強烈窒息之毒氣，第一次世界大戰時期，德國法西斯曾用來作為軍用毒氣，文獻記載 (51) 光氣在空氣中最大允許濃度為 1 ppm，刺激咽喉為 3.1 ppm，刺激眼睛為 4 ppm，致咳嗽為 4.8 ppm，另有記載 (52) 在 0.05 毫克/升之濃度經 30-60 分鐘即有生命危險，而 0.1 毫克/升濃度即可死亡。

光氣之一般中毒症狀為眼部灼痛、咽喉乾燥、惡心、嘔吐，如吸收之濃度較大則經 3-5 小時之潛伏期即發生肺水腫，中毒更深者每至靜脈高度收縮，皮膚灰白色，肺部听診有水泡聲，患者可輾轉哀號，咳嗽帶血，並可引起併發症而致死亡。

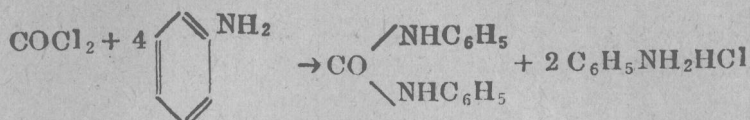
根據以上情況，要求工作人員在操作前，必須熟悉毒氣之性能，工作處應有防毒面具，至少應有二人同時在場方可進行工作，為防備萬一，應備有強心劑及急救用氧等設備，並需事先與有關衛生部門及醫院取得聯繫，以便發生問題及時處理。

2. 光氣之檢查法：光氣本身雖略具有青草臭味，但空氣中含有少量時仍不易查覺，故必須經常進行檢查，文獻中所記載的光氣檢查方法很多，但較靈敏而常用者，有以下

几种：(52)

1) 与苯胺反应：

含有光气的空气通入饱和之苯胺水溶液中即刻生成难溶于水的白色沉淀——二苯尿，熔点为 236°C ，此法之优点为仅与羰基结合之氯原子发生作用。



2) 利用特殊反应的试纸：

① 光气遇到浸过对—二甲氨基苯甲醛和二苯胺之酒精溶液的试纸，则试纸变成黄色。

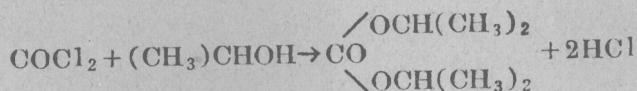
② 光气遇到浸过亚硝基二甲氨基苯酚和二乙氨基苯酚的酸溶液的试纸，则试纸变成绿色。

上述二反应之灵敏度为 1:10,000。

我们采用了第一种试纸法，甚为灵敏，但氯气及氯化氢亦发生反应，试纸的配制方法如下：

溶解 5 克对—二甲氨基苯甲醛和 5 克二苯胺于 100 毫升之酒精溶液中，将预先剪成条状的滤纸浸入，随即取出晒干，贮于瓶中，放在阴暗之处备用。

(二) 光气与异丙醇反应合成氯甲酸异丙酯的关键是必须控制有过量之光气，否则会生成二异丙基碳酸酯。



我们采用将异丙醇滴入过量之光气中，产量可达 70%，经用沃鲁哈 (Vollhard) 法分析氯离子最高纯度只达 69%，试用加入少量奎林为催化剂，产量无显著提高，若将光气直接通入异丙醇中，产量也没有提高，但手续简便，值得进一步试验。

(三) IPC 与 CIPC 之合成方法类似，苯胺或间—氯苯胺与氯甲酸异丙酯的反应为放热反应，需要很好的冷却，整个反应必须保持是碱性，否则苯胺与反应中所放出的氯化氢成为苯胺盐酸盐，影响产量。我们所合成的产品 IPC 一般溶点较低，说明纯度不够好 (IPC 分析未得到结果)。寻找原因，认为主要是中间产品氯甲酸异丙酯的纯度不好，影响了产品的质量，因此，如何再进一步提高氯甲酸异丙酯的纯度，是非常重要的。

(四) IPC 与 CIPC 是有效的单子叶除莠剂，国外已经有商品出售，我们所合成的样品经本所作物生理研究室进行杂草的杀害效能试验，认为对防治沙草 (俗称香附子，Cyper)，狗尾草等单子叶杂草有显著效果，此外，我们还请南京制药厂代制了苯胺基甲酸甲酯和乙酯，亦正在进行杀草效力试验，目前存在的问题是产品的成本较高，根据试验室内小量合成，每斤 IPC 的原料成本为 19.16 元 (以异丙醇来计算)，若以国外用量 (6 磅/英亩) 折合我国每亩用量需要花费 14.46 元。解决成本问题的途径除可以继续提高产量外，还需要解决原料问题，若短时间国内尚不能生产异丙醇，可以用甲醇或乙醇合成对应的苯胺基甲酸甲酯和乙酯，若杀草效果显著即可以代替 IPC，这是一个很有希望的途径。

七、摘 要

采用氯甲酸异丙酯与苯胺或间—氯苯胺在碱性环境中反应试制出单子叶除莠剂苯胺基

甲酸异丙酯 (IPC) 和 3-氯苯胺基甲酸异丙酯 (CIPC)。

IPC 的合成步骤是先以发烟硫酸与四氯化碳。反应合成光气，产量可达 80 %。再将光气与异丙醇反应合成氯甲酸异丙酯，产量可达 70 %。氯甲酸异丙酯与苯胺反应，即得最后产品 IPC，产量可达 30 %，熔点 85-90°C。

CIPC 的合成与 IPC 相似，即氯甲酸异丙酯与间-氯苯胺反应，产量可达 70 %。其中作为原料的间-氯苯胺系用硝基苯氯化后所得的间-氯硝基苯，再经铁粉还原而得，今年可达 90 %。

采用将 IPC 在酸性中分解，再用标准亚硝酸钠滴定产生苯胺的方法进行了 IPC 的分析，初试中因为感到终点不易掌握而停止，故未得到最后结果。

试制所得的产品 IPC 和 CIPC，曾分别调制成粉剂，乳剂，经本所作作物生理研究室进行对杂草杀害效能的试验，认为防治沙草（俗称香附子，Cyper）、狗尾草等单子叶杂草具有显著效果。

参 考 文 献

1. Наука и передовой опыт в сельском хозяйстве 1, 24—25 (1957)
2. 同上, 9, 60 (1956)
3. Хлопководство, 2, 60—64 (1957)
4. Agronomy Journal 48 (1), 6, (1956)
5. J. of Agriculture 55 (5) 306—307, (1957)
6. J. of Agri and Food chem, 4, 293, (1956)
7. The Soybean Digest 17 (6), 14—15, (1957)
8. Наука и жизнь к. 20 (1956)
9. J. of Agri and Food chem, 1, 47 (1953)
10. Gazz chim ital., 17, 167 (1887)
11. J. Chem Soc., 117, 328 (1920)
12. J. of Agri and Food Chem, 2, 358 (1954)
13. Proc. Roy. Soc., 133 B 480 (1946)
14. J. Pr Chem., (2). 32, 279 (1885)
15. Frear; Chemistry of Pesticides (1956) PP. 379—382
16. De ONG; Chemistry and Uses of Pesticides (1956) P. 268
17. Н. Н. мельников等, Химия гербицидов и стимуляторов роста растений (1954) стр. 303
18. J. Agri and Food Chem., 2, 990—995 (1954)
19. Н. Н. мельников等, Химия гербицидов и стимуляторов роста растений (1954) стр.
20. C. A. 47, 3348 (1953)
21. J. Am Chem Soc. 74, 2436—2437 (1952)
22. Wagner and Zook; Synthetic Organic Chemistry (1953). P. 483
23. C. A. 48, 725 (1954)
24. Жох., 24, 376—379 (1954)

25. Phil Trans Roy Soc., 102—144 (1821)
26. Ber., 2, 547 (1869)
27. Ber., 26, 1990 (1893)
28. J. Am. Chem. Soc., 47, 436—437 (1925)
29. Ann., 302, 269 (1898)
30. J. Am. Chem. Soc., 72, 1254 (1950)
31. J. Pr. Chem., (2) 127, 215 (1930)
32. Ann., 205, 229 (1880)
33. Ber., 5, 972 (1872)
34. Ber., 6, 1101 (1873)
35. J. Am. Chem. Soc., 60, 2933 (1938)
36. J. Am. Chem. Soc., 71, 1043 (1949)
37. C. A. 15, 524 (1921)
38. Gilman and Blatt; Organic Syntheses. Coll vol. III. 23, PP. 13—14
39. J. Chem. Soc., 1079 (1935)
40. Ann., 182, 102 (1876)
41. J. Chem. Soc., 119, 1013 (1921)
42. J. Chem. Soc., 122, 2648 (1922)
43. Fierj-David and Blongey; Fundamental Processes of Dye Chemistry (1950)
PP. 116—117
44. Н. Д. прянишников; 有机化学实验 (中译本) 高等教育出版社 (1954) 第108頁
45. L. C. Anderson and W. E. Backmeun; 有机化学实验 (中译本) 上海新科学出版社 (1955) 第 147 頁
46. Anal. Chem., 23, 1685 (1951)
47. ЖАХ., 8, 119—121 (1953)
48. 西德 Cela 厂之 “TIXIT” 说明书
49. 日产の农药, 日产化学工业株式会社
50. J. Chem. Soc., 847 (1922)
51. N. I. Sax; Hand book of dangerous materials P. 83
52. Н. В. Лазарева; Вредные вещества в промышленности. часть II, стр.
236—242

