

小试鉴定资料之一

沙蚕毒硫杂环烷类杀虫剂研究

(多噻烷小试技术报告 I—VI)

贵州省化工研究所

一九八四年二月

目 录

I. 多硫化钠为原料合成沙蚕毒硫杂环烷化合物 (多噻烷)

前言	(1)
一、国内外研究概况	(1)
二、合成工艺路线的选择	(2)
三、原料规格及性质	(3)
四、中间体的制备	(3)
(1) 氯化物的制备和处理	(3)
(2) 多硫化钠的制备	(4)
五、硫杂环烷环化条件试验	(6)
(1) 合成方法概述	(6)
(2) 各种条件对环化反应的影响	(6)
(3) 氢硫化钠为原料合成硫杂环烷化合物	(13)
(4) 工业品代替试剂作原料	(14)
(5) 溶剂回收套用	(15)
六、环化优惠条件复证试验	(15)
七、产品组分的分布图示及命名建议	(17)
(1) 水、醇、苯(甲苯)体系	(17)
(2) 水、苯体系	(17)
(3) 产品组分的分布图示及命名	(17)
八、三废处理	(17)
(1) 工艺与三废	(17)
(2) 废水处理	(20)
九、多噻烷(原油)消耗定额和成本估算	(21)
十、多硫化钠路线合成多噻烷技术经济评述	(22)
十一、存在问题	(22)
十二、多硫化钠路线环化工艺流程示意图	(22)

II. 多噻烷的分离提纯和结构测定

一、产品各组份的变化关系	(25)
(1) 用亚硫酸钠处理	(25)
(2) 加氢氧化钠处理	(25)

二、多噻烷的分离提纯	(26)
1. 分离方法选择	(26)
2. 分离原理	(26)
3. 分离条件	(26)
4. 分离提纯实验操作	(27)
I 柱层析	(27)
II 薄层定性检验	(27)
III 柱层、薄层联合精制	(28)
IV 重结晶提纯	(28)
三、多噻烷的结构测定	(28)
1. 多噻烷组份 (d) 的结构测定	(28)
I 溶解度测定	(28)
II 熔点测定	(29)
III 薄层 R_f 值	(29)
IV 紫外吸收	(29)
V 红外光谱	(29)
VI 氢核磁共振谱	(30)
VII 质谱	(31)
VIII 元素分析	(31)
IX 组份 (d) 的结构确定	(31)
2. 多噻烷组份 (b) 的结构检测	(32)
I 熔点测定	(32)
II 薄层 R_f 值	(32)
III 紫外吸收	(32)
IV 红外光谱	(34)
V 多噻烷组份 (b) 的结构确定	(34)

III. 剂型选择和制备

一、剂型的选择	(35)
(1) 原药与剂型加工	(35)
(2) 多噻烷剂型的选择	(36)
二、水、醇、苯溶剂产品的剂型	(36)
(1) 草酸氢盐	(36)
(2) 其它盐	(36)
(3) 乳剂	(36)
(4) 颗粒剂	(36)
三、水、苯溶剂产品的剂型	(36)
(1) 草酸氢盐	(36)

(2) 盐酸盐	(36)
(3) 乳剂	(36)
(4) 颗粒剂	(36)
四、盐类产品的干燥	(36)
五、原粉定量分析的说明	(37)
六、乳剂稳定性试验	(37)
七、多噻烷乳剂原料成本估算	(39)
八、存在问题	(40)

IV. 薄层紫外扫描测定多噻烷中有效成分的定量比

一、薄层展开	(41)
二、紫外扫描	(42)
三、讨论	(42)

V. 多噻烷、易卫杀分析方法研究

一、5—二甲胺基—1、2、3—三硫环己烷草酸盐极谱分析方法的研究	(43)
二、7—二甲胺基—1、2、3、4、5—五硫环辛烷草酸盐极谱分析方法研究	(49)
三、多噻烷原液中有效成份分析方法的研究	(51)

VI. 多噻烷原料, 中间体、成品分析方法 (操作规程)

一、原料:	(55)
(一) 氯丙烯, 1. 气相色谱法, 2. 化学法	(55)
(二) 二甲胺	(56)
(三) 氢氧化钠	(57)
(四) 盐酸	(57)
(五) 硫磺	(58)
(六) 硫化钠	(58)
二、中间体:	(60)
(一) 胺化	(60)
1. 二甲基丙烯胺含量的测定, 2. 总碱度的测定	(60)
(二) 酸氯化	(61)
1. 氯化物盐酸盐的总酸度的测定。	(61)
2. 氯化物游离胺含量的测定,	(61)
(三) 多硫化钠含量的测定	(62)

三、成品：..... (64)

 (一) 环化原液..... (64)

 (二) 乳剂..... (65)

 (三) 原粉..... (65)

 (四) 主要杂质的测定..... (66)

 1. 原液和乳剂中杂质含量的测定..... (66)

 2. 原粉中杂质含量的测定..... (68)

四、废水：..... (70)

 (一) 胺化废水..... (70)

 1. 二甲胺..... (70)

 2. 总碱度..... (70)

 (二) 环化..... (70)

 1. 多硫化钠..... (70)

 2. 氯化钠..... (70)

 3. 单质硫..... (70)

沙蚕毒硫杂环烷类杀虫剂研究

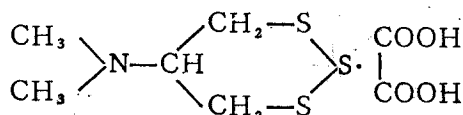
I. 多硫化钠为原料合成沙蚕毒硫杂环烷化合物(多烷噻)

前 言

我国农药的科研和生产,在党和国家的关怀领导下,依靠自己的力量,经长期努力,已建立起庞大的体系,为农药工业和农业现代化作出了巨大贡献。但由于六六六等的停用及部分农药的抗性逐渐影响到使用效果,国家迫切需要研制高效、安全、经济的新农药,以满足农业迅速发展的需求。

一、国内外研究概况

沙蚕毒(Nereistoxin)类农药自1964年日本合成巴丹(Padan)并发现对螟虫的优异活性后,引起世界各国的重视。瑞士山都士巴塞尔有限公司1970年公布了沙蚕毒硫杂环己烷草酸氢盐新杀虫剂,实验编号SAN—155I,结构式为:

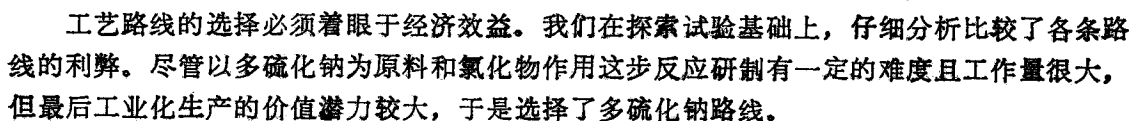


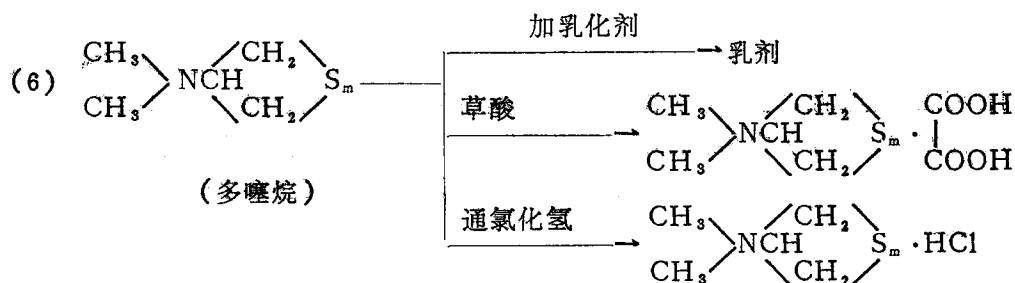
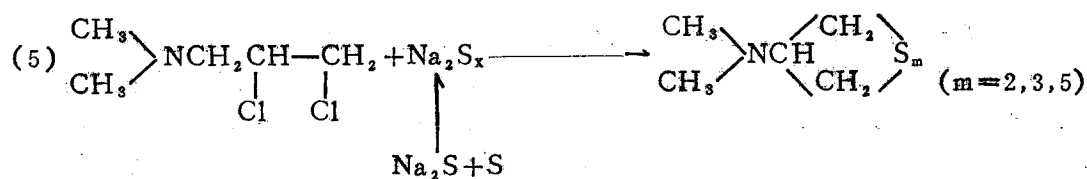
1975年W. Berg和H. J. Knutti在英国举行的第八届国际杀虫剂会议上对该品种作了详细介绍。1978年3月巴塞尔有限公司将SAN—155I正式商品化,品名易卫杀(Evisect)。这标志着自1934年日本医生新田清三郎发现沙蚕毒以来,人们从开链状沙蚕毒硫酯类衍生物向环状内酯型衍生物的研制和利用向前迈进了一大步。

我国自1972年开始,湖南省化工研究所和沈阳化工研究院等单位对巴丹的生产工艺,药效、毒性进行了研究。并于1976年在长沙和常州分别举行了巴丹中试鉴定会,为沙蚕毒系农药在我国工业化生产奠定了基础,做出了贡献。我所自1973年底着手沙蚕毒系农药研制,1977年底完成沙蚕毒两种新药一杀虫双(单)的开发,并在我国首先工业化。目前杀虫双(单)已在国内十余个省、区的四十多家厂以不同生产规模投入生产并大量推广使用,取得了显著的成就。

沙蚕毒系硫杂环烷内酯型杀虫剂于1977年在南开大学、四川省化工研究所、沈阳化工研究院几乎同时开始试制。1978年上海农药所也对该品种做了工艺研究。各单位都在各自条件下,对工艺、药效、毒性作了一定工作,取得了一定的成绩,且南开大学和德州农药厂协作做了中试。据了解近年来株洲市化工所、福州农药所等单位也开展了这方面的工作。我所于1978年结合沙蚕毒系多种化合物的筛选,做了易卫杀的合成。1979年下半年正式着手从多种

二、合成工艺路线的选择

$$\begin{array}{l}
 (1) \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{NCH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{Na} \\ \text{CH}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{H} \end{array} + \text{Na}_2\text{S} \\
 (2) \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{NCH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{S}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{S}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} + \text{Na}_2\text{S}
 \end{array}
 \rightarrow
 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{NCH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{-S} \\ \text{CH}_2\text{-S} \end{array} \text{S}$$

$$\begin{aligned}
 (1) \quad & \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{N} \text{H} + \text{ClCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{OH}^-} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\
 (2) \quad & \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{盐酸或氯化氢}} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \cdot \text{HCl} \\
 (3) \quad & \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \cdot \text{HCl} \xrightarrow{\text{Cl}_2} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{NCH}_2\underset{\text{HCl}}{\underset{\cdot}{\text{CH}}}-\underset{\text{Cl}}{\underset{\cdot}{\text{CH}}}-\underset{\text{Cl}}{\underset{\cdot}{\text{CH}}}_2 \\
 (4) \quad & \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{N}-\underset{\text{HCl}}{\underset{\cdot}{\text{CH}}}_2-\underset{\text{Cl}}{\underset{\cdot}{\text{CH}}}-\underset{\text{Cl}}{\underset{\cdot}{\text{CH}}}_2 \xrightarrow{\text{OH}^-} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{NCH}_2\underset{\text{Cl}}{\underset{\cdot}{\text{CH}}}\underset{\text{Cl}}{\underset{\cdot}{\text{CH}}}_2
 \end{aligned}$$



三、原料规格及性质

以多硫化钠路线制备沙蚕毒硫杂环烷化合物，所需原料及规格如下：

表1 原 料 规 格

品 名	规 格	含 量 (%)	备 注
氯 丙 烯	工 业 品	85以上	
二 甲 胺	"	33~40	
液 碱	"	30~40	
液 氯	"	98	
盐 酸	"	30以上	成盐酸盐还需氯化氢
硫 化 钠	"	15以上	固液碱均可
硫 磺 粉	"	98	20目左右
草 酸	"	95以上	
苯	"		甲苯也可以
乳 化 剂	"		

除氯丙烯、二甲胺和草酸外均为普通化工原料，规格要求不高，价廉易得。氯丙烯等的性质参见杀虫双中小试报告（以上表列为三种剂型的原料）。

四、中间体的制备

本工艺主要中间体为氯化物和多硫化钠。

(1) 氯化物的制备

以氯丙烯和二甲胺为原料在碱存在下生成二甲基丙烯胺，经盐酸化、氯化制得二甲胺

基-2, 3-二氯丙烷盐酸盐水溶液, 这两步的生产工艺和杀虫双的条件完全相同。

以氯化物和多硫化钠作用制备沙蚕毒硫杂环烷化合物, 需将氯化物盐酸盐水液 (pH=1~2) 先测定总酸度, 算出一定量氯化物中和至pH=8~9所需的碱量。在搅拌下缓慢加入液碱, 控制温度不超过30°C。静置分层后除去废水, 得到游离胺氯化物粗品。

试验表明, 氯化物质量与环化收率关系密切; 氯化物中和收率对产品成本影响很大。为此我们曾将氯化物粗品, 按(甲)减压蒸馏收集纯品。(乙)少量水洗1~3次备用。(丙)苯萃取中和水层。(丁)中和后带废水直接环化。(戊)中和后分出粗品直接环化。五种处理经环化收率、产品质量、经济效益分析对比后, 确认以粗品直接环化比较合理。氯化物中和收率见表2。

表2 氯化物盐酸盐水液中和处理

编号	盐酸盐重量(克)	盐酸盐含量(%)	游离胺氯化物理论含量(%)	中和后粗品重量(克)	粗品含量(%)	中和收率(%)	备 注
I	100.0	36.28	29.48	26.7	90.73	82.17	氯化物为遵义碱厂1980年生产产品, 离使用时间已存放一年半。
II	100.0	36.28	29.48	26.6	90.78	81.91	
III	100.0	36.28	29.48	26.3	89.86	80.17	
IV	100.0	36.28	29.48	25.5	89.10	77.07	
V	100.0	36.28	29.48	24.8	92.77	78.04	

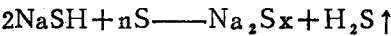
由表2可知, 氯化物盐酸盐水液中和成游离胺氯化物平均收率为80%左右。若用新制得的氯化物, 在方法上略作改变平均收率可提高到85%左右。

(2) 多硫化钠的制备

多硫化钠在本工艺中是重要的中间体, 须先对多硫化钠的合成工艺及分析方法进行研究。

I 氢硫化钠为原料

以30%氢硫化钠试验为例: 称取125克 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.5M), 在烧杯内加热熔融, 除去杯底固体杂质后得119克。趁热倾入500ml三口瓶内, 水浴升温至50°C, 在搅拌下通入气体硫化氢至饱和。降温取出计量, 得到含量33.6%的NaSH水溶液131克(其中含 Na_2S 0.7%)。将此水液重新倾入三口瓶, 加入81ml乙醇, 升温至35°C。在强烈搅拌下将含量98%的硫磺粉45.5克缓慢加入。料液逐渐变成红褐色, 放出大量硫化氢。于40°C加硫完毕, 继续搅拌升温至75°C, 回流1小时, 即得到红褐色多硫化钠水溶液, 反应式如下:



试验结果见表3。

表3

氢硫化钠制多硫化钠试验

编号	氢硫化钠重 (克)	氢硫化钠含 (%)	氢硫化 钠 : 硫 (M)	反应温度 (°C)	反应时间 (小时)	多 硫 化 钠		
						重量(克)	含量(%)	收率(%)
8	135.0	36.7	1 : 1.5	沸 腾	1	225.0	28.96	86.44
9	141.0	35.0	1 : 1.5	”	1	220.0	30.92	86.38
10	136.0	33.5	1 : 1.7	”	1	241.0	28.37	96.60
11	141.0	37.0	1 : 1.7	”	1	233.0	32.26	92.56
12	136.0	33.5	1 : 1.7	”	1	232.0	29.20	95.44

从表3可知以氢硫化钠为原料制多硫化钠工艺简单,收率很高,在工业上是可行的。但有一个缺点,制备需要硫化氢又付产硫化氢,增加三废治理及综合利用的负担。

Ⅰ 硫化钠为原料

文献介绍⁽¹⁾用13.8克 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和5.52克硫磺粉混合加入100ml水中,在室温下搅拌15小时,制得红褐色四硫化钠溶液。此法生产周期太长,我们作了一些改进,取得了满意的结果。

Ⅲ 工业品试验

将桶装工业硫化钠打碎,加适量水加热溶解,过滤除去大量黑色机械杂质,得浅黄色溶液。取样分析含量,按优惠条件与硫磺粉(工业品)合成多硫化钠,结果见表4。

表4

工 业 原 料 试 验

编 号	合 成 条 件		多 硫 化 钠 水 溶 液		
	硫 化 钠 克 分 子 数 (M)	理论配制浓度 (%)	重 量 (克)	含 量 (%)	收 率 (%)
66	1.00	12	1394	11.26	90.2
74	1.72	4.1	1060	26.10	92.5
80	0.25	12	350	10.65	86.3
81	0.25	12	350	10.82	87.1
97	1.19	12	1669	11.05	89.1

表4说明:工业品和试剂品一样可以制得质量好收率满意的多硫化钠,在生产上简易可行。

五、硫杂环烷环化条件试验

为寻求多硫化钠路线合成硫杂环烷化合物较经济合理的工艺条件，为工业化生产奠定基础。在做了大量探索性试验后，又进行了系统的条件试验。

(1) 合成方法概述

在附有搅拌器、回流冷凝管及氮气导入管的500ml三口瓶中，加入按投料克分子数（以氯化物计）和配比计算的一定量多硫化钠溶液和乙醇。启动搅拌外用水浴加热至50℃，在氮气流保护下将一定量的氯化物滴入多硫化钠水、醇溶液，加入溶剂（苯或甲苯），于60～70℃反应7—8小时。将反应物降至室温，取出静置分层。分出废水用少量溶剂萃取一次，并入有机层。用少量水洗有机层2—3次，无水硫酸钠干燥。以饱和草酸乙醚溶液成盐、过滤、真空干燥，碾细称重，极谱分析含量。

(2) 各种条件对环化反应的影响

I 温度对环化反应的影响

多硫化钠和氯化物作用生成硫杂环己烷，反应温度可在10～100℃下进行。⁽¹⁾ 实验结果见表5。

表5 温度对环化反应的影响

编号	氯化物克分子数(M)	配比(M)	溶剂比(体积)	温度(℃)	时间(小时)	草 酸 氢 盐		
		氯化物: Na ₂ S _x	水: 醇: 苯			干 重(克)	含 量(%)	收 率(%)
277	0.03	1:1.1	1:1:2	40	6	16.3	29.96	54.4
273	0.03	1:1.1	1:1:2	45	6	13.8	35.88	55.2
268	0.03	1:1.1	1:1:2	50	6	14.4	41.27	66.2
272	0.03	1:1.1	1:1:2	55	6	16.2	40.83	73.7
275	0.03	1:1.1	1:1:2	60	6	14.0	44.56	69.5
288	0.03	1:1.2	1:1:2	65	7	12.8	44.93	64.1
276	0.03	1:1.2	1:1:2	70	6	12.3	43.30	59.5
274	0.03	1:1.1	1:1:2	75	6	15.0	43.01	71.9

从表5可知，随着反应温度从40℃升到75℃，产品含量和收率逐步增加。粗产品经薄层层析定性检查，若温度低于50℃，反应后期少部分氯化物难于反应完全，结合产品的含量、品质、收率及反应时间综合考虑，对水、醇、苯溶剂体系反应温度选择60～65℃较好。

II 时间对环化反应的影响

探索性实验表明：反应时间对环化反应影响较大。多硫化钠路线合成沙蚕毒硫杂环烷的反应之所以比较困难，在于不仅环化反应受多因素的影响，诸因素之间是相互联系且变化着

的, 实验结果见 6 表。

表 6 时间对环化反应的影响

编号	氯化物克 分子数 (M)	配 比 (M)	溶剂比(体积)	温 度 (℃)	时 间 (小时)	草 酸 氢 盐		
		氯化物: Na_2S_x	水: 醇: 苯			干 重 (克)	含 量 (%)	收 率 (%)
217	0.12	1:1.1	1:1:2	65	4	35.0	34.48	53.1
278	0.03	1:1.1	1:1:2	60	5	14.0	43.21	67.4
279	0.03	1:1.1	1:1:2	60	5.5	11.9	47.18	62.6
275	0.03	1:1.1	1:1:2	60	6	14.0	44.56	69.5
288	0.03	1:1.1	1:1:2	65	7	12.8	44.93	64.1

将 6 表和表 4 结合起来看, 对于选定的条件(如溶剂、配比、温度等)反应在 4~5 小时内已基本完成。将粗品进行薄层层析发现仍有少部分氯化物未反应完全, 为使产品中氯化物含量尽可能降低, 选择反应时间 6—7 小时较好。

III 多硫化钠比对环化反应的影响

文献记载氯化物和多硫化钠的配比为 1:1~2.5(M), 一般 1.5~2.0 (M) 较好。⁽¹⁾ 为寻找提高环化收率的途径, 曾在探索性实验中将克分子配比在 1:1~3.7 (M) 的范围做了比较, 实验结果见表 7。

表 7 多硫化钠比对环化反应的影响

编号	氯化物克 分子数 (M)	配 比 (M)	溶剂比(体积)	温 度 (℃)	时 间 (小时)	游 离 胺*			草 酸 氢 盐		
		氯化物: Na_2S_x	水: 醇: 苯			重量 (克)	含量 (%)	收率 (%)	干重 (克)	含 量 (%)	收 率 (%)
*75	0.043	1:1.0	1:1:1.5	65	6				11.0	49.51	42.3
283	0.030	1:1.1	1:1:2	60	7				12.0	47.02	62.9
288	0.030	1:1.2	1:1:2	65	7	144	3.03	74.3	12.8	46.04	65.7
289	0.030	1:1.3	1:1:2	65	7	153	2.99	69.0			
286	0.030	1:1.4	1:1:2	65	7	161	2.79	73.5	14.9	46.67	77.5
287	0.030	1:1.5	1:1:2	65	7	111	2.83	74.5	10.4	51.76	60.0

* 指沙蚕毒硫杂环烷反应毕, 经水洗干燥后, 有机层的重量及用化学分析法测定的含量。

从表 7 可知, 以硫化钠为原料制备多硫化钠, 只要计量和含量分析准确。氯化物和多硫化钠的克分子配比以 1:1.1~1.2 (M) 即可满足反应的需要。

IV 多硫化钠溶液浓度对环化反应的影响

对于溶剂水、醇、苯或水、苯体系, 相应对多硫化钠溶液浓度有一定的要求, 实验结果见表 8。

表 8 多硫化钠溶液浓度对环化反应的影响

编号	氯化物克分子数 (M)	配 比 (M)	溶剂比(体积)	多硫化钠浓 度 (%)	温 度 (°C)	时 间 (小时)	草 酸 氢 盐		
		氯化物: Na ₂ S _x	水: 醇: 苯				干 重 (克)	含 量 (%)	收 率 (%)
205	0.12	1:1.1	1:1:2	6.57	65	6	41.0	56.94	65.0
214	0.12	1:1.1	1:1:2	9.60	65	6	64.0	49.02	87.2
262	0.03	1:1.1	1:1:3.5	10.00	65	6	13.0	43.56	63.1
267	0.03	1:1.1	1:1:3.0	10.90	65	6	10.5	50.23	58.8
264	0.03	1:1.1	1:1:3.5	12.00	65	6	10.8	47.67	57.4
258	0.04	1:1.1	1:1:4.5	17.70	65	6	10.0	49.46	41.3
259	0.05	1:1.1	1:1:5	23.00	65	6	13.0	44.75	38.8
260	0.05	1:1.1	1:1:5	25.84	65	6	17.5	32.95	38.6
261	0.09	1:1.1	1:1:5	30.66	65	6	43.3	33.24	53.5

从表 8 可知, 对水、醇、苯混合溶剂及选定的其它工艺条件, 多硫化钠溶液含量低于 17% 对环化反应有利。对水、苯体系的情况也一样, 唯有氯化物带废水投料可使用高浓度多硫化钠, 但稀释后的多硫化钠溶液也相应处于中低浓度。

V 多硫化钠硫指数对环化反应的影响、

硫指数对环化反应的影响实验结果见表 9。

从表 9 可知, 硫杂环己烷环化要求多硫化钠硫指数不低于 4.0。而硫指数从 4.1~5.2 之间生成的产品外观正常, 成盐时不发粘。生产上硫指数选择 4.1~4.3 即可。

VI 溶剂对环化反应的影响

以多硫化钠和氯化物作用生成硫杂环烷的反应历程比较复杂, 可能中间要形成一个过渡态, 溶剂对过渡态的形成及从过渡态到生成物的方向 (即主产物和副产物的比例) 影响很大, 所以溶剂的选择和配比比较重要。

表9

硫指数对环化反应的影响

编号	氯化物克 分子数 (M)	配 比 (M)	溶剂比(体积)	硫指数 (x)	温 度 (℃)	时 间 (小时)	草 酸 氢 盐		
		氯化物 : Na ₂ S _x	水 : 醇 : 苯				干重 (克)	含量 (%)	收率 (%)
*229	0.06	1 : 1.2	1 : 1 : 2.0	3.18	65	6	6.5	42.38	15.3
238	0.03	1 : 1.2	1 : 1 : 2.0	3.18	65	6	4.5	46.79	23.5
248	0.03	1 : 1.1	1 : 1 : 2.5	4.1	65	6	9.0	51.69	51.8
249	0.03	1 : 1.1	1 : 1 : 2.5	4.2	65	6	8.0	45.85	44.3
250	0.03	1 : 1.1	1 : 1 : 2.5	4.3	65	6	9.0	48.66	48.8
252	0.03	1 : 1.1	1 : 1 : 2.0	4.4	65	6	9.5	49.56	52.5
253	0.03	1 : 1.1	1 : 1 : 2.5	4.5	65	6	15.0	43.38	72.5
255	0.03	1 : 1.1	1 : 1 : 2.5	4.7	65	6	9.0	44.36	44.5
254	0.03	1 : 1.1	1 : 1 : 2.5	5.0	65	6	8.0	47.62	42.6
256	0.03	1 : 1.1	1 : 1 : 2.5	5.2	65	6	8.0	51.71	46.0

*从229*到256*共10个样品,除253*外,一次放入烘箱,以远红外干燥,因控制温度和时间不当,造成整批样品数据偏低。

(a) 混合溶剂及配比对环化反应的影响

多硫化钠水溶液是典型的无机物,在有机溶剂中的溶解度很小;而游离胺型的氯化物是典型的有机物,在水中的溶解度也小,把两者放在一起互溶性差。为解决这个矛盾向反应液中加入一定配比量的既溶于水又溶于有机溶剂的乙醇,使互不相溶的两相在一定范围内形成均相,有利于反应的进行。做过的混合溶剂体系有:水、醇、苯;水、醇、苯、石油醚;水、醇、苯、乙醚;水、醇、四氢呋喃;水、醇、甲苯;水、醇、氯仿;水、醇、三氯乙烯;水、醇、煤油等。以水、醇、苯溶剂体系为例,改变配比,实验结果见表10。

从表10可知,溶剂对环化反应影响很大,正确选择溶剂,溶剂配比及用量十分重要。是多硫化钠合成沙蚕毒硫杂环烷反应影响因素中的主要因素。

(b) 各种溶剂的选择

选择一至二种来源广、价格低、毒性小、既有利于环化反应又容易回收的溶剂在生产上意义很大,实验结果见表11。

表10

混合溶剂比对环化反应的影响

编号	氯化物克分子数 (M)	配 比 (M)	多硫化钠 用 量 (克)	乙 醇 (ml)	苯 (ml)	温 度 (°C)	时 间 (小时)	草 酸 氢 盐		
		氯化物 : Na_2S_x						干重 (克)	含 量 (%)	收 率 (%)
295	0.03	1 : 1.2	61	67	100	65	7	8.5	46.52	44.1
296	0.03	1 : 1.2	61	67	125	65	7	7.2	47.96	38.5
297	0.03	1 : 1.2	61	67	150	65	7	11.9	46.82	62.1
298	0.04	1 : 1.2	81.3	68	200	65	7	22.0	44.79	82.3
300	0.04	1 : 1.2	81.3	68	200	65	7	20.0	42.88	71.7
299	0.04	1 : 1.2	81.3	45	200	65	7	20.8	42.57	74.0
304	0.06	1 : 1.2	122.0	37	150	65	7	13.0	45.90	33.2
305	0.06	1 : 1.2	111.0	0	150	65	7	18.0	37.27	37.4

表11

溶 剂 选 择

编号	氯化物克分子数 (M)	配 比 (M)	多硫化钠 用 量 (克)	乙 醇 (ml)	溶 剂 (ml)	温 度 (°C)	时 间 (小时)	草酸氢盐		
		氯化物 : Na_2S_x						干重 (克)	含 量 (%)	收 率 (%)
288	0.03	1 : 1.2	58.0	65.0	200 (苯)	65	7	12.8	46.04	65.7
290	0.03	1 : 1.2	58.0	65.0	200 (氯仿)	65	7	10.3	55.18	63.3
291	0.03	1 : 1.2	58.0	65.0	200 (甲苯)	65	7	17.6	45.79	89.8
292	0.03	1 : 1.2	61.0	68.0	200(二甲苯)	65	7	15.2	43.71	74.0
293	0.03	1 : 1.2	61.0	68.0	200(三氯乙烯)	65	7	13.2	42.23	62.1

从表11可知,常用的几种有机溶剂如苯、氯仿、甲苯、二甲苯、三氯乙烯等,都是好的溶剂,可以根据原料来源选择使用。

(c) 单一溶剂实验对比

使用一定配比的混合溶剂,可使环化反应较好的进行,但在生产上带来分离回收困难。在充分总结混合溶剂体系反应一系列影响因素的基础上,重新使用单一溶剂,促使产品质量、收率能达到或接近混合溶剂体系的要求。

方法 1,

以水洗游离胺型氯化物投料, 使用单一溶剂如苯或甲苯等, 不加乙醇, 采用前述较优惠条件, 试验结果见表12。

表12 单一溶剂试验

编 号	氯化物 克分子 数(M)	配比 (M) 氯化物 : Na ₂ Sx	多硫化 钠浓度 (%)	多硫化 钠用量 (克)	苯用量 (ml)	温 度 (°C)	时 间 (小时)	游 离 胺			草 酸 氢 盐			备 注
								重 量 (克)	含 量 (%)	收 率 (%)	干 重 (克)	含 量 (%)	收 率 (%)	
311	0.06	1 : 1.2	11.26	112.0	150	65	7	146.5	71.8	71.8	15.5	34.93	60.3	取0.03M成草酸氢盐
314	0.06	1 : 1.2	11.26	112.0	150	65	7	115.0	64.7	64.7	14.5	37.47	60.5	
321	0.06	1 : 1.2	14.08	88.8	150	65	7	140.0	73.1	73.1	15.9	45.48	80.6	
322	0.06	1 : 1.2	14.08	88.8	150	65	7	144.0	6.88	79.3	14.0	41.84	65.3	
323	0.1	1 : 1.07	25.0	74.5	150	65	7	128.5	10.42	64.6	27.0	35.45	53.3	取0.06M成草酸盐
											10.5	33.72	36.1	取0.04M成盐酸盐
331	0.1	1 : 1.2	28.5	74.2	120	65	7	133.0	9.69	54.2	7.5	23.98	20.0	取1/3溶液成草酸盐
											14.9	29.48	29.9	取2/3溶液成盐酸盐

从表12可知, 以单一溶剂如苯和水组成水苯溶液体系, 在较优惠条件下产物作成草酸氢盐收率可达60%以上; 也能作成盐酸盐, 但收率较低。苯溶液经浓缩可制乳剂。

方法 2:

将氯化物盐酸盐水溶液 (pH=1~2) 以硷中和至pH=8~9, 过滤除去固体食盐和机械杂质后, 以游离胺型氯化物带废水直接投料, 实验结果见表13。

表13

氯化物带废水环化试验

编 号	氯化物克分子数	配比 (M)	多硫化钠浓度 (%)	多硫化钠用量 (克)	苯用量 (ml)	温度 (°C)	时 间 (小时)	游 离 胺			草 酸 氢 盐			备 注
								重 量 (克)	含 量 (%)	收 率 (%)	干 重 (克)	含 量 (%)	收 率 (%)	
330	0.1	1 : 1.2	28.15	74.2	120	65	7	113.8	8.69	47.1	9.0	24.48	24.9	取部分反应溶液成草酸盐。
333	0.1	1 : 1.2	28.15	74.2	120	65	7	118.7	9.73	55.2	6.2	26.09	18.0	
334	0.1	1 : 1.2	28.15	74.2	120	65	7	111.0	10.15	53.2	7.4	28.73	23.7	
336	0.1	1 : 1.2	28.15	74.2	120	65	7	135.5	8.88	57.4				
345	0.11	1 : 0.9	26.40	66.7	(煤油) 150	65	7	115.3	2.96	14.8				煤油层产物
								130	4.35	24.6				水层萃取产物

从表13可知, 氯化物带废水环化, 反应产物无论游离胺还是它的盐收率都很低, 尚需进一步探索。煤油代苯的试验表明, 产物在煤油中溶解度小, 不利反应进行。