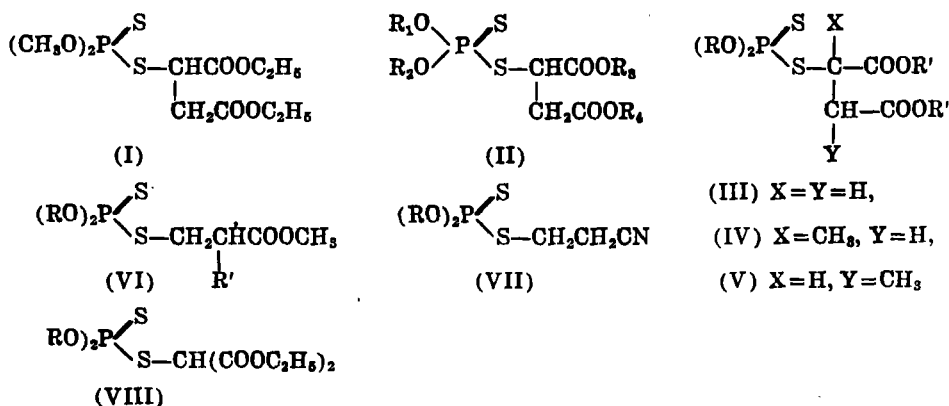


## 馬拉賽昂类型化合物的制备\*

陳茹玉 楊華鐸

(南开大学化学系)

一般用途較广而对温血动物毒性較低的磷有机杀虫剂为数极少, 馬拉賽昂(I)是具这优点的杀虫剂, 由于使用安全, 很受欢迎。Cassaday 等<sup>[1,2]</sup>曾合成这类型化合物(II) ( $R_1, R_2$  为烷基或苯基,  $R_3, R_4$  为氢、烷基或芳基)。Мельников<sup>[3]</sup>曾研究化合物(III, IV, V)中改变烷基 R 或 R' 对药效的影响, 同时对化合物(VI)及(VII) (R 为芳基, R' 为 H 或  $CH_3$ ) 也进行过研究。但是, 关于馬拉賽昂类型化合物中二羧酸間碳原子数的增减与药效的关系在文献上未見报导。我們为作这方面的探討, 將馬拉賽昂分子中的丁二酸酯部分改为丙二酸酯, 同时將磷酸酯中的 R 部分加以改变, 合成五种新化合物(VIII)



( $R = -C_2H_5, i-C_6H_7-, n-C_6H_7-, n-C_4H_9-, ClCH_2CH_2-$ ), 經初步昆虫試驗\*\*, 証明濃度为 0.5% 时 R 为乙基的化合物对拟谷盗有毒杀作用, 其效力为馬拉賽昂的三分之一, 准备繼續进行其他昆虫的試驗及其內吸作用。

### 实 驗 部 分

#### 溴代丙二酸二乙酯<sup>[4]</sup>

160 g 丙二酸二乙酯与 165 g 用硫酸处理过的溴在无水四氯化碳中, 在光照下作用获得产物, 产率 83.6%, 沸点  $120-124^\circ/16.6 \text{ mm}$  (文献<sup>[4]</sup>, 沸点  $121-125^\circ/16 \text{ mm}$ )。

#### 二硫代磷酸-O, O-二乙酯<sup>[5]</sup>

55 g 五硫化二磷与 46 g 无水乙醇在苯中回餾, 得产物, 沸点  $70-72^\circ/0.5 \text{ mm}$ , 产率 70%,  $n_D^{25} 1.5098$  (文献<sup>[6]</sup>, 沸点  $81-82^\circ/5 \text{ mm}$ ,  $n_D^{20} 1.5070$ ), 以 0.1 N 氢氧化鈉規定溶液滴定, 测得純度为 96.8%。

\* 1959 年六月六日收到。

\*\* 中国农业科学院植物保护所代为測定药效, 特此致謝。



用同法制得以下化合物(见表 1):

表 1  $(RO)_2P \begin{matrix} S \\ \swarrow \\ SH \end{matrix}$

R	沸 点, °C	純度, %	产率, %	$n_D^{25}$
$C_2H_5$	70—72/0.5 mm	96.80	70	1.5098
$i-C_3H_7$	78—82/0.5 mm	98.88	81.77	1.4928
$n-C_3H_7$	102—106/3 mm	95.40	65.4	1.5000
$n-C_4H_9$	108—110/2 mm	77.20	19.19	—

当  $R=n-C_4H_9$ ,  $ClC_2H_4$  等时, 进行减压蒸馏, 发现有分解现象, 在反应中不加苯作溶剂, 反应毕过滤, 即以粗产物进行纯度测定, 结果见表 2:

表 2  $(RO)_2P \begin{matrix} S \\ \swarrow \\ SH \end{matrix}$

	度, %	产 率, %
$n-C_4H_9$	92.30	95.04
$i-C_4H_9$	91.19	95.45
$Cl-C_2H_4$	86.50	72.15

S-双(乙氧甲酰)次甲基-O, O-二乙二硫代磷酸酯(VIII,  $R=C_2H_5$ ).

(1) 以醇为溶剂 在 250 ml 三頸瓶中, 加入 18.6 g (0.1 克分子) 二硫代磷酸-O, O-二乙基酯及含 4 g 氢氧化鈉的 50 ml 乙醇溶液(氢氧化鈉未能全部溶解), 待氢氧化鈉全部溶解后, 將 23.9 g (0.1 克分子) 溴代丙二酸二乙酯滴入, 立即有大量白色沉淀析出, 回餾六小时, 过滤, 用水泵减压去乙醇, 加 50 ml 苯提取, 以每次 20 ml 10% 碳酸鈉溶液洗滌两次, 用无水硫酸鈉干燥, 在水泵减压下蒸去苯后进行减压蒸馏, 收集 148—152°/0.5 mm 部分, 重 15 g (产率 43.6%),  $n_D^{25}$  1.4920.

分析:  $C_{11}H_{21}O_6PS_2$

理論值%: P, 9.01

实验值%: P, 8.86

(2) 以丙酮作溶剂 操作方法如(1), 只是將粉狀氢氧化鈉直接加入反应瓶中, 产物沸点为 146—148°/0.5 mm, 重 19 克(产率 55.23%),  $n_D^{25}$  1.4908.

分析:  $C_{11}H_{21}O_6PS_2$

理論值%: P, 9.01

实验值%: P, 9.07

S-双(乙氧甲酰)次甲基-O, O-二異丙基二硫代磷酸酯(VIII,  $R=i-C_3H_7$ ).

制法同(2), 用 21.4 g 二硫代磷酸-O, O-二異丙酯及 50 ml 丙酮和 23.9 g 溴代丙二酸二乙酯, 产物沸点 152—154°/0.5 mm, 量 6 g (产率 15.7%),  $n_D^{25}$  1.4618.

分析:  $C_{16}H_{25}O_6PS_2$

理論值%: P, 8.34

实验值%: P, 8.99



R 为  $n\text{-C}_6\text{H}_7$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_9$  等的化合物在减压蒸馏时,发现有分解现象,故在减压蒸去低沸点物( $50\text{--}90^\circ/2\text{ mm}$ )后,即进行产品的分析,结果见表 3。

表 3 化合物 VIII.

R	产 率, %	P, %	
		理 论 值	实 验 值
$n\text{-C}_6\text{H}_7$	65.44	8.34	8.75
$n\text{-C}_4\text{H}_9^*$	65	7.95	8.46
$\text{Cl-C}_2\text{H}_5^*$	58.1	7.97	7.70

\* 此处所用的中间体,二硫代磷-O,O-二烷基酯,均为未经减压蒸馏之粗产品。

### 摘 要

等克分子的二硫代磷酸-O,O-二乙酯与溴代丙二酸二乙酯在氢氧化钠的存在下分别用乙醇和丙酮为溶剂回馏,产生*S*-双(乙氧甲酰)次甲基-O,O-二烷基二硫代磷酸酯(VIII)(R 为  $\text{C}_2\text{H}_5\text{—}$ ,  $i\text{-C}_6\text{H}_7\text{—}$ ,  $n\text{-C}_6\text{H}_7\text{—}$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{—}$ ,  $\text{ClC}_2\text{H}_4\text{—}$ )。初步昆虫试验结果证明 R 为乙基的化合物对拟谷盗有毒杀作用。

### 参 考 文 献

- [1] J. T. Cassaday, U. S. 2,578,652 (1950).
- [2] G. A. Johnson, J. H. Fletcher, K. G. Nolan and J. T. Cassaday, *J. Econ. Entomol.* **45**, 279 (1952).
- [3] Н. Н. Мельников, "Химия и применение Фосфорорганических соединений", с. 54—58 (1957).
- [4] H. Gilman, "Org. Syn." coll. vol. I, p. 245, Wiley, New York, (1941).
- [5] 胡秉方等,化学学报 **22**, 51 (1956).
- [6] Т. А. Мастрюкова, "Химия и применение фосфорорганических соединений", с. 152 (1957).

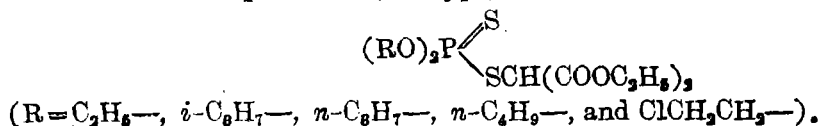
## THE SYNTHESIS OF COMPOUNDS OF MALATHION TYPE

CHEN JU-YU and YANG HUA-TSEN

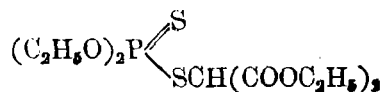
(The Department of Chemistry, Nankai University)

### ABSTRACT

Equimolecular amounts of O,O-diethyl dithio-phosphate and diethyl ester of bromomalonic acid in ethanol or acetone and in the presence of sodium hydroxide react to form compounds of the type,



Preliminary tests with certain insects have shown that the insecticidal effect of



is only one third that of malathion.