

ジアルキルジチオホスフェート $(RO)_2P_2(S)SH$ の酸化生成物について

山 崎 太 郎*

On the Preparation of Oxidation Products of O, O-Dialkyl Hydrogen Phosphorodithioates $(RO)_2P(S)SH$. By Taro YAMASAKI.

The oxidation of O, O-dialkyl hydrogen phosphorodithioates $(RO)_2P(S)SH$ with sulfuric acid, chlorine, nitrous acid and hypochlorite has been studied and the trials of the formation of bis-(O, O-diethyldithiophosphoryl) trisulfide $(C_2H_5O)_2P(S)S_3(S)P(OC_2H_5)_2$ have also been made. (Received Dec. 5, 1958)

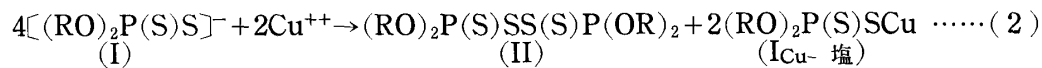
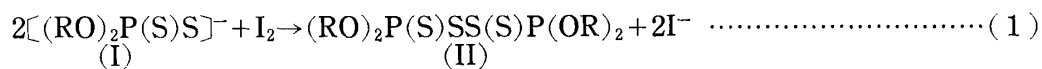
1. 緒 言

硫化鉱石の浮游選鉱に用いられる捕収剤は、周知の様に 2 価のイオウ結合を有し、水溶液とする時はイオウを含む部分が負のイオンとなつて電離する化合物であり、一般に不安定で容易に化学反応を受け易いものと信じられている。一方こうゆう性質を持つた化合物が用いられている浮游選鉱過程を考える時、これらの捕収剤が受けると予測される化学反応は数多いが、その中で酸化反応を考慮するのは最も妥当と思はれる。先に著者¹⁾ はこれらの捕収剤の一であるジチオホスフェート $[(RO)_2P(S)SH]$ (I) の酸化について述べたが、その後の研究により前報¹⁾ の不備をおぎない、又外国文献²⁾ の盲信のためにおかした誤も見出したので、こゝに著者の不明をおわびしつつ、新知見を加えて発表する。

2. Bis-(O, O-Dialkyldithiophosphoryl) disulfide $[(RO)_2P(S)SS(S)P(OR)_2]$ II] の生成について

緒言において述べたようにジチオホスフェート (I) 類は酸化を受け易い化合物である。一方浮游選鉱過程を考えると、1. 激しい空気カキマゼ、2. 二価銅イオンの存在、等による酸化の起り得る可能性は充分に考えられる。さらにこの酸化反応によつて生成される bis-(O, O-dialkyldithiophosphoryl)disulfide (II) は、キサントゲン酸アルカリ塩の場合の酸化生成物である一般にジザントゲン $(ROC(S)SS(S)COR)$ と呼ばれる化合物に相当し、後者が浮游選鉱剤として使用されているように、前者も又浮游選鉱剤として利用し得るか否か、あるいは浮游選鉱過程で捕収作用を有するかどうかを検討するためにまず標準試料を合成することを試みた。

著者は先に¹⁾ ヨウ素および二価銅イオンによるジエチルジチオホスフェート (I) あるいはそのアルカリ塩 $(IK \text{ 又は } Na)$ の酸化について述べたが



いずれの方法も利害得失があり、さらにジアルキルジチオホスフェート (I) の次の 4 酸化法について検討した。得られる化合物 II の精製が可能であることを目標としたために、真空蒸溜、あるいは再結晶が容易に出来るメチル、エチルおよびイソプロピルの 3 種類の II の同族体について研究した。

A) 硫酸酸化法

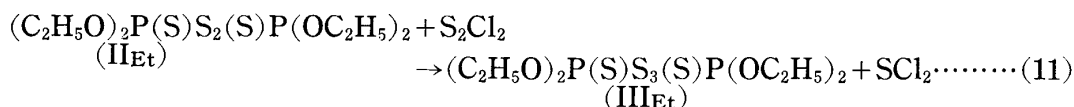
選鉱製錬研究所報告 第 294 号

* 東北大学選鉱製錬研究所

1) 山崎太郎：選研彙，7 (1951)，117.

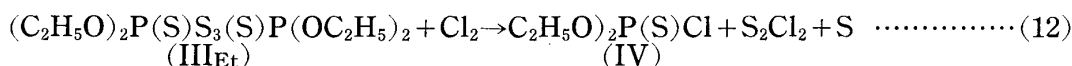
2) Johnson, B.L. : U.S.P. 1,763,852 (1928) ; C.A. 24 (1930), 3746.

diethyldithiophosphoryl) disulfide (II_{Et}) と等モルの一塩化イオウを含むベンゼン溶液を冷却下カキマゼる時, 所期の bis-(O, O-diethyldithiophosphoryl)trisulfide(III_{Et}) が生じた.

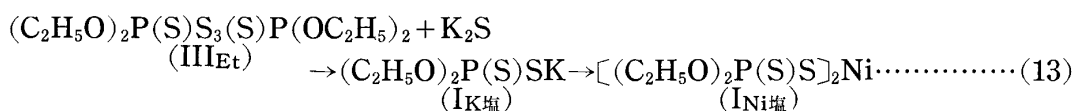


B) Bis-(O, O-diethyldithiophosphoryl)trisulfide (III_{Et}) の構造証明

a. 塩素との反応 Bis-(O, O-diethyldithiophosphoryl)trisulfide (III_{Et}) の四塩化炭素溶液に等モルの塩素を加える時, 塩化ジエチルチオホスホリル (IV), 一塩化イオウとイオウが得られる.



b. 無水硫化カリウムとの反応 Bis-(O, O-diethyldithiophosphoryl)trisulfide (III_{Et}) と硫化カリウムを加熱混融する時はジエチルジチオホスフェートカリウム塩 (I_{K_塩}) が得られる.



4. 実験の部

A) Bis-(O, O-dialkyldithiophosphoryl)disulfide (II) の生成

a. ジメチルおよびジイソプロピルジチオホスフェート (I_{Me, iso-Pr}) の濃硫酸酸化法 精製したジメチルおよびジイソプロピルジチオホスフェート (I_{Me, iso-Pr}) のそれぞれ 0.08M に冷時カキマゼながら濃硫酸 (d. 1.839) 20g を滴下し, 温度を 30°C 以下に保つた. この間亜硫酸ガスを放出する. 滴下終了後さらに 1hr カキマゼを続けた後 1 夜室温に放置し, 生じた結晶をガラスろ過器を通じて吸引口過した. 溶液を水で希釈後ベンゼン 50cc で抽出, 乾燥 (無水硫酸ナトリウム), 濃縮後, 冷所に 1 昼夜放置し, 生じた結晶を吸引口過し, それぞれ先の結晶と合せ, エチルアルコールより再結晶した. 得られた bis-(O, O-dimethyldithiophosphoryl)disulfide (II_{CH₃}) は mp 52°C, 収率 78%, 同イソプロピル同族体は mp 92~93°C, 収率 81%.

分析 実測値 リン 19.96%, イオウ 40.88%

C₄H₁₂O₄P₂S₄ として計算値 リン 19.74%, イオウ 40.76%

実測値 リン 14.59%, イオウ 30.25%

C₁₂H₂₈O₄P₂S₄ として計算値 リン 14.55%, イオウ 30.04%

b. ジエチルジチオホスフェート (I_{Et}) の濃硫酸酸化法 ジエチルジチオホスフェート (I_{Et}) 38g (0.2M) に冷時カキマゼを続けながら濃硫酸 (d. 1.839) 20g を滴下する時は, 亜硫酸を放ちながら反応する. 温度 30~35°C に保つ, 滴下終了後さらに 1hr カキマゼした後 1 昼夜室温に放置し生成した結晶をガラスろ過器を通じて吸引口過する. さらに溶液を氷室に 1 夜放置後結晶を吸引口別し, 結晶を合せてエチルアルコールより再結晶した. mp 72°C, 14.5g の bis-(O, O-diethyldithiophosphoryl)trisulfide(III_{Et}) を得た.

分析 実測値 リン 15.62%, イオウ 39.94%

C₈H₂₀O₄P₂S₅ として計算値 リン 15.39%, イオウ 39.83%

溶液を水 50cc を用いて希釈し, ベンゼン 100cc を用いて抽出し, ベンゼン層を乾燥 (無水硫酸ナトリウム) 濃縮後, 真空蒸溜に付した. bp₁ 100~170°C の留分を再蒸溜し, bp₁ 168~169°C (僅に分解) の bis-(O, O-diethyldithiophosphoryl)disulfide(II_{Et}) の留分 2.4g, n_D²⁰ 1.4533 を得た. 収率 7.5%.

分析 実測値 リン 16.85%, イオウ 34.81%

C₈H₂₀O₄P₂S₄ としての 計算値 リン 16.75%, イオウ 34.59%

c. 塩素による酸化法 ジアルキルジチオホスフェート (I) (精製) 0.1M をクロロホルム 50 cc に溶解し, 逆流冷却器, カキマゼ機, 温度計および滴下ロウトを備えたフラスコ中において, 寒剤, あるいは固体炭酸で冷却しつつ 0.05 M の塩素を含むクロロホルム溶液を滴下ロウトを通じて加えた. 温度は -10°C 附近に保つ. 滴下終了後塩酸ガスの発生が殆ど認められなくなつた時, 徐々に室温に戻し, 1hr 放置後溶媒を減圧留去し (浴温 0~40°C), 残留分を2日冷所に放置する. 生じた結晶を冷時吸引口別した. この結晶をエチルアルコールより再結晶し, bis-(O, O-dimethyldithiophosphoryl)disulfide (II_{Me}) mp 51~52°C, 収率 83%, 同イソプロピル同族体 (II_{iso-Pr}) mp 90~91°C, 収率 80%, ならびに bis-(O, O-diethyldithiophosphoryl)trisulfide (III_{Et}) mp 72°C 1.1 g を得た. それぞれ標準試料と混融しても融点降下を示さない. (III_{Et}) のロ液は真空蒸溜に付し bp₁ 60°C~160°C の留分 13.0 g を再蒸溜し, bp₁ 167~169°C の bis-(O, O-diethyldithiophosphoryl)disulfide (II_{Et}) の留分 10g を得た. 収率 55%.

分析 実測値 リン 16.9%, イオウ 34.8%

C₈H₂₀O₄P₂S₄ として 計算値 リン 16.75%, イオウ 34.6%

d. 亜硝酸による生成法 ジアルキルジチオホスフェートナトリウム塩 (I_{Na-塩}) 0.1M, 亜硝酸ナトリウム 0.1M を水 200cc で溶液とする. この溶液を氷冷, カキマゼながら硫酸 1 N 溶液を滴下する. たゞちに窒素を放ちながら反応を起す. 反応温度を 20°C 以下に保つた. 溶液がコンゴー酸性となるまで滴下を続け, 滴下終了後さらに 1hr カキマゼを続け, 1昼夜氷室に放置した. 生成した結晶を吸引口別し, それぞれエチルアルコールより再結晶した. ロ液はベンゼン 100cc で抽出後常法に従つてベンゼン層の乾燥 (硫酸ナトリウム) 濃縮, 真空蒸溜を行つた. この方法により bis-(O, O-dimethyldithiophosphoryl)disulfide (II_{Me}), 同エチル (II_{Et}) 同イソプロピル (II_{iso-Pr}) 同族体を, それぞれ 82, 77, 84 % の収率で得ることができた. 生成物の確認はエチルは沸点, 屈折率が標準試料と一致する点から, 又メチルおよびイソプロピルはそれぞれ混融結果より定めた.

e. 次亜塩素酸による生成法 アンチホルミン (関東化学株式会社製) とジアルキルジチオホスフェートナトリウム塩の モル比 1:2 を含む水溶液に, 1N 硫酸を滴下し酸性とした. この間冷却 (反応温度 20°C 以下) カキマゼを続けた. 生成物は前記 a~c の処理法に従つて処理し bis-(O, O-dimethyldithiophosphoryl)disulfide, 同エチル, 同イソプロピル同族体をそれぞれ 75%, 68%, 81% の収率で得た. 生成物の確認はメチルおよびイソプロピルは標準試料との混融により, エチルは沸点, 屈折率より定めた.

f. Bis-(O, O-diethyldithiophosphoryl)disulfide (II_{Et}) と硫化カリウムの反応 常法⁵⁾ により硫化カリウムを合成し, その 0.5g と II_{Et} の 3g を含むエチルアルコール溶液 10cc を 20min 還流した. 冷却後硫酸ニッケル-メチルアルコール溶液を加えると黒紫色の沈澱が得られる. これをエチルアルコールより再結晶し mp 105°C の結晶 (紫色) を得た. この結晶はジエチルジチオホスフェートニッケル塩 (I_{Et-Ni塩}) mp 105°C と混融しても融点降下を示さない.

g. Bis-(O, O-diethyldithiophosphoryl)disulfide (II_{Et}) と塩素の反応 II_{Et} 5.4g を四塩化炭素 20 cc に溶解し, この溶液を寒剤で冷却しつつ塩素 3.5 l を通じた. この間冷却を続け反応温度を 25°C 以下に保つた. 通気終了後 1hr 室温に放置し, その後湯浴上で 20min 加熱し, 減圧濃縮後真空蒸溜に付し bp₁₀ 82~84°C の留分 4.1g を得た. この留分にフェニルヒドラジンを加え, 得られた結晶をエチルアルコールより再結晶し mp 71~72°C, 3.6g を得た. この結晶は常法で得た塩化ジエチルジチオホスホリル (IV) とフェニルヒドラジンより誘導したフェニルヒドラジドと混融しても融点降下を示さない. 故に bp₁₀ 82~84°C の留分は IV である.

B) Bis-(O, O-diethyldithiophosphoryl)trisulfide (III_{Et}) の生成

5) 井上 敏: 無機化学製造実験, 3版 (1949), 82.

a. ジエチルジチオホスフェート (IEt) と一塩化イオウの反応 IEt 18.6g (0.1M) をクロロホルム 200cc に溶解し、この溶液に 5.2g (0.75M) の一塩化イオウを溶解したクロロホルム溶液を滴下する。反応温度 20°C 附近に保つた。この間カキマゼを続けた。

滴下終了後少時還流後、溶媒を減圧留去し、残留分を氷室に 3 日放置し、得られた結晶を吸引口別し、エチルアルコールより再結晶した。mp 72°C , 6.6g. この化合物は bis-(O, O-diethyldithiophosphoryl)trisulfide (III_{Et}) と混融しても融点降下を認めない。

b. Bis-(O, O-diethyldithiophosphoryl)disulfide (II_{Et}) と一塩化イオウの反応 II_{Et} 18g をクロロホルム 50cc に溶解し、この溶液を寒剤で冷却し、 $0\sim 5^\circ\text{C}$ に保ち、湿気を遮断しつつ 7g の塩化イオウを含むクロロホルム溶液 50cc を滴下した。滴下終了後減圧留去し、一昼夜放置すれば結晶を生ずる。この結晶を冷却吸引口別し、エチルアルコールより再結晶すれば、イオウ 2g と無色針状結晶 mp $72\sim 72.5^\circ\text{C}$, 5g が得られ、bis-(O, O-diethyldithiophosphoryl)trisulfide (III_{Et}) と混融しても融点降下を示さない。

c. Bis-(O, O-diethyldithiophosphoryl)trisulfide (III_{Et}) と硫化カリウムの反応 III_{Et} 4g と硫化カリウム 0.7g を含むエチルアルコール溶液 10cc を還流し、前節 II_{Et} の処理法に従つて実験した。

4. 総 括

A. ジアルキルジチオホスフェート (I) を酸化して bis-(O, O-dialkyldithiophosphoryl)disulfide (II) を生成する方法として、酸化剤として硫酸、塩素、亜硝酸、次亜塩素酸を選び研究した。いずれの酸化剤も (II) を生成するが、ジエチルジチオホスフェートからはいずれの場合も bis-O, O-(diethyldithiophosphoryl)trisulfide (III) が得られる。

B. Bis-(O, O-diethyldithiophosphoryl)trisulfide (III) はジエチルジチオホスフェート (IEt) と一塩化イオウの反応で生ずる。

御批判御忠言を賜つた東北大学理学部藤瀬新一郎先生、御助力を頂いた現農林技官佐藤敏郎氏並びに林昭一郎君に深謝致します。