

# 殺蟲劑多氯茨烯的初步研究

李子誠

(化學系)

文獻首次記載多氯茨烯 (Chlorinated Camphene 或 Toxaphene) 用作一種殺蟲劑，大約自 1945 年開始；經過多種防治害蟲的試驗，均獲得優良效果，在 1948 年已被肯定為一種卓越的殺蟲劑了。

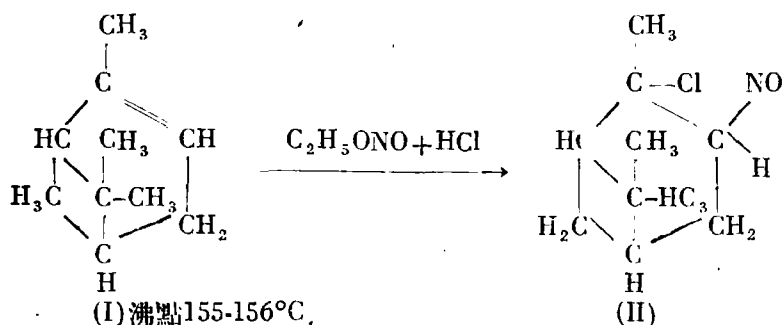
蘇聯化學家 F. S. Khanenya 和 S. V. Zhuravlev 在 1944 年曾製出類似的殺蟲劑，即從松節油經過氯化，製得殺蟲劑 SK<sup>(1)</sup> (即氯化松節油)；它是一種黏稠而透明的液體，含氯量達 58—60%。1953 年 И. И. Мельников 指出，多氯茨烯，DDT 和 666 同樣是使用最為廣泛的鹵烴類殺蟲劑<sup>(2)</sup>。

多氯茨烯是一種淡黃色腊狀固體，實驗式大概是  $C_{10}H_{10}Cl_5$ ，含氯量約為 67—69%，(有些商品含氯量為 40—75%)；熔點 65—90°C，密度 1.6，不溶于水，但能溶于苯，甲苯，煤油，乙醚，丙酮等有機溶劑中；加熱至 120°C 以上和暴露于紫外光，則慢慢分解放出氯化氫<sup>(3,4)</sup>。

多氯茨烯具有優良的殺蟲作用<sup>(4,5)</sup>，噴射 0.1% 多氯茨烯的乳劑或煤油溶液于蒼蠅，能將它們完全殺死；若濃度增至 1—2% 以上(或更濃)，能殺死臭虫，黑蛀木蠹，蜚蠊和衣蛾等。含 25% 多氯茨烯的濕潤粉末，在實驗室能毒殺瓜棒象，條紋瓜蚜和十二點瓜蚜；它又能防治馬鈴薯葉跳蟲的生長繁殖達 80%，在最後一例中它有與 DDT 相同的毒害作用。多氯茨烯對稻田的螟蟲亦有毒害作用，但效果不如 DDT 和 666<sup>(6)</sup>。它對防治大豆豆蠅<sup>(7)</sup>，番茄蠹蟲<sup>(8)</sup>，甘蔗螟蟲<sup>(9)</sup> 都有良好效果。多氯茨烯四磅和水一加侖所製成的乳劑，對蚌蟻的防治，有優良作用，在 5 日內能殺死蚌蟻達 93%<sup>(10)</sup>。至于防治菸草糖蛾，用 10% 多氯茨烯粉劑或乳劑最好，而用 10% DDT 則無效<sup>(11)</sup>。20% 多氯茨烯粉劑對於滅殺棉花害蟲如棉花紅鈴虫，棉紅蜘蛛和棉蚜等特別有效，且可增加棉花產量<sup>(12,13)</sup>。一般來說，多氯茨烯毒殺害蟲的作用比較遲緩，若配合具麻痺效果的殺蟲劑使用，效果更佳<sup>(14)</sup>。

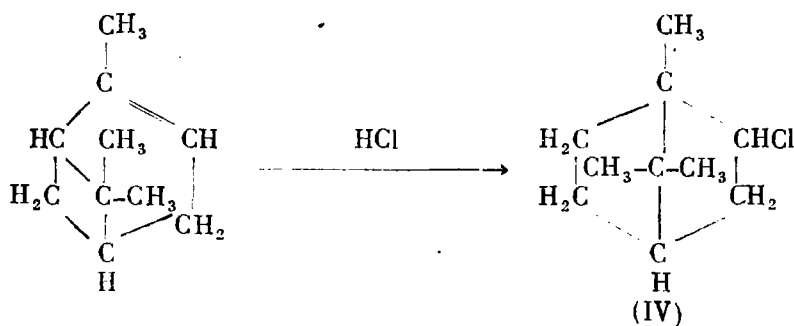
多氯茨烯的應用量是與年俱增的，在 1950 年估計每年產量約一千萬磅<sup>(14)</sup>。

作者將華南松節油用分餾管舉行減壓分餾，則在  $53^{\circ}\text{--}54^{\circ}\text{C}/20$  毫米的壓力中，絕大部分是  $\alpha$ -蒎烯(I)，由  $\alpha$ -蒎烯可製成衍生物亞硝基氯化物，以進行鑑定<sup>(15)</sup>。將  $\alpha$ -蒎烯與亞硝酸乙酯和鹽酸—甲醇溶液作用，則生成  $\alpha$ -蒎烯的亞硝基氯化物(II)，熔點  $106\text{--}107^{\circ}\text{C}$  (不純物熔點  $103^{\circ}\text{C}$ )。

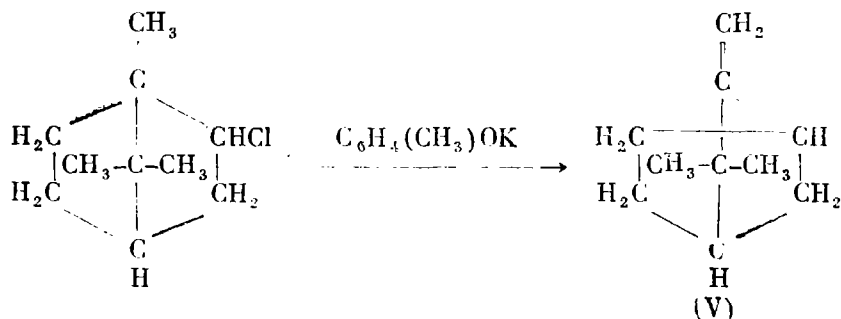


從  $\alpha$ -蒎烯製造蒎烯，有多種方法，作者在這研究中，曾用兩種方法進行：

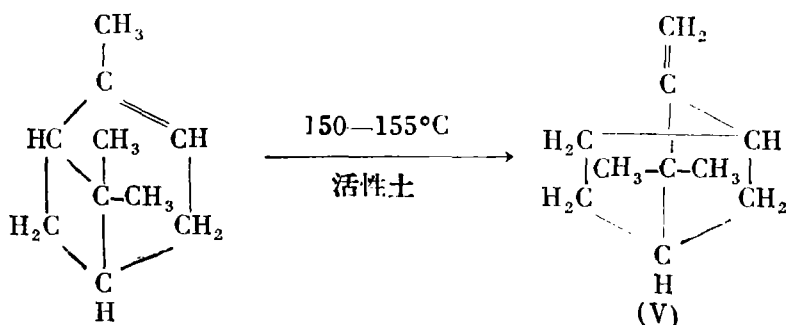
(1)  $\alpha$ -蒎烯在  $5\text{--}15^{\circ}\text{C}$  時通入氯化氫，則生成氯化蒎(IV)：



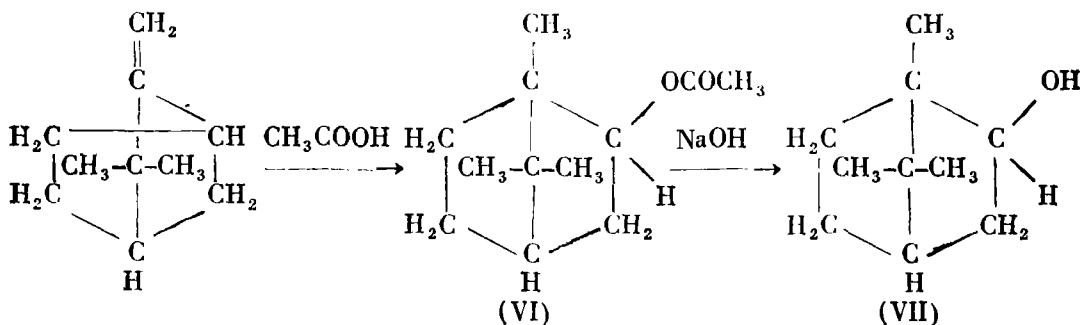
氯化蒎與甲苯酚鉀加熱，生成蒎烯(V)：



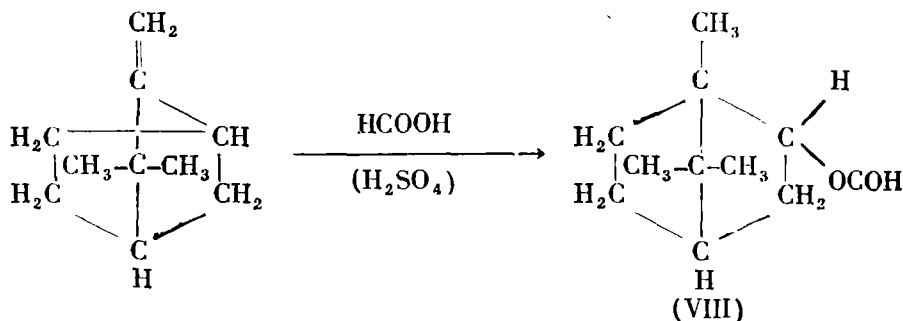
(2)  $\alpha$ -蒎烯和  $0.5\text{--}2\%$  (經過鹽酸或硫酸處理所製成的) 活性土，在  $150\text{--}155^{\circ}\text{C}$  加熱，則異構化生成蒎烯(V) (常是一種混合物)：



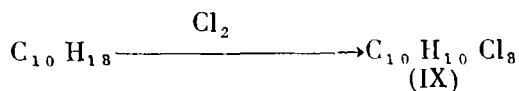
萘烯的熔點為 $50^\circ\text{C}$ ，沸點為 $160^\circ\text{C}$ 。萘烯的鑑定，可根據Bertram和Balbaum法<sup>(16)</sup>，先製成醋酸酯(VI)，然後皂化，製成異萘醇(VII)：



$\alpha$ -萘烯異構化後所得的萘烯的含量測定，乃根據蘇聯化學家 Lyubamilov 改進的 Tishchender—Rudakov 方法<sup>(17)</sup>。一定量的萘烯與一定量無水甲酸與硫酸混合液放在碘瓶內搖動2.5—3.5分鐘，則生成異萘醇的甲酸酯(VIII)，用標準鹼液滴定未作用的酸；另在同一情況下作一空白試驗，如是由標準鹼液用量之差，可計算出用于酯化的甲酸用量，即可以計算出異構化所生成的萘烯量。



多氯萘烯的製備，係用上述製得的萘烯結晶，或自異構化所得的萘烯液，加入溶劑四氯化碳，在紫外光和過氧化苯甲醯的催化作用下，通入氯氣30—70小時，使產品氯量達60—69%，則製得多氯萘烯(IX)：



多氯茨烯含氯量的測定，係根據 Stepanoff 法<sup>(18)</sup>。一定量的多氯茨烯溶于乙醇，與金屬鈉作用，生成氯化鈉；測定氯化鈉的量，可以計算出多氯茨烯的含氯量。

## 實驗部份

### 1. $\alpha$ -蒎烯的製備和分析：

從中國醫藥公司廣州分公司購得的土製華南松節油 19 磅，搖勻攪置後呈淡黃色，且有少許棕色沉澱。經過分析檢定，得出下列的常數：

比重  $D_{20}^{20}$  0.8610                      折光率  $n_D^{25}$  1.4723

酸值 0.3642                              皂化值 76.42

乙醚化後皂化值 313.9

將上述松節油用稀氫氧化鈉溶液洗滌二次，用蒸餾水洗滌三次，經過無水硫酸鈉乾燥後，放入一適當圓底瓶內，瓶口連接一長 46 厘米的 Snyder—Shriner 分餾管，並用兩層石棉布將管包裹，以防止熱量散失，依照一般減壓分餾法分餾，收集瓶用冰冷卻，結果如表 1：

表 1. 華南松節油初步分餾製取  $\alpha$ -蒎烯

實驗號數	松節油容量 (毫升)	收集時壓力 (毫米)	收集時溫度 °C	產量 (毫升)	產率 %
油一號	2000	20	53—54°	1697.5	84.4

分離出的  $\alpha$ -蒎烯餾分，再在常壓下蒸餾，並經過分析檢定，它具有下列性質：

沸點 155—157°C，比重  $D_{20}^{30.5}$  0.8542，折光率  $n_D^{27}$  1.4640。為着證明這餾分是  $\alpha$ -蒎烯，乃根據 Thurber 和 Thielke 兩氏方法<sup>(15)</sup>製備  $\alpha$ -蒎烯的亞硝基氯化物，將 10 毫升  $\alpha$ -蒎烯和 10 毫升亞硝酸乙酯（註 1）放在一大試管內，冷至 -7°C。加入冷鹽酸甲醇溶液（10 毫升  $\text{CH}_3\text{OH}$  + 6 毫升濃  $\text{HCl}$ ），保持溫度在 -5°C 以下，並加入 90% 甲醇，則  $\alpha$ -蒎烯的亞硝基氯化物沉澱析出，過濾並乾燥之。它是無色結晶，熔點 101—102.5°C。

註 1. 亞硝酸乙酯乃根據“有機合成”<sup>(19)</sup>製備

II. 萘烯的製備和分析:

1. 自  $\alpha$ -萘烯異構化製備萘烯:

(1) 活性土的製備: 活性土的製備方法係將蘇聯化學家 Rotovskii—Lyubamilov 法<sup>(20)</sup>略加改變, 將經過 100 目篩篩過的石牌白泥土(註2) 1 份放在一燒杯內, 加入 2 份濃鹽酸, 將此杯放在油鍋內加熱, 維持溫度在一定範圍內如表 2, 並不斷攪拌。待泥土固結成硬塊後, 冷卻, 加入 10 份蒸餾水, 並用玻棒將硬塊研碎。放置 24 小時, 過濾; 並重覆洗滌一次, 並過濾。在電烘箱中加熱 4 小時, 維持溫度在 130°—140°C。用乳鉢研碎, 再經過 100 目篩篩過, 即製成活性土。

表 2. 活性土的製備情況

活性土號數	泥土用量 (克)	酸濃度和用量 (毫升)	加熱溫度 °C	加熱時間 (分鐘)
土四號*	10	濃鹽酸 20	90—98°	20
土七號	40	濃鹽酸 80	100—105°	195

\* 用石棉網直接火加熱

(2)  $\alpha$ -萘烯異構化<sup>(20, 21, 22)</sup>: 於 250 毫升三頸圓底燒瓶內, 加入 150 克 (或 150 毫升)  $\alpha$ -萘烯, 瓶中間一頸裝置一電動攪拌器(用 Kyrides 甘油封閉法), 一側頸裝置一枝 200°C 溫度計, 另一側頸裝置一短冷卻管。將瓶放在油鍋內加熱, 保持溫度在 150—155°C, 加熱 120—210 分鐘後, 冷卻過濾, 濾液用兩層石棉布包裹的 Young 氏分餾管舉行分餾, 在油鍋內加熱, 結果如表 3:

表 3. 萘烯在不同條件下製備和餾分的收集

實驗號數	$\alpha$ -萘烯用量 (毫升)	活性土類別 和用量 (克)	加熱溫度 °C	加熱時間 (分鐘)	158°以下餾分 (毫升)	165° 165° 餾分(毫升)	165° 175° 餾分(毫升)	殘渣 (毫升)	萘烯產量* (克)
萘四號	150	土四號, 3	150°—155°	145	6	64	37.5	32	35.27
萘十號	176 (150g)	土七號, 1.5	150°—155°	120	12 (9.9g)	128.0 (108.9g)		22.7 (20.5g)	48.50

\* 詳見表 4.

2. 從  $\alpha$ -萘烯製備氯化萘, 再製備萘烯<sup>(23)</sup>:

(1) 氯化萘的製備: 將 200 克  $\alpha$ -萘烯放入 250 毫升的三頸圓底燒瓶內, 中間一頸裝置一插入液內的 100°C 溫度計, 一側頸裝置一幾達瓶底的導管, 另一側頸則裝置一氯化鈣管(這實驗應在通風櫥進行)。用冰將瓶冷卻, 在 5°—15°C 時通入

註2. 石牌白泥土產在廣州石牌, 是華南工學院矽酸鹽專業贈給的。

乾燥的氯化氫氣。經過 4½ 小時，反應物變成半流動固體。放在冰櫃內，擱置一夜。攪拌後再冷卻一小時，過濾，得粗製氯化苾 98.5 克。用 50 毫升熱酒精在水蒸汽鍋溶解之，冷至  $-5^{\circ}\text{C}$ ，過濾，得精製氯化苾 74.6 克，熔點  $122-125^{\circ}\text{C}$ ，產率 29.4%。

(2) 苾烯的製備：稱取新鮮蒸餾的甲苯酚 200 克，放入 500 毫升圓底燒瓶內，加入固體氫氧化鉀 75 克，溫熱使之溶解。然後裝置一冷凝管和一溫度計，加熱蒸餾，以除去水份。待至溫度達至  $150^{\circ}\text{C}$ ，改換一空氣冷卻管，蒸去多餘的甲苯酚。當溫度達  $180^{\circ}\text{C}$  時，便停止蒸餾。待瓶稍微冷卻，將 100 克氯化苾分三次加入，追劇烈反應停止，裝置一垂直空氣冷卻管。加熱並不時搖動，注意毋使蒸氣上升超過空氣冷凝管的一半。加熱四小時後，照上述裝置加熱蒸餾以除去水份，並收集  $200^{\circ}\text{C}$  以下餾分。蒸餾液加入稀 NaOH 溶液並搖動，以除去甲苯酚。用冰冷卻後過濾，得粗製苾烯結晶。用水鍋加熱將結晶溶解，用吸管將下層水份吸去，並加入數粒無水氯化鈣乾燥之。將液體放在一圓底燒瓶內，裝置一用石棉布包裹的 Youug 氏分餾管，側管連接於一空氣冷卻管，收獲  $155^{\circ}-160^{\circ}\text{C}$  餾分，得無色苾烯結晶 59.2 克，熔點  $44-46^{\circ}\text{C}$ ，產率 74.6%。

### 3. 苾烯的分析：

異構化苾烯液內苾烯的含量，乃係根據蘇聯化學家 V. I. Lyubamilov 所改進的 Tishchender—Rudakov 法<sup>(17)</sup>進行的。將樣品 2 毫升放在一碘瓶內，加入 1 毫升甲酸試劑（10 克 96—98% 純甲酸（註 3）+ 1 克純濃硫酸）。在室溫搖動 2.5—3.5 分鐘，立即加入 100 毫升飽和食鹽溶液，以防止生成的甲酸酯水解。加入酚酞指示劑數滴，用 0.5 N NaOH 的飽和食鹽標準溶液滴完過量之酸。在同一情況下將試劑作一空白試驗，以求出用于酯化的甲酸量。由此可求出異構化生成的苾烯量，並可求出異構化率如表 4。

設  $N = \text{NaOH}$  在飽和食鹽溶液中的標準當量濃度

$V =$  全部樣品的容量

$W = \alpha -$  苾烯的重量

$V_1 =$  滴定空白時所用標準鹼液容量

$V_2 =$  滴定樣品時所用標準鹼液容量

註 3. 根據 Pryanishnikov—Shakoova 法<sup>(24)</sup>自 85% 甲酸與苯二甲酸加熱蒸餾製備。

萘烯的分子量 = 136.17

則

$$X = \text{生成萘烯重量} = \frac{(V_1 - V_2) \times N \text{ NaOH} \times 136.17 \times V}{1000 \times 2}$$

$$Y = \text{異構化率} = \frac{X}{W} \times 100 = \frac{(V_1 - V_2) \times N \text{ NaOH} \times 136.17 \times V \times 100}{1000 \times 2 \times W}$$

表 4. 萘烯的分析和異構化率

實驗號數	167° 以下標準驗的當量濃度 N	滴空時標準驗容量 V <sub>1</sub> (毫升)	滴定樣品時標準驗容量 V <sub>2</sub> (毫升)	萘產量 (克)	異構化率 %
萘四號	0.8407	29.16	21.68	35.27	27.8
萘十號	0.4563	54.05	43.35	46.50	31.0

### III. 多氯萘烯的製備:

將萘烯結晶或異構化萘烯液加入一定量溶劑四氯化碳，一同放入一三頸燒瓶（或廣口燒瓶）內。瓶的一側頸裝置一枝幾達瓶底的導管，另一側頸裝置一枝 150°C 溫度計，中間一頸裝置一長蛇形冷凝管，此管管頂用一玻管與一具有側管的大試管連接。大試管用冰冷卻，以冷凝揮發出的四氯化碳。將瓶加熱至 50°C，通入乾燥的氯氣（本試驗應在通風櫥進行），並用紫外光燈照射，維持溫度在 50—60°C 之間。最初 6 小時萘烯與氯作用劇烈，放出大量的熱，溫度升高；可自瓶頂注下冷水以冷卻之。通入氯氣約 10 小時後，加入催化劑過氧化苯甲醯 0.3—0.5 克並維持溫度在 60—80°C 之間，並不時添加因揮發而損失的四氯化碳。通入氯氣至增重達至計算重量後，再通入熟壓縮空氣以驅除溶劑和氯氣（又若通入氯氣增重仍不夠，可不加溶劑在 90—100°C 再行通入氯氣，至增重達至要求），製得的多氯萘烯是青黃乃至黃色的脂狀固體。

表 5. 多氯萘烯的製備情況和分析結果

實驗號數	萘烯重量(克)	四氯化碳重量(克)	通入氯氣時間(小時)	產量(克)	含氯百分率* %
氯一號	40 (結晶)	94.5	30	116.1	64.4
氯二號	50 (結晶)	10.5	70	142.8	62.1
氯三號	70 (液)	140	63†	209.1	67.5

\* 由本校化學系李曼學同志用 Stepanoff 法<sup>(18)</sup> 代為分析

## 討論和總結

1. 將華南松節油舉行減壓分餾， $\alpha$ -蒎烯餾分達84.4%（見表1）。由該餾分可製得衍生物 $\alpha$ -蒎烯的亞硝基氯化物，並可製備氯化茨，而它的物理的和化學的常數又與文獻所記載的相近，證明它的確是 $\alpha$ -蒎烯。作者尚未找到 $\alpha$ -蒎烯的適當的定量方法，亦未用高效率的分餾柱將華南松節油舉行分餾，故它實際上含 $\alpha$ -蒎烯量，仍未能十分肯定。同時華南松節油高沸點餾分究含有何種化合物，尚須作進一步的研究探討。

2.  $\alpha$ -蒎烯異構化變為茨烯時，活性土的活性是一個重要因素。同時異構化時的溫度，加熱時間和活性土的用量，對於茨烯的產量和 $\alpha$ -蒎烯異構化率也有很大關係。關於活性土的製備和它的活性測定，以及 $\alpha$ -蒎烯異構化變為茨烯的最適宜條件，作者將來尚擬作進一步研究。

3. 異構化生成的茨烯，須用高效率分餾柱如 Podbielniak 柱或 Fenske 柱進行分餾，才或有可能析出茨烯結晶；但就製造殺虫劑來說，因氯化松節油已具殺虫效力，故將異構化茨烯液的茨烯餾分（158°—165°C）進行氯化，亦可製得多氯茨烯。

4. 根據作者經驗，茨烯的定量測定，與所用的甲酸濃度，和酯化時搖動的時間，很有關係，故須嚴格遵守實驗條件。

5. 從表5氯二號 $\alpha$ -蒎烯的氯化，催化劑過氧化苯甲醯乃係在實驗開始時加入，氯化時間（70小時）比氯一號（催化劑在氯化10小時後加入，時間30小時）反須增長許多，而含氯量依然不高。這可能是在催化劑和紫外光作用下，茨烯通過雙鍵發生加聚作用，生成聚合物，分子量增大，使氯化困難；同時也減少了氯原子加入雙鍵的機會。作者認為催化劑的加入，應在通入氯氣6—10小時以後；同時催化劑應分二三次加入，則效果更佳。

誌謝：本工作的分析實驗，與學生畢業論文結合進行；氯元素的定量測定，蒙李曼孚同志代為分析；實驗工作得梁秉章同志協助。又蒙華南工學院化工系矽酸鹽專業贈送石牌白泥土，特表謝意。

## 參 考 文 獻

- (1) F. S. Khanenya and S. V. Zhuravlev. *Z. Microbiol., Epidemiol., Immunitätsforsch.* (U.S.S.R.), 1944, No. 3, 67A; C. A. **39**, 4412 (1954)。
- (2) Н. Н. Мельников, *Успехи Химии*, **22**, 3(1953); *化學世界*, 9卷8期351頁(1954)。
- (3) L. A. Sterns, *Soap Sanit. Chemicals*, **23**, No.1, 117—19, 141(1947); C.A. **41**, 3575 (1947)。
- (4) W.L. Parker and J.H. Becher, *Delaware Agr. Expt. Sta. Bull.*, 264 Tech. Bull., **36**, 26pp. (1947); C. A. **41**, 4270 (1946)。
- (5) U.S. Patent, 2,565,471, (1951); C. A. **45**, 10477(1951)。
- (6) P. Morette, *Resicoltura*, **35**, 2306 (1947); **36**, 12—8, 41—9 (1948); C. A. **45**, 3985 (1951)。
- (7) P.A. Van Der Laan, *Landbouw*, **22**, 97—122(1950); C. A. **44**, 11,004(1950)。
- (8) A.E. Michelbacher, et al, *California Agr. Expt. Sta. Bull.*, **707**, 47pp (1948); C.A. **43**, 3556 (1949)。
- (9) J.W. Ingram, et al, *J. Econ. Entomol.*, **41**, 914—18(1948); C.A. **43**, 3136(1949)。
- (10) R.V. Connin and L.C. Kuitert, *J. Entomol.*, **45**, 684—7(1952); C.A. **47**, 263(1953)。
- (11) N. Woodruff, *J. Econ. Entomol.*, **44**, 322—4(1951); C.A. **45**, 8706(1951)。
- (12) R.L. Walker, et al, *J. Econ. Entomol.*, **43**, 946—7(1950); C.A. **45**, 4397(1951)。
- (13) H.S. Lapage and O. Giannotti, *Biolgico*, **15**, 10—16(1944); C.A. **48**, 4754(1954)。
- (14) B.T. Brooks, "The Chemistry of Nonbenzenoid Hydrocarbons" 544(1950)。
- (15) Thurber and Thielke, *J. Am. Chem. Soc.*, **35**, 1030—32(1913); Huntress and Mullikan, "Identification of Pure Organic Compounds," Vol. I, 573—4(1941)。
- (16) Bertram and Walbaum, *J. Prakt. Chem.*, [2] **49**, 1(1894)。
- (17) V.I. Lyubamilov, *Org. Chem. Ind.(U.S.S.R.)*, **6**, 167—9(1939); C.A. **33**, 7237(1939)。
- (18) Stepanoff, *Ber.*, **39**, 4056—7(1906); Thorpe and Whitely, "A Students Manual of Organic Chemical Analysis," 52—3。
- (19) Gilman and Blatt, "Organic Synthesis" Col. Vol. II, 204。
- (20) I.B. N Rutovskii and V. I. Lyuhamilov, *J. Applied Chemistry, (U.S.S.R.)*, **20**, 515—22 (1947); C.A. **42**, 3146—7 (1948)。
- (21) Tsutomu Kuwata, *J. Faculty Eng. Tokyo Imp. Univ.* **12**, 117—24 (1929); C.A. **24**, 1857 (1930)。

- (22) G.A. Rudakov, J. Gen. Chem. (U.S.S.R.), 18, 261—76(1946); C.A. 41, 114(1947)。
- (23) Ullmann, "Organisch — Chemisches Praktikum" (1908), S.230—6; Fisher, "Laboratory Manual of Organic Chemistry", 225—31,(1934)。
- (24) A. A. Pryanishnikov and Z. F. Shakhova, J. Gen. Chem. (U.S.S.R.), 2, 821—5 (1932); C.A. 27, 2672(1933)。

本文於1955年6月25日收到

1956年4月10日作文字修訂