

## O,O-Dimethyl-S-(Phthalimido)Methylphosphorodithioate의 알칼리 가수분해와 수소환원에 관한 연구

이명연\*

(Received May 23, 1972)

Myung Yun Lee: Studies on Alkali Hydrolysis and Hydrogen Reduction of O,O-Dimethyl-S-(Phthalimido) Methylphosphorodithioate

O,O-Dimethyl-S-(phthalimido)methylphosphorodithioate (PMP) is changed into phosphine, phosphate, and phosphorothioate, when it is treated with metallic zinc in acidic medium after alkaline hydrolysis. The amount of phosphine evolved is about five times as much in sulfuric acid medium as it is in hydrochloric acid.

When one micro mole of hydrolyzed PMP is treated with 8 grams of metallic zinc and 30 ml of 10 N-sulfuric acid, it is changed into 0.42 micro moles of phosphine, 0.14 micro moles of phosphorothioate, and 0.44 micro moles of phosphate.

농약의 살충제로 사용하는 여러 가지 유기인체를 알칼리 가수분해시킨 다음 HCl 산성에서 Zn을 작용시키면 phosphorodithioate에서는  $\text{PH}_3$ 와  $\text{H}_2\text{S}$ 가 유리되며 phosphoromonothioate인 phosphorothionate 또는 phosphorothiolate에서는  $\text{H}_2\text{S}$ 만 유리된다는 사실을 저자가 보고한 바 있다<sup>1)</sup>.

본 연구에서는 환원반응에 있어서 HCl보다  $\text{H}_2\text{SO}_4$  산성에서 Zn을 작용시킬 때 phosphorodithioate에서의  $\text{PH}_3$  발생량이 약 4~5배로 증가한다는 것을 알았으며 또한 이 차이는 할로겐이온의 방해작용에 기인한다는 것을 밝혔다.

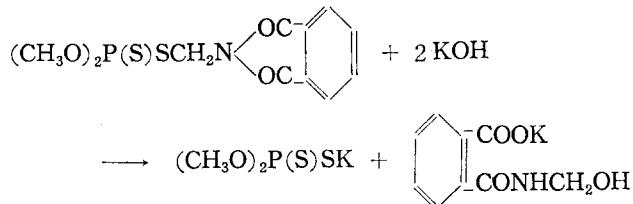
환원과정에서 각 성분 변화 상태를 알아보기 위하여 용이하게 순수 결정체를 얻을 수 있는 O,O-dimethyl S-(phthalimido)methylphosphorodithioate를 택하여 연구하였다.

### 실험 및 결과

가수분해<sup>2-4)</sup> O,O-Dimethyl S-(phthalimido)methylphosphorodithioate(PMP) 0.3173 g (1m mole)을 EtOH 50 ml에 녹이고 50°에서 0.1N-KOH 50 ml를 소량 씩 넣고 더욱 5분간 가온한 다음 0.1N- $\text{H}_2\text{SO}_4$ 로 역적정한 결과 30 ml를 소비하였다. 즉 PMP 1 mole을 가수분

\* College of Pharmacy, Sung-Kyun-Kwan University

해시기는데 2 mole의 KOH가 다음과 같이 중화된 것으로 사료한다.



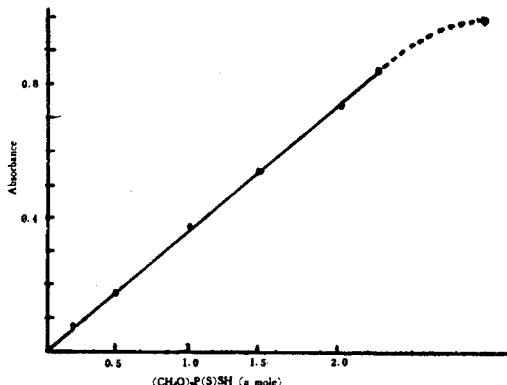
가수분해 조건으로서는  $18\sim85^\circ$ , 1분~24시간, 알칼리 농도  $0.001N$ -KOH 이상에서 완전히 가수분해된다는 것을 알았다. 이하 각 실험에서 사용할 PMP의 가수분해 용액은 다음과 같은 조건으로 만들었다. 즉 PMP의 EtOH 용액 ( $2\mu$  mole/ml) 25 ml에  $50^\circ$ 에서  $0.1N$ -KOH 25 ml를 소량씩 넣은 다음 5분간 가온하고  $N$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 25 ml 및 물을 넣어 250 ml( $0.2\mu$  mole/ml)로 한다.

환원조작 및  $H_2S$  와  $PH_3$ 의 흡수 전기한 바와 같이 PMP의 가수분해 용액 일정량을 반응용기에 취하여  $10N-H_2SO_4$  30 ml와 물을 넣어 50 ml로 한다음 10~20 mesh 크기의 Zn 8 g을 넣어 반응시켰다. 발생하는 기체를 먼저  $0.01N-KOH$  25 ml 중에 통하여 흡수된  $H_2S$  양을 측정하였다. 다음  $H_2S$  이외의 기체는  $1.5\% HgCl_2$  1 ml,  $6N-H_2SO_4$  10 ml,  $0.05N-KMnO_4$  0.5~1.0 ml(필요하면  $KMnO_4$  용액을 더 추가한다)의 혼합액에 통하여 흡수된  $PH_3$ 를 측정하였다.

**O,O-Dimethyl dithiophosphoric acid** 정량<sup>5)</sup> O,O-Dimethyl dithiophosphoric acid 즉  $(CH_3O)_2P(S)SH$ 는 환원과정에서 분해된다. 이에 따르는 감소상태를 파악하기 위하여 Cu-phosphorodithioate complex의 정색을 이용하여 흡광분석하였다.

즉 PMP 가수분해용액의 용량을 달리한 각각에 5%  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  1 ml,  $\text{CCl}_4$  20 ml를 넣고 1분간 혼든 다음  $\text{CCl}_4$  층을 취하여 무수  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 로 탈수시키고 Coleman model 6 C, spectrophotometer를 사용하여 파장  $425\text{ m}\mu$ 에서 흡광도를 측정한 결과 Fig. 1과 같은 검량선을 얻었다.

PMP의 가수분해 용액을 환원하기 시작하여 일정 시간 경과한 다음 남아 있는 Zn과 용액을 분리하고 용액중 O,O-dimethyl dithiophosphoric acid를 상기와 같은 방법으로 측정한 결과는 Fig. 2와 같다.



**Fig. 1.** The calibration curve of O,O-dimethyl dithiophosphoric acid as its Cu-complex  
 $\lambda_{\text{max.}} : 425 \text{ m}\mu$       cell : 19mm

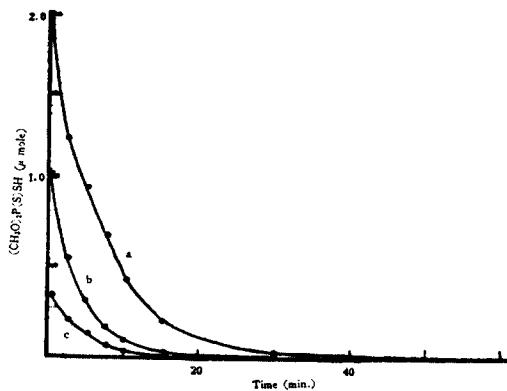


Fig. 2. Decrease of O,O-dimethyl dithiophosphoric acid in solution with metallic Zn  
a: 2  $\mu$ mole b: 1  $\mu$ mole c: 0.3  $\mu$ mole

**H<sub>2</sub>S 정량** Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O(E. Merck G.R) 결정을 0.01N-KOH에 녹인 다음 0.1N-I<sub>2</sub>로 적정하여 5  $\mu$ g/ml의 H<sub>2</sub>S 표준용액을 만들었다. 표준용액의 용량을 달리한 각각에 0.01N-KOH 25 ml 와 물을 넣어 약 80 ml로 하고 0.1% *p*-aminodimethylaniline hydrochloride의 5N-HCl 용액 6 ml, 5N-HCl 5 ml 와 물을 넣어 100 ml로 한 다음 여기에 5% FeCl<sub>3</sub>·6 H<sub>2</sub>O의 N-HCl 용액 3 ml를 넣고 약 5분후에 파장 670 m $\mu$ 에서 흡광도를 측정하여 얻은 검량선은 Fig. 3 과 같다.

PMP의 가수분해 용액을 일정시간 씩 환원할 때 생기는 H<sub>2</sub>S의 흡수용액에 대하여 상기와 같은 방법으로 측정한 결과는 Fig. 4 와 같다. Fig. 5는 H<sub>2</sub> 발생이 완전히 끝날 때까지의 H<sub>2</sub>S 발생량을 PMP량에 따라 참고로 측정한 것이다.

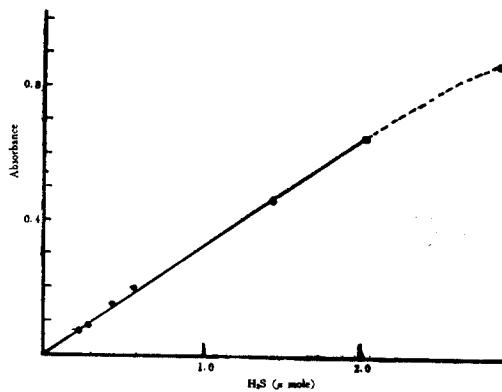


Fig. 3. The calibration curve of H<sub>2</sub>S as methylene blue  
 $\lambda_{max.}$ : 670m $\mu$  cell: 19mm.

**PH<sub>3</sub> 정량** KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0.044 g 을 물에 녹여 500 ml로 하고 P로서 20  $\mu$ g/ml의 P표준용액을 만들었다. 표준용액의 용량을 달리한 각각에 PH<sub>3</sub> 흡수시약을 넣고 KMnO<sub>4</sub>의 홍색이 탈색될 때까지 1% Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>를 넣은 다음 물을 넣어 약 40 ml로 한다. 다음에 2.5% (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>MoO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O 5 ml 와 0.07% hydrazine sulfate의 N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액 2 ml 및 물을 넣어 전량

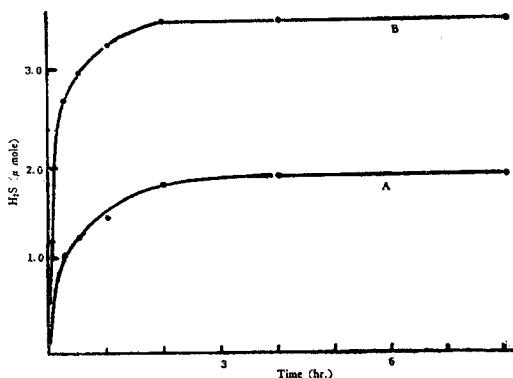


Fig. 4. Total amount of  $\text{H}_2\text{S}$  evolved from  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{SH}$  in acidic solution of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  with metallic Zn  
A: 1  $\mu\text{mole}$   $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{SH}$  B: 2  $\mu\text{mole}$   $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{SH}$

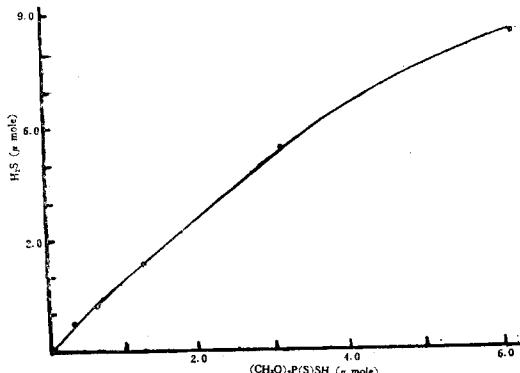


Fig. 5. Total amount of  $\text{H}_2\text{S}$  evolved from  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{SH}$  after completion of reaction

을 50 ml로 하여 30 분간 가온한다. 실온으로 냉각시킨 다음 파장 680 m $\mu$ 에서 molybdenum blue의 흡광도를 측정하여 얻은 겹량선은 Fig. 6과 같다.

PMP의 가수분해 용액을 일정시간씩 환원할 때 발생하는  $\text{PH}_3$  흡수액에 대하여 상기와 같은 방법으로 흡광정량한 결과는 Fig. 7과 같다. Fig. 8은  $\text{H}_2$  발생이 완전히 끝난 다음의  $\text{PH}_3$  발생량을 PMP량에 따라 참고로 측정한 것이다.

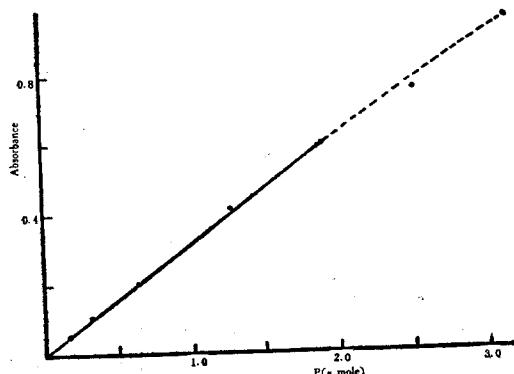


Fig. 6. The calibration curve of phosphorus as molybdenum blue  $\lambda_{\text{max}} : 680\text{m}\mu$  cell : 19mm

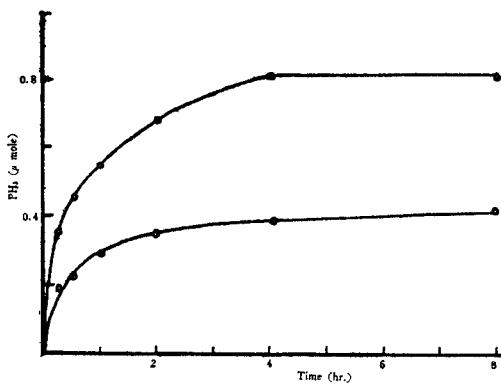


Fig. 7. The amount of PH<sub>3</sub> evolved from (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>P(S)SH in solution of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> with metallic Zn  
a : 1 μmole (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>P(S)SH b : 2 μmole (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>P(S)SH

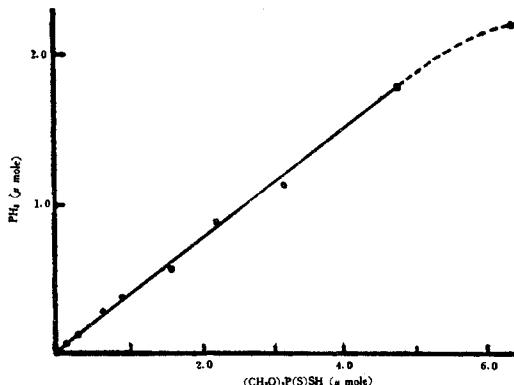


Fig. 8. The amount of PH<sub>3</sub> evolved from (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>P(S)SH after completion of the reaction.

할로겐 이온의 영향 O,O-Dimethyl dithiophosphoric acid를 환원할 때 할로겐 이온이 PH<sub>3</sub> 발생을 특히 방해하는 사실은 다음과 같은 실험으로 확인되었다. 즉 PMP의 가수분해 용액(2μ mole)에 대하여 Zn이 전부 반응할 때까지 환원시키되 반응액 50 ml에 대하여 NaCl 3 g(0.05 mole) 또는 KBr 6 g(0.05 mole)을 첨가하여 비교 실험한 결과는 Table I과 같다.

Table I. Influence of Halogen Ions.

unit : μ mole

M and halogen ions Products	M	M + NaCl	M + KBr
H <sub>2</sub> S	3.52	2.84	2.36
PH <sub>3</sub>	0.78	0.13	0.13

M: (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>P(S)SH 2 μmoles

### 고 찰 및 결 론

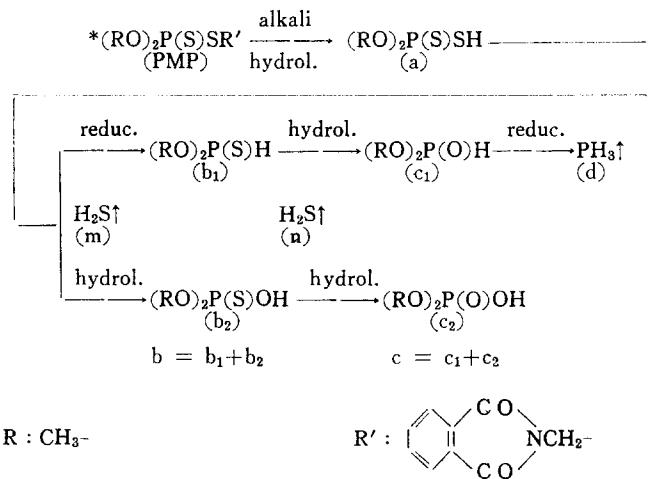
가수분해 PMP를 알칼리 가수분해시키면 그 1 mole에 대하여 KOH 2 mole의 비율로 중

화반응한다. 그리고 Cu-complex 염을 형성하는 것은  $>\text{P}(\text{S})\text{SH}$ 에 한하여서 가능하다는 것이 이미 보고되어 있다.<sup>5)</sup> 그러므로 이와같은 사실들을 종합하여 볼 때 가수분해 산물은  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})\text{CONHCH}_2\text{OH}$ 와  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{SH}$ 로 사료된다.

**O,O-Dimethyl dithiophosphoric acid**에 대한 수소작용 1~2  $\mu$ mole의  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{SH}$  가 들어 있는 황산산성용액을 공기차단시키고 수일간 방치하여도 그 성분이 거의 변하지 않는다. 이것은 Cu-complex 혼합의 정색반응으로서 쉽게 알 수 있었다.

그러나 그 용액에 Zn을 넣어  $H_2$ 를 발생시키면 급속도로  $(CH_3O)_2P(S)SH$ 가 감소되는 동시에 (Fig. 2)  $H_2$  가스중에  $H_2S$ 와  $PH_3$ 가 섞여서 발생한다 (Fig. 4, 5, 7, 8). 그러므로  $(CH_3O)_2P(S)SH$ 에서  $H_2S$ 가 분리되는 환원 또는 가수분해 반응을  $H_2$ 가 촉진시켜 준다고 사료된다. 이때 만일  $(CH_3O)_2P(S)SH$ 의 전량이 가수분해되어  $(CH_3O)_2P(S)OH$ 로 된다면  $PH_3$ 가 발생할 수 없고 단지  $H_2S$ 만 발생한다는 사실은 저자가 이미 보고한 바 있다.<sup>1)</sup> 그러므로  $H_2S$ 와  $PH_3$ 가 다 같이 발생한다는 사실,  $PH_3$  1 mole에 대하여  $H_2S$ 는 2 mole보다 많은 비율로 발생한다는 사실, 또 일반적으로  $H_3PO_3$ 도  $[H_2]$ 에 의하여  $PH_3$ 로 된다는 기지사실 등을 종합하여 볼 때  $(CH_3O)_2P(S)SH$ 의 일부는 환원되어  $(CH_3O)_2P(S)H$ 로 된 다음 계속  $H_2S$ 가 분리되면서  $PH_3$ 로 변하고 다른 일부는 가수분해되어  $H_2S$ 만을 발생하면서  $(CH_3O)_2P(S)OH$ 를 거쳐  $(CH_3O)_2P(O)OH$ 로 변하는 것으로 사료된다.

반응생성물질의 경시변화 반응물질에 대하여 다음과 같은 기호를 사용하여 이하 설명하기로 한다.



$\text{H}_2\text{SO}_4$  산성에서 (a) 1  $\mu\text{mole}$ 에 Zn을 작용시킬 때 반응시간 경과에 따른 각 성분의 변화상태를 검토하여 보면 다음과 같다.

총 P 는 1  $\mu$ mole 이므로

그중에서

$P_{(a)}, P_{(d)}$ 는 실측치이다.

총 S는 2  $\mu$ mole 이므로

그 중에서  $S_{(a)}$  및  $S_{(m+n)}$ 는 실측치이다.

(b) 즉  $(CH_3O)_2P(S)H$  및  $(CH_3O)_2P(S)OH$ 의 분자내 P와 S비율은 1:1이므로  
 $P_{(b)} = S_{(b)}$ .....③

②, ③으로 부터

$$P_{(b)} = 2 - S_{(a+m+n)}$$

## ①에서

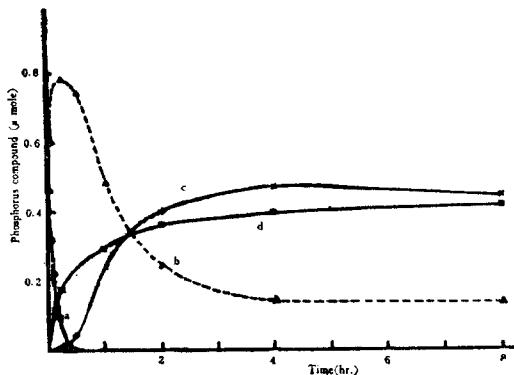
$$P_{(c)} = 1 - P_{(a+b+d)}$$

다음 Table II 및 Fig. 9는 환원시 각 P화합물의 경시 변화상태를  $\mu\text{mole}$  단위로 나타낸 것이다.

Fig. 9는 소위 consecutive reaction curve의 특징을 잘 나타내고 있다.

**Table II.** Micro mole Fraction of Phosphorus Compounds and H<sub>2</sub>S when 1 μmole (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>P(S)SH is Treated in Solution of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> with Metallic Zn.

	$(CH_3O)_2P(S)SH$	$H_2S \uparrow$	$PH_3 \uparrow$	$(CH_3O)_2P(S)H$	$(CH_3O)_2P(O)OH$
Time	P <sub>(a)</sub>	S <sub>(m+n)</sub>	P <sub>(d)</sub>	P <sub>(b)</sub>	P <sub>(c)</sub>
0(min.)	1.00				
2.5	0.46				
5.0	0.32				
7.5	0.22				
10	0.09				
15	0.04	1.14	0.17	0.78	0.01
30	0	1.26	0.22	0.74	0.04
1(hr.)		1.52	0.29	0.48	0.23
2		1.76	0.36	0.24	0.40
4		1.84	0.39	0.16	0.47
8		1.86	0.42	0.14	0.44



**Fig. 9.** The consecutive reaction curves of phosphorus compounds when 1 μmole  $(CH_3O)_2P(S)SH$  is treated in solution of  $H_2SO_4$  with metallic Zn a :  $(CH_3O)_2P(S)SH$  b :  $(CH_3O)_2P(S)H + (CH_3O)_2P(S)OH$  c :  $(CH_3O)_2P(O)H + (CH_3O)_2P(O)OH$  d :  $PH_3$

## 문 헌

1. °], 대한화학회지 **13**, 141, (1969)
2. J.A.A. Ketelaar, *Rec. trav. chem.* **69**, 649 (1950)
3. Alam H. Cowley, *J. Chem. Ed.*, **41**, 530, (1964)
4. T. Ukita, M. Trie, and S. Tshihara, 衛化(日) **8**, 1, (1960)
5. J.R. Graham and E.F. Orwall, *J. Agr. Food Chem.*, **11**, 67, (1963)