

综 述

# 乙烯利合成技术进展

刘 斌 宋 振 罗伟慧 吴晓旭 廖本仁

上海华谊(集团)公司技术研究院 (上海 200241)

**摘 要** 乙烯利是一种重要的植物生长调节剂,应用广泛。对乙烯利现有的合成方法进行分类归纳,按其反应历程主要可分为两种:一是经 Michaelis-Arbuzov 重排反应制备,一是经自由基反应历程制备,同时对不同的合成方法的发展方向提出相应的建议。

**关键词** 乙烯利 进展 Michaelis-Arbuzov 重排 自由基反应

中图分类号 O 627.51

植物生长调节剂乙烯利,化学名称为 2-氯乙基膦酸,具有促进器官的脱落和衰老、调节性别转化、抑制细胞伸长和催熟果实等作用,同时价格低廉、使用方便,广泛应用于蔬菜、水果、橡胶、棉花和烟草等作物,有良好的应用前景<sup>[1-5]</sup>。

1946 年, Kabachnic M. I. 和 Rossiiskaya P. A. 首次报道了乙烯利的合成,之后有较多的文献报道。按其反应历程主要可分为两种,一是经 Michaelis-Arbuzov 重排反应制备,主要包括以环氧乙烷为原料和以磷酸或磷酸烷基酯为原料的合成路线;二是经自由基反应历程,可由氯乙烯与亚磷酸二酯反应,或醋酸乙烯酯与亚磷酸二酯反应制备。下面将详细介绍乙烯利技术进展,并对不同方法的发展方向提出相应建议。

## 1 乙烯利的合成进展

### 1.1 经 Michaelis-Arbuzov 重排反应制备

#### 1.1.1 环氧乙烷为原料的合成路线

该路线以环氧乙烷为原料,经酯化、重排和酸解三步合成制备乙烯利,反应见图 1:

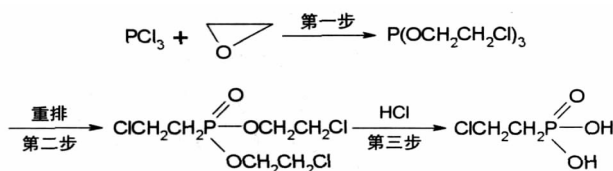


图 1 环氧乙烷为原料的合成路线

该路线工艺较为稳定,是目前国内工业合成乙烯利的主要路线,副产物二氯乙烷是一种广泛使用的有机溶剂,主要用于粘合剂、溶剂和氯代烃等的生

产,反应中间体 2-氯乙基膦酸二-(2-氯乙基)酯也是一种重要的化工原料,可用于制备表面活性剂、织物软化剂以及高分子材料阻燃剂等。但该路线反应选择性较差,反应过程中有较多副产物产生,反应总收率不高。

酸解步骤是路线中非常重要的一步,有较多的研究。酸解方法主要是用浓盐酸或者干燥的氯化氢气体进行常压、负压<sup>[6-7]</sup>或者加压<sup>[8]</sup>酸解。

常压酸解成本较低,但副产物多,普遍收率不高,负压酸解需要一定的负压,上海农药研究所报道采用负压(压力位 100~400 mmHg),于二-(2-氯乙基)2-氯乙基膦酸酯溶液中通入干燥氯化氢气体,加热至 160~170 °C 反应 12~15 h,能制取得到含量为 72.09% 的乙烯利粗品。常熟农药厂报道<sup>[7]</sup>将负压法制取的产物直接加入稀释剂(醇或水),配成 70%~80% 的液体溶液,便于运输和使用。加压酸解需要较高的压力,收率较高,加压方法<sup>[9]</sup>一般采用二-(2-氯乙基)2-氯乙基膦酸酯与浓盐酸(30%~38%)在高压(3~6 大气压)下进行酸解。

常压和负压酸解法的成本较低,但收率不高,加压酸解对设备的要求高,但反应的选择性更好,产率高。

该路线存在选择性差和副产物多等缺点,随着 2009 年我国对乙烯利原料药国家标准的修订,乙烯利生产中必须要减少副产物,较好的方法是保持第一步酯化反应及重排工艺不变,而在酸解步骤中采用加压酸解,使一部分副产物转变为乙烯利产品,采用加压酸解的酸解收率大于 100%,乙烯利含量达到 90% 以上<sup>[9]</sup>。

第一作者简介:刘斌,男,1986 年生,2010 年毕业于华东理工大学,硕士,主要从事精细化学品和药物合成工作,已发表 SCI 研究论文一篇。

### 1.1.2 以磷酸或磷酸烷基酯为原料的合成路线

Cauret L. 等报道<sup>[10]</sup>了以亚磷酸三异丙酯为原料,经重排,与三甲基溴硅烷酯交换后与水或甲醇室温水解的制备方法,反应见图 2:

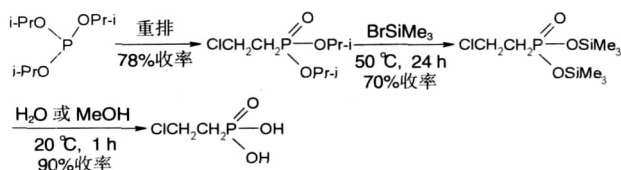


图 2 亚磷酸三异丙酯为原料的合成路线

该类路线反应较为温和,不需要高温反应,同时收率较高,但三甲基溴硅烷的价格较为昂贵,成本较高,且总反应时间较长等。

Zhang N. J. 等<sup>[11]</sup>报道了类似的合成,以亚磷酸为原料,先与硅烷化试剂反应生成亚磷酸三(三甲基硅)酯,后经重排,再与水或甲醇室温水解的制备方法。

该路线条件均较为温和,总收率高,但由于硅烷化试剂价格较为昂贵,且无法回收重复利用,成本高,不适用于工业化生产。该路线可以考虑不使用硅烷试剂,亚磷酸三酯重排后,直接应用加压法酸解制备乙烯利。

## 1.2 经自由基反应历程制备

### 1.2.1 氯乙烯与亚磷酸二酯反应

以氯乙烯与亚磷酸二烷基酯为原料,在自由基引发剂的作用下生成氯乙基磷酸二烷基酯,后经酸解制取氯乙基磷酸。反应见图 3:

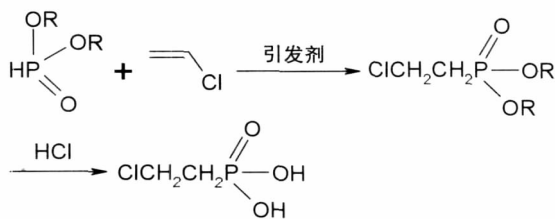


图 3 氯乙烯与亚磷酸二烷基酯为原料的合成路线

吴增元等报道<sup>[12]</sup>由三氯化磷与定量的乙醇生成亚磷酸二乙酯,后加入 5% 的引发剂,与氯乙烯反应生成 2-氯乙基磷酸二乙酯,再加入浓盐酸,在 120~130 °C 回流 24 h,可制备得到含量为 60%~70% 的乙烯利粗品。

Tarasov V. F. 等报道<sup>[13]</sup>氯乙烯与亚磷酸二甲酯在过氧化物引发作用下反应,后直接氢解制取乙烯利。

Palmer F. 等报道<sup>[14-15]</sup>由亚磷酸和正丁醇生成亚磷酸二丁酯、亚磷酸单丁酯和亚磷酸的混合物(33:56:11),后在 10% 的二叔丁基过氧化物引发下,与氯乙烯在 125~130 °C 反应 14 h,得到氯乙基磷酸酯混合物,再加入浓盐酸,封管反应 2 h,制备得到乙烯利产物,磷核磁跟踪反应进程。Gheorghe I. 等报道<sup>[16]</sup>不同的氯乙基磷酸二烷基酯(包括二甲酯、二乙酯、二丙酯、二丁酯和二戊酯等)用浓盐酸加压的方法进行氢解,反应 9~19 h,取得了较好的收率(64%~93%)。

该类路线中反应条件温和,生成 2-氯乙基磷酸酯的反应温度低于 Michaelis-Arbuzov 重排所需的温度,探讨了合成 2-氯乙基磷酸酯的一种新方法,但该工艺安全性及设备要求较高,成本也较高,如能利用较为低廉的引发剂,降低其用量,优化工艺安全性和稳定性,该方法可以成为很好的制备新方法。首先反应步骤少于现有工业上的三步法(酯化反应、重排反应和酸解反应)的环氧乙烷制备路线,其次在酸解步骤中,仍可采用与环氧乙烷路线一样的加压法酸解制备乙烯利。

### 1.2.2 醋酸乙烯酯与亚磷酸二乙酯反应

吴增元等<sup>[12]</sup>提出用醋酸乙烯酯与亚磷酸二乙酯反应的设想,并对路线进行了初步的研究,反应见图 4:

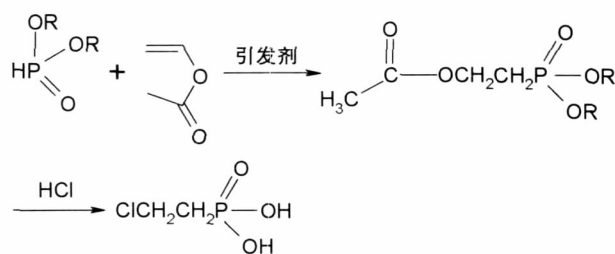


图 4 醋酸乙烯酯与亚磷酸二乙酯为原料的合成路线

该方法提出了一种合成乙烯利的新构思,具有一定的新颖性,但成本较高,不过由于国内醋酸乙烯酯和氯乙烯的生产产量较大,有一定的研究价值。

### 1.3 其他方法

其他方法中有以氯乙基磷二酰氯为中间体原料合成乙烯利的方法。

Terence E. 等报道 2-氯乙基磷二酰氯与冰水反应,成功制取 90% 的乙烯利溶液,反应速度快,产物纯度高,但原料制备条件较为苛刻,成本较高。

Francoise P. 等报道 2-氯乙基磷二酰氯先与苯

醇成酯, 后经 Pd/C 氢化脱苄基制备乙烯利的方法, 该路线虽然 Pd/C 氢化脱苄基简单方便, 反应选择性好、产率高, 但与苄醇成酯步骤的产率低、所用试剂都需经无水处理, 条件苛刻, 成本高。

## 2 结论及发展建议

(1) 以环氧乙烷和三氯化磷为原料, 经酯化、Michaelis-Arbuzov 重排及酸解的三步合成方法, 作为国内工业合成乙烯利的主要方法, 工艺较为稳定, 但同时也较为落后, 反应过程中有较多副产物产生, 产率不高、产品含量低, 具有较大的三废排放。研究应该从老工艺中存在的反应选择性低、产率低及污染等方面入手进行工艺优化。① 采用加压酸解的方法提高反应的选择性和产率, 同时能有效减少污染; ② 回收 1,2-二氯乙烷, 经适当处理如精馏后作为商品出售; ③ 回收利用酸解中盐酸或干燥的氯化氢等, 如开发盐酸提浓工艺。

(2) 自由基反应路线较经重排历程的路线反应温度更低, 更为温和, 但自由基反应对设备及安全性的要求更高。更多应该对引发剂进行研究, 降低引发剂的用量, 同时应提高原料制备中酯化反应选择性, 降低反应温度, 并提高反应的稳定性和安全性, 减少成本等。该法为二步合成, 较三步法的环氧乙烷路线, 能有效减少步骤, 其中酸解步骤可考虑采用浓盐酸或干燥氯化氢加压氢解的方法, 提高酸解产率, 以试验出合适的工艺路线应用于工业生产, 有较好的应用前景。

(3) 氯乙基膦二酰氯为中间体的合成方法, 水解反应条件温和, 反应时间短, 但氯乙基膦二酰氯制备对反应的要求较高, 成本高, 应该对氯乙基膦二酰氯制备方法进行研究, 提高反应的选择性和产率, 同时降低成本。

参考文献:

- [1] 唐除痴. 农药化学 [M]. 天津: 南开大学出版社, 2003: 604.
- [2] 胡启山. 乙烯利在农作物上的应用及其效果 [J]. 农药应用科技, 2008, 15: 31-33.
- [3] 刘艳华. 用乙烯利处理软皮甜瓜种子对其生长的影响 [J]. 内蒙古农业科技, 2009, 3: 49-50.
- [4] 刘胜辉, 臧小平, 孙光明, 等. 乙烯利对珍珠菠萝综合催花效应研究 [J]. 广东农业科学, 2009, 8: 78-80.
- [5] 刘俊红, 蒋代勤. 利用甲烷氯化物副产盐酸合成乙烯利 [J]. 云南化工, 2008, 35(5): 23-25.
- [6] 施俊庚, 金似蜜, 陈坚, 等. 2-氯乙基膦酸的制备方法: CN, 1048043 [P]. 1990-12-26.
- [7] 徐俊良, 胡忠明, 范怡君, 等. 70%~80%液体 2-氯乙基膦酸的制备方法: CN, 1253952 [P]. 2000-05-24.
- [8] 孙德群, 安永生, 杨越, 等. 加压法生产 2-氯乙基膦酸新工艺: CN, 101274944 [P]. 2008-10-01.
- [9] 孙德群, 安永生, 赖鹏翔, 等. 乙烯利加压法合成工艺改进 [J]. 现代农药, 2008, 7(6): 19-21.
- [10] Cauret L, Brosse J C, Derouet D, et al. An efficient protocol for the synthesis of 2-chloroethylphosphonic acid [J]. Syn. Comm, 1997, 27(4): 647-653.
- [11] Zhang N J, Casida J E. Novel synthesis of [33P]-(2-chloroethyl) phosphonic acid [J]. J. Org. Chem, 2001, 66: 327-329.
- [12] 吴增元, 陶建民, 李永明. 乙烯利生产新工艺路线研究 [J]. 农药, 1994, 33(4): 10-12.
- [13] Tarasov V F, Mitrokhin A M, Enakaeva V G, et al. Method for production of 2-chloroethylphosphonic acid: Ru, 2058320 [P]. 1996-04-20.
- [14] Palmer F, Ellis J, Horn J, et al. Process for making a plant growth regulator: WO, 2009029962 [P]. 2009-05-03.
- [15] Palmer F, Ellis J, Horn J, et al. Process for making a plant growth regulator: US, 2008103046 [P]. 2008-05-01.
- [16] Gheorghe I, Adrian C, Smaranda I, et al. Comparative study on hydrolysis of 2-chloroethylphosphonic acid dialkylesters [J]. Revue Roumaine de Chimie, 2004, 49 (6): 501-506.

收稿日期: 2010 年 7 月

## A Review of Ethephon Synthesis

Liu Bin Song Zhen Luo Weihui Wu Xiaoxu Liao Benren

**Abstract:** Ethephon is an important plant regulator, which is used widely. The progress of synthesis of Ethephon is summarized and carried out the corresponding classification and induction. It can be synthesized mainly by two methods, one is synthesized by Michaelis-Arbuzov reaction, another is prepared from radical reaction. Furthermore, it is given a proposal for the development of synthesizing Ethephon.

**Key words:** Ethephon; Progress; Michaelis-Arbuzov reaction; Radical reaction