

## 合成路线

## 甲基二氯化磷的合成方法

朱凤香 吴永刚 沈德隆

(浙江工业大学, 杭州 310032)

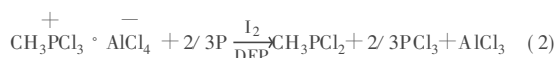
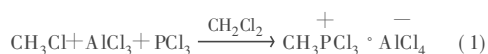
**摘要** 介绍了以氯甲烷、碘甲烷和甲烷为原料合成甲基二氯化磷的多种方法。其中以氯甲烷路线最为理想。

**关键词** 甲基二氯化磷 合成

$\text{CH}_3\text{PCl}_2$  是有机磷化合物合成的重要中间体, 其合成在 50 ~ 70 年代国外研究较多, 国内较少, 纯品为无色透明液体, 沸点为 (80 ~ 82)  $^{\circ}\text{C}$ 。  $\text{CH}_3\text{PCl}_2$  极其活泼, 在空气中易与  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{O}_2$  反应, 它不易被贮存, 市场上难以买到该化合物。  $\text{CH}_3\text{PCl}_2$  主要可以由  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CH}_3\text{Cl}$  和  $\text{CH}_3\text{I}$  与  $\text{PCl}_3$  反应得到,  $\text{CH}_4$  合成路线研究一般欧洲国家较多, 特别是德国;  $\text{CH}_3\text{Cl}$  合成路线研究的国家较多, 如美国、苏联、英国、法国、德国、日本; 由  $\text{CH}_3\text{I}$  合成日本研究较为成熟。

1  $\text{CH}_3\text{PCl}_2$  的合成1.1 由  $\text{CH}_3\text{Cl}$  作为  $\text{CH}_3\text{PCl}_2$  的  $\text{CH}_3$ -供体1.1.1 合成方法一<sup>[1]</sup>

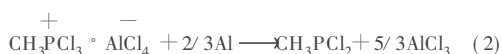
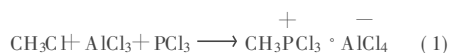
反应方程式:



**实例:** 在 1L 反应器中, 加入 133.34g 无水  $\text{AlCl}_3$ , 178.56g  $\text{PCl}_3$ , 300g  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 搅拌, 冷却至 0  $^{\circ}\text{C}$  以下, 减压, 加入 53.52g  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , 升温, 3 小时后温度达 80  $^{\circ}\text{C}$ , 压力达 3kg/cm<sup>2</sup>, 反应 5 小时, 然后冷却, 可得配合物  $\text{CH}_3\text{PCl}_3^+ \cdot \text{AlCl}_4^-$ 。在另 1L 烧瓶中加入 530g 邻苯二甲酸二乙酯, 冷却至 10  $^{\circ}\text{C}$  以下, 加入所得配合物, 减压浓缩, 加热到 50  $^{\circ}\text{C}$ , 加入 0.71g  $\text{I}_2$ , 2 小时之内滴入 19.20g 液态黄磷, 再加热反应 1 小时后, 连续加入 480g  $\text{PCl}_3$ , 减压蒸馏, 馏出物中  $\text{CH}_3\text{PCl}_2$  重量百分含量为 15.09%, 以无水  $\text{AlCl}_3$  计, 收率达 81.3%。

1.1.2 合成方法二<sup>[2]</sup>

反应方程式:

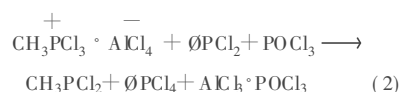
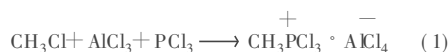


**实例:** 在 1L 容器中加入 40.00g 无水  $\text{AlCl}_3$ ,

53.54g  $\text{PCl}_3$  和 90g  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 密封搅拌, 冷却到 0  $^{\circ}\text{C}$ , 加入 20.32g  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , 3 小时后温度达 80  $^{\circ}\text{C}$ , 压力为 420kPa, 再反应 5 小时, 冷却, 析出配合物  $\text{CH}_3\text{PCl}_3^+ \cdot \text{AlCl}_4^-$ 。在另 1L 反应器中加入配合物, 冷却至 10  $^{\circ}\text{C}$ , 滴入 240.0g 邻苯二甲酸二乙酯, 搅拌反应 1 小时, 减压蒸馏浓缩, 然后往其中加入 6.21g 铝粉, 70  $^{\circ}\text{C}$  反应 5 小时后, 减压蒸馏得 26.77g 馏出物, 其中  $\text{CH}_3\text{PCl}_2$  重量百分含量 88.32%, 降温到 10  $^{\circ}\text{C}$ , 加入 72.00g  $\text{PCl}_3$ , 搅拌反应 1 小时, 减压蒸馏, 得馏出物 70.17g,  $\text{CH}_3\text{PCl}_2$  重量百分含量为 11.5%, 以  $\text{AlCl}_3$  计, 收率达 83.2%。

## 1.1.3 合成方法三

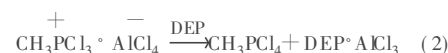
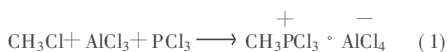
反应方程式:



**实例:** 在反应器中投入摩尔比为 1 : 1.5 的  $\text{PCl}_3$  与  $\text{AlCl}_3$ , 加热到 (70 ~ 75)  $^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$  以 1 ~ 1.5L/h 的速度通入, 2.5 ~ 3 小时,  $\text{CH}_3\text{Cl}$  添加速度改为 0.5 ~ 1L/h。再过 2 小时, 混合物成为晶体。停止加热搅拌, 过量的  $\text{CH}_3\text{Cl}$  蒸出。整个反应期间, 反应温度保持在 (70 ~ 75)  $^{\circ}\text{C}$ 。然后将晶体加入到 200ml 的烧瓶中, 加入 21ml  $\text{POCl}_3$ , 31ml  $\text{OPCl}_2$  加热至 130  $^{\circ}\text{C}$ , 氮封蒸馏, 收集 (80 ~ 98)  $^{\circ}\text{C}$  馏分,  $\text{CH}_3\text{PCl}_2$  收率达 82%<sup>[4]</sup>。

## 1.1.4 合成方法四

反应方程式:



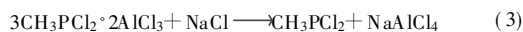
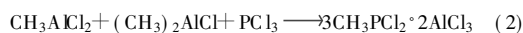
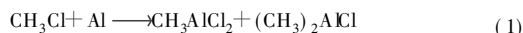
还原  
↓

$\text{CH}_3\text{PCl}_2$

实例: 络合物的制备与方法三相同。将络合物溶解在 600ml 邻苯二甲酸二乙酯溶剂中, 溶液抽真空至 2mmHg, 温度 75℃。然后溶液迅速冷却至 30℃, 有效搅拌下, 加入 81.2g 通过 250 筛目的铈粉。外部用冷却装置, 以保持温度在 55℃左右。在 35 分钟内, 反应完全, 大部分的铈已消失, 白色沉淀形成。产物在 10mmHg, 温度为 75℃时溢入粗产物接收器, 接收器用干冰—丙酮冷却。收集蒸馏产物<sup>[5]</sup>。

### 1.1.5 合成方法五

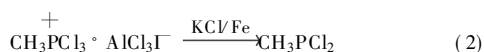
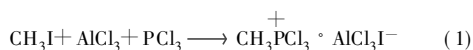
反应方程式:



实例: 将硅铝合金在常压下, 加入一点无水  $\text{AlCl}_3$ , Cu 作催化剂, 加热到 145℃以上, 反应激活, 然后温度控制在 56℃, 反应结束, 收集馏分<sup>[6]</sup>。将 0.2315mol 馏分加入到 2.085mol  $\text{PCl}_3$  中, 温度保持在 (10~50)℃, 加完放置过夜, 过滤出固体, 滤饼用干净汽油(沸点 40/60℃)洗涤, 真空干燥, 得固体 127.6g<sup>[7,8]</sup>。将 16g  $\text{CH}_3\text{PCl}_2\text{AlCl}_3$  加入到 6mmHg 压力、温度为 195℃的 10g NaCl 中, 可收集到 6.5g  $\text{CH}_3\text{PCl}_2$ , 收率达 82.5%<sup>[9,10]</sup>。

### 1.2 以 $\text{CH}_3\text{I}$ 作为 $\text{CH}_3$ —的供体<sup>[11]</sup>

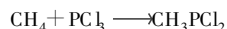
反应方程式:



实例: 在 1L 的烧瓶中加入 1.5mol  $\text{PCl}_3$ 、1.7mol 无水  $\text{AlCl}_3$ , 在 (60~70)℃温度下反应 30 分钟, 用冰盐浴冷却, 在搅拌情况下, 在半小时内滴入 1.5mol  $\text{CH}_3\text{I}$ , 继续搅拌反应 0.5~1 小时, 直至复合物凝固至不能搅拌, 往反应器中加入 1.7mol 干 KCl、90g Fe 粉, 回流冷凝器换成蒸馏冷凝器, 用电浴加热至熔点, 开动搅拌器, 收集 (80~170)℃馏分 225~250g, 用维格罗分馏柱精馏 2~3 次, 得纯  $\text{CH}_3\text{PCl}_2$ , 收率达 70%~80%。

### 1.3 以 $\text{CH}_4$ 作为 $\text{CH}_3$ —的供体

反应方程式:

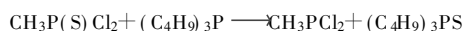


实例: 反应器采用石英管, 外径 24mm, 长 40cm, 其中 33cm 垂直封闭在电炉里。一根同心石英管通过整个反应器, 外径 7mm, 带有滑动热电偶。通常反应器用 4~8 目的石英片装填。甲烷以一定

量、鼓泡式通入  $\text{PCl}_3$  烧瓶, 保证反应物的限定摩尔比例。实验结束按照烧瓶的失重量即可得到确切的  $\text{PCl}_3$  用量。反应温度为 (575~600)℃。少量氧进入反应器, 转化率会得到大大的提高, 氧最有效的摩尔浓度为 1%。而此反应又强烈受丙烯或 1,2-亚丙基抑制, 因此  $\text{CH}_4$  气体应尽量纯, 特别是高碳烷烃含量一定要少<sup>[12]</sup>。

### 1.4 采用 $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ 合成 $\text{CH}_3\text{PCl}_2$ 的方法

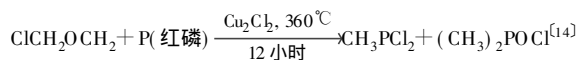
反应方程式<sup>[13]</sup>:



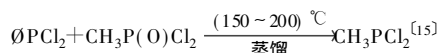
实例: 在反应烧瓶中加入 44.4g  $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$  和 65.3g  $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{P}$  (16% 过量)。在 (79~80)℃、747mmHg 下, 收集到澄清无色的 20.4g 馏分。

### 1.5 $\text{CH}_3\text{PCl}_2$ 的合成还有如下方法

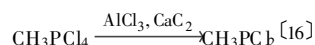
#### 1.5.1 采用 $\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$ 与 P(红磷) 反应合成 $\text{CH}_3\text{PCl}_2$ 的方法



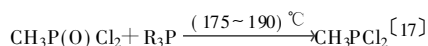
#### 1.5.2 采用 $\text{PhPCl}_2$ 与 $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ 反应合成 $\text{CH}_3\text{PCl}_2$ 的方法



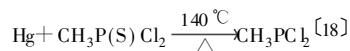
#### 1.5.3 采用 $\text{CH}_3\text{PCl}_4$ 合成 $\text{CH}_3\text{PCl}_2$ 的方法



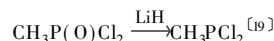
#### 1.5.4 采用 $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ 与 $\text{R}_3\text{P}$ 反应合成 $\text{CH}_3\text{PCl}_2$ 的方法



#### 1.5.5 采用 $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ 与 Hg 反应合成 $\text{CH}_3\text{PCl}_2$ 的方法



#### 1.5.6 采用 $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ 合成 $\text{CH}_3\text{PCl}_2$ 的方法



## 2 讨论

$\text{CH}_3\text{PCl}_2$  合成方法中,  $\text{CH}_3\text{I}$  路线比较经典, 但由于其成本高, 因此无法用于工业化。 $\text{CH}_4$  路线, 虽然成本低, 路线简单, 但反应温度都要求在 (500~700)℃之间, 高温反应给工业化生产带来复杂化。对于  $\text{CH}_3\text{Cl}$  路线, 虽然路线较长, 但总体原材料价格都较低, 所需压力也不超过 4 个大气压, 工业化生产能满足其条件, 因此  $\text{CH}_3\text{Cl}$  路线工业化生产比较有现实开发价值。

(下转第 45 页)

**12 杀螺胺(niclosamide, TC、WP、EC) —HPLC 法**

**方法提要** 试样用甲醇溶解, 以甲醇+水+磷酸(=700+300+1, v/v, 并加 1g 磷酸二氢(钾)为流动相, 使用 150mm×3.9mm (id) 不锈钢管, 内填 waters 对称 C-18(5 $\mu$ m) 填料的色谱柱和紫外检测器(236nm), 对试样中的杀螺胺进行分离和定量。杀螺胺的保留时间约 12min。

**13 甜菜宁(Phenmedipham) —HPLC 法**

是对 CIPAC C 卷中已有的甜菜宁 HPLC 方法的修订。要点是样品的制备时, 要进行酸化, 以防止试样分解。

**14 哒螨灵(pyridaben, TC、WP、SC) —HPLC 法**

**方法提要** 试样用内标(月桂苯酮)乙腈液溶解, 以乙腈+水(=75+25, v/v) 为流动相, 使用 250mm×4.0mm (id) 不锈钢管, 内填 NucleosilC-18(5 $\mu$ m) 填料的色谱柱和紫外检测器(240nm), 对试样中的哒螨灵进行分离和定量。

**HPLC 操作条件** 柱温: 40℃; 流动相流速 1.0ml/min; 进样体积 10 $\mu$ l; 保留时间: 哒螨灵 7min, 内标物 9min。

**15 氯甲喹啉酸(Quinmerac, TC、WP、SC) —HPLC 法**

**方法提要** 试样溶于四氢呋喃, 以乙腈+水+硫酸(0.5mol/L)(=150+850+5, V/V) 为流动相,

使用 125mm×4.0mm (id) 不锈钢管、内填 Nucleosil 120C-18(5 $\mu$ m) 填料的色谱柱和紫外检测器(241nm), 对试样中的氯甲喹啉酸进行分离和测定。

**HPLC 操作条件** 流速 1.5ml/min; 进样体积 10 $\mu$ l; 保留时间 3~4min。

**16 甲磺隆(sulfometuron-methyl, TC、WG) —HPLC 法**

**方法提要** 试样用内标(N-苯甲酰苯胺)乙腈液溶解, 以水(pH3)+乙腈(=60+40, v/v) 为流动相, 使用 150mm×4.6mm (id) 不锈钢管、内填 YMC ODS-AQ 填料的色谱柱和紫外检测器, 对试样中的甲磺隆进行分离和测定。

**HPLC 操作条件** 柱温: 40℃; 流速 1.5ml/min; 进样体积 5 $\mu$ l; 检测波长 234nm, 参考波长 350nm; 保留时间: 甲磺隆 4.7min, 内标物 6.9min。

**17 杀铃脲(triflumuron, TC、WP、SC) —HPLC 法**

**方法提要** 试样用水+四氢呋喃+乙腈(=10+45+45, v/v) 溶解, 以乙腈+水(=63+37, v/v) 为流动相, 使用 250mm×4.0mm (id) 不锈钢管、内填 Lichrosphere 100 RP-18(5 $\mu$ m) 填料的色谱柱和紫外检测器(250nm), 对试样中的杀铃脲进行分离和测定。

**HPLC 操作条件** 柱温: 40℃; 流速 1.0ml/min; 进样体积 5 $\mu$ l; 保留时间 8min。

收稿日期: 2001.12.24

(上接第47页)

**参考文献**

- [1] JP 88-196593
- [2] JP 95-242682
- [3] Can. J. Chem. 1960, 38: 1420
- [4] J. Inorg. & Nuclear Chem. 1969, 12: 372~3
- [5] B. J. Perry, J. B. Reesor, AND J. L. Ferron Can. J. Chem. 1963, 41: 2299~2302
- [6] Kogyo Kagaku Zasshi 1959, 62: 1106~10
- [7] US 3, 840, 576 1974
- [8] Brit 1, 344, 051 1974
- [9] US 3, 829, 479 1974
- [10] Brit 1, 344, 052 1974
- [11] Miroslaw Soroka, Synthesis 1977, (7): 450(Eng)
- [12] J. Am. Chem. Soc. 1962, 84: 851~4

[13] H. E. Ulmer, L. C. Drenwaghe AND L. Maier, J. Inorg. Nucl. Chem., 1961, 20: 82~84

[14] Zh. Obshch. Khim. 1967, 37(11): 2586(Russ)

[15] USSR 221, 697 1967

[16] USSR 279, 617 1964

[17] USSR 362, 026 1970

[18] US 3, 024, 278 1959

[19] USSR 159, 527 1963

**Synthesis Methods of CH<sub>3</sub>PCl<sub>2</sub>**

Zhu Fengxiang et al.

(Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032)

**Abstract** CH<sub>3</sub>PCl<sub>2</sub> was prepared mainly from CH<sub>3</sub>Cl, CH<sub>3</sub>I and CH<sub>4</sub>. Made a comparison, the method by CH<sub>3</sub>Cl was best.

**Key words:** dichloromethylphosphine, synthesis.

收稿日期: 2001.6.18