

# 杀菌剂嘧霉胺的合成研究

周艳丽, 薛超

(西安近代农药科技股份有限公司, 陕西 西安 710065)

Synthesis of Pyrimethanil

Zhou Yanli, Xue Chao (Xi'an M. P. C Stock Co. Ltd., Xian Shanxi 710065)

Abstract: The development of pyrimethanil was introduced. The synthetic method was described. The overall yield of the product reached to 72.5% and the purity was greater than 97%.

Key word: fungicide; pyrimethanil; synthesis

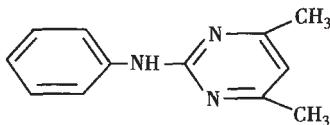
摘要: 本文介绍了杀菌剂嘧霉胺的发展状况, 并在多种合成方法中选择一条较佳的合成路线, 使产品总收率达到 72.5%, 纯度 > 97%。

关键词: 杀菌剂; 嘧霉胺; 合成

中图分类号: S482.2 文献标识码: B 文章编号: 1002-5480(2005)09-24-02

## 1 前言

嘧啉胺类化合物作为杀菌剂近几年有较大的发展, 由于其具有新型的结构和独特的作用方式, 因此不仅具有广谱的杀菌活性, 而且对已产生抗性的菌株有高效。嘧霉胺 (pyrimethanil) 化学名称: N-(4,6-二甲基嘧啉-2-基) 苯胺, 结构式:



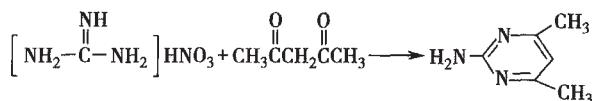
其作用机理独特, 通过抑制病菌侵染酶的分泌阻止病菌的侵染, 并杀死病菌。嘧霉胺与三唑类、二硫代氨基甲酸酯类、苯并咪唑类及乙霉威等无交互抗性, 因此对敏感或抗性病原菌均有优异的活性。尤其对非苯胺类杀菌剂 (如多菌灵、甲基硫菌灵、乙烯菌核利、菌核净等) 已产生抗性的灰霉病菌有特效。嘧霉胺具有保护活性和叶片穿透、根部内吸性, 在田间药效试验中, 对葡萄、草

修返日期: 2005-06-15

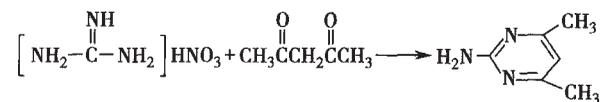
莓、番茄、洋葱、菜豆、黄瓜等作物和观赏植物的灰霉病, 苹果黑星病有优异的防效。

根据文献报道, 嘧霉胺合成方法较多, 考虑生产成本和我国实际情况, 本文选用的合成路线如下。

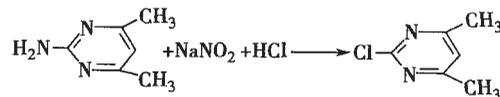
### 1.1 2-氨基-4,6-二甲基嘧啉的合成



### 1.2 2-氯-4,6-二甲基嘧啉的合成



### 1.3 嘧霉胺的合成



## 2 实验

2.1 2-氨基-4,6-二甲基嘧啉的合成 依次将 60g (0.49mol) 硝酸胍, 100g (1.0mol) 乙酰

丙酮, 以及 400mL 10%碳酸钾溶液, 加入到 1 000mL 三口烧瓶中, 室温下混合搅拌约 1h 后反应液变浑浊, 继续反应 10h 后抽滤得白色晶体, 干燥称重得 55g, 收率 92.0%。GC: 95%, m.p.153~154 (文献 152.4~153.9)。

2.2 2-氯-4,6-二甲基嘧啶的合成 将浓盐酸 300mL, 2-氨基-4,6-二甲基嘧啶 35g(0.28mol) 加入到 1 000mL 三口烧瓶中, 冷至-5, 缓慢滴入亚硝酸钠水溶液 300mL, 反应液迅速由无色变为黄色, 然后棕黄色, 橘红色, 同时伴有棕色气体产生。当全部滴加完毕, 反应液成绿色。用氢氧化钠水溶液慢慢中和, 然后用乙醚萃取, 旋转蒸发得黄色液体, 冷却后固化为黄色针状晶体, 干燥后称重得 36.5g, 收率为 89.5%。GC: 93%, m.p.14~15。

2.3 嘧霉胺的合成 将 300mL 乙腈, 15g (0.11mol) 2-氯-4,6-二甲基嘧啶, 30 缚酸剂A 加入到 1 000mL 三口烧瓶中, 在 50~60 下滴加 19g (0.2mol) 苯胺, 滴加完毕后回流反应 5h, TLC 跟踪直至原料消失。然后降温至 30

以下, 过滤, 干燥得白色晶体 18g, 收率为 88%。GC: 97%, m.p.92~93 (文献 93~94)。产品红外及元素分析数据如下。

红外分析:  $\text{NH}=\text{N}$  3490 $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{H}=\text{C}$  1110 $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{CH}_3$  2950 $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{C}=\text{C}$  1630 $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{C}=\text{N}$  1660 $\text{cm}^{-1}$

元素分析: C: 71.95 (理论值 72.36), H: 6.49 (理论值 6.53), N: 21.44 (理论值 21.11)

### 3 结论

在小试研究的基础上, 我们成功进行了中试。经中试表明: 该路线具有反应选择性好, 工艺简单, 三废少等特点。同时, 溶剂经简单回收可循环使用, 生产成本较低, 适宜工业化大生产。

### 参考文献

- [1] The pesticide manual (twelfth edition). 808
- [2] WO 2004036996
- [3] CN 1385069
- [4] Lip, Alper H. JMol Catal. 1990, 61: 51

(上接第 27 页) 质监、公安等相关部门进行多次督查、检查活动, 查处清理各类明令禁止的农药、化肥。二是建立检测检验制度。每月从生产基地、批发市场采集蔬菜样品进行检测化验。三是建立“无公害”农产品生产管理制度。制定了 19 农产品“无公害”技术操作规程, 编印了《无公害蔬菜生产手册》, 发放到农户手中, 规范蔬菜生产。

### 3 对发展“无公害”农业生产的一些思考

3.1 农民的安全意识有待进一步提高 农民是生产的主体, 只有农民素质提高了, 安全意识增强了, 农产品的安全性才有保障。提高农民安全意识应从两方面着手, 一方面要加强宣传培训, 使农民充分认识安全生产的重要性和自己应承担的责任。另一方面要完善和健全农产品质量法规, 用法律手段强制规范农民的生产行为。

3.2 普及推广无害化治理技术 当前突出的

问题是, 一家一户的小规模生产, 很不利于先进的农业新技术的推广普及。比如每盏频振杀虫灯控制范围 3.3 $\text{hm}^2$ , 而每户的种植规模只有 0.2~0.33 $\text{hm}^2$ , 这种一家一户小规模经营状况在一定程度上制约了新技术的推广。

3.3 健全市场机制, 实行优质优价 无公害农产品、无农药残毒放心菜生产的科技含量高, 投入了较多的人工和优质农业投入品, 其生产成本远高于普通农产品。也就是说其优良的质量是以高成本做支撑。只有使这种质量优势转化为效益优势, 农民的积极性才能充分调动, “无公害”生产才能长足发展。

3.4 实行市场准入 市场准入制是保证消费者食物安全的最后一道关口, 各级政府应提高认识, 加大投入, 尽快建立市、县、乡、基地、市场的农产品质量检测网, 对农产品质量实施全方位的检测, 对质量不合格的决不允许进入市场, 确保消费者身心健康。