

生产甲霜灵新工艺

9-10

曾仲武 (浙江省温州市鹿城农药厂 温州市 325003)

72455-06

摘 要 采用先酰化后烷基化新工艺生产甲霜灵,原药含量 $\geq 96\%$,工艺总收率 86.5%。

关键词 甲霜灵 合成 杀菌剂 工艺

1 前 言

甲霜灵的化学名称是: N-(2-甲氧基乙酰基)-N-(2,6-二甲苯基-外消旋- α -氨基丙酸甲酯)。纯品为白色晶体, mp 71~72 $^{\circ}\text{C}$, 20 $^{\circ}\text{C}$ 下的蒸气压为 $2.93 \times 10^{-4}\text{Pa}$, 20 $^{\circ}\text{C}$ 时水中的溶解度为 7.1g/L, 能溶于许多有机溶剂, 在中性或酸性介质中稳定, 热稳定性较好。工业品的含量在 90% 以上, 外观为黄色至褐色粉末, 无味, 不易燃, 不爆炸, 无腐蚀性。主要加工剂型为 25%、35% 和 50% 可湿性粉剂。常常与保护性杀菌剂: 铜制剂、代森锰锌和灭菌丹等复配。

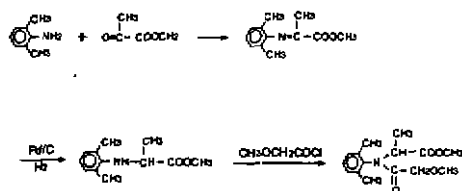
甲霜灵是一种高效低毒内吸性杀菌剂, 它具有保护和治疗作用, 可被植物的根、茎和叶吸收, 并转移到植物的各个器官。可作茎叶、种子和土壤处理。对霜霉菌和疫霉菌引起的病害有特效, 能有效地防治谷子白发病, 烟草黑胫病, 马铃薯晚疫病、葡萄、黄瓜、南瓜和啤酒花霜霉病, 大豆根腐病和蕃茄疫病等病害。

2 工艺路线

综合国内外文献报道, 合成甲霜灵主要有二条工艺路线:

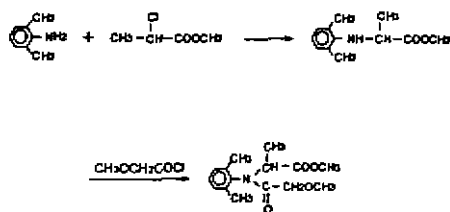
2.1 丙酮酸甲酯路线

2,6-二甲苯胺与丙酮酸甲酯缩合, 再利用 Pd/C 催化加氢, 最后与甲氧基乙酰氯反应, 合成甲霜灵。因丙酮酸的来源问题和应用稀有贵金属催化剂, 生产成本较高, 生产上不宜采用该条路线。



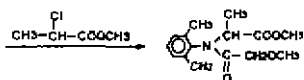
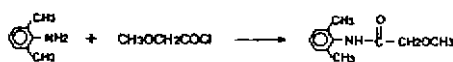
2.2 2-氯代丙酸甲酯路线

2,6-二甲苯胺先与 2-氯代丙酸甲酯进行烷基化反应, 制备 N-(2,6-二甲苯基)-dl-氨基甲酸甲酯, 再与甲氧基乙酰氯进行酰化反应, 合成甲霜灵。南通染化厂和国外的生产厂都采用此工艺路线。



笔者经过试验研究认为先烷基化需要在相当高的温度下进行, 另一方面, 在烷基化和

酰化过程中,酯易发生水解反应,降低了产品的质量 and 收率。因此,我们改为先酰化后烷基化的新工艺生产甲霜灵,取得了相当满意的结果。



3 工业试验

3.1 主要原料及规格

2,6-二甲苯胺	≥98%	工业品
2-氯代丙酸甲酯	≥97%	自制
甲氧基乙酰氯	≥95%	自制
碳酸钠	≥95%	工业品
催化剂		自制
溶剂		工业品

3.2 操作方法

3.2.1 N-甲氧基乙酰基-2,6-二甲苯胺的制备

在 2000L 搪瓷反应釜内投入 240L 溶剂, 121kg 2,6-二甲苯胺和 1.1kg 催化剂, 搅拌升温, 滴加 118kg 甲氧基乙酰氯, 同时分批加入碳酸钠 63kg, 保持在一定温度进行酰化反应。反应结束后, 进行过滤, 滤液供精馏提纯; 滤渣经溶剂洗涤、过滤, 滤液返回下批使用。

酰化反应的滤液经精馏, 先蒸出溶剂和回收少量没有反应的 2,6-二甲苯胺, 可返回酰化釜继续使用, 最后蒸出中间体, 含量 ≥99%, 平均收率为 92%。

3.2.2 合成甲霜灵

在 2000L 搪瓷反应釜中, 投入 370L 溶剂, 开动搅拌, 投入 N-甲氧基乙酰基-2,6-

二甲苯胺 150kg, 升温溶解, 投入碳酸钠 45kg 和 2.5kg 催化剂, 再滴加 110kg 2-氯代丙酸甲酯, 保温反应。反应结束后过滤, 滤液经回收溶剂后趁热放料, 冷却结晶出甲霜灵, 过滤, 干燥, 得到淡黄色的甲霜灵, 原药含量 ≥96%, 平均收率 94.0%。

4 结果与讨论

4.1 甲霜灵产品经温州市工业科学研究所红外光谱鉴定, 确认与瑞士汽巴公司生产的样品红外谱图完全一致。南开大学元素所对甲霜灵样品作了 ¹H 和 ¹³C 核磁共振检测, 经解析证明: 与甲霜灵的结构相符合。

4.2 采用新工艺生产甲霜灵, 原药含量高达 96%, 以 2,6-二甲苯胺计, 总收率为 86.5%。产品质量好和收率较高的主要原因是先进行酰化反应。由于羰基是强吸电子基团, 使酰胺基上的氢原子更活泼, 烷基化反应更容易进行, 并减少了酯的水解等副反应, 有助于提高产品的质量和收率。

4.3 新工艺通过省级鉴定后, 应用于工业生产, 取得了显著的经济和社会效益, 1997 年获浙江省科技进步二等奖。

参考文献

- 1 US 4260782
- 2 US 4317926
- 3 US 4267357
- 4 US 4151299
- 5 GB 2085429
- 6 DE 2950155
- 7 DE 2825091
- 8 J P 53-124225
- 9 J P 50-135221
- 10 J P 49-49361
- 11 J P 57-114850

(收稿日期: 1998-07-04)