

◆ 创制与开发 ◆

# 双氟磺草胺的合成新工艺

高士光, 蔡旭阳, 薛欢, 陶涛

(江苏好收成韦恩农化股份有限公司, 江苏启东 226200)

**摘要:**以2-甲氧基-5-氟尿嘧啶为起始原料,经氯化反应、肼基化反应、环合反应、转位反应、偶联反应和氯化反应获得关键中间体2-氯磺酰基-8-氟-5-甲氧基[1,2,4]三唑[1,5-c]嘧啶,随后该关键中间体与N-氯代丁二酰亚胺(NCS)、甲硫醚、3-甲基吡啶和2,6-二氟苯胺通过磺酰胺缩合反应制备得到双氟磺草胺。结果表明,优化后新工艺以2-甲氧基-5-氟尿嘧啶为起始原料,产品总收率48.8%,含量达98.5%,产品结构经核磁确证。该新工艺路线合理,具备反应条件温和、原料易得、产品质量好、总收率高、成本低廉等特点,适合于工业化生产。

**关键词:**双氟磺草胺;2-甲氧基-5-氟尿嘧啶;磺酰胺缩合反应;合成

中图分类号:S 482.4+6 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2020.06.003

## Discovery of the Novel Synthetic Process of Florasulam

GAO Shiguang, CAI Xuyang, XUE Huan, TAO Tao

(Jiangsu Good Harvest-Weien Agrochemical Co.,Ltd., Jiangsu Qidong 226200, China)

**Abstract:** Using 2-methoxy-5-fluorouracil as the starting material, the key intermediates (2-chlorosulfonyl-8-fluoro-5-methoxy [1,2,4] triazole[1,5-c] pyrimidine) were obtained through chlorination, hydrazylation, cyclization, transposition, coupling and oxychlorination reactions. Then, it was treated with NCS, Dimethyl sulfide, 3-methylpyridine and 2,6-difluoroaniline to obtain florasulam by amidation. The total yield was 48.8% based on 2-methoxy-5-fluorouracil, and the purity was 98.5%. Their structures were confirmed by <sup>1</sup>H NMR. The process had advantages of reasonable process, mild reaction conditions, easy availability of materials, high product quality, high yield and low cost, which was suitable for industrialized production.

**Key words:** florasulam; 2-methoxy-5-fluorouracil; amidation; synthesis

双氟磺草胺(Florasulam)是由美国陶氏农业科学公司开发的三唑并嘧啶磺酰胺类除草剂,是继磺草胺、唑嘧磺草胺、氯酯磺草胺与双氯磺草胺之后于20世纪90年代中期成功开发的第5个三唑并嘧啶磺酰胺类除草剂新品种<sup>[1]</sup>。其化学结构式见图1。

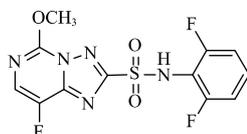


图1 双氟磺草胺化学结构式

双氟磺草胺是典型的乙酰乳酸合成酶(ALS)抑制剂,属于内吸传导型除草剂,可以传导至杂草全

株,因而杀草彻底。其具有低毒高效、对环境友好、持效性好等特点,尤其是在低温下药效稳定,即使是在2℃时仍能保证药效稳定。双氟磺草胺能够用于多种作物,尤其是对麦类作物与草坪具有高度选择性,使用有效剂量仅为3~10 g/hm<sup>2</sup>[2-3]。2019年全球双氟磺草胺市场总值达到了17亿元,预计至2026年可以增长到35亿元,年增长率为10.5%,市场前景广阔<sup>[4]</sup>。

### 1 合成路线

国内有关双氟磺草胺合成工艺研究报道较少,通过对文献资料的调研和总结,目前其合成方法主

收稿日期:2020-09-10

作者简介:高士光(1986—),男,山东临沂人,硕士,工程师,主要从事新农药的工艺开发工作。E-mail: gaoshiguang200619@126.com



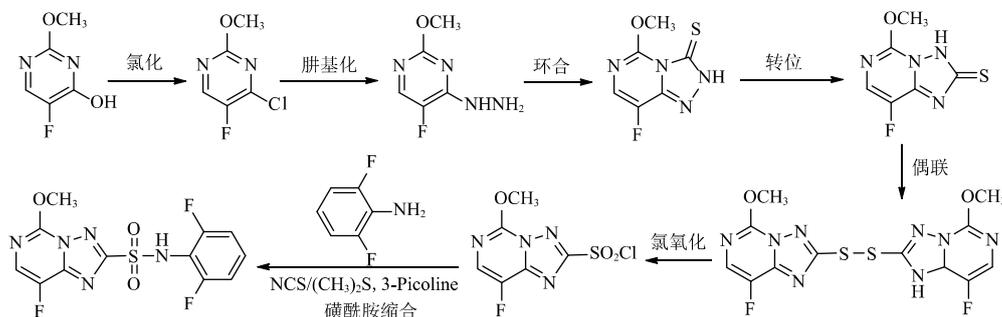


图4 双氟磺草胺合成路线3

(2)主要试剂。中间体2-氯磺酰基-8-氟-5-甲氧基[1,2,4]三唑[1,5-c]嘧啶(按照文献自制),2,6-二氟苯胺(99%,工业级),扬州天辰精细化工有限公司;3-甲基吡啶(99%,工业级),潍坊绿霸化工有限公司;N-氯代琥珀酰亚胺(98%,工业级),山东西亚化工科技有限公司;甲硫醚(99%,工业级),上海诺泰化工有限公司;其他试剂均为市售化学纯或分析纯级别。

## 2.2 实验步骤

### 2.2.1 2-甲氧基-4-氯-5-氟嘧啶的合成

在500 mL带温度计、冷凝管和机械搅拌的四口烧瓶中,先将2-甲氧基-5-氟尿嘧啶28.8 g(0.2 mol/L)、三氯氧磷46 g(0.3 mol/L)及甲苯300 mL搅拌,滴加三乙胺30.3 g(0.3 mol/L)加热,控制温度不超过80℃。滴完升温至100~110℃,反应4 h后冷却至30℃,再将反应液滴入300 g冰水中,控温不超过10℃。滴完,搅拌30 min,静置分层,有机层用水洗1次,减压蒸馏去除溶剂后得到残余物2-甲氧基-4-氯-5-氟嘧啶共计30 g,粗品收率92.3%,纯度98%。

### 2.2.2 2-甲氧基-4-肼基-5-氟嘧啶的合成

在500 mL带温度计、冷凝管和机械搅拌的四口烧瓶中,先加入2-甲氧基-4-氯-5-氟嘧啶30 g(0.185 mol/L),甲醇200 g,碳酸钠19.6 g(0.185 mol/L),水20 g,降温至0℃,滴加水合肼30 g(0.555 mol/L),滴完后,慢慢恢复至室温,然后加热回流反应4.5 h。反应结束后,冷却至0℃,析出固体,抽滤,甲醇(冷藏)100 g洗涤滤饼,干燥后得2-甲氧基-4-肼基-5-氟嘧啶25.7 g,收率88%,纯度大于97.5%。

### 2.2.3 8-氟-5-甲氧基-1,2,4-三唑[4,3-c]-3(2H)-硫酮的合成

在500 mL带温度计、冷凝管和机械搅拌的四口烧瓶中,先加入2-甲氧基-4-肼基-5-氟嘧啶25.7 g(0.16 mol/L),甲醇80 g,三乙胺24.3 g(0.24 mol/L),以及二硫化碳18.3 g(0.24 mol/L)。氮气置换后,开动搅拌,将反应液的温度降至15℃左右,将双氧水23.7 g

(27.5%, 0.192 mol/L)滴入上述反应体系中,整个滴加过程持续1 h左右,期间温度维持在15℃左右,滴完后反应10 h。反应结束后,过滤除掉生成的硫,滤液用10%盐酸溶液酸化至pH=3,过滤,真空干燥得到固体,共计30 g,收率93.7%,纯度大于95%。

### 2.2.4 8-氟-5-甲氧基-1,2,4-三唑[1,5-c]-2(3H)-硫酮的合成

在500 mL带温度计、冷凝管和机械搅拌的四口烧瓶中,先加入甲醇100 g,氢氧化钠18 g(0.45 mol/L)。溶清后,将8-氟-5-甲氧基-1,2,4-三唑[4,3-c]-3(2H)-硫酮30 g(0.15 mol/L)分批加入,反应3~4 h。反应结束后,降温至小于10℃,用10%盐酸溶液酸化至pH=3,过滤,水洗,得固体25.8 g,收率86%,纯度大于95%。

### 2.2.5 2,2'-二联硫(8-氟-5-甲氧基-1,2,4-三唑[1,5-c]嘧啶)的合成

在500 mL带温度计、冷凝管和机械搅拌的四口烧瓶中,加入8-氟-5-甲氧基-1,2,4-三唑[1,5-c]-2(3H)-硫酮25.8 g(0.129 mol/L),甲醇120 g,开动搅拌,将反应液降温至20℃以下,滴加双氧水31.8 g(27.5%, 0.258 mol/L)。随着双氧水的滴加,反应体系的温度略有升高,最高升至38℃,维持温度在35~40℃,反应4~5 h,HPLC跟踪分析至底物含量小于0.1%,停止反应,降温抽滤,固体用少量甲醇漂洗,真空干燥,得产品22.6 g,收率88%,纯度大于95%。

### 2.2.6 2-氯磺酰基-8-氟-5-甲氧基[1,2,4]三唑[1,5-c]嘧啶的合成

在500 mL带温度计、冷凝管和机械搅拌的四口烧瓶中的反应器中,加入2,2'-二联硫(8-氟-5-甲氧基-1,2,4-三唑[1,5-c]嘧啶)22.6 g(0.056 mol/L)、二氯甲烷200 mL和水200 mL搅拌,用冰水浴冷却。在0~5℃,慢慢通入氯气32.2 g(0.448 mol/L),保持内温不超过10℃。通完后在0~10℃继续搅拌反应30~60 min,分出有机相,用无水硫酸镁干燥,过滤,滤液脱溶后,得26.6 g黄白色状固体2-氯磺酰基-8-氟-5-甲氧

基[1,2,4]三唑[1,5-c]嘧啶,收率90%,纯度大于95.6%。

### 2.2.7 双氟磺草胺的合成

在氮气保护下,向500 mL的四口反应瓶中加入乙腈100 mL和2,6-二氟苯胺12.9 g(0.1 mol/L),搅拌降温至-20℃,滴加甲硫醚3.1 g(0.05 mol/L),滴完搅拌30 min,再缓慢滴加26.67 g的*N*-氯代琥珀酰亚胺的乙腈溶液(*N*-氯代琥珀酰亚胺6.67 g,0.05 mol/L)。滴完继续反应1~2 h,然后缓慢滴加3-甲基吡啶27.9 g(0.3 mol/L),搅拌1 h后,再将56.6 g的2-氯磺酰基-8-氟-5-甲氧基[1,2,4]三唑[1,5-c]嘧啶的乙腈溶液(含2-氯磺酰基-8-氟-5-甲氧基[1,2,4]三唑[1,5-c]嘧啶26.6 g,0.1 mol/L)缓慢滴加到上述反应液中,1 h内滴完。然后,先于室温搅拌1 h,再升温至40℃,反应3~4 h,HPLC跟踪至2,6-二氟苯胺含量小于0.5%,结束反应。

反应结束后,将反应液温度降至0℃以下,滴入稀酸水250 g(质量分数为35%的盐酸41.7 g),酸化至pH小于2。析出大量固体,搅拌1 h,抽滤,滤饼水洗,少量甲醇淋洗,烘干,得到白色粉末状双氟磺草胺33.8 g,收率为94.2%,纯度为98.5%,熔点220~223℃(文献值为193.5~230.5℃),其高效液相色谱图见图5。

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 4.226(s,3H,OCH<sub>3</sub>), 6.723~7.294(m,3H,苯环H), 7.963(d, *J*=2.0 Hz,1H,NCH=CF), 10.664(s,1H,NHSO<sub>2</sub>)。

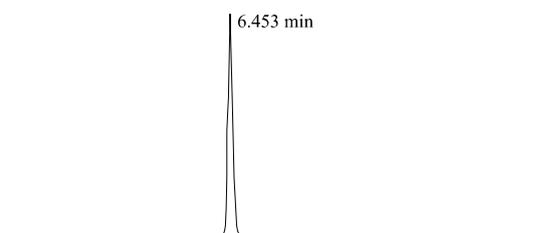


图5 双氟磺草胺高效液相色谱图

## 3 结果与讨论

### 3.1 2-甲氧基-4-氟-5-氟嘧啶的合成影响因素

该氯化反应的主要影响因素为2-甲氧基-5-氟尿嘧啶、三氯氧磷和三乙胺的摩尔比,在其他条件不变的情况下,考察得出最优的反应摩尔比,结果见表1。

由表1可知,2-甲氧基-5-氟尿嘧啶、三氯氧磷和三乙胺的摩尔比为1:1.5:1.5时最为合适,收率达92.3%。三氯氧磷用量少,反应收率偏低;三氯氧磷用量多,反应收率基本不变,成本增加。三乙胺作为

缚酸剂的同时还能起到一定的催化作用,其用量和三氯氧磷同步,反应效果最好。

表1 2-甲氧基-5-氟尿嘧啶、三氯氧磷和三乙胺的摩尔比对目标产物收率的影响

2-甲氧基-5-氟尿嘧啶、三氯氧磷、三乙胺的摩尔比	反应时间/h	目标产物收率(2步收率)/%
1:1:1	4	85.0
1:1.5:1.5	4	92.3
1:1.5:1	4	88.0
1:2:2	4	90.0
1:2:1	4	89.0

### 3.2 2-甲氧基-4-胍基-5-氟嘧啶的合成影响因素

该胍基化反应的主要影响因素是2-甲氧基-4-氟-5-氟嘧啶与水合胍的摩尔比和反应时间。如果水合胍的用量过少,会导致反应时间过长,副产物增多,结果见表2。

表2 2-甲氧基-4-氟-5-氟嘧啶与水合胍的摩尔比和反应时间对目标产物收率的影响

2-甲氧基-4-氟-5-氟嘧啶与水合胍的摩尔比	反应时间/h	目标产物收率/%
1:2	4.5	67.0
1:2	10	60.0
1:3	4.5	95.0
1:3	10	85.0
1:4	4.5	95.6
1:4	10	86.0

由表2可知,2-甲氧基-4-氟-5-氟嘧啶与水合胍摩尔比为1:3,反应时间为4.5 h时,最为合适,收率达95%。当水合胍的用量少时(小于3倍量),反应时间延长,转化率低;水合胍的用量多时(大于3倍量),转化率并没有太大的提高,但成本增加。

### 3.3 8-氟-5-甲氧基-1,2,4-三唑[4,3-c]-3(2*H*)-硫酮的合成影响因素

该环合反应的主要影响因素是2-甲氧基-4-胍基-5-氟嘧啶与二硫化碳的摩尔比及反应时间。在其他条件不变的情况下,考察得出了最优的反应摩尔比,结果见表3。

由表3可知,2-甲氧基-4-胍基-5-氟嘧啶与二硫化碳摩尔比为1:1.5,反应时间为10 h时,最为合适,收率达93.7%。增加二硫化碳的比例,同时延长反应时间,收率没有增加。

表3 2-甲氧基-4-胍基-5-氟嘧啶与二硫化碳的摩尔比和反应时间对目标产物收率的影响

2-甲氧基-4-胍基-5-氟嘧啶与二硫化碳的摩尔比	反应时间/h	目标产物收率/%
1:1	5	78.0
1:1	10	82.0
1:1	15	81.6
1:1.5	5	85.0
1:1.5	10	93.7
1:1.5	15	93.0
1:2	5	86.0
1:2	10	93.0
1:2	15	92.8

### 3.4 双氟磺草胺的合成影响因素

该酰胺化反应的主要影响因素是2,6-二氟苯胺与甲硫醚和N-氯代琥珀酰亚胺的摩尔比及反应温度。因此,笔者重点考察了这2个因素,得出一个较优合成工艺条件,结果见表4和表5。

表4 2,6-二氟苯胺与甲硫醚、NCS的摩尔比对目标产物收率的影响

2,6-二氟苯胺与甲硫醚和NCS的摩尔比	反应时间/h	产物纯度/%	产物收率/%
1:0:0	>24	0	0
1:0.1:0.1	16	94.3	68.2
1:0.2:0.2	12	94.7	78.0
1:0.3:0.3	8	97.0	85.0
1:0.4:0.4	5	97.6	90.8
1:0.5:0.5	4	98.5	94.2
1:0.6:0.6	4	97.9	91.4
1:0.7:0.7	3	97.2	85.2
1:0.8:0.8	3	95.5	79.4
1:0.9:0.9	3	96.2	78.6
1:1:1	3	94.7	71.8

注:反应时间是根据HPLC检测结果而定(2,6-二氟苯胺的含量低于0.5%,即视为反应结束)表5同此。

表5 反应温度对目标产物收率的影响

反应温度/°C	反应时间/h	产物纯度/%	产物收率/%
-10	>48	94.0	72.1
0	>24	94.2	76.3
10	12	97.2	83.0
20	8	98.2	84.1
30	5	98.1	88.3
40	4	98.5	94.2
50	4	97.4	81.3
60	3	92.3	56.3

#### 3.4.1 2,6-二氟苯胺与甲硫醚、NCS的摩尔比对目标产物收率的影响

由表4可知,在其他反应条件不变的情况下,2,6-二氟苯胺与甲硫醚和NCS的摩尔比为1:0.5:0.5,反应时间4 h时,反应收率高,目标产物纯度高。当反

应中没有甲硫醚和NCS参与时,反应不进行;当甲硫醚与NCS的摩尔量小于2,6-二氟苯胺的0.3倍时,反应时间较长,反应收率和产物纯度较低;当甲硫醚与NCS的摩尔量大于2,6-二氟苯胺的0.7倍时,反应收率和产物纯度也会明显降低。

#### 3.4.2 反应温度对目标产物收率的影响

由表5可知,在其他反应条件不变的情况下,反应温度为40°C,反应时间为4 h,收率和产品含量纯度最高。反应温度越低,反应时间越长,副产物越多;反应温度过高,副产物增加,从而降低了反应收率和产品含量。

## 4 结论

实验表明,用2-甲氧基-5-氟尿嘧啶替代5-氟尿嘧啶,经氯化反应、胍基化反应、环合反应、转位反应、偶联反应和氯化反应制备关键中间体2-氯磺酰基-8-氟-5-甲氧基[1,2,4]三唑[1,5-c]嘧啶,收率更高,成本更低;磺酰胺缩合反应的最佳工艺条件(摩尔比)为 $n(2\text{-氯磺酰基-8-氟-5-甲氧基}[1,2,4]\text{三唑}[1,5\text{-c}]\text{嘧啶}):n(2,6\text{-二氟苯胺}):n(\text{NCS}):n(\text{甲硫醚})=1:1:0.5:0.5$ ,缚酸剂用量为2-氯磺酰基-8-氟-5-甲氧基[1,2,4]三唑[1,5-c]嘧啶的3倍量,反应温度为40°C,磺酰胺缩合反应的收率为94.2%。优化后的工艺,以2-甲氧基-5-氟尿嘧啶为起始原料,产品总收率达48.8%,原药含量大于98%。该合成工艺路线更合理,反应条件温和,原料易得,生产成本较低,产品含量高,重现性好,适合工业化生产。

### 参考文献

- [1] 张梅凤,唐永军,刘伟,等.除草剂双氟磺草胺的合成[J].农药,2012,51(4):249-251.
- [2] 苏少泉.三唑嘧啶磺酰胺类除草剂新品种:双氟磺草胺[J].世界农药,2001,23(4):53-54;46.
- [3] 刘长令.世界农药大全:杀菌剂卷[M].北京:化学工业出版社,2002:100-101.
- [4] 北京宇博智业投资咨询有限公司.2020—2026年全球及中国双氟磺草胺行业发展现状调研及投资前景分析报告[R].北京:北京宇博智业投资咨询有限公司,2020.
- [5] 王胜得,段湘生,聂萍,等.除草剂双氟磺草胺的合成研究[J].农药科学与管理,2010,31(11):18-20.
- [6] VAN HEERTUM J C, GERWICK B C, KLESCHICK W A, et al. Herbicidal alkoxy-1,2,4-triazolo [1,5-c]pyrimidine-2-sulfonamides: US, 5163995[P]. 1991-08-13.
- [7] ORVIK J A, SHIANG D. 2-alkoxy-4-hydrazinopyrimidine compounds: US, 5461153[P]. 1993-11-05.
- [8] VAN HEERTUM J C, GERWICK B C, KLESCHICK W A.

(下转第54页中)

## 对桃褐腐病菌的影响因子有待进一步测定。

## 参考文献

- [1] 纪兆林, 谈彬, 朱薇, 等. 我国不同产区桃褐腐病原鉴定与分析[J]. 微生物学通报, 2019, 46(4): 869-878.
- [2] 李世访, 陈策. 桃褐腐病的发生和防治[J]. 植物保护, 2009, 35(2): 134-139.
- [3] 罗朝喜. 果树褐腐病的研究现状及其展望[J]. 植物病理学报, 2017, 47(2): 145-153.
- [4] 孙瑞红, 宫庆涛, 武海斌, 等. 山东省桃树病虫害的发生情况与防控措施[J]. 落叶果树, 2019, 51(3): 40-42.
- [5] 何献声. 19种杀菌剂对桃褐腐病离体抑菌活性[J]. 农药, 2011, 50(11): 853-854.
- [6] 房雅丽, 刘鹏, 国立耘. 美澳型核果褐腐病菌(*Monilinia fructicola*)对啞菌酯的敏感性[J]. 果树学报, 2010, 27(4): 561-565.
- [7] 房雅丽, 朱小琼, 国立耘. 美澳型核果褐腐菌对啞菌酯和啞菌酯的敏感性[C]//彭友良. 中国植物病理学会2009年学术年会论文集. 北京: 中国农业科学技术出版社, 2009: 679.
- [8] 樊锦艳, 房雅丽, 国立耘. 美澳型核果褐腐病菌对甲基硫菌灵和啞菌酯的敏感性[J]. 植物保护学报, 2009, 36(3): 251-256.
- [9] 陈淑宁. 桃褐腐病菌和炭疽病菌对DMI杀菌剂的抗性研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2017.
- [10] 赵杰, 徐心, 曹忠. 五种杀菌剂对桃褐腐病菌的抑菌作用初探[J]. 上海农业科技, 2014(5): 151.
- [11] 周莹, 严红, 关海春, 等. 几种杀菌剂对桃褐腐病的毒力测定及田间控制作用[J]. 农药, 2013, 52(10): 771-772; 779.
- [12] 纪兆林, 蒋长根, 戴慧俊, 等. 不同杀菌剂对桃褐腐病菌的毒力测定[J]. 中国南方果树, 2013, 42(5): 95-97.
- [13] 刘永春, 刘洪艳, 苏晓萌. 25%啞菌恶唑对桃褐腐病的抑菌率与田间防效[J]. 北方果树, 2017(4): 15-16.
- [14] 陈笑瑜, 师迎春, 骆勇, 等. 桃褐腐病菌(*Monilinia fructicola*)对3种杀菌剂的敏感性[J]. 植物保护, 2006, 32(3): 25-28.
- [15] HONG C X, THEMIS J M. Mycelial growth, sporulation, and survival of *Monilinia fructicola* in relation to osmotic potential and temperature[J]. Mycologia, 2019, 91(5): 871-876.
- [16] LIU C, YIN X H, WANG Q G, PENG Y, et al. Antagonistic activities of volatiles produced by two *Bacillus* strains against *Monilinia fructicola* in peach fruit[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2018, 98(15): 5756-5763.
- [17] HRUSTI J, MIHAJLOVI M, GRAHOVAC M, et al. Fungicide sensitivity, growth rate, aggressiveness and frost hardiness of *Monilinia fructicola* and *Monilinia laxa* isolates [J]. European Journal of Plant Pathology, 2018, 151(2): 389-400.
- [18] PRIMIANO I V, MOLINA P E, MIO L L, et al. Reduced sensitivity to azoxystrobin is stable in *Monilinia fructicola* isolates[J]. Scientia Agricola, 2017, 74(2): 169-173.

(责任编辑:高蕾)

## (上接第 26 页)

- Alkoxy-1,2,4-triazolo[1,5-c]pyrimidine-2-sulfonamides, process for their preparation and intermediates: EP, 0343752[P]. 1989-05-24.
- [9] ORVIK J A, SHIANG D L. 5-alkoxy-1,2,4-triazolo[4,3-c]pyrimidine-3(2H)-thione compounds and their use in the preparation of 5-alkoxy[1,2,4]triazolo[1,5-c]pyrimidine-2-(3H)thione and 3-hydrocarbylthio-5-alkoxy-1,2,4-triazolo[4,3-c]pyrimidine compounds: WO, 9512595[P]. 1994-10-31.
- [10] PEARSON D L, ADAWAY T J. Preparation of *N*-arylsulfonamide compounds: WO, 9937650A1[P]. 1999-01-25.
- [11] 林格 J W, 佩尔森 D L, 司考特 C A, 等. *N*-芳基磺酰胺化合物和它们作为制备 *N*-芳基磺酰胺化合物催化剂的应用: CN, 1216040A[P]. 1997-11-13.
- [12] 孙永辉, 孔繁蕾, 史跃平, 等. 双氟磺草胺的制备方法: CN, 103509027A[P]. 2013-10-30.
- [13] 吕早生, 赵金龙, 黄吉林, 等. 5-氟尿嘧啶合成工艺研究[J]. 化学与生物工程, 2013, 30(1): 54-56; 59.
- [14] 钟光祥. 5-氟尿嘧啶的合成方法评述[J]. 浙江化工, 1995, 26(1): 9-11; 27.

(责任编辑:高蕾)

## (上接第 48 页)

- 谱研究[J]. 生物技术, 2015, 25(2): 169-172.
- [12] CAUAGLIERI L, ORLANDO J, RODRIGUEZ M I, et al. Biocontrol of *Bacillus subtilis* against *Fusarium verticillioides* in vitro and at the maize root level[J]. Research in Microbiology, 2005, 156(5): 748-754.
- [13] 李学红. 甲基营养型芽孢杆菌可湿性粉剂配方的优化[J]. 煤炭与化工, 2015, 38(6): 46-50.
- [14] 谢学文, 揣红运, 董瑞利, 等. 甲基营养型芽孢杆菌WF-3微粉剂的研制及对黄瓜炭疽病的防效[J]. 中国生物防治学报, 2018, 34(5): 722-728.
- [15] 魏新燕, 黄媛媛, 黄亚丽, 等. 甲基营养型芽孢杆菌BH21对葡萄灰霉病菌的拮抗作用[J]. 中国农业科学, 2018, 51(5): 883-892.
- [16] 吕倩, 胡江春, 王楠, 等. 南海深海甲基营养型芽孢杆菌SHB114抗真菌脂肽活性产物的研究[J]. 中国生物防治学报, 2014, 30(1): 113-120.
- [17] 周登博, 陈宇丰, 井涛, 等. 抗香蕉枯萎病甲基营养型芽孢杆菌的鉴定及定殖[J]. 中国农学通报, 2017, 33(36): 145-151.
- [18] 赵文珺, 葛蓓宇, 刘炳花, 等. 甲基营养型芽孢杆菌NKG-1对番茄白粉病的防病促生作用研究[J]. 中国农学通报, 2018, 34(23): 104-109.

(责任编辑:徐娟)