

· 研究简报 ·

含取代 2-苯基吡啶基团的甲氧基氨基甲酸酯类化合物的合成及杀螨活性

毛达杰^{1,2}, 李以名³, 刘建华¹, 胡崇波¹, 杜晓华^{*1}, 徐振元¹

(1. 浙江工业大学 催化加氢研究中心, 浙江省绿色农药清洁生产技术研究重点实验室, 杭州 310014;

2. 中化宁波(集团)有限公司, 浙江 宁波 315000; 3. 嘉兴学院 生物与化学工程学院, 浙江 嘉兴 314001)

摘要:以取代 2-溴吡啶和羟基苯硼酸为原料, 经 Suzuki 偶联和亲核取代两步反应合成了 9 个未见报道的含取代 2-苯基吡啶基团的甲氧基氨基甲酸酯类化合物, 其结构均经红外光谱、核磁共振氢谱及质谱(ESI-MS)表征。初步生物活性测定结果表明: 在 500 mg/L 下, 部分化合物对朱砂叶螨 *Tetranychus cinnabarinus* 的致死率达 100%, 具有作为杀螨剂先导结构的潜力。

关键词:取代 2-苯基吡啶; 甲氧基氨基甲酸酯; 合成; 杀螨活性

DOI: 10.3969/j.issn.1008-7303.2014.05.15

中图分类号: S482.3 文献标志码: A 文章编号: 1008-7303(2014)05-0600-05

Synthesis and acaricidal activity of methoxycarbamates containing substituted 2-phenylpyridine moieties

MAO Dajie^{1,2}, LI Yiming³, LIU Jianhua¹, HU Chongbo¹,
DU Xiaohua^{*1}, XU Zhenyuan¹

(1. Zhejiang Key Laboratory of Green Pesticides and Cleaner Production Technology, Catalytic Hydrogenation Research Center, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 2. Sinochem Ningbo (Group) Co. Ltd., Ningbo 315000, Zhejiang Province, China; 3. College of Biological, Chemical Sciences and Engineering, Jiaying University, Jiaying 314001, Zhejiang Province, China)

Abstract: Nine novel methoxycarbamates containing substituted 2-phenylpyridine moieties were synthesized from hydroxyphenylboronic acid and substituted 2-bromopyridine via Suzuki cross-coupling reaction and nucleophilic substitution sequence. Their structures were characterized by IR, ¹H NMR and ESI-MS. The preliminary bioassay showed that some compounds exhibited excellent lethality against *Tetranychus cinnabarinus* at 500 mg/L. The results indicated that above methoxycarbamates can serve as potential acaricidal lead compounds.

Key words: substituted 2-phenylpyridine; methoxycarbamates; synthesis; acaricidal activity

Strobilurin 类似物作为高效、广谱、低毒的杀菌剂已得到了很好开发和广泛应用^[1-4]。近来, 该类化合物的杀虫、杀螨活性也开始受到关注, 如

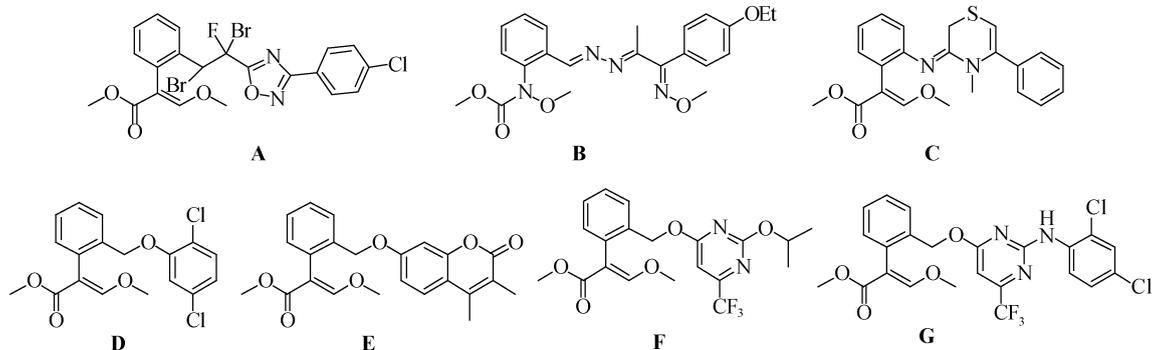
Scheme 1 所示: 艾格福公司报道的化合物 **A**^[5] 在 10 mg/L 下对蚜虫的致死率大于 75%; 先正达公司报道的化合物 **B**^[6] 在 50 mg/L 下对朱砂叶螨的致

收稿日期: 2014-04-28; 修回日期: 2014-05-19.

作者简介: 毛达杰, 男, 博士研究生, E-mail: dajiemao@126.com; * 杜晓华, 通信作者 (Author for correspondence), 男, 研究员, 主要从事绿色农药清洁生产技术研究, E-mail: duxiaohua@zjut.edu.cn

死率达 70% 以上;帝国化学公司报道的化合物 **C**^[7] 在 1 000 mg/L 下对红蜘蛛、桃蚜和烟芽夜蛾的致死率达 90% 以上;日产化学株式会社报道的化合物 **D**^[8] 在 50 mg/L 下对叶蝉的致死率大于 70%;刘长令等报道的化合物 **E**^[9] 在 10 mg/L 下对淡色库蚊

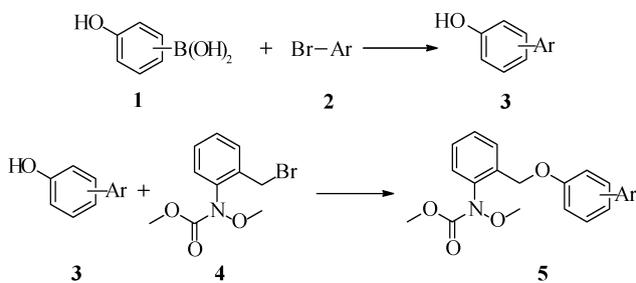
的致死率达 100%;目前已经作为杀螨剂商品化的 Strobilurin 类似物有嘧螨酯 (fluacrypyrim, 化合物 **F**, 由巴斯夫研制、日本曹达开发)^[10] 和嘧螨胺 (pyriminostrobin, 化合物 **G**, 由沈阳化工研究院开发)^[11]。



Scheme 1

本课题组在对 Strobilurin 类似物——甲氧基氨基甲酸酯类化合物的研究过程中,发现一类含取代-2-苯基吡啶基团的甲氧基氨基甲酸酯类化合物 (Scheme 2, 化合物 **5**) 具有较好的杀螨活性,本文报道该类化合物的合成及初步的杀螨活性。

目标化合物的合成路线见 Scheme 2。以取代-2-溴吡啶和羟基苯硼酸为起始原料,经 Suzuki 偶联和亲核取代两步反应得到化合物 **5a** ~ **5i**,其结构经红外光谱、核磁共振氢谱及质谱表征。



Scheme 2

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Büchi B-545 数字显示熔点仪 (温度计未校正);岛津 LC-10AT 液相色谱仪, Hypersil BDS C₁₈ 色谱柱 (150 mm × 4.6 mm, 5 μm); AVANCE III 500 MHz 型核磁共振仪 (TMS 内标, CDCl₃ 为溶剂); Agilent 6890N/5973N 气质联用仪; Thermo LCQ fleet ESI 源质谱仪; Bruker EQUINOX 55 红外

光谱仪 (涂膜法)。

实验所用原料均为市售分析纯或化学纯,羟基苯硼酸和取代-2-溴吡啶购自韶远化学,氢氧化钠 (质量分数 60%) 购自阿拉丁试剂。

1.2 化合物的合成

1.2.1 取代-2-(羟基苯基)吡啶 (**3**) 的合成 参考 Liu 等^[12] 的方法,但略有改进。依次将羟基苯硼酸 (**1**, 12 mmol, 1.66 g)、取代-2-溴吡啶 (**2a** ~ **2i**, 10 mmol)、磷酸钾 (20 mmol, 4.25 g)、醋酸钯 (0.2 mmol, 45 mg)、异丙醇 (50 mL) 和水 (50 mL) 加入 250 mL 三口瓶中,于 50 ~ 80 °C 下反应 3 ~ 6 h。旋转蒸发脱除异丙醇,用乙酸乙酯 (40 mL × 3) 萃取,干燥、过滤、脱溶,再经乙醇重结晶或者柱层析 [V(石油醚):V(乙酸乙酯) = 2:1 ~ 10:1], 得化合物 **3a** ~ **3i**。

1.2.2 化合物 **4** 的合成 *N*-(2-溴甲基苯基)-*N*-甲氧基氨基甲酸甲酯 (**4**) 的合成参考文献方法^[13] 进行。

1.2.3 目标化合物 **5** 的合成通法 向 100 mL 三口瓶中加入化合物 **3a** ~ **3i** (2 mmol)、NaH (3 mmol, 120 mg)、18-冠醚-6 (0.2 mmol, 53 mg) 和 DMF (10 mL), 升温至 64 °C 反应 0.5 h, 加入化合物 **4** (2.4 mmol), 保温反应 3 h, TLC [V(石油醚):V(丙酮) = 2:1 ~ 20:1] 监控至反应结束。分别用乙酸乙酯 (30 mL × 3) 和水 (30 mL) 萃取,有机相用饱和食盐水 (30 mL × 3) 反萃取,干燥、过滤、脱溶,以 V(石油醚):V(丙酮) = 2:1 ~ 20:1 为洗脱液进行硅胶柱层析,得目标化合物 (**5a** ~ **5i**)。

1.3 生物活性测定

1.3.1 样品前处理 将目标化合物 **5a** ~ **5i** 用含 1% 吐温-80 乳化剂的 DMF 溶解, 配制成质量分数为 1.0% ~ 5.0% 的母液, 然后用蒸馏水稀释成所需浓度, 备用。

1.3.2 杀螨活性测定 采用喷雾法, 供试靶标为朱砂叶螨 *Tetranychus cinnabarinus* (室内累代饲养的敏感试虫, 由浙江省化工研究院生测安评中心提供)。将接有朱砂叶螨的蚕豆叶片于 Potter 喷雾塔

下进行喷雾处理, 置于 24 ~ 27 °C 观察室内培养, 48 h 后调查结果。以毛笔触动虫体, 无反应视为死虫。供试药剂质量浓度为 500 mg/L。

2 结果与讨论

2.1 合成与表征

目标化合物的理化性质和质谱数据见表 1; 核磁共振氢谱和红外数据见表 2。

表 1 目标化合物 **5** 的理化性质和质谱数据

Table 1 Physicochemical and ESI-MS data of target compounds **5**

化合物 Compd.	分子式 Formula	Ar	ESI-MS, m/z
5a	C ₂₂ H ₂₂ N ₂ O ₄	3-(3-methylpyridin-2-yl)	379.08 [M + H] ⁺
5b	C ₂₂ H ₂₂ N ₂ O ₄	3-(6-methylpyridin-2-yl)	379.28 [M + H] ⁺
5c	C ₂₁ H ₁₉ ClN ₂ O ₄	3-(5-chloropyridin-2-yl)	399.02 [M + H] ⁺
5d	C ₂₂ H ₁₈ ClF ₃ N ₂ O ₄	3-[3-chloro-5-(trifluoromethyl)pyridin-2-yl]	466.82 [M + H] ⁺
5e	C ₂₁ H ₁₈ Cl ₂ N ₂ O ₄	3-(3,5-dichloropyridin-2-yl)	433.01 [M + H] ⁺
5f	C ₂₁ H ₁₈ BrN ₃ O ₆	3-(5-bromo-3-nitropyridin-2-yl)	512.43 [M + Na] ⁺
5g	C ₂₁ H ₂₀ N ₂ O ₄	4-(pyridin-2-yl)	365.03 [M + H] ⁺
5h	C ₂₂ H ₁₉ F ₃ N ₂ O ₄	4-[5-(trifluoromethyl)pyridin-2-yl]	432.99 [M + H] ⁺
5i	C ₂₁ H ₁₈ Cl ₂ N ₂ O ₄	4-(3,5-dichloropyridin-2-yl)	454.95 [M + Na] ⁺

注: 目标化合物均为褐色油状物。

Note: The target compounds are brown oil.

表 2 目标化合物 **5** 的核磁共振氢谱和红外数据

Table 2 ¹H NMR and IR data of target compounds **5**

化合物 Compd.	¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃ /TMS), δ	IR, ν/cm^{-1}
5a	2.30 (s, 3H, Pyridine-3-CH ₃), 3.74 (s, 3H, NOCH ₃), 3.77 (s, 3H, COOCH ₃), 5.17 (s, 2H, ArCH ₂), 6.99 ~ 7.01 (m, 1H, Ar-H), 7.09 ~ 7.12 (m, 2H, Ar-H), 7.19 (dd, $J=7.7$, 4.8 Hz, 1H, Pyridine-H), 7.36 ~ 7.40 (m, 4H, Ar-H), 7.58 (dd, $J=7.6$, 4.8 Hz, 1H, Pyridine-H), 7.65 (d, $J=6.4$ Hz, 1H, Ar-H), 8.52 (d, $J=4.6$ Hz, 1H, Pyridine-H)	2 928, 1 740, 1 582, 1 490, 1 440, 1 322, 1 208, 1 099, 1 029, 764, 726, 700
5b	2.62 (s, 3H, Pyridine-6-CH ₃), 3.76 (s, 3H, NOCH ₃), 3.80 (s, 3H, COOCH ₃), 5.21 (s, 2H, ArCH ₂), 7.00 (dd, $J=8.0$, 2.3 Hz, 1H, Ar-H), 7.09 (d, $J=7.6$ Hz, 1H, Pyridine-H), 7.36 ~ 7.40 (m, 4H, Ar-H), 7.49 (d, $J=7.8$ Hz, 1H, Pyridine-H), 7.55 (d, $J=7.7$ Hz, 1H, Pyridine-H), 7.59 ~ 7.68 (m, 3H, Ar-H)	2 955, 1 740, 1 578, 1 455, 1 325, 1 243, 1 098, 1 032, 776, 694
5c	3.78 (s, 3H, NOCH ₃), 3.82 (s, 3H, COOCH ₃), 5.21 (s, 2H, ArCH ₂), 7.03 (dd, $J=8.1$, 2.5 Hz, 1H, Ar-H), 7.38 ~ 7.42 (m, 4H, Ar-H), 7.54 (d, $J=7.8$ Hz, 1H, Pyridine-H), 7.62 ~ 7.63 (m, 1H, Ar-H), 7.64 ~ 7.68 (m, 2H, Ar-H), 7.73 (dd, $J=8.5$, 2.5 Hz, 1H, Pyridine-H), 8.63 (d, $J=2.4$ Hz, 1H, Pyridine-H)	2 928, 1 376, 1 579, 1 459, 1 442, 1 325, 1 203, 1 111, 1 030, 789, 758, 691
5d	3.75 (s, 3H, NOCH ₃), 3.80 (s, 3H, COOCH ₃), 5.18 (s, 2H, ArCH ₂), 7.07 ~ 7.11 (m, 1H, Ar-H), 7.33 ~ 7.37 (m, 3H, Ar-H), 7.38 ~ 7.42 (m, 3H, Ar-H), 7.63 ~ 7.67 (m, 1H, Ar-H), 8.05 (d, $J=1.6$ Hz, 1H, Pyridine-H), 8.85 (d, $J=1.1$ Hz, 1H, Pyridine-H)	2 931, 1 738, 1 591, 1 494, 1 459, 1 442, 1 345, 1 189, 1 140, 1 118, 1 061, 821, 786, 766

表 2(续表)
Table 2(Continued)

化合物 Compd.	¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃ /TMS), δ	IR, ν/cm ⁻¹
5e	3.75 (s, 3H, NOCH ₃), 3.79 (s, 3H, COOCH ₃), 5.18 (s, 2H, ArCH ₂), 7.04 ~ 7.07 (m, 1H, Ar-H), 7.29 ~ 7.33 (m, 2H, Ar-H), 7.37 ~ 7.41 (m, 4H, Ar-H), 7.62 ~ 7.67 (m, 1H, Ar-H), 7.82 (d, <i>J</i> =2.2 Hz, 1H, Pyridine-H), 8.55 (d, <i>J</i> =2.2 Hz, 1H, Pyridine-H)	2 954, 1 739, 1 581, 1 491, 1 441, 1 369, 1 324, 1 231, 1 116, 1 025, 788, 755, 697
5f	3.75 (s, 3H, NOCH ₃), 3.81 (s, 3H, COOCH ₃), 5.15 (s, 2H, ArCH ₂), 7.08 ~ 7.10 (m, 1H, Ar-H), 7.36 ~ 7.40 (m, 4H, Ar-H), 7.50 ~ 7.53 (m, 2H, Ar-H), 7.62 ~ 7.64 (m, 1H, Ar-H), 8.28 (d, <i>J</i> =2.1 Hz, 1H, Pyridine-H), 8.91 (d, <i>J</i> =2.1 Hz, 1H, Pyridine-H)	2 954, 1 735, 1 581, 1 544, 1 443, 1 349, 1 241, 1 098, 1029, 766, 734
5g	3.77 (s, 3H, NOCH ₃), 3.82 (s, 3H, COOCH ₃), 5.19 (s, 2H, ArCH ₂), 7.05 ~ 7.07 (m, 2H, Ar-H), 7.18 (ddd, <i>J</i> =7.2, 4.8, 1.2 Hz, 1H, Pyridine-H), 7.37 ~ 7.42 (m, 3H, Ar-H), 7.63 ~ 7.73 (m, 3H, 2Pyridine-H, Ar-H), 7.93 ~ 7.95 (m, 2H, Ar-H), 8.65 (ddd, <i>J</i> =4.8, 1.5, 0.9 Hz, 1H, Pyridine-H)	2 931, 1 737, 1 606, 1 514, 1 491, 1 466, 1 437, 1 244, 1 317, 1 176, 1 098, 1 024, 816, 766
5h	3.78 (s, 3H, NOCH ₃), 3.84 (s, 3H, COOCH ₃), 5.21 (s, 2H, ArCH ₂), 7.09 ~ 7.12 (m, 2H, Ar-H), 7.38 ~ 7.45 (m, 3H, Ar-H), 7.62 ~ 7.64 (m, 1H, Ar-H), 7.84 (d, <i>J</i> =8.4 Hz, 1H, Pyridine-H), 8.02 ~ 8.06 (m, 3H, Pyridine-H, 2Ar-H), 8.95 (s, 1H, Pyridine-H)	2 930, 1 731, 1 600, 1 515, 1 485, 1 446, 1 331, 1 247, 1 176, 1 129, 1 087, 1 016, 831, 764
5i	3.77 (s, 3H, NOCH ₃), 3.83 (s, 3H, COOCH ₃), 5.19 (s, 2H, ArCH ₂), 7.04 ~ 7.07 (m, 2H, Ar-H), 7.36 ~ 7.45 (m, 3H, Ar-H), 7.61 ~ 7.67 (m, 1H, Ar-H), 7.68 ~ 7.74 (m, 2H, Ar-H), 7.83 (d, <i>J</i> =2.1 Hz, 1H, Pyridine-H), 8.54 (d, <i>J</i> =2.1 Hz, 1H, Pyridine-H)	2 926, 1 738, 1 608, 1 512, 1 432, 1 370, 1 335, 1 247, 1 177, 1 111, 1 023, 835, 711

中间体 **3** 的合成温度需要根据取代-2-溴吡啶 (**2**) 上取代基 R 的不同作相应调整, 一般可以按照文献中的 80 °C 进行^[12], 但当取代基 R 为 NO₂、CF₃、Cl 等吸电子基团时, 反应温度不得高于 50 °C。目标化合物 **5** 的合成成分两步进行: 先成盐、后取代, 其中成盐反应是否完全很关键, 反应时间需大于 0.5 h; 加入相转移催化剂 18-冠醚-6 是为了促进固液两相的反应; 为了减少副产物的生成, 须控制反应温度不高于 64 °C。

2.2 杀螨活性

初步测定结果(表 3)表明: 目标化合物对朱砂叶螨具有一定的致死作用。在 500 mg/L 下, 大部分化合物的致死率大于 80%, 其中, **5a**、**5b**、**5e** 和 **5i** 的致死率达 100%。由此推断, 吡啶基与苯基 3 位连接的目标化合物活性顺序为 **5a** (3-CH₃) ≈ **5b** (6-CH₃) ≈ **5e** (3,5-Cl₂) > **5d** (3-Cl-5-CF₃) > **5c** (5-Cl) > **5f** (5-Br-3-NO₂), 吡啶基与苯基 4 位连接的目标化合物活性顺序为 **5i** (3,5-Cl₂) > **5h** (5-CF₃) > **5g** (H), 表明吡啶环上的取代基对于活性的促进顺序为 CH₃ > Cl > CF₃ > H > NO₂ (或 Br), 取代基对于活性的促进作用不是简单的供、吸电子诱导效应。进一步的结构优化工作正在进行中。

表 3 目标化合物 **5** 对朱砂叶螨的杀螨活性(500 mg/L)
Table 3 Acaricidal activity of target compounds **5** against *Tetranychus cinnabarinus* (500 mg/L)

化合物 Compd.	致死率 Lethality rate /%
5a	100
5b	100
5c	80
5d	90
5e	100
5f	0
5g	80
5h	90
5i	100
阿维菌素 abamectin	100

致谢: 感谢浙江省化工研究院有限公司为本文提供生物活性测试。

参考文献 (Reference):

- [1] ZHAO P, WANG L, ZHU X, *et al.* Subnanomolar inhibitor of cytochrome bc(1) complex designed by optimizing interaction with conformationally flexible residues [J]. *J Am Chem Soc*,

- 2010, 132(1): 185-194.
- [2] CABRAS P, ANGIIONI A, GARAU V, *et al.* Fate of azoxystrobin, fluazinam, kresoxim-methyl, mepanipyrim, and tetraconazole from vine to wine[J]. *J Agric Food Chem*, 1998, 46(8): 3249-3251.
- [3] SAUTER H, STEGLICH W, ANKE T, *et al.* Strobilurins: evolution of a new class of active substances[J]. *Angew Chem Int Ed*, 1999, 111: 1416-1438.
- [4] BARTLETT D, CLOUGH J, GODWIN J, *et al.* The strobilurin fungicides[J]. *Pest Manag Sci*, 2002, 58(7): 649-662.
- [5] BENOIT M, BRAYER J, LE S, *et al.* Substd. beta-methoxy acrylic ester(s): FR, 2735473[P]. 1996-12-20.
- [6] ZIEGLER H. Preparation of new *N*-alkoxy-*N*-phenylcarbamates for the control of pests and plant-pathogenic fungi; WO, 0041476[P]. 2000-07-20.
- [7] BIBIENNU M, JIYON M, KURISUTOFUAA R, *et al.* Insecticidal, miticidal and nematocidal composition; JP, 1308206[P]. 1989-12-12.
- [8] NIKI T, MIZUKOSHI T, TAKAHASHI H, *et al.* Heterocyclic imino compounds and fungicides and insecticides for agricultural and horticultural use; US, 2003212116[P]. 2003-11-13.
- [9] 刘长令, 关爱莹, 张弘, 等. 苯并吡喃酮类化合物及其制备与应用; WO, 2005044813[P]. 2005-05-19.
- LIU Changling, GUAN Aiyong, ZHANG Hong, *et al.* Preparation and application of benzofuran ketones compound; WO, 2005044813[P]. 2005-05-19. (in Chinese)
- [10] REINHARD K, KLAUS O, FRANZ S, *et al.* 2-([2-alkoxy-6-trifluoropyrimidin-4-yl]-oxy methylen)-phenyl]-methoxy-acrylate; DE, 4440930[P]. 1996-05-23
- [11] 刘长令, 李慧超, 张弘, 等. 含取代苯胺基嘧啶基团的 *E*-型苯基丙烯酸酯类化合物及其应用; CN, 101906075A[P]. 2010-12-08.
- LIU Changling, LI Huichao, ZHANG Hong, *et al.* *E*-type phenyl acrylic acid ester compound containing substituted anilino pyrimidine group and applications there of; CN, 101906075A[P]. 2010-12-08. (in Chinese)
- [12] LIU Chun, YANG Weibo. A fast and oxygen-promoted protocol for the ligand-free Suzuki reaction of 2-halogenated pyridines in aqueous media[J]. *Chem Commun*, 2009(41): 6267-6269.
- [13] 张斌斌. 吡啶酮酯的合成研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2013.
- ZHANG Binbin. The synthesis of strobilurin fungicide pyraclostrobin [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2013. (in Chinese)

(责任编辑: 金淑惠)

欢迎订阅 2015 年《农药快讯》(半月刊)《现代农药》(双月刊)

《农药快讯》始创于 1985 年,是国内创刊最早的农药信息类期刊,目前已发展成为我国农化行业享有很高声誉、深受广大读者喜爱、颇具影响的专业刊物。着重报道农药的政策法规和管理动态;及时传播我国农药工业的科技创新和科研成果;详实再现海外农药公司和研发的最新动态;研究探讨业内热点话题;广泛采集植物保护和农技推广的最新信息;系列介绍农药的相关知识。是农资系统、植保领域、科研院所、生产企业、农技推广部门等以及越来越多的个体经营和种植者乐于查阅的宝贵资料。定价 300.00 元/年,12.50 元/期,自办发行。网址:<http://www.agroinfo.com.cn>

《现代农药》是中国科技核心期刊、中国农药行业科技类重点刊物。发行量大,影响面广,是美国化学文摘(CA)收录期刊、中国核心期刊(遴选)数据库收录期刊、中国学术期刊综合评价数据库统计源期刊、万方数据数字化期刊群收录期刊、中国期刊网、中国学术期刊(光盘版)全文收录期刊、中国期刊全文数据库收录期刊、中文科技期刊数据库收录期刊。及时报道中国农药研究技术最新进展,密切关注国内外农药机构、农药品种及市场的最新动态,着力展示中国农药行业发展水平、促进农药界的技术交流与进步。主要栏目有:专论与综述、研究与开发、创制与生测、分析与残留、环境与毒理、加工与助剂、生物农药与生物技术、新品种新技术、原料与中间体、工艺与设备、药效试验、专题讲座、国外信息等。适于从事农药生产、科研、开发、教学、管理、销售、推广及应用等人员订阅。定价 120.00 元/年,20.00 元/期。既自办发行,也可通过邮局订阅,邮发代号 28-304。<http://nyxd.chinajournal.net.cn>

信汇地址:开户行:工商行南京汉中门支行 账号:4301030109100015508

收款单位:江苏省农药研究所股份有限公司

邮汇地址:南京市北京西路 17 号 508 室《农药快讯》《现代农药》编辑部 邮编:210024

联系人:顾群,柏亚罗,电话:025-86581148,传真:025-86581147

E-mail:nyxxz@263.net, agrochem@263.net, agrochem_xdny@163.com