

文章编号: 1000-5862(2018)05-0482-04

# 氢化诺卜基羟乙基醚及其烷基醚的合成与抑菌活性

王天琦<sup>1</sup>, 肖转泉<sup>2</sup>, 王宗德<sup>1\*</sup>, 范国荣<sup>1</sup>, 陈尚钊<sup>1</sup>

(1. 江西农业大学林学院, 江西 南昌 330045; 2. 江西师范大学化学化工学院, 江西 南昌 330027)

**摘要:** 由乙二醇与氢化诺卜基氯作用得到氢化诺卜基羟乙基醚, 后者与 4 种卤代烷反应制得 4 种氢化诺卜基羟乙基醚的烷基醚, 得率和纯度均在 90% 以上. 用红外光谱、质谱和核磁共振分析等方法表征了 5 个化合物的结构, 并用菌丝生长速率法测试了 5 个化合物对 7 种植物病原真菌的抑制作用. 结果表明: 在药液浓度为  $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  下 5 个化合物对所选病原真菌均有一定的抑制作用. 其中化合物 2 对辣椒菌核病菌, 化合物 3d 对水稻纹枯病菌抑菌率均达到 100%, 化合物 2、3a、3c 对辣椒疫霉病菌抑菌率达到 95% 以上, 所有化合物对毛竹枯梢病菌的抑菌率都能达到 89% 以上. 化合物 2、3a、3b 对拟茎点霉菌, 化合物 2、3a、3c 对油茶炭疽病菌, 化合物 3c 对猕猴桃果实拟茎点霉菌抑菌率均达到 79% 以上, 超过同浓度下的百菌清对相应植物病原真菌的抑制率.

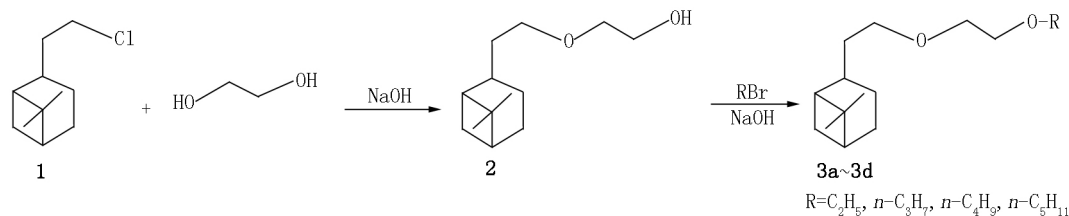
**关键词:** 氢化诺卜基氯; 氢化诺卜基羟乙基醚; 相转移催化; 结构分析; 抑菌活性

**中图分类号:** TQ 463 **文献标志码:** A **DOI:** 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2018.05.09

## 0 引言

$\alpha$ -蒎烯和  $\beta$ -蒎烯是重要的林产化工资源, 具有产量大、价格低廉和可再生等优势, 以它们为原料进行化学加工与应用, 已经有较多的研究报道. 本课题组曾以  $\beta$ -蒎烯合成了诺卜醇并加氢合成氢化诺卜醇<sup>[1]</sup>, 在后者的基础上合成了多个系列的衍生物, 如卤代物<sup>[2]</sup>、醚类<sup>[3]</sup>、酯类<sup>[4]</sup>、缩醛类<sup>[5]</sup>、酰胺类<sup>[6-7]</sup>、仲胺叔胺<sup>[8-9]</sup>及季铵盐类<sup>[10-12]</sup>, 这些新的化合物, 都

具有一定的生物活性, 对蚊虫、德国小蠊、蚂蚁、菜青虫等也有一定的驱避作用, 且对某些植物病原真菌具有良好的抑制作用, 但进行生物活性测试的化合物品种和测试项目都还很有限, 还需继续这方面的研究工作. 本文以氢化诺卜基氯为原料, 在氢氧化钠的参与下和过量的乙二醇反应, 合成得到氢化诺卜基-羟乙基醚(2), 并由它与 4 种卤代烷反应合成了 4 种醚类化合物(3a~3d), 并且就该 5 个化合物对 7 种植物病原真菌的抑菌活性进行了测试. 合成过程的反应式如 Scheme 1 所示.



Scheme 1 目标化合物合成反应式

## 1 实验部分

### 1.1 原料与试剂

氢化诺卜基氯(1)按文献[2]的方法由氢化诺

卜醇与氯化亚砷反应制得, GC 纯度 97%; 乙二醇、1,4-二氧六环、碘化四丁基铵、溴乙烷、溴代正丙烷、溴代正丁烷、溴代正戊烷、氢氧化钠等均为市售化学纯试剂.

收稿日期: 2018-05-20

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFD0600704), 国家自然科学基金(31660178)和江西省林业科技创新专项(201502)资助项目.

通信作者: 王宗德(1971-), 男, 江西安福人, 教授, 博士, 博士生导师, 主要从事林产化工教学和科研工作. E-mail: zongde-wang@163.com

## 1.2 分析仪器

福立 GC 9790 型气相色谱仪(浙江温岭福立分析仪器有限公司),色谱工作站为 HW-2000(千谱软件有限公司); Nicolet IR6700 红外光谱仪, TMS 为内标,  $\text{CDCl}_3$  为溶剂,  $^1\text{H}$  NMR 观察频率为 400 MHz,  $^{13}\text{C}$  NMR 观察频率为 100 MHz( KBr 压片法或液膜法,赛默飞世尔科技(中国)有限公司); Bruker AVANCE 400 型核磁共振仪(瑞士布鲁克拜厄斯宾有限公司); Agilent 6890N/5973 质谱仪, EI 源, 70 eV(美国安捷伦公司); 温度计未经校准。

## 1.3 植物病原真菌(名称与代号)

拟茎点霉(*Phomopsis* A)、油茶炭疽病菌(*Colletotrichum gloeosporioides* C)、辣椒菌核病菌(*Sclerotinia sclerotiorum* J)、水稻纹枯病菌(*Hizocitonia solani* K)、辣椒疫霉病菌(*Phytophthora capsici* L)、毛竹枯梢病菌(*Ceratophypha phyllostachdis* M)、猕猴桃果实拟茎点霉(*Botrytis phariadothide* N)。

## 1.4 氢化诺卜基羟乙基醚(2)的合成

在 150 mL 锥形瓶中放入磁力搅拌子,加入 25.0 g 乙二醇、19.2 g(97%, 0.1 mol) 氢化诺卜基氯、30.0 g 1,4-二氧六环和 5.0 g 粉状氢氧化钠,安装回流冷凝管,搅拌,加热回流。5 h 后取反应液作气相色谱分析跟踪反应进展情况,当发现反应液中已无氢化诺卜基氯时,即停止加热,冷却至室温。反应液在分液漏斗中用饱和食盐水洗涤 2 次,经无水硫酸钠干燥后蒸馏回收溶剂,真空蒸馏蒸出产品(化合物 2)。

## 1.5 氢化诺卜基羟乙基醚的烷基醚(3)的合成通法

在 150 mL 锥形瓶中加入 0.03 mol 化合物 2、0.100 mol 溴代烷烃、30.0 g 溶剂(乙醚或石油醚或甲苯)、4.0 g 40% NaOH 水溶液、0.3 g 碘化四丁基铵,搅拌并加热回流。24 h 后用气相色谱分析跟踪反应进展情况。当发现反应液样品中化合物 2 的含量不再减少时,停止反应,冷却后加 10 mL 水,分出下层,有机层用饱和食盐水洗涤至无碱性,经干燥后回收溶剂,真空蒸馏蒸出产品(化合物 3)。

## 1.6 抑菌活性测试

采用菌丝生长速率法,将合成得到的化合物 2 和化合物 3a~3d 对 7 种植物病原真菌抑菌活性进行测试。培养基的制备及抑菌操作方法见文献[11-12]。用公式  $D = D_1 - D_0$ ,  $I = [(D_{\text{对}} - D_{\text{处}}) / D_{\text{对}}] \times 100\%$  计算抑制率,其中  $D$  为菌落生长直径(mm),  $D_1$  为菌落平均生长直径(mm),  $D_0$  为菌饼直径(5 mm),  $I$  为菌丝抑制率(%),  $D_{\text{对}}$  为对照菌落生长直径(mm),  $D_{\text{处}}$  为处理菌落生长直径(mm)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成化合物 2 的反应条件

氢化诺卜基氯(1)可和醇反应生成相应的醚,但乙二醇有 2 个羟基,要保留其中一个羟基而得到化合物 2,必须采用大过量的乙二醇。反应需在碱作用下完成,一般还采用相转移催化的方法以加快反应。本文采用 1,4-二氧六环为溶剂,可以帮助氢氧化钠更好地发挥作用,从而使化合物 1 的转化率提高,化合物 2 的得率和纯度都高。从化合物 1 分子的稳定构象来看  $\beta$ -位的氢原子和氯原子不会处在反式共平面状态,所以在碱的存在下也不能发生消除氯化氢分子的反应,只能发生取代反应。这是化合物 2 的得率高的内在原因。其中化合物 3d 的碳原子编号如图 1 所示。

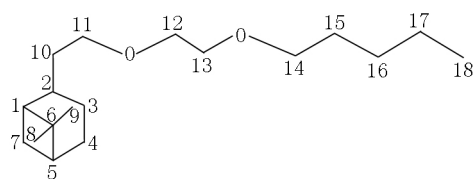


图1 化合物 3d 分子中的碳原子编号

### 2.2 化合物 2 和 3a~3d 的结构分析

2.2.1 氢化诺卜基乙基醚(2) 无色液体, b. p.: 135 ~ 137 °C / 200 Pa, 得率 91%, GC 纯度 97.3%. FT-IR  $\nu_{\text{max}}$ : 1 121 (C—O—C), 3 350 (OH)  $\text{cm}^{-1}$ ; MS  $m/z$  (RA%): 107 (100), 150 (33.7);  $^1\text{H}$  NMR,  $\delta_{\text{H}}$ : 3.693 (t,  $J_1 = J_2 = 4.6$  Hz, 2H  $\eta_3\text{-CH}_2$ ), 3.495 (t,  $J_1 = J_2 = 4.6$  Hz, 2H  $\eta_2\text{-CH}_2$ ), 3.446 (m, 2H  $\eta_1\text{-CH}_2$ ), 2.460 (s, 1H, OH), 2.304 (m, 1H  $\eta\text{-CH}$ ), 1.871 (m, 1H  $\eta\text{-CH}$ ), 1.912 ~ 1.812 (m, 5H  $\eta_0\text{-CH}_2$ , 6-CH, 6-CH  $\eta\text{-CH}$ ), 1.671 (m, 2H  $\eta\text{-CH}_2$ ), 1.439 (m, 1H  $\eta\text{-CH}$ ), 1.115 (s, 3H  $\eta_0\text{-CH}_3$ ), 0.983 (s, 3H  $\eta_0\text{-CH}_3$ ), 0.862 (d,  $J = 9.6$  Hz,  $\eta\text{-CH}$ );  $^{13}\text{C}$  NMR,  $\delta_{\text{C}}$ : 77.773 (C<sub>42</sub>), 70.126 (C<sub>41</sub>), 61.740 (C<sub>43</sub>), 46.368 (C<sub>2</sub>), 41.360 (C<sub>5</sub>), 38.645 (C<sub>6</sub>), 37.783 (C<sub>4</sub>), 37.408 (C<sub>10</sub>), 33.537 (C<sub>7</sub>), 28.124 (C<sub>9</sub>), 26.383 (C<sub>4</sub>), 23.199 (C<sub>8</sub>), 22.303 (C<sub>3</sub>).

2.2.2 氢化诺卜基羟乙基醚的乙基醚(3a, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) 无色液体, b. p.: 116 ~ 118 °C / 200 Pa, 得率 90.8%, GC 纯度 95.5%. FT-IR  $\nu_{\text{max}}$ : 1 115 (C—O—C)  $\text{cm}^{-1}$ ; MS  $m/z$  (RA%): 107 (100), 150 (47.4);  $^1\text{H}$  NMR,  $\delta_{\text{H}}$ : 3.543 (s, 4H  $\eta_2\text{-CH}_2$ ,  $\eta_3\text{-CH}_2$ ), 3.478 (m, 2H  $\eta_1\text{-CH}_2$ ), 3.442 (m, 2H  $\eta_1\text{-CH}_2$ ), 2.283 (m, 1H  $\eta\text{-CH}$ ), 2.061 (m, 1H  $\eta\text{-CH}$ ), 1.905 ~ 1.798 (m, 5H  $\eta_0\text{-CH}$ , 6-CH  $\eta\text{-CH}$ ,  $\eta_0\text{-CH}_2$ ), 1.667 (m, 2H  $\eta\text{-CH}_2$ ), 1.452 (m, 1H  $\eta\text{-CH}$ ), 1.187 (t,  $J_1 = J_2 = 7.2$  Hz, 3H  $\eta_5\text{-CH}_3$ ), 1.147 (s, 3H  $\eta_0\text{-CH}_3$ ), 0.978 (s, 3H,

$_{8-CH_3}$ )  $\delta$ : 856 (d,  $J = 9.6$  Hz,  $\eta_{-CH}$ );  $^{13}C$  NMR  $\delta$ : 70.304 ( $C_{12}$ ), 70.067 ( $C_{11}$ ), 69.880 ( $C_{13}$ ), 66.633 ( $C_{14}$ ), 46.415 ( $C_2$ ), 41.423 ( $C_5$ ), 38.680 ( $C_6$ ), 37.798 ( $C_1$ ), 37.422 ( $C_{10}$ ), 33.598 ( $C_7$ ), 28.186 ( $C_9$ ), 26.464 ( $C_4$ ), 23.227 ( $C_8$ ), 22.353 ( $C_3$ ), 15.147 ( $C_{15}$ ).

2.2.3 氢化诺卜基羟乙基醚的正丙基醚(3b,  $R = n-C_3H_7$ ) 无色液体, b. p.: 125 ~ 127 °C / 200 Pa, 得率 92.3%, GC 纯度 94.3%; FT-IR,  $\nu_{max}$ : 1113 ( $C-O-C$ )  $cm^{-1}$ ; MS,  $m/z$  (RA%): 107 (100), 150 (51.2);  $^1H$  NMR  $\delta$ : 3.543 (s, 4H,  $\eta_{12-CH_2}$ ,  $\eta_{13-CH_2}$ ), 3.416 (m, 4H,  $\eta_{11-CH_2}$ ,  $\eta_{14-CH_2}$ ), 2.285 (m, 1H,  $\eta_{-CH}$ ), 2.061 (m, 1H,  $\eta_{-CH}$ ), 1.908 ~ 1.802 (m, 5H,  $_{10-CH}$ ,  $_{6-CH}$ ,  $_{5-CH}$ ,  $\eta_{-CH}$ ), 1.675 (m, 2H,  $\eta_{-CH_2}$ ), 1.584 (m, 2H,  $\eta_{15-CH_2}$ ), 1.444 (m, 1H,  $\eta_{3-CH}$ ), 1.149 (s, 3H,  $_{9-CH_3}$ ), 0.980 (s, 3H,  $_{8-CH_3}$ ), 0.889 (t,  $J_1 = J_2 = 7.2$  Hz, 3H,  $\eta_{16-CH_3}$ ), 0.857 (d,  $J = 9.6$  Hz, 1H,  $\eta_{-CH}$ );  $^{13}C$  NMR  $\delta$ : 73.102 ( $C_{14}$ ), 70.265 ( $C_{12}$ ), 70.121 ( $C_{11}$ ), 70.076 ( $C_{13}$ ), 46.417 ( $C_2$ ), 41.428 ( $C_5$ ), 38.681 ( $C_6$ ), 37.796 ( $C_1$ ), 37.452 ( $C_{10}$ ), 33.600 ( $C_7$ ), 28.175 ( $C_9$ ), 26.466 ( $C_4$ ), 23.225 ( $C_8$ ), 22.806 ( $C_{15}$ ), 22.352 ( $C_3$ ), 10.486 ( $C_{16}$ ).

2.2.4 氢化诺卜基羟乙基醚的正丁基醚(3c,  $R = n-C_4H_9$ ) 无色液体, b. p.: 135 ~ 137 °C / 200 Pa, 得率 91.8%, GC 纯度 93.8%; FT-IR,  $\nu_{max}$ : 1111 ( $C-O-C$ )  $cm^{-1}$ ; MS,  $m/z$  (RA%): 107 (100), 150 (53.6);  $^1H$  NMR  $\delta$ : 3.548 (s, 4H,  $\eta_{12-CH_2}$ ,  $\eta_{13-CH_2}$ ), 3.465 (m, 4H,  $\eta_{11-CH_2}$ ,  $\eta_{14-CH_2}$ ), 2.294 (m, 1H,  $\eta_{-CH}$ ), 2.069 (m, 1H,  $\eta_{-CH}$ ), 1.916 ~ 1.810 (m, 5H,  $_{10-CH_2}$ ,  $_{6-CH}$ ,  $_{5-CH}$ ,  $\eta_{-CH}$ ), 1.682 (m, 2H,  $\eta_{-CH_2}$ ), 1.480 ~ 1.268 (m, 4H,  $\eta_{15-CH_2}$ ,  $\eta_{16-CH_2}$ ), 1.158 (s, 3H,  $_{9-CH_3}$ ), 0.989 (s, 3H,  $_{8-CH_3}$ ), 0.900 (t,  $J_1 = J_2 = 7.2$  Hz, 3H,  $\eta_{17-CH_3}$ ), 0.866 (d,  $J = 9.6$  Hz, 1H,  $\eta_{-CH}$ );  $^{13}C$  NMR  $\delta$ : 71.224 ( $C_{14}$ ), 70.268 ( $C_{12}$ ), 70.128 ( $C_{11}$ ,  $C_{13}$ ), 46.430 ( $C_2$ ), 41.439 ( $C_5$ ),

38.693 ( $C_6$ ), 37.801 ( $C_1$ ), 37.462 ( $C_{10}$ ), 33.610 ( $C_7$ ), 31.724 ( $C_{15}$ ), 28.183 ( $C_9$ ), 26.476 ( $C_4$ ), 23.233 ( $C_8$ ), 22.360 ( $C_3$ ), 19.281 ( $C_{16}$ ), 13.925 ( $C_{17}$ ).

2.2.5 氢化诺卜基羟乙基醚的正戊基醚(3d,  $R = n-C_5H_{11}$ ) 无色液体, b. p.: 142 ~ 144 °C / 200 Pa, 得率 91.2%, GC 纯度 92.6%; FT-IR,  $\nu_{max}$ : 1110 ( $C-O-C$ )  $cm^{-1}$ ; MS,  $m/z$  (RA%): 107 (100), 150 (55);  $^1H$  NMR  $\delta$ : 3.539 (s, 4H,  $\eta_{12-CH_2}$ ,  $\eta_{13-CH_2}$ ), 3.431 (m, 4H,  $\eta_{11-CH_2}$ ,  $\eta_{14-CH_2}$ ), 2.278 (m, 1H,  $\eta_{-CH}$ ), 2.063 (m, 1H,  $\eta_{-CH}$ ), 1.909 ~ 1.803 (m, 5H,  $_{10-CH_2}$ ,  $_{6-CH}$ ,  $_{5-CH}$ ,  $\eta_{-CH}$ ), 1.676 (m, 2H,  $\eta_{-CH_2}$ ), 1.567 (m, 2H,  $\eta_{15-CH_2}$ ), 1.460 ~ 1.371 (m, 4H,  $_{16-CH_2}$ ,  $\eta_{17-CH_2}$ ), 1.151 (s, 3H,  $_{9-CH_3}$ ), 0.981 (s, 3H,  $_{8-CH_3}$ ), 0.872 (t,  $J_1 = J_2 = 7.0$  Hz,  $\eta_{18-CH_3}$ ), 0.856 (d,  $J = 9.6$  Hz, 1H,  $\eta_{-CH}$ );  $^{13}C$  NMR  $\delta$ : 71.524 ( $C_{14}$ ), 70.257 ( $C_{12}$ ), 70.120 ( $C_{11}$ ,  $C_{13}$ ), 46.429 ( $C_2$ ), 41.423 ( $C_5$ ), 38.682 ( $C_6$ ), 37.800 ( $C_1$ ), 37.461 ( $C_{10}$ ), 33.600 ( $C_7$ ), 29.336 ( $C_{15}$ ), 28.276 ( $C_{16}$ ), 28.171 ( $C_9$ ), 26.466 ( $C_4$ ), 23.222 ( $C_8$ ), 22.534 ( $C_{17}$ ), 22.531 ( $C_3$ ), 14.030 ( $C_{18}$ ).

### 2.3 关于质谱分析

从 5 个化合物的质谱分析数据来看,在 70 eV 条件下都没有给出分子离子峰,高质荷比的碎片也基本没有,基峰(100%)的  $m/z$  都是 107,此外还有  $m/z$  为 150 的碎片丰度较大,化合物 2 的为 33%,化合物 3a ~ 3d 的都在 50% 左右.该 5 个化合物都具有醚的结构,在 EI 质谱条件下很容易发生 C—O 键断裂,并且形成氢化诺卜基再失去 1 个氢的碎片 ( $C_{11}H_{18}$ ),  $m/z$  为 150,它稳定性好,故丰度较高. $C_{11}H_{18}^{7+}$  发生四元环的开裂失去 [ $C_3H_6 + H$ ] 形成  $C_8H_{11}^{7+}$ ,  $m/z$  为 107,其稳定性更高,因而成为基峰.

### 2.4 抑菌活性

5 个化合物对 7 种植物病原真菌的抑制活性测试结果列于表 1.

表 1 化合物 2 和 3a ~ 3d 对植物病原真菌的抑制率数据表

化合物	A	C	J	K	L	M	N
2	100.0	100.0	100.0	—	95.3	100.0	—
3a	89.8	79.8	—	97.5	96.5	93.0	66.8
3b	84.7	71.3	72.5	92.6	51.5	93.9	71.5
3c	—	80.6	—	87.8	100.0	83.4	82.1
3d	69.6	41.8	67.2	100.0	48.8	89.2	76.2
百菌清	79.5	77.4	93.7	100.0	72.8	79.4	80.2

从表 1 可见,5 个化合物对所用的植物病原真菌都有一定的抑制作用,其中有 6 项抑制率高达 100.0%,还有 6 项抑制率达 90.0% 以上,有 17 项超过百菌清对这些植物病原真菌的抑制率.

## 3 结束语

以  $\beta$ -蒎烯为初始原料可制备氢化诺卜基氯,再与乙二醇反应可合成氢化诺卜基羟乙基醚,进而与 4 种不同的溴代烷反应合成了 4 种氢化诺卜基羟乙

基醚的烷基醚。用 IR、MS、 $^1\text{H}$  NMR 与  $^{13}\text{C}$  NMR 对它们进行了结构表征;用菌丝生长速率法测试了它们对 7 种植物病原真菌的抑制活性,结果表明:在药液浓度为  $500\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  下,这 5 种化合物都有一定的抑菌活性,其中化合物 2 对辣椒菌核病菌、化合物 3d 对水稻纹枯病菌抑菌率均达到 100.0%,化合物 2、3a、3c 对辣椒疫霉病菌抑菌率达到 95% 以上,所有的化合物对毛竹枯梢病菌的抑菌率都能达到 89% 以上,化合物 2、3a、3b 对拟茎点霉菌,化合物 2、3a、3c 对油茶炭疽病菌,化合物 3c 对猕猴桃果实拟茎点霉菌抑菌率均能够达到 79% 以上。所用合成方法的设备简单,条件温和,操作简便,产物的得率和纯度都较高。

## 4 参考文献

- [1] 赵玲华,肖转泉,陈金珠,等. 氢化诺卜醇的合成研究 [J]. 化学世界 2012, 53(3): 163-164, 168, 175.
- [2] 赵玲华,肖转泉,陈金珠,等. 氢化诺卜醇及其卤代物的合成与结构分析 [J]. 林产化学与工业 2012, 32(1): 39-42.
- [3] 赵玲华,肖转泉,陈金珠,等. 氢化诺卜醇及其烷基醚的合成与表征 [J]. 化学研究与应用 2012, 24(1): 123-126.
- [4] 赵玲华,刘显亮,肖转泉,等. 氢化诺卜醇及其羧酸酯的合成与结构分析 [J]. 江西师范大学学报:自然科学版 2012, 36(1): 12-15.
- [5] 徐丽锋,肖转泉,王鹏,等. 氢化诺卜醛环状缩醛类化合物的合成及其抑菌活性 [J]. 江西师范大学学报:自然科学版 2014, 38(5): 472-475.
- [6] 赵玲华,肖转泉,陈金珠,等. 氢化诺卜酸及其酰胺的合成 [J]. 化学研究与应用 2013, 25(2): 245-248.
- [7] 刘艳,肖转泉,卢平英,等. 氢化诺卜基甲酰胺类化合物的合成与结构表征 [J]. 江西师范大学学报:自然科学版 2013, 37(5): 515-518.
- [8] 陈金珠,肖转泉,徐丽锋,等. 氢化诺卜基烷基胺及其乙酰化衍生物的合成与抑菌活性 [J]. 化学研究与应用, 2017, 29(11): 1728-1732.
- [9] 陈金珠,肖转泉,徐丽锋,等. *N*-烷基氢化诺卜基胺及其丙酰化衍生物的合成与活性研究 [J]. 江西师范大学学报:自然科学版 2017, 41(5): 500-504.
- [10] 金霖霖,肖转泉,陈金珠,等. 氢化诺卜基 3 同烷基卤化铵的合成与结构分析 [J]. 江西师范大学学报:自然科学版 2015, 39(5): 484-487.
- [11] 金霖霖,肖转泉,范国荣,等. *N*-氢化诺卜基吡啶类卤化铵的合成及抑菌活性研究 [J]. 林产化学与工业, 2017, 37(3): 122-128.
- [12] 刘显亮,金霖霖,肖转泉,等. 二烷基氢化诺卜基苄基卤化铵的合成及抑菌活性 [J]. 江西师范大学学报:自然科学版 2017, 41(6): 569-573.

## The Synthesis and Antibacterial Activity of Hydronopyl Hydroxyethyl Ether and Its Alkyl Ethers

WANG Tianqi<sup>1</sup>, XIAO Zhuanquan<sup>2</sup>, WANG Zongde<sup>1\*</sup>, FAN Guorong<sup>1</sup>, CHEN Shangxing<sup>1</sup>

(1. College of Forestry, Jiangxi Agricultural University, Nanchang Jiangxi 330045, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330027, China)

**Abstract:** Hydronopyl hydroxyethyl ether is synthesized by the reaction of ethylene glycol with hydroxyethyl chloride. Then four alkyl ethers of hydronopyl hydroxyethyl ether are obtained by the reaction of hydronopyl hydroxyethyl ether with four alkyl halides, respectively. Both the yields and purities of these derivatives are all above 90%. The structures of these derivatives are characterized by FT-IR, MS and NMR ( $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ ). The antifungal activities of these derivatives against seven plant pathogenic fungi are tested by plate growth rate method. The results show that at the concentration of  $500\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , all these derivatives exhibited antifungal activities against the seven tested fungi. Among them, Compound 2 and compound 3d show 100% inhibition rate against *Sclerotinia sclerotiorum* and *hizocitonia solani*, respectively. The inhibition rate of compound 2, 3a and 3c against *Phytophthora capsici* are above 95%, and the inhibition rate of all the compounds against *Ceratosphaeria phyllostachdis* are above 89%, the inhibition rate of 2, 3a and 3b against *Phomopsis*, the inhibition rate of compound 2, 3a and 3c against *Colletotrichum gloeosporioides* and the inhibition rate of compound 3c against *Botrytis phariadothide* are above 79%. Among them 2 and 3d had a 100% inhibition rate against *Sclerotinia sclerotiorum* bacterium and *Rhizoctonia solani*, respectively. Compound 2, 3a, 3c had a bacteriostatic rate of over 95% against *Phytophthora capsici*. The antibacterial rate of all compounds against *Phyllostachys pubescens* could reach above 89%. The antibacterial rate of 2, 3a, 3b against *P. stipendrifolia*, 2, 3a, 3c against *Camellia oleifera*, and 3c against *kiwifruit P. sphaeroides* reaches more than 79%. The same concentration chlorothalonil against the corresponding plant pathogenic fungi shows lower inhibition rate than obtained compounds.

**Key words:** hydronopyl chloride; hydronopyl hydroxyethyl ether; phase transfer catalysis; structural analysis; fungicidal activity (责任编辑: 刘显亮)