

丁清颖,昌家宇,肖转泉,等.单萜类羧酸-2-羟基-3-氯丙基酯的合成与结构表征[J].江西师范大学学报(自然科学版) 2023, 47(5): 466-470.

DING Qingying, CHANG Jiayu, XIAO Zhuanquan, et al. The synthesis and structural characterization of monoterpene carboxylic acid-2-hydroxy-3-chloropropyl ester [J]. Journal of Jiangxi Normal University(Natural Science) 2023, 47(5): 466-470.

文章编号: 1000-5862(2023) 05-0466-05

单萜类羧酸-2-羟基-3-氯丙基酯的合成与结构表征

丁清颖¹, 昌家宇¹, 肖转泉², 罗海¹, 范国荣¹, 王宗德¹, 陈尚钊^{1*}

(1. 江西农业大学林学院, 国家林业草原木本香料(华东)工程技术研究中心, 国家林业草原/江西省樟树工程技术研究中心, 江西 南昌 330045; 2. 江西师范大学化学化工学院, 江西 南昌 330022)

摘要: 该文首先以双环单萜类天然原料 α -蒎烯、蒎烯、 β -蒎烯合成得到蒎酮酸、蒎烯酸、异蒎烯基甲酸、氢化诺卜酸, 然后将这 4 种羧酸分别与环氧氯丙烷反应, 合成了 4 种单萜类羧酸-2-羟基-3-氯丙基酯, 用气相色谱分析法跟踪反应并确定反应终点. 此类化合物可作为合成新型季铵盐的中间体, 并通过 IR、¹H NMR、¹³C NMR 和 MS 表征了其结构, 对反应条件与质谱数据进行了分析讨论.

关键词: 单萜类羧酸; 环氧氯丙烷; 合成; 结构表征; 质谱解析

中图分类号: O 621 **文献标志码:** A **DOI:** 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2023.05.04

0 引言

季铵盐是一类阴离子表面活性剂, 具有化学性质稳定、水溶性较好、使用方便、广谱抗菌且低毒高效等优良性能, 可以应用在许多领域中^[1-3]. 它可由卤代烷或卤化苄与叔胺或芳香族含氮杂环化合物(如吡啶、咪唑类化合物)发生季铵化反应得到. 有些季铵盐化合物在室温或比室温稍高的温度下处于流动的液体状态, 成为液体离子化合物而显示出更优良的特性, 具有更多的用途^[4-5]. 在这些季铵盐类化合物分子中的氮原子上连接的 4 个基团都是烃基, 如甲基、乙基、长链烷基、苄基等, 也有松香基季铵盐合成与应用的报道^[6-9]. 本研究团队以 β -蒎烯为初始原料, 经化学加工修饰合成得到了多个系列的含氢化诺卜基的单季铵盐, 并进行了抗菌活性测定^[10-14], 还合成了对称型氢化诺卜基双子季铵盐^[15-16]. 这些化合物对植物病原真菌均有较好的抑制活性, 有不少化合物对某些植物病原真菌的抑制

活性远高于目前常用的杀菌剂(如百菌清、多菌灵^[17-18]等).

环氧氯丙烷是化学性质活泼的重要化工原料, 在分子中的环氧乙烷结构既能与酸性化合物反应, 也能与碱性化合物反应, 将三元环打开, 生成新的化合物. 本文拟用 4 种单萜类衍生得到的羧酸分别与环氧氯丙烷反应得到 4 种羧酸-2-羟基-3-氯丙基酯, 在分子中因为既有水溶性的羟基, 又有能被分解的酯基结构(如 CH₂Cl 基团), 因此可作为合成季铵盐化合物的重要中间体. 用此中间体和氢化诺卜基的叔胺进行季铵化反应, 可合成疏水基团为酯基结构且链上连接有羟基的新型季铵盐类化合物.

在环氧氯丙烷分子中三元环的 2 个碳原子虽然在电子云密度与空间因素方面有所差别, 在和羧酸分子反应时主要是 CH₂ 碳原子遭到进攻, H₂C—O 键断裂开环而生成羧酸-2-羟基-3-氯丙基酯, 但是另一个碳原子也是有可能接受羧酸分子的进攻, 使 HC—O 键断裂开环而产生羧酸-1-羟基-3-氯-2-丙基酯. 而且在所生成的 2 个产物分子中的羟基亦有可

收稿日期: 2022-06-01

基金项目: 国家自然科学基金(31960295), 中央财政林业科技推广示范课题(JXTG(2021)01), 江西省重大科技研发专项课题(20203ABC28W016)和江西省主要学科科学技术带头人培养计划(20204BCJ22022)资助项目.

通信作者: 陈尚钊(1976—), 男, 江西九江人, 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: 76866758@qq.com

能和羧酸分子发生酯化反应而生成二羧酸酯.这些副反应会影响目标产物的产率和纯度.为此,本文在合成过程中采用气相色谱分析方法跟踪反应的进程,并通过 GC-MS 分析确认在反应中各产物的结构,以此作为依据选择反应条件(原料比、溶剂、反应温度、催化剂等)和确定反应终点.

合成所用的 4 种羧酸的结构及其碳原子编号如图 1 所示.

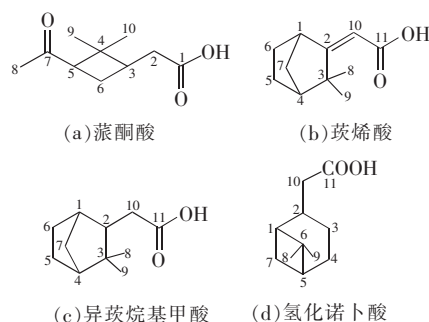


图 1 4 种羧酸的结构及其碳原子编号
目标产物的合成反应路线如图 2 所示.

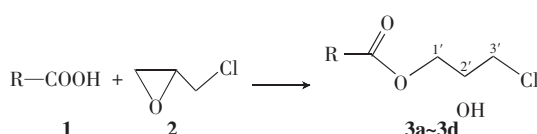


图 2 目标产物的合成路线

1 实验部分

1.1 主要仪器与原料和试剂

气相色谱仪 GC 9790,浙江温岭福立分析仪器有限公司; Agilent 5977A 型质谱仪(EI 源,70 eV); Nicolet IR 6700 红外光谱仪(液膜法); Bruker AVANCE 400 型核磁共振仪(CDCl_3 为溶剂,TMS 为内标物 δ_{H} 的观察频率为 400 MHz δ_{C} 的观察频率为 100 MHz).

蒎酮酸由 α -蒎烯按文献[19]的方法用高锰酸钾氧化制得,GC 纯度 $\geq 98.5\%$; 茨烯酸由 ω -甲酰基茨烯氧化制备^[20],GC 纯度为 98.0%; 异茨烷基甲酸由异茨烷基甲醛氧化制备^[21],GC 纯度为 98.7%(内向型); 氢化诺卜酸(顺式)由氢化诺卜醇(顺式)按文献[22]的方法氧化制得,GC 纯度为 97.8%.以上试剂均由江西农业大学林学院国家林业草原木本香料(华东)工程技术研究中心提供.环氧氯丙烷、丙酮、四丁基溴化铵等为市售分析纯试剂.

1.2 目标化合物 3a~3d 的合成方法

在 150 mL 的磨口锥形瓶中加入 0.30 mol 的环

氧氯丙烷、0.05 mol 羧酸、30.0 g 丙酮和 0.5 g 四丁基溴化铵,放入磁力搅拌子,安装回流冷凝管,置于磁力加热搅拌器上搅拌并加热,温度控制为 60 $^{\circ}\text{C}$.在反应 24 h 后开始取样进行气相色谱分析,观察在反应液中各物质的出峰时间及面积百分比.此后每隔 4 h 取样分析 1 次,当在反应液中原料羧酸的峰面积百分比在 3% 以下时停止加热,于搅拌下冷却至室温,视羧酸的剩余量加入少量碳酸氢钠以中和残余的羧酸.蒸馏回收溶剂丙酮和未反应的环氧氯丙烷(后期可在水泵减压下蒸馏,将残留低沸点物除尽),然后用旋片真空泵抽真空,蒸出产物.

2 结果与讨论

2.1 反应条件分析

温度低有利于羧酸分子进攻在三元环上无取代基的 CH_2 碳原子而得到目标产物,但反应速度较慢.加大环氧氯丙烷的用量和添加丙酮作溶剂都可以减少羧酸分子接触在三元环上另一个碳原子的机会,有利于目标产物的生成,也可以防止或减少在目标产物分子中的羟基与羧酸分子发生酯化的机会.升高反应温度可加快反应,但因为有丙酮作溶剂,所以反应温度也不能升得太高.四丁基溴化铵的加入对反应有促进作用^[23].

2.2 目标产物的结构分析

蒎酮酸-2-羟基-3-氯丙基酯(3a): $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{Cl}$,浅黄色透明液体, b.p. 105~107 $^{\circ}\text{C}$ /400 Pa,产率 82.5%, GC 纯度 95.4%.IR 液膜法 $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3 450(O—H), 2 958 2 887(C—H), 1 720(C=O), 1 465(CH_2), 1 391, 1 368($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1 253, 1 168(C—O—C), 752(C—Cl). ^1H NMR δ_{H} (400 MHz, CDCl_3): 4.352~4.075(m, 3H η_{CH} , OH η_{CH}), 3.798~3.473(m, 3H η_{CH} , η_{CH} η_{CH_2}), 2.933(s, 1H η_{CH}), 2.366(m, 3H η_{CH} , η_{CH} η_{CH_2}), 2.052(s, 3H η_{CH_3}), 1.948(m, 2H η_{CH_2}), 1.331(s, 3H η_{CH_3}), 0.862(s, 3H η_{CH_3}). ^{13}C NMR δ_{C} (100 MHz, CDCl_3): 207.70(C_7), 172.73(C_1), 69.35(C_2), 65.06($\text{C}_{1'}$), 54.11(C_5), 45.81(C_3), 43.21(C_4), 37.90(C_3), 34.87(C_2), 30.14, 30.12(C_9 , C_{10}), 22.95(C_6), 17.30(C_8).MS 数据列于表 1 中.

茨烯酸-2-羟基-3-氯丙基酯(3b): $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{Cl}$,无色透明液体, b.p. 142~144 $^{\circ}\text{C}$ /133 Pa,产率 87.2%, GC 纯度 95.8%.IR 液膜法 $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3 463(O—H),

2 962 2 883(C—H) ,1 714(C=O) ,1 653(C=C) ,
1 462(CH₂) ,1 384 ,1 364(C(CH₃)₂) ,1 257 ,1 179
(C—O—C) ,753(C—Cl) .¹H NMR , δ_{H} (400 MHz ,
CDCl₃) : 5. 425 (s ,1H η_{10} -CH) ,4. 373 ~ 4. 086 (m ,
2H η_1 -CH η_2 -CH) ,3. 938(br ,1H ,OH) ,3. 827 ~ 3. 449
(m ,3H η_1 -CH η_3 -CH₂) ,1. 954(s ,1H η_4 -CH) ,1. 815 ~
1. 608 (m ,3H η_1 -CH η_5 -CH₂) ,1. 455 ~ 1. 221(m ,4H ,
 η_6 -CH₂ η_7 -CH₂) ,1. 078 ,1. 065(2s ,6H η_8 -CH₃ η_9 -CH₃) .¹³
C NMR δ_{C} (100 MHz ,CDCl₃) : 181. 61(C₁₁) ,164. 34
(C₁₀) ,106. 61(C₂) ,69. 74(C_{2'}) ,64. 51(C_{1'}) ,46. 95
(C₁) ,45. 92(C_{3'}) ,44. 46(C₃) ,43. 80(C₄) ,42. 38
(C₇) ,28. 25(C₈) ,27. 62(C₆) ,25. 40(C₉) ,23. 30
(C₅) .MS 数据列于表 1.

异茨烷基甲酸-2-羟基-3-氯丙基酯 (3c) :
C₁₄H₂₃O₃Cl 无色透明液体 b.p. 136~138 °C /133 Pa 产
率 83.2% GC 纯度 96.3%.IR 液膜法 ν_{max} /cm⁻¹: 3 454
(O—H) ,2 958 2 881(C—H) ,1 740(C=O) ,1 463
(CH₂) ,1 386 ,1 366(C(CH₃)₂) ,1 285 ,1 145(C—
O—C) ,752 (C—Cl) .¹H NMR , δ_{H} (400 MHz ,
CDCl₃) : 4. 345 ~ 4. 056 (m ,3H η_1 -CH ,OH η_2 -CH) ,
3. 789~3. 583(m ,3H η_1 -CH η_3 -CH₂) ,3. 319(d ,J=8. 4
Hz 2H η_{10} -CH₂) ,2. 114(s ,1H η_1 -CH) ,1. 880(s ,1H η_4 -
CH) ,1. 756 ~ 1. 547(m ,3H η_2 -CH η_5 -CH₂) ,1. 327 ~ 1.

166(m ,4H η_6 -CH₂ η_7 -CH₂) ,0. 996(s ,3H η_8 -CH₃) ,0.
795(s ,3H η_9 -CH₃) .¹³C NMR , δ_{C} (100 MHz ,CDCl₃) :
174. 24(C₁₁) ,69. 63(C_{2'}) ,64. 98(C_{1'}) ,48. 91(C₂) ,
46. 48(C₄) ,45. 89(C_{3'}) ,41. 97(C₁) ,36. 94(C₇) ,32.
22(C₁₀) ,31. 89(C₉) ,24. 46(C₅) ,21. 46(C₈) ,20. 39
(C₆) .MS 数据列于表 1 中.

氯化诺卜酸-2-羟基-3-氯丙基酯 (3d) :
C₁₄H₂₃O₃Cl ,黄色透明液体 ,b. p. 141 ~ 143 °C /
133 Pa 产率 87.1% GC 纯度 95.8%.IR 液膜法 ν_{max}
(cm⁻¹) : 3 471(O—H) ,2 957 2 880(C—H) ,1 735
(C=O) ,1 462(CH₂) ,1 385 ,1 365(C(CH₃)₂) ,1
254 ,1 145(C—O—C) ,754(C—Cl) .¹H NMR , δ_{H}
(400 MHz ,CDCl₃) : 4. 346 ~ 3. 993(m ,2H η_1 -CH η_2 -
CH) ,3. 801~3. 130(m ,3H η_1 -CH η_3 -CH₂) ,2. 255(m ,
2H η_{10} -CH₂) ,2. 056(br ,1H ,OH) ,1. 821 ~ 1. 498(m ,
5H η_2 -CH η_1 -CH η_7 -CH η_5 -CH η_3 -CH) ,1. 269 ~ 0. 865(m ,
4H η_4 -CH₂ η_6 -CH η_7 -CH) ,0. 927(s ,3H η_9 -CH₃) ,0. 726
(s ,3H η_8 -CH₃) .¹³C NMR , δ_{C} (100 MHz ,CDCl₃) :
174. 08(C₁₁) ,69. 50(C_{2'}) ,64. 92(C_{1'}) ,49. 39(C₂) ,
48. 89(C₅) ,46. 44(C_{3'}) ,41. 96(C₁) ,36. 93(C₆ ,C₁₀) ,
32. 19(C₇) ,31. 87(C₉) ,24. 46(C₄) ,21. 44(C₈) ,20.
38(C₃) .MS 数据列于表 1 中.

表 1 目标化合物 3a~3d 的质谱分析数据

化合物	分子式	El 源 , 70 eV m/z(丰度 /%)
3a	C ₁₃ H ₂₁ O ₄ Cl	53(9.60) ,55(25.50) ,57(8.30) ,67(15.10) ,68(53.80) ,69(62.00) ,71(39.10) ,79(14.90) ,81 (25.50) ,83(100.00) ,84(7.60) ,95(24.80) ,96(63.30) ,97(19.60) ,98(63.30) ,109(24.50) ,120(8. 30) ,123(22.90) ,124(25.90) ,125(45.00) ,157(18.50) ,166(13.90) ,167(41.30) ,206(3.87) ,208(1. 35) ,233(0.89) ,258(0.78) ,261(3.29) ,263(1.07) ,276(1.19)
3b	C ₁₄ H ₂₁ O ₃ Cl	53(12.70) ,55(26.30) ,57(10.00) ,67(47.80) ,68(11.10) ,69(38.90) ,77(16.10) ,78(10.80) ,79(54. 40) ,80(25.50) ,81(49.50) ,82(53.60) ,83(12.70) ,91(22.40) ,93(47.00) ,94(18.90) ,95(22.10) , 108(13.90) ,109(15.00) ,112(9.90) ,120(11.00) ,121(38.65) ,122(100.00) ,123(56.00) ,124(5. 93) ,126(2.00) ,135(13.80) ,136(26.80) ,139(10.50) ,147(10.00) ,163(20.80) ,164(15.00) ,165(43. 00) ,231(8.27) ,233(2.78) ,272(2.43)
3c	C ₁₄ H ₂₃ O ₃ Cl	53(19.30) ,55(39.60) ,57(14.60) ,65(12.00) ,67(69.70) ,68(25.90) ,69(53.60) ,70(10.70) ,77(16. 90) ,79(52.00) ,80(13.00) ,81(61.10) ,82(20.10) ,83(20.30) ,91(17.90) ,93(46.20) ,95(38.00) ,96 (23.00) ,107(39.30) ,108(14.50) ,109(23.60) ,113(28.40) ,121(41.30) ,122(100.00) ,123(24.00) , 136(21.70) ,164(15.70) ,165(60.30) ,205(42.30) ,207(22.50) ,231(4.80) ,259(1.15)
3d	C ₁₄ H ₂₃ O ₃ Cl	53(10.20) ,55(23.20) ,67(44.80) ,68(16.90) ,69(36.90) ,79(36.00) ,81(46.10) ,82(15.80) ,83(16. 50) ,93(37.20) ,94(62.20) ,95(36.80) ,96(18.10) ,107(32.60) ,109(22.00) ,113(23.30) ,121(35. 20) ,122(100.00) ,123(23.60) ,136(20.30) ,164(15.20) ,165(67.10) ,205(48.90) ,207(26.80) ,225 (2.60) ,231(17.40) ,232(2.33) ,233(5.90) ,234(0.73) ,259(1.49)

从化合物 3a~3d 的红外光谱数据可以看出 ,它们都有羧酸酯的羰基和 C—O—C 的振动吸收峰 ,还

有羟基以及在 752 cm^{-1} 处的 $\text{C}-\text{Cl}$ 键的特征吸收峰;在 1385 和 1365 cm^{-1} 附近的吸收峰是偕二甲基 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$) 存在的特征,这是在萜类化合物中蒎烷、莰烷结构都具有的红外特征.在 **3b** 的 IR 数据中有 $\text{C}=\text{C}$ 的骨架振动吸收峰,这正是蒎烯酸酯分子中具有烯键的证明.总之,这是与目标化合物的结构相吻合的.

质谱分析所得的数据(见表1),仅 **3a** 和 **3b** 给出了分子离子峰 (M^+),但其丰度较低,**3a** (m/z 276) 1.19%,**3b** (m/z 272) 2.43%;**3c** 有 $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ (m/z 259)

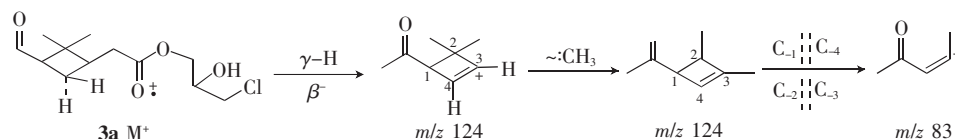


图3 **3a** 的碎片解析

重排产生的 m/z 为 124 的碎片离子具有烯烃结构,是比较稳定的,丰度为 25.90%.但它还是通过甲基迁移并进一步断裂四元环而形成更稳定的烯键与羰基共轭的乙酰基丙烯离子, m/z 为 83, 丰度为 100.00%.

异莰烷基甲酸酯(**3c**)桥头 C_1 有 1 个氢原子处于羰基的 γ 位,但它却不能参与酯的 McLafferty 重

1.15%;**3d** 有 $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ (m/z 259) 1.49%.这说明 4 个目标化合物虽然属于羧酸酯类,但在 70 eV 的 EI 条件下是不稳定的,非常容易碎裂.

2.3 在质谱分析中一些主要碎片的解析

2.3.1 基峰的形成 **3a** 是蒎酮酸酯,羰基的 2 个 γ 位碳原子都有 H,按理说都可以发生六元环过渡态的 McLafferty 重排.但质谱数据表明:只发生了一个 McLafferty 重排,并最终得到 m/z 为 83 的基峰(见图3).

排.因为重排的结果是在 C_2 和 C_1 间形成烯键,双环桥头无法压缩成平面,故无法进行此重排.**3c** 的质谱基峰 m/z 为 122(见图4),可以认为是酯分子发生 α -断裂(羰基碳与和它直接相连的碳分裂开来),形成 m/z 为 137 的碎片离子(异莰烷基),再发生氢转移和失去甲基形成具有烯键在环内的环状烯烃离子,这是质谱上稳定的结构离子^[24].

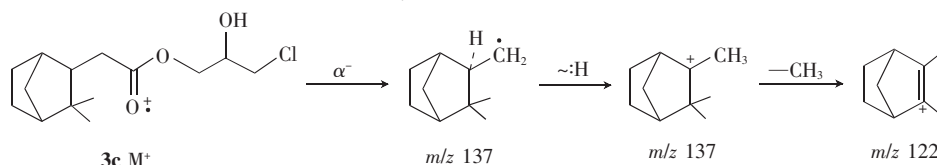


图4 **3c** 的碎片解析

氢化诺卜酸酯(**3d**)分子离子则是发生了 McLafferty 重排,得到非常稳定的具有环内烯键的碎

片离子,成为在质谱图上的基峰, m/z 为 122(见图5).

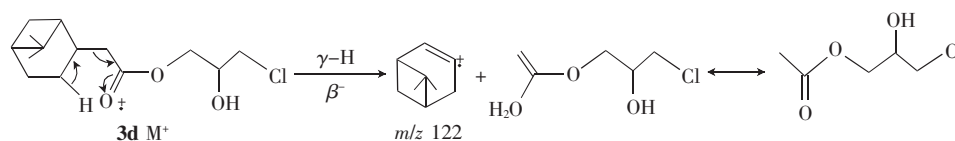


图5 **3d** 的碎片解析

3b 是蒎烯酸酯,在质谱分析条件下同样形成有环内双键的烯烃离子,因稳定而成为丰度最高的基峰, m/z 为 122.

2.3.2 酰基离子 4 个目标化合物都属于羧酸酯类,分子离子在电子轰击下较容易发生酰氧键的断裂而形成各自的酰基离子 ($\text{R}-\text{C}\equiv\text{O}^+$),其稳定性较好.**3a**、**3b**、**3c**、**3d** 的酰基离子 m/z 值分别为 167、163、165、165,在质谱图上的丰度分别为 41.30%、20.80%、60.30%、67.10%.

3 结束语

由 α -蒎烯、蒎烯、 β -蒎烯为初始原料合成得到的

蒎酮酸、蒎烯酸、异莰烷基甲酸、氢化诺卜酸分别与环氧氯丙烷反应,合成得到 4 种单萜类羧酸-2-羟基-3-氯丙基酯,用气相色谱分析方法跟踪了反应的进程,并确定反应终点.用红外光谱、核磁共振和质谱分析表征了产物的结构,对质谱数据进行了分析讨论.4 种化合物都含有 CH_2Cl 基团,故可作为合成含氢化诺卜基的新型季铵盐及其他季铵盐的重要中间体.

4 参考文献

- [1] 张跃军,赵晓蕾.季铵盐杀生剂杀生性能与机理研究进展[J].精细化工,2010,27(12):1145-1151.
- [2] 王应红.壳聚糖及其季铵盐与离子液体复配用于皮革

- 防霉性能研究[J].西部皮革,2012,34(4):16-19.
- [3] 聂臻,姚占力,牛自得,等.油田注水用杀菌剂在我国的应用及发展[J].石油与天然气化工,1999,28(4):80-83.
- [4] 易封萍,彭延庆,宋恭华.功能化离子液体为载体液相合成二氢吡啶酮衍生物[J].化学学报,2006,64(11):1145-1150.
- [5] 易封萍,李积宗,陈斌.离子液体型表面活性剂研究[J].化学学报,2008,66(2):239-244.
- [6] 王延,宋湛谦,梁梦兰.*N*-脱氢枞基-*N*,*N*-二甲基季铵盐类阳离子表面活性剂的合成及性质[J].日用化学工业,1997(4):16-17.
- [7] 汪蓉蓉,王宇,刘倩,等.松香改性阳离子表面活性剂的合成[J].精细化工中间体,2007,37(2):56-59.
- [8] 张光华,解攀,刘静,等.松香型阳离子乳化剂的制备及性能[J].化工进展,2008,27(10):1628-1631.
- [9] 王延,杨成根,周永红,等.新型脱氢松香基季铵盐类抗菌剂的合成、结构表征及抗菌活性研究[J].天然产物研究与开发,1998(4):59-63.
- [10] FENG Xuezheng, XIAO Zhuanquan, WANG Zongde, et al. Antifungal activity of β -pinene-based hydronopol quaternary ammonium salts against phytopathogenic fungi [J]. Natural Product Communications, 2020, 15(8):1-6.
- [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.
- [13] 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.
- [14] 冯雪贞,肖转泉,卢平英,等.氢化诺卜基二甲基烷基卤化铵的合成及抑菌活性[J].林产化学与工业,2019,39(1):35-40.
- [15] 冯雪贞,肖转泉,王宗德,等.对称型含氢化诺卜基的双季铵盐的合成与抑菌活性[J].化学研究与应用,2020,32(7):1249-1254.
- [16] 冯雪贞,肖转泉,范国荣,等.刚性氢化诺卜基双季铵盐的合成与抗菌作用[J].林产化学与工业,2020,40(6):77-84.
- [17] FENG Xuezheng, XIAO Zhuanquan, WANG Zongde, et al. β -pinene derived products with enhanced in vitro antimicrobial activity [J]. Natural Product Communications, 2021, 16(2):1-8.
- [18] 彭云,昌家宇,肖转泉,等.十亚甲基-1,10-双(氢化诺卜基二甲基溴化铵)的合成及对 9 种病菌的抑菌活性[J].江西师范大学学报(自然科学版),2021,45(2):159-161.
- [19] 梁宏艳,赵文浩,陈海燕,等. α -蒎烯合成蒎酮酰胺的研究[J].化工技术与开发,2007(4):1-3.
- [20] 肖转泉,张雪红,赖春球,等.从蒎烯合成 *E* 型 8-蒎烯基甲酸酯类化合物[J].江西师范大学学报(自然科学版),1996,20(1):23-26.
- [21] 金霖霖,翁玉辉,范国荣,等.异蒎烷基甲酸及其酯类的合成与结构分析[J].化学研究与应用,2016,28(11):1575-1581.
- [22] 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.
- [23] 韩世岩,宋湛谦,方桂珍,等.松香基双季铵盐表面活性剂的合成及性能分析[J].林产化学与工业,2009,29(S1):110-112,116.
- [24] 麦克拉弗蒂 F W.质谱解析[M].3 版.王光辉,姜龙飞,汪聪慧,译.北京:化学工业出版社,1987.

The Synthesis and Structural Characterization of Monoterpene Carboxylic Acid-2-Hydroxy-3-Chloropropyl Ester

DING Qingying¹, CHANG Jiayu¹, XIAO Zhuanquan², LUO Hai¹,
FAN Guorong¹, WANG Zongde¹, CHEN Shangxing^{1*}

(1.College of Forestry, East China Woody Fragrance and Flavor Engineering Research Center of National Forestry and Grassland Administration, Camphor Engineering Research Center of NFGA/Jiangxi Province, Jiangxi Agricultural University, Nanchang Jiangxi 330045, China; 2.College of Chemical and Chemistry Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330022, China)

Abstract: Four monoterpene carboxylic acids are synthesized from α -pinene, camphene and β -pinene. Four monoterpene carboxylic acids-2-hydroxy-3-chloropropyl esters are synthesized by the reaction of pinene acid, camphenic acid, isocamphenic acid and hydronopolic acid with epichlorohydrin, respectively. The reaction is followed and the end point is determined by gas chromatography. Such compounds can be used as intermediates for the synthesis of new quaternary ammonium salts, and their structures are characterized by IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR and MS. The reaction conditions and mass spectrometry data are discussed.

Key words: monoterpene carboxylic acid; epichlorohydrin; synthesis; structural characterization; mass spectrometry analysis

(责任编辑: 刘显亮)