

卤化 N 烷基 3 羟基吡啶盐与
缺电子亲偶极试剂的 1, 3 偶极环加成反应^{*}

周顺福, 曾陇梅, 苏镜娛
(中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 研究了卤化 N-甲基-3-羟基吡啶盐和卤化 N-苄基-3-羟基吡啶盐与缺电子亲偶极试剂的 1, 3-偶极环加成的反应条件, 报道了环加成产物的构型及外型/内型异构体比例。
关键词: 卤化 N-烷基-3-羟基吡啶盐; 1, 3-偶极环加成反应; 缺电子亲偶极试剂
中图分类号: O629.21 文献标识码: A 文章编号: 0529-6579 (2002) 03-0041-04

卤化 N 烷基 3 羟基吡啶盐的 1, 3 偶极性质在合成含氮杂环的生理活性天然产物有重要意义^[1-4]。Katritzky 等^[5-8]首先对卤化 N-烷基-3-羟基吡啶盐与甲基乙烯基酮、丙烯酸甲酯、丙烯腈的 1, 3 偶极环加成反应进行了研究, 但对环加成产物的构型、外型/内型异构体的比例和分离方法等未见有较详细的报道。我们在研究通过 1, 3 偶极环加成反应合成包公藤甲素^[2,3,9]的过程中, 对卤化 N 烷基 (如: 甲基、苄基) 3 羟基吡啶盐与甲基乙烯基酮、丙烯酸甲酯、丙烯腈的 1, 3 偶极环加成反应 (图 1) 反应条件、环加成产物的构型及外/内型异构体比例进行了进一步研究。

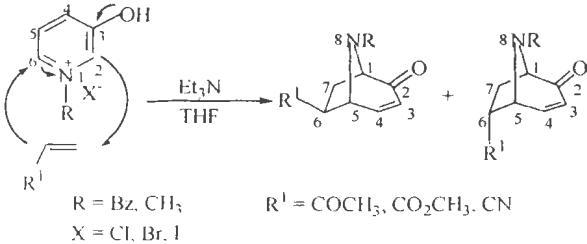


图 1 卤化 N 烷基-3 羟基吡啶盐
与亲偶极试剂的 1, 3-偶极环加成反应
Fig 1 1, 3-dipolar cycloaddition reactions
between N-alkyl-3-hydroxypyridinium halide and
electron-deficient dipolarophiles

1 结果与讨论

1.1 1, 3-偶极环加成反应

在卤化 N 烷基 3 羟基吡啶盐与甲基乙烯基酮、丙烯酸甲酯、丙烯腈的 1, 3 偶极环加成反应中,

选用三乙胺作碱, 四氢呋喃作溶剂, 加热回流, 实验结果见表 1。

表 1 碘化 N-甲基-3-羟基吡啶盐和
卤化 N-苄基-3-羟基吡啶盐与
亲偶极试剂的 1, 3-偶极环加成反应¹⁾

Tah 1 1, 3-cycloaddition between N-methyl-3-hydroxypyridinium
iodide and dipolarophile reagent, N-benzyl-3-hydroxypyridinium
halide and dipolarophile reagent

R (X)	R ¹	异构体数	反应时间/h	hexo/endo	产率/%
—	COCH ₃	—	36	—	—
CH ₃	CO ₂ CH ₃	2	40	60/40	80
—	CN	1	36	exo	42
—	COCH ₃	1	16	exo	9
Cl	CO ₂ CH ₃	2	20	55/45	86
—	CN	2	16	60/40	88
—	COCH ₃	1	16	exo	10
Br	CO ₂ CH ₃	2	20	55/45	89
—	CN	2	16	60/40	90

1) “—” 表示反应几乎不发生

从表 1 可以看出: ①由于苄基吸电子能力比甲基强, 生成 1, 3 偶极子活性较大, 因而它们与相同亲偶极试剂反应所得产率也较高; ②相同卤化 N 烷基 3 羟基吡啶盐与不同亲偶极试剂反应所得产率不同, 其原因较为复杂。因为对缺电子单取代双键亲偶极子, 碳碳双键与取代基 (R¹) 形成 π-π 共轭, 且电子云偏向取代基 (R¹), 使碳碳双键电子云密度减少。R¹ 不同, 亲偶极试剂的 LUMO 能量不同, 偶极-偶极相互作用不同, R¹ 与 R 的空间阻碍不同, 会影响 1, 3 偶极环加成反应的产率。

^{*} 收稿日期: 2001-10-15
基金项目: 广东省自然科学基金资助项目 (970154)
作者简介: 周顺福 (1970-), 男, 博士生; 通讯联系人: 苏镜娛, E-mail: ceszlm@zsu.edu.cn.
(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1.2 环加成产物中 C-6 外型和内型异构体的鉴定和含量分析

根据分子模型和¹H NMR 中¹H-H 偶合常数(*J*)的 Karplus 曲线规律判断, 在茛菪烷类化合物中, 当 C-6 含有取代基时, 其外型和内型差向异构体可通过 C-6H 与邻位氢的偶合常数来确定。当取代基为外型时, ϕ (H-C5-C6-H) 约为 90°, $J_{5,6}=0$ Hz。因此, C-5H 为 d 峰, C-6H 为 dd 峰; 在内型异构体中, C-5H 和 C-6H 二面夹角 ϕ (H-C5-C6-H) 约为 30°, $J_{5,6}\geq 5.0$ Hz。故 C-5H 为 dd 峰, C-6H 则为 dt 峰。这些特征可作为确定环加成产物的 C-6 构型的依据。另外, 从分子模型看, 例如, 当取代基 R¹ 为 CN 且为 *endo* 构型时, 其 C-4H 处于取代基 C-N 的负屏蔽区, 因此 *endo* 型异构体中 C-4H 的化学位移比 *exo* 型异构体中 C-4H 化学位移值要大些。当取代基 R¹ 为 COCH₃; CO₂CH₃ 且处于 *endo* 构型时, 其 C-4H 处在取代基 R¹ 的 C=O 基的正屏蔽区, *endo* 型异构体中 C-4H 的化学位移则应比 *exo* 型异构体中 C-4H 化学位移要小些。根据这些规律, *exo* 型和 *endo* 型异构体 C-4H 的化学位移也可作为确定环加成产物构型的依据。通过计算 *exo* 型和 *endo* 型 C4 位的氢积分比值可求出 *exo* 型和 *endo* 型的比值。本文用此法分析环加成产物中内、外型异构体的含量。

1.3 加成产物

通过卤化 N-苄基(或甲基)-3-羟基吡啶盐与甲基乙烯基酮、丙烯酸甲酯、丙烯腈的 1,3 偶极环加成反应得到如下的产物: 6β-乙酰基-8-苄基-2-酮-8-氮二环[3,2,1]-3-辛烯 **1**, 8-苄基-2-酮-8-氮二环[3,2,1]-3-辛烯-6α 和 6β-羧酸甲酯 **3** 和 **2**, 8-甲基-2-酮-8-氮二环[3,2,1]-3-辛烯-6α 和 6β-羧酸甲酯 **5** 和 **4**, 8-甲基-2-酮-8-氮二环[3,2,1]-3-辛烯-6β-腈 **6**, 8-苄基-2-酮-8-氮二环[3,2,1]-3-辛烯-6α 和 6β-腈 **7** 和 **8**。外型和内型差向异构体主要通过高效硅胶层析分离。

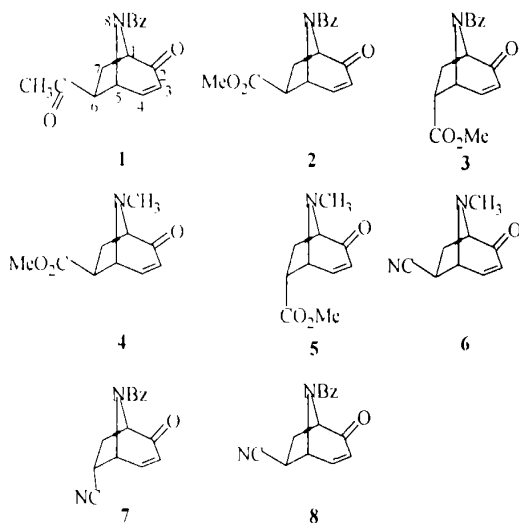
2 实验部分

2.1 仪器和试剂

X4 显微熔点仪测定(温度未经校正); Varian Unity INOVA 500 核磁共振仪, TMS 作内标; Bruker Equinox 55 红外光谱仪; VG ZAB HS 型质谱仪; 青岛海洋化工厂高效硅胶 H; 烟台化工研究所 GF254 高效板; 实验试剂均为 CP 或 AR 级, 溶剂按常规方法处理。

2.2 原料制备

2.2.1 溴化 N-苄基-3-羟基吡啶盐 将 19 g (0.20 mol) 3-羟基吡啶溶解在 300 mL 丙酮中, 加入 24



mL 溴苄, 室温下搅拌过夜, 过滤, 得淡黄色晶体, 用少量干乙醚洗晶体 2 次, 滤液蒸干, 加入乙醚 50 mL, 放置过夜, 再次结晶出淡黄色晶体, 2 次析出晶体总质量为 51.5 g, 产率 96.4%, θ_{mp} 为 127~130 °C。

2.2.2 氯化 N-苄基-3-羟基吡啶盐 将 9.5 g (0.10 mol) 的 3-羟基吡啶溶解在 200 mL 甲苯中, 加入 12 mL 氯苄, 加热回流 1 h, 过滤, 依次用乙酸乙酯和少量无水乙醚洗涤结晶, 用三氯甲烷重结晶得无色针状结晶 20.8 g, 产率 94%, θ_{mp} : 159~160 °C。

2.2.3 碘化 N-甲基-3-羟基吡啶盐 将 9.5 g (0.10 mol) 3-羟基吡啶溶于 100 mL 正丙醇中, 加入 6.2 mL 碘甲烷, 回流 8 h, 蒸干溶剂, 用丙酮-无水乙醚重结晶得黄色针状结晶 21.4 g, 产率 91%, θ_{mp} 为 109~110 °C。

2.3 卤化 N-烃基-3-羟基吡啶盐与亲偶试剂的 1,3 偶极环加成反应合成具有茛菪烷类骨架的化合物

2.3.1 6β-乙酰基-8-苄基-2-酮-8-氮二环[3,2,1]-3-辛烯 (**1**) 将溴化 N-苄基-3-羟基吡啶 5.4 g (约 20 mmol), 对苯二酚 11 mg (0.1 mmol), 三乙胺 2.1 g (约 20 mmol), 甲基乙烯基酮 8.4 mL (约 0.10 mol) 置于 30 mL 四氢呋喃中, 加热回流 16 h。减压浓缩除去溶剂, 用乙醚 3×30 mL 萃取, 萃取液用 2×30 mL 饱和食盐水洗, 无水硫酸钠干燥, 减压浓缩除去乙醚得淡黄色油状物。用硅胶柱层析, 乙酸乙酯-石油(体积比为 2:8) 洗脱得产物 **1**, 0.52 g, 产率 10%。

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 7.33~7.20 (5H, m, Ph), 7.16(1H, dd, $J=9.8, 5.0$ Hz, C₄-H), 5.98(1H, d, $J=9.8$ Hz, C₃-H), 4.98 (1H, d, $J=5.0$ Hz, C₅-H), 4.46(1H, d, $J=7.6$ Hz, C₁

—H), 3.83 ~ 3.75 (2H, d, $J=13.5$ Hz, PhCH_2), 3.74 (3H, s, OCH_3), 3.06 ~ 2.78 (2H, m, $\text{C}_6\text{—H}_\alpha$, $\text{C}_7\text{—H}_\beta$), 2.30 (3H, s, COCH_3), 2.06 (1H, dd, $J=13.7$, 9.4 Hz, $\text{C}_7\text{—H}_\alpha$); IR (film) ν/cm^{-1} : 1 710 [s, $\text{C}=\text{O}$], 1 680 (s, α, β unsaturated $\text{C}=\text{O}$), 750, 690 (s, mono substituted phenyl); FABMS m/z : 256 (M^++1), 164 ($\text{M}-\text{CH}_2\text{Ph}$), 91 (CH_2Ph).

2.3.2 8-苄基-2-酮-8-氮二环 [3, 2, 1] -3-辛烯-6 α 和 6 β -羧酸甲酯 (3) 和 (2) 将溴化 N-苄基-3-羟基吡啶 5.4 g (约 20 mmol), 对苯二酚 44 mg (0.4 mmol), 三乙胺 2.1 g (约 20 mmol), 丙烯酸甲酯 36 mL (约 0.40 mol) 置于 60 mL 四氢呋喃中, 加热回流 20 h。减压浓缩除去溶剂, 用乙醚 3 $\times$ 50 mL 萃取, 萃取液用 2 $\times$ 50 mL 饱和食盐水洗, 无水硫酸钠干燥, 减压浓缩除去乙醚得淡黄色油状物 4.8 g, 产率 89%。用硅胶柱层析, 乙酸乙酯—石油醚 (体积比为 3 : 7) 依次洗脱得产物 3 和 2。通过测量粗产物 ^1H NMR 中 3 和 2 的 $\text{C}_4\text{—H}$ 的积分强度, 计算得粗产物中外型(3)/内型(2)异构体约为 55/45。

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz), δ 7.33 ~ 7.23 (5H, m, Ph), 6.96 (1H, dd, $J=9.8$, 5.0 Hz, $\text{C}_4\text{—H}$), 6.10 (1H, d, $J=9.8$ Hz, $\text{C}_3\text{—H}$), 4.06 (1H, d, $J=5.0$ Hz, $\text{C}_5\text{—H}$), 3.83 ~ 3.72 (2H, d, $J=13.5$ Hz, PhCH_2), 3.74 (3H, s, OCH_3), 3.66 (1H, d, $J=7.6$ Hz, $\text{C}_1\text{—H}$), 2.96 ~ 2.87 (2H, m, $\text{C}_6\text{—H}_\alpha$, $\text{C}_7\text{—H}_\beta$), 1.93 (1H, dd, $J=13.7$, 9.4 Hz, $\text{C}_7\text{—H}_\alpha$); IR (film) ν/cm^{-1} : 1 728 [s, ester $\text{C}=\text{O}$], 1 688 (s, α, β unsaturated $\text{C}=\text{O}$), 735, 698 (s, mono-substituted phenyl); MS (FAB) m/z : 272 (M^++1), 180 ($\text{M}-\text{CH}_2\text{Ph}$), 91 (CH_2Ph).

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz), δ 7.30 ~ 7.23 (5H, m, Ph), 6.84 (1H, dd, $J=9.8$, 5.0 Hz, $\text{C}_4\text{—H}$), 6.23 (1H, d, $J=9.8$ Hz, $\text{C}_3\text{—H}$), 4.04 (1H, d, $J=5.0$ Hz, $\text{C}_5\text{—H}$), 3.83 ~ 3.72 (2H, d, $J=13.5$ Hz, PhCH_2), 3.74 (3H, s, OCH_3), 3.56 (1H, d, $J=7.6$ Hz, $\text{C}_1\text{—H}$), 3.36 ~ 2.70 (2H, m, $\text{C}_6\text{—H}_\alpha$, $\text{C}_7\text{—H}_\beta$), 2.03 (1H, dd, $J=13.7$, 9.4 Hz, $\text{C}_7\text{—H}_\alpha$); IR (film) ν/cm^{-1} : 1 728 [s, ester $\text{C}=\text{O}$], 1 688 (s, α, β unsaturated $\text{C}=\text{O}$), 735, 698 (s, mono substituted phenyl); MS (FAB) m/z : 272 (M^++1), 180 ($\text{M}-\text{CH}_2\text{Ph}$), 91 (CH_2Ph).

2.3.3 8-甲基-2-酮-8-氮二环 [3, 2, 1] -3-辛烯-6 α 和 6 β -羧酸甲酯 (5) 和 (4) 将碘化 N-苄基-3-羟基吡啶 4.8 g (约 20 mmol), 对苯二酚 44 mg,

三乙胺 2.1 g, 丙烯酸甲酯 36 mL (约 0.40 mol) 置于 60 mL 四氢呋喃中, 加热回流 20 h。减压浓缩除去溶剂, 用乙醚 3 $\times$ 50 mL 萃取, 萃取液用 2 $\times$ 50 mL 饱和食盐水洗, 无水硫酸钠干燥, 减压浓缩除去乙醚得淡黄色油状物 (3) 和 (4) 3.1 g, 产率 80%。由 ^1H NMR 的 $\text{C}_6\text{—H}_\alpha$ 和 $\text{C}_6\text{—H}_\beta$ 的积分强度比值分析得产物中外型/内型异构体约为 6/4。粗产物在高效硅胶柱上层析分离, 用乙酸乙酯/石油醚 (体积比为 4 : 6) 依次洗脱得产物 5 和 4。通过测量粗产物 ^1H NMR 中 5 和 4 的 $\text{C}_4\text{—H}$ 的积分强度, 计算得粗产物中外型/内型异构体约为 6/4。

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz), δ 6.96 (1H, dd, $J=9.7$, 4.9 Hz, $\text{C}_4\text{—H}$), 5.95 (1H, d, $J=10.1$ Hz, $\text{C}_3\text{—H}$), 3.86 ~ 3.72 (2H, m, $\text{C}_6\text{—H}_\alpha$, $\text{C}_1\text{—H}$), 3.66 (3H, s, OCH_3), 3.45 (1H, d, $\text{C}_5\text{—H}$), 2.76 (1H, dd, $J=14.3$, 8.3 Hz, $\text{C}_7\text{—H}_\beta$), 2.65 (3H, s, N—CH_3), 2.11 (1H, dd, $J=14.5$, 1.8 Hz, $\text{C}_7\text{—H}_\alpha$); IR (film) ν/cm^{-1} : 1 740 [s, ester $\text{C}=\text{O}$], 1 690 (s, α, β unsaturated $\text{C}=\text{O}$); FABMS m/z : 196 (M^++1).

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz), δ 6.85 (1H, dd, $J=9.7$, 4.9 Hz, $\text{C}_4\text{—H}$), 6.05 (1H, d, $J=10.1$ Hz, $\text{C}_3\text{—H}$), 3.71 (1H, m, $\text{C}_6\text{—H}_\alpha$), 3.68 (3H, s, OCH_3), 3.53 (1H, dd, $\text{C}_1\text{—H}$), 3.45 (1H, t, $\text{C}_5\text{—H}$), 2.73 (1H, dd, $J=14.3$, 8.3, 8.1 Hz, $\text{C}_7\text{—H}_\alpha$), 2.65 (3H, s, N—CH_3), 2.11 (1H, dd, $J=14.5$, 1.8 Hz, $\text{C}_7\text{—H}_\alpha$); IR (film) ν/cm^{-1} : 1 735 [s, ester $\text{C}=\text{O}$], 1 688 (s, α, β unsaturated $\text{C}=\text{O}$); FABMS m/z : 196 (M^++1). 2.3.4 8-甲基-2-酮-8-氮二环 [3, 2, 1] -3-辛烯-6 β -腈 (6)

将溴化 N-苄基-3-羟基吡啶 5.4 g (约 20 mmol), 对苯二酚 44 mg, 三乙胺 2.1 g, 丙烯腈 26 mL (约 0.40 mol) 置于 50 mL 四氢呋喃中, 加热回流 20 h。减压浓缩除去溶剂, 用二氯甲烷 3 $\times$ 40 mL 萃取, 萃取液用 2 $\times$ 40 mL 饱和食盐水洗, 无水硫酸钠干燥, 减压浓缩除去二氯甲烷得淡黄色油状物, 用硅胶柱层析, 乙酸乙酯—石油醚 (体积比为 3 : 7) 洗脱得产物 1.4 g, 产率 42%, θ_{mp} : 94 ~ 95 $^\circ\text{C}$ 。

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz), δ 6.94 (1H, dd, $J=9.9$, 5.0 Hz, $\text{C}_4\text{—H}$), 6.06 (1H, d, $J=9.9$ Hz, $\text{C}_3\text{—H}$), 4.01 (1H, d, $J=5.0$ Hz, $\text{C}_5\text{—H}$), 3.66 (1H, ddd, $J=7.9$, 1.5, 1.0 Hz, $\text{C}_1\text{—H}$), 2.94 (1H, dd, $J=9.3$, 3.5 Hz, $\text{C}_6\text{—H}_\alpha$), 2.72 (1H, dd, $J=13.8$, 3.5 Hz, $\text{C}_7\text{—H}_\beta$), 2.50 (3H, s, N—CH_3), 2.10 (1H, dd, $J=13.8$, 1.0 Hz, $\text{C}_7\text{—H}_\alpha$); IR

(film) ν/cm^{-1} : 2 225(s, CN), 1 690(s, α, β unsaturated C=O); 1 605(s, α, β unsaturated C=C); FABMS m/z : 162(M^+).

2.3.5 8-苄基-2-酮-8-氮二环[3, 2, 1]-3-辛烯-6 α 和6 β -腈(7)和(8) 将溴化 N-苄基-3-羟基吡啶 5.4 g (约 20 mmol), 对苯二酚 44 mg, 三乙胺 2.1 g, 丙烯腈 26 mL (约 0.40 mol) 置于 50 mL 四氢呋喃中, 加热回流 20 h. 减压浓缩除去溶剂, 用二氯甲烷 3 $\times$ 40 mL 萃取, 萃取液用 2 $\times$ 40 mL 饱和食盐水洗, 无水硫酸钠干燥, 减压浓缩除去二氯甲烷得淡黄色油状物 4.2 g, 产率 90%. 通过高效硅胶柱层析, 用乙酸乙酯-石油醚 (体积比为 3:7) 依次洗脱得产物 7 和 8. 通过测量粗产物¹H NMR 中 7 和 8 的 C₄-H 的积分强度, 计算得粗产物中外型/内型二者比值约为 60/40.

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz), δ 7.38~7.26 (5H, m, Ph), 6.92(1H, dd, J =11, 5.1 Hz, C₄-H), 6.16(1H, d, J =11 Hz, C₃-H), 4.02(1H, d, J =5.1 Hz, C₅-H), 3.83~3.72(2H, d, J =13.5 Hz, PhCH₂), 3.68(1H, d, J =8.6 Hz, C₁-H), 3.01(1H, dd, J =9.0, 3.0 Hz, C₆-H α), 2.69(1H, ddd, J =15.6, 9.0, 3.0 Hz, C₇-H β), 2.13(1H, dd, J =15.4, 9.0 Hz, C₇-H α); IR (film) ν/cm^{-1} : 2 245(s, CN), 1 685(s, α, β unsaturated C=O), 750, 680(s, mono-substituted phenyl); FABMS m/z : 238(M^+).

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz), δ 7.28~7.16 (5H, m, Ph), 7.02(1H, dd, J =11.2, 6.2 Hz, C₄-H), 6.25(1H, dd, J =11.2, 1.4 Hz, C₃-H), 3.92(1H, t, J =5.6 Hz, C₅-H), 3.72~3.65(2H, d, J =13.5 Hz, PhCH₂), 3.56(1H, d, J =8.4 Hz, C₁-H), 3.34(1H, ddd, J =11.2, 5.6, 5.3 Hz, C₆-H β), 2.80(1H, ddd, J =15.5, 11.2, 8.4 Hz, C₇-H β), 1.92(1H, dd, J =15.6, 5.6 Hz, C₇-H α); IR

(film) ν/cm^{-1} : 2 245(s, CN), 1 695(s, α, β unsaturated C=O), 750, 680s, mono-substituted phenyl); FABMS m/z : 238(M^+).

参考文献:

- [1] TAKAHASHI T H, KITANO K, HAGI T, et al. The first asymmetric 1,3-dipolar cycloaddition of 1-methyl-3-oxidopyridinium and (*R*) *p*-tolyl vinyl sulfoxide. An enantioselective synthesis of (1*S*)-(−)-2 α -tropanol[J]. Chem Lett, 1989: 597–598.
- [2] JUNG M E, ZENG L M, PENG T S, et al. Total synthesis of Bao Gong Teng A, a natural antiglaucoma compound[J]. J Org Chem, 1992, 57: 3528–3530.
- [3] PHAM V C, CHARLTON J L. Methyl(*S*) lactate as a chiral auxiliary in the asymmetric synthesis of Bao Gong Teng A[J]. J Org Chem, 1995, 60: 8051–8055.
- [4] KATRITZKY A R, DENNIS N. Cycloaddition reactions of heteroaromatic six-membered rings[J]. Chem Rev, 1989, 89: 827–861.
- [5] KATRITZKY A R, DENNIS N, SAHONGI J. 1,3-dipolar character of six-membered aromatic rings[J]. J Chem Soc, Perkin Trans I, 1979, 1525–1535.
- [6] KATRITZKY A R, TAKEUCHI Y. 1,3-dipolar character of six-membered aromatic rings(I). 1-methyl-3-oxido-pyridinium[J]. J Chem Soc(C), 1971: 874–877.
- [7] DENNIS N, KATRITZKY A R, MATSUO T. 1,3-dipolar character of six-membered aromatic rings(VII). 1-phenyl-3-oxido-pyridinium[J]. J Chem Soc, Perkin Trans I, 1974: 746–750.
- [8] BANERJI J, DENNIS N, FRANK J, et al. 1,3-dipolar character of six-membered aromatic rings(X X VI). 3-hydroxy pyridine and 1-benzyl-3-oxidopyridinium[J]. J Chem Soc, Perkin Trans I, 1976, 2334–2338.
- [9] 曾隄梅, 杨淼, 苏镜娱, 等. 包公藤碱全合成(II)[J]. 高等学校化学学报, 1998, 19(5): 737–740.

1, 3-Dipolar Cycloaddition Reactions between N-alkyl 3-Hydroxy Pyridinium Halide and Electron Deficient Dipolarophiles

ZHOU Shun fu, ZENG Long mei, SU Jing yu

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen (Zhongshan) University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The 1, 3-dipolar cycloaddition reactions between N-methyl (or benzyl)-3-hydroxypyridinium halides and electron deficient dipolarophiles, such as methyl vinyl ketone, acrylonitrile, methyl acrylate were studied. The reaction conditions were investigated. The configuration and *exo/endo* ratios of the cycloaddition products were reported.

Key words: N-alkyl hydroxypyridinium halide; 1, 3-dipolar cycloaddition; electron deficient dipolarophiles