无溶剂超声辐射下琥珀酸二酰亚胺磺酸铈催化合成 5-[(3-吲哚基)-甲基]-2,2-二甲基-1,3-二噁烷-4,6-二酮衍生物

许招会

(江西师范大学化学化工学院 南昌 330027)

摘要 在琥珀酸二酰亚胺磺酸铈催化下, 吲哚、醛和 2,2-二甲基-1,3-二噁烷-4,6-二酮在无溶剂条件下超声辐射合成了 10 种 5-[(3-吲哚基)-甲基]-2,2-二甲基-1,3-二噁烷-4,6-二酮衍生物. 当催化剂的用量为 3%(摩尔分数)时, 30 °C 反应 30~60 min, 收率为 68.9%~96.7%. 此外, 还探讨了琥珀酸二酰亚胺磺酸铈的催化机理. 该方法具有条件温和, 反应时间短且收率高的优点. 催化剂邻琥珀酸二酰亚胺磺酸铈对环境友好且可循环利用.

关键词 2,2-二甲基-1,3-二噁烷-4,6-二酮; 琥珀酸二酰亚胺磺酸铈; 醛; 三组分反应

Solvent-Free Synthesis of 5-[(Indol-3-yl)-methyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione Derivatives under Ultrasonic Irradiation with Succinimide-*N*-sulfonic Acid Cerium as Catalyst

Xu, Zhaohui

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang 330027)

Abstract Ten kinds of 5-[(indol-3-yl)-methyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione derivatives were synthesized by the three component condensation reaction of indole with aldehydes and 2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione using succinimide-*N*-sulfonic acid cerium as catalyst under solvent-free and ultrasonic irradiation. The results indicated that the yields ranged from 68.9% to 96.7%, when using 3% (molar fraction) succinimide-*N*-sulfonic acid cerium and reacting at 30 °C for 30 to 60 min. Furthermore, a proposed reaction mechanism for the reaction catalyzed by succinimide-*N*-sulfonic acid cerium was speculated. The main advantages of the present procedure were milder conditions, shorter reaction time and higher yields. Further study showed that succinimide-*N*-sulfonic acid cerium was environmentally friendly and reused for six times without any noticeable decrease in the catalytic activity.

Keywords 2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione; succinimide-*N*-sulfonic acid cerium; aldehydes; three component condensation reaction

如何提高有机反应的合成效率一直是有机化学家们的目标之一, 多组分反应(MCR)是实现此目标的有效方法之一. 多组分反应由于具有简单、高效、高选择性和原子经济性的等特点, 被认为是最接近理想合成的合成方法. 它是当今有机化学的研究前沿和热点领域之一, 在天然产物的全合成、杂环化合物的合成、组合化学等领域已得到广泛地应用^[1-3]. 吲哚衍生物是具有重要生理活性的化合物^[4], 它也是合成 3-吲哚丙酸酯^[5]、各种 β -取代的色氨酸及抗肿瘤药物^[6,7]的重要中间体.

5-[3-吲哚基-甲基]-2,2-二甲基-1,3-二噁烷-4,6-二酮化合物作为吲哚衍生物的典型代表, 一般由醛、吲哚和 2,2-二甲基-1,3-二噁烷-4,6-二酮(麦氏酸)在脯氨酸^[8,9]、 $\text{TiCl}_4/\text{Et}_3\text{N}$ ^[10]、醋酸铜^[11]及 $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ ^[12]等催化剂的作用下三组分缩合而得. 由于易生成双取代的缩合产物-Michael 加成产物而降低反应的收率, 且产物很难分离, 需要用过量的醛减少副产物的生成^[13]. 传统的合成方法存在反应时间长, 收率低, 还需使用乙腈等有机溶剂等缺点, 因此发展绿色、简便和高效合成的新方法势在必行.

* E-mail: gotoxzh@163.com

Received January 25, 2014; revised March 13, 2014; published online April 15, 2014.

Project supported by the National Science and Technology Project (No. 2001BA323C) and the Graduate Innovation Foundation of Jiangxi Province (No. YC10A51).

国家科技攻关计划(No. 2001BA323C)和江西省研究生创新基金(No. YC10A51)资助项目.

必行.

近年来, 超声波在有机合成中的应用已得到越来越多的关注. 与传统方法相比, 超声辐射不仅可以显著提高反应速率、缩短反应时间和提高反应收率或选择性^[14~16], 而且反应条件更加温和, 也易控制. 有机磺酸铈由于含有强吸电子性的磺酸基, 是一种较强的 Lewis 酸, 在羟醛缩合^[17]、Knoevenagel 缩合^[18]反应中表现出较强的催化活性和高选择性. 我们课题组曾用路易斯酸铈盐进行了 Knoevenagel 缩合^[19,20]反应, 发现其具有较好的催化活性且重复使用性能良好. 基于此, 笔者发展了以琥珀酸二酰亚胺磺酸铈(SuSACe)为催化剂, 在无溶剂、超声辐射条件下用醛、吲哚和 2,2-二甲基-1,3-二噁烷-4,6-二酮(麦氏酸)三组分缩合反应合成-[3-吲哚基-甲基]-2,2-二甲基-1,3-二噁烷-4,6-二酮衍生物的简单、高效的方法. 合成路线如 Eq. 1 所示.

1 结果与讨论

1.1 较佳反应条件的筛选

以苯甲醛、吲哚和 2,2-二甲基-1,3-二噁烷-4,6-二酮为反应模型, 考察了不同溶剂、无溶剂、催化剂用量、反应时间和反应温度对反应的影响, 其结果见表 1. 从表 1 可以看出, 在对甲苯磺酸(TsOH)、琥珀酸二酰亚胺磺酸(SuSA)和琥珀酸二酰亚胺磺酸铈(SuSACe)三种催化剂中, 琥珀酸二酰亚胺磺酸铈的催化效果最好, 收率

达到 87.1%(表 1 中 Entries 1~3). 此反应在极性溶剂中的收率高于非极性溶剂中的收率, 但在无溶剂条件下收率最高(表 1 中 Entries 3~9). 我们考察了催化剂的用量对反应的影响(表 1 中 Entries 9~13), 发现随着催化剂用量的增加, 收率提高显著, 当催化剂用量为 3%(摩尔分数)时, 收率达到 90.6%, 继续增加催化剂用量达到 8%(摩尔分数)时, 收率仅提高 0.1%. 当无催化剂时, 在相同反应条件下, 收率仅为 60.8%(表 1 中 Entries 13). 反应温度和反应时间对产物收率影响的结果表明, 最佳反应温度为 30 °C, 最佳反应时间为 30 min. 最后还考察了超声辐射对反应的影响, 从表 1 中可以看出, 在机械搅拌条件下, 产物的收率为 73.9%, 而超声辐射下产物的收率有很大提高, 达到 95.3%, 这说明超声辐射对反应具有显著的促进作用. 综上所述, 优化的反应条件是: 在无溶剂超声辐射下, 以 3 mol% SuSACe 作为催化

表 1 5-[(3-吲哚基)-苯甲基]-2,2-二甲基-1,3-二噁烷-4,6-二酮(4f)的合成条件优化^a

Table 1 Optimization of reaction conditions for synthesizing 5-[(indol-3-yl)-methyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione (4f)

Entry	Solvent	Catalyst	Molar fraction of catalyst/mol%	Temperature/°C	Time/min	Yield ^b /%	Experiment method
1	C ₂ H ₅ OH	TsOH	3	Reflux	150	79.3	Ultrasonic radiation
2	C ₂ H ₅ OH	SuSA	3	Reflux	150	81.6	Ultrasonic radiation
3	C ₂ H ₅ OH	SuSACe	3	Reflux	120	87.1	Ultrasonic radiation
4	CH ₃ OH	SuSACe	3	Reflux	120	85.3	Ultrasonic radiation
5	CH ₃ CN	SuSACe	3	Reflux	150	84.8	Ultrasonic radiation
6	THF	SuSACe	3	Reflux	150	79.6	Ultrasonic radiation
7	C ₆ H ₆	SuSACe	3	Reflux	180	68.9	Ultrasonic radiation
8	CH ₂ Cl ₂	SuSACe	3	Reflux	180	70.4	Ultrasonic radiation
9	None	SuSACe	3	80	100	90.6	Ultrasonic radiation
10	None	SuSACe	8	80	100	90.7	Ultrasonic radiation
11	None	SuSACe	5	80	100	90.6	Ultrasonic radiation
12	None	SuSACe	1	80	120	85.1	Ultrasonic radiation
13	None	None	0	80	120	60.8	Ultrasonic radiation
14	None	None	0	80	120	47.0	Mechanical agitation
15	None	SuSACe	3	60	80	91.4	Ultrasonic radiation
16	None	SuSACe	3	40	60	93.1	Ultrasonic radiation
17	None	SuSACe	3	40	40	93.7	Ultrasonic radiation
18	None	SuSACe	3	30	30	95.3	Ultrasonic radiation
19	None	SuSACe	3	30	80	73.9	Mechanical agitation

^a Reaction conditions: benzaldehyde (5 mmol), indole (5 mmol), 2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione (5 mmol), solvent (10 mL) or solvent-free conditions (power ultrasonic irradiation 250 W, irradiation frequency 40 Hz); ^b isolated yield.

剂, 反应原料的物质的量之比为 1:1:1, 反应温度为 30 °C, 最佳反应时间为 30 min.

1.2 琥珀酸二酰亚胺磺酸铈对不同底物的普适性

为了探讨琥珀酸二酰亚胺磺酸铈对该反应的普适性, 在最佳反应条件下, 通过改变不同醛与吲哚、2,2-二甲基-1,3-二噁烷-4,6-二酮进行三组分缩合反应, 合成了 10 种 5-[3-吲哚基-甲基]-2,2-二甲基-1,3-二噁烷-4,6-二酮衍生物(**4a**~**4j**)(见表 2). 从表 2 数据可看出, 在琥珀酸二酰亚胺磺酸铈催化条件下, 无论是脂肪醛还是芳香醛大多能反应均可以顺利进行, 并以 68.9%~96.7% 的高收率得到相应的 5-[3-吲哚基-甲基]-2,2-二甲基-1,3-二噁烷-4,6-二酮衍生物. 芳香醛的反应速度一般快于脂肪醛, 带吸电子基的芳香醛反应速度快于带供电子基的芳香醛. 另外在实验中发现邻氯苯甲醛、邻硝基苯甲醛、2,4-二硝基苯甲醛虽然含有强吸电子基, 但可能是由于空间位阻或形成分子内氢键的原因反应难以发生. 能进行反应的脂肪醛或芳香醛.

1.3 催化剂的回收利用

在较优的反应条件下, 以苯甲醛、吲哚和 2,2-二甲基-1,3-二噁烷-4,6-二酮为反应模型, 考察了催化剂的重复使用性能, 催化剂重复使用结果见图 1. 由图 1 可知, 回收后的催化剂可以循环使用 6 次, 且其催化活性没有显著降低. 其收率依次为 95.3%, 93.8%, 91.1%, 86.6%, 84.6%, 84.1%.

1.4 琥珀酸二酰亚胺磺酸铈可能的催化机理

笔者以苯甲醛、吲哚和 2,2-二甲基-1,3-二噁烷-4,6-二酮的反应为例说明三组分缩合反应可能的反应机理. 2,2-二甲基-1,3-二噁烷-4,6-二酮(**2**)与芳香醛 **3** 在琥珀酸二酰亚胺磺酸铈的催化下快速脱去一分子 H₂O 和两分子 SuSACe 而形成缩合产物中间体 **5**. 吲哚的 C-3 位有较高的电子云密度, 可作为活泼的亲核试剂进攻中间体

图 1 催化剂循环使用性能

Figure 1 Reusabilities of the catalysis

5 带部分正电荷的 α -C, 当芳环上有吸电子取代基时, 其 α -C 的正电性增加, 易被吲哚进攻发生亲核取代反应, 同时, 也有利于稳定同碳上带两个富电子环(吲哚基和 2,2-二甲基-1,3-二噁烷-4,6-二酮)的结构; 相反, 给电子基团则使反应活性降低, 产物 **4** 的稳定性降低, 以致某些连有给电子基团的醛不能发生该反应. 当 R 取代基的空间位阻效应强时, 不利于吲哚的进攻, 使反应收率降低或不能发生. 可能的反应过程, 如 Scheme 1 所示.

2 结论

在无溶剂超声辐射下采用琥珀酸二酰亚胺磺酸铈催化不同醛与吲哚和 2,2-二甲基-1,3-二噁烷-4,6-二酮发生三组分缩合反应, 高效合成了 10 种 5-[(3-吲哚基)-甲基]-2,2-二甲基-1,3-二噁烷-4,6-二酮衍生物, 该方法不仅是对三组分缩合反应的重要拓展, 而且具有操作简单、反应时间短、收率高、不使用有机溶剂及环境友好等优点.

3 实验部分

3.1 试剂与仪器

2,2-二甲基-1,3-二噁烷-4,6-二酮按文献[21]制备;

表 2 琥珀酸二酰亚胺磺酸铈催化合成 5-[(3-吲哚基)-甲基]-2,2-二甲基-1,3-二噁烷-4,6-二酮衍生物^a

Table 2 Synthesis of 5-[(indol-3-yl)-methyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione derivatives by SuSACe

Product	R	Yield ^b /%	Time/min	m.p. ^c /°C	Mass fraction/%
4a	H	86.5	45	107~109 (106~108 ^[23])	99.1
4b	CH ₃	83.0	50	131~133 (130~132 ^[9])	98.0
4c	(CH ₃) ₂ CH	78.3	60	131~132 (130~131 ^[9])	97.8
4d	(CH ₃ CH ₂) ₂ CH	82.1	60	127~129 (128~129 ^[9])	98.1
4e	Cyclohexyl	77.4	70	Viscous oil	97.4
4f	C ₆ H ₅	95.3	30	172~175 (175~176 ^[9])	98.2
4g	4-NO ₂ C ₆ H ₄	96.7	20	142~144 (142~144 ^[24])	98.8
4h	4-CH ₃ C ₆ H ₄	75.2	40	183~184 (182~183 ^[24])	97.3
4i	4-ClC ₆ H ₄	88.5	25	132~133 (131~133 ^[24])	99.0
4j	2,5-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	68.9	45	137~139 (138~139 ^[24])	97.7

^a Reaction conditions: benzaldehyde (5 mmol), indole (5 mmol), 2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione (5 mmol), SuSACe (3 mol%), solvent-free conditions and ultrasound irradiation (power ultrasonic irradiation 250 W, irradiation frequency 40 Hz); ^b isolated yield; ^c melting points are uncorrected.

Scheme 1

甲醛、乙醛、苯甲醛、4-硝基苯甲醛、2-硝基苯甲醛、4-氯苯甲醛、4-甲基苯甲醛、3,4-二氧亚甲基苯甲醛、2,3-二甲氧基苯甲醛为分析纯; 其它均为化学纯。

瑞士 BuchiB-540 型显微熔点仪(温度计未经校正); KQ-250E 超声清洗机(昆山超声仪器有限公司); Bruker400 MHz 型核磁共振仪(DMSO- d_6 为溶剂, TMS 为内标), ^1H NMR 的磁场频率为 400 MHz; 岛津 FT-IR-8400 型红外仪(KBr 压片); 岛津 SPD-6AV 液相色谱仪。

3.2 产物的纯度测试

使用岛津 SPD-6AV 液相色谱仪分析, 测试条件: C_8 液相色谱分析柱, 50 m $\times$ 3.2 mm, 柱温 40 $^\circ\text{C}$, 紫外光检测器, 紫外波长 254 nm; 流动相: $V(\text{甲醇}):V(\text{水})=80:20$; 总流速=1 mL/min; 样品溶剂乙腈; 进样量, 10 μL ; 方法: 面积归一化; 数据处理: Sepu3000 色谱工作站。

3.3 琥珀酸二酰亚胺磺酸铈(SuSACe)的制备

3.3.1 琥珀酸二酰亚胺磺酸的制备

在 0 $^\circ\text{C}$ 下, 将氯磺酸(11.6 g, 0.1 mol)缓慢加入到琥珀酸二酰亚胺(9.9 g, 0.1 mol)的 CH_2Cl_2 (40 mL)溶液中, 室温反应 24 h 后, 减压蒸除 CH_2Cl_2 , 所得白色粗产品经叔丁基甲醚洗涤 3 次后, 得琥珀酸二酰亚胺磺酸^[22] 17.46 g, 收率 97%。

3.3.2 琥珀酸二酰亚胺磺酸铈的制备

取琥珀酸二酰亚胺磺酸(9 g, 0.05 mol)加入一定量的乙醇使其溶解, 搅拌均匀。于 60~80 $^\circ\text{C}$ 再加入一定量的硝酸铈结晶水合物和水, 保持回流状态反应 120 min 后, 常压蒸馏除去乙醇和部分水, 至室温, 结晶并陈化, 经过滤, 制得琥珀酸二酰亚胺磺酸铈水合物^[19]。将于 105 $^\circ\text{C}$ 干燥 2.0 h 后即得催化剂样品。

3.4 5-[(3-吲哚基)-甲基]-2,2-二甲基-1,3-二噁烷-4,6-二酮衍生物(4a~4j)的合成

在 50 mL 三颈烧瓶中加入醛(5 mmol)、吲哚(5 mmol)、2,2-二甲基-1,3-二噁烷-4,6-二酮(5 mmol)和琥珀酸二酰亚胺磺酸铈催化剂(3 mol%, 以吲哚摩尔数为计), 于室温搅拌 30~60 min, 反应完毕, 加入 10 mL 二氯甲烷将固体充分溶解后过滤, 滤液旋蒸除去溶剂, 无水乙醇重结晶, 干燥得化合物 4a~4j 纯品。滤饼用二氯甲烷洗涤, 干燥后得催化剂直接用于下次反应使用。部分产品分析数据如下:

5-[(3-吲哚基)-甲基]-2,2-二甲基-1,3-二噁烷-4,6-二酮(4a): 淡黄色固体。 ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 1.45 (s, 3H), 1.72 (s, 3H), 3.66 (d, $J=3.2$ Hz, 2H), 3.77 (t, $J=3.2$ Hz, 1H), 7.1~7.21 (m, 3H), 7.32 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.72 (d, $J=7.8$ Hz, CH), 8.12 (brs, 1H, NH); IR (KBr) ν : 3414, 3052, 1775, 1748 cm^{-1} 。

5-[(3-吲哚基)-乙基]-2,2-二甲基-1,3-二噁烷-4,6-二酮(4b): 淡黄色固体。 ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 1.35 (s, 3H, CH_3), 1.57 (s, 3H, CH_3), 1.64 (d, $J=7.8$ Hz, 3H), 3.80 (d, $J=2.9$ Hz, 1H), 4.36 (dq, $J=7.8, 2.9$ Hz, 1H), 7.05~7.20 (m, 3H), 7.27 (dd, $J=8.0, 1.1$ Hz, 1H, 1H), 7.62 (dd, $J=8.0, 1.1$ Hz, 1H), 8.3 (brs, 1H, NH); IR (KBr) ν : 3416, 3052, 1778, 1748 cm^{-1} 。

5-[(3-吲哚基)-2-甲基丙基]-2,2-二甲基-1,3-二噁烷-4,6-二酮(4c): 黄色固体。 ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 0.85 (d, $J=5.9$ Hz, 3H), 1.08 (s, 3H), 1.20 (d, $J=5.9$ Hz, 3H), 1.58 (s, 3H), 2.80 (dq, $J=5.9, 11.3$ Hz, 1H), 3.76 (brd, $J=11.3$ Hz, 1H), 3.93 (brs, 1H), 7.01~7.22 (m, 3H), 7.32 (d, $J=7.7$ Hz, 1H), 8.23 (brs, 1H, NH); IR (KBr) ν : 3415, 3029, 1738, 1766 cm^{-1} 。

5-[(3-吲哚基)-2-乙基丁基]-2,2-二甲基-1,3-二噁烷-4,6-二酮(4d): 淡黄色液体。 ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 0.72 (t, $J=7.0$ Hz, 3H), 0.87 (s, 3H), 1.01 (t, $J=7.0$ Hz, 3H), 1.11~1.24 (m, 1H), 1.30~1.36 (m, 1H), 1.45 (s, 3H), 2.51 (dq, $J=4.2, 11.1$ Hz, 1H), 3.72 (d, $J=3.0$ Hz, 1H), 4.02 (dd, $J=11.1, 3.0$ Hz, 1H), 7.01~7.08 (m, 5H), 8.20 (brs, 1H, NH); IR (film) ν : 3414, 1762, 1736 cm^{-1} 。

5-[(3-吲哚基)-环己基甲基]-2,2-二甲基-1,3-二噁烷-4,6-二酮(4e): 淡黄色液体。 ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 1.08 (s, 3H), 1.12~1.43 (m, H), 1.52 (s, 3H), 1.62~2.05 (m, 5H), 2.42~2.48 (m, 1H), 3.88 (dd, $J=11.4, 2.7$ Hz, 1H), 4.02 (d, $J=2.7$ Hz, 1H), 7.08~7.22 (m, 3H), 7.36 (d, $J=8.6$ Hz, 1H), 7.75 (d, $J=8.6$ Hz, 1H), 8.17 (brs, 1H, NH); IR (film) ν : 3415, 1760, 1738 cm^{-1} 。

5-[(3-吲哚基)-苯甲基]-2,2-二甲基-1,3-二噁烷-4,6-

二酮(**4f**): 淡黄色固体. ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 1.56 (s, 3H), 1.84 (s, 3H), 5.21 (d, $J=4.2$ Hz, 1H), 5.41 (d, $J=4.2$ Hz, 1H), 6.89~6.92 (t, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.02~7.06 (t, $J=12.0$ Hz, 1H), 7.15~7.48 (m, 8H), 8.18 (brs, 1H, NH); IR (KBr) ν : 3406, 3046, 1780, 1751, 1300 cm^{-1} .

5-[(3-吡啶基)-对硝基苯甲基]-2,2-二甲基-1,3-二噁烷-4,6-二酮(**4g**): 黄色固体. ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 1.65 (s, 3H), 1.88 (s, 3H), 4.48~4.52 (d, $J=12.1$ Hz, 1H), 4.94~4.98 (d, $J=12.1$ Hz, 1H), 7.26~7.30 (t, $J=8.0$ Hz, 1H, indole-CH), 8.06~8.51 (m, 8H), 11.53 (brs, 1H, NH); IR (KBr) ν : 3405, 3065, 1776, 1749, 1342 cm^{-1} .

5-[(3-吡啶基)-对甲基苯甲基]-2,2-二甲基-1,3-二噁烷-4,6-二酮(**4h**): 淡黄色固体. ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 1.56 (s, 6H), 2.33 (s, 3H), 5.56 (s, 1H), 6.78 (d, $J=4.1$ Hz, 1H), 6.91~6.93 (t, $J=8.0$ Hz, 1H, indole-CH), 7.07~7.83 (m, 8H), 10.47 (brs, 1H, NH); IR (KBr) ν : 3435, 3075, 1760, 1748, 1550, 1490, 1367 cm^{-1} .

5-[(3-吡啶基)-对氯苯甲基]-2,2-二甲基-1,3-二噁烷-4,6-二酮(**4i**): 淡黄色固体. ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 1.58 (s, 3H), 1.86 (s, 3H), 5.27 (brs, 1H), 5.56 (brs, 1H), 6.91~7.48 (m, 9H), 11.12 (brs, 1H, NH); IR (KBr) ν : 3436, 3058, 1760, 1772, 1357 cm^{-1} .

5-[(3-吡啶基)-2,5-二甲氧基苯甲基]-2,2-二甲基-1,3-二噁烷-4,6-二酮(**4j**): 白色固体. ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 1.60 (s, 3H), 1.65 (s, 3H), 3.52 (s, 3H), 3.82 (s, 3H), 4.46 (d, $J=3.4$ Hz, 1H), 5.76 (d, $J=3.4$ Hz, 1H), 6.67~6.86 (m, 3H), 7.07~7.52 (m, 5H), 8.32 (brs, 1H), 11.23 (brs, 1H, NH); IR (KBr) ν : 3401, 3080, 3040, 1782, 1744, 1352 cm^{-1} .

References

- [1] Yang, D.-L.; Li, J.-R.; Sun, K.-N. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, 33, 2341 (in Chinese).

- (杨得利, 李家荣, 孙克宁, 有机化学, **2013**, 33, 2341.)
- [2] Armstrong, R. W.; Combs, A.; Tempest, P. A. *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 123.
- [3] Bienayme, H.; Hulme, C.; Odon, G. *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 3321.
- [4] Francesco, E.; Salvatore, G.; Ornelio, R. *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52, 568.
- [5] Janos, G.; Gabor, P.; Tamas, N. *J. Comb. Chem.* **2005**, 7, 530.
- [6] Marcelo, V. H.; Ingo, K.; Nayanede, S. *ACS Comb. Sci.* **2012**, 14, 434.
- [7] Janos, G.; Gyorgy, D.; Ferenc, D. *QSAR Comb. Sci.* **2006**, 25, 439.
- [8] Yuji, O.; Hitoshi, H.; Osamu, Y. *Tetrahedron Lett.* **1978**, 20, 1759.
- [9] Csaba, N.; Laurent, J.; Janos, S. *Tetrahedron* **2000**, 56, 5479.
- [10] Andrea, R.; Emmanuel, D.; Antonella, F. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 6824.
- [11] Srivari, C.; Vidyavathi, P.; Gangireddy, P. *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 6223.
- [12] Eric, F.; Aaron, M. D.; Bryan, A. K. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 409.
- [13] Dumas, A. M.; Seed, A.; Zorzitto, A. K.; Fillion, E. *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 7072.
- [14] Feng, R.; Zhao, Y. Y.; Bao, C. G. *Ultrason. Sonochem.* **1997**, 4, 183.
- [15] Mikkol, J. P.; Salmi, T. *Catal. Today* **2001**, 64, 271.
- [16] Ambulgekar, G. V.; Bhanage, B. M.; Samant, S. D. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 2483.
- [17] Xu, Z.-H.; Liao, W.-L.; Wang, S. *Chin. J. Mol. Catal.* **2008**, 22, 39 (in Chinese).
(许招会, 廖维林, 王甦, 分子催化, **2008**, 22, 39.)
- [18] Lin, C. H.; Xu, Z. H.; Liao, W. L. *Intern. J. Org. Chem.* **2013**, 3, 275.
- [19] Yan, N.; Xiong, B.; Liao, W.-L.; Xu, Z.-H. *Chin. J. Org. Chem.* **2010**, 30, 1391 (in Chinese).
(严楠, 熊斌, 廖维林, 许招会, 有机化学, **2010**, 30, 1391.)
- [20] Xu, Z.-H.; Lin, C.-H. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, 33, 1540 (in Chinese).
(许招会, 林春花, 有机化学, **2013**, 33, 1540.)
- [21] Xu, Z. H.; Lin, C. H.; Xia, J. H. *Heterocycl. Lett.* **2013**, 3, 319.
- [22] Tian, S.-B.; Hao, Y. B. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, 33, 2232 (in Chinese).
(田拴宝, 郝永兵, 有机化学, **2013**, 33, 2232.)
- [23] Walajapet, G. R.; Rita, B. L.; Louis, A. C. *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 1369.
- [24] Liu, B.-M.; Zhang, D.-L.; Guo, X.-M. *Chin. J. Synth. Chem.* **2004**, 12, 505 (in Chinese).
(刘卉闵, 张冬暖, 果秀敏, 合成化学, **2004**, 12, 505.)

(Zhao, X.)