银促进的磷自由基与异腈的加成环化反应

杨 斌^a 田秋萍^a 杨尚东^{*,a}^(a) 兰州大学功能有机分子国家重点实验室 兰州 730000

摘要 以银盐为氧化剂, 简单高效地实现了磷自由基对 2-异氰基-1,1'-联苯类底物的加成环化反应. 该反应原子经济性高、反应体系温和、底物适用范围广、产率高. 为 C—P 键的构筑提供了一种新方法, 并且合成了一系列 6 位磷酰化菲啶类的 N-P 配体化合物.

关键词 硝酸银; 磷自由基; 异腈; C—P 键

Silver-Promoted P-radical Cyclization Reaction with the Addition to Isonitrile

Yang, Bin^a Tian, Qiuping^a Yang, Shangdong^{*,a}^(a) State Key Laboratory of Applied Organic Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000

Abstract A simple and efficient method for the cyclization of the addition of P-radical to 2-isocyano-1,1'-biphenyl by employing silver salt as an oxidant was developed. The high atom economy, mild reaction system and a wide range of substrates with high yields make the protocol very practical. It provides a new route for C—P bond formation. A series of 6-phosphorylated phenanthridines were synthesized.

Keywords AgNO₃; P-radical; isonitrile; C—P bond

含磷有机分子作为一类重要的有机化合物被广泛应用于有机合成化学、化学生物学、药物化学及材料化学等多种领域中. 同时, 有机磷配体作为一类重要的配体, 在金属催化的有机合成化学与配位化学中也起到了至关重要的作用^[1]. 因此, 多年来对于含磷化合物的合成研究非常活跃. 在过去的几年中, 我们课题组就一直致力于研究构建 C—P 键的新方法并取得了一些进展^[2].

到目前为止, 已经发展了很多构建 C—P 键的方法, 其中包括磷试剂与有机金属试剂的亲电取代反应及过渡金属催化的偶联反应等^[3~7]. 氧化产生磷自由基对不饱和键加成继而构筑 C—P 键的方法也一直受到化学家们的关注, 很多课题组包括我们小组之前也对此方法有过一定的探究^[8,2c]. 虽然构筑 C—P 键的方法已经有了很多报道, 但是如何更为简单高效地合成含磷化合物依旧值得化学家去进一步探索.

最近, 在我们前期研究的基础上^[2c], 我们又发展了一种通过银盐氧化二苯基磷氧产生磷自由基对异腈的加成环化反应(Eq. 1). 结果表明, 该反应体系简单、原子

经济性高, 并能在相对温和条件下通过一步反应得到 6 位磷酰化的菲啶, 为合成此类 N-P 配体提供了一种新的途径. 与此同时, 就在我们的工作已经完成正在准备稿件的时候, 德国的 Studer 小组^[9]发表了与我们相似的工作. 相比较他们的工作, 我们的反应条件更温和, 银盐的用量少, 得到产物的产率普遍较高, 且杂环底物同样能够兼容.

1 结果与讨论

1.1 反应的条件优化

我们以 2-异氰基-1,1'-联苯(**1a**)和二苯基磷氧(**2**)为模板底物、2 equiv. 的 AgNO₃ 为氧化剂、2 mL 乙腈为溶

* E-mail: yangshd@lzu.edu.cn

Received December 18, 2013; revised January 2, 2014; published online January 3, 2014.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21272100).

国家自然科学基金(No. 21272100)资助项目.

剂在 30 °C 下反应 2 h 以 40% 的分离产率得到目标产物 **3a** (表 1, Entry 1). **3a** 的结构已经通过单晶证实 (CCDC: 976679). 我们首先筛选了不同的银盐, 发现只有当 AgNO₃ 作氧化剂才能得到较高产率 (表 1, Entries 2, 3). 当使用 2 equiv. 的 AgNO₃ 时产率有一定的提高 (表 1, Entry 4). 在对反应温度的筛选中发现, 随着温度的升高, 产率也随之增加, 当温度到达 60 °C 后产率没有显著的变化 (表 1, Entries 5, 6). 对溶剂的筛选表明 (表 1, Entries 7~9), 乙腈依然是最优选择. 当 2-异氰基-1,1'-联苯和二苯基磷氧的物质的量的比调整到 1 : 1.5 时, 我们能以 86% 的产率得到 **3a**. 基于文献的报道^[10]和之前的经验^[2c,10c], 我们尝试了催化量的银盐 (表 1, Entries 12~13), 但是并没有得到满意的结果. 最终我们确定了最优的反应条件为 2 equiv. 的 AgNO₃ 为氧化剂, 反应底物 2-异氰基-1,1'-联苯与二苯基磷氧的比例为 1 : 1.5, 乙腈作为溶剂, 反应温度 60 °C, Ar 条件下反应 2 h.

表 1 磷自由基与 2-异氰基-1,1'-联苯(**1a**)的加成环化反应的条件优化^a

Table 1 Optimization of conditions for the cyclization of the addition of P-radical to 2-isocyano-1,1'-biphenyl (**1a**)

Entry	Oxidant (equiv.)	1a : 2	T/°C	Solvent	Yield ^b /%
1	AgNO ₃ (1.2)	1 : 2.0	30	MeCN	40
2	AgOAc (1.2)	1 : 2.0	30	MeCN	N.r
3	Ag ₂ CO ₃ (1.2)	1 : 2.0	30	MeCN	Trace
4	AgNO ₃ (2)	1 : 2.0	30	MeCN	65
5	AgNO ₃ (2)	1 : 2.0	60	MeCN	83
6	AgNO ₃ (2)	1 : 2.0	80	MeCN	82
7	AgNO ₃ (2)	1 : 2.0	60	DMF	37
8	AgNO ₃ (2)	1 : 2.0	60	DCE	69
9	AgNO ₃ (2)	1 : 2.0	60	Toluene	74
10	AgNO ₃ (2)	1 : 1.2	60	MeCN	78
11	AgNO ₃ (2)	1 : 1.5	60	MeCN	86
12	AgNO ₃ (0.1) + K ₂ S ₂ O ₈ (1)	1 : 1.5	60	MeCN	25
13	AgNO ₃ (0.1) + Mg(NO ₃) ₂ • 6H ₂ O (1)	1 : 1.5	60	MeCN	18

^a 反应条件: **1a** (0.2 mmol), **2** (0.3 mmol), 氧化剂 (0.4 mmol), 溶剂为 2 mL, Ar 条件, 反应时间 2h; ^b 分离产率.

1.2 底物范围的扩展

基于上述优化的反应条件, 我们对该反应底物范围进行了考察 (表 2, **3a**~**3l**), 发现取代基的电子效应对反应产率影响很大, 当芳环上为给电子取代基时 (表 2, **3c**), 能以较高产率得到产物, 而为拉电子取代基时 (表 2, **3d**, **3e**), 产率就会降低很多. 同时, 该反应能很好地兼容有

表 2 磷自由基与化合物 **1a**~**1l** 的加成环化反应的底物范围^a
Table 2 Scope of the cyclization of the addition of P-radical to compounds **1a**~**1l**

Compound	Product	Yield ^b /%
3a	R ¹ =H	86
3b	R ¹ =Me	84
3c	R ¹ =OMe	78
3d	R ¹ =CN	46
3e	R ¹ =CO ₂ Et	55
3f	R ¹ =Ph	82
3g	R ¹ =Cl	77
3h	R ¹ =F	81
3i		67
3j		61
3k		77
3l		20

^a 反应条件为: **1a** (0.2 mmol), **2** (0.3 mmol), 氧化剂 (0.4 mmol), 溶剂为 2 mL, Ar 条件, 反应时间 2h; ^b 分离产率.

卤素取代的底物 (表 2, **3g**, **3h**). 对于多取代的、更大共轭芳环的和含有胡椒环的底物都能得到中等偏上的收率 (表 2, **3i**~**3k**). 值得一提的是杂环底物也能得到目标产物 (表 2, **3l**).

2 结论

我们以 AgNO_3 作为氧化剂, 成功地实现了磷自由基对异腈的加成环化反应, 为 C—P 键的构建提供了一种新的简单高效的方法. 并且合成了一系列 N—P 配体骨架. 该反应体系简单、条件温和、底物适用范围广泛且产率高.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

实验所用溶剂使用前均按照处理溶剂的标准方法进行. ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{31}P NMR, ^{19}F NMR 均在德国 Bruker 公司 400 MHz 核磁共振仪上测定, 溶剂 CDCl_3 , 内标 TMS; 质谱数据的测定采用 Thermo Scientific DSQ II 质谱仪; 单晶数据测定使用 SuperNova, Dual, Cu at zero, Eos 衍射仪. 柱层析使用 200~300 目硅胶, 展开剂为石油醚(60~90 $^\circ\text{C}$)和乙酸乙酯.

3.2 实验方法

在 25 mL Schlenk 管中依次加入 0.2 mmol 的 2-异氰基-1,1'-联苯, 0.3 mmol 的二苯基磷氧, 0.4 mmol 的 AgNO_3 , 2 mL 乙腈. 使用双排管置换氩气三次, 60 $^\circ\text{C}$ 下反应. TLC 检测反应, 反应结束后减压蒸馏除去溶剂, 柱层析, 得到目标产物 **3a**~**3l**.

菲啶-6-二苯基磷酰(**3a**): 产率 86%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.51 (d, $J=8.3$ Hz, 1H), 8.60 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 8.55~8.51 (m, 1H), 8.05~8.03 (m, 1H), 7.97~7.92 (m, 4H), 7.82~7.78 (m, 1H), 7.70~7.64 (m, 3H), 7.51~7.41 (m, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 156.7 (d, $J=127.6$ Hz), 142.6 (d, $J=23.2$ Hz), 133.3, 132.4 (d, $J=7.0$ Hz), 132.2 (d, $J=9.3$ Hz), 131.6 (d, $J=2.7$ Hz), 131.0, 130.9, 128.6 (d, $J=12.3$ Hz), 128.4, 128.1 (d, $J=12.0$ Hz), 127.8, 127.7, 127.6, 124.2 (d, $J=2.6$ Hz), 122.0 (d, $J=3.3$ Hz); ^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3) δ : 28.31; MS m/z : 380 ($\text{M}+1$) $^+$; HRMS calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{NOP}$ [$\text{M}+1$] $^+$ 380.1204, found 380.1187.

8-甲基菲啶-6-二苯基磷酰(**3b**): 产率 84%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.33 (s, 1H), 8.52~8.48 (m, 2H), 8.03~8.01 (m, 1H), 7.97~7.92 (m, 4H), 7.68~7.62 (m, 3H), 7.51~7.41 (m, 6H), 2.54 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 156.1 (d, $J=127.8$ Hz), 142.3 (d, $J=23.3$ Hz), 137.9, 133.0 (d, $J=104.1$ Hz), 132.8, 132.3 (d, $J=9.0$ Hz), 131.5 (d, $J=2.6$ Hz), 130.9, 130.4 (d, $J=6.8$ Hz), 128.1 (d, $J=101.9$ Hz), 128.2, 128.0 (d, $J=12.3$ Hz), 124.3 (d, $J=2.6$ Hz), 121.9 (d, $J=1.2$ Hz), 121.8, 21.9; ^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3) δ : 28.08; MS m/z : 394 ($\text{M}+1$) $^+$;

HRMS calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{NOP}$ [$\text{M}+1$] $^+$ 394.1355, found 394.1350.

8-甲氧基菲啶-6-二苯基磷酰(**3c**): 产率 78%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.02 (d, $J=2.6$ Hz, 1H), 8.55~8.48 (m, 2H), 8.05~8.03 (m, 1H), 7.99~7.94 (m, 4H), 7.70~7.62 (m, 2H), 7.54~7.43 (m, 7H), 3.94 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 158.7, 155.4 (d, $J=128.4$ Hz), 142.0 (d, $J=23.1$ Hz), 132.9 (d, $J=104.0$ Hz), 132.2 (d, $J=9.2$ Hz), 131.6 (d, $J=2.7$ Hz), 131.0, 129.4 (d, $J=23.0$ Hz), 128.8, 128.1 (d, $J=12.1$ Hz), 127.6, 127.0 (d, $J=6.7$ Hz), 124.5 (d, $J=2.3$ Hz), 123.6, 122.6, 121.6, 107.4, 55.6; ^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3) δ : 27.60; MS m/z : 410 ($\text{M}+1$) $^+$; HRMS calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{NO}_2\text{P}$ [$\text{M}+1$] $^+$ 410.1304, found 410.1299.

8-氰基菲啶-6-二苯基磷酰(**3d**): 产率 46%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 10.09 (d, $J=1.3$ Hz, 1H), 8.72~8.69 (m, 1H), 8.59~8.56 (m, 1H), 8.14~8.11 (m, 1H), 8.00~7.94 (m, 5H), 7.86~7.79 (m, 2H), 7.58~7.54 (m, 2H), 7.50~7.46 (m, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 156.5 (d, $J=126.0$ Hz), 143.4 (d, $J=22.1$ Hz), 134.9 (d, $J=6.5$ Hz), 133.9, 132.1 (d, $J=104.9$ Hz), 132.2 (d, $J=9.5$ Hz), 132.0 (d, $J=2.8$ Hz), 131.3, 130.5, 129.7, 128.3 (d, $J=12.3$ Hz), 127.2 (d, $J=22.7$ Hz), 123.4, 122.9, 122.6, 118.3, 111.4; ^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3) δ : 27.34; MS m/z : 405 ($\text{M}+1$) $^+$; HRMS calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{OP}$ [$\text{M}+1$] $^+$ 405.1151, found 405.1147.

8-甲酸乙酯基菲啶-6-二苯基磷酰(**3e**): 产率 55%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 10.20 (d, $J=1.2$ Hz, 1H), 8.67~8.65 (m, 1H), 8.59~8.57 (m, 1H), 8.45~8.42 (m, 1H), 8.09~8.07 (m, 1H), 8.02~7.97 (m, 4H), 7.77~7.72 (m, 2H), 7.55~7.44 (m, 6H), 4.43 (q, $J=7.1$ Hz, 2H), 1.43 (t, $J=7.1$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 165.9, 157.6 (d, $J=126.5$ Hz), 143.3 (d, $J=22.6$ Hz), 135.3 (d, $J=6.6$ Hz), 132.6 (d, $J=104.3$ Hz), 132.2 (d, $J=9.2$ Hz), 131.7 (d, $J=2.6$ Hz), 131.1, 130.8, 130.5, 129.7, 129.5, 129.1, 128.2 (d, $J=12.0$ Hz), 127.0 (d, $J=22.8$ Hz), 123.6 (d, $J=2.2$ Hz), 122.5 (d, $J=19.3$ Hz), 61.3, 14.3; ^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3) δ : 27.12; MS m/z : 452 ($\text{M}+1$) $^+$; HRMS calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{NO}_3\text{P}$ [$\text{M}+1$] $^+$ 452.1410, found 452.1409.

8-苯基菲啶-6-二苯基磷酰(**3f**): 产率 82%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.82 (d, $J=1.6$ Hz, 1H), 8.64~8.62 (m, 1H), 8.54~8.51 (m, 1H), 8.07~8.03 (m, 2H), 8.01~7.96 (m, 4H), 7.70~7.66 (m, 4H), 7.51~7.42 (m, 8H), 7.37~7.34 (m, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 156.8

(d, $J=127.3$ Hz), 142.6 (d, $J=23.2$ Hz), 140.0 (d, $J=43.1$ Hz), 133.0 (d, $J=104.0$ Hz), 132.2 (d, $J=9.0$ Hz), 131.6 (d, $J=2.7$ Hz), 131.5 (d, $J=6.6$ Hz), 131.0, 129.9, 128.9, 128.7 (d, $J=25.2$ Hz), 128.2 (d, $J=22.9$ Hz), 128.1, 128.0, 127.8, 127.4, 126.2, 124.1 (d, $J=2.3$ Hz), 122.6, 122.0; ^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3) δ : 27.52; MS m/z : 456 ($\text{M}+1$) $^+$; HRMS calcd for $\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{NOP}$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ 456.1512, found 456.1517.

8-氯-菲啶-6-二苯基磷酰(**3g**): 产率 77%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.66 (d, $J=2.1$ Hz, 1H), 8.58~8.52 (m, 2H), 8.08~8.05 (m, 1H), 7.98~7.93 (m, 4H), 7.79 (dd, $J=2.2$, 8.9 Hz, 1H), 7.76~7.71 (m, 2H), 7.55~7.51 (m, 2H), 7.48~7.44 (m, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 155.8 (d, $J=127.3$ Hz), 142.6 (d, $J=22.6$ Hz), 133.5 (d, $J=78.1$ Hz), 132.3 (d, $J=9.3$ Hz), 132.1, 131.8, 131.7, 131.1, 130.9 (d, $J=6.7$ Hz), 129.1 (d, $J=21.4$ Hz), 128.7 (d, $J=22.7$ Hz), 128.2 (d, $J=12.1$ Hz), 127.6, 123.7, 121.9; ^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3) δ : 27.35; MS m/z : 414 ($\text{M}+1$) $^+$; HRMS calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{ClNOP}$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ 414.0809, found 414.0815.

8-氟-菲啶-6-二苯基磷酰(**3h**): 产率 81%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.33 (dd, $J=2.6$, 10.2 Hz, 1H), 8.62~8.59 (m, 1H), 8.50~8.48 (m, 1H), 8.07~8.05 (m, 1H), 7.98~7.93 (m, 4H), 7.73~7.66 (m, 2H), 7.59~7.43 (m, 7H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 161.2 (d, $J=247.8$ Hz), 155.8 (dd, $J=4.3$, 127.7 Hz), 142.3 (d, $J=22.6$ Hz), 132.6 (d, $J=104.3$ Hz), 132.2 (d, $J=9.0$ Hz), 131.8 (d, $J=2.7$ Hz), 131.1, 128.8 (d, $J=62.7$ Hz), 128.2 (d, $J=12.2$ Hz), 124.5 (d, $J=8.7$ Hz), 123.8, 121.8, 120.4 (d, $J=24.3$ Hz), 113.1 (d, $J=23.1$ Hz); ^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3) δ : 27.44; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -109.58; MS m/z : 398 ($\text{M}+1$) $^+$; HRMS calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{FNO}_3\text{P}$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ 398.1105, found 398.1103.

10-氯-8-甲基菲啶-6-二苯基磷酰(**3i**): 产率 67%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.80~9.76 (m, 1H), 9.41 (s, 1H), 8.04~8.01 (m, 1H), 7.93~7.88 (m, 4H), 7.76 (d, $J=1.4$ Hz, 1H), 7.72~7.68 (m, 2H), 7.54~7.50 (m, 2H), 7.47~7.43 (m, 4H), 2.52 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 156.1 (d, $J=127.6$ Hz), 143.3 (d, $J=23.1$ Hz), 138.3, 136.2, 132.8 (d, $J=105.0$ Hz), 132.2 (d, $J=9.0$ Hz), 131.7 (d, $J=2.7$ Hz), 131.2, 130.8 (d, $J=3.1$ Hz), 130.4, 130.1, 128.4 (d, $J=25.5$ Hz), 128.2, 128.1, 127.5, 127.2 (d, $J=6.7$ Hz), 126.1, 123.4 (d, $J=2.5$ Hz), 21.3; ^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3) δ : 29.04; MS m/z : 428 ($\text{M}+1$) $^+$; HRMS calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{ClNOP}$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ 428.0966, found

428.0961.

苯并[*i*]菲啶-5-二苯基磷酰(**3j**): 产率 61%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.59 (d, $J=8.1$ Hz, 1H), 8.63~8.57 (m, 2H), 8.13 (d, $J=8.9$ Hz, 1H), 7.95~7.93 (m, 1H), 7.87~7.79 (m, 5H), 7.75~7.68 (m, 2H), 7.55~7.48 (m, 2H), 7.44~7.40 (m, 2H), 7.37~7.33 (m, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 154.9 (d, $J=128.4$ Hz), 142.8 (d, $J=22.9$ Hz), 134.5, 133.5, 133.3 (d, $J=6.6$ Hz), 132.7, 132.5, 132.0 (d, $J=8.9$ Hz), 131.1 (d, $J=2.7$ Hz), 130.4, 130.2, 128.9 (d, $J=11.6$ Hz), 128.8, 127.9 (d, $J=12.0$ Hz), 127.4 (d, $J=28.4$ Hz), 126.5, 125.4 (d, $J=22.6$ Hz), 123.8 (d, $J=2.7$ Hz), 122.5, 119.5 (d, $J=1.9$ Hz); ^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3) δ : 33.53; MS m/z : 430 ($\text{M}+1$) $^+$; HRMS calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{NOP}$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ 430.1355, found 430.1350.

[1,3]二氧杂环戊烯并[4,5-*j*]菲啶-6-二苯基磷酰(**3k**): 产率 71%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.01 (s, 1H), 8.34~8.32 (m, 1H), 8.00~7.92 (m, 5H), 7.88 (s, 1H), 7.64~7.61 (m, 2H), 7.52~7.41 (m, 6H), 6.09 (s, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 154.5 (d, $J=129.0$ Hz), 151.2, 148.2, 142.4 (d, $J=23.3$ Hz), 133.0 (d, $J=104.2$ Hz), 132.3 (d, $J=9.3$ Hz), 131.6 (d, $J=2.7$ Hz), 130.9, 130.7 (d, $J=7.3$ Hz), 128.1 (d, $J=29.3$ Hz), 128.1 (d, $J=11.9$ Hz), 124.9 (d, $J=23.5$ Hz), 124.3 (d, $J=2.6$ Hz), 121.9, 105.5, 102.0, 99.8 (d, $J=1.3$ Hz); ^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3) δ : 28.15; MS m/z : 424 ($\text{M}+1$) $^+$; HRMS calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{NO}_3\text{P}$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ 424.1097, found 424.1102.

噻吩并[3,2-*c*]喹啉-4-二苯基磷酰(**3l**): 产率 20%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.67 (d, $J=5.6$ Hz, 1H), 8.19~8.14 (m, 2H), 8.03~7.98 (m, 4H), 7.72~7.65 (m, 4H), 7.60 (d, $J=5.44$ Hz, 1H), 7.54~7.50 (m, 2H), 7.48~7.43 (m, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 152.3 (d, $J=129.7$ Hz), 146.4 (d, $J=9.2$ Hz), 142.8 (d, $J=21.9$ Hz), 135.6, 135.3, 132.6 (d, $J=103.5$ Hz), 132.3 (d, $J=9.1$ Hz), 131.7 (d, $J=2.8$ Hz), 131.1, 128.6 (d, $J=2.7$ Hz), 128.3, 128.1, 126.6, 125.4, 124.4 (d, $J=2.2$ Hz), 123.4; ^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3) δ : 24.20; MS m/z : 386 ($\text{M}+1$) $^+$; HRMS calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{NOPS}$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ 386.0763, found 386.0768.

辅助材料(Supporting Information) 产物 **3a**~**3l** 的核磁表征谱图和化合物 **3a** 的晶体结构数据. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] (a) Bialy, L.; Waldmann, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 3814.
(b) Albrecht, L.; Albrecht, A.; Krawczyk, H.; Jorgensen, K. A. *Chem.-Eur. J.* **2010**, *16*, 28.
(c) George, A.; Veis, A. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 4670.
(d) Jeught, S. V.; Stevens, C. V. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2672.
(e) Zhao, D.; Wang, R. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2095.
- [2] (a) Yang, B.; Yang, T.-T.; Li, X. A.; Wang, J. J.; Yang, S.-D. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5024.
(b) Hu, J.; Zhao, N.; Yang, B.; Wang, G.; Guo, L.-N.; Liang, Y. M.; Yang, S.-D. *Chem.-Eur. J.* **2011**, *17*, 5516.
(c) Li, Y.-M.; Sun, M.; Wang, H.-L.; Tian, Q.-P.; Yang, S.-D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 3972.
(d) Sun, M.; Zhang, H.-Y.; Han, Q.; Yang, K.; Yang, S.-D. *Chem.-Eur. J.* **2011**, *17*, 9566.
(e) Zhang, H.-Y.; Sun, M.; Ma, Y.-N.; Tian, Q.-P.; Yang, S.-D. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 9627.
- [3] (a) Kalek, M.; Ziadi, A.; Stawinski, J. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4637.
(b) Zhang, X. H.; Liu, H. Z.; Hu, X. M.; Tang, G.; Zhu, J.; Zhao, Y. F. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3478.
(c) Bruch, A.; Fukazawa, A.; Yamaguchi, E.; Yamaguchi, S.; Studer, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 12094.
- [4] Hirao, T.; Masunaga, T.; Ohshiro, Y.; Agawa, T. *Synthesis* **1981**, 56.
- [5] Petrakis, K. S.; Nagabhushan, T. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2831.
- [6] Luo, Y.; Wu, J. *Organometallics* **2009**, *28*, 6823.
- [7] (a) Hu, G.; Chen, W.; Fu, T.; Peng, Z.; Qiao, H.; Cao, Y.; Zhao, Y. F. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5362.
(b) Zhuang, R.; Xu, J.; Cai, Z.; Tang, G.; Fang, M.; Zhao, Y. F. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2110.
- [8] (a) Pan, X.-Q.; Zou, J.-P.; Zhang, G.-L.; Zhang, W. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1721.
(b) Zhou, J.; Zhang, G.-L.; Zou, J.-P.; Zhang, W. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 3412.
(c) Pan, X.-Q.; Wang, L.; Zou, J.-P.; Zhang, W. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 7875.
(d) Chen, Y.-R.; Duan, W.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16754.
(e) Tayama, O.; Nakano, A.; Iwahama, T.; Sakaguchi, S.; Ishii, Y. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5494.
(e) Snider, B. B. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 339.
- [9] Zhang, B.; Daniliuc, C. G.; Studer, A. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 250.
- [10] (a) Xiang, C.-B.; Bian, Y.-J.; Mao, X.-R.; Huang, Z.-Z. *J. Org. Chem.* **2012**, 7706.
(b) Wang, H.; Guo, L.-N.; Duan, X.-H. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10370.
(c) Wei, X.-H.; Li, Y.-M.; Zhou, A.-X.; Yang, T.-T.; Yang, S.-D. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 4158.
(d) Yuan, Y.-Z.; Shen, T.; Wang, K.; Jiao, N. *Chem.-Asian J.* **2013**, *8*, 2932.

(Zhao, C.)