碳水化合物衍生的手性膦及其配位的 *cis*-和 *trans*-铂(II)化合物的合成

郑 珊^{a,b} 贾 莉^{*,b} 刘志森^a 蒋达洪^a 黄艳仙^a
农兰平^a 张 庆^a 施继成^{*,a,b}

(^a 广东石油化工学院 化学工程学院 茂名 525000)

(^b 福建师范大学 福建省高分子材料重点实验室 福州 350007)

摘要 通过硼烷对三级有机膦的配位保护, 避开了甲基化试剂对膦官能团的季膦化作用, 以甘露糖环氧化物为原料经 4 步反应以 55% 总产率制得甲基 2-*O*-甲基-3-脱氧-3-二苯膦基-4,6-*O*-苯次甲基- α -D-吡喃阿拉糖苷(**5**). 制得的含碳水化合物单元的新手性膦 **5** 分别与 *cis*-[Pt(DMSO)₂Cl₂] 和 *trans*-[Pt(NCMe)₂Cl₂] 反应制得相应的 *cis*-和 *trans*-[Pt(**5**)₂Cl₂] (**6** 和 **7**). 实验中发现: (1) 在烷氧根负离子存在时, 硼烷优先与三级膦配位形成膦硼烷加合物; (2) 室温下四氢呋喃中糖环上二级醇形成的烷氧根锂盐不能有效地与碘甲烷发生反应, 而相应的钠盐顺利地形成目标产物; (3) 有机碱是有效的脱硼烷试剂, 而乙醇则有更好的反应结果, 后处理简便且可几乎定量地得到产物; (4) 偶合常数 ¹J_{Pt-P} 可作为指认这类含碳水化合物单元的手性膦配位的 Pt(II) 络合物几何构型的可靠参数.

关键词 碳水化合物; 手性膦; 脱硼烷; 铂(II) 化合物

Synthesis of a New Carbohydrate-Derived Chiral Phosphine and Its Coordinating *cis*- and *trans*-Pt(II) Complexes

Zheng, Shan^{a,b} Jia, Li^{*,b} Liu, Zhisen^a Jiang, Dahong^a Huang, Yanxian^a
Nong, Nanping^a Zhang, Qing^a Shi, Jicheng^{*,a,b}

(^a College of Chemical Engineering, Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming 525000)

(^b Key Laboratory of Polymer Materials of Fujian Province, Fujian Normal University, Fuzhou 350007)

Abstract Via four steps of nucleophilic ring-opening of α -D-manno-epoxide with Ph₂P⁻ anion, adduction of boranes to phosphine, methylation of hydroxyl, and deprotection of the phosphine-boranes adduct, afforded the desired methyl 3-deoxy-3-diphenylphosphino-2-*O*-methyl-4,6-*O*-phenylmethenyl- α -D-pyranoside (**5**) in 55% of yield. It was found that: (1) the adduct of boranes to the carbohydrate-based phosphine was formed smoothly in the presence of alkoxide, (2) the alkoxide derived from the secondary alcohol of pyranoside was methylized with MeI as in its sodium salt other than in lithium salt in THF at room temperature, and (3) the deprotection of boranes from the carbohydrate-based phosphine adduct went smoothly by several of organic bases, but more efficiently by ethanol. The corresponding *cis*- and *trans*-[Pt(**5**)₂Cl₂] formed by the reaction of the carbohydrate-based phosphine **5** with *cis*- and *trans*-[Pt(NCMe)₂Cl₂], respectively. The coupling constant ¹J_{Pt-P} was reliable to assign the configuration of the geometrical stereoisomers of Pt(II) complexes with the carbohydrate-based phosphine.

Keywords carbohydrate; chiral phosphine; deboronation; Pt(II) complex

手性膦在不对称催化研究中占有重要地位; 出于不对称催化的需求, 目前已合成出 4000 余种手性膦^[1]. (*S,S*)-DIPAMP 双齿手性膦实现了过渡金属不对称催化生产药物 *L*-多巴的第一个工业应用(图 1); BINAP 在工

业上和实验室中的成功兴起了轴手性膦的研究热潮; DuPhos 是继 BINAP 后的又一超级手性配体; 平面手性与碳手性的匹配与协同应是不具有 C-2 对称性的 JosiPhos 家族兴旺的重要原因之一^[2]; 我国科学家研制

* E-mail: jiali_elite@126.com; jchshi_mmc@126.com

Received April 18, 2014; revised April 28, 2014; published online May 7, 2014.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21272037) and the Natural Science Foundation of Fujian Province (No. 2011J01033).

国家自然科学基金(No. 21272037)和福建省自然科学基金(No. 2011J01033)资助项目.

的一些手性膦亦成为该领域的明星配体^[3].

图 1 一些手性膦

Figure 1 Selected chiral phosphines

碳水化合物来源广、种类多、立体化学丰富,以其为原料制备手性膦是人们感兴趣的研究课题^[4]. 通过环氧化物开环反应可将 Ph_2P^- 负离子引入到立体位阻较大的糖环二级碳上^[5,6], 且高产率地制得甲基-3-脱氧-3-二苯膦基-4,6-氧-苯次甲基- α -D-吡喃阿草糖苷(**2**). 手性膦 **2** 是多种过渡金属的多功能配体^[7~10], 可在钯催化的 Heck 和 Suzuki 反应中作为高性能的支持配体^[11,12]. 在表征 **2** 结构时发现碳水化合物对手性对磷原子周围的空间影响比较大, 导致磷上的 2 个苯环是不等价的^[5], 从而提供了一个利用碳水化合物单元的手性诱导产生磷原子手性进而制得 P-手性膦的机会. 这里报道中间体 **5** 的合成及其配位 Pt(II)络合物.

1 结果与讨论

1.1 甲基化与合成路线

前文^[5]报道在 **2** 的核磁共振谱中磷上的 2 个苯环的 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 表现出明显差异, 表明这 2 个苯环是不等价的^[5,6]; X-ray 单晶衍射发现 Ph_2P 中 2 个 P—C 键的键长分别为 0.1851(5) 和 0.1869(6) nm, 进一步证实了这种不等价特性^[5]. 这些数据表明化合物 **2** 中碳水化合物对手性对磷原子周围的空间影响比较大, 有很强的识别作用. 我们拟开展磷原子上有 2 个苯环的三级膦 **5** 在金属锂作用下, 断裂 1 个 P—C 键形成膦负离子, 进而制得用途广的二级手性膦合成子.

为了制备 **5**, 首先尝试了 **2** 与丁基锂反应夺去 2-位羟基上的氢原子形成氧负离子, 再与 MeI 在室温下反应 (Scheme 1), TLC 发现有极性大、可能是季膦盐的产物, 没有发现目标产物. 而用 NaH 夺氢再与 MeI 反应, 可分到所需要的产物但产率较低(23%), 也有大量的季膦盐形成^[12]. 这些数据表明: (1) 烷氧基锂中的 O—Li 键的共价性成分高, 氧负离子的亲核能力弱; (2) 在室温条件下,

膦甲基化较烷氧基钠甲基化更易进行. 为提高合成 **5** 的可靠性, 用硼烷将三级膦保护起来避免被 MeI 季膦化是必要的.

Scheme 1

实验发现, Ph_2PLi 与环氧化物 **1** 开环反应后不需中和分离出 **2**, 而直接加 THF 的硼烷络合物再中和, 能以 73% 的产率分离得到硼烷加合物 **3**. 用 NaH 夺氢再与 MeI 反应即可高产率地得到 **5** 的硼烷加合物 **4**. 为了确证含膦官能团的碳水化合物中的烷氧基锂和烷氧基钠与 MeI 亲核反应的差异, 又开展了 **3** 用丁基锂拔氢再和 MeI 的反应, 发现在室温下反应 48 h 也基本看不到 **4** 的生成.

1.2 脱硼烷

硼烷保护基避免了三级膦的甲基化问题, 也带来脱保护基的步骤. 文献中脱硼烷的试剂主要有胺、强酸、或烯等. 实验中发现吗啡啉、二乙胺可顺利地脱去硼烷保护基, 但产品需要在氮气保护下柱层析提纯, 较为繁琐. 醇是膦常用的结晶溶剂, 然而实验中发现 **4** 用乙醇重结晶发现了分解问题, 当时引起了我们的困惑. 在查找脱硼烷保护基的文献方法时, 看到了 Overschelde 等^[13]用醇来脱硼烷才解开了这个迷惑.

表 1 部分胺和醇对含碳水化合物单元膦硼烷加合物的脱保护结果

Table 1 Deprotection of boranes from the carbohydrate-based phosphine adduct with different reagents

试剂	温度 $a/^\circ\text{C}$	时间/h	产率 $b/\%$	柱层析
二乙胺	50	6	78	需要
吗啡啉	70	3	65	需要
甲醇/甲苯	100	4	70	不需要
乙醇	70	0.5	95	不需要

a 油浴温度; b 分离产率.

在实验中发现乙醇或甲醇都可用于 **5** 与膦硼烷加合物反应脱去保护基. 乙醇在 70 $^\circ\text{C}$ 下只需反应 0.5 h 就可

将 **4** 完成转化为游离的 **5**, 同时产物 $\text{B}(\text{OEt})_3$ 的沸点仅 $117\sim 118\text{ }^\circ\text{C}$, 用油泵减压抽除即可除掉, 省去了过柱子或重结晶等复杂的步骤, 并且不必担心产物被氧化, 几乎定量地得到三级膦 **5**.

1.3 Pt(II)络合物

手性膦配位的 Pt(II)络合物具有多种用途, 带碳水化合物单元膦配位的 Pt(II)化合物表现出很强的抗肿瘤活性^[10], 因此开展了手性膦 **5** 配位的 Pt(II)络合物的制备工作(Scheme 2). 与文献报道的一致, 带碳水化合物单元的手性膦 **5** 与 $\text{trans-}[\text{PtCl}_2(\text{NCMe})_2]$ 反应也得到 Pt 中心构型保持络合物 $\text{trans-}[\text{PtCl}_2(\text{5})_2]$ (**6**), 而与 $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{DMSO})_2]$ 反应则得到 $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{DMSO})_2]$ (**7**). 化合物 **6** 和 **7** 的结构 ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{31}P NMR, IR, ESI-MS 及元素分析鉴定无误.

Scheme 2

总结文献[10, 14]发现偶合常数 $^1J_{\text{Pt-P}}$ 可用于判断 Pt(II)的顺反几何构型, 膦配位的反式二氯化铂的 $^1J_{\text{Pt-P}}$ 在 $2000\sim 3000\text{ Hz}$, 而顺式的值则在 $3000\sim 4000\text{ Hz}$ 范围内. 在 **6** 和 **7** 的 ^{31}P NMR 谱中, 发现它们的 $^1J_{\text{Pt-P}}$ 分别是 2592 和 3838 Hz , 与文献范围一致, 进一步确认了 **6** 和 **7** 的几何构型.

2 结论

通过硼烷对三级膦的保护再把糖环上的羟基甲基化高产率地制得了带碳水化合物单元的新手性膦, 其分别与顺反 **4** 配位的二氯化铂反应得到 Pt(II)构型保持的 **5** 配位的顺反二氯化铂化合物. 实验发现: (1)室温条件, 带碳水化合物单元的膦甲基化较烷氧基钠甲基化更易

进行, 而烷氧基锂中的 O-Li 键的共价性成分高、氧负离子的亲核能力弱; 不与 MeI 反应; (2)乙醇是脱去带一个碳水化合物单元的膦上硼烷的高效试剂, 反应时间短, 后处理简便; (3)偶合常数 $^1J_{\text{Pt-P}}$ 可用于指认带碳水化合物单元的膦配位的 Pt(II)中心的几何构型. 以 **4** 和 **5** 为关键中间体合成二级 P-手性膦的工作正在进行中.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

所有反应均在 N_2 气氛下、Schlenk 瓶中进行. 溶剂用前经无水处理; THF 在 N_2 、钠和二苯甲酮条件下蒸馏. 柱层析使用 $200\sim 300$ 目硅胶. 核磁共振谱由 Bruker Drx 400 MHz 型核磁共振仪测定(CDCl_3); IR 由 NICOLET-5700 型红外光谱仪测定(KBr 压片, $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$); ESI-MS 由 Finnigan LCQ^{DECA} 型质谱仪测定; 元素分析由 Perkin-Elmer 240 型仪器测定.

3.2 甲基 3-脱氧-3-二苯基膦基-4,6-O-苯基次甲基- α -D-阿拉伯呋喃糖苷(**2**)的合成

膦 **2** 参见文献[5,6]方法制备. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.70~6.72 (m, 15H), 5.45 (s, 1H), 4.57 (m, 1H), 4.48 (s, 1H), 4.43 (m, 1H), 4.25 (m, 1H), 3.78 (dt, $J=10.0$, 3.0 Hz, 1H), 3.51 (m, 1H), 3.49 (m, 1H), 3.43 (s, 3H); ^{31}P NMR (CDCl_3 , 161 MHz) δ : -21.7 .

3.3 甲基 3-脱氧-4,6-O-苯基次甲基- α -D-阿拉伯呋喃糖苷基-3-二苯基膦-硼烷(**3**)的合成

向干燥、装有搅拌子的二颈瓶中加入金属锂片 (168 mg, 24.0 mmol) 和新蒸的 THF 8 mL, 将反应器置于冰水浴中搅拌 5 min, 然后逐滴加入 Ph_2PCl (1.1 mL, 6 mmol), 搅拌过夜, 溶液变为红褐色. 在另一二颈瓶中加入环氧物 (1.32 g, 5 mmol) 和 THF 10 mL, 搅拌溶解. 然后用双针尖法将制得的红褐色 LiPPH_2 溶液滴入环氧物溶液中, 在室温下搅拌, 溶液逐渐变为淡黄色, TLC 跟踪至反应完全, 约 0.5 h. 将反应混合物用冰水浴冷却, 加入 $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ (7.2 mL, 7.2 mmol), 20 min 左右反应完全, 再加 0.5 mL CH_3OH 中和反应, 减压蒸除溶剂. 残余物用 20 mL CH_2Cl_2 溶解, 分别用 5 mL 去离子水和 10 mL 饱和食盐水洗涤, 无水硫酸钠干燥, 旋干得肉色固体. 用石油醚与乙酸乙酯 ($V:V=3:1$) 柱层析提纯, 得白色固体 1.7 g, 产率 73%. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -21.1$ ($c\ 0.5$, CH_2Cl_2); m.p. $68.7\sim 70.0\text{ }^\circ\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 8.01~6.93 (m, 15H, aryl-H), 5.52 (s, 1H, H-7), 4.60~4.45 (m, 3H, H-4, H-1, H-2), 4.10 (dd, $^3J_{6e,s}=4.0\text{ Hz}$, $^2J_{6e,6a}=10.0\text{ Hz}$, 1H, H-6e), 3.80~3.60 (m, 2H, H-5, H-3), 3.56 (t, $^3J_{6e,6a}=10.0\text{ Hz}$, 1H, H-6a), 2.29 (s, 3H, CH_3); ^{13}C NMR

(CDCl₃, 100 MHz) δ : 136.95 ~ 125.71 (15C, C-aryl), 101.56 (C-7), 99.72 (C-1), 75.92 (d, $^2J_{P-C}$ = 6.0 Hz, C-4), 69.42 (C-6), 69.00 (d, $^2J_{P-C}$ = 8.6 Hz, C-2), 59.57 (d, $^3J_{P-C}$ = 1.1 Hz, C-5), 53.46 (OCH₃), 40.53 (d, $^1J_{P-C}$ = 25.4 Hz, C-3); ^{31}P NMR (CDCl₃, 161 MHz) δ : 20.28; IR (KBr) ν : 3447, 3059, 2933, 2864, 2391, 1719, 1437, 1396, 1376, 1300, 1213, 1193, 1109, 1060, 1011, 747, 696 cm⁻¹; ESIMS m/z (%): 465 ([M⁺ + 1], 100). Anal. calcd for C₂₆H₃₀BO₅P: C 67.26, H 6.51; found C 67.34, H 6.47.

3.4 (甲基 2-O-甲基-3-脱氧-4,6-O-苯基次甲基- α -D-阿拉伯吡喃糖基-3-)-二苯基膦-硼烷(4)的合成

向干燥、装有搅拌子的二颈瓶中依次加入 **3** (0.93 g, 2.0 mmol)、NaH (96 mg, 4.0 mmol)、现蒸 THF 10 mL, 将反应器置冰水浴中搅拌 30 min, 向其中滴加 MeI (0.25 mL, 4.0 mmol), 加毕在冰水浴中下搅拌 30 min, 逐渐回到室温, TLC 跟踪至反应完全, 加入 HCl 溶液 (1.0 mol·L⁻¹, 0.5 mL)中和反应, 用 CH₂Cl₂ 萃取(5 mL × 3), 合并有机相, 用饱和食盐水洗涤(10 mL × 3), 无水硫酸钠干燥, 旋干得白色粘稠状固体, 石油醚与乙酸乙酯($V: V=25:3$)柱层析分离, 得白色固体 0.76 g, 产率 80%. [α]_D²⁵ + 5.2 (c 0.8, CH₂Cl₂); m.p. 158.7 ~ 159.6 °C; ^1H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 8.05 ~ 6.90 (m, 15H, aryl-H), 5.52 (s, 1H, H-7), 4.59 (s, 1H, H-1), 4.50 ~ 4.35 (m, 1H, H-4), 4.15 ~ 4.00 (m, 2H, H-6e, H-2), 3.70 ~ 3.60 (m, 2H, H-5, H-6a), 3.60 ~ 3.55 (m, 1H, H-3), 3.48 (s, 3H, CH₃), 2.97 (s, 3H, CH₃); ^{13}C NMR δ : 137.03 ~ 125.70 (15C, C-aryl), 101.50 (C-7), 97.60 (C-1), 78.18 (d, $^2J_{P-C}$ = 9.0 Hz, C-2), 76.21 (d, $^2J_{P-C}$ = 7.0 Hz, C-4), 69.44 (C-6), 59.18 (d, $^3J_{P-C}$ = 1.0 Hz, C-5), 57.93 (OCH₃), 53.28 (OCH₃), 37.47 (d, $^1J_{P-C}$ = 25.0 Hz, C-3); ^{31}P NMR (CDCl₃, 161 MHz) δ : 20.89; ESI-MS m/z (%): 479 ([M⁺ + 1], 10), 465 ([M⁺ - CH₃ + 1], 100). Anal. calcd for C₂₇H₃₂O₅P: C 67.80, H 6.74; found C 67.69, H 6.66.

3.5 甲基 2-O-甲基-3-脱氧-3-二苯基膦基-4,6-O-苯基次甲基- α -D-阿拉伯吡喃糖基(5)的合成

在高纯氮气气氛下, 向干燥、装有搅拌子的二颈瓶中依次加入 **4** (0.10 g, 0.21 mmol), 5 mL 脱氧 EtOH, 将整个反应器置于 70 °C 油浴中, TLC 跟踪至反应完全, 减压抽除溶剂, 得白色粉末 0.92 g, 产率 95%. ^1H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 7.70 ~ 6.60 (m, 15H, aryl-H), 5.38 (s, 1H, H-7), 4.65 ~ 4.55 (m, 2H, H-4, H-1), 4.35 ~ 4.25 (m, 1H, H-5), 4.20 ~ 4.10 (m, 1H, H-6e), 3.75 ~ 3.65 (m, 1H, H-6a), 3.55 ~ 3.45 (m, 1H, H-3), 3.33 (s, 3H, CH₃), 3.12 (s, 3H, CH₃), 2.90 ~ 3.80 (m, 1H, H-2); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 138.35 ~ 124.81 (15C, C-aryl),

100.24 (C-7), 98.01 (C-1), 77.98 (d, $^2J_{P-C}$ = 6.0 Hz, C-2), 76.12 (d, $^2J_{P-C}$ = 5.2 Hz, C-4), 68.19 (C-6), 59.70 (d, $^3J_{P-C}$ = 13.0 Hz, C-5), 56.38 (OCH₃), 53.54 (OCH₃), 36.80 (d, $^1J_{P-C}$ = 25.0 Hz, C-3); ^{31}P NMR (CDCl₃, 161 MHz) δ : -20.90; ESI-MS m/z (%): 481 ([M⁺ + O + 1], 20), 465 ([M⁺ + 1], 100).

3.6 *trans*-[PtCl₂(5)] (6)的合成

trans-[PtCl₂(NCMe)₂]. 参照文献方法^[15], K₂PtCl₄ (0.4 g, 0.96 mmol)加入到 4 mL 水中, 搅拌溶解, 加入 CH₃CN (1 mL, 19.28 mmol), 75 °C 下搅拌 3 h, 得黄色沉淀, 过滤, 蒸馏水洗. 在真空干燥箱中烘干得产物 0.23 g, 产率 69%, m.p. 280 ~ 280.7 °C.

向干燥、装有搅拌子的二颈瓶中依次加入 **4** (0.20 g, 0.42 mmol), 脱氧 EtOH 8 mL, 将整个反应器置于 70 °C 油浴中, TLC 跟踪至反应完全, 减压抽除溶剂, 双针尖法转移入已脱气 *trans*-[PtCl₂(NCMe)₂] (73 mg, 0.21 mmol)的 CH₂Cl₂ 溶液, 在室温下搅拌, TLC 跟踪至反应完全, 减压抽除部分溶剂, 加入几滴正己烷, 产生黄色沉淀, 过滤, 得产物 196 mg, 产率 78%. m.p. 247.5 ~ 248.6 °C; ^1H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 8.20 ~ 7.00 (m, 30H, aryl-H), 5.52 (s, 2H, H-7), 4.80 ~ 4.65 (m, 4H, H-2, H-4), 4.60 ~ 4.40 (m, 2H, H-1), 4.35 ~ 4.25 (m, 2H, H-3), 3.95 ~ 4.80 (m, 2H, H-6e), 3.55 (t, $^3J_{6a,5} = ^2J_{6e,6a} = 10.4$ Hz, 2H, H-6a), 3.36 (s, 6H, CH₃), 3.34 (s, 6H, CH₃), 2.95 ~ 2.80 (m, 2H, H-5); ^{13}C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 138.38 ~ 125.85 (30C, C-aryl), 101.11 (C-7), 98.12 (C-1), 80.47 (d, $^2J_{P-C}$ = 6.0 Hz, C-2), 76.46 (d, $^2J_{P-C}$ = 4.0 Hz, C-4), 69.21 (C-6), 58.95 (d, $^3J_{P-C}$ = 1.0 Hz, C-5), 58.60 (OCH₃), 53.94 (OCH₃), 34.51 (d, $^1J_{P-C}$ = 24.0 Hz, C-3); ^{31}P NMR (CDCl₃, 161 MHz) δ : 15.60 ($^1J_{Pt-P} = 2592$ Hz); ESIMS m/z (%): 1216 ([M + Na⁺], 2), 481 ([5 + O + 1], 46). Anal. calcd for C₅₄H₅₈Cl₂O₁₀P₂Pt: C 54.28, H 4.89; found C 54.35, H 4.82.

3.7 *cis*-[PtCl₂(5)] (7)的合成

cis-[PtCl₂(DMSO)₂] 参照文献方法^[16]. DMSO (0.2 mL, 2.89 mmol)加入到 K₂PtCl₄ (0.4 g, 0.96 mmol)的 8 mL 水溶液中, 室温下搅拌 4 h, 得浅黄色沉淀, 过滤, 蒸馏水洗, 乙醇洗, 乙醚洗, 真空烘干得产物 0.35 g, 产率 86%, m.p. 195.6 ~ 196.8 °C.

在高纯氮气气氛下, 向干燥、装有搅拌子的二颈瓶中依次加入 **1~2** (0.20 g, 0.42 mmol), 脱氧 EtOH 8 mL, 将整个反应器置于 70 °C 油浴中, TLC 跟踪至反应完全, 减压抽除溶剂, 双针尖法转移入已脱气的 *cis*-[PtCl₂(DMSO)₂] (88.6 mg, 0.21 mmol)的 CH₂Cl₂ 溶液, 在室温下搅拌, TLC 跟踪至反应完全, 减压抽除溶剂, 石油

醚与乙酸乙酯($V:V=2:1$)柱层析分离, 得黄色固体 **7** 163 mg, 产率 65%. m.p. 203.8~204.7 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 8.05~7.30 (m, 30H, aryl-H), 5.70 (s, 2H, H-7), 4.80~4.60 (m, 4H, H-4, H-1), 4.25~4.10 (m, 2H, H-6e), 3.72 (t, $^3J_{6a,5}=^2J_{6e,6a}=10.2$ Hz, 2H, H-6a), 3.65~3.50 (m, 2H), 3.31 (s, 6H, CH_3), 3.28 (s, 6H, CH_3), 2.95~2.75 (m, 4H, H-5); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 133.85~126.94 (30C, C-aryl), 102.45 (C-7), 102.39 (C-1), 78.19 (d, $^2J_{\text{P-C}}=5.0$ Hz, C-2), 76.73 (d, $^2J_{\text{P-C}}=4.3$ Hz, C-4), 69.66 (C-6), 65.56 (d, $^3J_{\text{P-C}}=1.0$ Hz, C-5), 58.23 (OCH_3), 54.32 (OCH_3), 31.58 (d, $^1J_{\text{P-C}}=24.5$ Hz, C-3); ^{31}P NMR(CDCl_3 , 161 MHz) δ : 7.95 ($^1J_{\text{P-P}}=3848$ Hz); ESIMS m/z (%): 1622 ($[\text{M} + 5 - \text{Cl}]^-$, 10). Anal. calcd for $\text{C}_{54}\text{H}_{58}\text{Cl}_2\text{O}_{10}\text{P}_2\text{Pt}$: C 54.28, H 4.89, found C 54.38, H 4.96.

References

- [1] Genet, J.-P.; Ayad, T.; Ratovelomanana-Vidal, V. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 2824.
- [2] Tang, W.; Zheng, X. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3029.
- [3] Xie, J.-H.; Zhu, S.-F.; Zhou, Q.-L. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1713.
- [4] Xu, L.; Xia, C.; Sun, W.; Li, F.; Wang, H. *Chin. J. Org. Chem.* **2003**, *23*, 919 (in Chinese).
(徐利文, 夏春谷, 孙伟, 李福伟, 王红旺, 有机化学, **2003**, *23*, 919.)
- [5] Shi, J.-C.; Hong, M. C.; Wu, D. X.; Liu, Q.-T.; Kang, B.-S. *Chem. Lett.* **1995**, 685.
- [6] Shi, J.-C.; Wen, T.-B.; Wu, D.-X.; Lu, S.-J.; Wang, H. Q.; Kang, B. S. *Chin. J. Chem.* **1996**, *14*, 454.
- [7] Shi, J.-C.; Huang, X.-Y.; Wu, D.-X.; Liu, Q.; Kang, B. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2742.
- [8] Shi, J.-C.; Kang, B.-S.; Mak, T. C. W. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2171.
- [9] Shi, J.-C.; Chao, H.-Y.; Fu, W.-F.; Chi, C.-M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3128.
- [10] Shi, J.-C.; Yueng, C.-H.; Wu, D.-X.; Liu, Q.; Kang, B. *Organometallics* **1999**, *18*, 3796.
- [11] Zheng, J.; Zhou, Z.; Tong, Q.; Jiang, F.; Jia, L.; Lin, J.; Shi, J.-C. *Chin. J. Org. Chem.* **2011**, *31*, 324 (in Chinese).
(郑军, 周中高, 童庆松, 江锋, 贾莉, 林金火, 施继成, 有机化学, **2011**, *31*, 324.)
- [12] Shi, J.-C.; Zhou, Z.; Zheng, S.; Zhang, Q.; Jia, L.; Lin, J. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 2904.
- [13] Van Overschelde, M.; Vervecken, E.; Modha, S. G.; Cogen, S.; Van der Eycken, E.; Van der Eycken, J. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 6410.
- [14] Alcock, N. W.; Platt, W. G.; Pringle, P. G. *Dalton Trans.* **1989**, 139.
- [15] Fanizzi, F. P.; Intini, F. P.; Maresca, L.; Natile, G. *Dalton Trans.* **1990**, 199.
- [16] Price, J. H.; Williamson, A. N.; Schramm, R. F.; Wayland, B. B. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1280.

(Li, L.; Fan, Y.)