新型杯[4]芳烃活化 KOH 催化合成 *O,O*-二烷基-*S*-芳(烷)基磷酸酯欧阳跃军^{a,b} 邱仁华^{a,b} 陈四海^b 陈锦杨^b 许新华^{a,b}^(a) 怀化学院化学与化学工程系 怀化 428000)^(b) 湖南大学化学化工学院 长沙 410082)

摘要 合成了新型杯[4]芳烃 **3**, 实验表明在杯[4]芳烃 **3** (5.0 mol%) 和 KOH (20 mol%) 存在下, *O,O*-二烷基亚磷酸酯与二芳(烷)基二硫醚的反应有效进行, 较高产率得到 *O,O*-二烷基-*S*-芳(烷)基磷酸酯. 杯[4]芳烃 **3** 经 6 次重复实验后, 反应产率没有明显降低. 本方法避免了有恶臭气味、毒性较大的试剂的使用, 为磷酸硫酯的合成提供了一条简便有效的路径.

关键词 新型杯芳烃; 二芳(烷)基二硫醚; *O,O*-二烷基亚磷酸酯; *O,O*-二烷基-*S*-芳(烷)基磷酸酯

KOH-Catalyzed Synthesis of *O,O*-Dialkyl-*S*-aryl Phosphoroselenoates Activated by Novel Calix[4]areneOuyang, Yuejun^{a,b} Qiu, Renhua^{a,b} Chen, Sihai^bChen, Jinyang^b Xu, Xinxua^{a,b}^(a) Department of Chemistry and Chemical Engineering, Huaihua University, Huaihua 418000)^(b) College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082)

Abstract A novel calix[4]arene **3** was synthesized. The experimental results show that the reactions of *O,O*-dialkylphosphonates and diaryl(alkyl) disulfides proceed efficiently in the presence of calix[4]arene **3** (5.0 mol%) and KOH (20 mol%), affording *O,O*-dialkyl-*S*-aryl(alkyl)phosphoroselenoates in good to excellent yields. The yields of desired products do not reduce after recycling for 6 times of calix[4]arene **3**. Hence, a convenient and efficient method for the preparation of *O,O*-dialkyl-*S*-aryl(alkyl)phosphoroselenoates was provided, avoiding the use of some foul and toxic reagents.

Keywords novel calix[4]arene; diaryl(alkyl) disulfide; *O,O*-dialkylphosphonate; *O,O*-dialkyl-*S*-aryl(alkyl)phosphoroselenoate

杯芳烃与金属离子之间有两种作用: 金属阳离子与环上杂原子之间的静电作用, 金属阳离子与芳环大 π 键间的超分子作用. 与环上杂原子数相同的冠醚相比, 金属离子与杯芳烃有更强的络合作用. 金属离子与杯芳烃络合后, 它与阴离子间距离增大, 与阴离子间的作用大为减弱, 从而使阴离子的碱性与亲核性增强^[1,2], 即“裸露阴离子效应”. 杯芳烃(如 **1**^[3]、**2**^[4])作为阴离子活化剂, 在有机合成中具有重要的作用^[5~16]. 本文设计合成下缘带有喹啉基的夹状醚杯[4]芳烃 **3**(图 1). 喹啉基 N 原子上的孤对电子及芳环大 π 键均与金属离子有静电作用, 从而增强阴离子的碱性与亲核性.

磷酸硫酯化合物是有机合成中的重要中间体, 近年

来成为有机硫族化合物研究的热点^[17~20]. 目前合成磷酸硫酯化合物的方法主要有硫代磷酸钾与碘代芳烃反应^[21], 三烷基亚磷酸酯与硫醇反应^[22], 氯气作用下二芳基二硫醚与三烷基亚磷酸酯反应^[23]. 这些方法中有些要使用使用强刺激性、毒性较大的硫醇、氯气, 有的要使用价格贵的碘代芳烃. 二芳基二硫醚对空气稳定、且气味很弱, *O,O*-二烷基亚磷酸酯容易制备. CuI 催化下二芳基二硫醚与 *O,O*-二烷基亚磷酸酯反应制备磷酸硫酯已有报道^[24]. 我们^[25]使用 CsOH 作为催化剂, 催化 *O,O*-二烷基亚磷酸酯与二芳(烷)基二硫醚反应制备了磷酸硫酯化合物. 但 CsOH 价格昂贵, 本文根据杯芳烃的“裸露阴离子效应”, 设计以廉价的 KOH 代替 CsOH, 在少

* E-mail: xhx1581@hnu.edu.cn

Received June 15, 2015; revised August 5, 2015; published online August 26, 2015.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21273068, 21172061), the Planned Science and Technology Project of Hunan Province (No. 2013FJ3023).

国家自然科学基金(Nos. 21273068, 21172061)、湖南省科技计划(No. 2013FJ3023)资助项目.

图1 杯芳烃 1、2 及 3 的结构

Figure 1 Structures of calixarenes 1, 2 and 3

量的杯[4]芳烃 **3** 存在下, 催化 *O,O*-二烷基亚磷酸酯与二芳(烷)基二硫醚反应制备磷酸硫酯化合物。

1 结果与讨论

根据文献[26]方法合成了 25,27-二正丙基-26,8-二羟基去叔丁基杯[4]芳烃 **4**。在 Cs_2CO_3 存在下, 先将化合物 **4** 的羟基磷酸酯化, 然后在 K_2CO_3 作用下与 8-羟基喹啉反应得到目标产物 25,27-二正丙基-26,28-二[2-(8-氧喹啉)乙基]杯[4]芳烃(**3**)。或者在 Cs_2CO_3 催化下, **4** 直接与 2-氧喹啉基-对甲苯磺酸乙酯反应得到目标产物杯[4]芳烃(**3**) (Scheme 1)。

以 *O,O*-二乙基亚磷酸酯(2.2 mmol)与二苯基二硫醚(1.0 mmol)的反应作为模型反应, 20 mol% KOH 存在下, 乙腈为溶剂, 反应温度为 25 °C, 考察催化剂对反应产率的影响, 结果见表 1。从表 1 知, 以杯[4]芳烃 **3** 作为催化剂时, 反应获得最高的产率。

表 1 不同相转移催化剂对 *O,O*-二乙基亚磷酸酯与二苯基二硫醚反应的影响^a

Table 1 The influence of PTC on the reaction of *O,O*-diethyl phosphite with diphenyl disulfide

$$(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{H} + \text{PhSSPh} \longrightarrow (\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{SPh}$$

Entry	Catalyst	T/h	Yield ^b /%
1	TBAB	10	18
2	TBAI	10	27
3	18-Crown-6	10	58
4	1	10	72
5	2	10	73
6	3	10	88

^a Reaction conditions: *O,O*-diethylphosphonate (2.2 mmol), diphenyl disulfide (1.0 mmol), KOH (20 mol%), PTC (10 mol%), CH_3CN (2.0 mL), 25 °C, in air. ^b Isolated yields.

在 10 mol%杯[4]芳烃 **3** 和 20 mol% KOH 存在下, 反应温度为 25 °C, 考察溶剂对反应的影响, 结果见表 2。

图式 1 杯[4]芳烃 **3** 的合成路线Scheme 1 Synthetic routes to calix[4]arene **3**

表6 杯[4]芳烃 **3** 的重复利用^a
Table 6 The recycle use of calixarene **3**

Time	Yield ^b /%
2	92
3	90
4	88
5	85
6	83

^a Reaction conditions: *O,O*-diethylphosphonate (2.2 mmol), diphenyl disulfide (1.0 mmol), KOH (20 mol%), **3** (5.0 mol%), solvent (2 mL), 25 °C, in air.

^b Isolated yields.

图式3 *O,O*-二烷基亚磷酸酯与二芳(烷)基二硫醚反应可能机理

Scheme 3 Possible mechanism of the reaction of *O,O*-dialkylphosphonates and diaryl(alkyl) disulfides

杯[4]芳烃 **3** 与 K^+ 络合使得 KOH 的碱性增强, OH^- 夺取 *O,O*-二烷基亚磷酸酯上的 H 原子得到中间体 **a**, 中间体 **a** 中带负电的 P 进攻二芳(烷)基二硫醚得到产物 **8** 和芳(烷)基硫负离子 **b**. 芳(烷)基硫负离子 **b** 在空气条件下容易被氧化得到二芳(烷)基二硫醚^[27-29], 从而使反应得以循环进行. 这与实验结果相一致, 当反应在氮气氛围下进行, 只有痕量的目标产物生成.

2 结论

与已有方法相比, 本方法使用廉价的 KOH 作为催化剂, 在少量杯[4]芳烃 **3** 的存在下, 反应有效进行, 高产率地获得了一系列的 *O,O*-二烷基-*S*-芳(烷)基磷酸酯. 该反应具有条件温和, 易于操作, 原料价格低廉, 收率

高等优点. 杯[4]芳烃 **3** 可以通过柱层析回收, 经 6 次重复实验后其催化效果没有明显变化. 该方法为 *O,O*-二烷基-*S*-芳(烷)基磷酸酯的合成提供了一条简便有效的路径.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

^1H NMR (TMS 为内标), ^{13}C NMR (以 TMS 为内标) 用 INOVA-400 型仪测定; 质谱由 HP5989A 测定; IR 由 Perkin-Elmer 683 光谱仪测定. 溶剂 DMSO 未经除水处理, 硅胶为青岛海洋化工厂产品.

3.2 实验方法

3.2.1 杯[4]芳烃 **3** 的合成

路线 1: 在干燥洁净的茄形瓶中加入 25,27-二正丙基-26,28-二羟基去叔丁基杯[4]芳烃(**4**) (100 mg, 0.2 mmol), 1,2-二对甲苯磺酰氧基乙烷(155 mg, 0.42 mmol), 无水 CS_2CO_3 (326 mg, 1.0 mmol) 和干燥乙腈 20 mL, 氮气保护下回流反应 24 h. 反应结束后, 去除溶剂, 向固体中加入 20 mL 去离子水, 并用氯仿萃取(10 mL $\times$ 3), 合并有机相, 用无水 Na_2SO_4 干燥, 经柱层析得化合物 **5**. 将化合物 **5** 置于 100 mL 干燥的茄形瓶中, 加入 K_2CO_3 (138 mg, 1.0 mmol)、10 mL 干燥乙腈和 8-羟基喹啉(69 mg, 0.42 mmol), 氮气保护下回流反应 24 h. 反应结束后, 去除溶剂, 向固体中加入 20 mL 去离子水, 并用氯仿萃取(10 mL $\times$ 3), 合并有机相, 用无水 Na_2SO_4 干燥, 经柱层析得杯[4]芳烃 **3** (92 mg), 产率 54.2%.

路线 2: 在干燥洁净的茄形瓶中加入 25,27-二正丙基-26,28-二[2-(4-甲基苯磺酸酯)乙基]杯[4]芳烃(**4**)^[26] (100 mg, 2 mmol)、2-氧喹啉基-对甲苯磺酸乙酯(144 mg, 4.2 mmol)、无水 CS_2CO_3 (326 mg, 10 mmol) 和干燥乙腈 30 mL, 氮气保护下回流反应 24 h. 反应结束后, 去除溶剂, 向固体中加入 20 mL 去离子水, 并用氯仿萃取(10 mL $\times$ 3), 合并有机相, 用无水 Na_2SO_4 干燥, 经柱层析得杯[4]芳烃 **3** (110 mg), 产率 64.5%. ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.84 (t, $J=8.2$ Hz, 3H), 1.51~1.55 (m, 2H), 3.48 (t, $J=8.2$ Hz, 2H), 3.68~3.80 (m, 4H), 4.22 (t, $J=6.4$ Hz, 2H), 4.28 (t, $J=4.3$ Hz, 2H), 6.46 (t, $J=6.3$ Hz, 1H), 6.76 (t, $J=8.4$ Hz, 1H), 7.04 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.07 (t, $J=4.2$ Hz, 1H), 7.10 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 7.38 (d, $J=4.4$ Hz, 2H), 7.42~7.45 (m, 1H), 8.14 (dd, $J=1.3, 1.4$ Hz, 1H), 8.96 (dd, $J=1.2, 1.0$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.61, 12.50, 21.07, 21.13, 21.55, 27.70, 27.96, 28.08, 35.48, 66.23, 67.73, 71.26, 108.24, 118.41, 120.11, 120.66, 125.42, 127.95, 132.13, 134.50, 147.70, 154.28, 155.06; MS m/z : 851.4.

3.2.2 化合物 **8a~8m** 的合成

将杯[4]芳烃 **3** (0.05 mmol)、氢氧化钾 0.2 mmol)、*O,O*-二烷基亚磷酸酯(2.2 mmol)、二芳(烷)基二硫醚(1.0 mmol)和 THF (5.0 mL)加入到 50 mL 单口瓶中, 在空气氛围、室温下搅拌 15 h. 反应结束后, 除去 THF, 加入 20 mL 水, 用乙酸乙酯(15 mL×3)萃取, 合并有机相, 无水硫酸钠干燥. 经柱层析, 得杯[4]芳烃 **3** 和目标产物 **8a~8m**.

O,O-二甲基-*S*-苯基磷酸酯(**8a**)^[30]: 油状物. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 7.57~7.54 (m, 2H), 7.36~7.32 (m, 3H), 3.83 (s, 3H), 3.79 (s, 3H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 134.6 (d, J_{C-P} =5.2 Hz, 1C), 129.5 (d, J_{C-P} =2.3 Hz, 2C), 129.2 (d, J_{C-P} =2.8 Hz, 2C), 126.0 (d, J_{C-P} =7.2 Hz, 1C), 54.3 (d, J_{C-P} =6.1 Hz, 2C); ³¹P NMR (162 MHz, CDCl₃) δ : 26.20; MS (EI) m/z : 218.1.

O,O-二乙基-*S*-苯基磷酸酯(**8b**)^[30]: 油状物. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 7.58~7.53 (m, 2H), 7.35~7.33 (m, 3H), 4.26~4.11 (m, 4H), 1.29 (t, J =7.2 Hz, 6H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 134.5 (d, J_{C-P} =5.3 Hz, 1C), 129.3 (d, J_{C-P} =2.2 Hz, 2C), 129.0 (d, J_{C-P} =2.9 Hz, 2C), 126.5 (d, J_{C-P} =7.3 Hz, 1C), 64.0 (d, J_{C-P} =6.4 Hz, 2C), 16.0 (d, J_{C-P} =7.5 Hz, 2C); ³¹P NMR (162 MHz, CDCl₃) δ : 22.84; MS (EI) m/z : 246.0.

O,O-二异丙基-*S*-苯基磷酸酯(**8c**)^[31]: 油状物. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 7.61~7.58 (m, 2H), 7.34~7.32 (m, 3H), 4.80~4.72 (m, 2H), 1.32 (d, J =6.4 Hz, 6H), 1.25 (d, J =6.0 Hz, 6H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 134.2 (d, J_{C-P} =5.5 Hz, 1C), 129.1 (d, J_{C-P} =2.0 Hz, 2C), 128.6 (d, J_{C-P} =2.6 Hz, 2C), 127.3 (d, J_{C-P} =7.0 Hz, 1C), 73.3 (d, J_{C-P} =6.7 Hz, 2C), 23.8 (d, J_{C-P} =4.1 Hz, 2C), 23.5 (d, J_{C-P} =5.7 Hz, 2C); ³¹P NMR (162 MHz, CDCl₃) δ : 20.40; MS (EI) m/z : 274.1.

O,O-二正丁基-*S*-苯基磷酸酯(**8d**)^[30]: 油状物. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 7.58~7.55 (m, 2H), 7.34~7.29 (m, 3H), 4.17~4.04 (m, 4H), 1.65~1.58 (m, 4H), 1.39~1.30 (m, 4H), 0.89 (t, J =7.4 Hz, 6H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 134.5 (d, J_{C-P} =5.2 Hz, 1C), 129.3 (d, J_{C-P} =2.1 Hz, 2C), 128.9 (d, J_{C-P} =2.7 Hz, 2C), 126.6 (d, J_{C-P} =7.1 Hz, 1C), 67.7 (d, J_{C-P} =6.6 Hz, 2C), 32.1 (d, J_{C-P} =7.1 Hz, 2C), 18.6 (s, 2C), 13.5 (s, 2C); ³¹P NMR (162 MHz, CDCl₃) δ : 22.95; MS (EI) m/z : 302.1.

O,O-二乙基-*S*-对甲基苯基磷酸酯(**8e**)^[23]: 油状物. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 7.45~7.42 (m, 2H), 7.15 (d, J =7.6 Hz, 2H), 4.26~4.11 (m, 4H), 2.34 (d, J =1.2, 3H), 1.30 (t, J =7.0 Hz, 6H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ :

139.3 (d, J_{C-P} =3.2 Hz, 1C), 134.6 (d, J_{C-P} =5.0 Hz, 2C), 130.1 (d, J_{C-P} =2.4 Hz, 2C), 122.8 (d, J_{C-P} =7.3 Hz, 1C), 63.9 (d, J_{C-P} =6.1 Hz, 2C), 21.2 (s, 1C), 16.0 (d, J_{C-P} =7.2 Hz, 2C); ³¹P NMR (162 MHz, CDCl₃) δ : 23.33; MS (EI) m/z : 260.1.

O,O-二异丙基-*S*-对甲基苯基磷酸酯(**8f**): 油状物. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 7.61~7.58 (m, 2H), 7.14 (d, J =8.0 Hz, 2H), 4.80~4.70 (m, 2H), 2.33 (s, 3H), 1.33 (d, J =6.4 Hz, 6H), 1.26 (d, J =6.0 Hz, 6H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 138.9 (d, J_{C-P} =2.9 Hz, 1C), 134.3 (d, J_{C-P} =5.2 Hz, 2C), 130.0 (d, J_{C-P} =2.2 Hz, 2C), 123.5 (d, J_{C-P} =7.1 Hz, 1C), 73.2 (d, J_{C-P} =6.7 Hz, 2C), 23.9 (d, J_{C-P} =4.1 Hz, 2C), 23.5 (d, J_{C-P} =5.7 Hz, 2C), 21.2 (s, 1C); ³¹P NMR (162 MHz, CDCl₃) δ : 20.91. MS (EI) m/z : 288.1.

O,O-二正丁基-*S*-对甲基苯基磷酸酯(**8g**)^[23]: 油状物. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 7.45~7.42 (m, 2H), 7.14 (d, J =8.0 Hz, 2H), 4.17~4.04 (m, 4H), 2.34 (d, J =1.2 Hz, 3H), 1.66~1.59 (m, 4H), 1.40~1.30 (m, 4H), 0.90 (t, J =7.4 Hz, 6H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 139.2 (d, J_{C-P} =3.1 Hz, 1C), 134.6 (d, J_{C-P} =5.1 Hz, 2C), 130.1 (d, J_{C-P} =2.3 Hz, 2C), 122.8 (d, J_{C-P} =7.2 Hz, 1C), 67.7 (d, J_{C-P} =6.6 Hz, 2C), 32.1 (d, J_{C-P} =7.1 Hz, 1C), 21.1 (d, J_{C-P} =0.6 Hz, 2C), 18.6 (s, 2C), 13.5 (s, 2C); ³¹P NMR (162 MHz, CDCl₃) δ : 23.43; MS (EI) m/z : 316.2.

O,O-二乙基-*S*-苄基磷酸酯(**8h**)^[31]: 油状物. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 7.29~7.19 (m, 5H), 4.09~3.99 (m, 2H), 3.97~3.89 (m, 4H), 1.20 (t, J =7.0 Hz, 6H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 137.5 (d, J_{C-P} =5.3 Hz, 1C), 128.9 (s, 2C), 128.6 (s, 2C), 127.6 (s, 1C), 63.5 (d, J_{C-P} =5.7 Hz, 2C), 34.9 (d, J_{C-P} =3.9 Hz, 1C), 15.9 (d, J_{C-P} =7.4 Hz, 2C); ³¹P NMR (162 MHz, CDCl₃) δ : 26.72; MS (EI) m/z : 260.1.

O,O-二异丙基-*S*-苄基磷酸酯(**8i**)^[31]: 油状物. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 7.37~7.29 (m, 4H), 7.25 (t, J =7.0 Hz, 1H), 4.72~4.63 (m, 2H), 4.06 (d, J =13.2 Hz, 2H), 1.32 (d, J =6.4 Hz, 6H), 1.28 (d, J =6.0 Hz, 6H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 137.5 (d, J_{C-P} =6.3 Hz, 1C), 128.9 (s, 2C), 128.6 (s, 2C), 127.5 (s, 1C), 72.6 (d, J_{C-P} =6.3 Hz, 2C), 35.2 (d, J_{C-P} =3.8 Hz, 1C), 23.8 (d, J_{C-P} =4.0 Hz, 2C), 23.5 (d, J_{C-P} =5.5 Hz, 2C); ³¹P NMR (162 MHz, CDCl₃) δ : 24.11; MS (EI) m/z : 288.1.

O,O-二乙基-*S*-环己基磷酸酯(**8j**)^[31]: 油状物. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 4.16~4.00 (m, 4H), 3.25~3.15 (m, 1H), 2.02~1.98 (m, 2H), 1.70~1.65 (m, 2H), 1.52~1.35 (m, 4H), 1.32~1.27 (m, 7H), 1.22~1.17 (m,

1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 63.4 (d, $J_{\text{C-P}}=6.0$ Hz, 2C), 45.6 (d, $J_{\text{C-P}}=3.6$ Hz, 2C), 35.3 (d, $J_{\text{C-P}}=5.9$ Hz, 2C), 25.9 (s, 1C), 25.2 (s, 1C), 16.0 (d, $J_{\text{C-P}}=7.3$ Hz, 2C); ^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3) δ : 27.63; MS (EI) m/z : 252.1.

O,O-二异丙基-*S*-环己基磷酸酯(**8k**)^[31]: 油状物. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 4.76~4.67 (m, 2H), 3.32~3.22 (m, 1H), 2.11~2.07 (m, 2H), 1.77~1.71 (m, 2H), 1.59~1.46 (m, 3H), 1.42~1.33 (m, 14H), 1.27~1.98 (m, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 72.3 (d, $J_{\text{C-P}}=6.6$ Hz, 2C), 45.5 (d, $J_{\text{C-P}}=3.5$ Hz, 2C), 35.2 (d, $J_{\text{C-P}}=6.0$ Hz, 2C), 25.9 (s, 1C), 25.2 (s, 1C), 23.8 (d, $J_{\text{C-P}}=4.1$ Hz, 2C), 23.6 (d, $J_{\text{C-P}}=5.4$ Hz, 2C); ^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3) δ : 25.10; MS (EI) m/z : 279.1.

O,O-二异丙基-*S*-正丙基磷酸酯(**8l**): 油状物. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 4.71~4.62 (m, 2H), 2.78~2.71 (m, 2H), 1.70~1.60 (m, 2H), 1.31~1.27 (m, 12H), 0.93 (t, $J=7.2$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 72.3 (d, $J_{\text{C-P}}=6.3$ Hz, 2C), 32.9 (d, $J_{\text{C-P}}=3.9$ Hz, 1C), 24.0 (d, $J_{\text{C-P}}=6.4$ Hz, 1C), 23.8 (d, $J_{\text{C-P}}=4.0$ Hz, 2C), 23.6 (d, $J_{\text{C-P}}=5.5$ Hz, 2C), 13.2 (s, 1C); ^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3) δ : 25.75; MS (EI) m/z : 240.1.

O,O-二正丁基-*S*-正丙基磷酸酯(**8m**): 油状物. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 4.15~4.02 (m, 4H), 2.84~2.77 (m, 2H), 1.76~1.65 (m, 6H), 1.47~1.37 (m, 4H), 1.01 (t, $J=7.2$ Hz, 3H), 0.94 (t, $J=7.4$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 67.1 (d, $J_{\text{C-P}}=6.3$ Hz, 2C), 32.8 (d, $J_{\text{C-P}}=3.9$ Hz, 2C), 32.1 (d, $J_{\text{C-P}}=7.3$ Hz, 1C), 24.1 (d, $J_{\text{C-P}}=5.8$ Hz, 1C), 18.7 (s, 2C), 13.5 (s, 2C), 13.1 (s, 1C); ^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3) δ : 28.50; MS (EI) m/z : 268.1.

辅助材料(Supporting Information) 杯[4]芳烃 **3** 的 ^1H NMR、 ^{13}C NMR 和 MS (ESI)谱以及所有终产物的 ^1H NMR、 ^{13}C NMR 和 ^{31}P NMR 谱. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-Journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Iwamoto, K.; Araki, K.; Shinkai, S. *Tetrahedron* **1991**, *47*, 4325.
- [2] Verboom, W.; Datta, S.; Asfari, Z. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5394.
- [3] Taniguchi, H.; Otsuji, Y.; Nomura, E. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 3563.
- [4] Perrin, R.; Lamartine, R.; Perrin, M. *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 1549.
- [5] Taniguchi, H.; Nomura, E. *Chem. Lett.* **1988**, *10*, 1773.
- [6] Nomura, E.; Taniguchi, H.; Kawaguchi, K. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4709.
- [7] Shimizu, S.; Kito, K.; Sasaki, Y. *Chem. Commun.* **1997**, 1629.
- [8] Shinkai, S.; Mori, S.; Koreishi, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2409.
- [9] Cacciapaglia, R.; Casnati, A.; Mandolini, L. *Chem. Commun.* **1992**, 1291.
- [10] Cacciapaglia, R.; Casnati, A.; Mandolini, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10956.
- [11] Ma, J. C.; Dougherty, D. A. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1303.
- [12] Almgren, M.; Grieser, F.; Thomas, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 279.
- [13] Fendler, J. H.; Fendler, E. J.; Infante, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 89.
- [14] Ziolkowski, M.; Grabowski, S. J.; Leszczynski, J. *J. Chem. Phys.* **2009**, *355*, 169.
- [15] Pendas, A. M.; Blanco, M. A.; Francisco, E. *J. Phys. Chem.* **2006**, *125*, 184112.
- [16] Hay, B. P.; Firman, T. K.; Moyer, B. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1810.
- [17] Fukuoka, M.; Shuto, S.; Minakawa, N. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5361.
- [18] Fukuoka, M.; Shuto, S.; Minakawa, N. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 5238.
- [19] Huang, L. J.; Zhao, Y. Y.; Yuan, L. *J. Med. Chem.* **2002**, *45*, 5340.
- [20] Lopin, C.; Gouhier, G.; Gautier, A. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 9916.
- [21] Liu, D. D.; Chen, D. W.; Chen, Z. C. *Synth. Commun.* **1992**, *22*, 2903.
- [22] Watanabe, Y.; Inoue, S.; Yamamoto, T. *Synthesis* **1995**, 1243.
- [23] Ye, J. D.; Barth, C. D.; Anjaneyulu, P. S. R. *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 2491.
- [24] Gao, Y. X.; Tang, G.; Zhao, Y. F. *Synthesis* **2009**, 1081.
- [25] Li, Y. Y.; Chen, S. H.; Su, L.; Li, J. H.; Xu, X. H. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, *33*, 1999 (in Chinese). (李媛媛, 陈四海, 苏柳, 李建华, 许新华, 有机化学, **2013**, *33*, 1999.)
- [26] Percec, V.; Bera, T. K.; De, B. B. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 2104.
- [27] Dong, W. L.; Huang, G. Y.; Li, Z. M.; Zhao, W. G. *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **2009**, *184*, 2058.
- [28] He, Y.; Huang, D.; Lu, M. *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **2012**, *187*, 1118.
- [29] Ouyang, Y. J.; Li, Y. Y.; Li, N. B.; Xu, X. H. *Chin. Chem. Lett.* **2013**, *24*, 1103.
- [30] Xu, Q.; Liang, C. G.; Hunag, X. *Synth. Commun.* **2003**, *33*, 2777.
- [31] Torii, S.; Tanaka, H.; Sayo, N. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 2938.

(Qin, X.)