

通过 1-磷杂富烯合成含磷多环化合物

申宁宁 刘艳杰 田荣强* 段征* Francois Mathey

(郑州大学化学与分子工程学院 国际磷化学实验室 河南省有机磷功能分子国际联合实验室 郑州 450001)

摘要 1-磷杂富烯能够以 2π 、 4π 、 6π 体系参与环加成反应，并转化为多种磷杂多环化合物。报道了1-磷杂富烯和对苯醌以及N-苯基马来酰亚胺在加热条件下反应合成磷杂多环产物的新方法。研究结果表明对苯醌与1-磷杂富烯通过氧化加成反应产生一个易发生Diels-Alder反应的磷杂环戊烯中间体。该中间体与2分子N-苯基马来酰亚胺经过两次Diels-Alder反应形成磷杂多环化合物。研究还表明1-磷杂富烯环外双键对该反应的发生至关重要。

关键词 磷杂富烯；1,4-苯醌；氧化加成；环加成

Synthesis of Polycyclic Phosphacycles via 1-Phosphafulvene

Shen, Ningning Liu, Yanjie Tian, Rongqiang* Duan, Zheng* Mathey, Francois

(International Phosphorus Laboratory, International Joint Research Laboratory for Functional Organophosphorus Materials of Henan Province, College of Chemistry and Molecular Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001)

Abstract 1-Phosphafulvenes are unique in their cycloaddition reactions, which act as 2π , 4π , and 6π systems and provide versatile and powerful approaches to various polycyclic systems. The reaction of 1-phosphafulvene with 1,4-benzoquinone and N-phenylmaleimide upon heating provided phosphapolymeric rings in moderate to good yields. The possible mechanism included an oxidative addition of 1-phosphafulvene with 1,4-benzoquinone and successive Diels-Alder reactions with N-phenylmaleimide. The exocyclic C=C bond of 1-phosphafulvene is crucial to this reaction.

Keywords phosphafulvene; 1,4-benzoquinone; oxidative addition; cycloaddition

富烯^[1]分子含有三个共轭的碳碳双键，因此环外双键的电子可迁移到环内，并使富烯分子具有类似环戊二烯阴离子的芳香性和较大的偶极矩(1~5.5 D)。富烯的结构特征还决定了其反应的多样性：具有芳香性的富烯五元环骨架可用来合成茂金属配合物^[2]；三个共轭碳碳双键，能够以[2+2]、[2+4]、[4+2]、[4+3]、[6+2]、[6+3]、[6+4]等形式发生环加成反应^[3]，并用于多环体系和天然产物的合成^[4]。

有机磷化合物与相应含碳类似物存在许多相似的反应性能^[5]，这在低配位的亚磷烯和C=P双键上表现得尤为明显，并吸引了众多化学研究者的兴趣^[6]。磷杂乙烯中C=P键基本上是非极性的，计算表明，C=P的π键键能为180 kJ/mol 低于乙烯中C=C的键能(272 kJ/mol)。因此，C=P双键的反应活性要高于C=C双键，

许多含C=P双键的化合物不太稳定，容易通过C=P双键发生反应。我们发现通过磷杂环戊二烯和醛亚胺可一步合成 α -C₂-桥联双磷杂环戊二烯^[7]，其反应机理中涉及1-磷杂富烯²的[6+6]环加成反应。 α -C₂-桥联双磷杂环戊二烯¹可以在高温下原位生成1-磷杂富烯²，1-磷杂富烯和富烯一样也具有丰富的环加成反应模式，既可作为富电的 4π 体系发生[4+2]环加成反应，也可通过活性更高的C=P双键以 2π 体系发生[2+4]环加成反应，还能以 6π 体系发生[6+4]和[6+6]环加成反应(Scheme 1)^[8]。1,4-对苯醌在有机合成中即可作为氧化剂参与氧化反应，也可作为缺电子烯烃用于环加成反应^[9]。本研究将通过1-磷杂富烯和对苯醌之间的反应，来进一步揭示磷杂富烯的化学性质。

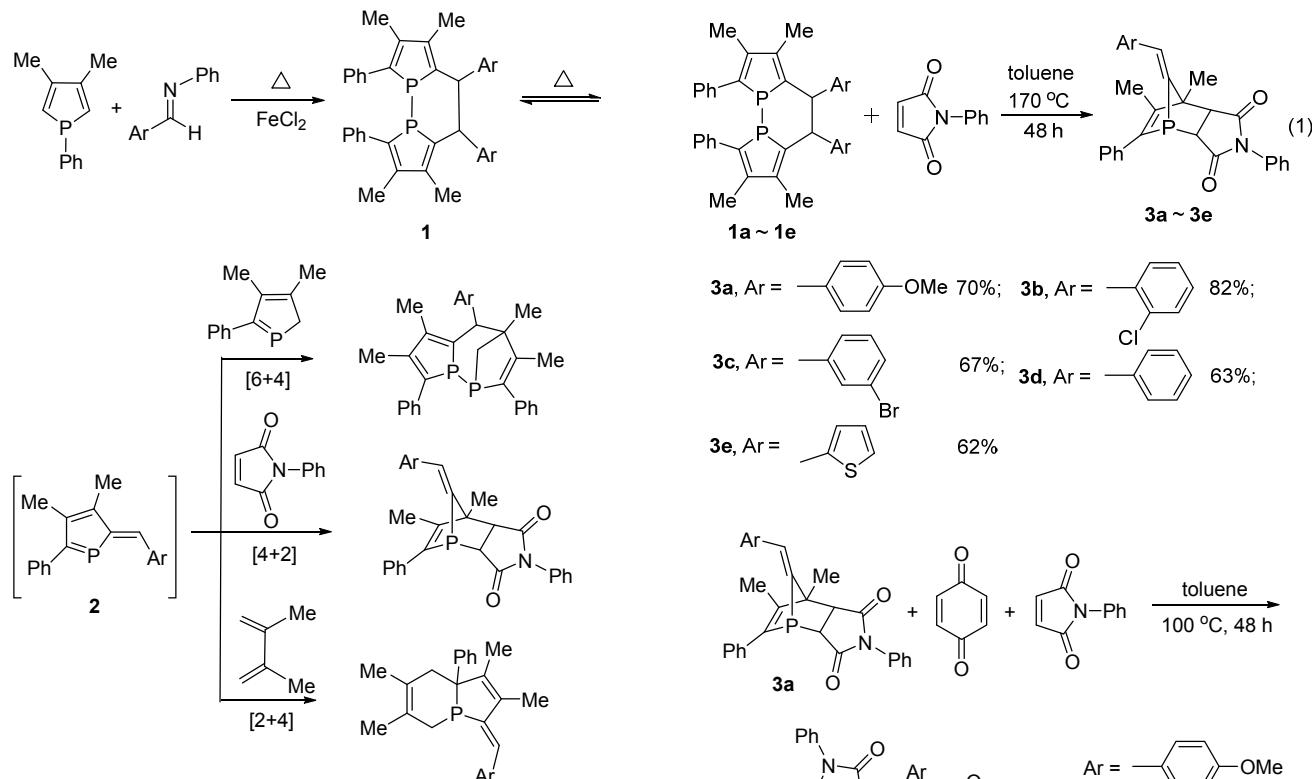
* Corresponding authors. E-mail: tianrq@zzu.edu.cn; duanzheng@zzu.edu.cn

Received March 21, 2019; revised April 11, 2019; published online April 19, 2019.

Dedicated to the 100th anniversary of the birth of Professor Ruyu Chen.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21302174, 21672193, 21272218), the China Postdoctoral Science Foundation (No. 2017M622362), and the Young Talent Research Fund of Zhengzhou University (No. 1621316006).

国家自然科学基金(Nos. 21302174, 21672193, 21272218)、中国博士后科学基金(No. 2017M622362)、郑州大学优秀青年发展基金(No. 1621316006)资助项目。



图式 1 1-磷杂富烯的环加成反应

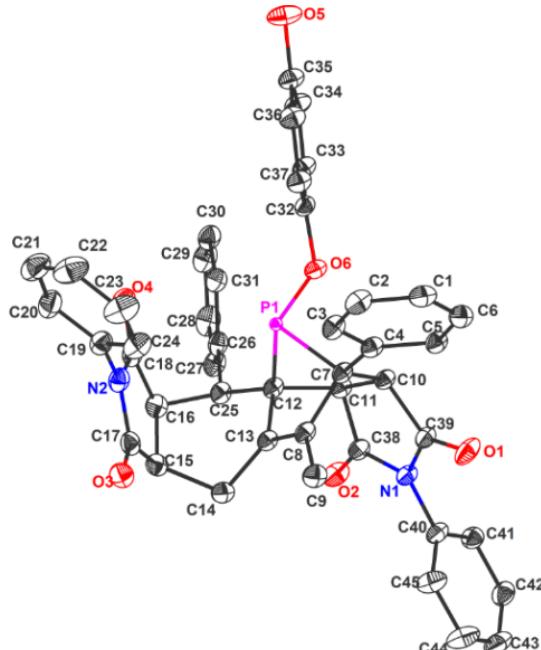
Scheme 1 Cycloadditions of 1-phosphaphfulvenes

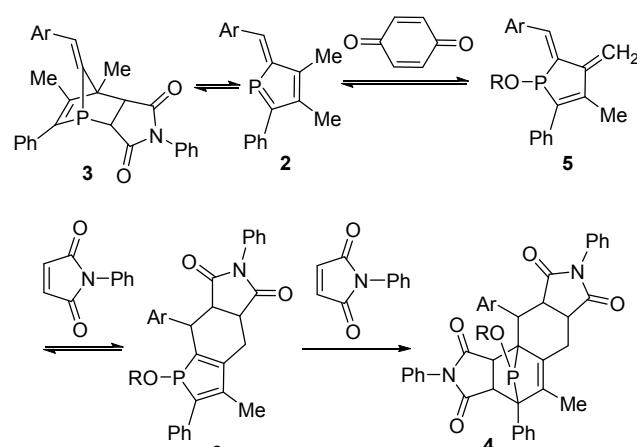
1 结果与讨论

直接利用 α -C₂-桥联双磷杂环戊二烯 **1** 作为磷杂富烯前体与对苯醌不发生反应。于是我们参考文献方法将 **1** 转化为另一种磷杂富烯前体 1-磷杂降冰片烯衍生物 **3a~3e** (Eq. 1)^[8]。化合物 **3a** 和对苯醌在 100 °C 下反应仅生成少量新的含磷化合物，同时剩余大量 **3a**。产物 **4a** 经过柱色谱分离，并通过单晶衍射分析确认了结构(图 1)。晶体结构揭示了 **4a** 分子中含有两个 N-苯基马来酰亚胺结构单元，因此我们尝试在反应中补加 N-苯基马来酰亚胺来促进反应进行完全。经优化，当补加 1.3 equiv. N-苯基马来酰亚胺时，反应可以顺利完成 (Scheme 2)，同时产率提高为 67%。

在以前 Hong 等关于酰氯对富烯的氧化加成^[10]基础上，我们推测该反应可能按照 Scheme 3 中所示路线进行：首先 1-磷杂降冰片烯 **3** 原位热解为 1-磷杂富烯 **2**，随后和对苯醌发生反应得到中间体 **5**，磷杂环戊烯衍生物 **5** 和 N-苯基马来酰亚胺发生 Diels-Alder 反应得到并环的磷杂环戊烯衍生物 **6**，磷杂环戊烯衍生物 **6** 再次和 N-苯基马来酰亚胺发生 Diels-Alder 反应得到产物 **4**。

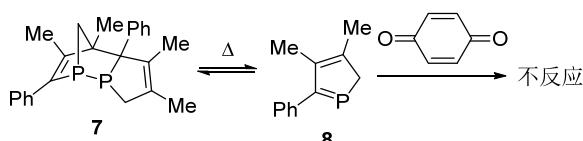
在化合物 **2** 到化合物 **5** 的转变过程中，1-磷杂富烯 **2** 的环外双键并未发生改变。那么具有类似骨架结构的 2H-磷杂环戊二烯是否能够和对苯醌发生类似的氧化加成反应呢？2H-磷杂环戊二烯 **8** 在室温下易发生自身的

图式 2 1-磷杂降冰片烯 **3** 和对苯醌以及 N-苯基马来酰亚胺的反应Scheme 2 Reaction of 1-phosphnorbornenes **3** with 1,4-benzoquinone and *N*-phenylmaleimide图 1 化合物 **4a** 的晶体结构Figure 1 X-ray crystal structure of **4a**



图式 3 可能的反应机理
Scheme 3 Proposed mechanism

Diels-Alder 反应得到二聚体 7, 二聚体 7 在加热下可以原位生成 2H-磷杂环戊二烯 8^[11]. 我们通过文献方法合成了 2H-磷杂环戊二烯的二聚体 7, 但遗憾的是原位热解产生的 2H-磷杂环戊二烯 8 并没有和 1,4-对苯醌发生反应(Scheme 4). 这说明 1-磷杂富烯的环外双键对和 1,4-苯醌反应的发生至关重要.



图式 4 2H-磷杂环杂环戊二烯和 1,4-苯醌的反应
Scheme 4 Reaction of 2H-phosphole with 1,4-benzoquinone

在上述研究结果的基础上, 我们研究了 1-磷杂富烯环外双键上的取代基团对反应的影响. 当 1-磷杂富烯环外双键的苯环上连有吸电子基团(**4b**, **4c**)时有利于反应发生, 产率比连有给电子基团(**4a**)时明显提高(Eq. 2).

当 1,4-苯醌上连有取代基时, 反应需要在更高的温度(140~200 °C)下进行, 且产率下降. 1,4-苯醌上连有一个取代基时, 会生成两个区域选择性产物 **10da** 和 **11da**, 反应的产率和选择性受位阻影响较大. 例如, 当 R' 为位阻小的氯原子时(表 1, Entries 1, 4), **10** 和 **11** 的产率相当, 当 R' 为位阻较大的 OMe 时(Entry 3), 只有 R' 远离桥环的产物 **10dc** 生成. 从 **10bb** 晶体结构上可以看出, 对苯醌上的甲基在产物上处于远离磷原子的一侧(图 2). 2,3,5,6-四氯-1,4-苯醌仍可以和 1-磷杂富烯发生反应, 在 200 °C 时以 45% 的产率得到多环产物 **12** (Eq. 3). 但当使用位阻更大的 3-甲基-2,6-二甲氧基-1,4-苯醌或 2,6-二叔丁基基-1,4-苯醌时, 即使在 200 °C 的高温下反应也不会发生.

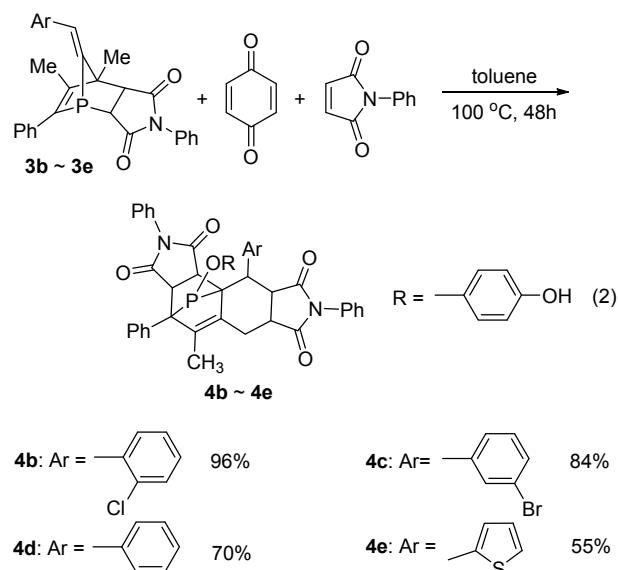
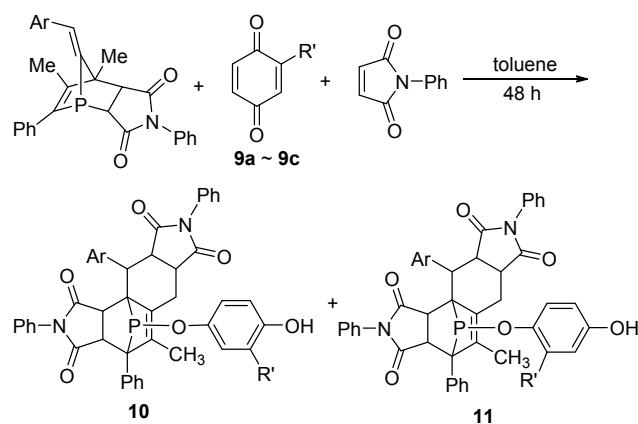


表 1 1,4-苯醌的适用范围
Table 1 Substrate scope of 1,4-benzoquinone



Entry	Ar	R'	T/°C	Yield/%	
				10	11
1	Ph(3d)	Cl (9a)	170	28 (10da)	27 (11da)
2	Ph(3d)	Me (9b)	200	39 (10db)	13 (11db)
3	Ph(3d)	OMe (9c)	200	35 (10dc)	0 (11dc)
4	2-ClC ₆ H ₄ (3b)	Cl (9a)	140	34 (10ba)	32 (11ba)
5	2-ClC ₆ H ₄ (3b)	Me (9b)	200	45 (10bb)	15 (11bb)
6	4-CH ₃ C ₆ H ₄ (3a)	Me (9b)	200	34 (10ab)	12 (11ab)

2 结论

综上所述, 1-磷杂降冰片烯衍生物 **3** 作为 1-磷杂富烯 **2** 的前体, 在加热条件下和对苯醌、N-苯基马来酰亚胺以较高的产率反应生成复杂的含磷多环化合物. 研究表明通过 1,4-苯醌对 1-磷杂富烯的氧化加成反应, 产生了一个易发生 Diels-Alder 反应的磷杂环戊烯中间体. 该中间体通过与两分子的 N-苯基马来酰亚胺经过两次 Diels-Alder 反应构筑了磷杂多环化合物. 1-磷杂富烯的

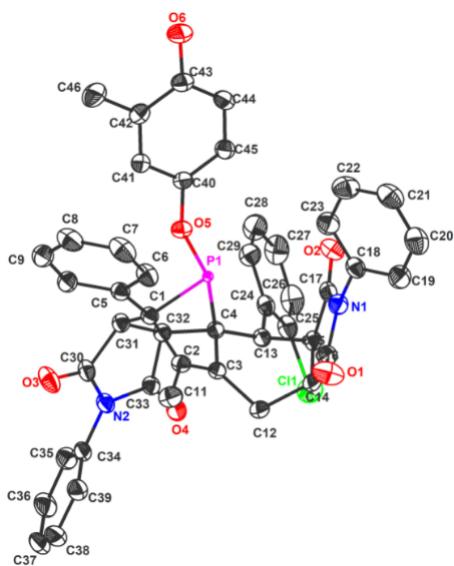
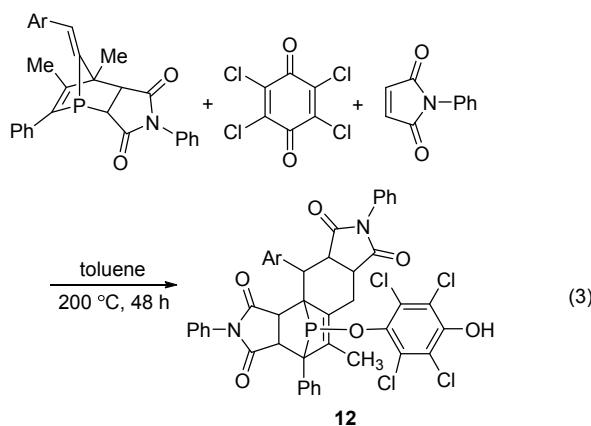


图 2 化合物 **10bb** 的晶体结构
Figure 2 X-ray crystal structure of **10bb**



环外双键对该反应的发生至关重要，无环外双键的 *2H*-磷杂环戊二烯 **8** 不能与对苯醌发生类似的反应。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

所有实验均是在氮气氛围下进行的，反应溶剂均在氮气氛围下按标准方法进行无水处理。核磁共振谱用 Bruker 公司 300 MHz 核磁共振仪测定；高分辨质谱 (HRMS) 用 Agilent 公司 1290-6540 UHPLC Q-ToF 型质谱仪测定；X 单晶衍射数据通过 Oxford diffraction Gemini E 单晶仪测定。层析用硅胶(200~300 目)由青岛海洋化工厂购买。化合物 **1**^[7] 和 **3**^[8] 参考文献方法制备。其他商品化试剂购买后直接使用，未再进一步纯化。

3.2 实验方法

3.2.1 化合物 **3c** 和 **3e** 的合成

在 75 mL 干燥的厚壁耐压管中，加入联磷杂环戊二烯 **1** (5 mmol)、*N*-苯基马来酰亚胺(15 mmol, 2.6 g)、甲

苯(30 mL)，加热到 170 °C 反应 44 h，取出耐压管缓慢恢复至室温，核磁共振检测反应完成。使用旋转蒸发仪除掉溶剂甲苯，剩下的混合物通过柱色谱分离[洗脱剂：*V*(乙酸乙酯)：*V*(石油醚) = 1 : 10]得到白色固体 1-磷杂降冰片烯衍生物 **3**。

1-磷杂降冰片烯 **3c**: 3.41 g, 产率 67%, *endo* : *exo* = 50 : 7. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 1.92 (s, 3H, CH₃), 2.02 (s, 3H, CH₃), 3.19 (d, *J*=8.1 Hz, 1H, CH), 3.80~3.87 (m, 1H, CH), 6.41 (d, *J*=19.2 Hz, 1H, =CH), 6.91~6.94 (m, 2H, Ph), 7.16~7.49 (m, 10H, Ph), 7.48 (d, *J*=2.0 Hz, 1H, Ph), 7.67 (s, 1H, Ph); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ: 15.35 (s, CH₃), 16.10 (s, CH₃), 45.17 (d, *J*_{CP}=24.6 Hz, CH), 50.59 (s, CH), 65.09 (d, *J*_{CP}=6.0 Hz, C), 121.71 (d, *J*_{CP}=16.4 Hz, =CH), 122.60 (s, C), 126.66 (s, PhCH), 127.31 (s, PhCH), 127.59 (d, *J*_{CP}=10.4 Hz, PhCH), 128.52 (s, PhCH), 128.60 (s, PhCH), 128.70 (s, PhCH), 129.20 (s, PhCH), 130.03 (s, PhCH), 130.97 (s, PhCH), 131.71 (s, C), 131.85 (d, *J*_{CP}=8.7 Hz, PhCH), 136.76 (d, *J*_{CP}=21.3 Hz, =C), 138.08 (s, C), 140.90 (d, *J*_{CP}=20.8 Hz, =C), 153.25 (d, *J*_{CP}=1.7 Hz, C), 157.51 (d, *J*_{CP}=11.5 Hz, =C), 174.92 (s, CO), 175.04 (s, CO); ³¹P NMR (CDCl₃, 121 MHz) δ: -27.7. HRMS calcd for C₂₉H₂₄BrNO₂P (M+H⁺) 528.0726, found 528.0726.

1-磷杂降冰片烯衍生物 **endo-3e**: 2.03 g, 产率 47%. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 1.90 (s, 3H, CH₃), 2.00 (s, 3H, CH₃), 3.19 (d, *J*=8.1 Hz, 1H, CH), 3.73~3.85 (m, 1H, CH), 6.58 (d, *J*=20.1 Hz, 1H, =CH), 6.91~6.94 (m, 3H, Ar), 7.11 (s, 1H, Ar), 7.24~7.32 (m, 9H, Ar); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ: 15.42 (s, CH₃), 16.12 (s, CH₃), 45.46 (d, *J*_{CP}=24.7 Hz, CH), 50.93 (s, CH), 64.92 (d, *J*_{CP}=6.0 Hz, C), 116.39 (d, *J*_{CP}=19.1 Hz, =CH), 126.61 (s, ArCH), 127.29 (s, ArCH), 128.54 (s, ArCH), 128.69 (s, ArCH), 128.79 (s, ArCH), 129.22 (s, ArCH), 129.39 (s, ArCH), 131.81 (s, ArC), 136.92 (d, *J*_{CP}=22.4 Hz, =C), 140.04 (s, ArC), 140.61 (d, *J*_{CP}=21.3 Hz, =C), 153.56 (s, ArC), 153.96 (d, *J*_{CP}=11.0 Hz, =C), 175.01 (s, CO), 175.13 (s, CO); ³¹P NMR (CDCl₃, 121 MHz) δ: -27.8. HRMS calcd for C₂₇H₂₃NO₂PS (M+H⁺) 456.1182, found 456.1185.

1-磷杂降冰片烯衍生物 **exo-3e**: 0.71 g, 产率 15%. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 1.90 (s, 3H, CH₃), 2.00 (s, 3H, CH₃), 3.18 (d, *J*=7.8 Hz, 1H, CH), 3.82 (t, *J*=8.7 Hz, 1H, CH), 6.59 (d, *J*=20.1 Hz, 1H, =CH), 6.93 (s, 3H, Ar), 7.12 (s, 1H, Ar), 7.24~7.30 (m, 9H, Ar); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ: 15.35 (s, CH₃), 16.08 (s, CH₃), 45.46 (d,

$J_{CP}=24.6$ Hz, CH), 50.91 (s, CH), 64.90 (d, $J_{CP}=6.1$ Hz, C), 116.34 (d, $J_{CP}=19.7$ Hz, =CH), 126.53 (s, ArCH), 127.13 (s, ArCH), 127.20 (s, Ar, CH), 128.46 (s, ArCH), 128.64 (s, ArCH), 128.74 (s, ArCH), 129.17 (s, ArCH), 131.69 (s, ArC), 136.84 (d, $J_{CP}=21.3$ Hz, =C), 139.94 (s, ArC), 140.61 (d, $J_{CP}=20.8$ Hz, =C), 153.48 (s, ArC), 153.89 (d, $J_{CP}=11.5$ Hz, =C), 174.96 (s, CO), 175.10 (s, CO); ^{31}P NMR ($CDCl_3$, 121 MHz) δ : -27.7. HRMS calcd for $C_{27}H_{23}NO_2PS$ ($M+H^+$) 456.1182, found 456.1185.

3.2.2 化合物 4a~4e 的合成

在 35 mL 干燥的厚壁耐压管中, 室温下依次加入 1-磷杂降冰片烯衍生物 3a~3e (0.5 mmol)、对苯醌(0.6 mmol, 65 mg)和N-苯基马来酰亚胺(0.65 mmol, 113 mg)、5 mL 甲苯, 搅拌均匀后将耐压管放入油浴中加热至 100 °C 反应 48 h 后, 取出耐压管缓慢恢复至室温, 通过核磁共振检测反应完成。使用旋转蒸发仪除掉甲苯, 剩下的混合物通过柱色谱分离提纯得到黄色固体 4[先用二氯甲烷分离出 N-苯基马来酰亚胺, 再逐渐梯度洗脱至 V (二氯甲烷): V (甲醇)=300:1]。化合物 4a 的晶体通过二氯甲烷和乙醚($V:V=1:1$)混合溶剂缓慢挥发得到。

磷杂多环化合物 4a: 255 mg, 产率 67%。m.p. 195~196 °C; 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 1.68 (s, 3H, CH_3), 2.53 (d, $J=12.0$ Hz, 1H, CH), 3.31 (d, $J=14.1$ Hz, 1H, CH), 3.47 (s, 2H, CH_2), 3.76 (s, 3H, CH_3) 4.36 (d, $J=7.5$ Hz, 1H, CH), 4.46 (d, $J=22.8$ Hz, 1H, CH), 5.35 (s, 1H, OH), 6.21 (d, $J=7.5$ Hz, 2H Ph), 6.36 (s, 2H Ph), 6.80 (d, $J=7.8$ Hz, 2H Ph), 7.08 (d, $J=6.6$ Hz, 2H Ph), 7.25~7.43 (m, 11H Ph), 7.63 (t, $J=7.8$ Hz, 4H Ph); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ : 13.35 (s, CH_3), 23.55 (s, CH_2), 40.98 (s, CH), 42.59 (s, CH), 44.08 (s, CH), 47.36 (s, CH), 50.51 (s, CH), 55.33 (s, OCH_3), 59.10 (d, $J_{CP}=24.1$ Hz, C), 67.64 (d, $J_{CP}=13.7$ Hz, C), 113.31 (s, PhCH), 115.87 (s, PhCH), 119.40 (s, PhCH), 126.65 (s, PhCH), 127.23 (s, PhCH), 128.07 (s, C), 128.55 (s, PhCH), 128.90 (s, Ph, CH), 128.90 (s, Ph, CH), 129.28 (s, Ph, CH), 129.49 (s, Ph, CH), 130.84 (d, $J_{CP}=20.8$ Hz, C), 131.74 (s, C), 132.15 (s, C), 133.21 (s, PhCH), 135.30 (s, C), 135.58 (s, C), 148.50 (s, C), 151.79 (s, C), 159.19 (s, C), 175.70 (s, CO), 175.93 (s, CO), 177.57 (s, CO), 178.34 (s, CO); ^{31}P NMR ($CDCl_3$, 121 MHz) δ : 118.0. HRMS calcd for $C_{46}H_{38}N_2O_7P$ ($M+H^+$) 761.2417, found 761.2406。

磷杂多环化合物 4b: 367 mg, 产率 96%。m.p. 210~211 °C; 1H NMR (300 MHz, $(CD_3)_2SO$) δ : 1.62 (s, 3H, CH_3), 3.22 (d, $J=14.7$ Hz, 1H, CH), 3.67 (s, 2H, CH_2),

3.91 (d, $J=4.8$ Hz, 1H, CH), 4.56 (d, $J=3.0$ Hz, 1H, CH), 4.95 (d, $J=20.1$ Hz, 1H, CH), 6.42 (d, $J=39.9$ Hz, 4H, Ph), 7.09~7.57 (m, 18H, Ph), 7.83 (s, 1H, Ph), 9.19 (s, 1H, OH); ^{13}C NMR (75 MHz, $(CD_3)_2SO$) δ : 13.43 (s, CH_3), 23.73 (s, CH_2), 42.56 (s, CH), 47.39 (s, CH), 50.80 (s, CH), 58.02 (d, $J_{CP}=31.7$ Hz, C), 66.24 (d, $J_{CP}=11.0$ Hz, C), 116.22 (s, PhCH), 119.75 (s, PhCH), 119.85 (s, Ph, CH), 126.43 (s, PhCH), 127.09 (s, Ph, CH), 127.14 (s, Ph, CH), 127.35 (s, PhCH), 127.51 (s, PhCH), 128.79 (s, PhCH), 129.19 (s, PhCH), 129.30 (s, PhCH), 129.65 (s, PhCH), 129.74 (s, PhCH), 129.87 (s, PhCH), 130.14 (s, PhCH), 131.79 (d, $J_{CP}=19.0$ Hz, C), 132.51 (s, C), 132.75 (s, PhCH), 132.98 (s, C), 134.47 (s, C), 134.94 (d, $J_{CP}=25.1$ Hz, C), 135.23 (s, C), 136.11 (d, $J_{CP}=6.5$ Hz, C), 147.63 (d, $J_{CP}=6.1$ Hz, C), 153.66 (s, C), 175.15 (s, CO), 175.70 (d, $J_{CP}=1.6$ Hz, CO), 177.41 (s, CO), 178.35 (s, CO) (2.5 处有一个氢, 40 处有两个 C 被溶剂($CD_3)_2SO$ 覆盖); ^{31}P NMR ($(CD_3)_2SO$, 121 MHz) δ : 114.9. HRMS calcd for $C_{45}H_{35}ClN_2O_6P$ ($M+H^+$) 809.1416, found 809.1409。

磷杂多环化合物 4c: 323 mg, 产率 84%。m.p. 206~207 °C; 1H NMR (300 MHz, $(CD_3)_2SO$) δ : 1.58 (s, 3H, CH_3), 3.17 (d, $J=14.7$ Hz, 1H, CH), 3.59~3.70 (m, 2H, CH_2), 3.80 (d, $J=7.8$ Hz, 1H, CH), 4.42~4.49 (m, 2H, CH), 6.19 (d, $J=8.4$ Hz, 2H, Ph), 6.43 (d, $J=8.1$ Hz, 2H, Ph), 7.11 (d, $J=7.5$ Hz, 2H, Ph), 7.24~7.31 (m, 4H, Ph), 7.39~7.57 (m, 11H, Ph), 7.76 (d, $J=7.5$ Hz, 1H, Ph), 8.11 (s, 1H, Ph), 9.14 (s, 1H, OH). ^{13}C NMR (75 MHz, $(CD_3)_2SO$) δ : 18.02 (s, CH_3), 28.64 (d, $J_{CP}=3.8$ Hz, CH_2), 45.91 (s, CH), 47.31 (s, CH), 49.06 (s, CH), 52.25 (s, CH), 55.50 (s, CH), 63.15 (d, $J_{CP}=26.3$ Hz, C), 71.47 (d, $J_{CP}=14.3$ Hz, C), 120.74 (s, PhCH), 124.62 (s, PhCH), 124.70 (s, Ph, CH), 126.31 (s, C), 132.01 (s, PhCH), 132.05 (s, Ph, CH), 132.31 (s, PhCH), 133.51 (s, PhCH), 133.65 (s, PhCH), 133.92 (s, PhCH), 134.12 (s, PhCH), 134.41 (s, PhCH), 134.51 (s, PhCH), 134.79 (s, PhCH), 135.31 (s, PhCH), 135.77 (s, PhCH), 136.57 (d, $J_{CP}=22.5$ Hz, C), 137.27 (s, C), 137.82 (s, C), 138.86 (s, $J_{CP}=25.2$ Hz, C), 139.13 (s, Ph, CH), 141.03 (d, $J_{CP}=6.5$ Hz, C), 145.55 (s, C), 152.28 (d, $J_{CP}=6.0$ Hz, C), 158.22 (s, C), 180.37 (s, CO), 180.57 (s, CO), 182.84 (s, CO), 183.28 (s, CO) (2.5 处有一个氢被($CD_3)_2SO$ 覆盖); ^{31}P NMR ($(CD_3)_2SO$, 121 MHz) δ : 116.9. HRMS calcd for $C_{45}H_{35}BrN_2O_6P$ ($M+H^+$) 809.1416, found 809.1409。

磷杂多环化合物 4d: 250 mg, 产率 70%。m.p.

195.5~196.3 °C; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 1.69 (s, CH_3), 2.54 (d, $J=9.9$ Hz, 1H, CH), 3.31 (d, $J=14.7$ Hz, 1H, CH), 3.49 (s, 2H, CH_2), 3.90 (d, $J=7.5$ Hz, 1H, CH), 4.36 (d, $J=7.2$ Hz, 1H, CH), 4.50 (d, $J=21.3$ Hz, 1H, CH), 6.20 (d, $J=7.5$ Hz, 2H, Ph), 6.36 (d, $J=7.5$ Hz, 2H, Ph) 7.08 (d, $J=6.0$ Hz, 2H, Ph), 7.30~7.55 (m, 14H, Ph), 7.62 (d, $J=5.7$ Hz, 2H, Ph), 7.70 (d, $J=13.5$ Hz, 2H, CH); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 13.23 (s, CH_3), 23.58 (s, CH_2), 40.92 (s, CH), 43.40 (d, $J_{\text{CP}}=4.4$ Hz, CH), 43.86 (s, CH), 47.28 (s, CH), 50.45 (s, CH), 58.83 (d, $J_{\text{CP}}=25.57$ Hz, C), 67.59 (d, $J_{\text{CP}}=13.1$ Hz, C), 115.82 (s, PhCH), 119.37 (s, PhCH), 119.47 (s, Ph, CH), 126.51 (s, PhCH), 127.12 (s, PhCH), 127.86 (s, PhCH), 127.96 (s, PhCH), 128.44 (s, PhCH), 128.78 (s, Ph, CH), 128.96 (s, PhCH), 129.19 (s, PhCH), 129.34 (s, PhCH), 129.48 (s, PhCH), 129.61 (s, PhCH), 130.63 (d, $J_{\text{CP}}=22.4$ Hz, C), 131.65 (s, C), 131.92 (s, PhCH), 132.08 (s, C), 135.43 (d, $J_{\text{CP}}=5.0$ Hz, C), 135.64 (d, $J_{\text{CP}}=13.7$ Hz, C), 135.96 (s, C), 148.61 (s, C), 151.52 (s, C), 175.41 (s, CO), 175.74 (s, CO), 177.18 (s, CO), 177.96 (s, CO); ^{31}P NMR (CDCl_3 , 121 MHz) δ : 119.3. HRMS calcd for $\text{C}_{45}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}$ ($\text{M} + \text{H}^+$) 731.2311, found 731.2307.

磷杂多环化合物 **4e**: 202 mg, 产率 55%. m.p. 194~195 °C; ^1H NMR (300 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) δ : 1.56 (s, CH_3), 3.14 (d, $J=14.7$ Hz, 1H, CH), 3.61~3.78 (m, 2H, CH_2), 4.06 (d, $J=8.1$ Hz, 1H, CH), 4.51 (d, $J=7.8$ Hz, 1H, CH), 4.75 (dd, $^1J=21.0$ Hz, $^2J=4.2$ Hz, 1H, CH), 6.16 (d, $J=8.7$ Hz, 2H, Ar), 6.42 (d, $J=8.7$ Hz, 2H, Ar), 7.01 (t, $J=3.9$ Hz, 1H, Ar), 7.13 (d, $J=7.2$ Hz, 2H, Ar), 7.28 (d, $J=8.1$ Hz, 3H, Ar), 7.32~7.57 (m, 12H, Ar), 9.14 (s, 1H, OH); ^{13}C NMR (75 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) δ : 13.18 (s, CH_3), 23.91 (s, CH_2), 37.17 (d, $J_{\text{CP}}=4.5$ Hz, CH), 40.87 (s, CH), 44.32 (s, CH), 47.63 (s, CH), 50.74 (s, CH), 59.20 (d, $J_{\text{CP}}=24.6$ Hz, C), 66.75 (d, $J_{\text{CP}}=14.3$ Hz, C), 115.90 (s, ArCH), 120.10 (s, ArCH), 120.19 (s, Ar, CH), 125.89 (s, ArCH), 126.91 (s, ArCH), 127.26 (s, ArCH), 127.30 (s, Ar, CH), 127.57 (s, ArCH), 128.71 (s, ArCH), 128.90 (s, ArCH), 129.14 (s, ArCH), 129.36 (s, ArCH), 129.65 (s, ArCH), 130.09 (s, ArCH), 131.58 (d, $J_{\text{CP}}=22.4$ Hz, C), 132.57 (s, C), 133.08 (s, C), 133.84 (d, $J_{\text{CP}}=24.6$ Hz, C), 136.40 (d, $J_{\text{CP}}=6.0$ Hz, C), 139.72 (s, C), 147.81 (d, $J_{\text{CP}}=6.1$ Hz, C), 153.43 (s, C), 175.82 (s, CO), 175.92 (s, CO), 177.69 (s, CO), 178.60 (s, CO) (2.5 处有一氢, 40 处有一个碳被($\text{CD}_3)_2\text{SO}$ 覆盖); ^{31}P NMR (($\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 121 MHz) δ : 124.4. HRMS calcd for $\text{C}_{43}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_6\text{PS}$ ($\text{M} + \text{H}^+$)

737.1875, found 737.1867.

3.2.3 化合物 **10**、**11**、**12** 的合成

在 35 mL 干燥的厚壁耐压管中, 室温下依次加入 1-磷杂降冰片烯衍生物 **3a**, **3b** 或 **3d** (0.5 mmol)、取代对苯醌 (0.6 mmol) 和 *N*-苯基马来酰亚胺(0.65 mmol, 113 mg)、5 mL 甲苯, 搅拌均匀后将耐压管放入油浴中加热到反应温度, 然后保持温度反应 48 h, 取出耐压管缓慢恢复至室温, 通过核磁共振检测反应完成。使用旋转蒸发仪除掉溶剂甲苯, 剩下的混合物通过柱色谱分离提纯得到黄色固体 **10** 和 **11** 或 **12**[先用二氯甲烷分离出 *N*-苯基马来酰亚胺, 再逐渐梯度洗脱至 *V*(二氯甲烷) : *V*(甲醇)=300 : 1]. 化合物 **10bb** 的晶体结构在乙酸乙酯溶液中缓慢挥发得到。

磷杂多环化合物 **10da**: 反应温度: 170 °C, 107 mg, 产率 28%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 1.70 (s, 3H, CH_3), 2.54 (d, $J=11.1$ Hz, 1H, CH), 3.32 (d, $J=14.1$ Hz, 1H, CH), 3.49 (s, 2H, CH_2), 3.87 (d, $J=7.5$ Hz, 1H, CH), 4.32 (d, $J=7.5$ Hz, 1H, CH), 4.50 (d, $J=22.8$ Hz, 1H, CH) 6.20 (d, $J=8.1$ Hz, 1H, Ph), 6.27 (s, 1H, OH), 6.62 (d, $J=8.4$ Hz, 1H, Ph), 7.09 (d, $J=5.7$ Hz, 2H, Ph), 7.24~7.44 (m, 15H, Ph), 7.62 (d, $J=6.0$ Hz, 2H, Ph), 6.74 (d, $J=4.5$ Hz, 2H, Ph); ^{31}P NMR (CDCl_3 , 121 MHz) δ : 117.6; ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 13.23 (s, CH_3), 23.59 (s, CH_2), 40.89 (s, CH), 43.27 (d, $J_{\text{CP}}=3.8$ Hz, CH), 43.69 (d, $J_{\text{CP}}=2.3$ Hz, CH), 47.18 (s, CH), 50.39 (s, CH), 58.92 (d, $J_{\text{CP}}=25.2$ Hz, C), 67.51 (d, $J_{\text{CP}}=12.6$ Hz, C), 116.37 (s, PhCH), 118.52 (s, PhCH), 118.62 (s, Ph, CH), 119.46 (s, Ph, CH), 119.56 (s, PhCH), 119.63 (s, C), 126.40 (s, PhCH), 126.44 (s, Ph, CH), 126.44 (s, Ph, CH), 126.50 (s, Ph, CH), 127.36 (s, PhCH), 127.39 (s, Ph, CH), 127.99 (s, PhCH), 128.60 (s, PhCH), 128.77 (s, PhCH), 128.98 (s, PhCH), 129.20 (s, PhCH), 129.35 (s, PhCH), 129.42 (s, PhCH), 129.56 (s, PhCH), 130.71 (d, $J_{\text{CP}}=23.0$ Hz, C), 131.64 (s, C), 131.95 (s, PhCH), 132.10 (s, C), 135.30 (d, $J_{\text{CP}}=6.6$ Hz, C), 135.60 (d, $J_{\text{CP}}=24.0$ Hz, C), 135.88 (s, C), 147.40 (s, C), 148.54 (d, $J_{\text{CP}}=6.1$ Hz, C), 175.19 (d, $J_{\text{CP}}=2.2$ Hz, CO), 175.55 (s, CO), 176.96 (s, CO), 177.81 (s, CO). HRMS calcd for $\text{C}_{45}\text{H}_{35}\text{ClN}_2\text{O}_6\text{P}$ ($\text{M} + \text{H}^+$) 765.1921, found 765.1920.

磷杂多环化合物 **11da**: 反应温度: 170 °C, 96 mg, 产率 27%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 1.65 (s, 3H, CH_3), 2.54 (d, $J=8.4$ Hz, 1H, CH), 3.27 (d, $J=14.7$ Hz, 1H, CH), 3.36~3.55 (m, 2H, CH_2), 4.00 (d, $J=7.8$ Hz, 1H, CH), 4.45 (dd, $J=21.3$ Hz, $J=4.5$ Hz, 1H, CH), 4.60 (d, $J=8.1$ Hz, 1H, CH), 6.18 (dd, $^1J=8.7$ Hz, $^2J=2.4$ Hz,

1H, Ph), 6.27 (s, 1H, OH), 6.47 (d, $J=2.4$ Hz, 1H, Ph), 6.70 (d, $J=8.7$ Hz, 1H, Ph), 7.06~7.43 (m, 17H, Ph), 7.62 (d, $J=7.2$ Hz, 3H, Ph); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 13.29 (s, CH_3), 23.70 (s, CH_2), 40.76 (s, CH), 43.21 (d, $J_{\text{CP}}=5.5$ Hz, CH), 43.91 (d, $J_{\text{CP}}=2.3$ Hz, CH), 48.02 (s, CH), 50.60 (s, CH), 59.28 (d, $J_{\text{CP}}=25.1$ Hz, C), 67.25 (d, $J_{\text{CP}}=11.0$ Hz, C), 114.36 (s, PhCH), 116.95 (s, PhCH), 118.01 (s, Ph, CH), 118.22 (s, PhCH), 123.90 (s, C), 126.55 (s, PhCH), 126.59 (s, Ph, CH), 127.12 (s, PhCH), 127.15 (s, Ph, CH), 127.76 (s, PhCH), 128.01 (s, PhCH), 128.25 (s, PhCH), 129.01 (s, PhCH), 129.31 (s, Ph, CH), 129.39 (s, Ph, CH), 129.53 (s, Ph, CH), 129.68 (s, Ph, CH), 130.30 (d, $J_{\text{CP}}=23.0$ Hz, C), 131.19 (s, PhCH), 131.62 (s, C), 132.08 (s, C), 134.90 (d, $J_{\text{CP}}=6.0$ Hz, C), 135.93 (s, C), 136.17 (d, $J_{\text{CP}}=24.6$ Hz, C), 144.67 (d, $J_{\text{CP}}=5.0$ Hz, C), 151.11 (s, C), 175.45 (s, CO), 175.78 (s, CO), 177.52 (s, CO), 178.06 (s, CO); ^{31}P NMR (CDCl_3 , 121 MHz) δ : 111.5. HRMS calcd for $\text{C}_{45}\text{H}_{35}\text{ClN}_2\text{O}_6\text{P}$ ($M + \text{H}^+$) 765.1921, found 765.1920.

磷杂多环化合物 10db 和 11db: 反应温度: 200 °C, 193 mg, 产率 52% (10db : 11db = 3 : 1, 两个产物的比例根据核磁氢谱确定). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 1.75 (s, CH_3), 1.94 (s, CH_3), 2.65 (s, $J=15.9$ Hz, 1H, CH), 3.38 (d, $J=14.7$ Hz, 1H, CH), 3.54~3.72 (m, 2H, CH_2), 4.06 (d, $J=8.4$ Hz, 1H, CH), 4.52 (d, $J=8.1$ Hz, 1H, CH), 5.22 (dd, $J=20.4$, 4.8 Hz, 1H, CH), 6.18 (d, $J=2.4$ Hz, 1H, Ph), 6.27~6.31 (m, 1H, Ph), 6.37~6.40 (m, 1H, Ph), 7.06~7.49 (m, 16H, Ph), 7.66 (d, $J=7.5$ Hz, Ph), 7.90 (d, $J=7.8$ Hz, Ph); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 13.41 (s, CH_3), 15.75 (s, CH_3), 23.51 (s, CH_2), 39.63 (d, $J_{\text{CP}}=2.3$ Hz, CH), 40.47 (s, CH), 42.19 (s, CH), 47.03 (s, CH), 50.46 (s, CH), 58.05 (d, $J_{\text{CP}}=31.2$ Hz, C), 67.17 (d, $J_{\text{CP}}=12$ Hz, C), 115.39 (s, PhCH), 116.83 (s, PhCH), 116.91 (s, Ph, CH), 121.38 (s, PhCH), 121.48 (s, Ph, CH), 125.05 (s, C), 126.06 (s, PhCH), 126.33 (s, PhCH), 126.39 (s, Ph, CH), 126.55 (s, PhCH), 127.15 (s, PhCH), 128.41 (s, PhCH), 128.58 (s, PhCH), 128.91 (s, PhCH), 128.97 (s, PhCH), 129.33 (s, PhCH), 129.66 (s, PhCH), 129.80 (s, PhCH), 130.03 (s, PhCH), 131.59 (s, C), 132.00 (s, C), 132.67 (s, PhCH), 133.91 (s, C), 134.78 (s, C), 135.41 (d, $J_{\text{CP}}=6.0$ Hz, C), 136.21 (d, $J_{\text{CP}}=24.6$ Hz, C), 148.28 (d, $J_{\text{CP}}=5.4$ Hz, C), 149.84 (s, C), 175.01 (s, CO), 175.32 (d, $J_{\text{CP}}=2.2$ Hz, CO), 176.84 (s, CO), 177.85 (s, CO); ^{31}P NMR (CDCl_3 , 121 MHz) δ : 114.6. HRMS calcd for $\text{C}_{46}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}$ ($M + \text{H}^+$) 745.2462, found 745.2467.

磷杂多环化合物 10dc: 133 mg, 反应温度 200 °C, 产率 35%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 1.70 (s, CH_3), 2.54~2.59 (m, 1H, CH), 3.33 (d, $J=14.7$ Hz, 1H, CH), 3.46 (s, 3H, CH_3), 3.46~3.57 (m, 2H, CH_2), 3.93 (d, $J=8.1$ Hz, 1H, CH), 4.38 (d, $J=8.1$ Hz, 1H, CH), 5.53 (dd, $J=21.9$, 4.2 Hz, 1H, CH), 5.96~5.98 (m, 2H, Ph), 6.58 (d, $J=9.0$ Hz, 1H, Ph), 7.09 (m, 1H, Ph), 7.09 (d, $J_{\text{CP}}=7.2$ Hz, 2H, Ph), 7.28~7.47 (m, 14H, Ph), 7.65 (d, $J=7.5$ Hz, 2H, Ph), 7.76~7.78 (m, 2H, Ph). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 13.23 (s, CH_3), 23.48 (s, CH_2), 40.87 (s, CH), 40.60 (d, $J_{\text{CP}}=4.9$ Hz, CH), 44.05 (s, CH), 47.73 (s, CH), 50.75 (s, CH), 54.95 (s, CH_3), 58.79 (d, $J_{\text{CP}}=25.7$ Hz, C), 67.88 (d, $J_{\text{CP}}=15.8$ Hz, C), 105.87 (s, PhCH), 120.18 (s, Ph, CH), 126.50 (s, PhCH), 126.56 (s, Ph, CH), 126.61 (s, Ph, CH), 126.66 (s, Ph, CH), 127.56 (s, PhCH), 127.86 (s, PhCH), 126.55 (s, PhCH), 128.72 (s, PhCH), 128.91 (s, PhCH), 129.14 (s, PhCH), 129.64 (s, PhCH), 129.78 (s, PhCH), 130.29 (d, $J_{\text{CP}}=23.0$ Hz, C), 131.71 (s, PhCH), 131.74 (s, C), 132.25 (s, C), 135.68 (s, C), 135.80 (d, $J_{\text{CP}}=30.1$ Hz, C), 136.21 (s, C), 137.43 (d, $J_{\text{CP}}=3.3$ Hz, C), 150.60 (d, $J_{\text{CP}}=1.1$ Hz, C), 152.10 (s, C), 175.01 (d, $J_{\text{CP}}=1.7$ Hz, CO), 175.94 (d, CO), 177.09 (s, CO), 178.03 (s, CO); ^{31}P NMR (CDCl_3 , 121 MHz) δ : 118.1. HRMS calcd for $\text{C}_{46}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_7\text{P}$ ($M + \text{H}^+$) 761.2417, found 761.2413.

磷杂多环化合物 10ba: 反应温度: 140 °C, 139.6 mg, 产率 34%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 1.72 (s, 3H, CH_3), 2.65 (d, $J=9.9$ Hz, 1H, CH), 3.37 (d, $J=14.4$ Hz, 1H, CH), 3.55~3.74 (m, 2H, CH_2), 4.15 (d, $J=7.8$ Hz, 1H, CH), 4.72 (d, $J=7.5$ Hz, 1H, CH), 5.19 (dd, $J=20.4$, 3.0 Hz, 1H, CH), 5.76 (s, 1H, OH), 6.20 (d, $J=7.2$ Hz, 1H, CH), 6.57 (s, 1H, CH), 6.76 (d, $J=8.4$ Hz, 1H, Ph), 6.85 (t, $J=7.2$ Hz, 1H Ph), 7.05~7.43 (m, 15H, Ph), 7.59 (d, $J=7.5$ Hz, 1H, Ph), 7.66 (d, $J=6.9$ Hz, 2H, Ph); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 13.45 (s, CH_3), 23.71 (s, CH_2), 39.58 (d, $J_{\text{CP}}=3.75$ Hz, CH), 40.45 (s, CH), 42.33 (s, CH), 47.62 (s, CH), 50.45 (s, CH), 58.10 (d, $J_{\text{CP}}=30.6$ Hz, C), 67.15 (d, $J_{\text{CP}}=10.4$ Hz, C), 114.50 (s, PhCH), 117.06 (s, PhCH), 118.44 (s, PhCH), 118.64 (s, Ph, CH), 123.95 (s, C), 126.28 (s, PhCH), 126.42 (s, Ph, CH), 126.48 (s, Ph, CH), 126.54 (s, Ph, CH), 127.21 (s, PhCH), 128.26 (s, PhCH), 128.79 (s, PhCH), 128.86 (s, PhCH), 129.00 (s, PhCH), 129.18 (s, PhCH), 129.38 (s, PhCH), 129.66 (s, PhCH), 129.81 (s, PhCH), 130.03 (s, PhCH), 130.53 (d, $J_{\text{CP}}=23.5$ Hz, C), 131.54 (s, C), 131.97 (s, C), 132.0 (s, PhCH), 133.61 (s, C), 134.54 (s, C), 134.73 (d, $J_{\text{CP}}=6.0$ Hz, C).

Hz, C), 136.93 (d, $J_{CP}=24.6$ Hz, C), 144.29 (d, $J_{CP}=5.0$ Hz, C), 151.47 (s, C), 175.00 (s, CO), 175.36 (d, $J_{CP}=1.7$ Hz, CO), 177.50 (s, CO), 177.98 (s, CO); ^{31}P NMR ($CDCl_3$, 121 MHz) δ : 112.1. HRMS calcd for $C_{45}H_{35}Cl_2N_2O_6P$ ($M+H^+$) 799.1532, found 799.1531

磷杂多环化合物 11ba: 反应温度 140 °C, 127.68 mg, 产率 32%. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 1.76 (s, 3H, CH_3), 2.65 (d, $J=9.3$ Hz, 1H, CH), 3.38 (d, $J=14.4$ Hz, 1H, CH), 3.54~3.71 (m, 2H, CH_2), 4.04 (d, $J=7.8$ Hz, 1H, CH), 4.50 (d, $J=8.1$ Hz, 1H, CH), 5.23 (dd, $^1J=20.7$ Hz, $^2J=4.2$ Hz, 1H, CH), 6.40~6.44 (m, 2H, Ph), 6.68 (d, $J=8.4$ Hz, 1H, Ph), 7.06~7.15 (m, 3H, Ph), 7.23~7.50 (m, 13H, Ph), 7.66 (d, $J=7.5$ Hz, 2H, Ph), 7.79 (d, $J=7.8$ Hz, 1H, Ph); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ : 13.39 (s, CH_3), 23.54 (s, CH_2), 39.49 (d, $J_{CP}=2.7$ Hz, CH), 40.39 (s, CH), 42.10 (d, $J_{CP}=1.5$ Hz, CH), 47.02 (d, $J_{CP}=2.3$ Hz, CH), 50.40 (s, CH), 58.11 (d, $J_{CP}=31.1$ Hz, C), 67.03 (d, $J_{CP}=11.5$ Hz, C), 116.51 (s, PhCH), 118.64 (s, Ph, CH), 118.81 (s, Ph, CH), 118.90 (s, PhCH), 119.56 (s, PhCH), 119.66 (s, Ph, CH), 119.75 (s, C), 125.99 (s, PhCH), 126.20 (s, PhCH), 126.25 (s, Ph, CH), 126.50 (s, PhCH), 127.44 (s, PhCH), 128.56 (s, PhCH), 128.63 (s, PhCH), 128.94 (s, Ph, CH), 129.00 (s, Ph, CH), 129.04 (s, Ph, CH), 129.22 (s, PhCH), 129.33 (s, PhCH), 129.44 (s, PhCH), 129.50 (s, PhCH), 129.64 (s, PhCH), 130.11 (s, PhCH), 130.84 (d, $J_{CP}=24.1$ Hz, C), 131.56 (s, C), 131.97 (s, C), 132.40 (s, PhCH), 133.79 (s, C), 134.87 (s, C), 135.05 (d, $J_{CP}=3.0$ Hz, C), 136.43 (d, $J_{CP}=24.6$ Hz, C), 147.55 (s, C), 148.40 (d, $J_{CP}=5.5$ Hz, C), 174.76 (s, CO), 175.02 (d, $J_{CP}=2.3$ Hz, CO), 176.74 (s, CO), 177.68 (s, CO); ^{31}P NMR ($CDCl_3$, 121 MHz) δ : 108.6. HRMS calcd for $C_{45}H_{35}Cl_2N_2O_6P$ ($M+H^+$) 799.1532, found 799.1531.

磷杂多环化合物 10bb: 反应温度 170 °C, 175 mg, 产率 45%. 1H NMR (300 MHz, $(CD_3)_2SO$) δ : 1.66 (s, 3H, CH_3), 1.87 (s, 3H, CH_3), 3.24 (d, $J=13.8$ Hz, 1H, CH), 3.69 (s, 2H, CH_2), 3.93 (d, $J=6.3$ Hz, 1H, CH), 4.57 (d, $J=6.9$ Hz, 1H, CH), 4.98 (d, $J=20.4$ Hz, 1H, CH), 6.14 (s, 1H, Ph), 6.30 (s, 1H, Ph), 6.54 (d, $J=7.2$ Hz, 1H, Ph), 7.10~7.60 (m, 18H, Ph), 7.88 (d, $J=6.3$ Hz, 1H, Ph), 9.09 (s, 1H, OH); ^{13}C NMR (75 MHz, $(CD_3)_2SO$) δ : 13.45 (s, CH_3), 16.41 (s, CH_3), 23.69 (s, CH_2), 42.54 (s, CH), 47.33 (s, CH), 50.82 (s, CH), 57.95 (d, $J_{CP}=31.7$ Hz, C), 66.26 (d, $J_{CP}=12.1$ Hz, C), 115.39 (s, PhCH), 116.68 (s, PhCH), 116.76 (s, Ph, CH), 121.20 (s, PhCH), 116.76 (s, Ph, CH), 125.29 (s, C), 126.42 (s, PhCH), 127.08 (s, PhCH), 127.13

(s, Ph, CH), 127.31 (s, PhCH), 127.51 (s, PhCH), 128.77 (s, PhCH), 129.14 (s, PhCH), 129.31 (s, PhCH), 129.65 (s, PhCH), 129.80 (s, PhCH), 129.93 (s, PhCH), 130.12 (s, PhCH), 131.85 (d, $J_{CP}=23.6$ Hz, C), 132.50 (s, C), 132.83 (s, PhCH), 132.97 (s, C), 134.48 (s, C), 134.88 (d, $J_{CP}=24.6$ Hz, C), 135.24 (s, C), 136.21 (d, $J_{CP}=6.0$ Hz, C), 147.37 (d, $J_{CP}=6.0$ Hz, C), 151.65 (s, C), 175.18 (s, C=O), 175.71 (s, C=O), 177.32 (s, C=O), 178.34 (s, C=O)(2.5 处有一个氢, 40 处有两个碳被($CD_3)_2SO$ 覆盖); ^{31}P NMR ($(CD_3)_2SO$, 121 MHz) δ : 114.7. HRMS calcd for $C_{47}H_{40}ClN_2O_7P$ ($M+H^+$) 775.2568, found 775.2573.

磷杂多环化合物 11bb: 反应温度 170 °C, 58 mg, 产率 15%. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 1.57 (s, 3H, CH_3), 1.72 (s, 3H, CH_3), 3.22 (d, $J=14.7$ Hz, 1H, CH), 3.70 (s, 2H, CH_2), 3.96 (d, $J=7.5$ Hz, 1H, CH), 4.60 (d, $J=7.8$ Hz, 1H, CH), 4.93 (d, $J=20.1$ Hz, 1H, CH), 6.25 (d, $J=8.1$ Hz, 1H, Ph), 6.44 (s, 1H, Ph), 6.72~6.83 (m, 2H, Ph), 7.08 (d, $J=6.9$ Hz, 1H, Ph), 7.25~7.63 (m, 16H, Ph), 9.00 (s, 1H, OH); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ : 13.44 (s, CH_3), 16.40 (s, CH_3), 23.69 (s, CH_2), 42.52 (s, CH), 47.32 (s, CH), 50.81 (s, CH), 57.94 (d, $J_{CP}=31.1$ Hz, C), 66.26 (d, $J_{CP}=12.1$ Hz, C), 115.36 (s, PhCH), 116.72 (d, $J_{CP}=6.5$ Hz, PhCH), 121.24 (d, $J_{CP}=8.2$ Hz, PhCH), 125.27 (s, C), 126.41 (s, PhCH), 127.12 (s, PhCH), 127.31 (s, PhCH), 127.50 (s, PhCH), 128.76 (s, PhCH), 129.13 (s, PhCH), 129.30 (s, PhCH), 129.64 (s, PhCH), 129.79 (s, PhCH), 129.93 (s, PhCH), 130.11 (s, PhCH), 131.85 (d, $J_{CP}=23.0$ Hz, C), 132.49 (s, C), 132.82 (s, PhCH), 132.96 (s, C), 134.47 (s, C), 134.86 (d, $J_{CP}=24.6$ Hz, C), 135.24 (s, C), 136.21 (d, $J_{CP}=6.0$ Hz, C), 147.36 (d, $J_{CP}=6.0$ Hz, C), 151.65 (s, C), 175.15 (s, CO), 175.71 (s, CO), 177.32 (s, CO), 178.33 (s, CO)(2.5 处有一个氢, 40 处有两个碳被($CD_3)_2SO$ 覆盖); ^{31}P NMR ($CDCl_3$, 121 MHz) δ : 111.0. HRMS calcd for $C_{47}H_{40}ClN_2O_7P$ ($M+H^+$) 775.2568, found 775.2573

磷杂多环化合物 10ab: 反应温度 200 °C, 131.58 mg, 产率 34%. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 1.67 (s, 3H, CH_3), 1.88 (s, 3H, CH_3), 2.46 (d, $J=9.6$ Hz, 1H, CH), 3.25 (d, $J=14.4$ Hz, 1H, CH), 3.32~3.43 (m, 2H, CH_2), 3.73 (s, 3H, CH_3), 3.87 (d, $J=7.8$ Hz, 1H, CH), 4.32 (d, $J=8.1$ Hz, 1H, CH), 4.41 (dd, $^1J=22.2$ Hz, $^2J=3.9$ Hz, 1H, Ph), 5.99 (s, 1H, OH), 6.08 (d, $J=8.7$ Hz, 1H, Ph), 6.20 (d, $J=8.7$ Hz, 1H, Ph), 6.82 (d, $J=8.4$ Hz, 2H, Ph), 7.06 (d, $J=7.2$ Hz, 2H, Ph), 7.20~7.40 (m, 12H, Ph), 7.63 (t, $J=9.0$ Hz, 4H, Ph); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ :

13.25 (s, CH₃), 15.86 (s, CH₃), 23.47 (s, CH₂), 40.97 (s, CH), 42.63 (s, CH), 44.00 (s, CH), 47.24 (s, CH), 50.52 (s, CH), 55.27 (s, CH), 59.00 (d, $J_{CP}=25.1$ Hz, C), 67.71 (d, $J_{CP}=13.7$ Hz, C), 113.24 (s, PhCH), 115.24 (s, PhCH), 116.46 (s, PhCH), 116.55 (s, Ph, CH), 121.19 (s, PhCH), 121.29 (s, Ph, CH), 125.03 (s, C), 126.61 (s, PhCH), 127.13 (s, PhCH) 128.05 (s, C), 128.47 (s, PhCH), 128.77 (s, PhCH), 129.03 (s, PhCH), 129.15 (s, PhCH), 129.39 (s, PhCH), 129.60 (s, PhCH), 129.74 (s, PhCH), 130.88 (d, $J_{CP}=23.0$ Hz, C), 131.70 (s, C), 132.16 (s, C), 133.27 (s, PhCH), 135.31 (d, $J_{CP}=24.6$ Hz, C), 135.75 (d, $J_{CP}=6.0$ Hz, C), 148.30 (d, $J_{CP}=5.6$ Hz, C), 149.87 (s, C), 159.17 (s, C), 175.60 (s, CO), 175.90 (s, CO), 177.37 (s, CO), 178.22 (s, CO); ³¹P NMR (CDCl₃, 121 MHz) δ: 118.9. HRMS calcd for C₄₇H₄₀ClN₂O₇P (M+H⁺) 775.2568, found 775.2573.

磷杂多环化合物 11ab: 反应温度 200 °C, 36 mg, 产率 12%. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 1.59 (s, 3H, CH₃), 1.66 (s, 3H, CH₃), 2.56 (d, $J=13.5$ Hz, 1H, CH), 3.33 (d, $J=14.4$ Hz, 1H, CH), 3.46~3.57 (m, 2H, CH₂), 3.69 (s, 3H, CH₃), 3.92 (d, $J=7.8$ Hz, 1H, CH), 4.38~4.50 (m, 2H, CH), 6.32 (d, $J=8.4$ Hz, 1H, Ph), 6.40 (s, 1H, OH), 6.61 (d, $J=8.4$ Hz, 2H, Ph), 6.73 (d, $J=8.1$ Hz, 1H, Ph), 7.10 (d, $J=8.4$ Hz, 2H, Ph), 7.20~7.32 (m, 4H, Ph), 7.43~7.51 (m, 8H, Ph), 7.57 (d, $J=8.4$ Hz, 2H, Ph), 7.65 (d, $J=7.5$ Hz, 2H, Ph); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ: 13.25 (s, CH₃), 15.86 (s, CH₃), 23.47 (s, CH₂), 40.97 (s, CH), 42.63 (s, CH), 44.00 (s, CH), 47.24 (s, CH), 50.52 (s, CH), 55.27 (s, CH), 59.00 (d, $J_{CP}=25.1$ Hz, C), 67.71 (d, $J_{CP}=13.7$ Hz, C), 113.24 (s, PhCH), 115.24 (s, PhCH), 116.46 (s, PhCH), 116.55 (s, Ph, CH), 121.19 (s, PhCH), 121.29 (s, Ph, CH), 125.03 (s, C), 126.61 (s, PhCH), 127.13 (s, PhCH) 128.05 (s, C), 128.47 (s, PhCH), 128.77 (s, PhCH), 129.03 (s, PhCH), 129.15 (s, PhCH), 129.39 (s, PhCH), 129.60 (s, PhCH), 129.74 (s, PhCH), 130.88 (d, $J_{CP}=23.0$ Hz, C), 131.70 (s, C), 132.16 (s, C), 133.27 (s, PhCH), 135.31 (d, $J_{CP}=24.6$ Hz, C), 135.75 (d, $J_{CP}=6.0$ Hz, C), 148.30 (d, $J_{CP}=5.6$ Hz, C), 149.87 (s, C), 159.17 (s, C), 175.60 (s, CO), 175.90 (s, CO), 177.37 (s, CO), 178.22 (s, CO); ³¹P NMR (CDCl₃, 121 MHz) δ: 111.1. HRMS calcd for C₄₇H₄₀ClN₂O₇P (M+H⁺) 775.2568, found 775.2573.

磷杂多环化合物 12: 反应温度 200 °C, 194.8 mg, 产率 45%. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 1.74 (s, 3H, CH₃), 2.73~2.75 (m, 1H, CH), 3.34 (d, $J=15.9$ Hz, 1H,

CH), 3.42~3.85 (m, 2H, CH₂), 4.32 (d, $J=8.1$ Hz, 1H, CH), 4.51 (dd, $J=15.9$ Hz, $J=5.7$ Hz, 1H, CH), 4.66 (d, $J=7.8$ Hz, 1H, CH), 7.01~7.50 (m, 18H, Ph), 7.64 (d, $J=7.8$ Hz, 1H, Ph). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ: 13.47 (s, CH₃), 22.97 (s, CH₂), 39.53 (s, CH), 39.27 (t, $J_{CP}=20.25$ Hz, CH), 42.98 (s, CH), 48.55 (s, CH), 51.34 (s, CH), 61.56 (d, $J_{CP}=32.3$ Hz, C), 66.70 (d, $J_{CP}=12.5$ Hz, C), 119.85 (s, C), 119.99 (s, C), 123.92 (s, C), 126.51 (s, PhCH), 127.25 (s, PhCH), 128.02 (s, PhCH), 128.18 (s, PhCH), 128.74 (s, PhCH), 128.97 (s, PhCH), 129.09 (s, PhCH), 129.34 (s, PhCH), 129.53 (s, C), 129.78 (s, PhCH), 129.85 (s, Ph, CH), 129.91 (s, Ph, CH), 130.77 (s, PhCH), 131.70 (s, C), 131.97 (s, C), 134.49 (d, $J_{CP}=5.5$ Hz, C), 136.04 (d, $J_{CP}=26.3$ Hz, C), 136.93 (s, C), 142.19 (s, C), 143.79 (s, C), 145.99 (s, C), 175.18 (s, C=O), 175.88 (s, C=O), 176.77 (s, C=O), 178.01 (s, C=O); ³¹P NMR (CDCl₃, 121 MHz) δ: 112.75. HRMS calcd for C₄₅H₃₂Cl₄N₂O₆P (M+H⁺) 867.0752, found 867.0744.

辅助材料(Supporting Information) 化合物 3, 4, 10, 11, 12 的核磁谱图, 化合物 4a (CCDC 1865443) 和 10bb (CCDC 1865440) 的单晶结构数据。这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载。

References

- [1] Preethalayam, P.; Krishnan, K. S.; Thulasi, S.; Chand, S. S.; Joseph, J.; Nair, V.; Jaroschik, F.; Radhakrishnan, K. V. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 3930.
- [2] (a) Erker G. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *50*, 1056.
(b) Deally, A.; Hackenberg, F.; Lally, G.; Muller-Bunz, H.; Tacke, M. *Organometallics* **2012**, *31*, 5782.
- [3] (c) Shibata, Y.; Tanaka, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10917.
(a) Machiguchi, T.; Hasegawa, T.; Ishii, Y.; Yamabe, S.; Minato, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11536.
(b) Bhojgude, S. S.; Kaicharla, T.; Bhunia, A.; Biju, A. T. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4098.
(c) Hayashi, Y.; Gotoh, H.; Honma, M.; Sankar, K.; Kumar, I.; Ishikawa, H.; Konno, K.; Yui, H.; Tsuzuki, S.; Uchimaru, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20175.
- [4] Potowski, M.; Bauer, J. O.; Strohmann, C.; Antonchick, A. P.; Waldmann, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 9512.
- [5] (d) He, Z.-L.; Teng, H.-L.; Wang, C.-J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 2934.
- [6] Ebner, C.; Carreira, E. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 11227.
- [5] (a) Mathey, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1578.
(b) Tian, R.; Zhang, C.; Xu, Y.; Liu, C.; Duan, Z.; Mathey, F. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 13006.
- [6] (a) Tian, R.; Mei, Y.; Duan, Z.; Mathey, F. *Organometallics* **2013**, *32*, 5615.
(b) Hao, Y.; Wu, D.; Tian, R.; Duan, Z.; Mathey, F. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 891.
(c) Mathey, F.; Duan, Z. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 1804.
(d) Huang, H.; Luo, H.; Tao, G.; Cai, W.; Cao, J.; Duan, Z.; Mathey, F. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 1027.
(e) Huang, H.; Ding, H.; Xu, S.; Bai, J.; Xiao, Q. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, *39*, 1263 (in Chinese)

- (黄海洋, 丁海新, 徐双双, 柏江, 肖强, 有机化学, **2019**, *39*, 1263.)
- [7] Hu, Z.; Li, Z.; Zhao, K.; Tian, R.; Duan, Z.; Mathey, F. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3518.
- [8] Hu, Z.; Tian, R.; Zhao, K.; Liu, Y.; Duan, Z.; Mathey, F. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 5004.
- [9] (a) Abraham, I.; Joshi, R.; Pardasani, P.; Pardasani R.T. *J. Braz. Chem. Soc.* **2011**, *22*, 385.
(b) Hong, B. C.; Shr, Y. J.; Liao, J. H. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 663.
- (c) Song, G.; Zheng, Z.; Wang, Y.; Yu, X. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 6002.
(d) Morales-Rivera, C. A.; Floreancig, P. E.; Liu, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 17935.
(e) Feng, W.; Yang, H.; Wang, Z.; Gou, B.; Chen, J.; Zhou, L. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 2929.
- [10] Hong, B. C.; Chen, Z. Y. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1999**, 1135.
- [11] (a) Mathey, F. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 954.
(b) Möller, T.; Wonneberger, P.; Sárosi, M. B.; Coburger, P.; Hey-Hawkins, E. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 1904.

(Li, L.)