

УДК 547.341

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ 4(5)-ФУНКЦИОналиЗИРОВАННЫХ 2(3)-ФУРОИЛФОСФОНАТОВ

© 2019 г. Л. М. Певзнер*

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский пр. 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия
e-mail: pevzner_lm@list.ru

Поступило в Редакцию 5 июля 018 г.

После доработки 5 июля 2018 г.

Принято к печати 13 июля 2018 г.

Разработаны подходы к синтезу широкого круга фосфорилированных производных 3-(фурил)акриловой кислоты и 4-(фурил)бутен-2-она с разнообразными функциональными группами в фурановом кольце.

Ключевые слова: фуроилфосфонаты, хлорметилфураны, реакция Виттига, азиды, тиоцианаты

DOI: 10.1134/S0044460X19020124

Ранее нами были синтезированы 5-замещенные 2-фуроилфосфонаты и изучены их реакции с нуклеофилами и резонансно-стабилизированными фосфоранами [1]. В продолжение исследований были получены и изучены химические свойства 4- и 5-функционализированных 2- и 3-фуроилфосфонатов соответственно. Отличительной особенностью этих изомеров является то, что заместители в них максимально удалены друг от друга и из-за этого не способны непосредственно взаимодействовать между собой. Основное влияние они оказывают на распределение электронной плотности в фурановом кольце.

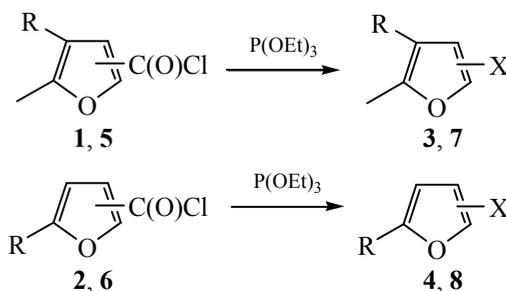
Ключевой стадией синтеза всей серии соединений является фосфорилирование хлорангидридов хлорметилфуранкарбоновых кислот **1** и **2**

триэтилфосфитом в условиях реакции Арбузова. Реакция протекает при комнатной температуре в бензоле и завершается в течение 4–5 ч (схема 1). Выходы фосфонатов **3** и **4** составляют 95 и 93% соответственно.

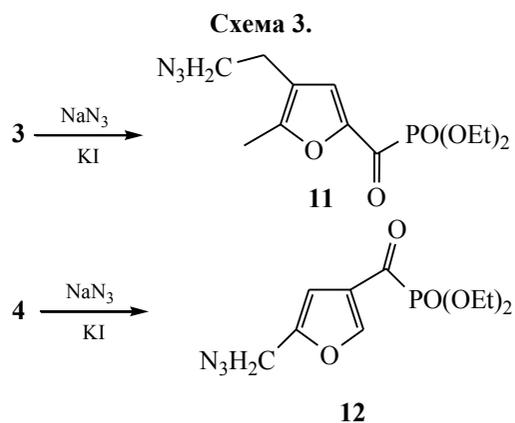
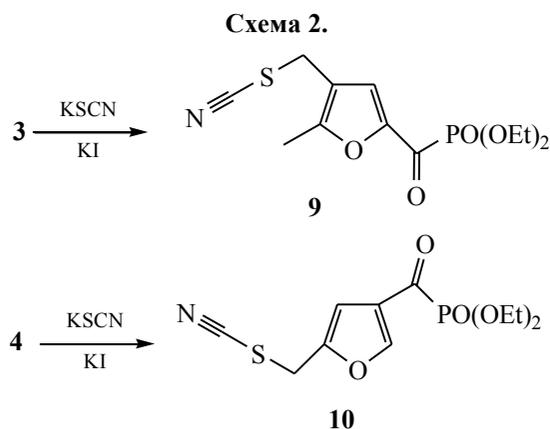
Фуроилфосфонаты **3** и **4** – свето-коричневые вязкие жидкости. При нагревании в вакууме они разлагаются намного ниже температуры кипения. Сигналы ядер фосфора в спектрах ЯМР ^{31}P этих соединениях проявляются в характерной для фуроилфосфонатов области при -2.59 и -3.18 м. д. соответственно.

Хлорангидриды 4- и 5-бутилтиометилфуран-карбоновых кислот **5** и **6** также гладко фосфорилируются триэтилфосфитом при комнатной

Схема 1.



R = CH_2Cl (**1-4**), $\text{CH}_2\text{SC}_4\text{H}_9$ (**5-8**), X = 2-P(O)(OEt) $_2$ (**3, 7**), X = 3-P(O)(OEt) $_2$ (**4, 8**).



температуре с образованием фосфонатов **7** и **8** с выходами 96 и 94% соответственно (схема 1). Сигналы ядер фосфора проявляются в спектрах этих соединений при -2.15 и -2.88 м. д. Соответственно.

В отличие от гидрохлорида 5-(*N*-морфолинометил)-2-фууроилхлорида, который гладко фосфорилируется триэтилфосфитом в присутствии 1 экв. триэтиламина [1], гидрохлориды 4-(*N*-морфолинометил)-5-метил-2-фууроилхлорида и 5-(*N*-морфолинометил)-3-фууроилхлорида соответствующих ацилфосфонатов не дают. По данным ЯМР ^{31}P , в результате реакции образуется сложная смесь соединений, разделить которую не удалось.

Хлорметилфууроилфосфонаты **3** и **4** при комнатной температуре в ацетонитриле вступают в реакции нуклеофильного замещения галогена с такими ионными нуклеофилами, как тиоцианат калия и азид натрия (схема 2). В обоих случаях реакцию проводили при мольном соотношении фосфонат:нуклеофил = 1:2 с использованием иодистого калия (10 мол%) в качестве катализатора. Вследствие хорошей растворимости тиоцианата калия в ацетонитриле замещение хлора протекает в течение 6–7 ч. Реакция протекает селективно с образованием соответствующих тиоцианатометилфосфонатов **9** и **10** с выходом 93 и 99%.

Полученные соединения – вязкие светло-желтые масла, не перегоняющиеся в вакууме. В спектрах ЯМР соединений **9** и **10** сигнал протонов тиоцианатометильной группы располагался при 4.04 и 4.20 м. д., а сигнал соответствующего атома углерода находился при 28.45 и 30.16 м. д.

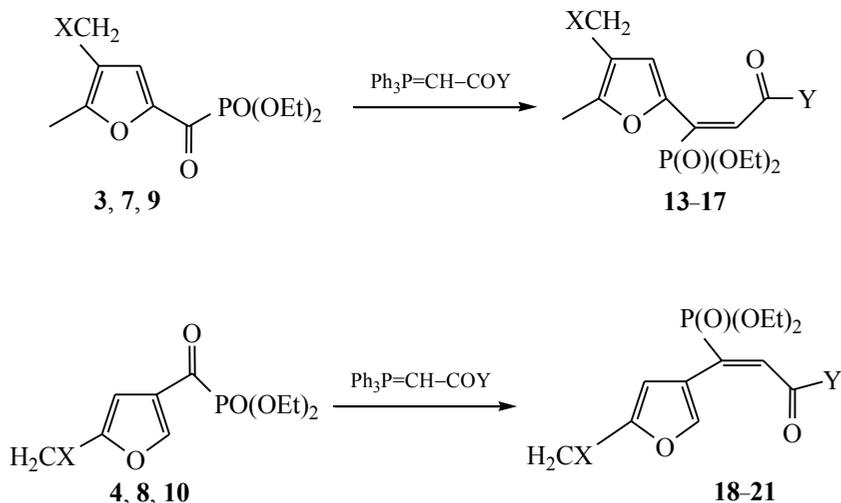
Замещение хлора на азидогруппу протекало в течение нескольких дней. При попытке повысить

температуру процесса до 80°C с целью сокращения времени проведения реакции происходило разложение ацилфосфонатной группы и фуранового кольца с образованием сложной смеси продуктов. Азиды **11** и **12** были получены с выходом 93 и 99% соответственно (схема 3). В спектрах ЯМР полученных соединений сигнал протонов азидометильной группы располагался в области 4.20–4.33 м. д., а сигнал соответствующего атома углерода – при 44.96 и 46.54 м. д. соответственно.

Таким образом, введение в реакцию Арбузова функционально замещенных хлорангидридов 2- и 3-фуранкарбоновых кислот в сочетании с последующей реакцией нуклеофильного замещения позволило получить довольно разнообразный по строению ряд фууроилфосфонатов и отобрать из него достаточно термически стабильные вещества (**3**, **4**, **7–10**), которые могли бы выдержать температурные условия реакции Виттига с резонансно-стабилизированными фосфоранами. Эти соединения вводили в реакцию с ацетилметил- и этоксикарбонилметилентдифенилфосфораном. Процесс проводили в бензоле при 80°C при мольном соотношении фосфонат:фосфоран = 1:1.1 (схема 4). Во всех случаях полученный эфир 3-(фурил)-3-(диэтоксифосфорил)акриловой кислоты или 4-(фурил)-4-(диэтоксифосфорил)бут-3-ен-2-он имел *транс*-расположение фосфорильной и карбонильной групп относительно двойной связи. Аналогичная конфигурация продуктов реакции наблюдалась и в ранее описанных случаях [2–4].

Строение полученных соединений было установлено методами спектроскопии ЯМР. Сигнал ядра фосфора в (фуран-2-ил)алкенах **13–17** наблюдался при 14.3–14.9 м. д., а в (фуран-3-ил)производных **18–21** – в интервале 15.7–16.2 м. д., что характерно

Схема 4.



X = Cl, Y = Me (**13**, **18**), OEt (**14**); X = SBU, Y = Me (**15**, **19**), OEt (**16**, **20**); X = SCN, Y = Me (**17**, **21**).

для атома фосфора при двойной связи. Во всех соединениях сигнал протона при двойной связи был расщеплен ($^3J_{PH} = 24.0\text{--}24.8$ Гц), что типично для протонов, находящихся в *цис*-положении относительно фосфора. Отметим также, что сигнал ядра карбонильного углерода в α,β -непредельных кетонах **13**, **15**, **17**–**19** и **21** расщеплялся от фосфора с константой $^3J_{PC} = 20.5\text{--}21.6$ Гц. В сложных эфирах **14**, **16** и **20** ее значение заметно больше (26.4–28.3 Гц).

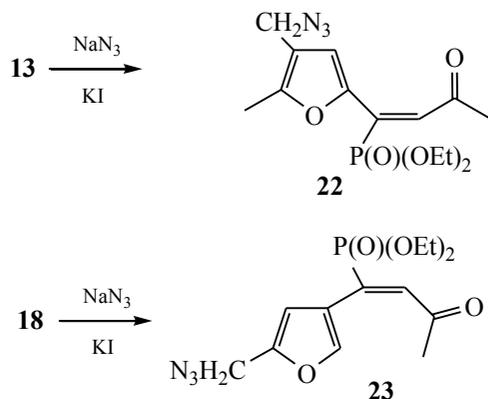
Выходы продуктов реакции Виттига в случае 2-фууроилфосфонатов ниже, чем в случае 3-фууроилпроизводных. Образования солей фосфония в реакции хлорметилпроизводных **3** и **4** с фосфоранами не наблюдали. Тиоцианатная группа фууроилфосфонатов **9** и **10** в ходе реакции сохранялась, образования изотиоцианатов не фиксировали даже в следовых количествах. При этом надо отметить, что выход алкенов **17** и **21** с тиоцианатометильной группой в фурановом кольце ниже, чем в случае других заместителей приблизительно на 20% независимо от того 2- или 3-фууроилфосфонаты вводились в реакцию.

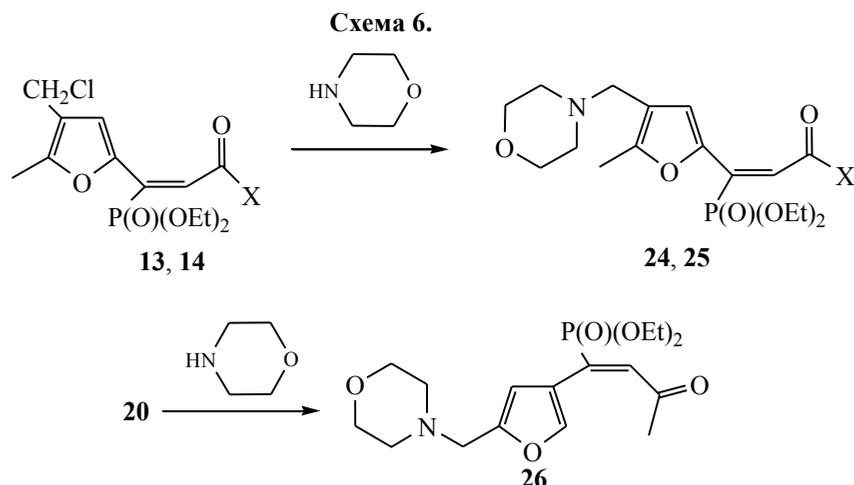
Термолабильность азидов **11** и **12** не позволяла ввести их в реакцию Виттига. Поэтому была предпринята попытка провести нуклеофильное замещение хлора в хлорметилфурилкетонах **13** и **18**. Ранее аналогичным способом был синтезирован полный ряд изомеров эфиров 3-(азидометилфурил)-3-(диэтоксифосфорил)акриловых кислот [5]. При этом исходные хлорметильные производные получали из соответствующих метоксиметильных

по реакции с дихлорметилметиловым эфиром в присутствии хлористого цинка при комнатной температуре [3]. Оказалось, что в случае 4-(метоксиметилфурил)-4-(диэтоксифосфорил)бут-3-ен-2-онов превратить метоксиметильную группу в хлорметильную невозможно из-за полимеризации фурилалкенов. Поэтому предложенный метод синтеза фосфорилированных непредельных хлорметилфурилкетонов на сегодняшний день является единственным возможным способом введения азидогруппы в рассматриваемые соединения.

Замещение хлора на азидогруппу в соединениях **13** и **18** проводили в ацетонитриле при 80°C и мольном соотношении хлорметилфосфонат:азид натрия:иодистый калий = 1:2:0.1 (схема 5). Реакция завершалась в течение 9–10 ч. Выход азидов **22** и **23** составил 91 и 85% соответственно. Строение полученных соединений подтверждено данными спектроскопии ЯМР.

Схема 5.





Ранее было показано, что при повышенных температурах (40–80°C) из шести изомерных эфиров 3-(хлорметилфурил)-3-(диэтоксифосфорил)-акриловых кислот только 2-хлорметилфур-3-ил- и 5-хлорметилфур-3-ильные производные гладко алкилируют вторичные амины [3]. Во всех других случаях происходят неустановленные процессы с участием двойной связи, поскольку в спектрах ЯМР ^{31}P проявляются сигналы ядер фосфора в области 20 м. д., характерной для предельных фосфонатов. При изучении этой реакции на примере соединений **13** и **18** было установлено, что низкоосновный морфолин в бензоле при комнатной температуре гладко алкилируется до N-морфолинометилфурильных производных **24** и **25** (схема 6). Двойная связь в ходе процесса не затрагивается. Акрилат **14** в этих условиях реагирует аналогично с образованием эфира аминокислоты **26**.

Таким образом, показано, что хлорангидриды 4-хлорметил- и 4-бутилтиометилфуран-2-карбоновой кислоты и 5-хлорметил- и 5-бутилтиометилфуран-3-карбоновой кислоты фосфорилируются триэтилфосфитом в условиях реакции Арбузова. Аналогично построенные хлорангидриды N-морфолинометилфуранкарбоновых кислот реагируют иначе образуя сложную смесь фосфорсодержащих соединений. Хлорметилфурилолфосфонаты при комнатной температуре вступают в реакции нуклеофильного замещения с такими ионными нуклеофилами, как тиоцианат калия и азид натрия. В результате реакции с тиоцианат-ионом при комнатной температуре образуются исключительно тиоцианатометилфурилолфосфонаты.

Полученные в аналогичных условиях азидометилфурилолфосфонаты термически нестабильны. Все синтезированные фурилолфосфонаты за исключением азидометильных производных вступают в реакцию Виттига с резонансно-стабилизированными фосфоранами с образованием активированных алкенов с *транс*-расположением фосфорильной и карбонильной групп относительно двойной связи. Хлорметилфурилолфосфонаты при действии азидата натрия дают азидометильные производные, а при действии морфолина при комнатной температуре образуют третичные амины.

В результате проведенной работы разработаны методы синтеза активированных фурилолфосфонатов с разнообразными заместителями в фурановом кольце, которые могут найти применение в синтезе соединений полициклической структуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C , и ^{31}P получали на приборе Bruker ASCENDTM-400 (400.13, 100.16 и 161.97 МГц ^{13}C соответственно), растворителем служил дейтерохлороформ.

Эфиры бутилтиометилфуранкарбоновых кислот получали по методике [6], эфиры морфолинометилфуранкарбоновых кислот – по методике [7].

4-Бутилтиометил-5-метилфуран-2-карбоновая кислота. К раствору 0.80 г гидроксида калия в 15 мл этанола прибавляли 2.62 г этилового эфира 4-бутилтиометил-5-метилфуран-2-карбоновой кислоты. Полученную смесь кипятили 8 ч, после чего отгоняли этанол. Остаток растворяли в минимальном количестве воды и подкисляли

концентрированной соляной кислотой до pH = 2. Осадок отфильтровывали и сушили на воздухе. Выход 2.30 г (98%), желтоватые кристаллы, т. пл. 99°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.92 т (3H, CH_3 -бутил, $J = 7.2$), 1.41 секстет (2H, C^3H_2 -бутил, $J = 7.2$), 1.57 квинтет (2H, C^2H_2 -бутил, $J = 7.2$), 2.39 с (3H, CH_3 -фуран), 2.46 т (2H, CH_2S , $J = 7.2$), 3.51 с (фуран- CH_2S), 7.29 с (1H, H^3 -фуран), 10.04 уш. с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 12.23 (CH_3 -фуран), 13.67 (CH_3 -бутил), 22.01 (C^3 -бутил), 25.70 (CH_2S -бутил), 31.27 (C^2 -бутил), 31.30 (фуран- CH_2S), 120.00 (C^4 -фуран), 122.44 (C^3 -фуран), 141.28 (C^2 -фуран), 155.25 (C^5 -фуран), 163.55 (C=O).

5-(Бутилтиометил)фуран-3-карбоновая кислота получена аналогично из 2.56 г метилового эфира 5-(бутилтиометил)фуран-3-карбоновой кислоты. Выход 1.85 г (77%), желтоватые кристаллы, т. пл. 62°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.92 т (3H, CH_3 -бутил, $J = 7.2$), 1.41 секстет (2H, C^3H_2 -бутил, $J = 7.2$), 1.58 квинтет (2H, C^2H_2 -бутил, $J = 7.2$), 2.53 т (2H, CH_2S , $J = 7.2$), 3.72 с (фуран- CH_2S), 6.57 с (1H, H^4 -фуран), 8.05 с (1H, H^2 -фуран), 10.85 уш. с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 13.66 (CH_3 -бутил), 22.93 (C^3 -бутил), 28.04 (CH_2S -бутил), 31.17 (C^2 -бутил), 31.56 (фуран- CH_2S), 107.07 (C^4 -фуран), 119.32 (C^3 -фуран), 148.56 (C^2 -фуран), 154.09 (C^5 -фуран), 168.65 (C=O).

Хлорангидрид 4-бутилтиометил-5-метилфуран-2-карбоновой кислоты (5). К суспензии 2.30 г 4-бутилтиометил-5-метилфуран-2-карбоновой кислоты в 20 мл бензола прибавляли 1.0 мл хлористого тионила и 3 капли ДМФА. Полученную смесь кипятили 8 ч, затем отгоняли легколетучие продукты. Остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре. Выход 2.36 г (94%), желтое масло. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.93 т (3H, CH_3 -бутил, $J = 7.2$), 1.42 секстет (2H, C^3H_2 -бутил, $J = 7.2$), 1.58 квинтет (2H, C^2H_2 -бутил, $J = 7.2$), 2.41 с (3H, CH_3 -фуран), 2.48 т (2H, CH_2S , $J = 7.2$), 3.51 с (фуран- CH_2S), 7.46 с (1H, H^3 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 12.52 (CH_3 -фуран), 13.67 (CH_3 -бутил), 21.98 (C^3 -бутил), 25.56 (CH_2S -бутил), 31.26 (C^2 -бутил), 31.47 (фуран- CH_2S), 121.51 (C^4 -фуран), 128.34 (C^3 -фуран), 143.61 (C^2 -фуран), 155.04 (C^5 -фуран), 158.55 (C=O).

Хлорангидрид 5-(бутилтиометил)фуран-3-карбоновой кислоты (6) получали аналогично из 1.84 г 5-(бутилтиометил)фуран-3-карбоновой кислоты. Выход 1.86 г (93%), желтое масло. Спектр ЯМР ^1H ,

δ , м. д. (J , Гц): 0.93 т (3H, CH_3 -бутил, $J = 7.2$), 1.41 секстет (2H, C^3H_2 -бутил, $J = 7.2$), 1.57 квинтет (2H, C^2H_2 -бутил, $J = 7.2$), 2.53 т (2H, CH_2S , $J = 7.2$), 3.70 с (фуран- CH_2S), 6.58 с (1H, H^4 -фуран), 8.15 с (1H, H^2 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 13.65 (CH_3 -бутил), 21.91 (C^3 -бутил), 27.97 (CH_2S -бутил), 31.12 (C^2 -бутил), 31.70 (фуран- CH_2S), 106.66 (C^4 -фуран), 124.99 (C^3 -фуран), 151.39 (C^2 -фуран), 155.56 (C^5 -фуран), 159.78 (C=O).

Гидрохлорид 4-(*N*-морфолинометил)-5-метилфуран-2-карбоновой кислоты. К раствору 0.90 г КОН в 30 мл этанола прибавляли 2.89 г этилового эфира 4-(*N*-морфолинометил)-5-метилфуран-2-карбоновой кислоты. Полученную смесь кипятили 10 ч, после чего подкисляли до pH = 2 спиртовым раствором HCl. Осадок отфильтровывали и промывали 10 мл этанола. Фильтрат упаривали. Остаток затирали с этилацетатом, полученные кристаллы отфильтровывали и сушили. Выход 2.97 г (99%), белые кристаллы, т. пл. >250°C (разл.). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 2.49 с (3H, CH_3 -фуран), 3.06 т (4H, N- CH_2 -морфолин, $J = 4.6$), 3.91 т (4H, OCH_2 -морфолин, $J = 4.6$), 4.16 с (2H, NCH_2 -фуран), 7.48 с (1H, H^3 -фуран), 11.74 уш. с (2H, OH, HCl). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ_{C} , м. д.: 12.53 (CH_3 -фуран), 43.06 (NCH_2 -фуран), 50.57 (NCH_2 -морфолин), 63.51 (OCH_2 -морфолин), 111.53 (C^4 -фуран), 121.21 (C^3 -фуран), 143.46 (C^2 -фуран), 158.21 (C^5 -фуран), 159.50 (C=O).

Гидрохлорид хлорангидрида 4-(*N*-морфолинометил)-5-метилфуран-2-карбоновой кислоты. Смесь 2.97 г гидрохлорида 4-(*N*-морфолинометил)-5-метилфуран-2-карбоновой кислоты и 25 мл хлористого тионила кипятили при перемешивании в течение 8 ч, затем упаривали досуха. Остаток затирали с гексаном. Выделившиеся серые кристаллы отфильтровывали, промывали 6 мл гексана и сушили в вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре. Выход 2.74 г (85%), т. пл. 177–178°C. Соединение нацело гидролизует остаточной влагой при растворении в ДМСО. Спектральные данные идентичны данным для гидрохлорида кислоты.

Гидрохлорид 5-(*N*-морфолинометил)фуран-3-карбоновой кислоты. К раствору 1.30 г КОН в 30 мл этанола прибавляли 3.59 г этилового эфира 5-(*N*-морфолинометил)фуран-3-карбоновой кислоты. Полученную смесь кипятили при перемешивании 8 ч, после чего подкисляли до pH = 2 раствором хлористого водорода в этаноле, затем нагревали до

70°C. Осадок отфильтровывали и промывали 10 мл горячего этанола. Фильтрат упаривали, остаток суспендировали в 5 мл ацетона, затем добавляли 30 мл этилацетата. Осадок отфильтровывали и сушили на воздухе. Выход 2.21 г (59%), светло-серые кристаллы, т. разл. 150°C. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 3.05 уш. т (4Н, NCH_2 -морфолин, $J = 4.8$), 3.80 т (4Н, OCH_2 -морфолин, $J = 4.6$), 4.45 с (2Н, NCH_2 -фуран), 7.04 с (1Н, H^4 -фуран), 8.41 с (1Н, H^2 -фуран), 12.16 уш. с (2Н, ОН, НСl). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ_{C} , м. д.: 42.96 (NCH_2 -фуран), 50.74 (NCH_2 -морфолин), 63.49 (OCH_2 -морфолин), 114.80 (C^4 -фуран), 121.35 (C^3 -фуран), 145.96 (C^2 -фуран), 150.09 (C^5 -фуран), 163.79 ($\text{C}=\text{O}$).

Гидрохлорид хлорангидрида 5-(*N*-морфолинометил)фуран-3-карбоновой кислоты. Смесь 2.19 г гидрохлорида 5-(*N*-морфолинометил)фуран-3-карбоновой кислоты и 15 мл хлористого тионила кипятили при перемешивании в течение 6 ч, затем упаривали досуха. Остаток затирали с 5 мл этилацетата до образования светло-серых кристаллов. К полученной смеси прибавляли 20 мл гексана и перемешивали в течение 20 мин. Осадок отфильтровывали, промывали смесью 1 мл этилацетата и 5 мл гексана и сушили в вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре. Выход 1.78 г (75%), т. пл. 129–130°C. Соединение нацело гидролизуетса остаточной влагой при растворении в ДМСО. Спектральные данные идентичны данным для гидрохлорида кислоты.

Реакция хлорангидридов фуранкарбоновых кислот с триэтилфосфитом (общая методика). К раствору 10 ммоль хлорангидрида замещенной фуранкарбоновой кислоты в 20 мл бензола прибавляли при перемешивании 10.1 ммоль триэтилфосфита. Реакционную массу перемешивали без охлаждения 4–5 ч, контролируя ход процесса методом ЯМР ^{31}P . После окончания реакции бензол отгоняли, остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре.

Диэтил-4-хлорметил-5-метил-2-фурилфосфонат (3). Выход 95%, светло-коричневое вязкое масло. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.36 т (6Н, CH_3 -этил, $J = 7.2$), 2.44 с (3Н, CH_3 -фуран), 4.24 д. к (4Н, CH_2O -этил, $J = 7.2$, $J_{\text{PH}} = 14.8$), 4.42 с (2Н, CH_2Cl), 7.91 с (1Н, H^3 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д. (J , Гц): 12.44 (CH_3 -фуран), 16.32 д (CH_3 -этил, $^3J_{\text{PC}} = 5.8$), 35.95 (CH_2Cl), 64.23 д (CH_2O -этил, $^2J_{\text{PC}} = 6.9$), 120.92 (C^4 -фуран), 127.65 уш. с (C^3 -фуран), 150.30

д (C^2 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 90.6$), 159.29 (C^5 -фуран), 183.97 д ($\text{C}=\text{O}$, $^1J_{\text{PC}} = 188.3$). Спектр ЯМР ^{31}P : $\delta_{\text{P}} -2.59$ м. д.

Диэтил-5-хлорметил-3-фурилфосфонат (4). Выход 93%, светло-коричневое вязкое масло. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.37 т (6Н, CH_3 -этил, $J = 7.2$), 4.24 уш. д. к (4Н, CH_2O -этил, $J = 7.2$, $J_{\text{PH}} = 14.8$), 4.57 с (2Н, CH_2Cl), 6.79 с (1Н, H^4 -фуран), 8.68 с (1Н, H^2 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д. (J , Гц): 16.34 д (CH_3 -этил, $^3J_{\text{PC}} = 5.7$), 36.46 (CH_2Cl), 64.17 д (CH_2O -этил, $^2J_{\text{PC}} = 6.9$), 107.05 д (C^4 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 8.0$), 128.11 д (C^3 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 70.4$), 152.39 (C^5 -фуран), 153.44 д (C^2 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 2.7$), 193.02 д ($\text{C}=\text{O}$, $^1J_{\text{PC}} = 182.8$). Спектр ЯМР ^{31}P : $\delta_{\text{P}} -3.18$ м. д.

Диэтил-4-бутилтиометил-5-метил-2-фурилфосфонат (7). Выход 96%, темно-желтое сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.92 т (3Н, CH_3 -бутил, $J = 7.2$), 1.36 секстет (2Н, C^3H_2 -бутил, $J = 7.2$), 1.39 т (6Н, CH_3 -этил, $J = 7.2$), 1.57 квинтет (2Н, C^2H_2 -бутил, $J = 7.2$), 2.42 уш. с (3Н, CH_3 -фуран), 2.47 т (2Н, CH_2S , $J = 7.2$), 3.52 с (фуран- CH_2S), 4.27 д. к (4Н, CH_2O -этил, $J = 7.2$, $J_{\text{PH}} = 14.8$), 7.37 с (1Н, H^3 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д. (J , Гц): 12.52 (CH_3 -фуран), 13.65 (CH_3 -бутил), 16.36 д (CH_3 -этил, $^3J_{\text{PC}} = 5.8$), 21.97 (C^3 -бутил), 25.64 (CH_2S -бутил), 31.28 (C^2 -бутил), 31.50 (фуран- CH_2S), 64.64 д (CH_2O -этил, $^2J_{\text{PC}} = 6.9$), 121.41 (C^4 -фуран), 128.33 (C^3 -фуран), 150.18 д (C^2 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 90.1$), 155.47 (C^5 -фуран), 183.50 д ($\text{C}=\text{O}$, $^1J_{\text{PC}} = 187.8$). Спектр ЯМР ^{31}P : $\delta_{\text{P}} -2.15$ м. д.

Диэтил-5-бутилтиометил-3-фурилфосфонат (8). Выход 94%, темно-желтое сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.89 т (3Н, CH_3 -бутил, $J = 7.2$), 1.31–1.41 м (2Н, C^3H_2 -бутил), 1.37 т (6Н, CH_3 -этил, $J = 7.0$), 1.55 квинтет (2Н, C^2H_2 -бутил, $J = 7.2$), 2.50 т (2Н, CH_2S , $J = 7.2$), 3.69 с (фуран- CH_2S), 4.24 д. к (4Н, CH_2O -этил, $J = 7.0$, $J_{\text{PH}} = 14.8$), 6.60 с (1Н, H^4 -фуран), 8.64 с (1Н, H^2 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д. (J , Гц): 13.63 (CH_3 -бутил), 16.35 д (CH_3 -этил, $^3J_{\text{PC}} = 5.7$), 21.88 (C^3 -бутил), 27.85 (CH_2S -бутил), 31.11 (C^2 -бутил), 31.59 (фуран- CH_2S), 64.05 д (CH_2O -этил, $^2J_{\text{PC}} = 7.0$), 104.61 д (C^4 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 8.4$), 128.12 д (C^3 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 69.9$), 152.90 д (C^2 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 3.0$), 154.69 (C^5 -фуран), 193.01 д ($\text{C}=\text{O}$, $^1J_{\text{PC}} = 181.4$). Спектр ЯМР ^{31}P : $\delta_{\text{P}} -2.88$ м. д.

Реакция хлорметилфурилфосфонатов 3 и 4 с тиоцианатом калия (общая методика). К раствору 10 ммоль хлорметилфурилфосфоната в 25 мл ацетонитрила прибавляли при переме-

шивании 20 ммоль тиоцианата калия и 1 ммоль иодистого калия. Реакционную массу перемешивали 6–7 ч и оставляли на ночь. На следующий день отфильтровывали осадок хлористого калия и промывали 5 мл ацетонитрила. Фильтрат упаривали, остаток затирали в хлороформе и отфильтровывали неорганические соли. Фильтрат упаривали, остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре.

Диэтил-4-тиоцианатометил-5-метил-2-фуроилфосфонат (9). Выход 93%, светло-желтое масло. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.37 т (6H, CH_3 -этил, $J = 7.2$), 2.48 с (3H, CH_3 -фуран), 4.04 с (2H, CH_2SCN), 4.25 д. к (4H, CH_2O -этил, $J = 7.2$, $J_{\text{PH}} = 12.8$), 7.91 с (1H, H^3 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д. (J , Гц): 12.56 (CH_3 -фуран), 16.34 д (CH_3 -этил, $^3J_{\text{PC}} = 5.7$), 28.45 (CH_2SCN), 64.38 д (CH_2O -этил, $^2J_{\text{PC}} = 6.9$), 111.29 (CN), 117.74 (C^4 -фуран), 127.03 уш. с (C^3 -фуран), 150.59 д (C^2 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 90.6$), 159.63 (C^5 -фуран), 184.19 д ($\text{C}=\text{O}$, $^1J_{\text{PC}} = 189.0$). Спектр ЯМР ^{31}P : $\delta_{\text{P}} = -2.83$ м. д.

Диэтил-5-тиоцианатометил-3-фуроилфосфонат (10). Выход 99%, светло-желтое масло. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.39 т (6H, CH_3 -этил, $J = 7.2$), 4.20 с (2H, CH_2SCN), 4.21–4.29 м (4H, CH_2O -этил), 6.88 с (1H, H^4 -фуран), 8.73 с (1H, H^2 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д. (J , Гц): 16.73 д (CH_3 -этил, $^3J_{\text{PC}} = 5.7$), 30.16 (CH_2SCN), 64.27 д (CH_2O -этил, $^2J_{\text{PC}} = 6.9$), 108.15 д (C^4 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 8.1$), 110.77 (CN), 128.26 д (C^3 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 70.6$), 149.68 (C^5 -фуран), 153.75 д (C^2 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 2.9$), 192.98 д ($\text{C}=\text{O}$, $^1J_{\text{PC}} = 183.2$). Спектр ЯМР ^{31}P : $\delta_{\text{P}} = -3.33$ м. д.

Реакция хлорметилфуроилфосфонатов 3 и 4 с азидом натрия (общая методика). К раствору 10 ммоль хлорметилфуроилфосфоната в 25 мл ацетонитрила прибавляли при перемешивании 20 ммоль азид натрия и 1 ммоль иодистого калия. Реакционную массу перемешивали 48 ч, затем отфильтровывали осадок неорганических солей и промывали его 5 мл ацетонитрила. Фильтрат упаривали, затирали в хлороформе и отфильтровывали осадок. Фильтрат упаривали, остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре.

Диэтил-4-азидометил-5-метил-2-фуроилфосфонат (11). Выход 93%, светло-коричневое масло. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.36 т (6H, CH_3 -этил, $J = 7.0$), 2.44 с (3H, CH_3 -фуран), 4.20 с (2H, CH_2N_3), 4.21–4.25 м (4H, CH_2O -этил), 7.88 с (1H, H^3 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д. (J , Гц): 12.50 (CH_3 -

фуран), 16.31 д (CH_3 -этил, $^3J_{\text{PC}} = 5.7$), 44.96 (CH_2N_3), 64.24 д (CH_2O -этил, $^2J_{\text{PC}} = 6.9$), 118.25 (C^4 -фуран), 127.60 уш. с (C^3 -фуран), 150.44 д (C^2 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 90.6$), 159.21 (C^5 -фуран), 183.97 д ($\text{C}=\text{O}$, $^1J_{\text{PC}} = 188.6$). Спектр ЯМР ^{31}P : $\delta_{\text{P}} = -2.56$ м. д.

Диэтил-5-тиоцианатометил-3-фуроилфосфонат (12). Выход 99%, светло-коричневое масло. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.38 т (6H, CH_3 -этил, $J = 7.0$), 4.24 уш. д. к (4H, CH_2O -этил, $J = 7.0$, $J_{\text{PH}} = 15.2$), 4.33 с (2H, CH_2N_3), 6.78 с (1H, H^4 -фуран), 8.70 с (1H, H^2 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д. (J , Гц): 16.33 д (CH_3 -этил, $^3J_{\text{PC}} = 5.7$), 46.54 (CH_2N_3), 64.19 д (CH_2O -этил, $^2J_{\text{PC}} = 7.0$), 108.80 д (C^4 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 8.0$), 128.00 д (C^3 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 70.2$), 151.51 (C^5 -фуран), 153.50 д (C^2 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 2.8$), 193.08 д ($\text{C}=\text{O}$, $^1J_{\text{PC}} = 182.8$). Спектр ЯМР ^{31}P : $\delta_{\text{P}} = -3.17$ м. д.

Реакция фуроилфосфонатов с резонансно-стабилизированными фосфоранами (общая методика). К раствору 10 ммоль фуроилфосфоната в 25 мл бензола прибавляли 11 ммоль ацетилметил- или этоксикарбонилметилентрифенилфосфорана. Полученную смесь кипятили при перемешивании 8–9 ч (контроль ЯМР ^{31}P), затем приливали к горячей смеси 70 мл гексана, перемешивали 20 мин и оставляли на ночь. На следующий день декантировали раствор с осадка окиси трифенилфосфина и упаривали его. Остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре. Полученные соединения представляли собой окрашенные сиропообразные вещества.

4-[4-(Хлорметил)-5-метилфур-2-ил]-4-(диэтоксифосфорил)бут-3-ен-2-он (13) получали из фуроилфосфоната 3 и ацетилметилентрифенилфосфорана. Выход 69%. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.33 т (6H, CH_3 -этил, $J = 7.0$), 2.30 уш. с (3H, CH_3 -кетон), 2.31 с (3H, CH_3 -фуран), 4.07–4.21 м (4H, CH_2O -этил), 4.40 с (2H, CH_2Cl), 6.78 д (1H, $=\text{CH}$, $J_{\text{PH}} = 24.4$), 6.83 с (1H, H^3 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д. (J , Гц): 11.67 (CH_3 -фуран), 16.29 д (CH_3 -этил, $^3J_{\text{PC}} = 6.3$), 30.12 (CH_3 -кетон), 36.94 (CH_2Cl), 62.88 д (CH_2O -этил, $^2J_{\text{PC}} = 5.5$), 115.65 д (C^3 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 1.1$), 119.22 (C^4 -фуран), 123.99 д ($\text{PC}=\text{O}$, $^1J_{\text{PC}} = 177.9$), 131.93 д ($=\text{CH}$, $^2J_{\text{PC}} = 2.8$), 145.54 д (C^2 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 21.2$), 152.47 (C^5 -фуран), 201.78 д ($\text{C}=\text{O}$, $^3J_{\text{PC}} = 20.5$). Спектр ЯМР ^{31}P : $\delta_{\text{P}} = 14.66$ м. д.

Этиловый эфир 3-[4-(хлорметил)-5-метилфур-2-ил]-3-(диэтоксифосфорил)акриловой кислоты (14) получали из фуроилфосфоната 3 и

этоксикарбонилметилентрифенилфосфорана. Выход 57%. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.30–1.37 м (9H, CH_3 -эфир, CH_3 -фосфонат), 2.30 с (3H, CH_3 -фуран), 4.08–4.21 м (4H, CH_2O -фосфонат), 4.27 к (2H, CH_2O -эфир, $J = 7.2$), 4.41 с (2H, CH_2Cl), 6.67 д (1H, $=\text{CH}$, $J_{\text{PH}} = 24.0$), 6.87 с (1H, H^3 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д. (J , Гц): 11.77 (CH_3 -фуран), 14.12 (CH_3 -эфир), 16.29 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 6.3$), 37.05 (CH_2Cl), 61.20 (CH_2O -эфир), 62.91 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{\text{PC}} = 5.5$), 115.95 д (C^3 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 1.6$), 119.09 (C^4 -фуран), 126.54 д ($\text{PC}=\text{O}$, $^1J_{\text{PC}} = 177.1$), 128.68 д ($=\text{CH}$, $^2J_{\text{PC}} = 6.7$), 145.50 д (C^2 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 19.8$), 152.12 (C^5 -фуран), 166.32 д ($\text{C}=\text{O}$, $^3J_{\text{PC}} = 26.2$). Спектр ЯМР ^{31}P : δ_{P} 14.37 м. д. Спектральные данные согласуются с представленными ранее в работе [3].

4-[4-(Бутилтиометил)-5-метилфур-2-ил]-4-(диэтоксифосфорил)бут-3-ен-2-он (15) получали из фурилфосфоната **7** и ацетилметилентрифенилфосфорана. Выход 75%. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.89 т (3H, CH_3 -бутил, $J = 7.2$), 1.32 т (6H, CH_3 -этил, $J = 7.2$), 1.37 секстет (2H, C^3H_2 -бутил, $J = 7.2$), 1.54 квинтет (2H, C^2H_2 -бутил, $J = 7.2$), 2.25 с (3H, CH_3 -фуран), 2.29 уш. с (3H, CH_3 -кетон), 2.43 т (2H, CH_2S , $J = 7.2$), 3.45 с (2H, фуран- CH_2S), 4.07–4.20 м (4H, CH_2O -этил), 6.64 д (1H, $=\text{CH}$, $J_{\text{PH}} = 24.4$), 6.79 с (1H, H^3 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д. (J , Гц): 11.68 (CH_3 -фуран), 13.65 (CH_3 -бутил), 16.27 д (CH_3 -этил, $^3J_{\text{PC}} = 6.2$), 21.99 (C^3 -бутил), 25.92 (CH_2S -бутил), 30.07 (CH_3 -кетон), 31.20 (C^2 -бутил), 31.36 (фуран- CH_2S), 62.79 д (CH_2O -этил, $^2J_{\text{PC}} = 5.4$), 116.53 (C^3 -фуран), 119.23 (C^4 -фуран), 124.21 д ($\text{PC}=\text{O}$, $^1J_{\text{PC}} = 177.6$), 131.94 д ($=\text{CH}$, $^2J_{\text{PC}} = 2.7$), 145.01 д (C^2 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 21.2$), 151.31 (C^5 -фуран), 202.05 д ($\text{C}=\text{O}$, $^3J_{\text{PC}} = 20.9$). Спектр ЯМР ^{31}P : δ_{P} 14.99 м. д.

Этиловый эфир 3-[4-(бутилтиометил)-5-метилфур-2-ил]-3-(диэтоксифосфорил)акриловой кислоты (16) получали из фурилфосфоната **7** и этокси-карбонилметилентрифенилфосфорана. Выход 60%. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.88 т (3H, CH_3 -бутил, $J = 7.2$), 1.30 т (2H, CH_3 -эфир, $J = 7.2$), 1.32 т (6H, CH_3 -фосфонат, $J = 7.2$), 1.34–1.39 м (2H, C^3H_2 -бутил), 1.53 квинтет (2H, C^2H_2 -бутил, $J = 7.2$), 2.24 с (3H, CH_3 -фуран), 2.42 т (2H, CH_2S , $J = 7.2$), 3.44 с (2H, фуран- CH_2S), 4.06–4.17 м (4H, CH_2O -фосфонат), 4.25 к (2H, CH_2O -эфир, $J = 7.2$), 6.62 д (1H, $=\text{CH}$, $J_{\text{PH}} = 24.0$), 6.82 с (1H, H^3 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д. (J , Гц): 11.78 (CH_3 -фуран), 13.65 (CH_3 -бутил), 14.12 (CH_3 -эфир), 16.27 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 6.7$), 21.99 (C^3 -бутил), 25.92 (CH_2S -

бутил), 31.12 (C^2 -бутил), 31.35 (фуран- CH_2S), 61.09 (CH_2O -эфир), 62.77 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{\text{PC}} = 5.6$), 116.84 д (C^3 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 1.6$), 118.96 (C^4 -фуран), 126.49 д ($\text{PC}=\text{O}$, $^1J_{\text{PC}} = 173.6$), 128.52 д ($=\text{CH}$, $^2J_{\text{PC}} = 12.4$), 145.02 д (C^2 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 19.9$), 150.88 (C^5 -фуран), 166.55 д ($\text{C}=\text{O}$, $^3J_{\text{PC}} = 26.4$). Спектр ЯМР ^{31}P : δ_{P} 14.75 м. д.

4-[4-(Тиоцианатометил)-5-метилфур-2-ил]-4-(диэтоксифосфорил)бут-3-ен-2-он (17) получали из фурилфосфоната **3** и ацетилметилентрифенилфосфорана. Выход 41%. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.34 т (6H, CH_3 -этил, $J = 7.0$), 2.32 с (3H, CH_3 -фуран), 2.34 уш. с (3H, CH_3 -кетон), 4.00 с (2H, CH_2SCN), 4.08–4.20 м (4H, CH_2O -этил), 6.82 д (1H, $=\text{CH}$, $J_{\text{PH}} = 24.4$), 6.84 с (1H, H^3 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д. (J , Гц): 11.80 (CH_3 -фуран), 16.14 д (CH_3 -этил, $^3J_{\text{PC}} = 6.7$), 29.18 (CH_2SCN), 30.14 (CH_3 -кетон), 62.99 д (CH_2O -этил, $^2J_{\text{PC}} = 5.5$), 111.66 (CN), 115.14 д (C^3 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 1.0$), 115.90 (C^4 -фуран), 123.93 д ($\text{PC}=\text{O}$, $^1J_{\text{PC}} = 176.5$), 131.55 д ($=\text{CH}$, $^2J_{\text{PC}} = 2.9$), 146.07 д (C^2 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 19.6$), 153.18 (C^5 -фуран), 201.60 д ($\text{C}=\text{O}$, $^3J_{\text{PC}} = 20.7$). Спектр ЯМР ^{31}P : δ_{P} 14.34 м. д.

4-[5-(Хлорметил)фур-3-ил]-4-(диэтоксифосфорил)бут-3-ен-2-он (18) получали из фурилфосфоната **4** и ацетилметилентрифенилфосфорана. Выход 88%. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.31 т (6H, CH_3 -этил, $J = 7.2$), 2.25 уш. с (3H, CH_3 -кетон), 4.12 д. к (4H, CH_2O -этил, $J = 7.2$, $J_{\text{PH}} = 13.2$), 4.54 с (2H, CH_2Cl), 6.57 с (1H, H^4 -фуран), 7.03 д (1H, $=\text{CH}$, $J_{\text{PH}} = 24.8$), 7.82 с (1H, H^2 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д. (J , Гц): 16.29 д (CH_3 -этил, $^3J_{\text{PC}} = 6.2$), 30.84 (CH_3 -кетон), 37.07 (CH_2Cl), 62.86 д (CH_2O -этил, $^2J_{\text{PC}} = 5.8$), 111.03 д (C^4 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 6.3$), 118.78 д (C^3 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 9.7$), 129.55 д ($\text{PC}=\text{O}$, $^1J_{\text{PC}} = 174.2$), 133.16 д ($=\text{CH}$, $^2J_{\text{PC}} = 10.2$), 144.73 д (C^2 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 9.0$), 150.43 (C^5 -фуран), 199.82 д ($\text{C}=\text{O}$, $^3J_{\text{PC}} = 21.6$). Спектр ЯМР ^{31}P : δ_{P} 15.97 м. д.

4-[5-(Бутилтиометил)фур-3-ил]-4-(диэтоксифосфорил)бут-3-ен-2-он (19) получали из фурилфосфоната **8** и ацетилметилентрифенилфосфорана. Выход 87%. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.89 т (3H, CH_3 -бутил, $J = 7.2$), 1.31 т (6H, CH_3 -этил, $J = 7.2$), 1.36 секстет (2H, C^3H_2 -бутил, $J = 7.2$), 1.54 квинтет (2H, C^2H_2 -бутил, $J = 7.2$), 2.24 уш. с (3H, CH_3 -кетон), 2.49 т (2H, CH_2S , $J = 7.2$), 3.36 с (2H, фуран- CH_2S), 4.05–4.17 м (4H, CH_2O -этил), 6.35 с (1H, H^3 -фуран), 6.99 д (1H, $=\text{CH}$, $J_{\text{PH}} = 24.4$), 7.73 с (1H, H^2 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д. (J , Гц): 13.64 (CH_3 -бутил), 16.35 д (CH_3 -этил, $^3J_{\text{PC}} = 6.2$),

21.91 (C³-бутил), 28.09 (CH₂S-бутил), 30.74 (CH₃-кетон), 31.19 (C²-бутил), 31.46 (фуран-CH₂S), 62.77 д (CH₂O-этил, ²J_{PC} = 5.7), 108.71 д (C⁴-фуран, ³J_{PC} = 6.5), 118.56 д (C³-фуран, ²J_{PC} = 9.8), 129.83 д (PC=, ¹J_{PC} = 174.4), 133.21 д (=CH, ²J_{PC} = 9.4), 143.43 д (C²-фуран, ³J_{PC} = 8.8), 152.44 (C⁵-фуран), 200.22 д (C=O, ³J_{PC} = 21.9). Спектр ЯМР ³¹P: δ_P 16.21 м. д.

Этиловый эфир 3-[5-(бутилтиометил)фур-3-ил]-3-(диэтоксифосфорил)акриловой кислоты (20) получали из фурилфосфоната **8** и этоксикарбонилметилентрифенилфосфорана. Выход 78%. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 0.77 т (3H, CH₃-бутил, J = 7.2 Гц), 1.16 т (2H, CH₃-эфир, J = 7.2), 1.20 т (6H, CH₃-фосфонат, J = 7.2), 1.27 секстет (2H, C³H₂-бутил, J = 7.2), 1.45 квинтет (2H, C²H₂-бутил, J = 7.2), 2.40 т (2H, CH₂S, J = 7.2), 3.57 с (2H, фуран-CH₂S), 3.97–4.05 м (4H, CH₂O-фосфонат), 4.10 к (2H, CH₂O-эфир, J = 7.2), 6.37 с (1H, H³-фуран), 6.70 д (1H, =CH, J_{PH} = 24.0), 7.72 с (1H, H²-фуран). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д. (J, Гц): 13.57 (CH₃-бутил), 13.99 (CH₃-эфир), 16.21 д (CH₃-фосфонат, ³J_{PC} = 6.1), 21.82 (C³-бутил), 27.99 (CH₂S-бутил), 31.12 (C²-бутил), 31.30 (фуран-CH₂S), 60.91 (CH₂O-эфир), 62.69 д (CH₂O-фосфонат, ²J_{PC} = 5.7), 108.78 д (C⁴-фуран, ³J_{PC} = 7.4), 118.38 д (C³-фуран, ²J_{PC} = 9.3), 130.34 д (=CH, ²J_{PC} = 9.9), 133.45 д (PC=, ¹J_{PC} = 172.9), 143.45 д (C²-фуран, ³J_{PC} = 7.8), 151.88 (C⁵-фуран), 164.97 д (C=O, ³J_{PC} = 28.3). Спектр ЯМР ³¹P: δ_P 15.71 м. д.

4-[5-(Тиоцианатометил)фур-3-ил]-4-(диэтоксифосфорил)бут-3-ен-2-он (21) получали из фурилфосфоната **10** и ацетилметилентрифенилфосфорана. Выход 56%. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.33 т (6H, CH₃-этил, J = 7.2), 2.27 уш. с (3H, CH₃-кетон), 4.08–4.19 м (4H, CH₂O-этил), 4.16 с (2H, CH₂SCN), 6.65 с (1H, H⁴-фуран), 7.07 д (1H, =CH, J_{PH} = 24.8), 7.87 с (1H, H²-фуран). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д. (J, Гц): 16.32 д (CH₃-этил, ³J_{PC} = 5.9), 30.59 (CH₂SCN), 30.93 (CH₃-кетон), 62.95 д (CH₂O-этил, ²J_{PC} = 5.8), 111.01 (CN), 112.00 д (C⁴-фуран, ³J_{PC} = 6.4), 119.03 д (C³-фуран, ²J_{PC} = 9.9), 129.46 д (PC=, ¹J_{PC} = 176.5), 131.56 д (=CH, ²J_{PC} = 3.0), 145.18 д (C²-фуран, ³J_{PC} = 9.2), 147.53 (C⁵-фуран), 199.71 д (C=O, ³J_{PC} = 21.4). Спектр ЯМР ³¹P: δ_P 15.79 м. д.

Реакция хлорметильных производных 13 и 18 с азидом натрия (общая методика). К раствору 10 ммоль хлорида **13** или **18** в 25 мл ацетонитрила прибавляли при комнатной температуре 20 ммоль азид натрия и 1 ммоль иодида калия. Реакционную массу кипятили 10 ч при интенсивном перемешивании, затем охлаждали. Отфильтро-

вывали неорганические соли и промывали их 5 мл ацетонитрила. Фильтрат упаривали, остаток суспендировали в хлороформе, полученную смесь фильтровали, и отгоняли хлороформ. Остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре.

4-[4-(Азидометил)-5-метилфур-2-ил]-4-(диэтоксифосфорил)бут-3-ен-2-он (22). Выход 91%. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 1.36 т (6H, CH₃-этил, J = 7.0), 2.29 уш. с (3H, CH₃-кетон), 2.30 с (3H, CH₃-фуран), 4.06–4.18 м (4H, CH₂O-этил), 4.11 с (2H, CH₂N₃), 6.80 с (1H, H³-фуран), 6.84 д (1H, =CH, J_{PH} = 24.4). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 11.72 (CH₃-фуран), 16.26 д (CH₃-этил, ³J_{PC} = 6.3), 30.08 (CH₃-кетон), 45.25 (CH₂N₃), 62.90 д (CH₂O-этил, ²J_{PC} = 5.4), 115.58 д (C³-фуран, ³J_{PC} = 1.1), 116.46 (C⁴-фуран), 124.05 д (PC=, ¹J_{PC} = 177.9), 131.95 д (=CH, ²J_{PC} = 2.9), 145.66 д (C²-фуран, ²J_{PC} = 21.3), 152.62 (C⁵-фуран), 201.78 д (C=O, ³J_{PC} = 20.5). Спектр ЯМР ³¹P: δ_P 14.61 м. д.

4-[5-(Азидометил)фур-3-ил]-4-(диэтоксифосфорил)бут-3-ен-2-он (23). Выход 85%. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 1.32 т (6H, CH₃-этил, J = 7.2), 2.26 уш. с (3H, CH₃-кетон), 4.08–4.19 м (4H, CH₂O-этил), 4.28 с (2H, CH₂N₃), 6.66 с (1H, H⁴-фуран), 7.04 д (1H, =CH, J_{PH} = 24.8), 7.83 с (1H, H²-фуран). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д. (J, Гц): 16.29 д (CH₃-этил, ³J_{PC} = 6.1), 30.85 д (CH₃-кетон, ⁴J_{PC} = 1.1), 46.76 (CH₂N₃), 62.87 д (CH₂O-этил, ²J_{PC} = 5.8), 110.86 д (C⁴-фуран, ³J_{PC} = 6.3), 118.62 д (C³-фуран, ²J_{PC} = 9.9), 129.61 д (PC=, ¹J_{PC} = 174.5), 131.94 д (=CH, ²J_{PC} = 2.0), 144.63 д (C²-фуран, ³J_{PC} = 9.1), 149.39 (C⁵-фуран), 199.90 д (C=O, ³J_{PC} = 21.7). Спектр ЯМР ³¹P: δ_P 15.94 м. д.

Реакция галогенметильных производных 13, 14 и 18 с морфолином (общая методика). К раствору 10 ммоль галогенметилфурана в 30 мл бензола прибавляли 25 ммоль морфолина. Реакционную массу перемешивали до гомогенизации и оставляли на 3 сут. После этого ее экстрагировали 5%-ной соляной кислотой (3×10 мл) и подщелачивали карбонатом натрия до pH = 9. Полученную смесь насыщали хлористым натрием, экстрагировали хлороформом (3×15 мл) и сушили сульфатом натрия. Отгоняли хлороформ, остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре.

4-[4-(N-Морфолинометил)-5-метилфур-2-ил]-4-(диэтоксифосфорил)бут-3-ен-2-он (24). Выход 73%. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 1.31 т (6H,

CH₃-этил, $J = 7.0$), 2.27 уш. с (3H, CH₃-кетон), 2.30 с (3H, CH₃-фуран), 2.87 уш. т (4H, NCH₂-морфолин, $J = 4.8$), 3.25 с (2H, фуран-CH₂N), 3.67 уш. т (4H, OCH₂-морфолин, $J = 4.8$), 4.06–4.20 м (4H, CH₂O-этил), 6.70 д (1H, =CH $J_{PH} = 24.8$), 6.78 с (1H, H³-фуран). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C , м. д. (J , Гц): 11.83 (CH₃-фуран), 16.27 д (CH₃-этил, $^3J_{PC} = 6.3$), 30.10 (CH₃-кетон), 46.12 (фуран-CH₂N), 53.27 (NCH₂-морфолин), 62.77 д (CH₂O-этил, $^2J_{PC} = 5.6$), 66.91 (OCH₂-морфолин), 117.11 д (C³-фуран, $^3J_{PC} = 1.0$), 118.09 (C⁴-фуран), 124.26 д (PC=, $^1J_{PC} = 177.6$), 132.06 д (=CH, $^2J_{PC} = 2.8$), 144.97 д (C²-фуран, $^2J_{PC} = 21.4$), 152.25 (C⁵-фуран), 202.06 д (C=O, $^3J_{PC} = 20.8$). Спектр ЯМР ³¹P: δ_P 15.02 м. д.

4-[5-(*N*-Морфолинометил)фур-3-ил]-4-(диэтоксифосфорил)бут-3-ен-2-он (25). Выход 85%. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J , Гц): 1.27 т (6H, CH₃-этил, $J = 7.0$), 2.21 уш. с (3H, CH₃-кетон), 2.43 уш. с (4H, NCH₂-морфолин), 3.48 с (2H, фуран-CH₂N), 3.67 уш. с (4H, OCH₂-морфолин), 4.01–4.11 м (4H, CH₂O-этил), 6.37 с (1H, H⁴-фуран), 6.95 д (1H, =CH, $J_{PH} = 24.8$), 7.73 с (1H, H²-фуран). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C , м. д. (J , Гц): 16.26 д (CH₃-этил, $^3J_{PC} = 6.1$), 30.75 (CH₃-кетон), 45.84 (фуран-CH₂N), 53.16 (NCH₂-морфолин), 62.72 д (CH₂O-этил, $^2J_{PC} = 5.7$), 66.75 (OCH₂-морфолин), 110.47 д (C⁴-фуран, $^3J_{PC} = 6.7$), 118.39 д (C³-фуран, $^2J_{PC} = 9.8$), 129.92 д (PC=, $^1J_{PC} = 173.7$), 133.00 д (=CH, $^2J_{PC} = 10.1$), 143.76 д (C²-фуран, $^3J_{PC} = 8.8$), 151.57 (C⁵-фуран), 200.08 д (C=O, $^3J_{PC} = 21.8$). Спектр ЯМР ³¹P: δ_P 16.17 м. д.

Этиловый эфир 3-[4-(*N*-морфолинометил)-5-метилфур-2-ил]-3-(диэтоксифосфорил)акриловой кислоты (26). Выход 58%. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J , Гц): 1.31 т (9H, CH₃-эфир, CH₃-фосфонат, $J = 7.2$), 2.27 с (3H, CH₃-фуран), 2.87 уш. т (4H, NCH₂-морфолин, $J = 4.8$), 3.26 с (2H, фуран-CH₂N), 3.68 уш. т (4H, OCH₂-морфолин, $J = 4.8$), 4.07–4.20 м (4H, CH₂O-фосфонат), 4.26 к (2H, CH₂O-эфир, $J =$

7.2), 6.60 д (1H, =CH $J_{PH} = 24.2$), 6.82 с (1H, H³-фуран). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C , м. д. (J , Гц): 11.94 (CH₃-фуран), 14.13 (CH₃-эфир), 16.26 д (CH₃-фосфонат, $^3J_{PC} = 6.3$), 46.37 (фуран-CH₂N), 53.26 (NCH₂-морфолин), 61.10 (CH₂O-эфир), 62.77 д (CH₂O-фосфонат, $^2J_{PC} = 5.4$), 66.92 (OCH₂-морфолин), 117.43 д (C³-фуран, $^3J_{PC} = 1.4$), 117.86 (C⁴-фуран), 126.57 д (PC=, $^1J_{PC} = 177.1$), 127.49 д (=CH, $^2J_{PC} = 6.9$), 144.97 д (C²-фуран, $^2J_{PC} = 20.1$), 151.84 (C⁵-фуран), 166.59 д (C=O, $^3J_{PC} = 26.4$). Спектр ЯМР ³¹P: δ_P 14.78 м. д.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания Министерства образования и науки России (№ 4.5554.2017/8.9).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Певзнер Л.М., Поняев А.И. // ЖОХ. 2019. Т. 89. Вып. 1. С. 49. doi 10.1134/S0044460X19010086; Pevzner L.M., Ponyaev A.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2019. Vol. 89. N 1. P. 42. doi 10.1134/S1070363219010080
2. Breuer E., Moshe R. // Israel J. Chem. 1986. Vol 27. N 1. P. 45. doi 10.1002/ijch.198600008
3. Певзнер Л.М. // ЖОХ. 2016. Т. 86. Вып. 8. С. 1327; Pevzner L.M. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. Vol. 86. N 8. P. 1864. doi 10.1134/S1070363216080156
4. Певзнер Л.М. // ЖОХ. 2018. Т. 88. Вып. 6. С. 943; Pevzner L.M. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 6. P. 1124. doi 10.1134/S1070363218060130
5. Певзнер Л.М., Поняев А.И. // ЖОХ. 2017. Т. 87. Вып. 4. С. 609; Pevzner L.M., Ponyaev A.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2017. Vol. 87. N 4. P. 743. doi 10.1134/S1070363217040132
6. Мнджоян А.Л., Диванян Н.М. // Докл. АН Арм. ССР. 1953. Т. 17. С. 164.
7. Мнджоян А.Л. // Арм. хим. ж. 1969. Т. 22. С. 922.

Synthesis and Some Transformations of 4(5)-Functionalized 2(3)-Furoylphosphonates

L. M. Pevzner*

St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Moskovskii pr. 26, St. Petersburg, 190013 Russia
*e-mail: pevzner_lm@list.ru

Received July 5, 2018; revised July 5, 2018; accepted July 13, 2018

Suitable approaches to the synthesis of wide range of phosphorylated derivatives of 3-(furyl)acrylic acid and 3-(furyl)buten-2-one with various functionalities in the furan ring were developed.

Keywords: furoylphosphonates, chloromethylfurans, Wittig reaction, azides, thiocyanates