

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ 2(3)-ФУРОИЛФОСФОНАТОВ, ФУНКЦИОНАЛИЗОВАННЫХ ПО СОСЕДНЕМУ ПОЛОЖЕНИЮ ФУРАНОВОГО КОЛЬЦА

© 2019 г. Л. М. Певзнер*, Н. Б. Соколова

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский пр. 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия*

**e-mail: pevzner_lm@list.ru*

Поступило в Редакцию 8 февраля 2019 г.

После доработки 8 февраля 2019 г.

Принято к печати 14 февраля 2019 г.

Изучены реакции хлорангидридов 2- и 3-фуранкарбоновых кислот имеющих хлорметильную или бутилтиометильную группу в соседнем положении фуранового кольца, а также аналогично построенных хлорангидридов гидрохлоридов *N*-морфолинометилфуранкарбоновых кислот с триэтилфосфитом. Синтезированные хлорметилфуроилфосфонаты в реакциях с азидом натрия и тиоцианатом калия образуют соответствующие продукты нуклеофильного замещения в случае 4-хлорметил-3-фуроилфосфоната. В случае 3-хлорметил-2-фуроилфосфоната в реакции с азидом натрия параллельно с нуклеофильным замещением происходит расщепление связи Р–С. Тиоцианат калия в реакции с этим соединением образует 3-тиоцианатометил-2-фуроилфосфонат. Все синтезированные стабильные фуроилфосфонаты в реакции Виттига с резонансно-стабилизированными фосфоранами дают соответствующие фосфорилированные фурилалкены. При наличии хлорметильной группы в фурановом кольце в реакциях с азидом натрия и тиоцианатом калия данные соединения образуют соответствующие продукты нуклеофильного замещения. Аналогично в реакции с морфолином при комнатной температуре они дают соответствующие аминометильные производные.

Ключевые слова: хлорангидриды фуранкарбоновых кислот, реакция Арбузова, фуроилфосфонаты, реакция Виттига, нуклеофильное замещение

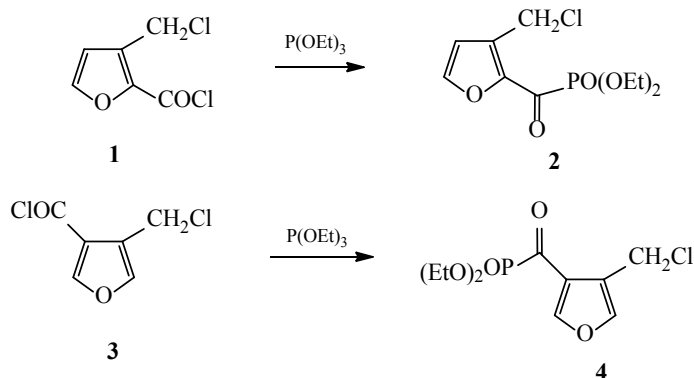
DOI: 10.1134/S0044460X19080109

Ранее нами были изучены методы синтеза и химические свойства фуроилфосфонатов, имеющих функциональную группу, удаленную от фосфорсодержащего заместителя [1, 2]. Продолжая работу в этом направлении, мы обратились к изучению фуроилфосфонатов, имеющих заместитель, соседствующий с ацилфосфонатной группой. Целью нашего исследования было выявление влияния соседствующего заместителя на протекание реакции Арбузова, а также на реакции нуклеофильного замещения в фуроилфосфонатах такого строения, содержащих в качестве заместителя хлорметильную группу. Предполагалось также изучить особенности протекания реакции Виттига с резонансно-стабилизированными фосфоранами для фуро-

илфосфонатов такого строения, а также реакций нуклеофильного замещения в фосфорилированных хлорметилфурилалкенах, получающихся в результате реакции Виттига.

В качестве исходных веществ для синтеза хлорметилфуроилфосфонатов были использованы хлорангидриды **1**, **3** и **5**. Реакцию проводили в мольном соотношении хлорангидрид:триэтилфосфит = 1:1.05 в бензоле при комнатной температуре. В случае хлорангидридов **1** и **3** были получены соответствующие фуроилфосфонаты **2** и **4** с выходами 96 и 98% соответственно (схема 1). В спектре ЯМР ¹H соединения **2** наблюдалось два сигнала хлорметильной группы при 4.76 и 4.82 м. д. Фурановый протон H⁴ тоже проявлялся двумя сигналами при

Схема 1.



6.78 (уш. с) и 6.80 м. д. (д, $J_{\text{HH}} = 2.6$ Гц). Единственный уширенный сигнал фуранового протона H^5 находился при 7.66 м. д.

Хлорангидрид 2-хлорметилфуран-3-карбоновой кислоты **5** реагировал в этих условиях иначе. Из реакционной массы было выделено стабильное вещество с т. кип. 144–146°C (1 мм рт. ст.). Химический сдвиг фосфора в этом соединении был равен –2.33 м. д., что характерно для ацил-фосфонатов. В спектре ЯМР ^1H наблюдался сигнал протонов метильной группы при 2.59 м. д. и сигнал фуранового протона при 7.06 м. д. В спектре ЯМР ^{13}C сигналы ядер углерода фуранового кольца наблюдались при 121.16 (C^4), 122.63 (C^3 , $^2J_{\text{PC}} = 68.7$ Гц), 142.76 (C^5) и 162.54 м. д. (C^2 , $^3J_{\text{PC}} = 14.5$ Гц). Сигнал ядра карбонильного углерода проявлялся при 193.12 м. д. ($^1J_{\text{PC}} = 184.1$ Гц). Данные масс-спектрометрии высокого разрешения указывали на то, что в молекуле присутствует один атом хлора. Мы предположили, что полученное соединение – это 2-метил-5-хлор-3-фуроилфосфонат **6**, и провели его встречный синтез исходя из известной 2-метил-5-хлорфуран-3-карбоновой кислоты **7**

[3]. Кипячение ее в бензоле с хлористым тиониллом в присутствии ДМФА привело к получению лабильного хлорангидрида **8** с т. кип. 69°C (1 мм рт. ст.) с выходом 24% (схема 2). В спектрах ЯМР сигнал протона фуранового кольца наблюдался при 6.56 м. д., а сигналы ядер углерода фуранового кольца располагались при 108.34 (C^4), 120.25 (C^3), 135.88 (C^5) и 160.82 м. д. (C^2).

Реакция Арбузова хлорангидрида **8** с триэтилфосфитом при комнатной температуре в бензоле привела к образованию фуроилфосфоната **6** с выходом 98% (схема 2). Он оказался довольно лабильным, в вакууме не перегонялся, а при хранении расщеплялся влагой воздуха с выделением диэтилфосфита и кислоты **7**. В спектре ЯМР сигнал ядра фосфора регистрировался при –2.19 м. д., уширенный сигнал метильной группы наблюдался при 2.55 м. д., а сигнал фуранового протона H^3 – при 6.95 м. д. Сигналы ядер углерода фуранового кольца находились при 107.16 (C^4 , $^3J_{\text{PC}} = 2.0$ Гц), 122.06 (C^3 , $^2J_{\text{PC}} = 68.8$ Гц), 135.57 (C^5) и 160.36 м. д. (C^2 , $^3J_{\text{PC}} = 14.5$ Гц). Сигнал ядра карбонильного углерода проявлялся при 193.25 м. д. ($^1J_{\text{PC}} =$

Схема 2.

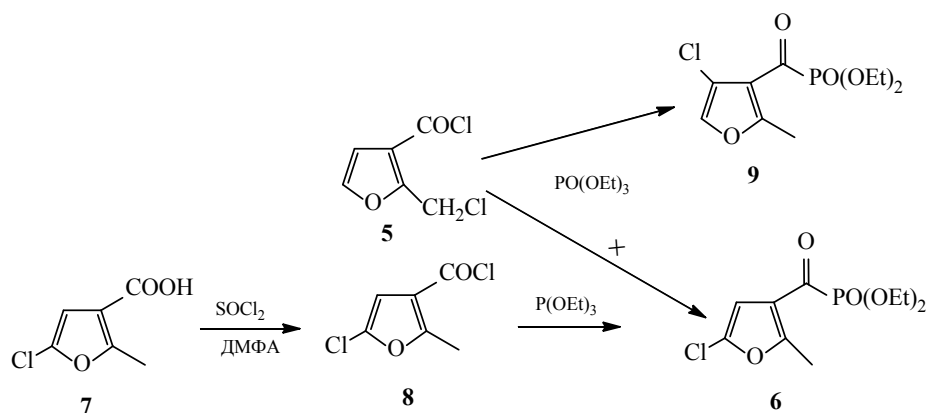


Схема 3.

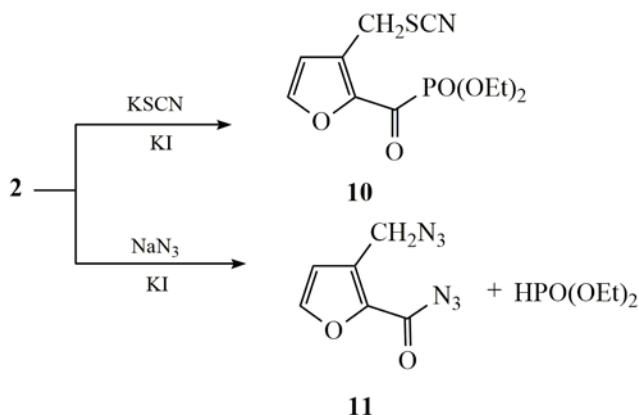
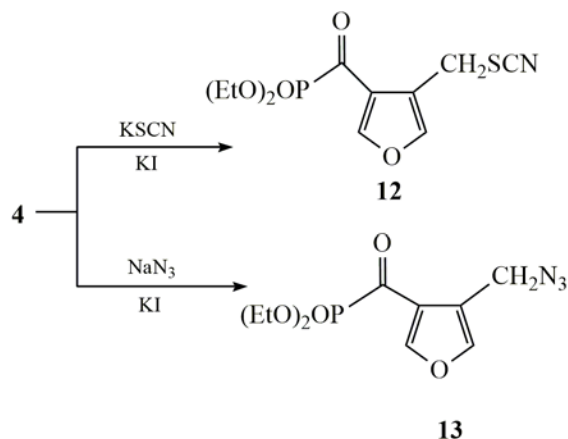


Схема 4.



184.2 Гц). Таким образом, как по стабильности, так и по спектральным характеристикам полученные продукты сильно отличались. Поэтому методом исключения веществу, синтезированному по реакции Арбузова из хлорангида **5**, была приписана структура 2-метил-4-хлор-3-фурилфосфоната **9**.

Фурилфосфонаты **2** и **4** были введены в реакции нуклеофильного замещения с тиоцианатом калия и азидом натрия. Взаимодействие соединения **2** с тиоцианатом калия проводили в ацетонитриле при комнатной температуре (схема 3). Мольное соотношение тиоцианат–фосфонат составляло 2:1, в качестве катализатора использовали иодид калия в количестве 10 мол%. Продуктом реакции являлся тиоцианат **10** (выход 83%). Образование связи C–S доказывалось с помощью данных спектроскопии ЯМР. Сигнал протонов фрагмента H_2CS располагался при 4.33 м. д., сигнал ядра соответствующего атома углерода регистрировали при 28.27 м. д., а сигнал ядра углерода фрагмента CN – при 111.68 м. д.

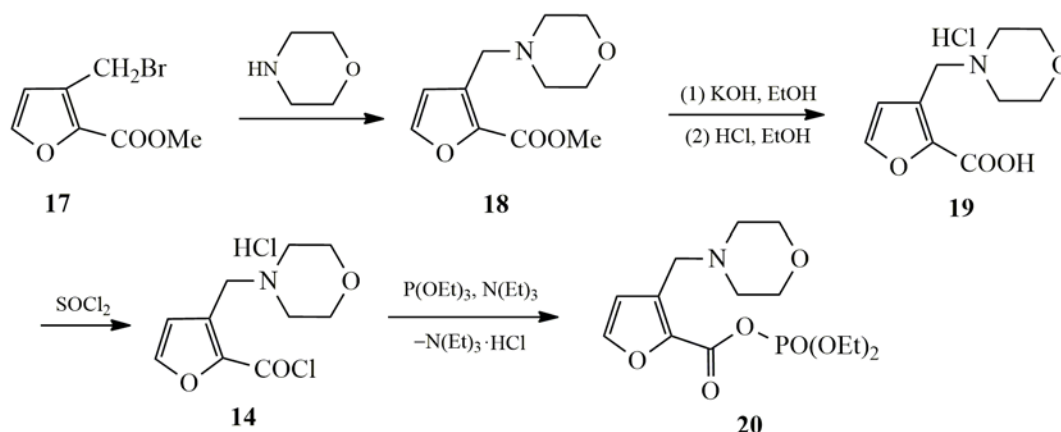
Реакцию с азидом натрия проводили аналогично в ацетоне, но из-за малой растворимости азид-процесс завершался в течение недели (схема 3). Оказалось, что в этом случае параллельно происходит замещение галогена и расщепление связи P–C с элиминированием диэтилфосфористого натрия, который, взаимодействуя с влагой воздуха, постепенно переходил в диэтилфосфит (PH , 6.79 м. д., $^1J_{\text{PH}} = 692.8$ Гц, $\delta_{\text{P}} 7.33$ м. д.). Образование азидометильной группы доказывалось присутствием сигнала протонов при 4.64 м. д. и сигнала соответствующего атома углерода при 45.60 м. д. С помощью NH-корреляций были определены сдвиги ядер азота азидогруппы N^1 249 и N^2

73 м. д., что соответствует литературным данным [4]. В ИК спектре наблюдалась полоса поглощения при 2102 см^{-1} соответствующая алифатической азидогруппе [5]. Образование ацилазидной группы при расщеплении связи P–C доказывалось присутствием полос поглощения при 2141 (ацилазид) и 1687 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$), что хорошо согласуется с данными работы [6] для фурилоазидов. В спектре ЯМР ^{13}C наблюдался сигнал углерода карбонильной группы при 162.90 м. д. также характерный для фурилоазидов. Имеющиеся данные позволяют приписать полученному диазиду структуру **11**. Поскольку отделить диэтилфосфит от соединения **11** не удалось, выход был рассчитан исходя из относительной интенсивности сигналов фурана и диэтилфосфита в спектре ЯМР ^1H и общей массы образца. Он составил 70%.

Хлорметилфурилфосфонат **4** в аналогичных условиях нацело превращается в тиоцианатометильное производное **12** в течение 24 ч с выходом 99% (схема 4). Реакция соединения **4** с азидом натрия завершается при комнатной температуре в течение 48 ч, азидометильное производное **13** образуется с выходом 88%. Последнее соединение при нагревании выше 50°C разлагается.

Далее мы решили изучить применимость реакции Арбузова для получения азиометилфурилфосфонатов исходя из гидрохлоридов хлорангидридов азиометилфуранкарбоновых кислот аналогично работе [2]. Гидрохлориды **14–16** были синтезированы исходя из галогенметильных производных эфиров соответствующих фуранкарбоновых кислот (схема 5). Схема реакции представлена на примере синтеза соединения **14**. Реакцию бромид **17** с морфолином проводили при комнатной тем-

Схема 5.



пературе в течение 10 ч в бензоле, выделенный аминоэфир **18** гидролизовали в течение 8 ч спиртовым раствором гидроксида калия при 80°C, после чего обрабатывали 2 экв. раствора хлористого водорода в этаноле. Кристаллический гидрохлорид аминокислоты **19** выделяли после упаривания спиртового раствора обработкой смесью ацетона и этилацетата в объемном соотношении 1:1. Для превращения в гидрохлорид хлорангидрида **14** его кипятили 6 ч в хлористом тиониле.

Реакцию гидрохлорида хлорангидрида **14** с триэтилфосфитом проводили в бензоле при мольном соотношении хлорангидрид:фосфит = 1:1.02 в присутствии 1 экв. триэтиламина при комнатной температуре в течение 12 ч. Основным продуктом реакции оказался смешанный ангидрид фуранкарбоновой и фосфорной кислот **20**, который был выделен с выходом 78% (схема 5). Сигнал ядра

фосфора в его спектре ЯМР наблюдался при -0.98 м. д., а синглет ядра карбонильного атома углерода – при 151.51 м. д.

Реакцию хлорангидрида **15** с триэтилфосфитом проводили аналогично, однако основным продуктом оказался смешанный ангидрид фуранкарбоновой и фосфористой кислот **21** (выход 65%, схема 6). Химический сдвиг фосфора для данного соединения равен 138.75 м. д., что хорошо согласуется с литературными данными по смешанным ангидридам карбоновой и фосфористой кислот [7]. В спектре ЯМР ^{13}C синглет ядра карбонильного атома углерода располагался при 160.54 м. д.

Хлорангидрид **16** в аналогичных условиях образует фуроилфосфонат **22** с выходом 86% (схема 7). Сигнал ядра фосфора в спектре ЯМР этого соединения наблюдается при -3.19 м. д., дублет карбонильного углерода регистрируется при 194.06 м. д.

Схема 6.

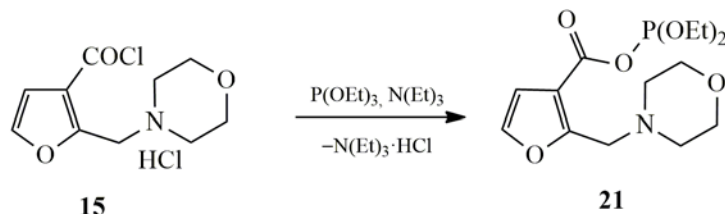


Схема 7.

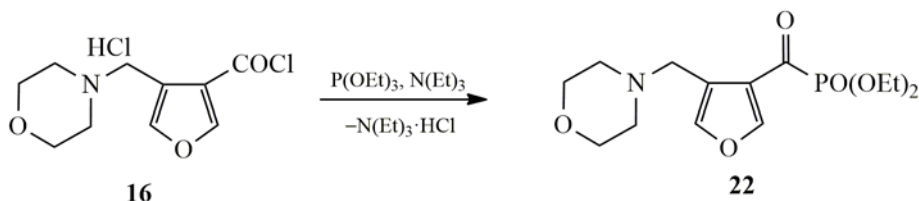
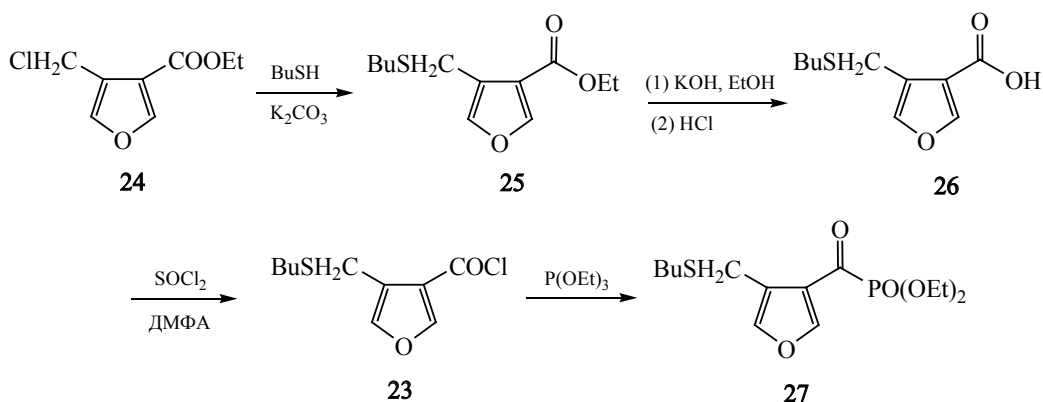


Схема 8.



($^1J_{\text{PC}} = 179.5$ Гц), а дублет углерода C^3 фуранового кольца – при 125.59 м. д. ($^2J_{\text{PC}} = 69.4$ Гц).

Таким образом, взаимодействие гидрохлоридов хлорангидридов морфолинометилфуранкарбоновых кислот с триэтилфосфитом протекает, видимо, по двум маршрутам. Можно предположить, что в ходе одного из них гидрохлорид триэтиламина деалкилирует триэтилфосфит с образованием хлористого этила и эфиросоли диэтилфосфита. Атом фосфора в последней, видимо, находится предпочтительно в трехкоординированном состоянии. Затем следует нуклеофильное замещение хлора с образованием смешанного эфирангидрида карбоновой и фосфористой кислот. В зависимости от легкости окисления это соединение обнаруживается или само по себе (продукт **21**) или в виде фосфата (продукт **20**). Альтернативное направление представлено реакцией Арбузова (продукт **22**). В случае 2,3-дизамещенных фуранов преобладает первый маршрут, а в случае 3,4-дизамещенного – второй.

Следующим шагом в нашей работе было изучение фурилфосфонатов, в молекулах которых соседнее с ацилфосфонатной группой положение в кольце занято бутилтиометильным заместителем. Синтез исходных хлорангидридов проводился по одной и той же схеме. Он представлен на примере получения соединения **23** (схема 8). Эфир галогенметилфуранкарбоновой кислоты **24** при действии бутантиола при мольном соотношении галогенид : тиол = 1:1.1 в ацетонитриле в присутствии твердого карбоната калия при 30–40°C образует бутилтиометильное производное **25** с выходом 84%. Гидролизом его спиртовым раствором гидроксида калия с последующим подкислением была получена кислота **26** с выходом 67%. Последующим

действием хлористого тионила в бензоле в присутствии ДМФА при кипячении был получен хлорангидрид **23** с выходом 96%. Хлорангидрид **28** был получен аналогично. В случае кислоты **30** взаимодействие с хлористым тионилем проходило сложно. В спектре ЯМР ^1H выделенного соединения отсутствовали синглет протонов фрагмента фуран– CH_2S и триплет протонов фрагмента SCH_2 бутильного заместителя. Вместо этого в области 3.6–3.9 м. д. присутствовало несколько мультиплетных сигналов. При хранении этот образец быстро превращался в хрупкую нерастворимую массу, что свидетельствовало об образовании сетчатого полимера.

Хлорангидриды **23** и **28** реагируют с триэтилфосфитом при комнатной температуре по схеме реакции Арбузова с образованием ацилфосфонатов **27** и **29**, имеющих бутилтиометильную группу в положениях 4 или 2 фуранового кольца (схема 9). Выходы полученных соединений составили 96 и 95%.

Таким образом, используя реакцию Арбузова была получена серия 2- и 3-фурилфосфонатов, имеющих функциональную группу в соседнем положении фуранового кольца. Влияние заместителей на направление протекания реакции с триэтилфосфитом было обнаружено только у хлорангидридов морфолинометилфуранкарбоновых кислот.

Синтезированные фурилфосфонаты были введены в реакцию Виттига с резонансно-стабили-

Схема 9.

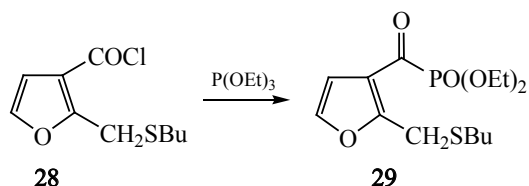
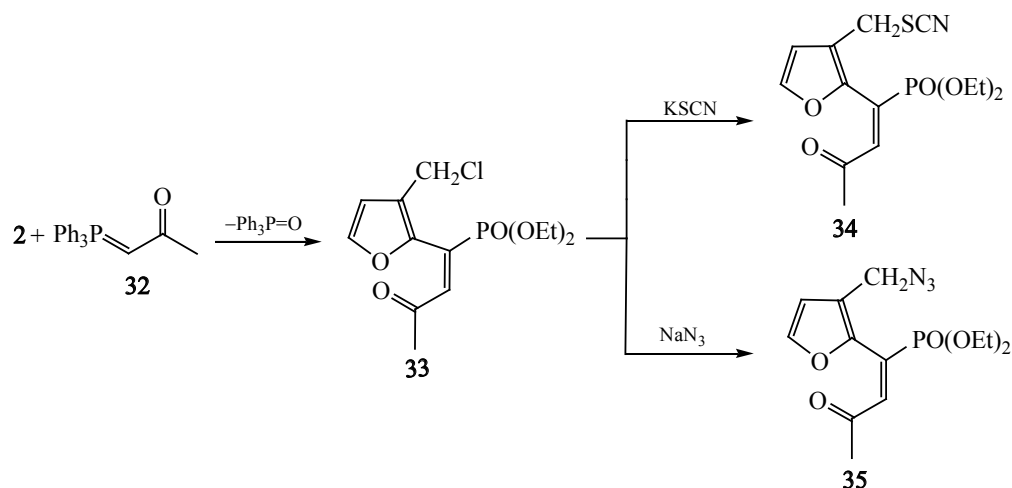


Схема 10.



зированными фосфоранами (схема 10). Реакции проводили при кипячении в бензоле, мольное соотношение фосфонат:фосфоран составляло 1:1.1. Контроль за протеканием реакции осуществляли с помощью спектроскопии ЯМР ^{31}P , отслеживая постепенное уменьшение сигнала ядра фосфора ацилфосфоната. Время, необходимое для завершения процесса, составляло 9–10 ч и мало зависело от структуры субстрата и природы фосфорана. Реакция во всех случаях протекала стереоселективно с образованием соединений, у которых фосфонатная и карбонильная группа имели *транс*-расположение относительно двойной связи.

В результате реакции ацилфосфоната **2** с ацетилметилентрифенилфосфораном **32** с выходом 61% был получен непредельный кетон **33**. Сигнал ядра фосфора в этом соединении наблюдался при 12.71 м.д., сигнал протонов метильной группы кетона располагался при 2.05 м.д., а дублет олефинового протона при 7.13 м.д. ($J_{\text{PH}} = 22.0$ Гц). Уширенный сигнал углерода метильной группы проявлялся при 29.68 м.д., дублет ядра углерода C^1 при двойной связи находился при 131.77 м.д. ($^2J_{\text{PC}} = 3.1$ Гц), дублет углерода C^2 при 128.97 м.д. ($^1J_{\text{PC}} = 179.0$ Гц), а дублет кетонной карбонильной группы при 198.67 м.д. ($^3J_{\text{PC}} = 20.2$ Гц).

Учитывая, что в используемых условиях реакции Виттига тиоцианатометилфуруилфосфонат **10** разлагается, а аналогичное азидометильное производное при нуклеофильном замещении хлора в соединении **2** не образуется, мы ввели непредельный кетон **33** в реакции с тиоцианатом калия и азидом натрия (схема 10). Замещение проводили в ацетонитриле в мольном соотношении фосфонат:нукле-

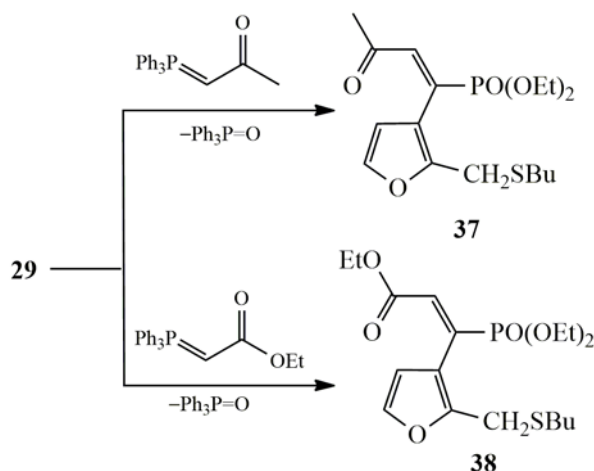
офил = 1:2 в присутствии 10 мол% иодистого калия. Реакция тиоцианата калия с галогенметилкетонем **33** завершалась в течение суток при комнатной температуре и проходила исключительно по атому серы. Тиоцианат **34** был выделен с выходом 54%. Образование тиоцианатной группы подтверждалось наличием сигнала протонов тиоцианатометильной группы при 4.21 м. д., сигнала соответствующего ядра углерода при 29.51 м. д. и сигналом ядра углерода фрагмента SCN при 112.68 м. д.

Реакцию соединения **33** с азидом натрия из-за небольшой растворимости азиды в ацетонитриле проводили при 70°C, процесс сопровождался заметным осмолением и завершался в течение 9 ч. Выход азиды **35** составил 38%. Сигнал протонов азидометильной группы в спектре ЯМР полученного соединения находился при 4.25 м. д., а сигнал соответствующего ядра углерода – при 45.59 м. д.

2-Бутилтиометил-3-фуруилфосфонат **29** реагировал с ацетилметилентрифенилфосфораном (**36**) в условиях, описанных выше. Выход 4-фурилбут-3-ен-2-она **37** составил 80%, а эфира 3-(фурил)акриловой кислоты **38** – 86% (схема 11). Это стабильные на воздухе и в растворах при умеренном нагревании соединения.

4-Замещенные 3-фуруилфосфонаты **4**, **12**, и **27** также были введены в реакцию с фосфоранами **32** и **36** в использованных ранее условиях. Выход хлорметильных (**39**, **40**) и бутилтиометильных (**42**, **43**) производных колебался в пределах 80–90%, тогда как для тиоцианатометильного производного **41** он составил всего 54% (схема 12).

Схема 11.



Хлорметильные производные **39** и **40** были введены в некоторые реакции нуклеофильного замещения. Оказалось, что реакция этих соединений с аминами при повышенных температурах протекает сложно, но при 25°C происходит гладкое замещение хлора на морфолильный остаток с образованием соответствующих неопределенных аминокислот фуронового ряда **44** и **45** с выходами 85 и 55% соответственно (схема 13). Более низкий выход сложного эфира **45** по сравнению с кетоном **44** может быть связан с частичным гидролизом его при выделении.

Хлорметилкетифосфонат **39** был введен также в реакцию с азидом натрия. Учитывая термическую нестабильность фурилфосфоната **13**, не дающую использовать его в реакции Виттига, это единственный путь к соответствующим неопределенным азидаметилфурилфосфонатам. Реакцию, как и раньше, проводили при мольном соотношении хлорид:азид натрия:иодистый калий = 1:2:0.1. Оказалось, что в ацетонитриле при 80°C продукт реакции осмолется, но в ацетоне при 20°C в течение недели замещение протекает гладко, и фосфорилированный азидокетон **46** был выделен с выходом 95% (схема 13). Сигнал протонов ази-

дометильной группы в спектре этого соединения наблюдался при 4.18 м. д., а сигнал соответствующего атома углерода – при 44.82 м. д.

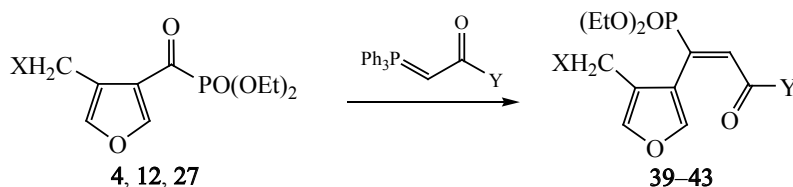
Таким образом, присутствие соседствующей группы в фурановом кольце фурилфосфонатов заметным образом влияет как на протекание реакции Арбузова в случае функционализированных фурилхлоридов, так и на протекание реакции Виттига в случае функционализированных фурилфосфонатов. Установлено, что в случае 2-хлорметил-3-фурилхлорида реакция Арбузова сопровождается перемещением галогена из боковой цепи в положение 4 фуранового кольца. Показано, что гидрохлориды хлорангидридов *N*-морфолинометилфуранкарбоновых кислот в реакции с триэтилфосфитом проявляют двойственную реакционную способность. 2,3-Дизамещенные фураны образуют смешанные ангидриды фосфористой и карбоновой кислот, окисляющиеся затем до производных фосфорной кислоты, тогда как 3,4-дизамещенный изомер образует фурилфосфонат. Присутствие сульфидной группировки в боковой цепи на протекании реакции Арбузова не сказывается.

Азидометильная и тиоцианатометильная группы могут снижать термическую стабильность как фурилфосфонатов, так и фосфорилированных фурилалкенов, что делает невозможным использовать реакцию Виттига для синтеза некоторых представителей фурилалкенов данного строения. Альтернативным подходом служит использование аналогичных хлорметильных производных в реакциях нуклеофильного замещения. Они иногда протекают успешно только при ведении процесса при комнатной температуре в полярных апротонных растворителях в течение длительного времени.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

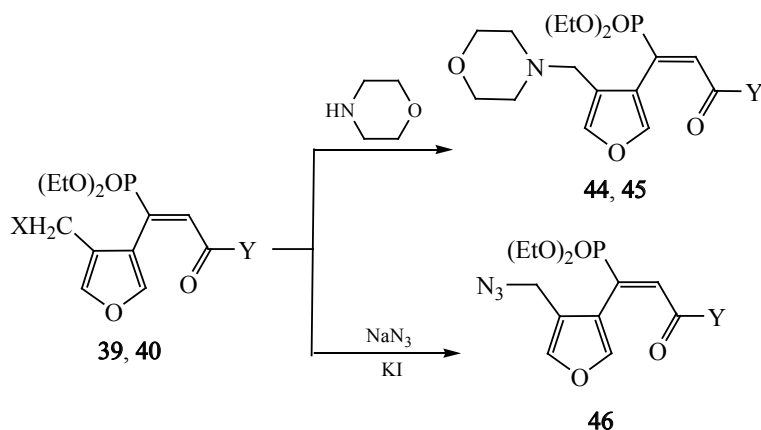
Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{31}P и ^{15}N получали на приборе Bruker ASCENDTM-400 (400.13, 100.16, 161.97 и 40.54 МГц соответственно). ИК спектры

Схема 12.



$\text{Y} = \text{Me}, \text{OEt}; \text{X} = \text{Cl}$ (**4**), NCS (**12**), BuS (**27**); $\text{X} = \text{Cl}, \text{Y} = \text{Me}$ (**39**), OEt (**40**); $\text{X} = \text{NCS}, \text{Y} = \text{Me}$ (**41**); $\text{X} = \text{BuS}, \text{Y} = \text{Me}$ (**42**), OEt (**43**).

Схема 13.



X = Me (**39**, **44**, **46**), OEt (**40**, **45**).

снимали на ИК Фурье-спектрометре Shimadzu IRTracer 100 с приставкой НПВО Specas с алмазным окном. Масс-спектры высокого разрешения были получены на масс-спектрометре Bruker MicrOTOF. Температуры плавления измерены на приборе Voëtius.

2-Метил-5-хлор-3-фурилхлорид (8). К суспензии 0.90 г 2-метил-5-хлорфуран-3-карбоновой кислоты в 10 мл бензола прибавляли при перемешивании 0.4 мл хлористого тионила и 1 каплю ДМФА. Полученную смесь кипятили 8 ч, затем отгоняли летучие компоненты, остаток перегоняли в вакууме. Выход 0.20 г (20%), бесцветное масло, т. кип. 69°C (1 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 2.60 с (3H, CH_3 -фуран), 6.56 с (1H, H^4 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 14.30 (CH_3 -фуран), 108.34 (C^4 -фуран), 120.25 (C^3 -фуран), 135.88 (C^5 -фуран), 160.82 (C^2 -фуран), 161.03 ($\text{C}=\text{O}$).

Синтез (N-морфолино)метильных производных эфиров фуранкарбоновых кислот (общая методика). К раствору 10 ммоль эфира галоген-метилфуранкарбоновой кислоты в 40 мл бензола прибавляли при перемешивании 25 ммоль морфолина. При использовании хлорида реакционную массу кипятили 8 ч при перемешивании. Бромметильные производные реагировали в течение 10 ч при комнатной температуре. После окончания реакции смесь экстрагировали 10%-ной соляной кислотой (3×10 мл), промывали водный экстракт 7 мл этилацетата и при перемешивании доводили добавлением карбоната натрия pH реакционной смеси до 9–10. Выделившееся масло экстрагировали хлороформом (3×15 мл), промывали экстракт 10 мл раствора NaCl и сушили сульфатом

натрия. Отгоняли хлороформ, остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре.

Метилловый эфир 3-(N-морфолинометил)фуран-2-карбоновой кислоты (18) получали из метилового эфира 3-бромметилфуран-2-карбоновой кислоты. Выход 62%, светло-коричневое масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 2.46 уш. с (4H, NCH_2 -морфолин), 3.68 уш. с (4H, OCH_2 -морфолин), 3.73 с (2H, NCH_2 -фуран), 3.89 с (3H, CH_3O), 6.58 уш. с (1H, H^4 -фуран), 7.47 уш. с (1H, H^5 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 51.67 (CH_3O), 52.98 (NCH_2 -фуран), 53.50 (NCH_2 -морфолин), 66.94 (OCH_2 -морфолин), 113.94 (C^4 -фуран), 131.96 (C^3 -фуран), 140.59 (C^5 -фуран), 145.14 (C^2 -фуран), 159.60 ($\text{C}=\text{O}$).

Этиловый эфир 2-(N-морфолинометил)фуран-3-карбоновой кислоты получали из этилового эфира 2-бромметилфуран-3-карбоновой кислоты. Выход 87%, светло-желтое масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.33 т (3H, CH_3 , $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 2.52 т (4H, NCH_2 -морфолин, $J_{\text{HH}} = 4.4$ Гц), 3.68 т (4H, OCH_2 -морфолин, $J_{\text{HH}} = 4.4$ Гц), 3.91 с (2H, NCH_2 -фуран), 4.27 к (2H, CH_2O , $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 6.66 д (1H, H^4 -фуран, $J_{\text{HH}} = 2.0$ Гц), 7.33 д (1H, H^5 -фуран, $J_{\text{HH}} = 2.0$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 14.29 (CH_3 -эфир), 46.33 (NCH_2 -фуран), 53.54 (NCH_2 -морфолин), 60.33 (CH_2O -эфир), 66.64 (OCH_2 -морфолин), 110.69 (C^4 -фуран), 116.73 (C^3 -фуран), 141.80 (C^5 -фуран), 157.06 (C^2 -фуран), 163.60 ($\text{C}=\text{O}$).

Этиловый эфир 4-(N-морфолинометил)фуран-3-карбоновой кислоты получали из этилово-

го эфира 4-хлорметилфуран-3-карбоновой кислоты. Выход 65%, светло-коричневое масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.32 т (3H, CH_3 , $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 2.50 т (4H, NCH_2 -морфолин, $J_{\text{HH}} = 4.4$ Гц), 3.62 с (2H, NCH_2 -фуран), 3.68 т (4H, OCH_2 -морфолин, $J_{\text{HH}} = 4.4$ Гц), 4.27 к (2H, CH_2O , $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 7.35 уш. с (1H, H^5 -фуран), 7.90 д (1H, H^2 -фуран, $J_{\text{HH}} = 1.2$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 14.30 (CH_3 -эфир), 52.03 (NCH_2 -фуран), 53.52 (NCH_2 -морфолин), 60.20 (CH_2O -эфир), 67.01 (OCH_2 -морфолин), 118.34 (C^3 -фуран), 121.53 (C^4 -фуран), 142.46 (C^5 -фуран), 148.83 (C^2 -фуран), 163.41 ($\text{C}=\text{O}$).

Гидролиз эфиров (*N*-морфолинометил)фуран-карбоновых кислот (общая методика). К раствору 10 ммоль эфира (*N*-морфолинометил)фуранкарбоновой кислоты в 50 мл этанола прибавляли 15 ммоль безводной гидроокиси калия. Полученную смесь кипятили 8 ч при перемешивании, затем прибавляли 25 ммоль раствора хлористого водорода в этаноле и перемешивали 30 мин. Отфильтровывали осадок хлористого калия и промывали его 20 мл этанола. Полученный спиртовой раствор упаривали досуха, образовавшуюся массу затирали с растворителем, указанным для каждого конкретного вещества. Выделившиеся кристаллы отфильтровывали и сушили на воздухе до постоянной массы.

Гидрохлорид 3-(*N*-морфолинометил)фуран-2-карбоновой кислоты (19). Кристаллизуется из смеси ацетон–этилацетат (1:1). Выход 93%, т. разл. 200°C. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м. д.: 3.06 уш. т (4H, NCH_2 -морфолин, $J_{\text{HH}} = 4.4$ Гц), 3.13 уш. т (4H, OCH_2 -морфолин, $J_{\text{HH}} = 4.4$ Гц), 4.51 с (2H, NCH_2 -фуран), 7.18 д (1H, H^4 -фуран, $J_{\text{HH}} = 2.0$ Гц), 7.98 д (1H, H^5 -фуран, $J_{\text{HH}} = 2.0$ Гц), 11.95 уш. с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 50.29 (NCH_2 -фуран), 51.32 (NCH_2 -морфолин), 63.40 (OCH_2 -морфолин), 115.46 (C^4 -фуран), 122.12 (C^3 -фуран), 143.82 (C^5 -фуран), 146.68 (C^2 -фуран), 159.97 ($\text{C}=\text{O}$).

Гидрохлорид 2-(*N*-морфолинометил)фуран-3-карбоновой кислоты. Кристаллизуется из смеси ацетон–этилацетат (2:1). Выход 67%, т. разл. 185°C. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м. д.: 3.20 уш. с (4H, NCH_2 -морфолин), 3.83 уш. с (4H, OCH_2 -морфолин), 4.64 с (2H, NCH_2 -фуран), 6.83 д (1H, H^4 -фуран, $J_{\text{HH}} = 2.0$ Гц), 7.93 д (1H, H^5 -фуран, $J_{\text{HH}} = 2.0$ Гц), 9.73 уш. с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMSO}-d_6$), δ_{C} , м. д.: 42.97 (NCH_2 -фуран), 51.36

(NCH_2 -мор-фолин), 63.53 (OCH_2 -морфолин), 111.92 (C^4 -фуран), 121.50 (C^3 -фуран), 145.67 (C^5 -фуран), 148.48 (C^2 -фуран), 164.04 ($\text{C}=\text{O}$).

Гидрохлорид 4-(*N*-морфолинометил)фуран-3-карбоновой кислоты. Кристаллизуется при затирании с этилацетатом. Выход 95%, т. разл. >250°C. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м. д.: 3.09 уш. с (4H, NCH_2 -морфолин), 3.90 уш. с (4H, OCH_2 -морфолин), 4.40 с (2H, NCH_2 -фуран), 8.14 д (1H, H^5 -фуран, $J_{\text{HH}} = 1.6$ Гц), 8.42 д (1H, H^2 -фуран, $J_{\text{HH}} = 1.6$ Гц), 11.44 уш. с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMSO}-d_6$), δ_{C} , м. д.: 48.58 (NCH_2 -фуран), 51.05 (NCH_2 -морфолин), 63.15 (OCH_2 -морфолин), 113.77 (C^4 -фуран), 119.05 (C^3 -фуран), 147.48 (C^5 -фуран), 150.23 (C^2 -фуран), 164.57 ($\text{C}=\text{O}$).

Получение гидрохлоридов хлорангидридов (*N*-морфолинометил)фуранкарбоновых кислот (общая методика). Гидрохлорид соответствующей (*N*-морфолинометил)фуранкарбоновой кислоты (10 ммоль) суспендировали в 30 мл хлористого тионила. Полученную смесь кипятили 8 ч при интенсивном перемешивании. После отгонки хлористого тионила остаток затирали с гексаном. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывали, промывали гексаном и выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст) 20 мин при комнатной температуре. Полученные соединения нацело гидролизуются остаточной влагой при растворении в ДМСО, их спектральные данные идентичны данным соответствующих гидрохлоридов кислот.

Гидрохлорид 3-(*N*-морфолинометил)-2-фурилхлорида (14). Выход 88%, т. пл. 165°C (этилацетит–гексан, 1:3).

Гидрохлорид 2-(*N*-морфолинометил)-3-фурилхлорида (15). Выход 79%, светло-серые кристаллы, т. пл. 146°C (гексан).

Гидрохлорид 4-(*N*-морфолинометил)-3-фурилхлорида (16). Выход 97%, белые кристаллы, т. пл. 182°C (гексан).

Синтез бутилтиометильных производных эфиров фуранкарбоновых кислот (общая методика). К раствору 10 ммоль эфира галогенметилфуранкарбоновой кислоты в 40 мл ацетонитрила прибавляли 11 ммоль бутантиола и 22 ммоль безводного карбоната калия. Реакционную смесь перемешивали при 30–40°C в течение 3–4 ч до полного прекращения выделения углекислого газа. Отфильтровывали неорганические соли и промывали их на фильтре 10 мл ацетонитрила.

Полученный раствор упаривали, остаток растворяли в 30 мл хлороформа и промывали последовательно 20 мл воды и 20 мл раствора NaCl. После сушки хлористым кальцием отгоняли хлороформ, остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре.

Этиловый эфир 4-(бутилтиометил)фуран-3-карбоновой кислоты (25) получали из этилового эфира 4-хлорметилфуран-3-карбоновой кислоты. Выход 84%, светло-желтое масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 0.91 т (3H, C^4H_3 -бутил, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 1.34 т (3H, CH_3 , $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 1.40 секстет (2H, C^3H_2 -бутил, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 1.57 квинтет (2H, C^2H_2 -бутил, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 2.50 т (2H, $\text{C}^1\text{H}_2\text{S}$ -бутил, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 3.78 с (2H, фуран- CH_2S), 4.31 к (2H, CH_2O , $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 7.39 д (1H, H^5 -фуран, $J_{\text{HH}} = 1.6$ Гц), 7.98 д (1H, H^2 -фуран, $J_{\text{HH}} = 1.6$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 13.67 (C^4H_3 -бутил), 14.27 (CH_3 -эфир), 22.01 (C^3H_2 -бутил), 24.98 ($\text{C}^1\text{H}_2\text{S}$ -бутил), 31.42 (C^2H_2 -бутил), 31.68 (фуран- CH_2S), 60.30 (CH_2O), 117.50 (C^4 -фуран), 122.81 (C^3 -фуран), 141.95 (C^5 -фуран), 149.09 (C^2 -фуран), 163.22 ($\text{C}=\text{O}$).

Этиловый эфир 2-(бутилтиометил)фуран-3-карбоновой кислоты получали из этилового эфира 2-бромметилфуран-3-карбоновой кислоты. Выход 98%, светло-желтое масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 0.90 т (3H, C^4H_3 -бутил, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 1.36 т (3H, CH_3 , $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 1.38 секстет (2H, C^3H_2 -бутил, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 1.56 квинтет (2H, C^2H_2 -бутил, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 2.55 т (2H, $\text{C}^1\text{H}_2\text{S}$ -бутил, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 4.08 с (2H, фуран- CH_2S), 4.31 к (2H, CH_2O , $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 6.68 д (1H, H^4 -фуран, $J_{\text{HH}} = 1.8$ Гц), 7.32 д (1H, H^5 -фуран, $J_{\text{HH}} = 1.8$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 13.62 (C^4H_3 -бутил), 14.32 (CH_3 -эфир), 21.96 (C^3H_2 -бутил), 27.06 ($\text{C}^1\text{H}_2\text{S}$ -бутил), 31.47 (C^2H_2 -бутил), 31.72 (фуран- CH_2S), 60.41 (CH_2O), 110.86 (C^4 -фуран), 114.51 (C^3 -фуран), 141.39 (C^5 -фуран), 158.74 (C^2 -фуран), 163.53 ($\text{C}=\text{O}$).

Метилловый эфир 3-(бутилтиометил)фуран-2-карбоновой кислоты получали из метилового эфира 3-бромметилфуран-2-карбоновой кислоты, после отгонки хлороформа остаток перегоняли в вакууме. Выход 70%, светло-желтое масло, т. кип. 154°C (1 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 0.86 т (3H, C^4H_3 -бутил, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц), 1.36 секстет (2H, C^3H_2 -бутил, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц), 1.54 квинтет (2H, C^2H_2 -бутил, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц), 2.44 т (2H, $\text{C}^1\text{H}_2\text{S}$ -бутил, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц), 3.90 с (3H, CH_3O), 3.92 с (2H, фу-

ран- CH_2S), 6.58 уш. с (1H, H^4 -фуран), 7.47 уш. с (1H, H^5 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 13.63 (C^4H_3 -бутил), 21.94 (C^3H_2 -бутил), 25.90 ($\text{C}^1\text{H}_2\text{S}$ -бутил), 31.26 (C^2H_2 -бутил), 31.34 (фуран- CH_2S), 51.73 (CH_3O), 113.95 (C^4 -фуран), 132.99 (C^3 -фуран), 140.08 (C^5 -фуран), 145.29 (C^2 -фуран), 159.59 ($\text{C}=\text{O}$).

Щелочной гидролиз эфиров (бутилтиометил)фуранкарбоновых кислот (общая методика). К раствору 10 ммоль эфира (бутилтиометил)фуранкарбоновой кислоты в 50 мл этанола прибавляли 12 ммоль гидроокиси калия. Полученную смесь кипятили при перемешивании 8 ч, затем отгоняли этанол. Остаток растворяли в 15 мл воды и промывали 8 мл этилацетата. Водный раствор подкисляли концентрированной соляной кислотой до pH = 2–3, насыщали хлористым натрием и экстрагировали хлороформом (3×15 мл). Экстракт сушили сульфатом натрия, отгоняли хлороформ, остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре.

4-(Бутилтиометил)фуран-3-карбоновая кислота (26). Выход 67%, светло-желтые кристаллы, т. пл. $62\text{--}63^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 0.93 т (3H, C^4H_3 -бутил, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 1.42 секстет (2H, C^3H_2 -бутил, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 1.59 квинтет (2H, C^2H_2 -бутил, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 2.53 т (2H, $\text{C}^1\text{H}_2\text{S}$ -бутил, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 3.80 с (2H, фуран- CH_2S), 7.44 (1H, H^5 -фуран), 8.11 (1H, H^2 -фуран), 8.91 уш. с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 13.72 (C^4H_3 -бутил), 22.03 (C^3H_2 -бутил), 24.81 ($\text{C}^1\text{H}_2\text{S}$ -бутил), 31.40 (C^2H_2 -бутил), 31.71 (фуран- CH_2S), 117.22 (C^3 -фуран), 122.98 (C^4 -фуран), 142.37 (C^5 -фуран), 150.65 (C^2 -фуран), 168.73 ($\text{C}=\text{O}$).

2-(Бутилтиометил)фуран-3-карбоновая кислота. Выход 69%, светло-желтые кристаллы, т. пл. 35°C . Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 0.90 т (3H, C^4H_3 -бутил, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 1.38 секстет (2H, C^3H_2 -бутил, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 1.57 квинтет (2H, C^2H_2 -бутил, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 2.56 т (2H, $\text{C}^1\text{H}_2\text{S}$ -бутил, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 4.09 с (2H, фуран- CH_2S), 6.72 уш. с (1H, H^4 -фуран), 7.36 уш. с (1H, H^5 -фуран), 11.63 уш. с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 13.62 (C^4H_3 -бутил), 21.96 (C^3H_2 -бутил), 26.93 ($\text{C}^1\text{H}_2\text{S}$ -бутил), 31.48 (C^2H_2 -бутил), 31.78 (фуран- CH_2S), 111.02 (C^4 -фуран), 113.69 (C^3 -фуран), 141.75 (C^5 -фуран), 160.56 (C^2 -фуран), 169.48 ($\text{C}=\text{O}$).

3-(Бутилтиометил)фуран-2-карбоновая кислота. Выход 71%, светло-желтые кристаллы, т. пл.

40°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 0.88 т (3H, C^4H_3 -бутил, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц), 1.37 секстет (2H, C^3H_2 -бутил, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц), 1.56 квинтет (2H, C^2H_2 -бутил, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц), 2.65 т (2H, $\text{C}^1\text{H}_2\text{S}$ -бутил, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц), 3.94 с (2H, фуран- CH_2S), 6.64 д (1H, H^4 -фуран, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц), 7.57 д (1H, H^5 -фуран, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц), 11.63 уш. с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 13.64 (C^4H_3 -бутил), 21.96 (C^3H_2 -бутил), 25.94 ($\text{C}^1\text{H}_2\text{S}$ -бутил), 31.32 (C^2H_2 -бутил), 31.32 (фуран- CH_2S), 114.41 (C^4 -фуран), 135.48 (C^3 -фуран), 139.36 (C^5 -фуран), 146.58 (C^2 -фуран), 164.31 ($\text{C}=\text{O}$).

Получение (бутилтиометил)фуроилхлоридов (общая методика). К раствору 10 ммоль бутилтиометилфуранкарбоновой кислоты в 40 мл бензола прибавляли при интенсивном перемешивании 13 ммоль хлористого тионила и 2 капли ДМФА. Полученную смесь кипятили при перемешивании 8 ч, затем отгоняли летучие вещества, остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре.

4-(Бутилтиометил)-3-фуроилхлорид (23). Выход 96%, светло-желтое масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 0.93 т (3H, C^4H_3 -бутил, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 1.42 секстет (2H, C^3H_2 -бутил, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 1.58 квинтет (2H, C^2H_2 -бутил, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 2.52 т (2H, $\text{C}^1\text{H}_2\text{S}$ -бутил, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 3.79 с (2H, фуран- CH_2S), 7.49 д (1H, H^5 -фуран, $J_{\text{HH}} = 1.4$ Гц), 8.23 (1H, H^2 -фуран, $J_{\text{HH}} = 1.4$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 13.67 (C^4H_3 -бутил), 21.97 (C^3H_2 -бутил), 24.70 ($\text{C}^1\text{H}_2\text{S}$ -бутил), 31.35 (C^2H_2 -бутил), 31.87 (фуран- CH_2S), 123.06 (C^4 -фуран), 128.34 (C^3 -фуран), 143.36 (C^5 -фуран), 154.47 (C^2 -фуран), 159.18 ($\text{C}=\text{O}$).

2-(Бутилтиометил)-3-фуроилхлорид (28). Выход 89%, светло-желтое масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 0.91 т (3H, C^4H_3 -бутил, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 1.39 секстет (2H, C^3H_2 -бутил, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 1.56 квинтет (2H, C^2H_2 -бутил, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 2.56 т (2H, $\text{C}^1\text{H}_2\text{S}$ -бутил, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 4.01 с (2H, фуран- CH_2S), 6.81 д (1H, H^4 -фуран, $J_{\text{HH}} = 2.0$ Гц), 7.37 д (1H, H^5 -фуран, $J_{\text{HH}} = 2.0$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 13.62 (C^4H_3 -бутил), 21.91 (C^3H_2 -бутил), 27.16 ($\text{C}^1\text{H}_2\text{S}$ -бутил), 31.35 (C^2H_2 -бутил), 32.04 (фуран- CH_2S), 112.78 (C^4 -фуран), 118.76 (C^3 -фуран), 141.90 (C^5 -фуран), 161.56 (C^2 -фуран), 161.98 ($\text{C}=\text{O}$).

Реакция фуроилхлоридов с триэтилфосфитом (общая методика). К раствору 10 ммоль со-

ответствующего фуроилхлорида в 30 мл бензола прибавляли при перемешивании 10.5 ммоль триэтилфосфита. Реакционную массу перемешивали 1–2 ч и оставляли на ночь. На следующий день отгоняли бензол, остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре.

Диэтил-3-хлорметил-2-фуроилфосфонат (2). Выход 96%, светло-коричневое масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.39 т (6H, CH_3 , $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 4.32 д. к (4H, CH_2OP , $J_{\text{HH}} = 7.2$, $J_{\text{PH}} = 14.8$ Гц), 4.75 с (1H, CH_2Cl), 4.82 с (1H, CH_2Cl), 6.78 уш. с (0.5 H, H^4 -фуран), 6.80 д (0.5 H, H^4 -фуран, $J_{\text{HH}} = 2.6$ Гц), 7.66 уш. с (1H, H^5 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 16.39 д (CH_3 -фосфонат, $^2J_{\text{PC}} = 5.8$ Гц), 35.90 (CH_2Cl), 36.36 (CH_2Cl), 64.28 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 7.1$ Гц), 115.43 (C^4 -фуран), 134.19 д (C^3 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 8.7$ Гц), 147.42 д (C^2 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 60.1$ Гц), 147.45 д (C^2 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 60.1$ Гц), 147.79 (C^5 -фуран), 148.21 (C^5 -фуран), 187.38 д ($\text{C}=\text{O}$, $^1J_{\text{PC}} = 187.6$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): $\delta_{\text{P}} -2.31$ м. д.

Диэтил-4-хлорметил-3-фуроилфосфонат (4). Выход 98%, светло-коричневое масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.38 т (6H, CH_3 , $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 4.21–4.29 м (4H, CH_2OP), 4.72 уш. с (2H, CH_2Cl), 7.56 д. т (1H, H^5 -фуран, $J_{\text{PH}} = 2.8$, $J_{\text{HH}} = 1.4$ Гц), 8.79 д (1H, H^2 -фуран, $J_{\text{PH}} = 1.6$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 16.36 д (CH_3 -фосфонат, $^2J_{\text{PC}} = 5.7$ Гц), 36.26 (CH_2Cl), 64.27 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 7.1$ Гц), 122.15 д (C^4 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 10.8$ Гц), 124.66 д (C^3 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 69.8$ Гц), 143.28 (C^5 -фуран), 155.34 д (C^2 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 4.1$ Гц), 194.10 д ($\text{C}=\text{O}$, $^1J_{\text{PC}} = 181.6$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): $\delta_{\text{P}} -3.69$ м. д.

Диэтил-2-метил-5-хлор-3-фуроилфосфонат (6). Выход 96%, светло-коричневое масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.41 т (6H, CH_3 , $J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц), 2.55 с (3H, CH_3 -фуран), 4.27 д. к (4H, CH_2OP , $J_{\text{HH}} = 7.0$, $J_{\text{PH}} = 14.8$ Гц), 6.95 с (1H, H^4 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 14.59 (CH_3 -фуран), 16.34 д (CH_3 -фосфонат, $^2J_{\text{PC}} = 5.6$ Гц), 64.05 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 7.1$ Гц), 107.16 д (C^4 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 2.0$ Гц), 122.06 д (C^3 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 68.8$ Гц), 135.57 (C^5 -фуран), 160.36 д (C^2 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 14.5$ Гц), 193.25 д ($\text{C}=\text{O}$, $^1J_{\text{PC}} = 184.2$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): $\delta_{\text{P}} -2.18$ м. д.

Диэтил-2-метил-4-хлор-3-фуроилфосфонат (9). Остаток после отгонки растворителей перегоняли в вакууме. Собирали фракцию с т. кип. 144–146°C (1 мм рт. ст.). Выход 37%, бесцветное масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.32 т (6H, CH_3 , $J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц), 2.59 с (3H, CH_3 -фуран), 4.10

д. к (4H, CH₂OP, $J_{\text{HH}} = 7.0$, $J_{\text{PH}} = 14.8$ Гц), 7.06 с (1H, H⁵-фуран). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_{C} , м. д.: 14.74 (CH₃-фуран), 16.36 д (CH₃-фосфонат, $^2J_{\text{PC}} = 5.7$ Гц), 64.07 д (CH₂OP, $^2J_{\text{PC}} = 7.2$ Гц), 121.16 (C⁴-фуран), 122.63 д (C³-фуран, $^2J_{\text{PC}} = 68.7$ Гц), 142.75 (C⁵-фуран), 162.54 д (C²-фуран, $^3J_{\text{PC}} = 14.5$ Гц), 193.12 д (C=O, $^1J_{\text{PC}} = 184.1$ Гц). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃): $\delta_{\text{P}} -2.31$ м. д. Масс-спектр, m/z : 303.0160 [$M + \text{Na}$]⁺ (вычислено для C₁₀H₁₄ClO₅P: 303.0167).

Диэтил-4-(бутилтиометил)-3-фуроилфосфонат (27). Выход 96%, желтое сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 0.89 т (3H, C⁴H₃-бутил, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 1.31–1.41 м (8H, CH₃-фосфонат + C³H₂-бутил), 1.55 квинтет (2H, C²H₂-бутил, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 2.49 т (2H, C¹H₂S-бутил, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 3.78 с (2H, фуран-CH₂S), 4.23 д. к (4H, CH₂OP, $J_{\text{HH}} = 7.2$, $J_{\text{PH}} = 15.2$ Гц), 7.22 д (1H, H²-фуран, $J_{\text{PH}} = 1.6$ Гц), 7.43 с (1H, H⁵-фуран). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_{C} , м. д.: 13.66 (C⁴H₃-бутил), 16.35 д (CH₃-фосфонат, $^2J_{\text{PC}} = 5.6$ Гц), 21.96 (C³H₂-бутил), 25.21 (C¹H₂S-бутил), 31.42 (C²H₂-бутил), 31.79 (фуран-CH₂S), 64.07 д (CH₂OP, $^2J_{\text{PC}} = 6.9$ Гц), 122.37 д (C⁴-фуран, $^3J_{\text{PC}} = 11.1$ Гц), 125.05 д (C³-фуран, $^2J_{\text{PC}} = 69.4$ Гц), 142.31 д (C⁵-фуран, $^3J_{\text{PC}} = 1.1$ Гц), 155.43 д (C²-фуран, $^3J_{\text{PC}} = 4.1$ Гц), 194.02 д (C=O, $^1J_{\text{PC}} = 179.4$ Гц). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃): $\delta_{\text{P}} -3.40$ м. д.

Диэтил-2-(бутилтиометил)-3-фуроилфосфонат (29). Выход 95%, желтое сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 0.90 т (1.5H, C⁴H₃-бутил, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 0.91 т (1.5H, C⁴H₃-бутил, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 1.34 т (3H, CH₃, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 1.39 т (3H, CH₃, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 1.35–1.41 м (2H, C³H₂-бутил), 1.55 квинтет (1H, C²H₂-бутил, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 1.56 квинтет (1H, C²H₂-бутил, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 2.54 т (1H, C¹H₂S-бутил, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 2.56 т (1H, C¹H₂S-бутил, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 4.00 с (1H, фуран-CH₂S), 4.01 с (1H, фуран-CH₂S), 4.26 д. к (4H, CH₂OP, $J_{\text{HH}} = 7.2$, $J_{\text{PH}} = 14.4$ Гц), 6.80 д (1H, H⁴-фуран, $J_{\text{PH}} = 2.0$ Гц), 7.21 д (1H, H⁵-фуран, $J_{\text{PH}} = 2.0$ Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_{C} , м. д.: 13.61 (C⁴H₃-бутил), 16.40 д (CH₃-фосфонат, $^2J_{\text{PC}} = 5.7$ Гц), 21.90 (C³H₂-бутил), 21.92 (C³H₂-бутил), 27.14 (C¹H₂S-бутил), 27.61 (C¹H₂S-бутил), 31.34 (C²H₂-бутил), 31.44 (C²H₂-бутил), 31.93 (фуран-CH₂S), 32.03 (фуран-CH₂S), 63.95 д (CH₂OP, $^2J_{\text{PC}} = 7.1$ Гц), 111.41 д (C⁴-фуран, $^3J_{\text{PC}} = 2.6$ Гц), 120.54 д (C³-фуран, $^2J_{\text{PC}} = 68.6$ Гц), 141.86 (C⁵-фуран), 160.40 д (C²-фуран, $^3J_{\text{PC}} = 9.0$ Гц), 193.94 д (C=O, $^1J_{\text{PC}} = 183.5$ Гц). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃): $\delta_{\text{P}} -2.09$ м. д.

Реакция гидрохлоридов хлорангидридов (N-морфолинометил)фуранкарбоновых кислот с триэтилфосфитом (общая методика). К суспензии 10 ммоль гидрохлорида **14–16** в 30 мл бензола прибавляли при перемешивании при комнатной температуре 11 ммоль триэтиламина. Реакционную массу перемешивали 20 мин при комнатной температуре и прибавляли 10.2 ммоль триэтилфосфита. Полученную смесь перемешивали 3–4 ч и оставляли на ночь. На следующий день отфильтровывали гидрохлорид триэтиламина, фильтрат упаривали, остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре.

Смешанный ангидрид 3-(N-морфолинометил)фуран-2-карбоновой и диэтилфосфорной кислот (20). Выход 78%, светло-коричневое масло. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 1.30 т (6H, CH₃, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц), 2.53 уш. с (4H, NCH₂-морфолин), 3.71 уш. с (4H, OCH₂-морфолин), 3.84 с (2H, NCH₂-фуран), 4.08 д. к (4H, CH₂OP, $J_{\text{HH}} = 7.0$, $J_{\text{PH}} = 15.2$ Гц), 6.76 уш. с (1H, H⁴-фуран), 7.42 уш. с (1H, H⁵-фуран). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_{C} , м. д.: 16.10 д (CH₃-фосфонат, $^2J_{\text{PC}} = 6.7$ Гц), 53.31 (NCH₂-фуран), 53.39 (NCH₂-морфолин), 63.58 д (CH₂OP, $^2J_{\text{PC}} = 5.8$ Гц), 66.63 (OCH₂-морфолин), 115.11 (C⁴-фуран), 128.28 (C³-фуран), 143.83 (C⁵-фуран), 147.10 (C²-фуран), 153.51 (C=O). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃): $\delta_{\text{P}} -0.98$ м. д.

Смешанный ангидрид 2-(N-морфолинометил)фуран-3-карбоновой и диэтилфосфористой кислот (21). Выход 65%, светло-коричневое масло. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 1.28 т (6H, CH₃, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 2.57 т (4H, NCH₂-морфолин, $J_{\text{HH}} = 4.4$ Гц), 3.71 т (4H, OCH₂-морфолин, $J_{\text{HH}} = 4.4$ Гц), 3.86 д. к (4H, CH₂OP, $J_{\text{HH}} = 7.2$, $J_{\text{PH}} = 14.8$ Гц), 3.98 с (2H, NCH₂-фуран), 6.74 д (1H, H⁴-фуран, $J_{\text{HH}} = 2.0$ Гц), 7.44 д (1H, H⁵-фуран, $J_{\text{HH}} = 2.0$ Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_{C} , м. д.: 16.90 д (CH₃-фосфонат, $^2J_{\text{PC}} = 5.0$ Гц), 53.25 (NCH₂-морфолин), 53.34 (NCH₂-фуран), 57.99 д (CH₂OP, $^2J_{\text{PC}} = 11.9$ Гц), 66.76 (OCH₂-морфолин), 110.55 (C⁴-фуран), 115.47 (C³-фуран), 142.52 (C⁵-фуран), 158.50 (C²-фуран), 160.54 (C=O). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃): $\delta_{\text{P}} 138.75$ м. д.

Диэтил 4-(N-морфолинометил)-3-фуроилфосфонат (22). Выход 86%, светло-коричневое сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 1.33 т (6H, CH₃, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 2.51 уш. с (4H, NCH₂-морфолин), 3.64 уш. с (2H, NCH₂-

фуран), 3.69 уш. с (4H, OCH₂-морфолин), 4.10 д. к (4H, CH₂OP, $J_{\text{HH}} = 7.2$, $J_{\text{PH}} = 14.4$ Гц), 7.44 с (1H, H⁵-фуран), 8.14 д (1H, H⁵-фуран). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_{C} , м. д.: 16.36 д (CH₃-фосфонат, $^2J_{\text{PC}} = 5.5$ Гц), 51.70 (NCH₂-фуран), 53.48 (NCH₂-морфолин), 53.54 (NCH₂-морфолин), 63.61 д (CH₂OP, $^2J_{\text{PC}} = 5.8$ Гц), 66.94 (OCH₂-морфолин), 67.02 (OCH₂-морфолин), 121.33 (C⁴-фуран), 125.59 д (C³-фуран, $^2J_{\text{PC}} = 69.4$ Гц), 142.69 (C⁵-фуран), 155.24 д (C²-фуран, $^3J_{\text{PC}} = 4.1$ Гц), 194.06 д (C=O, $^1J_{\text{PC}} = 179.5$ Гц). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃): $\delta_{\text{P}} -3.19$ м. д.

Реакция хлорметилфуроилфосфонатов с тиоцианатом калия (общая методика). К раствору 10 ммоль хлорметилфуроилфосфоната **2**, **4** в 30 мл ацетонитрила прибавляли при комнатной температуре и интенсивном перемешивании 20 ммоль тиоцианата калия и 1 ммоль иодистого калия. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре 24 ч, отфильтровывали осадок, фильтрат упаривали. Остаток растворяли в 30 мл хлороформа, промывали 10 мл воды, 10 мл раствора NaCl и сушили сульфатом натрия. После отгонки хлороформа остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре.

Диэтил-3-(тиоцианатометил)-2-фуроилфосфонат (10). Выход 83%, светло-коричневое масло. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 1.28–1.38 м (6H, CH₃), 4.29 д. к (4H, CH₂OP, $J_{\text{HH}} = 7.0$, $J_{\text{PH}} = 14.8$ Гц), 4.29 с (2H, CH₂S), 6.76 д (1H, H⁴-фуран, $J_{\text{HH}} = 1.6$ Гц), 7.70 д (1H, H⁵-фуран, $J_{\text{HH}} = 1.6$ Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_{C} , м. д.: 16.39 д (CH₃-фосфонат, $^2J_{\text{PC}} = 5.7$ Гц), 28.27 (CH₂S), 64.66 д (CH₂OP, $^2J_{\text{PC}} = 7.2$ Гц), 111.67 (SCN), 114.69 д (C⁴-фуран, $^4J_{\text{PC}} = 1.3$ Гц), 131.40 д (C³-фуран, $^3J_{\text{PC}} = 8.4$ Гц), 148.07 (C⁵-фуран), 148.19 д (C²-фуран, $^2J_{\text{PC}} = 59.6$ Гц), 187.38 д (C=O, $^1J_{\text{PC}} = 188.0$ Гц). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃): $\delta_{\text{P}} -2.68$.

Диэтил 4-(тиоцианатометил)-3-фуроилфосфонат (12). Выход 99%, светло-коричневое масло. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 1.37 т (6H, CH₃, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 4.19 с (2H, CH₂S), 4.21–4.28 м (4H, CH₂OP), 7.60 с (1H, H⁵-фуран), 8.82 (1H, H²-фуран). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_{C} , м. д.: 16.34 д (CH₃-фосфонат, $^2J_{\text{PC}} = 5.7$ Гц), 28.14 (CH₂S), 64.36 д (CH₂OP, $^2J_{\text{PC}} = 7.1$ Гц), 112.29 (SCN), 118.99 д (C⁴-фуран, $^3J_{\text{PC}} = 10.8$ Гц), 123.88 д (C³-фуран, $^2J_{\text{PC}} = 68.5$ Гц), 143.24 (C⁵-фуран), 155.77 д (C²-фуран, $^3J_{\text{PC}} = 4.0$ Гц), 194.71 д (C=O, $^1J_{\text{PC}} = 183.0$ Гц). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃): $\delta_{\text{P}} -3.22$ м. д.

Реакция фуроилфосфоната **2** с азидом натрия.

К раствору 0.93 г (3.3 ммоль) фуроилфосфоната **2** в 15 мл ацетона прибавляли при перемешивании 0.43 г (6.6 ммоль) азидата натрия и 0.05 г (0.3 ммоль) иодистого калия. Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение недели, отфильтровывали неорганические соли, фильтрат упаривали. Остаток растворяли в 20 мл хлороформа, полученный раствор промывали 5 мл воды, 5 мл раствора и сушили сульфатом натрия. Отгоняли хлороформ, остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре. Получали 1.10 г светло-коричневого масла, состоящего из 3-(азидометил)-2-фуроилазида **11** и диэтилфосфита. По данным спектроскопии ЯМР ¹H, молярное соотношение компонентов 1:0.6. Расчетный выход фуроилазида **11** 70%.

Диэтилфосфит. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 1.32 т (6H, CH₃, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 4.29 д. к (4H, CH₂OP, $J_{\text{HH}} = 7.2$, $J_{\text{PH}} = 16.0$ Гц), 6.80 д (1H, PH, $J_{\text{PH}} = 692.8$ Гц). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃): $\delta_{\text{P}} 7.35$ м. д.

3-(Азидометил)-2-фуроилазид (11). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2102 (N₃, азидометильная группа), 2141 (N₃, ацилазид), 1687 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 4.62 с (2H, CH₂N₃), 6.65 уш. с (1H, H⁴-фуран), 7.54 уш. с (1H, H⁵-фуран). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_{C} , м. д.: 45.64 (CH₂N₃), 113.68 (C⁴-фуран), 131.71 (C³-фуран), 141.20 (C⁵-фуран), 146.93 (C²-фуран), 162.90 (C=O). Спектр ЯМР ¹⁵N (CDCl₃), δ_{N} , м. д.: 249 (N¹-азидометил), 73 (N³-азидометил).

Диэтил 4-(азидометил)-3-фуроилфосфонат (13). К раствору 2.60 г (9.2 ммоль) фуроилфосфоната **4** в 25 мл ацетонитрила прибавляли при перемешивании 1.20 г (18.4 ммоль) азидата натрия и 0.15 г (0.9 ммоль) иодистого калия. Реакционную массу перемешивали 48 ч при комнатной температуре, затем отфильтровывали осадок. Фильтрат упаривали, остаток растворяли в 40 мл хлороформа и промывали 10 мл воды, затем 10 мл раствора NaCl. После сушки сульфатом натрия отгоняли хлороформ, остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре. Выход 2.33 г (8.1 ммоль, 88%), светло-коричневое масло. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 1.36 т (6H, CH₃, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 4.08–4.18 м (4H, CH₂OP), 4.49 с (2H, CH₂N₃), 7.49 с (1H, H⁵-фуран), 8.80 (1H, H²-фуран). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_{C} , м. д.: 16.32 д (CH₃-фосфонат, $^2J_{\text{PC}} = 5.6$ Гц), 45.01 (CH₂N₃), 64.29 д (CH₂OP, $^2J_{\text{PC}} = 7.0$ Гц), 119.66 д (C⁴-фуран,

$^3J_{\text{PC}} = 10.8$ Гц), 124.81 д (C^3 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 69.4$ Гц), 142.70 (C^5 -фуран), 155.44 д (C^2 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 4.5$ Гц), 194.22 д ($\text{C}=\text{O}$, $^1J_{\text{PC}} = 181.6$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): $\delta_{\text{P}} -3.71$ м. д.

Реакция фуруилфосфонатов с резонансно-стабилизированными фосфоранами 32 и 36 (общая методика). К раствору 10 ммоль фуруилфосфоната в 20 мл бензола прибавляли при перемешивании 11 ммоль фосфорана 32 или 36. Полученную смесь кипятили при перемешивании 9–10 ч, контролируя протекание реакции с помощью спектроскопии ЯМР ^{31}P . После исчезновения сигнала ядра фосфора фуруилфосфоната реакционную массу разбавляли 75 мл гексана, перемешивали 30 мин и оставляли на ночь. На следующий день декантировали раствор, отгоняли бензол и гексан, остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре.

4-(3-Хлорметилфур-2-ил)-4-(диэтоксифосфорил)-бут-3-ен-2-он (33) получали из фуруилфосфоната 2. Выход 61%, светло-коричневое сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.28–1.37 м (6H, CH_3 -фосфонат), 2.05 с (3H, CH_3 -кетон), 4.07–4.18 м (4H, CH_2O -фосфонат), 4.49 с (2H, CH_2Cl), 6.57 уш. с (1H, H^4 -фуран), 7.13 д (1H, $=\text{CH}$, $J_{\text{PH}} = 22.0$ Гц), 7.52 уш. с (1H, H^5 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 16.26 д (CH_3 -фосфонат, $^2J_{\text{PC}} = 6.9$ Гц), 29.68 уш. с (CH_3 -кетон), 37.05 (CH_2Cl), 63.24 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 5.9$ Гц), 63.63 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 5.9$ Гц), 112.98 д (C^4 -фуран, $^4J_{\text{PC}} = 1.5$ Гц), 123.37 д (C^3 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 5.7$ Гц), 128.97 д ($=\text{CP}$, $^1J_{\text{PC}} = 179.0$ Гц), 131.77 д ($=\text{CH}$, $^2J_{\text{PC}} = 3.1$ Гц), 143.95 д (C^5 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 2.3$ Гц), 144.54 д (C^2 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 7.3$ Гц), 198.67 д ($\text{C}=\text{O}$, $^3J_{\text{PC}} = 20.2$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): $\delta_{\text{P}} 12.71$ м. д.

4-(2-Бутилтиометилфур-3-ил)-4-(диэтоксифосфорил)бут-3-ен-2-он (37) получали из фуруилфосфоната 29. Выход 80%, желто-коричневое сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 0.85 т (3H, C^4H_3 -бутил, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 1.32 т (6H, CH_3 , $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 1.37 секстет (2H, C^3H_2 -бутил, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 1.55 квинтет (2H, C^2H_2 -бутил, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 2.12 с (CH_3 -кетон), 2.59 т (2H, $\text{C}^1\text{H}_2\text{S}$ -бутил, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 3.63 с (2H, фуран- CH_2S), 4.08–4.16 м (4H, CH_2OP), 6.66 д (1H, H^4 -фуран, $J_{\text{PH}} = 2.0$ Гц), 7.01 д (1H, $=\text{CH}$, $J_{\text{PH}} = 23.2$ Гц), 7.33 д (1H, H^5 -фуран, $J_{\text{PH}} = 2.0$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 13.67 (C^4H_3 -бутил), 15.92 д (CH_3 -фосфонат, $^2J_{\text{PC}} = 7.5$ Гц), 16.36 д (CH_3 -фосфонат,

$^2J_{\text{PC}} = 6.1$ Гц), 21.91 (C^3H_2 -бутил), 27.03 ($\text{C}^1\text{H}_2\text{S}$ -бутил), 30.45 (CH_3 -кетон), 31.35 (C^2H_2 -бутил), 32.38 (фуран- CH_2S), 62.95 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 6.2$ Гц), 112.09 д (C^4 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 2.6$ Гц), 114.29 д (C^3 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 8.2$ Гц), 131.98 д ($=\text{CH}$, $^2J_{\text{PC}} = 2.6$ Гц), 132.64 д ($=\text{CP}$, $^1J_{\text{PC}} = 178.1$ Гц), 141.94 (C^5 -фуран), 150.90 д (C^2 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 10.0$ Гц), 199.56 д ($\text{C}=\text{O}$, $^3J_{\text{PC}} = 22.1$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): $\delta_{\text{P}} 14.77$ м. д.

Этиловый эфир 3-(2-бутилтиометилфур-3-ил)-3-(диэтоксифосфорил)акриловой кислоты (38) получали из фуруилфосфоната 29. Выход 86%, желто-коричневое сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 0.85 т (1.5H, C^4H_3 -бутил, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 0.91 т (1.5H, C^4H_3 -бутил, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 1.21 т (3H, CH_3 -эфир, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 1.33 т (6H, CH_3 , $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 1.33–1.35 м (2H, C^3H_2 -бутил), 1.48 квинтет (1H, C^2H_2 -бутил, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 1.55 квинтет (1H, C^2H_2 -бутил, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 2.47 т (1H, $\text{C}^1\text{H}_2\text{S}$ -бутил, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 2.55 т (1H, $\text{C}^1\text{H}_2\text{S}$ -бутил, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 3.70 с (1H, фуран- CH_2S), 3.74 к (1H, CH_2O -эфир, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 3.96 с (1H, фуран- CH_2S), 3.99 к (1H, CH_2O -эфир, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 4.09–4.20 м (4H, CH_2OP), 6.37 д (0.5H, H^4 -фуран, $J_{\text{PH}} = 2.0$ Гц), 6.68 д (0.5H, H^4 -фуран, $J_{\text{PH}} = 2.0$ Гц), 6.89 д (1H, $=\text{CH}$, $J_{\text{PH}} = 22.4$ Гц), 7.26 д (0.5H, H^5 -фуран, $J_{\text{PH}} = 2.0$ Гц), 7.38 д (0.5H, H^5 -фуран, $J_{\text{PH}} = 2.0$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 13.72 (C^4H_3 -бутил), 13.85 (C^4H_3 -бутил), 14.00 (CH_3 -эфир), 14.69 (CH_3 -эфир), 15.94 д (CH_3 -фосфонат, $^2J_{\text{PC}} = 7.4$ Гц), 16.37 д (CH_3 -фосфонат, $^2J_{\text{PC}} = 6.3$ Гц), 21.94 (C^3H_2 -бутил), 21.96 (C^3H_2 -бутил), 27.18 ($\text{C}^1\text{H}_2\text{S}$ -бутил), 27.27 ($\text{C}^1\text{H}_2\text{S}$ -бутил), 31.25 (C^2H_2 -бутил), 31.38 (C^2H_2 -бутил), 32.08 (фуран- CH_2S), 61.00 (CH_2O -эфир), 62.97 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 6.2$ Гц), 112.08 д (C^4 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 2.5$ Гц), 114.34 д (C^3 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 8.2$ Гц), 133.52 д ($=\text{CH}$, $^2J_{\text{PC}} = 11.7$ Гц), 136.74 д ($=\text{CP}$, $^1J_{\text{PC}} = 177.8$ Гц), 141.45 (C^5 -фуран), 150.00 д (C^2 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 10.2$ Гц), 164.26 д ($\text{C}=\text{O}$, $^3J_{\text{PC}} = 28.3$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): $\delta_{\text{P}} 14.14$ м. д.

4-(4-Хлорметилфур-3-ил)-4-(диэтоксифосфорил)бут-3-ен-2-он (39) получали из фуруилфосфоната 4. Выход 84%, коричневое сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.31 т (6H, CH_3 -фосфонат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 2.16 с (3H, CH_3 -кетон), 4.08–4.17 м (4H, CH_2O -фосфонат), 4.49 с (2H, CH_2Cl), 7.08 д (1H, $=\text{CH}$, $J_{\text{PH}} = 23.2$ Гц), 7.34 уш. с (1H, H^5 -фуран), 7.52 уш. с (1H, H^5 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 16.30 д (CH_3 -

фосфонат, $^2J_{PC} = 6.3$ Гц), 30.70 д (CH₃-кетон, $^4J_{PC} = 1.3$ Гц), 36.03 (CH₂Cl), 63.11 д (CH₂OP, $^2J_{PC} = 6.3$ Гц), 117.82 д (C³-фуран, $^2J_{PC} = 8.2$ Гц), 122.74 д (C⁴-фуран, $^3J_{PC} = 4.3$ Гц), 130.91 д (=CP, $^1J_{PC} = 179.1$ Гц), 131.95 д (=CH, $^2J_{PC} = 2.4$ Гц), 142.26 д (C²-фуран, $^3J_{PC} = 7.3$ Гц), 142.55 (C⁵-фуран), 199.00 д (C=O, $^3J_{PC} = 21.5$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl₃): δ_P 14.22 м. д.

Этиловый эфир 3-(4-хлорметилфур-3-ил)-3-(диэтоксифосфорил)акриловой кислоты (40) получали из фурилфосфоната **4**. Выход 91%, коричнево-сироповидное вещество. Спектр ЯМР 1H (CDCl₃), δ , м. д.: 1.17 т (3H, CH₃-эфир, $J_{HH} = 7.0$ Гц), 1.29 т (6H, CH₃-фосфонат, $J_{HH} = 7.2$ Гц), 4.06–4.13 м (6H, CH₂O-фосфонат, CH₂O-эфир), 4.40 с (2H, CH₂Cl), 6.89 д (1H, =CH, $J_{PH} = 22.4$ Гц), 7.32 с (1H, H⁵-фуран), 7.50 с (1H, H⁵-фуран). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl₃), δ_C , м. д.: 13.90 (CH₃-эфир), 16.30 д (CH₃-фосфонат, $^2J_{PC} = 6.2$ Гц), 35.95 (CH₂Cl), 61.10 (CH₂O-эфир), 63.16 д (CH₂OP, $^2J_{PC} = 6.3$ Гц), 122.94 д (C⁴-фуран, $^3J_{PC} = 5.1$ Гц), 124.01 д (C³-фуран, $^3J_{PC} = 7.9$ Гц), 134.01 д (=CH, $^2J_{PC} = 11.1$ Гц), 135.34 д (=CP, $^1J_{PC} = 179.0$ Гц), 141.61 д (C²-фуран, $^3J_{PC} = 6.1$ Гц), 142.03 (C⁵-фуран), 164.06 д (C=O, $^3J_{PC} = 28.1$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl₃): δ_P 13.40 м. д.

4-(4-Тиоцианатометилфур-3-ил)-4-(диэтоксифосфорил)бут-3-ен-2-он (41) получали из фурилфосфоната **12**. Выход 54%, коричнево-сироповидное вещество. Спектр ЯМР 1H (CDCl₃), δ , м. д.: 1.34 т (6H, CH₃-фосфонат, $J_{HH} = 7.2$ Гц), 2.20 с (3H, CH₃-кетон), 4.10–4.19 м (4H, CH₂O-фосфонат), 4.14 с (2H, CH₂SCN), 7.09 д (1H, =CH, $J_{PH} = 22.8$ Гц), 7.63 уш. с (1H, H⁵-фуран), 7.71 уш. с (1H, H⁵-фуран). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl₃), δ_C , м. д.: 16.37 д (CH₃-фосфонат, $^2J_{PC} = 5.9$ Гц), 28.21 (CH₂SCN), 30.81 д (CH₃-кетон, $^4J_{PC} = 1.3$ Гц), 63.32 д (CH₂OP, $^2J_{PC} = 6.5$ Гц), 112.22 (SCN), 117.63 д (C³-фуран, $^2J_{PC} = 8.6$ Гц), 119.84 д (C⁴-фуран, $^3J_{PC} = 3.8$ Гц), 130.35 д (=CP, $^1J_{PC} = 180.3$ Гц), 131.97 д (=CH, $^2J_{PC} = 2.7$ Гц), 142.73 д (C²-фуран, $^3J_{PC} = 8.0$ Гц), 142.87 (C⁵-фуран), 199.08 д (C=O, $^3J_{PC} = 21.0$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl₃): δ_P 13.82 м. д.

4-(4-Бутилтиометилфур-3-ил)-4-(диэтоксифосфорил)бут-3-ен-2-он (42) получали из фурилфосфоната **27**. Выход 84%, желто-коричневое сироповидное вещество. Спектр ЯМР 1H (CDCl₃), δ , м. д.: 0.90 т (3H, C⁴H₃-бутил, $J_{HH} = 7.2$ Гц), 1.31 т (6H, CH₃, $J_{HH} = 7.2$ Гц), 1.36 секстет (2H, C³H₂-бутил, $J_{HH} = 7.2$ Гц), 1.54 квинтет (2H, C²H₂-

бутил, $J_{HH} = 7.2$ Гц), 2.15 с (CH₃-кетон), 2.44 т (2H, C¹H₂S-бутил, $J_{HH} = 7.2$ Гц), 3.49 с (2H, фуран-CH₂S), 4.13 д. к (4H, CH₂OP, $J_{HH} = 7.3$, $J_{PH} = 14.0$ Гц), 7.04 д (1H, =CH, $J_{PH} = 23.2$ Гц), 7.47 уш. с (1H, H⁵-фуран), 7.49 д (1H, H⁵-фуран, $J_{PH} = 2.8$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl₃), δ_C , м. д.: 13.67 (C⁴H₃-бутил), 13.69 (C⁴H₃-бутил), 16.33 д (CH₃-фосфонат, $^2J_{PC} = 6.2$ Гц), 21.96 (C³H₂-бутил), 24.96 (C¹H₂S-бутил), 30.57 д (CH₃-кетон, $^4J_{PC} = 1.3$ Гц), 31.23 (C²H₂-бутил), 31.43 (фуран-CH₂S), 63.01 д (CH₂OP, $^2J_{PC} = 6.1$ Гц), 118.33 д (C³-фуран, $^2J_{PC} = 8.3$ Гц), 122.27 д (C⁴-фуран, $^3J_{PC} = 4.3$ Гц), 131.58 д (=CP, $^1J_{PC} = 178.4$ Гц), 131.96 д (=CH, $^2J_{PC} = 2.7$ Гц), 141.66 (C⁵-фуран), 141.98 д (C²-фуран, $^3J_{PC} = 7.2$ Гц), 199.15 д (C=O, $^3J_{PC} = 22.0$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl₃): δ_P 14.67 м. д.

Этиловый эфир 3-(4-бутилтиометилфур-3-ил)-3-(диэтоксифосфорил)акриловой кислоты (43) получали из фурилфосфоната **27**. Выход 86%, желто-коричневое сироповидное вещество. Спектр ЯМР 1H (CDCl₃), δ , м. д.: Спектр ЯМР 1H (CDCl₃), δ , м. д.: 0.89 т (1.5H, C⁴H₃-бутил, $J_{HH} = 7.2$ Гц), 1.19 т (3H, CH₃-эфир, $J_{HH} = 7.2$ Гц), 1.36 секстет (2H, C³H₂-бутил, $J_{HH} = 7.2$ Гц), 1.53 квинтет (2H, C²H₂-бутил, $J_{HH} = 7.2$ Гц), 2.45 т (2H, C¹H₂S-бутил, $J_{HH} = 7.2$ Гц), 3.44 с (2H, фуран-CH₂S), 4.09–4.15 м (6H, CH₂OP, CH₂O-эфир), 6.88 д (1H, =CH, $J_{PH} = 22.4$ Гц), 7.45 уш. с (1H, H⁵-фуран), 7.47 д (1H, H²-фуран, $J_{PH} = 2.8$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl₃), δ_C , м. д.: 13.69 (C⁴H₃-бутил), 13.95 (CH₃-эфир), 16.34 д (CH₃-фосфонат, $^2J_{PC} = 6.1$ Гц), 21.97 (C³H₂-бутил), 27.02 (C¹H₂S-бутил), 31.30 (C²H₂-бутил), 31.67 (фуран-CH₂S), 60.96 (CH₂O-эфир), 63.03 д (CH₂OP, $^2J_{PC} = 6.2$ Гц), 118.23 д (C³-фуран, $^2J_{PC} = 7.3$ Гц), 122.65 д (C⁴-фуран, $^3J_{PC} = 5.2$ Гц), 133.61 д (=CH, $^2J_{PC} = 11.5$ Гц), 135.87 д (=CP, $^1J_{PC} = 178.3$ Гц), 141.17 (C⁵-фуран), 141.28 д (C²-фуран, $^3J_{PC} = 6.0$ Гц), 164.17 д (C=O, $^3J_{PC} = 28.4$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl₃): δ_P 13.90 м. д.

4-(3-Тиоцианатометилфур-2-ил)-4-(диэтоксифосфорил)бут-3-ен-2-он (34). К раствору 0.55 г (1.7 ммоль) фосфоната **33** в 10 мл ацетонитрила прибавляли при комнатной температуре 0.34 г (3.5 ммоль) тиоцианата калия и 0.03 г (0.17 ммоль) иодистого калия. Полученную смесь перемешивали в течение суток при комнатной температуре, затем отфильтровывали осадок, фильтрат упаривали. Остаток растворяли в 20 мл хлороформа, промывали 5 мл воды, 5 мл раствора NaCl и сушили сульфатом натрия. Растворитель удаляли, остаток выдерживали

в вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре. Выход 0.32 г (54%), светло-коричневое сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.32 т (6H, CH_3 -фосфонат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 2.07 с (3H, CH_3 -кетон), 4.09–4.17 м (4H, CH_2O -фосфонат), 4.14 с (2H, CH_2SCN), 6.66 д (1H, H^4 -фуран, $J_{\text{HH}} = 2.0$ Гц), 7.07 д (1H, $=\text{CH}$, $J_{\text{PH}} = 22.0$ Гц), 7.50 д (1H, H^5 -фуран, $J_{\text{HH}} = 2.0$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 16.31 д (CH_3 -фосфонат, $^2J_{\text{PC}} = 5.9$ Гц), 29.51 (CH_2SCN), 30.96 (CH_3 -кетон), 63.26 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 5.8$ Гц), 112.68 (SCN), 113.07 д (C^4 -фуран, $^4J_{\text{PC}} = 1.6$ Гц), 121.07 д (C^3 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 4.6$ Гц), 128.25 д ($=\text{CP}$, $^1J_{\text{PC}} = 181.0$ Гц), 131.88 д ($=\text{CH}$, $^2J_{\text{PC}} = 3.1$ Гц), 144.32 д (C^5 -фуран, $^4J_{\text{PC}} = 2.3$ Гц), 144.54 д (C^2 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 7.1$ Гц), 198.92 д ($\text{C}=\text{O}$, $^3J_{\text{PC}} = 19.9$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 12.45 м. д.

4-(3-Азидометилфур-2-ил)-4-(диэтоксифосфорил)бут-3-ен-2-он (35). К раствору 0.52 г (1.6 ммоль) фосфоната **33** в 10 мл ацетонитрила прибавляли при комнатной температуре 0.21 г (3.5 ммоль) азидата натрия и 0.03 г (0.17 ммоль) иодистого калия. Полученную смесь перемешивали 9 ч при 70°C, затем отфильтровывали осадок, фильтрат упаривали. Остаток растворяли в 20 мл хлороформа, промывали 5 мл воды, 5 мл раствора NaCl и сушили сульфатом натрия. После удаления растворителя остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре. Выход 0.20 г (38%), светло-коричневое сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.35 т (6H, CH_3 -фосфонат, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц), 2.11 уш. с (3H, CH_3 -кетон), 4.09–4.20 м (4H, CH_2O -фосфонат), 4.25 уш. с (2H, CH_2N_3), 6.61 д (1H, H^4 -фуран, $J_{\text{HH}} = 1.2$ Гц), 7.14 д (1H, $=\text{CH}$, $J_{\text{PH}} = 22.4$ Гц), 7.58 д (1H, H^5 -фуран, $J_{\text{HH}} = 1.2$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 16.35 д (CH_3 -фосфонат, $^2J_{\text{PC}} = 6.5$ Гц), 30.97 (CH_3 -кетон), 45.57 (CH_2N_3), 63.66 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 5.4$ Гц), 113.99 (C^4 -фуран), 121.75 д (C^3 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 4.7$ Гц), 128.13 д ($=\text{CP}$, $^1J_{\text{PC}} = 180.7$ Гц), 131.81 д ($=\text{CH}$, $^2J_{\text{PC}} = 2.2$ Гц), 144.48 д (C^5 -фуран, $^4J_{\text{PC}} = 2.8$ Гц), 145.13 д (C^2 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 7.2$ Гц), 198.28 д ($\text{C}=\text{O}$, $^3J_{\text{PC}} = 20.9$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 12.87 м. д.

4-(4-Азидометилфур-3-ил)-4-(диэтоксифосфорил)бут-3-ен-2-он (46). К раствору 2.45 г (7.6 ммоль) фосфоната **39** в 50 мл ацетона прибавляли при комнатной температуре 1.00 г (15.2 ммоль) азидата натрия и 0.03 г (0.15 ммоль) иодистого калия. Полученную смесь перемешива-

ли при комнатной температуре в течение недели, затем отфильтровывали осадок, фильтрат упаривали. Остаток растворяли в 60 мл хлороформа, промывали 20 мл воды, 20 мл раствора NaCl и сушили сульфатом натрия. После удаления растворителя остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре. Выход 2.37 г (95%), светло-коричневое сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.30 т (6H, CH_3 -фосфонат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 2.15 уш. с (3H, CH_3 -кетон), 4.09–4.14 м (4H, CH_2O -фосфонат), 4.18 уш. с (2H, CH_2N_3), 7.14 д (1H, $=\text{CH}$, $J_{\text{PH}} = 23.6$ Гц), 7.36 уш. с (1H, H^5 -фуран), 7.41 уш. с (1H, H^2 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 16.31 д (CH_3 -фосфонат, $^2J_{\text{PC}} = 6.0$ Гц), 30.91 (CH_3 -кетон), 44.82 (CH_2N_3), 63.10 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 6.2$ Гц), 117.75 д (C^3 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 7.9$ Гц), 120.57 д (C^4 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 4.7$ Гц), 131.16 д ($=\text{CP}$, $^1J_{\text{PC}} = 179.3$ Гц), 131.93 д ($=\text{CH}$, $^2J_{\text{PC}} = 2.8$ Гц), 141.87 (C^5 -фуран), 142.11 д (C^2 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 6.9$ Гц), 198.57 д ($\text{C}=\text{O}$, $^3J_{\text{PC}} = 21.6$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 14.20 м. д.

Реакция хлорметильных производных 39, 40 с морфолином (общая методика). К раствору 10 ммоль хлорметилфурана **39** или **40** в 30 мл бензола прибавляли при перемешивании 20 ммоль морфолина. Полученную смесь оставляли при комнатной температуре на 4 сут, затем экстрагировали 5%-ной соляной кислотой (3×15 мл). Экстракт подщелачивали до pH = 9, прибавляя небольшими порциями при перемешивании карбонат натрия. Полученную смесь насыщали хлоридом натрия и экстрагировали хлороформом (3×20 мл). Экстракт сушили сульфатом натрия, отгоняли хлороформ, остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре.

4-[4-(N-Морфолинометил)фур-3-ил]-4-(диэтоксифосфорил)бут-3-ен-2-он (44) получали из соединения **39**. Выход 85%, светло-коричневое сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.30 т (6H, CH_3 -фосфонат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 2.16 уш. с (3H, CH_3 -кетон), 2.86 д (4H, NCH_2 -морфолин, $J_{\text{HH}} = 4.8$ Гц), 3.19 с (2H, NCH_2 -фуран), 3.62 д (4H, OCH_2 -морфолин, $J_{\text{HH}} = 4.8$ Гц), 4.05–4.15 м (4H, CH_2O -фосфонат), 6.98 д (1H, $=\text{CH}$, $J_{\text{PH}} = 23.6$ Гц), 7.38 уш. с (1H, H^5 -фуран), 7.39 д (1H, H^2 -фуран, $J_{\text{HH}} = 1.6$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 16.34 д (CH_3 -фосфонат, $^2J_{\text{PC}} = 6.1$ Гц), 30.66 (CH_3 -кетон), 46.40 (NCH_2 -фуран), 53.66 (NCH_2 -морфолин), 62.90 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 6.4$ Гц), 66.84 (OCH_2 -морфолин), 118.65 д (C^3 -фуран, $^2J_{\text{PC}} =$

7.8 Гц), 121.69 д (C⁴-фуран, $^3J_{PC} = 4.8$ Гц), 132.03 д (=CH, $^2J_{PC} = 2.6$ Гц), 132.06 д (=CP, $^1J_{PC} = 178.6$ Гц), 141.05 д (C²-фуран, $^3J_{PC} = 8.5$ Гц), 141.99 (C⁵-фуран), 198.77 д (C=O, $^3J_{PC} = 22.4$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl₃): δ_P 14.89 м. д.

Этиловый эфир 3-[4-(N-морфолинометил)-фур-3-ил]-3-(диэтоксифосфорил)акриловой кислоты (45) получали из соединения **40**. Выход 55%, светло-коричневое сиропообразное вещество. Спектр ЯМР 1H (CDCl₃), δ , м. д.: 1.18 т (3H, CH₃-эфир), 1.29 т (6H, CH₃-фосфонат, $J_{HH} = 7.2$ Гц), 2.85 д (4H, NCH₂-морфолин, $J_{HH} = 4.6$ Гц), 3.22 с (2H, NCH₂-фуран), 3.63 д (4H, OCH₂-морфолин, $J_{HH} = 4.6$ Гц), 4.04–4.15 м (6H, CH₂O-фосфонат, CH₂O-эфир), 6.80 д (1H, =CH, $J_{HH} = 22.8$ Гц), 7.35 уш. с (1H, H⁵-фуран), 7.38 уш. с (1H, H²-фуран). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl₃), δ_C , м. д.: 13.98 (CH₃-эфир), 16.35 д (CH₃-фосфонат, $^2J_{PC} = 6.2$ Гц), 46.43 (NCH₂-фуран), 53.60 (NCH₂-морфолин), 60.87 (CH₂O-эфир), 62.90 д (CH₂OP, $^2J_{PC} = 6.1$ Гц), 66.95 (OCH₂-морфолин), 118.44 д (C³-фуран, $^2J_{PC} = 7.3$ Гц), 121.51 д (C⁴-фуран, $^3J_{PC} = 5.2$ Гц), 132.09 д (=CH, $^2J_{PC} = 11.5$ Гц), 136.12 д (=CP, $^1J_{PC} = 178.9$ Гц), 141.01 д (C²-фуран, $^3J_{PC} = 6.1$ Гц), 141.35 (C⁵-фуран), 164.17 д (C=O, $^3J_{PC} = 28.5$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl₃): δ_P 14.20 м. д.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

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

пользованием оборудования Инжинирингового центра Санкт-Петербургского государственного технологического института и ресурсного центра Санкт-Петербургского государственного университета «Методы анализа состава вещества».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Певзнер Л.М., Поняев А.И. // ЖОХ. 2019. Т. 89. Вып. 1. С. 42. doi 10.1134/S0044460X19010086; Pevzner L.M., Ponyaev A.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2019. Vol. 89. N 1. P. 49. doi 10.1134/S1070363219010080.
2. Певзнер Л.М. // ЖОХ. 2019. Т. 89. Вып. 2. С. 244. doi 10.1134/S0044460X19020124; Pevzner L.M. // Russ. J. Gen. Chem. 2019. Vol. 89. N 2. P. 244. doi 10.1134/S1070363219020129.
3. Pat. US 58409171998A (1998).
4. Levy G.C., Lichter R.L. Nitrogen-15 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. New York: Wiley Interscience, P. 102.
5. Мельников В.В., Баева Л.Ф., Гидаспов Б.В. // Ж. прикл. спектр. 1973. Т. 18. Вып. 1. С. 87.
6. Певзнер Л.М. // ЖОХ. 2011. Т. 81. Вып. 1. С. 58; Pevzner L.M. // Russ. J. Gen. Chem. 2011. Vol. 81. N 1. P. 56. doi 10.1134/S1070363211010099
7. Пудовик А.И., Батыева Э.С., Низамов И.С., Заметдинова Г.У., Альфонсов В.А. // Изв. АН СССР. 1988. № 2. С. 469; Pudovik A.I., Batyeva E.S., Nizamov I.S., Zameddinova G.U., Al'fonsov V.A. // Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci. 1988. Vol. 37. N 2. P. 389.

Synthesis and Some Reactions of 2(3)-Furoyl Phosphonates Functionalized at the Neighboring Position of the Furan Ring

L. M. Pevzner* and N. B. Sokolova

St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Moskovskii pr. 26, St. Petersburg, 190013 Russia

*e-mail: pevzner_lm@list.ru

Received February 8, 2019; revised February 8, 2019; accepted February 14, 2019

Reactions of 2- and 3-furoyl chlorides having chloromethyl or butylthiomethyl group in the adjacent position of the furan ring, and also of analogous *N*-morpholinomethylfuroyl chloride hydrochlorides with triethyl phosphite are studied. Synthesized chloromethylfuroyl phosphonates in the reactions with sodium azide and potassium thiocyanate form corresponding products of nucleophilic substitution in the case of 4-chloromethyl-3-furoyl phosphonate. In the reaction of 3-chloromethyl-2-furoyl phosphonate with sodium azide simultaneously with nucleophilic substitution cleavage of P–C bond takes place. Potassium thiocyanate in the reaction with this substance forms 3-thiocyanatomethyl-2-furoyl phosphonate. All stable furoyl phosphonates synthesized enter the Wittig reaction with resonance-stabilized phosphoranes to give phosphorylated furylalkenes. If these compounds contain chloromethyl group in the furan ring, they react with sodium azide and potassium thiocyanate to give corresponding products of nucleophilic substitution. Analogously, in the reaction with morpholine at room temperature aminomethyl derivatives are obtained.

Keywords: furoyl chlorides, Arbuzov reaction, furoyl phosphonates, Wittig reaction, nucleophilic substitution