

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ МЕРКАПТОМЕТИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЭФИРОВ 3-(ФУРИЛ)-3-(ДИЭТОКСИФОСФОРИЛ)АКРИЛОВЫХ КИСЛОТ

© 2021 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 28 июня 2021 г.
После доработки 28 июня 2021 г.
Принято к печати 10 июля 2021 г.

Эфиры *E*-3-(фурил)-3-(диэтоксифосфорил)акриловых кислот, содержащие меркаптометильную группу в положении фуранового кольца, соседствующем с алкеновым фрагментом, легко генерируются в водно-этанольной среде действием эквивалента гидроокиси калия на соответствующую тиурониевую соль. Они очень легко присоединяются по двойной связи алкенового фрагмента с образованием дигидротиопирано[3,4-*b*]фуранов, дигидротиопирано[4,3-*b*]фуранов или дигидротиопирано[3,4-*c*]фуранов в зависимости от относительного расположения заместителей в фурановом кольце. Циклизация стерически загруженного эфира 3-(3-метил-4-меркаптометил-5-*трет*-бутилфуран-4-ил)-3-(диэтоксифосфорил)-акриловой кислоты приводит формированию аннелированной системы дигидротиено[3,4-*c*]фурана.

Ключевые слова: фурилакрилаты, тиурониевые соли, меркаптометилфураны, внутримолекулярное нуклеофильное присоединение, дигидротиопиранофураны, дигидротиенофураны

DOI: 10.31857/S0044460X21080114

Интерес к предельным гетероциклам, аннелированным с фурановым кольцом, был проявлен сравнительно давно при попытках синтезировать нуклеотиды, у которых один из остатков фосфорной кислоты в дифосфате дезоксирибозы был заменен на тиопирановый цикл [1]. Для построения аннелированной гетероциклической системы использовали циклизацию разветвленно-цепного тиосахара, который сам по себе труднодоступен. В дальнейшем были использованы более удобные подходы к получению 7*H*-тиопирано[3,4-*b*]фуранов, включающие ацилоиновою конденсацию 3-гидрокситетрагидропиран-4-она с 1,3-дикетонами [2] и реакцию Принса между 6-меркаптогексен-1-олом и ароматическими альдегидами [3]. Однако эти методы также достаточно трудоемки, и функционализация тиопиранового цикла

при их использовании практически невозможна. В дальнейшем для построения указанной гетероциклической системы была использована внутримолекулярная конденсация Кляйзена с участием этоксикарбонилметилтиоксометильного фрагмента, введенного в соседствующее со сложноэфирной группой положение фуранового кольца [4]. Однако оказалось, что реакция очень чувствительна к наличию других СН-кислотных центров в молекуле. В результате доступным оказался сравнительно небольшой ряд гидротиопиранофуранов, имеющих сложноэфирную и гидроксильную или алкоксигруппу в тиопирановом кольце.

Вместе с тем, постоянный интерес к указанным аннелированным гетероциклам показывает, что от подобных структур можно ожидать проявления высокой биологической активности. Следовательно

Схема 1.

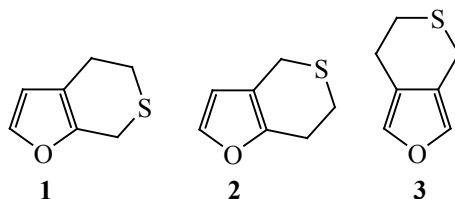
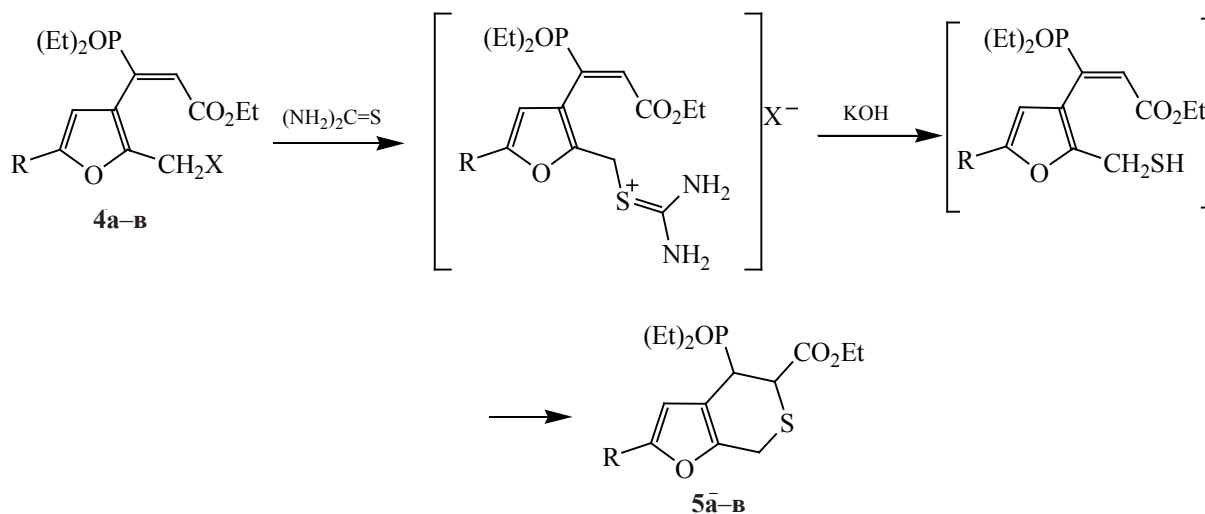


Схема 2.



R = H, X = Cl (**4a**); R = *t*-Bu, X = Br (**4б**); R = X = Br (**4в**); R = H (**5a**), *t*-Bu (**5б**), Br (**5в**).

но, разработка новых методов их построения является актуальной задачей.

Ранее нами было изучено присоединение бутантиола к эфирам 3-(фурил)-3-(диэтоксифосфорил)-акриловой кислоты [Певзнер Л.М., ЖОХ, 2017, т. 87, вып. 6]. Оказалось, что эта реакция протекает очень легко в присутствии следовых количеств гидроксида калия при комнатной температуре. Хотя процесс не отличался региоселективностью, мы решили попытаться использовать внутримолекулярный вариант этой реакции, генерируя мепкаптометильную группу путем разложения соответствующей тиурониевой соли эквивалентом гидроксида калия в водно-этанольной среде. Можно было ожидать преимущественного образования аннелированных систем, содержащих дигидропирановый и фурановый циклы поскольку предельные пятичленные циклы аннелируются к фурановому кольцу достаточно трудно [5].

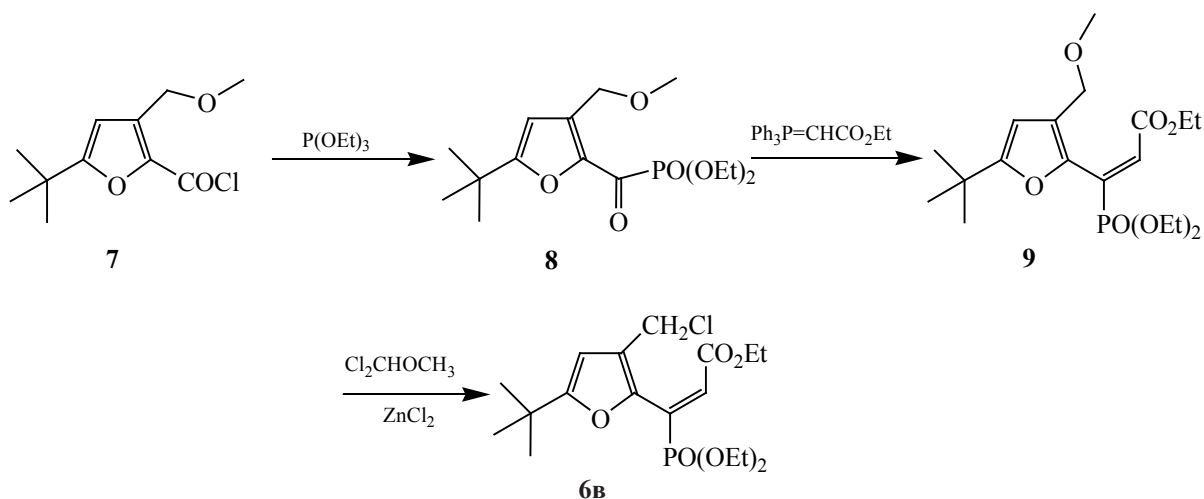
Существует три варианта сочленения дигидропиранового и фуранового циклов: [3,4-*b*]

(**1**), [4,3-*b*] (**2**) и [3,4-*c*] (**3**), в которых атом серы непосредственно не связан с фурановым кольцом (схема 1).

В качестве исходных соединений для получения веществ с типом аннелирования **1** были выбраны синтезированные ранее фосфорилированные галогенметильные производные фурилакрилатов **4a–в** [6, 7]. Получение тиурониевых солей проводили кипячением этанольных растворов этих соединений с 10%-ным мольным избытком тиомочевины. В случае хлорида **4a** реакция завершалась в течение 9 ч, тогда как бромиды **4б, в** реагировали в течение 4 ч. После этого раствор тиурониевой соли обрабатывали 1 эквивалентом 20%-ного водного раствора гидроксида калия и полученную смесь кипятили в течение 4 ч (схема 2).

В спектрах ЯМР ^{31}P продуктов реакции сигнал ядра фосфора наблюдается в интервале 23.5–24.3 м. д., характерном для предельных фосфонатов. В спектрах ЯМР ^1H около 3.5–3.7 м. д. присутствует сигнал протонов АВ-системы, расщеплен-

Схема 3.



ной дополнительно от фосфора, с константами J_{AB} 16 Гц и J_{PH} 4–5 Гц, которые были отнесены к фрагменту фуран- CH_2S . Сигнал соответствующего ядра углерода располагается при 21.9–22.3 м. д. ($^4J_{PC}$ 2.3–2.5 Гц). Сигнал протона H^4 тиопиранового фрагмента регистрируется в спектрах соединений **5б, в** в виде уширенного дублета при 3.69 м. д. (J_{PH} 20.0 и 23.6 Гц соответственно). В спектре соединения **5а** он сильно перекрывается с сигналом соседнего протона H^5 . Дублет соответствующего ядра углерода C^4 находится при 35.9–36.4 м. д. ($^1J_{PC}$ 142.8–143.3 Гц). Сигнал углерода C^5 обнаруживается при 40.7–40.9 м. д. ($^2J_{PC}$ 2.1–2.3 Гц). Сигнал ядра углерода карбонильной группы имеет сдвиг около 170 м. д., характерный для насыщенных карбоновых кислот. Он расщеплен от фосфора с константой $^3J_{PC}$ 14–17 Гц.

Таким образом, полученные спектральные данные однозначно доказывают, что в ходе реакции происходит формирование насыщенного шестичленного гетероцикла, содержащего сульфидный атом серы. Выходы соединений **5а–в** составили 30, 86 и 14% соответственно. Отсюда следует, что присутствие атома брома в α -положении фуранового кольца, видимо, вызывает проявление побочных направлений, связанных с расщеплением связи C–Br и разрушением фуранового кольца. Напротив, введение *трет*-бутильной группы стабилизирует систему.

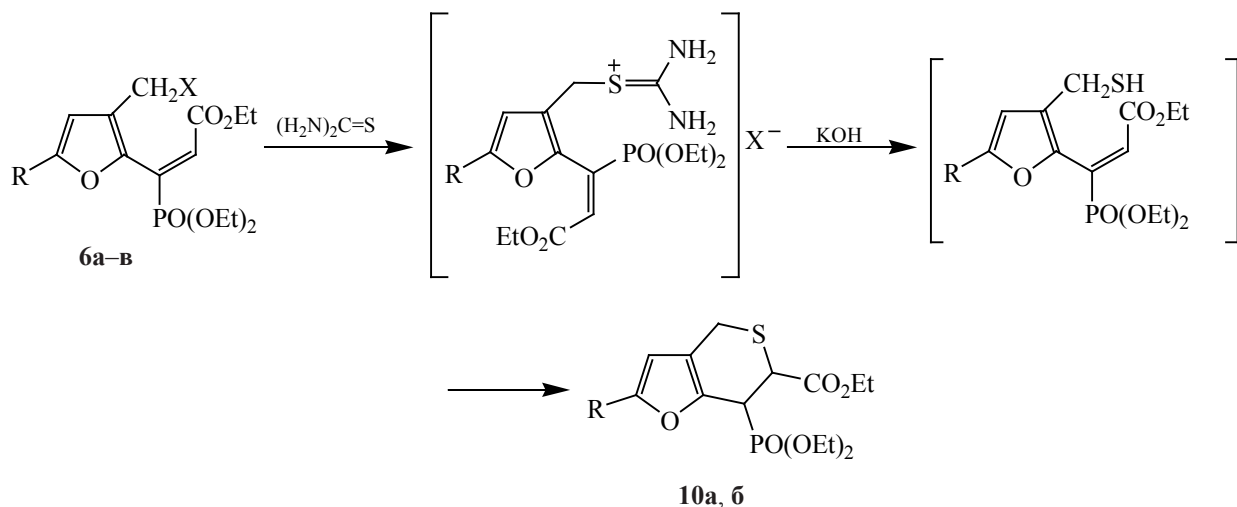
Реакция внутримолекулярной циклизации с образованием фрагмента **2** была изучена на при-

мере известных фурилакрилатов **6а, б** [6, 7] и 5-*трет*-бутильного производного **6в** синтезированного по следующей схеме из описанного ранее хлорангидрида **7** [Певзнер Л.М., ЖОХ, 2003, т. 73, вып. 11].

Его фосфорилирование триэтилфосфитом в бензоле при 60–70°C в течение 4 ч привело к образованию ацилфосфоната **8**. Последний был введен в реакцию Виттига с этоксикарбонилметилтрифенилфосфораном, в результате которой был получен эфир *E*-3-(фурил)-3-(диэтоксифосфорил)-акриловой кислоты **9** (схема 3). Эфир **9** обработкой дихлорметилметилловым эфиром в хлороформе при 40°C в присутствии следовых количеств хлорида цинка был превращен в целевое хлорметильное производное **6в**. Подробное описание синтеза и спектральные характеристики полученных соединений приведены в Экспериментальной части.

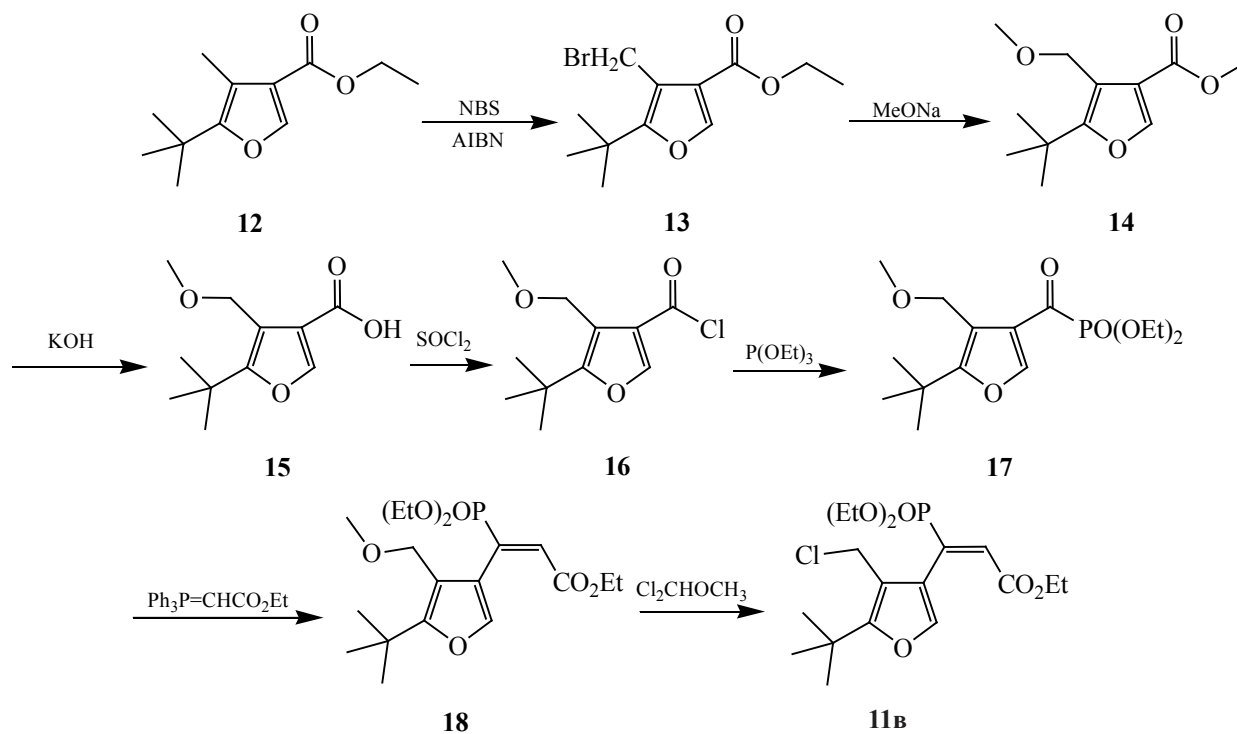
Получение тиурониевой соли и ее разложение (схема 4) проводили как описано выше. В спектрах ЯМР ^{31}P полученных соединений сигнал ядра фосфора наблюдается при 21.8–21.9 м. д., что характерно для предельных фосфонатов, связанных через углеродный атом с α -положением фуранового кольца. В спектре ЯМР ^1H соединений **10а, б** наблюдается сигнал протонов, образующих АВ-систему, расщепленную дополнительно от ядра фосфора. При этом сигнал протона H_A , расположенный в более сильном поле, имеет меньшую константу спин-спинового взаимодействия с ядром фосфора, чем сигнал протона H_B . Кроме того, в

Схема 4.



R = H, X = Cl (**6a**); R = X = Br (**66**); R = *t*-Bu, X = Cl (**6b**); R = H (**10a**), *t*-Bu (**106**).

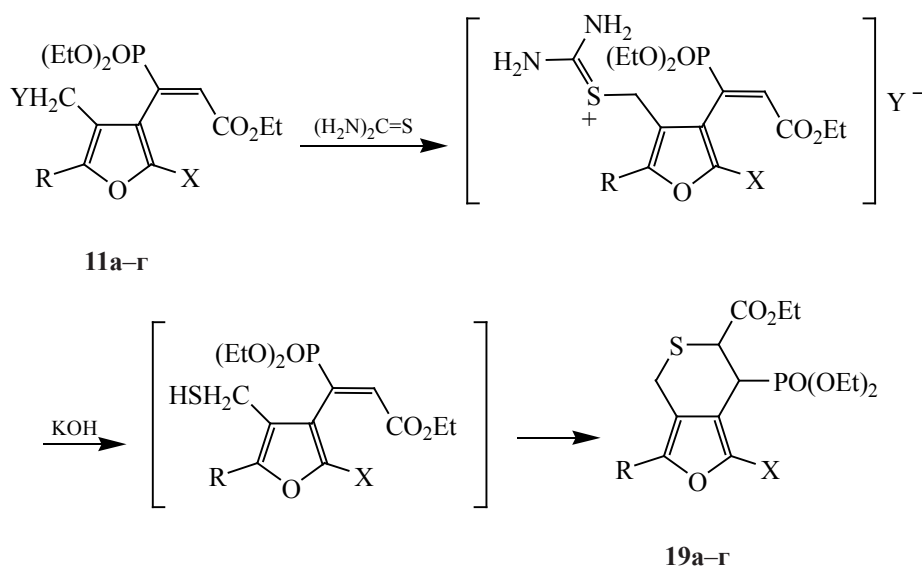
Схема 5.



спектре соединения **10a** сигнал протона H_B дополнительно расщеплен от протона H^6 тиопиранового кольца с J_{HH} 1.6 Гц. В соединении **106** взаимодействие более слабое, и вместо дополнительной кон-

станты в спектре наблюдается уширение. Сигнал соответствующего ядра углерода C^4 располагается при 22.8–22.9 м. д. ($^4J_{PC}$ 2.3 Гц). Сигнал протона H^7 проявляется при 3.83–3.89 м. д. (J_{PH} 22.0–22.4 Гц),

Схема 6.



R = X = H, Y = Cl (**11a**); R = X = Y = Br (**11б**); R = *t*-Bu, X = H, Y = Cl (**11в**); R = *t*-Bu, X = Y = Br (**11г**); R = X = H (**19a**); R = X = Br (**19б**); R = *t*-Bu, X = H (**19в**); R = *t*-Bu, X = Br (**19г**).

а сигнал соответствующего ядра углерода – при 36.4–37.7 м. д. ($^1J_{\text{PC}}$ 141.7–142.4 Гц). Сигнал ядра углерода C⁶ наблюдается при 41.3–41.6 м. д. ($^2J_{\text{PC}}$ 2.1–2.3 Гц), а сигнал карбонильного ядра углерода около – 170 м. д. ($^3J_{\text{PC}}$ 15.3–15.5 Гц).

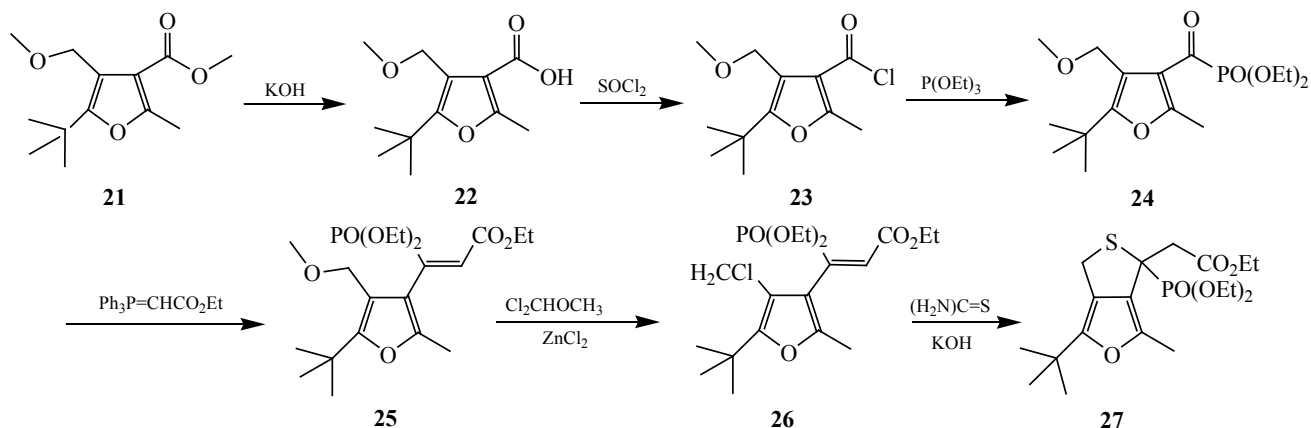
Полученные данные свидетельствуют о том, что и в данном случае происходит образование насыщенного гетероциклического фрагмента, имеющего сульфидный атом серы. Качественно, влияние заместителей проявляется так же, как и при циклизации, рассмотренной выше. Незамещенное соединение **6a** дает продукт циклизации **10a** с выходом 28%, бромид **6б** в условиях реакции полностью разлагается, а в случае 5-*трет*-бутильного производного **6в** соединение **10б** образуется с выходом 51%.

Внутримолекулярная циклизация с образованием фрагмента **3** была изучена на примере известных соединений **11a, б, г** [6, 7], и специально синтезированного вещества **11в** (схема 5). Получение последнего соединения начинали с бромирования известного эфира 4-метил-5-*трет*-бутилфуран-3-карбоновой кислоты **12** [7] N-бромсукцинимидом. Образовавшееся 4-бромметильное производное **13** обработкой

метилатом натрия в смеси метанола с бензолом было превращено в эфир 4-метоксиметил-5-*трет*-бутилфуран-3-карбоновой кислоты **14**. Щелочным гидролизом последнего была получена кислота **15**, из которой действием хлористого тионила был получен хлорангидрид **16**. Он был введен в реакцию Арбузова с триэтилфосфитом в бензоле при 60°C в мольном соотношении хлорангидрид:фосфит = 1:1.5. Фосфорилирование продолжалось 4 ч и завершалось образованием ацилфосфоната **17**, существующего в виде двух конформеров в соотношении 1:0.5 с химическими сдвигами сигналов фосфора –3.04 и –4.30 м. д. соответственно. В основном конформере дублет карбонильного ядра углерода наблюдается при 193.84 м. д. ($^1J_{\text{PC}}$ 178.2 Гц), а в минорном конформере – при 202.49 м. д. ($^1J_{\text{PC}}$ 192.8 Гц). Удвоенные сигналы наблюдались также для протонов и ядер углерода метоксиметильной и *трет*-бутильной групп.

Ацилфосфонат **17** был введен в реакцию Виттига с этоксиметилентрифенилфосфораном, что привело к образованию 3-(фурил)-3-(диэтоксифосфорил)акрилата **18** (схема 5). Заменой метоксиметильной группы в этом соединении на хлорметильную действием дихлорметилметилового эфира в присутствии хлористого цинка было

Схема 7.



синтезировано целевое соединение **11в**. Методики синтеза и спектральные данные подробно приведены в Экспериментальной части.

Получение тиурониевых солей из соединений **11а–г** и их разложение проводили аналогично рассмотренным выше случаям (схема 6).

Сигнал ядра фосфора в спектрах ЯМР ^{31}P полученных соединений наблюдается при 20.7–24.3 м. д., т. е. в области, характерной для насыщенных фосфонатов. Во всех случаях в спектре ЯМР ^1H наблюдали сигналы протонов АВ-системы протонов фрагмента C^4H_2 с характерной константой около 15 Гц. Если положение 2 фуранового кольца было занято *трет*-бутильной группой, то дополнительно проявляются константы взаимодействия каждого из этих протонов с ядром фосфора. Сигнал углерода C^4 проявляется в пределах 20.1–23.4 м. д. и от фосфора не расщепляется. Сигнал ядра углерода C^7 , непосредственно связанного с фосфором, располагается в пределах 31.6–34.6 м. д. ($^1J_{\text{PC}}$ 134–147 Гц), а сигнал углерода C^6 – в области 37–41 м. д. ($^2J_{\text{PC}}$ 0–4 Гц). Сигнал соседнего ядра карбонильного углерода находится в области 168–170 м. д. ($^3J_{\text{PC}}$ 12–19 Гц), характерной для насыщенных карбоновых кислот. Таким образом, и в данном случае внутримолекулярное нуклеофильное присоединение SH-группы приводит к формированию насыщенного шестичленного гетероцикла, содержащего сульфидный атом серы.

Выходы продуктов циклизации **19а–г** различаются значительно меньше, чем в структурах с

типами аннелирования **1** и **2**. Так, соединение **19а** со свободными положениями 2 и 5 фуранового кольца было получено с выходом 61%. В случае дибромиды **19б** выход снизился до 49%, а для соединения **19г**, имеющем бром и *трет*-бутильную группу он составил 63%, тогда как для соединения **19в**, имеющем только *трет*-бутильный заместитель он увеличился до 74%. Таким образом, и в случае аннелирования типа **3** качественно прослеживается аналогичное влияние заместителей на выход продукта циклизации.

Представляло интерес также выяснить, насколько размер заместителей в положениях 2 и 5 фуранового кольца будет сказываться на строении продуктов циклизации. С этой целью был синтезирован 3-(2-метил-4-хлорметил-5-*трет*-бутил-3-фуранил)-3-(диэтоксифосфорил)акрилат **20** и исследован процесс его циклизации (схема 7). Синтез целевого соединения начинали исходя из описанного эфира **21** [Певзнер Л.М., ЖОХ, 2002, т. 72, вып. 7]. Его щелочным гидролизом была получена кислота **22**, которая действием хлористого тионила была превращена в хлорангидрид **23**. Фосфорилирование последнего проводили действием триэтилфосфита в мольном соотношении хлорангидрид:фосфит = 1:1.5 в бензоле при 60–70°C в течение 4 ч. Ядро фосфора в образовавшемся фурилфосфонате **24** резонирует при –2.64 м. д. Сигнал ядра углерода, связанного с фосфором, регистрируется при 195.99 м. д. ($^1J_{\text{PC}}$ 180.5 Гц).

Полученный фосфонат **24** вводили в реакцию Виттига с этоксикарбонилметилтрифенилфос-

фораном в бензоле при кипячении. Неожиданно оказалось, что вместо обычного продукта *E*-конфигурации в этом случае образуется *Z*-изомер **25** (схема 7). Константа спин-спиновой взаимодействия между протоном при двойной связи и ядром фосфора в этом случае имеет характерное для *транс*-конфигурации значение 43.6 Гц, тогда как обычно наблюдаемая для продуктов *E*-конфигурации величина составляет 21–23 Гц. Напротив, константа взаимодействия $^3J_{PC}$ между ядром фосфора и карбонильным углеродом вместо обычно наблюдаемого значения 27–29 Гц уменьшилась до 8.2 Гц. Таким образом, оказалось, что увеличение стерической загруженности фуранового кольца приводит к изменению конфигурации продукта в реакции Виттига. При этом более термодинамически выгодным становится соединение, у которого фосфонатная и сложноэфирная группы имеют *цис*-расположение относительно двойной связи.

Соединение **25** обработкой дихлорметилметилловым эфиром в присутствии хлористого цинка было превращено в хлорметильное производное **26**. Строение алкенового фрагмента при этом не изменилось. Взаимодействие с тиомочевинной и гидролиз тиурониевой соли проводили аналогично описанным ранее случаям. В спектре ЯМР ^{31}P выделенного продукта наблюдали сигнал ядра фосфора при 22.36 м. д., характерный для предельных фосфонатов. В спектре ЯМР 1H наблюдается сигнал протонов АВ-системы, дополнительно расщепленной от фосфора с параметрами δ_{HA} 2.98 м. д., δ_{HB} 3.10 м. д., J_{PA} 6.0, J_{PB} 13.6, J_{AB} 14.6 Гц. Сигнал соответствующего ядра углерода располагается при 29.51 м.д. с константой J_{PC} 7.9 Гц. Сигнал ядра углерода, непосредственно связанного с фосфором, находится при 49.75 м. д. ($^1J_{PC}$ 157.9 Гц). Анализ спектра DEPT показывает, что протона при этом атоме углерода нет. Кроме того, при 3.97 м. д. в спектре ЯМР 1H располагается сигнал протона метиленовой группы при сере с константами J_{AB} 15.0 и J_{PA} 4.6 Гц. Второй компонент этой АВ-системы, видимо, перекрывается с сигналами протонов групп OCH_2 и вследствие этого не был идентифицирован. Сигнал соответствующего ядра углерода располагается при 39.42 м. д. (J_{PC} 5.1 Гц). Полученные спектральные данные показывают, что в данном случае полученный продукт можно описать структурой **27**, в которой фурановое

кольцо аннелировано с предельным пятичленным гетероциклом. Можно предположить, что из-за сильной стерической загруженности кольца алкеновый фрагмент не может развернуться в положение, при котором становится возможной атака меркапид-иона на атом углерода боковой цепи, соседствующий со сложноэфирной группой. В результате происходит присоединение в обратном направлении, сходное с тем, которое наблюдается в реакции бутантиола с 3-(фурил)-3-(диэтоксифосфорил)акрилатами [Певзнер Л.М., ЖОХ, 2017, т. 87, вып. 6]. Выход продукта **27** составил 72%.

Таким образом, меркаптометильные производные *E*-3-(фурил)-3-(диэтоксифосфорил)акрилатов в момент образования вступают в реакцию внутримолекулярного нуклеофильного присоединения по двойной связи акрилата с образованием дигидро-5*H*-тиопирано[3,4-*b*]фуранов, дигидро-4*H*-тиопирано[4,3-*b*]фуранов или дигидро-4*H*-тиопирано[3,4-*c*]фуранов в зависимости от относительного расположения меркаптометильной группы и алкенового фрагмента в фурановом кольце. В случае сильно стерически загруженного тризамещенного ацилфосфоната в результате реакции Виттига неожиданно образуется *Z*-3-(фурил)-3-(диэтоксифосфорил)акрилат. Полученное на его основе меркаптометильное производное циклизуется с образованием 4*H*,6*H*-тиено[3,4-*c*]фуранового фрагмента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

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

Диэтил-3-метоксиметил-5-*трет*-бутил-2-фуроилфосфонат (8). К раствору 2.08 г 3-метоксиметил-5-*трет*-бутил-2-фуроилхлорида **7** в 30 мл бензола прибавляли 2.4 мл триэтилфосфита и полученную смесь нагревали 4 ч при 60–70°C. После удаления легколетучих веществ остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре. Выход 2.85 г (95%), светло-коричневое сиропообразное вещество. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 1.34 с (9H, CH_3 -*трет*-бутил), 1.38 т (6H, CH_3 -фосфонат, J_{HH} 7.2 Гц), 3.42 с (3H, CH_3O), 4.29 д. к (4H, CH_2O -фосфонат, J_{HH} 7.2, J_{PH} 14.8 Гц), 4.66 с (2H, OCH_2 -фуран), 6.42 д (1H, H^4 -фуран,

J_{PH} 1.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C , м. д.: 16.48 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{PC}$ 5.8 Гц), 28.65 (CH_3 -*трет*-бутил), 33.49 (С-четв., *трет*-бутил), 58.90 (CH_3O), 63.73 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{PC}$ 7.2 Гц), 66.88 (OCH_2 -фуран), 107.01 д (C^4 -фуран, $^4J_{PC}$ 2.1 Гц), 138.54 д (C^3 -фуран, $^3J_{PC}$ 9.2 Гц), 146.16 д (C^2 -фуран, $^2J_{PC}$ 60.4 Гц), 171.19 (C^5 -фуран), 185.50 д ($C=O$, $^1J_{PC}$ 184.9 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$): δ_P -1.14 м. д.

Этиловый эфир 3-(3-метоксиметил-5-*трет*-бутилфур-2-ил)-3-(диэтоксифосфорил)акриловой кислоты (9). К раствору 2.85 г фурилфосфоната **8** в 30 мл бензола прибавляли при перемешивании 3.6 г этоксикарбонилметилентрифенилфосфорана и полученную смесь кипятили 10 ч. Горячую смесь разбавляли 100 мл гексана и перемешивали 30 мин, после чего оставляли на ночь. Отфильтровывали окись трифенилфосфина, фильтрат пропускали через слой силикагеля и упаривали досуха. Остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре. Выход 2.23 г (65%), светло-желтое сиропобразное вещество. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 1.21 т (3H, CH_3 -эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 1.26 с (9H, CH_3 -*трет*-бутил), 1.29 т (6H, CH_3 -фосфонат, J_{HH} 7.2 Гц), 3.29 с (3H, CH_3O), 4.07–4.14 м (6H, CH_2O -эфир, CH_2O -фосфонат), 4.16 д (2H, OCH_2 -фуран, J_{PH} 1.6 Гц), 6.13 с (1H, H^4 -фуран), 6.90 д (1H, CH , J_{PH} 22.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C , м. д.: 14.06 (CH_3 -эфир), 16.26 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{PC}$ 6.5 Гц), 28.88 (CH_3 -*трет*-бутил), 32.74 (С-четв., *трет*-бутил), 58.06 (CH_3O), 61.01 (CH_2O -эфир), 62.77 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{PC}$ 5.8 Гц), 66.64 уш. с (OCH_2 -фуран), 104.60 (C^4 -фуран), 124.76 д (C^4 -фуран, $^3J_{PC}$ 7.2 Гц), 132.90 д ($PC=$, $^1J_{PC}$ 174.6 Гц), 133.64 д ($=CH$, $^2J_{PC}$ 10.2 Гц), 140.69 (C^2 -фуран, $^2J_{PC}$ 5.9 Гц), 164.33 д ($C=O$, $^3J_{PC}$ 26.4 Гц), 165.56 д (C^5 -фуран, $^4J_{PC}$ 1.8 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$): δ_P 13.14 м. д.

Этиловый эфир 3-(3-[хлорметил-5-*трет*-бутилфур-2-ил)-3-(диэтоксифосфорил)акриловой кислоты (10). К раствору 2.23 г акрилата **9** в 25 мл хлороформа прибавляли при перемешивании 2 мл дихлорметилметилового эфира и 0.05 г хлористого цинка. Реакционную массу нагревали при 35–40°C 8 ч, затем промывали 10 мл воды, 10 мл насыщенного раствора бикарбоната натрия, 10 мл раствора $NaCl$ и сушили сульфатом натрия. Высу-

шенный раствор фильтровали через слой силикагеля и упаривали. Остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре. Выход 1.94 г (86%), светло-желтого сиропобразного вещества. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 1.19 т (3H, CH_3 -эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 1.25 с (9H, CH_3 -*трет*-бутил), 1.26–1.34 м (6H, CH_3 -фосфонат), 4.06–4.15 м (6H, CH_2O -эфир, CH_2O -фосфонат), 4.39 с (2H, $ClCH_2$ -фуран), 6.13 с (1H, H^4 -фуран), 6.94 д (1H, CH , J_{PH} 21.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C , м. д.: 13.98 (CH_3 -эфир), 16.22 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{PC}$ 6.3 Гц), 28.80 (CH_3 -*трет*-бутил), 32.75 (С-четв., *трет*-бутил), 37.84 ($ClCH_2$), 61.21 (CH_2O -эфир), 63.06 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{PC}$ 5.8 Гц), 105.13 (C^4 -фуран), 123.30 д (C^4 -фуран, $^3J_{PC}$ 6.4 Гц), 132.08 д ($=CH$, $^2J_{PC}$ 9.7 Гц), 132.42 д ($PC=$, $^1J_{PC}$ 174.6 Гц), 140.63 (C^2 -фуран, $^2J_{PC}$ 7.4 Гц), 164.06 д ($C=O$, $^3J_{PC}$ 26.1 Гц), 165.79 д (C^5 -фуран, $^4J_{PC}$ 2.1 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$): δ_P 12.51 м. д.

Этиловый эфир 4-бромметил-5-*трет*-бутилфур-3-карбоновой кислоты (13). Смесь 3.53 г этилового эфира 4-метил-5-*трет*-бутилфур-3-карбоновой кислоты, 3.30 г *N*-бромсукцинимид, 0.1 г азобис(изобутиронитрила) и 50 мл четыреххлористого углерода кипятили 6 ч и оставляли на ночь. На следующий день отфильтровывали сукцинимид и отгоняли четыреххлористый углерод. Остаток перегоняли в вакууме. Выход 4.42 г (88%), бесцветная вязкая жидкость, т. кип. 111°C (1 мм рт. ст.). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 1.35 т (3H, CH_3 -эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 1.37 с (4.5H, CH_3 -*трет*-бутил), 1.38 с (4.5H, CH_3 -*трет*-бутил), 4.32 к (2H, CH_2O -эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 4.73 с (1H, CH_2Br), 4.87 с (1H, CH_2Br), 7.84 с (1H, H^2 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C , м. д.: 14.28 (CH_3 -эфир), 23.63 (CH_2Br), 29.05 (CH_3 -*трет*-бутил), 29.21 (CH_3 -*трет*-бутил), 34.66 (С-четв., *трет*-бутил), 60.28 (CH_2O -эфир), 115.13 (C^4 -фуран), 117.87 (C^3 -фуран), 146.02 (C^2 -фуран), 161.99 ($C=O$), 163.05 (C^5 -фуран).

Метилловый эфир 4-метоксиметил-5-*трет*-бутилфур-3-карбоновой кислоты (14). Растворили 0.35 г натрия в 5 мл метанола и к полученному раствору прибавляли раствор 4.42 г бромида **13** в 50 мл бензола и 0.2 г иодида калия. Полученную смесь кипятили при перемешивании 12 ч, затем отфильтровывали осадок. Фильтрат упаривали, остаток растворяли в 50 мл этилацетата,

промывали 15 мл воды, 15 мл раствора NaCl и сушили сульфатом натрия. Перегонкой в вакууме получали 2.68 г (80%) соединения **14** в виде подвижного масла с т. кип. 92°C (1 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.36 с (9H, CH_3 -*трет*-бутил), 3.39 с (3H, CH_3O), 3.80 с (3H, CH_3OCO), 4.62 с (2H, CH_2O), 7.82 с (1H, H^2 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 29.32 (CH_3 -*трет*-бутил), 34.36 (С-четв., *трет*-бутил), 51.17 (CH_3O), 57.88 (CH_3OCO), 62.84 (CH_2O), 114.18 (C^4 -фуран), 118.60 (C^3 -фуран), 145.59 (C^2 -фуран), 162.86 ($\text{C}=\text{O}$), 163.93 (C^5 -фуран).

4-Метоксиметил-5-трет-бутилфуран-3-карбоновая кислота (15). Смесь 3.08 г эфира **14**, 1 г гидроксида калия, 5 мл воды и 25 мл этанола кипятили 6 ч. После этого реакционную массу упаривали, остаток растворяли в 40 мл воды, промывали 10 мл этилацетата и подкисляли до pH 2. Выпавшее масло постепенно кристаллизовалось. Его растворяли в 40 мл хлороформа, промывали 10 мл раствора NaCl и сушили сульфатом натрия. Растворитель отгоняли и получали 2.04 г (71%) кислоты **15**, т. пл. 53°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: общие сигналы, 1.36 с (3H, CH_3 -*трет*-бутил), 1.38 с (3H, CH_3 -*трет*-бутил), 1.40 с (3H, CH_3 -*трет*-бутил), 7.96 с (1H, H^2 -фуран), 11.42 уш. с (1H, COOH); **основной конформер**, 3.41 с (3H, CH_3O), 4.66 с (2H, CH_2O); **минорный конформер**, 3.39 с (3H, CH_3O), 4.53 с (2H, CH_2O). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: общие сигналы, 28.42 (CH_3 -*трет*-бутил), 29.34 (CH_3 -*трет*-бутил), 29.62 (CH_3 -*трет*-бутил), 34.13 (С-четв., *трет*-бутил), 34.40 (С-четв., *трет*-бутил), 34.70 (С-четв., *трет*-бутил); **основной конформер**, 51.75 (CH_3O), 62.86 (CH_2O), 113.83 (C^4 -фуран), 118.61 (C^3 -фуран), 147.22 (C^2 -фуран), 163.11 (C^5 -фуран), 168.48 ($\text{C}=\text{O}$); **минорный конформер**, 51.85 (CH_3O), 64.12 (CH_2O), 112.63 (C^4 -фуран), 114.68 (C^3 -фуран), 157.34 (C^2 -фуран), 164.66 (C^5 -фуран), 169.45 ($\text{C}=\text{O}$). Соотношение конформеров 1:0.8.

Хлорангидрид 4-метоксиметил-5-трет-бутилфуран-3-карбоновой кислоты (16). К раствору 1.97 г кислоты **15** в 15 мл бензола прибавляли при перемешивании 1 мл хлористого тионила и 3 капли ДМФА. Полученную смесь кипятили при перемешивании 5 ч, затем перегоняли в вакууме. Выход 1.61 г (87%), т. кип. 102°C (1 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.39 с (3H, CH_3 -

трет-бутил), 3.39 с (3H, CH_3O), 4.54 с (2H, CH_2O), 8.11 с (1H, H^2 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 29.23 (CH_3 -*трет*-бутил), 29.33 (CH_3 -*трет*-бутил), 34.35 (С-четв., *трет*-бутил), 34.43 (С-четв., *трет*-бутил), 114.12 (C^4 -фуран), 124.12 (C^3 -фуран), 151.60 (C^2 -фуран), 159.13 ($\text{C}=\text{O}$), 163.54 (C^5 -фуран).

Диэтил-4-метоксиметил-5-трет-бутил-3-фурилфосфонат (17). Раствор 1.61 г хлорангидрида **16** и 1.9 мл триэтилфосфита в 40 мл бензола нагревали при перемешивании при 60–70°C 4 ч. После удаления легколетучих веществ остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре. Выход 2.30 г (99%), светло-коричневое сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: общие сигналы: 1.32–1.36 м (9H, CH_3 -эфир, CH_3 -фосфонат), 1.37 с (9H, CH_3 -*трет*-бутил), 4.17–4.30 м (6H, CH_2O -эфир, CH_2O -фосфонат), 8.68 с (1H, H^2 -фуран); **основной конформер**, 3.37 с (3H, CH_3O), 4.60 с (2H, CH_2O -фуран); **минорный конформер**, 3.25 с (3H, CH_3O), 4.55 с (2H, CH_2O -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: общие сигналы, 29.23 (CH_3 -*трет*-бутил), 29.33 (CH_3 -*трет*-бутил), 34.35 (С-четв., *трет*-бутил), 34.42 (С-четв., *трет*-бутил), 113.83 д (C^4 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 5.9 Гц), 126.33 д (C^3 -фуран, $^2J_{\text{PC}}$ 69.2 Гц), 152.75 д (C^2 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 4.1 Гц), 163.54 (C^5 -фуран); **основной конформер**, 16.34 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 5.7 Гц), 57.95 (CH_3O), 62.84 (CH_2O -фуран), 63.89 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 7.0 Гц), 193.84 д ($\text{C}=\text{O}$, $^3J_{\text{PC}}$ 178.2 Гц); **минорный конформер**, 16.11 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 6.7 Гц), 57.68 (CH_3O), 63.64 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 7.3 Гц), 65.96 (CH_2O -фуран), 202.49 д ($\text{C}=\text{O}$, $^3J_{\text{PC}}$ 192.8 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3), δ_{P} , м. д.: –3.04, –4.30 (соотношение конформеров 1:0.55).

Этиловый эфир E-3-(4-метоксиметил-5-трет-бутилфур-3-ил)-3-(диэтоксифосфорил)-акриловой кислоты (18). Смесь 2.27 г фурилфосфоната **17**, 2.85 г этоксикарбонилметилентрифенилфосфорана и 30 мл бензола кипятили при перемешивании 10 ч, после чего горячий раствор разбавляли 80 мл гексана, перемешивали 30 мин и оставляли на ночь. На следующий день отфильтровывали окись трифенилфосфина, фильтрат пропускали через слой силикагеля и отгоняли растворителя. Остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре. Выход

2.21 г (80%), светло-желтое масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: общие сигналы, 1.15 т (3Н, CH_3 -эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 1.27–1.31 м (6Н, CH_3 -фосфонат), 4.06–4.13 м (4Н, CH_2O -фосфонат), 4.23 к (2Н, CH_2O -эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 6.87 д (1Н, =СН, J_{PH} 22.8 Гц), 7.26 д (1Н, H^2 -фуран, J_{PH} 2.8 Гц); **основной конформер**, 1.36 с (9Н, CH_3 -*трет*-бутил), 3.26 с (3Н, CH_3O), 4.56 с (2Н, CH_2O -фуран); **минорный конформер**, 1.34 с (9Н, CH_3 -*трет*-бутил), 3.34 с (3Н, CH_3O), 4.41 с (2Н, CH_2O -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: общие сигналы, 13.82 (CH_3 -эфир), 16.26 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 6.4 Гц), 16.37 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 5.7 Гц), 60.82 (CH_2O -эфир), 62.93 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 6.0 Гц), 63.66 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 7.4 Гц), 114.50 д (C^4 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 5.4 Гц), 119.81 д (C^3 -фуран, $^2J_{\text{PC}}$ 7.5 Гц), 132.09 д (=СН, $^2J_{\text{PC}}$ 9.8 Гц), 135.85 д (=СР, $^1J_{\text{PC}}$ 176.5 Гц), 137.03 д (C^2 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 5.6 Гц), 160.92 (C^2 -фуран), 164.42 д (С=О, $^3J_{\text{PC}}$ 28.6 Гц); **основной конформер**, 29.18 (CH_3 -*трет*-бутил), 34.02 (С-четв., *трет*-бутил), 57.47 (CH_3O), 64.36 (CH_2O -фуран); **минорный конформер**, 29.36 (CH_3 -*трет*-бутил), 34.54 (С-четв., *трет*-бутил), 57.71 (CH_3O), 65.93 (CH_2O -фуран). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 14.25 м. д. (соотношение конформеров 1:0.5).

Этиловый эфир *E*-3-(4-хлорметил-5-*трет*-бутилфур-3-ил)-3-(диэтоксифосфорил)акриловой кислоты (11в). Смесь 1.87 г акрилата **18**, 1.5 мл дихлорметилметилового эфира, 0.1 г хлористого цинка и 30 мл хлороформа перемешивали 10 ч. Температура реакционной массы поднималась с 30 до 35°C, а затем постепенно возвращалась к исходному значению. Образовавшуюся смесь разбавляли 30 мл хлороформа, промывали 20 мл воды, 20 мл насыщенного раствора бикарбоната натрия, 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 1.86 г (98%), желтое масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.16 т (3Н, CH_3 -эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 1.31 т (6Н, CH_3 -фосфонат, J_{HH} 7.2 Гц), 1.38 уш. с (9Н, CH_3 -*трет*-бутил), 4.08–4.16 м (4Н, CH_2O -фосфонат), 4.34 к (2Н, CH_2O -эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 4.49 с (2Н, CH_2Cl), 6.91 д (1Н, =СН, J_{PH} 22.4 Гц), 7.24 д (1Н, H^2 -фуран, J_{PH} 3.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 13.86 (CH_3 -эфир), 16.28 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 6.0 Гц), 16.32 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 6.0 Гц), 29.15 (CH_3 -

трет-бутил), 34.49 (С-четв., *трет*-бутил), 36.89 (CH_2Cl), 60.97 (CH_2O -эфир), 63.24 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 6.3 Гц), 114.82 д (C^4 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 4.9 Гц), 118.92 д (C^3 -фуран, $^2J_{\text{PC}}$ 7.2 Гц), 132.19 д (=СН, $^2J_{\text{PC}}$ 10.1 Гц), 135.49 д (=СР, $^1J_{\text{PC}}$ 178.6 Гц), 137.51 д (C^2 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 5.6 Гц), 160.92 (C^2 -фуран), 164.11 д (С=О, $^3J_{\text{PC}}$ 28.4 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 13.52 м. д.

2-Метил-4-метоксиметил-5-*трет*-бутил-фуран-3-карбоновая кислота (22). Смесь 3.32 г эфира **21**, 1 г гидроксида калия, 5 мл воды и 25 мл этанола кипятили 6 ч. После этого реакционную массу упаривали, остаток растворяли в 40 мл воды, промывали 10 мл этилацетата и подкисляли до рН 2. Выпавшее масло постепенно кристаллизовалось. Полученную твердую фазу затирали с водой до образования мелкокристаллического порошка, отфильтровывали и сушили на воздухе до постоянной массы. Выход 2.64 г (84%), т. пл. 65°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.38 с (9Н, CH_3 -*трет*-бутил), 2.55 с (3Н, CH_3 -фуран), 3.42 с (3Н, CH_3O), 4.63 с (2Н, CH_2O). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 14.28 (CH_3 -фуран), 29.67 (CH_3 -*трет*-бутил), 34.13 (С-четв., *трет*-бутил), 57.74 (CH_3O), 63.68 (CH_2O), 113.13 (C^4 -фуран), 113.96 (C^3 -фуран), 158.70 (C^2 -фуран), 159.46 (C^5 -фуран), 168.96 (С=О).

Хлорангидрид 2-метил-4-метоксиметил-5-*трет*-бутилфур-3-карбоновой кислоты (23). Смесь 2.64 г кислоты **22**, 1.3 мл хлористого тионила, 2 капля ДМФА и 30 мл бензола кипятили при перемешивании 6 ч и перегоняли в вакууме. Выход 2.77 г (97%), т. кип. 118°C (1 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.37 с (9Н, CH_3 -*трет*-бутил), 2.64 с (3Н, CH_3 -фуран), 3.39 с (3Н, CH_3O), 4.51 с (2Н, CH_2O). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 15.93 (CH_3 -фуран), 29.49 (CH_3 -*трет*-бутил), 34.13 (С-четв., *трет*-бутил), 58.14 (CH_3O), 63.08 (CH_2O), 114.79 (C^4 -фуран), 118.76 (C^3 -фуран), 160.10 (C^2 -фуран), 160.38 (С=О), 160.59 (C^5 -фуран).

Диэтил-2-метил-4-метоксиметил-5-*трет*-бутил-3-фурилфосфонат (24). Смесь 2.64 г хлорангидрида **23**, 4 мл триэтилфосфита и 40 мл бензола нагревали 4 ч при 60–70°C. Образовавшуюся смесь упаривали, остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре. Выход 3.51 г (95%), светло-коричневое мас-

ло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.31 с (9H, CH_3 -*трет*-бутил), 1.33 т (6H, CH_3 -фосфонат, J_{HH} 7.2 Гц), 2.61 с (3H, CH_3 -фуран), 3.31 с (3H, CH_3O), 4.11 д. к (2H, CH_2O -фосфонат, J_{HH} 7.2, J_{PH} 14.0 Гц), 4.19 д. к (2H, CH_2O -фосфонат, J_{HH} 7.2, J_{PH} 14.8 Гц), 4.48 с (2H, CH_2O). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 14.71 (CH_3 -фуран), 16.27 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 5.8 Гц), 29.43 (CH_3 -*трет*-бутил), 33.93 (С-четв., *трет*-бутил), 57.78 (CH_3O), 63.57 (CH_2O), 63.72 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 7.5 Гц), 64.18 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 7.2 Гц), 114.78 д (C^4 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 7.7 Гц), 122.26 д (C^3 -фуран, $^2J_{\text{PC}}$ 66.3 Гц), 158.03 (C^5 -фуран), 159.42 д (C^2 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 1.1 Гц), 195.99 д ($\text{C}=\text{O}$, $^1J_{\text{PC}}$ 180.5 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} -2.64 м. д.

Этиловый эфир Z-3-(2-метил-4-метоксиметил-5-*трет*-бутилфур-3-ил)-3-(диэтоксифосфорил)акриловой кислоты (25). Смесь 3.51 г фууроилфосфоната **24**, 4.23 г этоксикарбонилметилентрифенилфосфорана и 40 мл бензола кипятили при перемешивании 10 ч, после чего горячую смесь разбавляли 130 мл гексана, перемешивали 30 мин и оставляли на ночь. Отфильтровывали окись трифенилфосфина, фильтрат пропускали через слой силикагеля и отгоняли растворители. Остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре. Выход 2.94 г (70%), светло-желтое масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.18–1.23 м (9H, CH_3 -эфир, CH_3 -фосфонат), 1.31 с (9H, CH_3 -*трет*-бутил), 2.20 д (3H, CH_3 -фуран, J_{PH} 2.4 Гц), 3.28 с (3H, CH_3O), 4.02–4.16 м (4H, CH_2O -фосфонат), 4.19 с (2H, CH_2O), 4.26 к (2H, CH_2O -эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 6.48 д (1H, $\text{CH}=\text{C}$, J_{PH} 43.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 12.32 (CH_3 -фуран), 14.04 (CH_3 -эфир), 16.13 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 6.4 Гц), 29.47 (CH_3 -*трет*-бутил), 33.94 (С-четв., *трет*-бутил), 57.62 (CH_3O), 61.19 (CH_2O -эфир), 62.44 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 6.3 Гц), 64.94 (CH_2O), 114.95 д (C^4 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 3.6 Гц), 118.50 д (C^3 -фуран, $^2J_{\text{PC}}$ 8.9 Гц), 132.94 д ($=\text{CH}$, $^2J_{\text{PC}}$ 10.0 Гц), 133.25 д (СР=, $^1J_{\text{PC}}$ 175.3 Гц), 157.41 (C^2 -фуран), 158.86 (C^5 -фуран), 165.34 д ($\text{C}=\text{O}$, $^3J_{\text{PC}}$ 8.2 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 12.07 м. д.

Этиловый эфир Z-3-(2-метил-4-хлорметил-5-*трет*-бутилфур-3-ил)-3-(диэтоксифосфорил)акриловой кислоты (26). Смесь 2.49 г акрилата **25**, 2 мл дихлорметилметилового эфира, 0.3 г хлористого цинка и 40 мл хлороформа перемешивали

10 ч при 30–32°C. Реакционную массу промывали 15 мл воды, 15 мл насыщенного раствора бикарбоната натрия, 15 мл раствора NaCl и сушили сульфатом натрия. Высушенный раствор пропускали через слой силикагеля, отгоняли хлороформ, остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре. Выход 2.07 г (82%), желтое масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.16 т (3H, CH_3 -эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 1.22 т (6H, CH_3 -фосфонат, J_{HH} 7.2 Гц), 1.35 с (9H, CH_3 -*трет*-бутил), 2.19 д (3H, CH_3 -фуран, J_{PH} 2.0 Гц), 4.02–4.16 м (4H, CH_2O -фосфонат), 4.27 к (2H, CH_2O -эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 4.53 с (2H, CH_2Cl), 6.53 д (1H, $\text{CH}=\text{C}$, J_{PH} 43.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 12.20 уш. с (CH_3 -фуран), 14.05 (CH_3 -эфир), 16.16 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 6.2 Гц), 29.33 (CH_3 -*трет*-бутил), 34.03 (С-четв., *трет*-бутил), 37.31 (CH_2Cl), 61.38 (CH_2O -эфир), 62.70 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 6.4 Гц), 115.06 д (C^4 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 2.9 Гц), 117.60 д (C^3 -фуран, $^2J_{\text{PC}}$ 9.1 Гц), 132.07 д ($=\text{CH}$, $^2J_{\text{PC}}$ 9.7 Гц), 132.09 д (СР=, $^1J_{\text{PC}}$ 179.6 Гц), 158.77 (C^2 -фуран), 162.38 (C^5 -фуран), 165.08 д ($\text{C}=\text{O}$, $^3J_{\text{PC}}$ 8.0 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 11.70 м. д.

Реакция галогенметильных производных 3-(фурил)-3-(диэтоксифосфорил)акрилатов с тиомочевинной (общая методика). К раствору 4 ммоль галогенметильного производного в 30 мл этанола прибавляли 4.05 ммоль тиомочевинной и полученную смесь кипятили 4 ч в случае бромидов и 10 ч в случае хлоридов. К образовавшемуся раствору тиурониевой соли прибавляли раствор 4.1 ммоль гидроксида калия в смеси 10 мл этанола и 1 мл воды и кипятили 4 ч. После этого отгоняли этанол, остаток растворяли в 40 мл хлороформа, промывали 15 мл воды, 15 мл раствора NaCl и сушили сульфатом натрия. Отгоняли хлороформ, остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре.

Этиловый эфир 4-(диэтоксифосфорил)-4,7-дигидро-5H-тиопирано[3,4-b]фуран-5-карбоновой кислоты (5a). Выход 30%, светло-коричневое сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.25–1.30 м (6H, CH_3 -фосфонат), 1.34 уш. т (3H, CH_3 -эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 3.57 д. д (1H, H^7_{A} , J_{AB} 16.0, J_{PA} 4.0 Гц), 3.60 д. д (1H, H^7_{B} , J_{AB} 16.0, J_{PB} 4.0 Гц), 3.73–3.81 м (2H, $\text{H}^{4,5}$), 4.02–4.14 м (4H, CH_2O -фосфонат), 4.17 к (1H, CH_2O -эфир, J_{HH} 6.8 Гц), 4.18 к (1H, CH_2O -эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 6.50 уш. с

(1H, H³-фуран), 7.27 д (1H, H²-фуран, J_{HH} 1.6 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_{C} , м. д.: 14.02 (CH₃-эфир), 16.34 д (CH₃-фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 5.6 Гц), 16.36 д (CH₃-фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 7.2 Гц), 22.29 д (C⁷, $^4J_{\text{PC}}$ 2.3 Гц), 36.35 д (C⁴, $^1J_{\text{PC}}$ 142.5 Гц), 40.74 д (C⁵, $^2J_{\text{PC}}$ 2.2 Гц), 61.92 (CH₂O-эфир), 62.60 д (CH₂O-фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 6.8 Гц), 62.82 д (CH₂O-фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 6.7 Гц), 111.41 д (C³-фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 1.4 Гц), 112.19 д (C⁴-фуран, $^2J_{\text{PC}}$ 8.1 Гц), 140.29 (C²-фуран), 145.59 д (C⁵-фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 10.6 Гц), 170.65 д (C=O, $^3J_{\text{PC}}$ 17.4 Гц). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃): δ_{P} 24.10 м. д.

Этиловый эфир 2-трет-бутил-4-(диэтоксифосфорил)-4,7-дигидро-5H-тиопирано[3,4-*b*]-фуран-5-карбоновой кислоты (5б). Выход 86%, светло-желтое сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 1.21 с (9H, CH₃-трет-бутил), 1.22–1.30 м (9H, CH₃-фосфонат, CH₃-эфир), 3.55 д. д (1H, H⁷_A, J_{AB} 16.0, J_{PA} 4.0 Гц), 3.71–3.77 м (2H, H⁷_B, H⁴), 4.02–4.14 м (4H, CH₂O-фосфонат), 4.15 к (1H, CH₂O-эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 4.16 д. д (1H, H⁵, J_{HH} 2.4 Гц, J_{PH} 6.8 Гц), 4.17 к (1H, CH₂O-эфир, J_{HH} 7.2 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_{C} , м. д.: 14.05 (CH₃-эфир), 16.24 д (CH₃-фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 5.7 Гц), 16.29 д (CH₃-фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 5.8 Гц), 22.39 д (C⁷, $^4J_{\text{PC}}$ 2.4 Гц), 28.97 (CH₃-трет-бутил), 32.43 (C-четв., трет-бутил), 36.36 д (C⁴, $^1J_{\text{PC}}$ 141.8 Гц), 40.97 д (C⁵, $^2J_{\text{PC}}$ 2.3 Гц), 61.81 (CH₂O-эфир), 62.62 д (CH₂O-фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 6.8 Гц), 62.64 д (CH₂O-фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 6.7 Гц), 103.78 д (C³-фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 1.1 Гц), 111.93 д (C⁴-фуран, $^2J_{\text{PC}}$ 8.0 Гц), 143.41 д (C⁵-фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 10.7 Гц), 161.87 (C²-фуран), 170.18 д (C=O, $^3J_{\text{PC}}$ 14.4 Гц). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃): δ_{P} 24.34 м. д.

Этиловый эфир 2-бром-4-(диэтоксифосфорил)-4,7-дигидро-5H-тиопирано[3,4-*b*]-фуран-5-карбоновой кислоты (5в). Выход 14%, светло-коричневое сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 1.26–1.35 м (9H, CH₃-фосфонат, CH₃-эфир), 3.54 д. д (1H, H⁷_A, J_{AB} 16.0, J_{PA} 4.0 Гц), 3.38 д. д (1H, H⁷_B, J_{AB} 16.0, J_{PB} 5.0, J_{BH} 1.6 Гц), 3.69 уш. д (1H, H⁴, J_{PH} 23.6 Гц), 4.06–4.23 м (7H, CH₂O-фосфонат, CH₂O-эфир, H⁴), 6.42 уш. с (1H, H³-фуран). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_{C} , м. д.: 14.08 (CH₃-эфир), 16.41 д (CH₃-фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 5.7 Гц), 16.42 д (CH₃-фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 5.4 Гц), 21.93 д (C⁷, $^4J_{\text{PC}}$ 2.5 Гц), 35.96 д (C⁴, $^1J_{\text{PC}}$ 143.3 Гц), 40.30 д (C⁵, $^2J_{\text{PC}}$ 2.1 Гц), 62.07 (CH₂O-эфир), 62.02 д (CH₂O-фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 6.6 Гц), 62.72 д (CH₂O-фос-

фонат, $^2J_{\text{PC}}$ 7.0 Гц), 112.89 д (C³-фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 1.0 Гц), 115.22 д (C⁴-фуран, $^2J_{\text{PC}}$ 8.5 Гц), 145.49 (C⁵-фуран), 147.51 д (C²-фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 10.8 Гц), 169.84 д (C=O, $^3J_{\text{PC}}$ 15.5 Гц). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃): δ_{P} 23.51 м. д.

Этиловый эфир 7-(диэтоксифосфорил)-6,7-дигидро-4H-тиопирано[4,3-*b*]-фуран-6-карбоновой кислоты (10а). Выход 28%, светло-желтое сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 1.24 уш. с (6H, CH₃-фосфонат), 1.32 т (3H, CH₃-эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 3.43 д. д (1H, H⁴_A, J_{AB} 15.6, J_{PA} 3.6 Гц), 3.69 д. д (1H, H⁴_B, J_{AB} 15.6, J_{PB} 4.8, J_{BH} 1.6 Гц), 3.89 уш. д (1H, H⁷, J_{PH} 22.4 Гц), 4.07–4.13 м (5H, CH₂O-фосфонат, H⁶), 4.16 к (2H, CH₂O-эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 6.24 уш. с (1H, H³-фуран), 7.33 уш. с (1H, H²-фуран). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_{C} , м. д.: 14.06 (CH₃-эфир), 16.34 д (CH₃-фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 5.6 Гц), 16.35 д (CH₃-фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 5.9 Гц), 22.87 д (C⁴, $^4J_{\text{PC}}$ 2.3 Гц), 36.66 д (C⁷, $^1J_{\text{PC}}$ 142.4 Гц), 41.36 д (C⁶, $^2J_{\text{PC}}$ 2.3 Гц), 61.93 (CH₂O-эфир), 62.56 д (CH₂O-фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 6.8 Гц), 63.08 д (CH₂O-фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 6.7 Гц), 110.02 д (C³-фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 3.2 Гц), 115.39 д (C⁴-фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 8.7 Гц), 141.14 д (C⁵-фуран, $^4J_{\text{PC}}$ 3.3 Гц), 144.08 д (C²-фуран, $^2J_{\text{PC}}$ 11.6 Гц), 169.95 д (C=O, $^3J_{\text{PC}}$ 15.5 Гц). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃): δ_{P} 21.78 м. д.

Этиловый эфир 2-трет-бутил-7-(диэтоксифосфорил)-6,7-дигидро-4H-тиопирано[4,3-*b*]-фуран-6-карбоновой кислоты (10б). Выход 51%, желтое сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 1.20 т (3H, CH₃-фосфонат, J_{HH} 7.2 Гц), 1.22 с (9H, CH₃-трет-бутил), 1.28 т (3H, CH₃-фосфонат, J_{HH} 7.2 Гц), 1.31 т (3H, CH₃-эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 3.39 д. д (1H, H⁴_A, J_{AB} 15.4, J_{PA} 4.4 Гц), 3.69 уш. д. д (1H, H⁴_B, J_{AB} 15.4, J_{PB} 5.6 Гц), 3.83 уш. д (1H, H⁷, J_{PH} 22.0 Гц), 4.08 д. к (4H, CH₂O-фосфонат, J_{HH} 7.2, J_{PH} 14.8 Гц), 4.15 к (CH₂O-эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 4.21 д. д (1H, H⁶, J_{HH} 3.0, J_{PH} 11.6 Гц), 5.79 с (1H, H³-фуран). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_{C} , м. д.: 14.04 (CH₃-эфир), 16.11 д (CH₃-фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 6.6 Гц), 16.37 д (CH₃-фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 5.9 Гц), 22.96 д (C⁴, $^4J_{\text{PC}}$ 2.3 Гц), 28.96 (CH₃-трет-бутил), 32.48 (C-четв., трет-бутил), 36.38 д (C⁷, $^1J_{\text{PC}}$ 141.7 Гц), 41.37 д (C⁶, $^2J_{\text{PC}}$ 2.1 Гц), 61.82 (CH₂O-эфир), 62.29 д (CH₂O-фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 6.9 Гц), 63.02 д (CH₂O-фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 7.1 Гц), 102.56 д (C³-фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 3.1 Гц), 115.54 д (C⁴-фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 8.9 Гц), 141.67 д (C²-фуран, $^2J_{\text{PC}}$ 12.2 Гц), 162.69 д (C⁵-фуран, $^4J_{\text{PC}}$ 3.5 Гц), 170.10 д (C=O, $^3J_{\text{PC}}$ 15.3 Гц). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃): δ_{P} 21.89 м. д.

Этиловый эфир 7-(диэтоксифосфорил)-6,7-дигидро-4H-тиопирано[3,4-с]фуран-6-карбоновой кислоты (19а). Выход 61%, светло-желтое сиропобразное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.19 т (3H, CH_3 -эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 1.24 т (6H, CH_3 -фосфонат, J_{HH} 7.2 Гц), 3.57 д (1H, H^4_{A} , J_{AB} 15.4 Гц), 3.64 д (1H, H^4_{B} , J_{AB} 15.4 Гц), 3.81 д. д (1H, H^7 , J_{PH} 23.3, J_{HH} 5.2 Гц), 3.99–4.11 м (5H, CH_2O -фосфонат, H^6), 4.17 к (2H, CH_2O -эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 7.22 с (1H, H^2 -фуран), 7.52 д (1H, H^5 -фуран, J_{PH} 1.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 14.03 (CH_3 -эфир), 16.29 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 5.7 Гц), 16.31 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 5.7 Гц), 21.17 (C^4), 32.73 д (C^7 , $^1J_{\text{PC}}$ 140.3 Гц), 41.66 д (C^6 , $^2J_{\text{PC}}$ 2.6 Гц), 61.80 (CH_2O -эфир), 62.73 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 6.9 Гц), 62.90 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 6.8 Гц), 114.32 д (C^4 -фуран, $^2J_{\text{PC}}$ 7.5 Гц), 116.87 д (C^3 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 5.4 Гц), 137.22 (C^2 -фуран), 141.16 д (C^5 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 5.7 Гц), 170.24 д ($\text{C}=\text{O}$, $^3J_{\text{PC}}$ 12.2 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 24.29 м. д.

Этиловый эфир 2,9-дибром-7-(диэтоксифосфорил)-6,7-дигидро-4H-тиопирано[3,4-с]фуран-6-карбоновой кислоты (19б). Выход 49%, желто-коричневое сиропобразное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.24 т (3H, CH_3 -фосфонат, J_{HH} 7.2 Гц), 1.26 т (3H, CH_3 -фосфонат, J_{HH} 7.2 Гц), 1.36 т (3H, CH_3 -эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 3.36 д (1H, H^4_{A} , J_{AB} 15.6 Гц), 3.62 д (1H, H^4_{B} , J_{AB} 15.6 Гц), 3.75 д. д (1H, H^7 , J_{PH} 22.3, J_{HH} 2.4 Гц), 4.10–4.22 м (6H, CH_2O -фосфонат, CH_2O -эфир), 4.27 д. д (1H, H^6 , J_{PH} 10.8, J_{HH} 2.4 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 14.05 (CH_3 -эфир), 16.44 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 5.6 Гц), 20.15 (C^4), 34.62 д (C^7 , $^1J_{\text{PC}}$ 147.6 Гц), 40.28 уш. с (C^6), 62.04 (CH_2O -эфир), 62.41 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 6.9 Гц), 117.77 д (C^4 -фуран, $^2J_{\text{PC}}$ 9.6 Гц), 118.43 д (C^3 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 3.0 Гц), 142.41 д (C^5 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 5.7 Гц), 149.71 д (C^2 -фуран, $^4J_{\text{PC}}$ 1.1 Гц), 169.71 д ($\text{C}=\text{O}$, $^3J_{\text{PC}}$ 19.6 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 22.87 м. д.

Этиловый эфир 2-трет-бутил-7-(диэтоксифосфорил)-6,7-дигидро-4H-тиопирано[3,4-с]фуран-6-карбоновой кислоты (19в). Выход 74%, светло-желтое сиропобразное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: общие сигналы, 1.29–1.36 м (9H, CH_3 -фосфонат, CH_3 -эфир), 4.01–4.11 м (2H, H^6, H^7), 4.04–4.37 м (4H, CH_2O -фосфонат), 4.34 к (2H, CH_2O -эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 7.14 д (1H, H^5 -фуран, J_{PH} 3.2 Гц);

основной конформер, 1.36 с (9H, CH_3 -трет-бутил), 3.10 д (1H, H^4_{A} , J_{AB} 7.6 Гц), 3.79 д (1H, H^4_{B} , J_{AB} 7.6 Гц); **минорный конформер**, 1.37 с (9H, CH_3 -трет-бутил), 3.08 д (1H, H^4_{A} , J_{AB} 5.2 Гц), 3.95 д (1H, H^4_{B} , J_{AB} 5.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: общие сигналы, 16.13 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 6.7 Гц), 16.33 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 7.2 Гц), 22.69 (C^4), 62.94 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 7.1 Гц), 63.44 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 5.5 Гц), 114.61 д (C^4 -фуран, $^2J_{\text{PC}}$ 7.2 Гц), 120.98 д (C^3 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 5.0 Гц), 137.89 д (C^5 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 6.2 Гц), 161.45 (C^2 -фуран), 169.13 д ($\text{C}=\text{O}$, $^3J_{\text{PC}}$ 13.7 Гц); **основной конформер**, 14.12 (CH_3 -эфир), 29.72 (CH_3 -трет-бутил), 33.37 д (C^7 , $^1J_{\text{PC}}$ 137.6 Гц), 34.55 (С-четв., трет-бутил), 41.74 д (C^6 , $^3J_{\text{PC}}$ 4.9 Гц); **минорный конформер**, 14.04 (CH_3 -эфир), 28.39 (CH_3 -трет-бутил), 33.42 д (C^7 , $^1J_{\text{PC}}$ 133.4 Гц), 34.39 (С-четв., трет-бутил), 41.05 д (C^6 , $^3J_{\text{PC}}$ 4.9 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3), δ_{P} , м. д.: 20.08, 24.54 (соотношение конформеров 1:0.5).

Этиловый эфир 2-трет-бутил-9-бром-7-(диэтоксифосфорил)-6,7-дигидро-4H-тиопирано[3,4-с]фуран-6-карбоновой кислоты (19г). Выход 63%, светло-желтое сиропобразное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.17–1.35 м (9H, CH_3 -фосфонат, CH_3 -эфир), 1.36 с (9H, CH_3 -трет-бутил), 3.12 д. д (1H, H^4_{A} , J_{AB} 15.2, J_{PA} 6.6 Гц), 3.24 д (1H, H^4_{B} , J_{AB} 15.2, J_{PB} 13.6 Гц), 3.78 д. д (1H, H^6 , J_{PH} 12.4, J_{HH} 4.4 Гц), 4.04–4.37 м (7H, CH_2O -фосфонат, CH_2O -эфир, H^7). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 14.05 (CH_3 -эфир), 16.32 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 6.5 Гц), 16.52 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 5.7 Гц), 23.42 (C^4), 28.87 (CH_3 -трет-бутил), 31.61 д (C^7 , $^1J_{\text{PC}}$ 134.5 Гц), 33.49 (С-четв., трет-бутил), 37.66 д (C^6 , $^3J_{\text{PC}}$ 3.9 Гц), 60.64 (CH_2O -эфир), 63.49 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 7.9 Гц), 63.67 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 5.7 Гц), 117.76 д (C^4 -фуран, $^2J_{\text{PC}}$ 6.0 Гц), 120.78 д (C^3 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 3.7 Гц), 143.75 д (C^5 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 7.4 Гц), 149.45 д (C^2 -фуран, $^4J_{\text{PC}}$ 1.7 Гц), 168.83 д ($\text{C}=\text{O}$, $^3J_{\text{PC}}$ 14.6 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 20.72 м. д.

Этиловый эфир [2-метил-4-(диэтоксифосфорил)-8-трет-бутил-4H,7H-тиено[3,4-с]фуран-4-ил]уксусной кислоты (27). Выход 72%, светло-желтое сиропобразное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.10 т (3H, CH_3 -эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 1.18 с (9H, CH_3 -трет-бутил), 1.26–1.31 м (6H, CH_3 -фосфонат), 2.23 д (3H, CH_3 -фуран, J_{PH} 3.2 Гц), 2.98 д. д (1H, H_A -ацетил, J_{AB} 14.6, J_{PA}

6.0 Гц), 3.09 д (1H, H_{AB}-ацетил, J_{AB} 14.6, J_{PB} 13.6 Гц), 3.97 д. д (1H, H⁶_A, J_{AB} 15.0, J_{PA} 4.6 Гц), 4.00–4.37 м (7H, CH₂O-фосфонат, CH₂O-эфир, H⁶_B). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_C, м. д.: 12.70 д (CH₃-фуран, $^4J_{PC}$ 1.0 Гц), 13.97 (CH₃-эфир), 16.35 д (CH₃-фосфонат, $^3J_{PC}$ 6.1 Гц), 16.41 д (CH₃-фосфонат, $^3J_{PC}$ 6.5 Гц), 29.00 (CH₃-*трет*-бутил), 29.51 (CH₂-ацетил), 31.61 д (C⁷, $^1J_{PC}$ 134.5 Гц), 32.82 (C-четв., *трет*-бутил), 39.42 д (C⁶, $^3J_{PC}$ 5.1 Гц), 49.75 д (C⁴, $^3J_{PC}$ 157.9 Гц), 60.45 (CH₂O-эфир), 63.19 д (CH₂O-фосфонат, $^2J_{PC}$ 7.9 Гц), 63.59 д (CH₂O-фосфонат, $^2J_{PC}$ 5.7 Гц), 124.02 д (C⁴-фуран, $^3J_{PC}$ 4.3 Гц), 124.84 д (C³-фуран, $^2J_{PC}$ 5.6 Гц), 141.70 д (C²-фуран, $^3J_{PC}$ 5.5 Гц), 150.22 д (C⁵-фуран, $^4J_{PC}$ 1.0 Гц), 168.99 д (C=O, $^3J_{PC}$ 15.6 Гц). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃): δ_P 22.36 м. д.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

Певзнер Леонид Маркович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1678-2524>

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 785.00.X6019 с использованием оборудования инжинирингового центра Санкт-Петербургского государственного

технологического института (технического университета).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kawai K., Chin J., Just G. // *Nucleosides, Nucleotides*. 1990. Vol. 9. P. 1045. doi 10.1080/07328319008046061
2. Subba Reddy B.V., Venkateswarlu A., Borkar P., Yadav J.S., Sridhar B., Gree R. // *J. Org. Chem.* 2014. Vol. 79. P. 2716. doi 10.1021/jo402832t
3. Schickmou B., Christoffers J. // *Eur. J. Org. Chem.* 2014. N 20. P. 4410. doi 10.1002/ejoc201402388
4. Певзнер Л.М., Степанова Н.П. // *ЖОХ*. 2020. Т. 90. Вып. 2. С. 173. doi 10.31857/S0044460X2002002X; Pevzner L.M., Stepanova N.P. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2020. Vol. 90. N 2. P. 166. doi 10.1134/S1070363220020024
5. Boberg F., Kieso A. // *Lieb. Ann.* 1959. Vol. 626. N 1. P. 71. doi 10.1002/jlac19596260108
6. 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
7. Певзнер Л.М. // *ЖОХ*. 2021. Т. 91. Вып. 6. С. 896. doi 10.31857/S0044460X2106007X; Pevzner L.M. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2021. Vol. 91. N 6. P. 1016. doi 10.1134/S1070363221060074

Intramolecular Cyclization of Mercaptomethyl Derivatives of 3-(Furyl)-3-(diethoxyphosphoryl)acrylic Acids

L. M. Pevzner*

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

Received June 28, 2021; revised June 28, 2021; accepted July 10, 2021

E-3-(Furyl)-3-(diethoxyphosphoryl)acrylic acids esters containing a mercaptomethyl group in the position of the furan ring adjacent to the alkene moiety are easily generated in an aqueous ethanol medium by the action of an equivalent of potassium hydroxide on the corresponding thiuronium salt. They are very easily attached at the double bond of the alkene fragment to form dihydrothiopyrano[3,4-*b*]furans, dihydrothiopyrano[4,3-*b*]furans or dihydrothiopyrano[3,4-*c*]furans, depending on the relative position of the substituents in the furan ring. Cyclization of sterically hindered 3-(3-methyl-4-mercaptopomethyl-5-*tert*-butylfuran-4-yl)-3-(diethoxyphosphoryl)acrylic acid ester leads to the formation of an annelated dihydrothieno[3,4-*c*]furan system.

Keywords: furylacrylates, thiuronium salts, mercaptomethylfurans, intramolecular nucleophilic addition, dihydrothiopyranofurans, dihydrothienofurans