

СИНТЕЗ ЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ 4-(1,2,3-СЕЛЕНАДИАЗОЛ-4-ИЛ)-5-АЛКИЛСУЛЬФАНИЛ- И -5-ФЕНИЛСУЛЬФОНИЛМЕТИЛФУРАН-2- КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2022 г. А. Г. Машичев, Л. М. Певзнер*, М. Л. Петров

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

Поступило в Редакцию 6 октября 2021 г.

После доработки 6 октября 2021 г.

Принято к печати 24 октября 2021 г.

Взаимодействием этилового эфира 4-ацетил-5-бромметилфуран-2-карбоновой кислоты с бутантиолом, этиловым эфиром сульфанилукусной кислоты и сульфанилэтанолом синтезированы соответствующие сульфиды. Реакции этилового эфира 4-ацетил-5-бромметилфуран-2-карбоновой кислоты с калиевыми солями фенилсульфиновых кислот приводят к образованию фенилсульфонилметильных производных. Полученные соединения были превращены в семикарбазоны, которые под действием двуокиси селена образуют 5-функционализованные этиловые эфиры 4-(1,2,3-селенадиазол-4-ил)фуран-2-карбоновой кислоты.

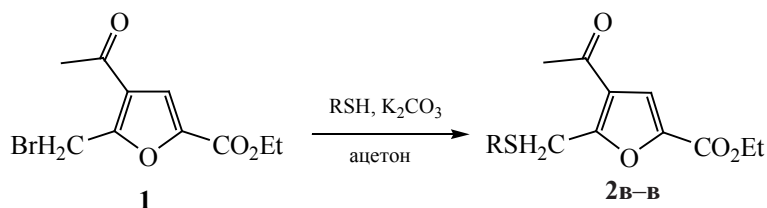
Ключевые слова: эфиры ацетилфуранкарбоновых кислот, алкилирование тиолов и фенилсульфинатов, семикарбазоны, двуокись селена, фурил-1,2,3-селенадиазола

DOI: 10.31857/S0044460X22010103

1,2,3-Селенадиазольный цикл привлекает все большее внимание исследователей как фрагмент, обладающий противоопухолевой активностью и являющийся составной частью флуоресцентных меток [1]. Ранее было показано, что производные селенадиазолов способны к стимуляции системной приобретенной устойчивости растений [2]. Кроме того, установлено, что селеноводород, выделяющийся в том числе при разложении 1,2,3-селенадиазолов, обеспечивает биосинтез селеноцистеина – незаменимой аминокислоты, необходимой для нормальной жизнедеятельности организма [3]. Поэтому поиск соединений, способных выделять селеноводород в физиологических условиях и в то же время достаточно стабильных, также является актуальной задачей.

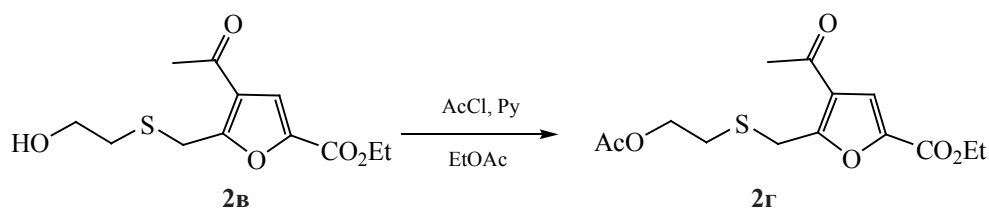
Продолжая работу по исследованию возможностей функционализации эфира 4-(1,2,3-селенадиазол-4-ил)-5-метилфуран-2-карбоновой кислоты по 5-метильной группе мы обратились к синтезу сульфидных и сульфоновых производных. Известно, что данные группировки достаточно часто встречаются в соединениях, проявляющих противоопухолевую, антимикробную и противовирусную активность [4]. Ранее нами было показано, что при получении функционально замещенных 1,2,3-селенадиазолилфуранов введение функциональной группы должно предшествовать формированию селенадиазольного кольца [5]. С помощью этой последовательности реакций нами были получены 5-феноксиметильные производные эфира 4-(1,2,3-селенадиазол-4-ил)фуран-2-карбо-

Схема 1.



R = *n*-Bu (**2a**), CH₂CO₂Et (**2б**), CH₂CH₂OH (**2в**).

Схема 2.



новой кислоты и аналогично построенный фосфонат. Целью настоящей работы было изучение возможности использования данного метода в синтезе производных эфира 4-(1,2,3-селенадиазол-4-ил)-5-метилфуран-2-карбоновой кислоты имеющих сульфидную или сульфоновую группу в боковой цепи.

В качестве исходного соединения был использован этиловый эфир 4-ацетил-5-бромметилфуран-2-карбоновой кислоты **1**. Для получения сульфидных фрагментов были выбраны производные алифатических тиолов: бутантиол, этиловый эфир сульфанилукусусной кислоты и сульфанилэтанол.

Замещение атома брома в соединении **1** на сульфидный остаток вели по общей методике в ацетоне в присутствии избытка карбоната калия при интенсивном перемешивании при комнатной температуре в течение 8 ч (схема 1). Мольное соотношение бромид **1**–тиол–карбонат калия составляло 1:1.1:2.

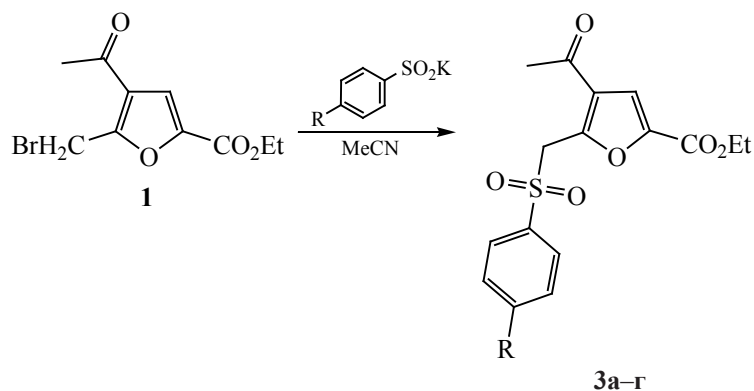
Соединения **2а–в** были выделены с выходами 51–62%. Их строение подтверждено данными спектроскопии ЯМР. Так, в спектрах ЯМР ¹H и ¹³C соединения **2а** исчезают синглет протона фрагмента CH₂Br при 4.79 м. д. и сигнал соответствующего ядра углерода при 25.15 м. д. Вместо них появляются синглет протонов фрагмента фуран-CH₂S при 4.10 м. д. и сигнал соответствующего ядра

углерода при 34.1 м. д. Наличие бутилсульфанильного заместителя подтверждается присутствием триплета группы SC¹H₂ при 2.57 м. д. (*J*_{HH} 7.2 Гц) и сигнала соответствующего ядра углерода при 27.35 м. д. Кроме того, в спектре ЯМР ¹H присутствует квинтет фрагмента C²H₂ при 1.52 м. д. (*J*_{HH} 7.2 Гц, δ_C 31.39 м. д.), секстет группы C³H₂ при 1.38 м. д. (*J*_{HH} 7.2 Гц, δ_C 21.88 м. д.) и триплет группы C⁴H₃ при 0.88 м. д. (*J*_{HH} 7.2 Гц, δ_C 13.60 м. д.).

В спектре ЯМР ¹H соединения **2б** сигнал протонов фрагмента фуран-CH₂S располагался при 4.16 м. д., а сигнал соответствующего ядра углерода – при 33.96 м. д. Алифатический заместитель характеризовался двумя сигналами протонов фрагмента SCH₂ при 3.28 и 3.52 м. д. с соотношением интенсивностей 0.6:1. Единственный сигнал соответствующего ядра углерода располагался при 27.74 м. д. Отмечалось также удвоение сигналов протонов и ядер углерода сложноэфирной группы алифатического фрагмента. По-видимому, это связано с образованием спектрально различных устойчивых конформеров.

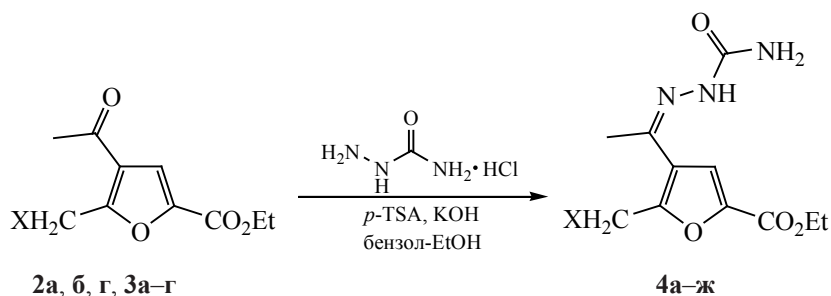
Спектры ЯМР ¹H и ¹³C соединения **2в** также характеризовались наличием сигналов фрагмента фуран-CH₂S при 4.12 и 31.00 м. д. Триплет протона метиленовой группы SCH₂ находился при 3.11 м. д. (*J*_{HH} 6.0 Гц), а триплет фрагмента CH₂OH проявлялся при 4.16 м. д. (*J*_{HH} 6.0 Гц). Сигналы со-

Схема 3.



R = H (**3a**), Cl (**3б**), CH₃ (**3в**), OCH₃ (**3г**).

Схема 4.



X = SⁿBut (**4a**), SCH₂CO₂Et (**4б**), SCH₂CH₂OCOCH₃ (**4в**), SO₂Ph (**4г**), 4-Cl-C₆H₄SO₂ (**4д**), 4-Me-C₆H₄SO₂ (**4е**), 4-OMe-C₆H₄SO₂ (**4ж**).

ответствующих ядер углерода регистрировались при 26.98 и 60.86 м. д. Поскольку в дальнейшем предполагалось проводить окисление диоксидом селена, во избежание окисления гидроксильной группы боковой цепи она была защищена ацетильной группой (схема 2).

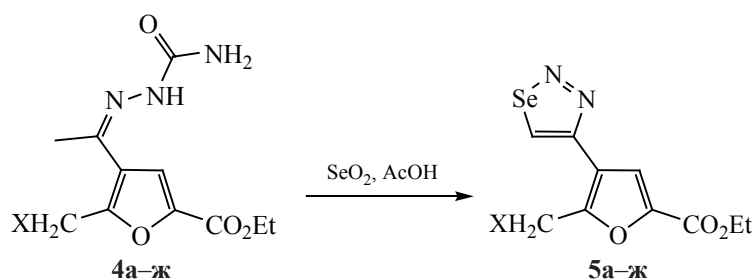
Реакцию проводили в этилацетате при комнатной температуре в течение 8 ч (мольное соотношение **2в**:AcCl:Py = 1:1.6:2.2). Ацетат **2г** был выделен с выходом 63%.

Следующим этапом было получение ранее неизвестных эфиров 4-ацетил-5-арилсульфонилметилфуран-2-карбоновых кислот. Сульфоны обычно получают окислением соответствующих сульфидов, однако в данном случае при этом могло быть затронуто чувствительное к окислителям фурановое кольцо. Поэтому мы использовали

сравнительно редко применяемую реакцию галогеналкилов с солями фенилсульфиновых кислот. В качестве реагентов были выбраны наиболее доступные калиевые соли бензол-, *n*-толуол-, *n*-хлорбензол- и *n*-метоксибензолсульфиновых кислот (схема 3).

Получение сульфонов **3а-г** вели по общей методике в ацетонитриле при 80°C и интенсивном перемешивании в течение 8 ч (мольное соотношение бромид **1**:арилсульфинат калия = 1:1.05). Все полученные соединения представляли собой кристаллические вещества с четкими температурами плавления. В спектрах ЯМР ¹H соединений **3а-г** сигналы протонов фрагмента фуран-CH₂SO₂ располагались в интервале 4.93–4.96 м. д., а сигналы соответствующих ядер углерода – при 54.62–55.75 м. д. Подробно спектральные характеристи-

Схема 5.



X = SⁿBut (**5a**), SCH₂CO₂Et (**5б**), SCH₂CH₂OCOCH₃ (**5в**), SO₂Ph (**5г**), 4-Cl-C₆H₄SO₂ (**5д**), 4-Me-C₆H₄SO₂ (**5е**), 4-OMe-C₆H₄SO₂ (**5ж**).

ки полученных сульфонов приведены в экспериментальной части. Следует отметить, что выходы соединений **3а–г** зависели от природы заместителя в *para*-положении сульфината и убывали в ряду: H (**3а**, 64%) > Cl (**3б**, 50%) > CH₃ (**3в**, 37%) > OCH₃ (**3г**, 36%).

На следующем этапе работы была изучена возможность превращения полученных ацетилфуранов **2а, б, г** и **3а–г** в соответствующие селенадиазолы. Формирование селенадиазольного кольца из метилкетонов осуществлялось посредством двухстадийного синтеза, включающего первоначальное получение семикарбазона и его последующее окисление двуокисью селена в уксусной кислоте (схемы 4, 5).

Получение семикарбазонов **4а–ж** проводили по общей методике в спирто-бензольной среде используя 10%-ный мольный избыток гидрохлорида семикарбазида и гидроксида калия в присутствии 20 мол% *n*-толуолсульфокислоты. Целевые продукты реакции **4а–ж** представляли собой кристаллические вещества с четкими температурами плавления. Для сульфидов выход целевого продукта **4б** (96%) с этоксикарбонилметильной группой в боковой цепи оказался намного выше, чем в случае соединения **4а** (49%) с бутильной группой и вещества **4в** (36%) с 2-ацетоксиэтильным фрагментом. В случае сульфонов выход увеличивается почти вдвое при введении заместителей в *n*-положение фенильного фрагмента: H (**4г**, 55%) < Cl (**4д**, 86%), OCH₃ (**4е**, 86%) < CH₃ (**4ж**, 93%). В спектрах ЯМР ¹H как у сульфидных, так и сульфоновых производных уширенные сигналы протонов NH-группы

находились в диапазоне 7–9 м. д., а протонов группы NH₂ – около 6 м. д. Сигнал протонов метильной группы CH₃C=N в случае сульфидов располагался при 2.14–2.30 м. д., а в случае сульфонов – в интервале 1.91–1.97 м. д. В спектре ЯМР ¹³C сигнал соответствующего ядра углерода в семикарбазоне **4а** обнаруживался при 13.02 м. д., в случае остальных соединений – около 15.4 м. д. Уширенный сигнал ядра углерода азометинового фрагмента в случае сульфидов **4а–в** находился в области 139–141 м. д., в случае сульфонов **4г–ж** – около 138 м. д. Сигнал ядра карбонильного углерода амидного фрагмента располагался в диапазоне 157–158 м. д. и также был уширен.

Окисление семикарбазонов **4а–ж** двуокисью селена до селенадиазолов **5а–ж** проводили в уксусной кислоте при 70°C в течение 6 ч. Мольное соотношение семикарбазон : двуокись селена составляло 1 : 1.1.

Селенадиазолы с сульфидным фрагментом **5а–в** представляли собой сиропообразные вещества, соединения с сульфоновым заместителем **5г–ж** являлись кристаллическими веществами с четкими температурами плавления. В спектрах ЯМР ¹H полученных соединений синглет протона селенадиазола располагался около 9 м. д. и имел сателлитный дублетный сигнал с константой расщепления ²J_{HSe} около 40.0 Гц. В спектрах ЯМР ¹³C сигналы селенадиазольного кольца проявлялись в диапазоне 146–154 м. д. (C⁴) и 137–139 м. д. (C⁵).

Оказалось, что выход селенадиазола сильно зависит от природы заместителя в боковой цепи окисляемого вещества. Так, в случае бутильно-

го заместителя выход селенадиазола **5a** составил 51%, тогда как в случае этоксикарбонилметильного и 2-ацетоксиэтильного фрагмента выходы селенадиазолов **5б, в** снижались до 19 и 32% соответственно. В случае сульфонов наибольший выход (41%) отмечался для фенилсульфонильного производного **5г**. При введении хлора в *n*-положение бензольного кольца выход снижался до 30% (соединение **5д**), а в случае *n*-метил- и *n*-метоксипроизводного (соединения **5е, ж**) наблюдалось снижение выхода до 7 и 15% соответственно.

Таким образом, селенадиазолы, содержащие сульфидную или сульфоновую группу в боковой цепи, могут быть получены окислением семикарбазонов соответствующих замещенных ацетилфуранов двуокисью селена. При этом выход целевых продуктов в значительной степени зависит от природы заместителя в боковой цепи. В целом, сульфиды оказываются несколько более устойчивыми к действию двуокиси селена в уксусной кислоте, чем сульфоны. Причем в случае последних введение донорного заместителя в *n*-положение фенилсульфонильного фрагмента приводит к потере устойчивости в условиях реакции и сильному снижению выхода селенадиазолов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

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

Этиловый эфир 4-ацетил-5-(*n*-бутилсульфанилметил)фуран-2-карбоновой кислоты (2а). Этиловый эфир 4-ацетил-5-бромметилфуран-2-карбоновой кислоты **1** (2.01 г) и 0.67 г бутантиола растворяли в 25 мл ацетонитрила, затем добавляли 0.9 г карбоната калия. Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре 8 ч. После удаления ацетонитрила остаток растворяли в 30 мл четыреххлористого углерода, промывали 10 мл воды, 10 мл раствора NaCl, сушили сульфатом натрия и упаривали досуха. Выход 1.29 г (62%), сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 0.88 т (3H, C^4H_3 -бутил, J_{HH} 7.2 Гц), 1.37 т (3H, CH_3 -эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 1.38 секстет (2H, C^3H_2 -бутил, J_{HH} 7.2 Гц), 1.52 квинтет (2H, C^2H_2 -бутил, J_{HH} 7.2 Гц), 2.45 с (3H, CH_3CO), 2.57 т (2H, $\text{C}^1\text{H}_2\text{S}$ -бутил, J_{HH} 7.2 Гц), 4.10 с (2H,

SCH_2 -фуран), 4.36 к (2H, CH_2O -эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 7.38 с (1H, H^3 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 13.60 (C^4H_3 -бутил), 14.28 (CH_3 -эфир), 21.88 (C^3H_2 -бутил), 27.35 ($\text{C}^1\text{H}_2\text{S}$ -бутил), 29.10 (CH_3CO), 31.39 (C^2H_2 -бутил), 32.13 (фуран- CH_2S), 61.35 (CH_2O -эфир), 117.84 (C^3 -фуран), 122.44 (C^4 -фуран), 143.00 (C^2 -фуран), 149.85 (C^5 -фуран), 158.10 ($\text{C}=\text{O}$ -эфир), 193.10 ($\text{C}=\text{O}$ -кетон).

Этиловый эфир 4-ацетил-5-(2-этокси-2-оксоэтилсульфанилметил)фуран-2-карбоновой кислоты (2б) получали аналогично из 2.09 г этилового эфира 4-ацетил-5-бромметилфуран-2-карбоновой кислоты **1** и 1 г этилового эфира сульфанилуксусной кислоты. После удаления ацетонитрила остаток растворяли в 30 мл хлороформа, промывали 10 мл воды, 10 мл раствора NaCl, сушили сульфатом натрия и пропускали через небольшой слой силикагеля. Выход 1.38 г (57%), сиропообразное вещество, кристаллизующееся при стоянии, т. пл. 29°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: общие сигналы, 1.31 т (3H, CH_3 -фуран, J_{HH} 7.2 Гц), 2.40 с (3H, CH_3CO), 4.16 с (2H, SCH_2 -фуран), 4.30 к (2H, CH_2O -фуран, J_{HH} 7.2 Гц), 7.32 с (1H, H^3 -фуран); основной конформер, 1.23 (3H, CH_3 , J_{HH} 7.2 Гц), 3.52 с (2H, SCH_2CO), 4.12 к (2H, CH_2O , J_{HH} 7.2 Гц); минорный конформер, 1.21 т (3H, CH_3 , J_{HH} 7.2 Гц), 3.28 с (2H, SCH_2CO), 4.10 к (2H, CH_2O , J_{HH} 7.2 Гц) Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: общие сигналы, 14.29 (CH_3 -фуран), 27.74 (SCH_2CO), 29.01 (CH_3CO), 33.96 (SCH_2 -фуран), 61.34 (CH_2O -эфир), 117.69 (C^3 -фуран), 122.96 (C^4 -фуран), 143.28 (C^2 -фуран), 157.90 (C^5 -фуран), 160.44 ($\text{C}=\text{O}$ -эфир), 193.09 ($\text{C}=\text{O}$ -кетон); основной конформер, 14.06 (CH_3), 61.44 (CH_2O), 169.66 ($\text{C}=\text{O}$); минорный конформер, 14.09 (CH_3), 61.58 (CH_2O), 169.26 ($\text{C}=\text{O}$). Соотношение конформеров 1:0.6.

Этиловый эфир 4-ацетил-5-(2-гидроксиэтилсульфанилметил)фуран-2-карбоновой кислоты (2в) получали аналогично из 2.0 г этилового эфира 4-ацетил-5-бромметилфуран-2-карбоновой кислоты **1** и 0.57 г 2-сульфанилэтанола. После удаления ацетонитрила остаток растворяли в 30 мл хлороформа, промывали 10 мл воды, 10 мл раствора NaCl, сушили сульфатом натрия и пропускали через небольшой слой силикагеля. Выход 1.01 г (51%), сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.38 т (3H, CH_3 -этил, J_{HH}

7.2 Гц), 2.47 с (3H, $\underline{\text{CH}_3\text{CO}}$), 3.11 т (2H, SCH_2 , J_{HH} 6.0 Гц), 4.13 с (2H, SCH_2 -этил), 4.16 т (2H, $\underline{\text{CH}_2\text{OH}}$, J_{HH} 6.0 Гц), 4.38 к (2H, CH_2O -фуран, J_{HH} 7.2 Гц), 7.39 с (1H, H^3 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 14.29 (CH_3 -этил), 26.98 (SCH_2), 29.14 ($\underline{\text{CH}_3\text{CO}}$), 31.00 (SCH_2 -фуран), 60.86 ($\underline{\text{CH}_2\text{OH}}$), 61.50 (CH_2O -этил), 117.76 (C^3 -фуран), 122.72 (C^4 -фуран), 142.28 (C^2 -фуран), 158.04 (C^5 -фуран), 161.18 ($\text{C}=\text{O}$ -эфир), 193.47 ($\text{C}=\text{O}$ -кетон).

Этиловый эфир 4-ацетил-5-(2-ацетоксиэтилсульфанилметил)фуран-2-карбоновой кислоты (2г). К раствору 1.66 г этилового эфира 4-ацетил-5-(2-гидроксиэтилсульфанилметил)фуран-2-карбоновой кислоты **2в** в 40 мл этилацетата добавляли 1.1 мл пиридина и 0.7 мл ацетилхлорида. Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре 8 ч. Отфильтровывали гидрохлорид пиридиния, промывали его 5 мл этилацетата, полученный раствор промывали 10 мл 5%-ной соляной кислоты, 10 мл воды, 10 мл насыщенного раствора бикарбоната натрия, сушили сульфатом натрия и пропускали через небольшой слой силикагеля. Выход 1.20 г (63%), сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.36 т (3H, CH_3 -этил, J_{HH} 7.2 Гц), 2.03 с (3H, CH_3 -ацетат), 2.25 с (3H, CH_3 -ацетил), 2.79 т (2H, SCH_2 , J_{HH} 6.6 Гц), 4.12 с (2H, $\underline{\text{SCH}_2}$ -фуран), 4.19 т (2H, CH_2O -ацетат, J_{HH} 6.6 Гц), 4.35 к (2H, CH_2O -этил, J_{HH} 7.2 Гц), 7.37 с (1H, H^3 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 14.27 (CH_3 -этил), 20.841 (CH_3 -ацетат), 27.34 (SCH_2), 29.10 ($\underline{\text{CH}_3}$ -ацетил), 30.72 ($\underline{\text{SCH}_2}$ -фуран), 63.06 (CH_2O -ацетат), 61.44 (CH_2O -этил), 117.77 (C^3 -фуран), 122.73 (C^4 -фуран), 143.27 (C^2 -фуран), 158.00 (C^5 -фуран), 161.05 ($\text{C}=\text{O}$ -эфир), 170.75 ($\text{C}=\text{O}$ -ацетат), 193.35 ($\text{C}=\text{O}$ -кетон).

Этиловый эфир 4-ацетил-5-(фенилсульфонил)метилфуран-2-карбоновой кислоты (3а). Этиловый эфир 4-ацетил-5-бромметилфуран-2-карбоновой кислоты **1** (1.50 г) и 0.94 г калиевой соли бензолсульфиновой кислоты растворяли в 30 мл ацетонитрила. Полученную смесь кипятили 8 ч при перемешивании. После удаления ацетонитрила остаток растворяли в 30 мл хлороформа, промывали 10 мл воды, 10 мл раствора NaCl , сушили сульфатом натрия и пропускали через небольшой слой силикагеля. После удаления растворителя остаток затирали с кипящим

гексаном, отфильтровывали осадок и сушили его на воздухе до постоянной массы. Выход **3а** 1.18 г (64%), т. пл. 112°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.39 т (3H, CH_3 -эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 2.29 с (3H, CH_3CO), 4.34 к (2H, CH_2O -эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 4.96 с (2H, SO_2CH_2 -фуран), 7.35 с (1H, H^3 -фуран), 7.52 т (2H, $\text{H}^{3,5}$ -Ph, J_{HH} 8.0 Гц), 7.65 т (1H, H^4 -Ph, J_{HH} 8.0 Гц), 7.77 д (2H, $\text{H}^{2,6}$ -Ph, J_{HH} 8.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 14.27 (CH_3 -эфир), 28.77 ($\underline{\text{CH}_3\text{CO}}$), 54.89 (SO_2CH_2 -фуран), 61.70 (CH_2O -эфир), 117.37 (C^3 -фуран), 126.05 (C^4 -фуран), 128.59 ($\text{C}^{3,5}$ -Ph), 129.102 ($\text{C}^{2,6}$ -Ph), 134.16 (C^4 -Ph), 138.30 (C^1 -Ph), 145.20 (C^2 -фуран), 149.64 (C^5 -фуран), 157.64 ($\text{C}=\text{O}$ -эфир), 192.33 ($\text{C}=\text{O}$ -кетон).

Этиловый эфир 4-ацетил-5-(4-хлорфенилсульфонилметил)фуран-2-карбоновой кислоты (3б) получали аналогично из 2.1 г этилового эфира 4-ацетил-5-бромметилфуран-2-карбоновой кислоты **1** и 1.8 г калиевой соли 4-хлорбензолсульфиновой кислоты. Выход 1.41 г (50%), т. пл. 132°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.38 т (3H, CH_3 -эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 2.23 с (3H, CH_3CO), 4.37 к (2H, CH_2O -эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 4.96 с (2H, SO_2CH_2 -фуран), 7.36 с (1H, H^3 -фуран), 7.48 д (2H, $\text{H}^{3,5}$ -Ph, J_{HH} 8.4 Гц), 7.70 д (2H, $\text{H}^{2,6}$ -Ph, J_{HH} 8.4 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 14.24 (CH_3 -эфир), 28.78 ($\underline{\text{CH}_3\text{CO}}$), 54.62 (SO_2CH_2 -фуран), 61.76 (CH_2O -эфир), 117.35 (C^3 -фуран), 126.05 (C^4 -фуран), 129.38 ($\text{C}^{3,5}$ -Ph), 130.12 ($\text{C}^{2,6}$ -Ph), 136.80 (C^4 -Ph), 140.98 (C^1 -Ph), 145.30 (C^2 -фуран), 149.36 (C^5 -фуран), 157.55 ($\text{C}=\text{O}$ -эфир), 192.33 ($\text{C}=\text{O}$ -кетон).

Этиловый эфир 4-ацетил-5-(4-метилфенилсульфонил)фуран-2-карбоновой кислоты (3в) получали аналогично из 1.93 г этилового эфира 4-ацетил-5-бромметилфуран-2-карбоновой кислоты **1** и 1.51 г калиевой соли 4-толуолсульфиновой кислоты. Выход 0.90 г (37%), т. пл. 99°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.39 т (3H, CH_3 -эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 2.23 с (3H, CH_3CO), 2.44 с (3H, CH_3Ph), 4.38 к (2H, CH_2O -эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 4.94 с (2H, SO_2CH_2 -фуран), 7.30 д (2H, $\text{H}^{3,5}$ -Ph, J_{HH} 8.0 Гц), 7.35 с (1H, H^3 -фуран), 7.65 д (2H, $\text{H}^{2,6}$ -Ph, J_{HH} 8.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 14.26 (CH_3 -эфир), 21.66 (CH_3Ph), 28.74 ($\underline{\text{CH}_3\text{CO}}$), 54.97 (SO_2CH_2 -фуран), 61.66 (CH_2O -эфир), 117.38 (C^3 -фуран), 126.06 (C^4 -фуран), 128.59 ($\text{C}^{3,5}$ -Ph), 129.69 ($\text{C}^{2,6}$ -Ph), 135.46 (C^4 -Ph), 145.14 (C^1 -Ph), 145.25 (C^2 -фуран), 149.85 (C^5 -фуран), 157.66 ($\text{C}=\text{O}$ -эфир), 192.31 ($\text{C}=\text{O}$ -кетон).

Этиловый эфир 4-ацетил-5-(4-метоксифенилсульфонилметил)фуран-2-карбоновой кислоты (3г) получали аналогично из 2.0 г этилового эфира 4-ацетил-5-бромметилфуран-2-карбоновой кислоты **1** и 1.7 г калиевой соли 4-метоксифенилсульфиновой кислоты. Выход 0.97 г (36%), т. пл. 99°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.39 т (3H, CH_3 -эфир, J_{HH} 7.0 Гц), 2.32 с (3H, CH_3CO), 3.88 с (3H, CH_3O), 4.38 к (2H, CH_2O -эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 4.93 с (2H, SO_2CH_2 -фуран), 6.96 д (2H, $\text{H}^{3,5}\text{-Ph}$, J_{HH} 8.4 Гц), 7.36 с (1H, H^3 -фуран), 7.68 д (2H, $\text{H}^{2,6}\text{-Ph}$, J_{HH} 8.4 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 14.24 (CH_3 -эфир), 28.80 (CH_3CO), 55.12 (3H, CH_3O), 55.75 (SO_2CH_2 -фуран), 61.68 (CH_2O -эфир), 114.26 ($\text{C}^{3,5}\text{-Ph}$), 117.41 (C^3 -фуран), 126.01 (C^4 -фуран), 130.80 ($\text{C}^{2,6}\text{-Ph}$), 145.023 ($\text{C}^1\text{-Ph}$), 145.09 (C^2 -фуран), 150.05 (C^5 -фуран), 157.68 ($\text{C}=\text{O}$ -эфир), 164.15 ($\text{C}^4\text{-Ph}$), 192.35 ($\text{C}=\text{O}$ -кетон).

Семикарбазон этилового эфира 4-ацетил-5-(*n*-бутилсульфанилметил)фуран-2-карбоновой кислоты (4а). К суспензии 1.29 г этилового эфира 4-ацетил-5-(*n*-бутилсульфанилметил)фуран-2-карбоновой кислоты **2а** и 0.52 г гидрохлорида семикарбазида в 50 мл бензола прибавляли раствор 0.28 г гидроксида калия в 10 мл этанола и 0.05 г *n*-толуолсульфокислоты. Полученную смесь кипятили при перемешивании с ловушкой Дина–Старка до прекращения отделения водного слоя, затем упаривали. Остаток растворяли в хлористом метиле и промывали 10 мл воды, отгоняли хлористый метил. Выход 0.76 г (49%), сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 0.90 т (3H, C^4H_3 -бутил, J_{HH} 7.2 Гц), 1.34 т (3H, CH_3 -эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 1.40 секстет (2H, C^3H_2 -бутил, J_{HH} 7.2 Гц), 1.58 квинтет (2H, C^2H_2 -бутил, J_{HH} 7.2 Гц), 2.30 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$), 2.63 т (2H, $\text{C}^1\text{H}_2\text{S}$ -бутил, J_{HH} 7.2 Гц), 4.10 с (2H, SCH_2 -фуран), 4.33 к (2H, CH_2O -эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 6.38 уш. с (2H, NH_2), 7.49 с (1H, H^3 -фуран), 9.20 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 13.00 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$), 13.28 (C^4H_3 -бутил), 14.28 (CH_3 -эфир), 21.68 (C^3H_2 -бутил), 28.00 (C^1H_2 -бутил), 31.53 (C^2H_2 -бутил), 31.85 (CH_2 -фуран), 60.60 (CH_2O -эфир), 117.93 (C^3 -фуран), 123.30 (C^4 -фуран), 139.78 ($\text{C}=\text{N}$), 142.69 (C^2 -фуран), 154.53 (C^5 -фуран), 157.68 уш. с ($\text{C}=\text{O}$ -амид), 157.85 ($\text{C}=\text{O}$ -эфир).

Соединения **4б–ж** получали аналогично.

Семикарбазон этилового эфира 4-ацетил-5-(2-ацетоксиэтилсульфанилметил)фуран-

2-карбоновой кислоты (4б). Выход 0.51 г (36%), сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.30 т (3H, CH_3 -этил, J_{HH} 7.2 Гц), 2.02 с (3H, CH_3 -ацетат), 2.14 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$), 2.81 т (2H, SCH_2 , J_{HH} 6.4 Гц), 4.14 с (2H, SCH_2 -фуран), 4.12 т (2H, CH_2O -ацетат, J_{HH} 6.6 Гц), 4.29 к (2H, CH_2O -этил, J_{HH} 7.2 Гц), 6.43 уш. с (2H, NH_2), 7.62 с (1H, H^3 -фуран), 9.42 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 14.65 (CH_3 -этил), 15.67 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$), 21.08 (CH_3 -ацетат), 28.47 (SCH_2), 30.85 (SCH_2 -фуран), 61.20 (CH_2O -этил), 63.37 (CH_2O -ацетат), 119.99 (C^3 -фуран), 124.05 (C^4 -фуран), 139.47 ($\text{C}=\text{N}$), 142.44 (C^2 -фуран), 153.90 (C^5 -фуран), 157.50 ($\text{C}=\text{O}$ -амид), 158.14 ($\text{C}=\text{O}$ -фуран), 170.64 ($\text{C}=\text{O}$ -ацетат).

Семикарбазон этилового эфира 4-ацетил-5-(2-этокси-2-оксоэтилсульфанилметил)фуран-2-карбоновой кислоты (4в). Выход 1.56 г (96%), сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.27 т (3H, CH_3 , J_{HH} 7.2 Гц), 1.37 т (3H, CH_3 -фуран, J_{HH} 7.2 Гц), 2.17 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$), 3.33 с (2H, SCH_2CO), 4.16 с (2H, SCH_2 -фуран), 4.18 к (2H, CH_2O), 4.36 к (2H, CH_2O -фуран, J_{HH} 7.2 Гц), 6.57 уш. с (2H, NH_2), 7.25 с (1H, H^3 -фуран), 9.16 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 14.13 (CH_3), 14.31 (CH_3 -фуран), 15.13 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$), 25.15 (SCH_2), 34.24 (SCH_2 -фуран), 61.254, 61.72 (CH_2O), (CH_2O -фуран), 117.65 (C^3 -фуран), 123.36 (C^4 -фуран), 141.00 ($\text{C}=\text{N}$), 143.26 (C^2 -фуран), 152.87 (C^5 -фуран), 158.25 ($\text{C}=\text{O}$ -фуран), 158.50 ($\text{C}=\text{O}$ -амид), 169.91 ($\text{C}=\text{O}$).

Семикарбазон этилового эфира 4-ацетил-5-(фенилсульфонилметил)фуран-2-карбоновой кислоты (4г). После удаления растворителя остаток затирали с водой, отфильтровывали выпавший осадок, промывали его водой и сушили на воздухе до постоянной массы. Выход 0.77 г (55%), т. пл. 208–209°C. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м. д.: 1.28 уш. с (3H, CH_3 -эфир), 1.97 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$), 4.28 уш. с (2H, CH_2O -эфир), 5.15 с (2H, SO_2CH_2 -фуран), 6.54 уш. с (2H, NH_2), 7.60 уш. с (1H, H^3 -фуран), 7.74 уш. с (6H, *n*-Ph, NH). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMSO}-d_6$), δ_{C} , м. д.: 14.63 (CH_3 -эфир), 15.41 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$), 55.13 (SO_2CH_2 -фуран), 61.35 (CH_2O -эфир), 118.93 (C^3 -фуран), 127.93 (C^4 -фуран), 128.41 ($\text{C}^{3,5}\text{-Ph}$), 129.72 ($\text{C}^{2,6}\text{-Ph}$), 134.70 ($\text{C}^4\text{-Ph}$), 138.38 ($\text{C}^1\text{-Ph}$), 138.95 ($\text{C}=\text{N}$), 143.81 (C^2 -фуран),

144.00 (C⁵-фуран), 157.42 уш. с (C=O-амид), 157.87 (C=O-эфир).

Семикарбазон этилового эфира 4-ацетил-5-(4-хлорфенилсульфонилметил)фуран-2-карбоновой кислоты (4д). После удаления растворителя остаток затирали с водой, отфильтровывали выпавший осадок, промывали его водой и сушили на воздухе до постоянной массы. Выход 1.0 г (86%), т. пл. 178°C. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ, м. д.: 1.28 уш. с (3H, CH₃-эфир), 1.96 с (3H, CH₃C=N), 4.26 уш. с (2H, CH₂O-эфир), 5.18 с (2H, SO₂CH₂-фуран), 6.50 уш. с (2H, NH₂), 7.36 уш. с (1H, H^{3,5}-фуран), 7.71 д (2H, H^{2,6}-Ph, *J*_{HH} 8.8 Гц), 7.60 уш. с (1H, NH), 7.66 д (2H, H^{3,5}-Ph, *J*_{HH} 8.8 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆), δ_C, м. д.: 14.57 (CH₃-эфир), 15.39 (CH₃C=N), 55.13 (SO₂CH₂-фуран), 61.40 (CH₂O-фуран), 118.92 (C³-фуран), 128.79 (C⁴-фуран), 129.79 (C^{3,5}-Ph), 130.48 (C^{2,6}-Ph), 137.64 (C⁴-Ph), 138.86 (C¹-Ph), 133.38 (C=N), 143.55 (C²-фуран), 144.10 (C⁵-фуран), 157.23 уш. с (C=O-амид), 157.83 (C=O-эфир).

Семикарбазон этилового эфира 4-ацетил-5-(4-метилфенилсульфонилметил)фуран-2-карбоновой кислоты (4е). После удаления растворителя остаток затирали с водой, отфильтровывали выпавший осадок, промывали его водой и сушили на воздухе до постоянной массы. Выход 0.97 г (93%), т. пл. 221°C. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ, м. д.: 1.28 т (3H, CH₃-эфир, *J*_{HH} 7.2 Гц), 1.90 с (3H, CH₃C=N), 2.40 с (3H, CH₃Ph), 4.27 к (2H, CH₂O-эфир, *J*_{HH} 7.2 Гц), 5.08 с (2H, SO₂CH₂-фуран), 6.51 уш. с (2H, NH₂), 7.58 уш. с (1H, H³-фуран), 7.58 д (2H, H^{2,6}-Ph, *J*_{HH} 8.0 Гц), 7.38 д (2H, H^{3,5}-Ph, *J*_{HH} 8.0 Гц), 9.27 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆), δ_C, м. д.: 14.59 (CH₃-эфир), 15.37 (CH₃C=N), 21.59 (CH₃-Ph), 55.22 (SO₂CH₂-фуран), 61.3 (CH₂O-эфир), 118.90 (C³-фуран), 127.83 (C⁴-фуран), 128.43 (C^{3,5}-Ph), 128.79 (C⁴-Ph), 130.15 (C^{2,6}-Ph), 135.98 (C¹-Ph), 138.44 (C=N), 144.03 (C²-фуран), 145.38 (C⁵-фуран), 157.33 уш. с (C=O-амид), 157.90 (C=O-эфир).

Семикарбазон этилового эфира 4-ацетил-5-(4-метоксифенилсульфонилметил)фуран-2-карбоновой кислоты (4ж). После удаления растворителя остаток затирали с водой, отфильтровывали выпавший осадок, промывали его водой и сушили на воздухе до постоянной массы. Выход 1.02 г (86%), т. пл. 219°C. Спектр ЯМР ¹H

(ДМСО-*d*₆), δ, м. д.: 1.28 т (3H, CH₃-эфир, *J*_{HH} 7.2 Гц), 1.94 с (3H, CH₃C=N), 3.86 с (3H, CH₃O), 4.27 к (2H, CH₂O-эфир, *J*_{HH} 7.2 Гц), 5.06 с (2H, SO₂CH₂-фуран), 6.52 уш. с (2H, NH₂), 7.09 д (2H, H^{3,5}-Ph, *J*_{HH} 8.8 Гц), 7.60 уш. с (1H, H³-фуран), 7.62 д (2H, H^{2,6}-Ph, *J*_{HH} 8.8 Гц), 9.30 (H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆), δ_C, м. д.: 14.56 (CH₃-эфир), 15.41 (CH₃C=N), 55.44 (SO₂CH₂-фуран), 56.28 (CH₃O), 61.37 (CH₂O-эфир), 114.41 (C^{3,5}-Ph), 118.93 (C³-фуран), 127.76 (C⁴-фуран), 130.30 (C¹-Ph), 130.74 (C^{2,6}-Ph), 138.45 (C=N), 143.97 (C²-фуран), 144.22 (C⁵-фуран), 157.22 (C=O-эфир), 157.30 уш. с (C=O-амид), 164.06 (C⁴-Ph).

Этиловый эфир 4-(1,2,3-селенадиазол-4-ил)-5-(*n*-бутилсульфанилметил)фуран-2-карбоновой кислоты (5а). К раствору 0.75 г семикарбазона этилового эфира 4-ацетил-5-(*n*-бутилсульфанилметил)фуран-2-карбоновой кислоты **4а** в 15 мл уксусной кислоты прибавляли при перемешивании 0.27 г двуокиси селена. Полученную смесь перемешивали 6 ч при 75°C, затем выливали в 40 мл воды и экстрагировали хлороформом (3×15 мл). Экстракт промывали 15 мл воды, 15 мл насыщенного раствора бикарбоната натрия, 15 мл раствора NaCl и сушили сульфатом натрия. Фильтрат пропускали через слой силикагеля и упаривали. Выход 0.42 г (51%), сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 0.87 т (3H, C⁴H₃-бутил, *J*_{HH} 7.2 Гц), 1.41 т (3H, CH₃-эфир, *J*_{HH} 7.2 Гц), 1.36 секстет (2H, C³H₂-бутил, *J*_{HH} 7.2 Гц), 1.55 квинтет (2H, C²H₂-бутил, *J*_{HH} 7.2 Гц), 2.59 т (2H, SC¹H₂-бутил, *J*_{HH} 7.2 Гц), 4.22 с (2H, SCH₂-фуран), 4.40 к (2H, CH₂O-эфир, *J*_{HH} 7.2 Гц), 7.57 с (1H, H³-фуран), 9.35 с (1H, H⁵-селенадиазол, сателлит *J*_{HSe} 39.6 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_C, м. д.: 13.61 (C⁴H₃-бутил), 14.35 (CH₃-эфир), 21.92 (C³H₂-бутил), 27.72 (SC¹H₂-бутил), 31.45 (C²H₂-бутил), 31.99 (SCH₂-фуран), 61.25 (CH₂O-эфир), 118.35 (C³-фуран), 120.33 (C⁴-фуран), 138.41 (C⁵-селенадиазол), 143.75 (C²-фуран), 154.49 (C¹-селенадиазол), 155.17 (C⁵-фуран), 158.37 (C=O-эфир).

Соединения **5б–ж** получали аналогично.

Этиловый эфир 4-(1,2,3-селенадиазол-4-ил)-5-(2-этокси-2-оксоэтилсульфанилметил)-фуран-2-карбоновой кислоты (5б). Выход 0.32 г (19%), сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 1.23 т (3H, CH₃-фуран, *J*_{HH} 7.2 Гц),

1.34 т (3H, CH₃-алиф, J_{HH} 7.2 Гц), 3.35 с (2H, SCH₂CO), 4.42 к (2H, CH₂O, J_{HH} 7.2 Гц), 4.37 с (2H, SCH₂-фуран), 4.16 к (2H, CH₂O-эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 7.55 с (1H, H³-фуран), 9.42 с (1H, H⁵-селенадиазол, сателлит J_{HSe} 39.6 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_{C} , м. д.: 14.11 (CH₃), 14.34 (CH₃-фуран), 28.32 (SCH₂CO), 33.79 (CH₂S-фуран), 61.31 (CH₂O-фуран), 61.60 (CH₂O), 118.20 (C³-фуран), 120.30 (C⁴-фуран), 138.67 (C⁵-селенадиазол), 144.15 (C²-фуран), 153.56 (C⁵-фуран), 154.19 (C¹-селенадиазол), 158.23 (C=O-фуран), 169.87 (C=O).

Этиловый эфир 4-(1,2,3-селенадиазол-4-ил)-5-(2-ацетоксиэтилсульфанилметил)фуран-2-карбоновой кислоты (5в). Выход 0.19 г (32%), сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 1.42 т (3H, CH₃-фуран, J_{HH} 7.2 Гц), 2.06 с (3H, CH₃-ацетат), 2.86 т (2H, SCH₂, J_{HH} 7.0 Гц), 4.24 т (2H, CH₂O-ацетат, J_{HH} 7.0 Гц), 4.32 с (2H, SCH₂-фуран), 4.42 к (2H, CH₂O-фуран, J_{HH} 7.2 Гц), 7.55 с (1H, H³-фуран), 9.34 с (1H, H⁵-селенадиазол, сателлит J_{HSe} 39.6 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_{C} , м. д.: 14.35 (CH₃-фуран), 20.89 (CH₃-ацетат), 28.00 (SCH₂), 30.95 (SCH₂-фуран), 61.35 (CH₂O-фуран), 63.13 (CH₂O-ацетат), 118.12 (C³-фуран), 120.29 (C⁴-фуран), 138.46 (C⁵-селенадиазол), 144.09 (C²-фуран), 154.40 (C⁴-селенадиазол, C⁵-фуран), 158.26 (C=O-фуран), 170.76 (C=O-ацетат).

Этиловый эфир 4-(1,2,3-селенадиазол-4-ил)-5-(фенилсульфонилметил)фуран-2-карбоновой кислоты (5г). Выход 0.34 г (41%), светло-коричневые кристаллы, т. пл. 159°C. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 1.40 т (3H, CH₃-эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 4.39 к (2H, CH₂O-эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 5.10 с (2H, SO₂-CH₂-фуран), 7.39 т (2H, H^{3,5}-Ph, J_{HH} 7.2 Гц), 7.48 с (1H, H³-фуран), 7.50 т (1H, H⁴-Ph, J_{HH} 7.2 Гц), 7.77 д (2H, H^{2,6}-Ph, J_{HH} 7.2 Гц), 9.34 (1H, H⁵-селенадиазол, сателлит J_{HSe} 38.8 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_{C} , м. д.: 14.31 (CH₃-эфир), 55.55 (SO₂CH₂-фуран), 61.56 (CH₂O-эфир), 117.80 (C³-фуран), 120.88 (C⁴-фуран), 128.50 (C^{3,5}-Ph), 128.98 (C^{2,6}-Ph), 134.10 (C⁴-Ph), 138.19 (C⁵-селенадиазол), 139.13 (C¹-Ph), 144.17 (C²-фуран), 145.79 (C⁵-фуран), 153.30 (C⁵-селенадиазол), 157.85 (C=O-эфир).

Этиловый эфир 4-(1,2,3-селенадиазол-4-ил)-5-(4-хлорфенилсульфонилметил)фуран-2-карбоновой кислоты (5д). Выход 0.34 г (30%),

светло-коричневые кристаллы, т. пл. 142°C. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 1.42 т (3H, CH₃-эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 4.41 к (2H, CH₂O-эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 5.14 с (2H, SO₂CH₂-фуран), 7.30 д (2H, H^{3,5}-Ph, J_{HH} 8.6 Гц), 7.46 с (1H, H³-фуран), 7.62 д (2H, H^{2,6}-Ph, J_{HH} 8.6 Гц), 9.28 с (1H, H⁵-селенадиазол, сателлит J_{HSe} 38.8 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_{C} , м. д.: 14.30 (CH₃-эфир), 55.65 (SO₂CH₂-фуран), 61.69 (CH₂O-эфир), 117.56 (C³-фуран), 120.79 (C⁴-фуран), 129.84 (C^{3,5}-Ph), 130.08 (C^{2,6}-Ph), 136.28 (C⁴-Ph), 137.70 (C⁵-селенадиазол), 139.07 (C¹-Ph), 140.84 (C²-фуран), 143.98 (C⁵-фуран), 146.02 (C⁴-селенадиазол), 157.80 (C=O-эфир).

Этиловый эфир 4-(1,2,3-селенадиазол-4-ил)-5-(4-метилфенилсульфонилметил)фуран-2-карбоновой кислоты (5е). Выход 0.08 г (7%), светло-коричневые кристаллы, т. пл. 144°C. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 1.42 т (3H, CH₃-эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 2.34 с (3H, CH₃-Ph), 4.41 к (2H, CH₂O-эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 5.06 с (2H, SO₂CH₂-фуран), 7.15 д (2H, H^{3,5}-Ph, J_{HH} 8.0 Гц), 7.48 с (1H, H³-фуран), 7.59 д (2H, H^{2,6}-Ph, J_{HH} 8.8 Гц), 9.32 с (1H, H⁵-селенадиазол, сателлит J_{HSe} 39.2 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_{C} , м. д.: 14.31 (CH₃-эфир), 21.59 (CH₃-Ph), 55.66 (SO₂CH₂-фуран), 61.55 (CH₂O-эфир), 117.82 (C³-фуран), 120.711 (C⁴-фуран), 128.55 (C^{3,5}-Ph), 129.50 (C^{2,6}-Ph), 129.97 (C⁴-Ph), 138.92 (C⁵-селенадиазол), 135.06 (C¹-Ph), 144.45 (C²-фуран), 145.77 (C⁵-фуран), 153.34 (C⁴-селенадиазол), 157.89 (C=O-эфир).

Этиловый эфир 4-(1,2,3-селенадиазол-4-ил)-5-(4-метоксифенилсульфонилметил)фуран-2-карбоновой кислоты (5ж). Выход 0.17 г (15%), светло-коричневые кристаллы, т. пл. 90°C. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 1.41 т (3H, CH₃-эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 3.82 с (3H, CH₃O), 4.40 к (2H, CH₂O-эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 5.05 с (2H, SO₂CH₂-фуран), 6.80 д (2H, H^{3,5}-Ph, J_{HH} 8.6 Гц), 7.49 с (1H, H³-фуран), 7.62 д (2H, H^{2,6}-Ph, J_{HH} 8.8 Гц), 9.34 (1H, H⁵-селенадиазол, сателлит J_{HSe} 39.2 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_{C} , м. д.: 14.29 (CH₃-эфир), 55.68 (CH₃-O), 55.78 (SO₂CH₂-фуран), 61.57 (CH₂O-эфир), 114.05 (C^{3,5}-Ph), 117.85 (C³-фуран), 120.90 (C⁴-фуран), 129.41 (C¹-Ph), 130.75 (C^{2,6}-Ph), 139.01 (C⁵-селенадиазол), 144.64 (C²-фуран), 145.71 (C⁵-фуран), 150.44 (C⁴-селенадиазол), 157.92 (C=O-эфир). 163.94 (C⁴-Ph).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-08-01232) 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

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Joshi P.G., More M.S., Jadhav A.A., Khanna P.K.* // Mater. Today Chem. 2020. Vol. 96. P. 100225. doi 10.1016/j.mtchem.2020.100225
2. *Калинина Т.А., Высокова О.А., Лукьянина Н.В., Фан Ж.-Дж., Глухарева Т.В.* // Современные подходы и методы в защите растений: Материалы II Международной научно-практической конференции. Екатеринбург: АМБ, 2020. С. 71.
3. *Gonzalez-Flores J.N., Shetty S.P., Dubey A., Copeland P.R.* // Biomol. Concepts. 2013. Vol. 4. N 4. P. 349. doi 10.1515/bmc-2013-0007
4. *Santelli-Rouvier C., Barret J.-M., Farrel C.M., Sharples D., Hill B.T., Barbe J.* // Eur. J. Med. Chem. 2004. Vol. 39. N 12. P. 1029. doi 10.1016/j.ejmech.2004.06.015
5. *Машичев А.Г., Певзнер Л.М., Петров М.Л.* // ЖОХ. 2021. Т. 91. Вып. 1. С. 91. doi 31857/S0044460821010091; *Mashichev A.G., Pevzner L.M., Petrov M.L.* // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. N 12. P. 2489. doi 10.1134/S1070363220120427

Synthesis of 4-(1,2,3-Selenadiazol-4-yl)-5-alkylsulfanyl- and -5-phenylsulfonylmethylfuran-2-carboxylic Acids Ethyl Esters

A. G. Mashichev, L. M. Pevzner *, and M. L. Petrov

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

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

Received October 6, 2021; revised October 6, 2021; accepted October 24, 2021

The reaction of 4-acetyl-5-bromomethylfuran-2-carboxylic acid ethyl ester with butanethiol, sulfanyl acetic acid ethyl ester and sulfanylethanol was used to synthesize the corresponding sulfides. The reactions of ethyl 4-acetyl-5-bromomethylfuran-2-carboxylate with potassium phenylsulfonates led to the formation of phenylsulfonylmethyl derivatives. The obtained compounds were converted into semicarbazones, which under the action of selenium dioxide formed 5-functionalized 4-(1,2,3-selenadiazol-4-yl)furan-2-carboxylic acids ethyl esters.

Keywords: esters of acetylfurancarboxylic acids, alkylation of thiols and phenylsulfonates, semicarbazones, selenium dioxide, furyl-1,2,3-selenadiazoles