

УДК 547.341

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 5-ЗАМЕЩЕННЫХ 2-ФУРОИЛФОСФОНАТОВ

© 2019 г. Л. М. Певзнер*, А. И. Поняев

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

Поступило в Редакцию 3 мая 2018 г.

После доработки 3 мая 2018 г.

Принято к печати 10 мая 2018 г.

Хлорангидрид 5-хлорметил-2-фуранкарбоновой кислоты под действием триэтилфосфита образует 5-хлорметил-2-фуроилфосфонат. Это соединение реагирует с азидом натрия в присутствии иодида калия с образованием 5-азидометил-2-фуроилфосфоната. Действие вторичных аминов на 5-хлорметил-2-фуроилфосфонат даже в мягких условиях приводит к расщеплению связи Р–С с выделением диэтилфосфита и образованием амидов 5-хлорметил-2-фуранкарбоновой кислоты. Бутантиол в присутствии карбоната калия в ацетонитриле превращает хлорметильную группу в бутилтиометильную и одновременно расщепляет связь Р–С с образованием соответствующего тиоэфира. Под действием *S*-метилтиурийиодида и триэтиламина 5-хлорметил-2-фуроилфосфонат неожиданно восстанавливается до 5-метильного производного. Хлорангидриды 5-бутилтиометил- и 5-*N*-морфолинометил-2-фуранкарбоновой кислоты фосфорилируются триэтилфосфитом до соответствующих 5-функционализированных фуроилфосфонатов. Все синтезированные фуроилфосфонаты реагируют с резонансно-стабилизированными фосфоранами, образуя фосфорилированные производные 3-фурилакриловой кислоты и 4-фурилбут-3-ен-2-она с *транс*-расположением фосфорильной и карбонильной групп относительно двойной связи.

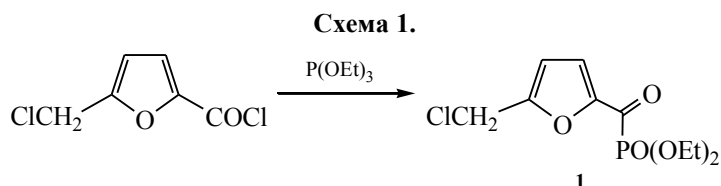
Ключевые слова: ацилфосфонаты, реакция Арбузова, реакция Виттига, резонансно-стабилизированные фосфораны, расщепление связи Р–С

DOI: 10.1134/S0044460X19010086

Ранее нами было установлено, что направление реакции замещенных в кольцо производных хлорангидридов фуранкарбоновых кислот с триэтилфосфитом зависит от величины акцепторного воздействия заместителей на реакционный центр [1–3]. Оказалось, что в присутствии таких акцепторов, как сложноэфирная и трифторметильная группы в положении 5 фуранового кольца 2-фуроилхлорида, начинается окислительно-восстановительная реакция с образованием сложной смеси фосфорсодержащих продуктов. Если акцепторный заместитель в кольце более слабый по действию, как например метоксиметильная или диэтоксифосфорилметильная группа, то протекает реакция Арбузова с образованием ацилфосфоната. Хлорметильная группа также является довольно слабым акцептором, поэтому для хлорангидридов хлорметилфуранкарбоновых кислот также можно было ожидать образования хлорметилфуроилфосфонатов. При

этом наличие хлорметильной группы в структуре молекулы открывает возможности для дальнейшей функционализации полученных соединений.

Целью настоящей работы явилось изучение реакции 5-хлорметил-2-фуроилхлорида с триэтилфосфитом и исследование реакций соответствующего фуроилфосфоната с нуклеофилами различной природы. Фосфорилирование 5-хлорметил-2-фуроилхлорида триэтилфосфитом протекает в бензоле практически при комнатной температуре в течение 5–6 ч (схема 1). 5-Хлорметил-2-фуроилхлорид **1** был выделен с выходом 95% в виде светлоресничного маслообразного вещества. Он устойчив при комнатной температуре и умеренном нагревании в апротонных растворителях, но при попытке перегнать его в вакууме разлагается. В его спектре ЯМР ^{31}P сигнал ядра фосфора наблюдается при -2.90 м. д. Сигнал карбонильного атома



углерода проявляется при 185.03 м. д. ($^1J_{PC} = 189.5$ Гц), а сигнал углерода C^2 фуранового кольца находится при 152.00 м. д. и имеет характерную константу $^2J_{PC} = 89.1$ Гц. Сигнал протонов хлорметильной группы располагается при 4.62 м. д., а сигнал соответствующего атома углерода – при 36.39 м. д.

Далее фурилфосфонат **1** был введен в реакции нуклеофильного замещения с азидом натрия и вторичными циклическими аминами различной основности – пирролидином и морфолином. Реакцию с азидом натрия проводили в ацетонитриле в присутствии иодистого калия при мольном соотношении фосфонат:азид:иодид калия = 1:2:0.1 в течение 10 ч при 80°C (схема 2). Целевой продукт **2** был выделен с выходом 39% в виде светло-коричневого маслообразного вещества. Он сравнительно термоустойчив и выдерживает умеренное нагревание в инертных растворителях, по крайней мере, в течение 10 ч.

Сигнал ядра фосфора в спектре ЯМР ^{31}P этого соединения наблюдается при –2.89 м. д. Синглет протонов азидометильной группы располагается при 4.45 м. д., а сигнал соответствующего атома углерода – при 47.03 м. д.

Взаимодействие фурилфосфоната **1** с пирролидином проводили в бензоле при мольном соотношении амин:фосфонат = 2:1. Оказалось, что через 20–30 мин после смешения реагентов при комнатной температуре в спектре ЯМР ^{13}C реакционной массы исчезает сигнал ядра фосфора фурилфосфоната и появляется сигнал при 7.30 м. д. В результате отгонки легколетучих продуктов из реакционной массы была выделена фракция с т. кип. 32–38°C при 1 мм рт. ст. В спектре ЯМР ^{31}P выделенного препарата наблюдается сигнал ядра фосфора при 7.28 м. д. В спектре ЯМР ^1H

присутствуют триплет при 1.37 м. д. ($J_{HH} = 7.2$ Гц), дублет кватетов при 4.05 м. д. ($J_{HH} = 7.2$, $J_{PH} = 8.8$ Гц) и дублет при 6.81 м. д. ($J_{PH} = 692.0$ Гц). Эти данные доказывают, что при взаимодействии с пирролидином происходит элиминирование диэтилфосфита. Остаток после удаления летучих продуктов представлял собой стеклообразную массу, не кристаллизующуюся при стоянии. В спектре ЯМР ^1H полученного соединения присутствует синглет протонов хлорметильной группы при 4.60 м. д., а сигнал соответствующего атома углерода располагается при 37.17 м. д. Химический сдвиг протона H^3 фуранового кольца смещается в сильное поле со значения 7.86 м. д. в исходном соединении **1** до 7.00 м. д. в продукте реакции. Сигнал ядра углерода карбонильной группы проявляется в виде синглета при 157.69 м. д., а синглет углерода C^2 фуранового кольца располагается при 149.28 м. д. Присутствие пирролидинового фрагмента подтверждалось двумя квинтетами β -протонов при 1.90 ($J_{HH} = 7.0$ Гц) и 2.01 м. д. ($J_{HH} = 7.0$ Гц) (сигналы соответствующих атомов углерода располагаются при 23.72 и 26.59 м. д.) и двумя триплетами α -протонов при 3.64 ($J_{HH} = 7.0$ Гц) и 3.85 м. д. ($J_{HH} = 7.0$ Гц) (сигналы соответствующих атомов углерода проявляются при 47.08 и 47.77 м. д.). Полученные данные позволяют приписать выделенному продукту структуру **3**. Реакция фурилфосфоната **1** с менее основным морфолином протекает аналогично (схема 3). Продуктами реакции являются диэтилфосфит и 5-хлорметил-2-фурилморфолин **4**.

Реакцию фурилфосфоната **1** с бутантиолом проводили при комнатной температуре в ацетонитриле в присутствии карбоната калия. Оказалось, что параллельно протекают два процесса – замещение хлора и разрыв связи P–C с выделением диэтилфосфита и образованием тиоэфира. Если вести реакцию при мольном соотношении фурилфосфонат:бутантиол = 1:2, то конечным продуктом оказывается бутиловый эфир 5-(бутилтиометил)фуран-2-тиокарбоновой кислоты **7** (схема 4). Промежуточные продукты **5** и **6** в чистом виде не выделяли. Тиоэфир **7** представлял собой очень вязкое желтое маслообразное

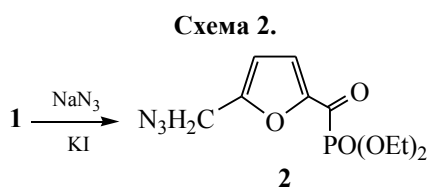


Схема 3.

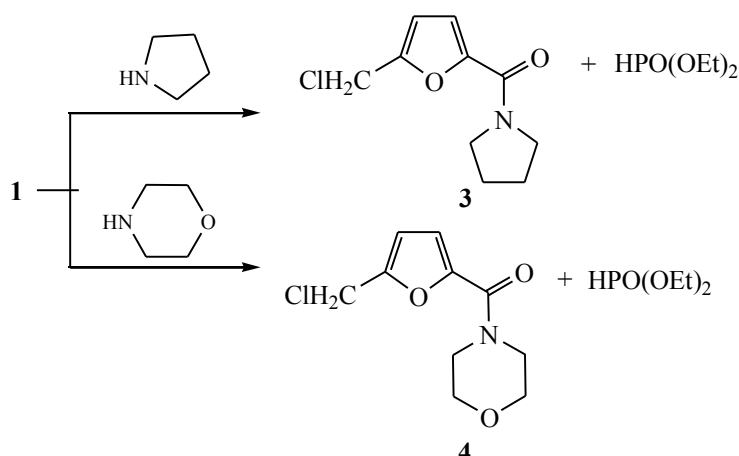
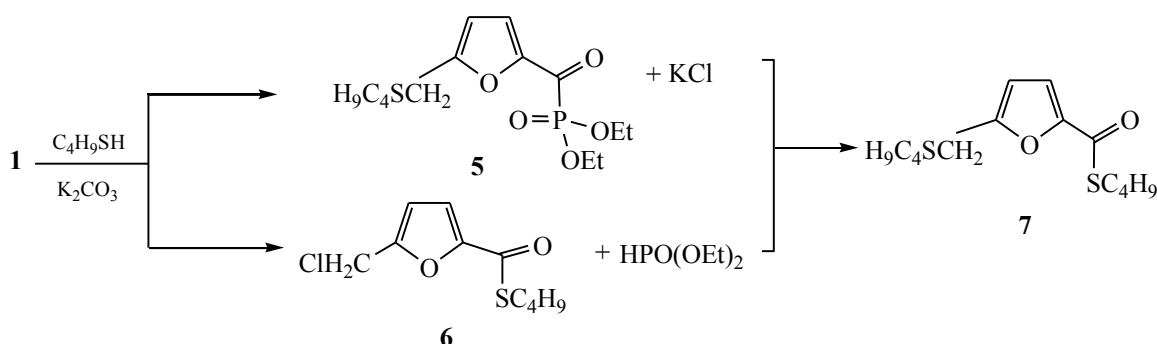


Схема 4.



вещество. При попытке перегнать его в вакууме его разложение происходит ниже температуры кипения. Сигнал протонов фрагмента фуран- CH_2S наблюдается при 3.74 м. д., а сигнал соответствующего атома углерода располагается при 38.88 м. д. Триплет протонов сульфидного фрагмента CH_2S регистрируется при 2.57 м. д. ($J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), а триплет протонов CH_2S тиоэфира наблюдается при 3.05 м. д. ($J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц). Сигналы соответствующих атомов углерода располагаются при 27.79 и 28.24 м. д. Сигнал атома углерода фрагмента $\text{O}=\text{CS}$ находится при 180.31 м. д.

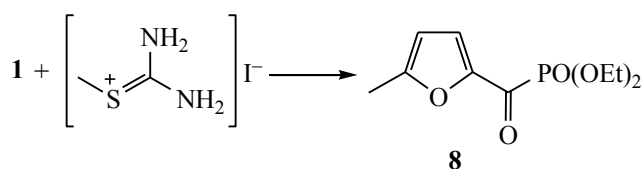
Обнаружив способность фуроилфосфоната **1** элиминировать диалкилфосфит под действием протонсодержащих нуклеофилов, мы попытались провести замещение галогена на алкилтиогруппу используя реакцию *S*-алкилтиуриониевой соли с галогидным алкилом в присутствии триэтиламина в ацетонитриле [4]. *S*-Метилтиуриониййодид получали взаимодействием тиомочевины и иодистого метила в ацетонитриле при 40°C. После этого при комнатной температуре прибавляли ацилфосфонат **1** и триэтиламин. Мольное соотношение

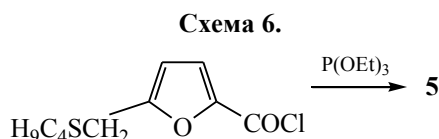
тиуриониевой соли, фосфоната и триэтиламина составляло 1:1:2.2. После выдержки полученной смеси в течение суток с выходом 58% был неожиданно выделен известный 5-метил-2-фуроилфосфонат **8** (схема 5) [1].

Таким образом, возможности функционализации хлорметилфуроилфосфоната **1** с помощью реакций нуклеофильного замещения оказались довольно ограниченными. Поэтому было решено попытаться ввести в реакцию Арбузова хлорангидриды 2-фуранкарбоновой кислоты, содержащие алкилтиометильную и диалкиламинометильную группы в положении 5 фуранового кольца.

5-Бутилтиометил-2-фуроилхлорид был синтезирован по известной методике [5]. Его взаимо-

Схема 5.





действие с триэтилфосфитом проводили в бензоле. Реакция протекала с небольшим выделением тепла, после 6 ч перемешивания триэтилфосфит в реакционной массе не обнаруживался. Целевой ацилфосфонат **5** был выделен с выходом 99% (схема 6). Анализ спектров ЯМР показал, что это соединение существует в виде двух спектрально различных конформеров в соотношении 1:0.4. Сигнал метиленовых протонов фрагмента CH_2S -фуран проявляется при 3.73 м. д. для минорного конформера и при 3.75 м. д. для основного. Сигналы соответствующего атома углерода наблюдаются при 38.53 и 38.85 м. д. Удвоение сигналов наблюдается также для протонов и ядер углерода бутильного заместителя, сложноэфирной группы, а также ядер углерода C^3 , C^4 и C^5 фуранового кольца. Единственный сигнал ядра карбонильного углерода располагается при 183.99 м. д. ($^1J_{\text{PC}} = 188.1$ Гц). Сигнал ядра углерода C^2 имеет химический сдвиг 151.52 м. д. и характерную константу $^2J_{\text{PC}} = 90.4$ Гц. Сигнал ядра фосфора наблюдается при -2.39 м. д.

5-(*N*-Морфолинометил)-2-фуроилфосфонат **10** был синтезирован по реакции Арбузова из известного гидрохлорида сравнительно низкоосновного 5-(*N*-морфолинометил)-2-фуроилхлорида (схема 7) [6]. Реакцию Арбузова проводили в бензоле при интенсивном перемешивании. Чтобы избежать расщепления триэтилфосфита гидрохлоридом амина в реакционную массу добавляли небольшой избыток триэтиламина. Фосфорилирование протекало с заметным выделением тепла. Целевой продукт **10** был выделен с выходом 92%. Химический сдвиг фосфора этого соединения равен -2.41 м. д. Сигнал ядра углерода карбонильной группы располагается при 184.24 м. д. ($^1J_{\text{PC}} = 188.2$ Гц), а сигнал ядра углерода C^2 фуранового кольца имеет сдвиг 151.66 м. д. и

характерную константу $^2J_{\text{PC}} = 90.2$ Гц. Наличие морфолинометильной группы подтверждается присутствием сигнала протонов фрагмента фуран- CH_2N при 3.62 м. д. и соответствующего атома углерода – при 55.23 м. д., а также триплетов α - и β -протонов морфолинового кольца при 2.50 ($J_{\text{HH}} = 4.6$ Гц) и 3.69 м. д. ($J_{\text{HH}} = 4.6$ Гц) соответственно. Сигналы соответствующих ядер углерода наблюдаются при 53.36 и 66.80 м. д.

Полученные фуроилфосфонаты **1**, **2**, **5**, **10** вводили в реакцию Виттига с резонансно-стабилизированными этоксикарбонилметил- и ацилметилентрифенилфосфораном. Процесс проводили по методике [1], контролируя ход реакции с помощью спектроскопии ЯМР ^{31}P . Оказалось, что во всех случаях гладко образуются соответствующие фосфорилированные производные 3-фурилакриловой кислоты или 4-фурилбут-3-ен-2-она (схема 8). Реакция протекает стереоселективно: во всех полученных продуктах фосфорильная и карбонильная группы занимают *транс*-положение относительно двойной связи, как и в ранее описанных случаях [1–3]. Необходимо подчеркнуть, что ни хлорметильная, ни азидометильная группа не взаимодействуют с использованными фосфоранами.

Зависимость выхода продуктов реакции Виттига от строения фосфорана и природы заместителя не прослеживается. Можно только отметить, что выход хлорметильного производного **11** заметно ниже и составляет всего 29% в отличие от 50–70% для остальных случаев.

Среди особенностей спектральных характеристик синтезированных соединений **11–16** необходимо отметить следующие. Как и в случае ранее синтезированных производных 5-замещенных 3-(2-фурил)акриловой кислоты [1, 2] химический сдвиг углерода C^a боковой цепи во всех случаях выше, чем для атома C^b , константа спин-спиновой взаимодействия $^2J_{\text{PC}(a)}$ составляет 2.6–4.5 Гц, а величина константы взаимодействия ядра фосфора с ядром углерода C^2 фуранового кольца $^2J_{\text{PC}(2)}$ варьирует в пределах 17.2–21.6 Гц. Величина

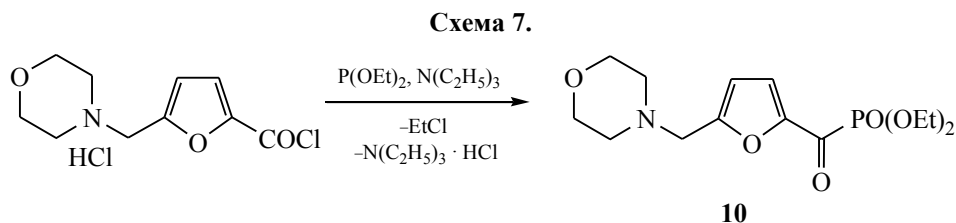
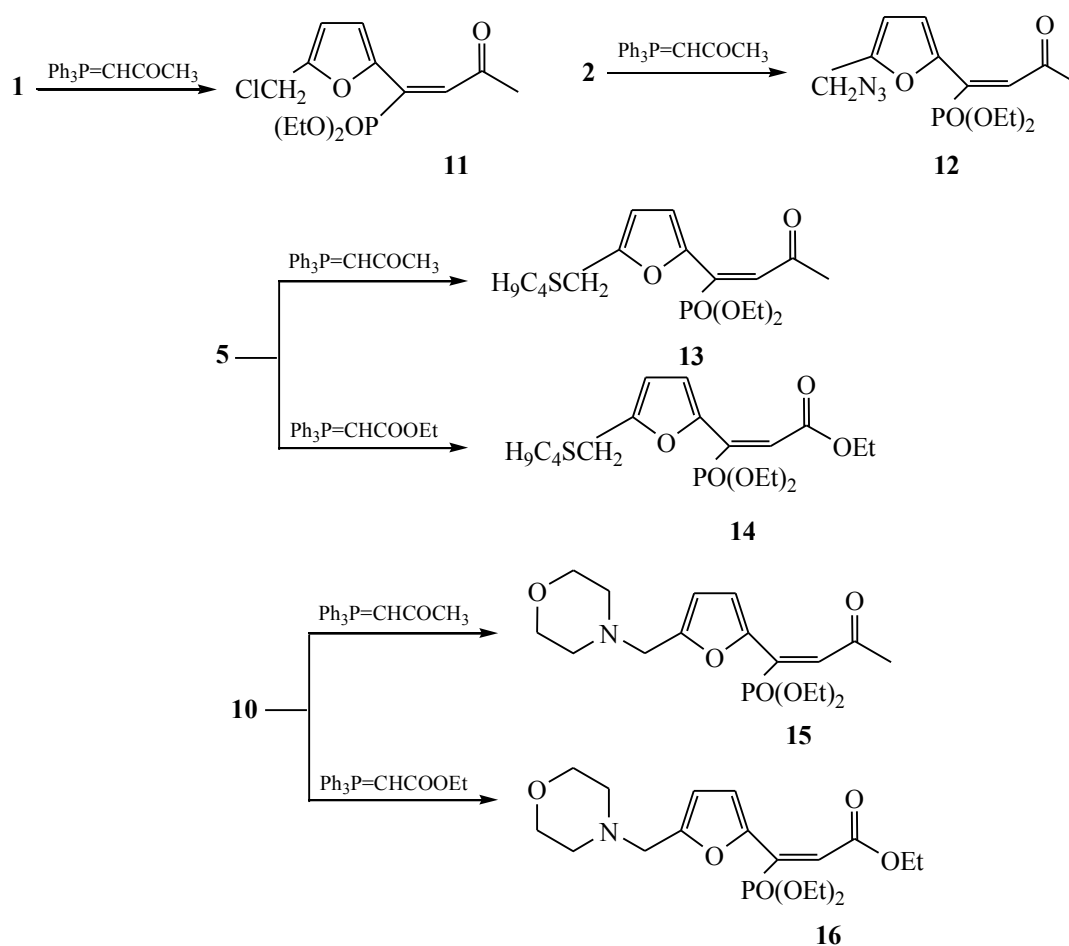


Схема 8.



константы взаимодействия $^3J_{\text{PC}}$ между ядрами фосфора и углерода карбонильной группы в кетонах составляет 20.2–20.6 Гц, что заметно меньше величины 26–27 Гц, обычно наблюдаемой для фосфорилированных производных 3-(фурил)-акриловой кислоты [1–3].

Таким образом, исходя из хлорангидридов 5-функционализированных производных 2-фуранкарбоновой кислоты можно с помощью реакции Арбузова получить довольно широкий круг 2-фуроилфосфонатов. Следует отметить, что в эту реакцию в присутствии третичного амина вступает гидрохлорид хлорангидрида аминометилфуранкарбоновой кислоты, что открывает путь к ранее недоступным производным непредельных аминфосфонкарбоновых кислот и кетонс. Реакция ацилфосфонатов с трифенилфосфоранами, стабилизированными кетонной и сложноэфирной группой протекает аналогично и всегда приводит к алкенам с *транс*-расположением фосфорильной и карбонильной групп относительно связи C=C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

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

Реакция 5-замещенных 2-фуроилхлоридов с триэтилфосфитом (общая методика). К раствору 10 ммоль фуроилхлорида в 15 мл бензола прибавляли при перемешивании 10.1 ммоль триэтилфосфита. Температура реакционной массы постепенно повышалась на 5–7°C а затем возвращалась к исходному значению. Окончание фосфорилирования устанавливали по отсутствию сигнала триэтилфосфита в спектре ЯМР ^{31}P реакционной массы. После этого отгоняли бензол, остаток вакуумировали в течение 1 ч при остаточном давлении 1 мм рт. ст. и комнатной температуре.

Диэтил-5-хлорметил-2-фуроилфосфонат (1). Выход 95%, желто-коричневое масло. Спектр ЯМР

^1H , δ , м. д.: 1.39 т (6H, CH_3 , $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 4.28 д. к (4H, CH_2OR , $J_{\text{HH}} = 7.2$, $J_{\text{RH}} = 15.2$ Гц), 4.62 с (2H, CH_2Cl), 6.62 д (1H, H^4 -фуран, $J_{\text{HH}} = 3.6$ Гц), 7.86 д (1H, H^3 -фуран, $J_{\text{HH}} = 3.6$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 16.35 д (CH_3 -этил, $^3J_{\text{PC}} = 5.8$ Гц), 36.39 (CH_2Cl), 64.39 д (CH_2OR , $^2J_{\text{PC}} = 7.1$ Гц), 112.30 (C^4 -фуран), 126.32 (C^3 -фуран), 152.00 д (C^2 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 89.1$ Гц), 157.40 (C^5 -фуран), 185.03 д ($\text{C}=\text{O}$, $^1J_{\text{PC}} = 189.5$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P : $\delta_{\text{P}} -2.96$ м. д.

Диэтил-5-бутилтиометил-2-фурилфосфонат (5). Выход 99%, желто-коричневое масло, соотношение конформеров 1:0.4. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: общие сигналы, 1.37 т (6H, CH_3 -фосфонат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 1.31–1.43 м (2H, C^3H_2 -бутил), 6.46 д (1H, H^4 -фуран, $J_{\text{HH}} = 3.6$ Гц), 7.87 д (1H, H^3 -фуран, $J_{\text{HH}} = 3.6$ Гц); основной конформер, 0.89 т (3H, CH_3 -бутил, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 1.55 квинтет (2H, C^2H_2 -бутил, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц), 2.55 т (2H, CH_2S , $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 3.75 с (2H, фуран- CH_2S), 4.26 д. к (4H, CH_2OR , $J_{\text{HH}} = 7.2$, $J_{\text{RH}} = 14.8$ Гц); минорный конформер, 0.91 т (3H, CH_3 -бутил, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 1.65 квинтет (2H, C^2H_2 -бутил, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц), 2.68 т (2H, CH_2S , $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 3.73 с (2H, фуран- CH_2S), 4.10 д. к (4H, CH_2OR , $J_{\text{HH}} = 7.2$, $J_{\text{RH}} = 15.2$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: общие сигналы, 28.32 (CH_2S), 151.52 д (C^2 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 90.4$ Гц), 183.99 д ($\text{C}=\text{O}$, $^1J_{\text{PC}} = 188.1$ Гц); основной конформер, 13.60 (CH_3 -бутил), 16.34 д (CH_3 -этил, $^3J_{\text{PC}} = 5.8$ Гц), 21.84 (C^3H_2 -бутил), 31.11 (C^2H_2 -бутил), 38.85 (фуран- CH_2S), 64.19 д (CH_2OR , $^2J_{\text{PC}} = 7.1$ Гц), 110.70 (C^4 -фуран), 127.40 (C^3 -фуран), 161.45 (C^5 -фуран); минорный конформер, 13.67 (CH_3 -бутил), 16.12 д (CH_3 -этил, $^3J_{\text{PC}} = 6.5$ Гц), 21.63 (C^3H_2 -бутил), 31.28 (C^2H_2 -бутил), 38.53 (фуран- CH_2S), 63.62 д (CH_2OR , $^2J_{\text{PC}} = 5.6$ Гц), 110.72 (C^4 -фуран), 128.30 (C^3 -фуран), 161.92 (C^5 -фуран). Спектр ЯМР ^{31}P : $\delta_{\text{P}} -2.39$ м. д.

Диэтил-5-азидометил-2-фурилфосфонат (2). К раствору 2.66 г фурилфосфоната **1** в 15 мл ацетонитрила прибавляли при перемешивании 1.30 г азид натрия и 0.15 г иодистого калия. Реакционную массу перемешивали 10 ч при 80°C и оставляли на ночь. На следующий день ее выливали в 50 мл воды, полученную смесь насыщали хлористым натрием и экстрагировали хлороформом (3×15 мл). Экстракт промывали раствором NaCl (10 мл) и сушили сульфатом натрия. После этого отгоняли хлороформ, остаток вакуумировали в течение 1 ч при остаточном давлении 1 мм рт. ст. и комнатной температуре. Выход 1.07 г (39%), светло-коричневое масло. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.39 т (6H, CH_3 , $J_{\text{HH}} =$

7.2 Гц), 4.28 д. к (4H, CH_2OR , $J_{\text{HH}} = 7.2$, $J_{\text{RH}} = 14.4$ Гц), 4.45 с (2H, CH_2N_3), 6.58 д (1H, H^4 -фуран, $J_{\text{HH}} = 3.6$ Гц), 7.89 д (1H, H^3 -фуран, $J_{\text{HH}} = 3.6$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 16.35 д (CH_3 -этил, $^3J_{\text{PC}} = 5.7$ Гц), 47.03 (CH_2 , N_3), 64.36 д (CH_2OR , $^2J_{\text{PC}} = 7.0$ Гц), 111.74 (C^4 -фуран), 126.40 (C^3 -фуран), 152.11 д (C^2 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 89.3$ Гц), 156.75 (C^5 -фуран), 184.99 д ($\text{C}=\text{O}$, $^1J_{\text{PC}} = 189.4$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P : $\delta_{\text{P}} -2.89$ м. д.

Реакция фурилфосфоната 1 с аминами (общая методика). К раствору 10 ммоль фурилфосфоната **1** в 25 мл бензола прибавляли при комнатной температуре и перемешивании 20 ммоль пирролидина или морфолина. Реакционную массу перемешивали 20–30 мин до исчезновения сигнала ацилфосфоната в спектре ЯМР ^{31}P . После удаления бензола из остатка отгоняли диэтилфосфит, отбирая фракцию с т. кип. 32–38°C при 1 мм рт. ст. Кубовый остаток представлял собой соответствующий амид 5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты.

N-(5-Хлорметил-2-фурил)пирролидин (3). Выход 84%, светло-коричневое сиропобразное вещество. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.90 квинтет (2H, $\text{C}^{\beta}\text{H}_2$ -пирролидин, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц), 2.01 квинтет (2H, $\text{C}^{\beta}\text{H}_2$ -пирролидин, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц), 3.64 т (2H, $\text{C}^{\alpha}\text{H}_2$ -пирролидин, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц), 3.85 т (2H, $\text{C}^{\alpha}\text{H}_2$ -пирролидин, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц), 4.60 с (2H, CH_2Cl), 6.46 д (1H, H^4 -фуран, $J_{\text{HH}} = 3.6$ Гц), 7.00 д (1H, H^3 -фуран, $J_{\text{HH}} = 3.6$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 23.72 ($\text{C}^{\beta}\text{H}_2$ -пирролидин), 26.59 ($\text{C}^{\beta}\text{H}_2$ -пирролидин), 37.17 (CH_2Cl), 47.08 ($\text{C}^{\alpha}\text{H}_2$ -пирролидин), 47.77 ($\text{C}^{\alpha}\text{H}_2$ -пирролидин), 111.05 (C^4 -фуран), 116.56 (C^3 -фуран), 149.28 (C^2 -фуран), 151.52 (C^5 -фуран), 157.69 ($\text{C}=\text{O}$).

N-(5-Хлорметил-2-фурил)морфолин (4). Выход 91%, желто-коричневое сиропобразное вещество. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.74–3.76 м (4H, OCH_2 -морфолин), 3.82 уш. с (4H, NCH_2 -морфолин), 4.59 с (2H, CH_2Cl), 6.46 д (1H, H^4 -фуран, $J_{\text{HH}} = 3.6$ Гц), 6.97 д (1H, H^3 -фуран, $J_{\text{HH}} = 3.6$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 37.01 (CH_2Cl), 66.93 (OCH_2 -морфолин, NCH_2 -морфолин), 111.03 (C^4 -фуран), 117.51 (C^3 -фуран), 148.13 (C^2 -фуран), 151.50 (C^5 -фуран), 158.70 ($\text{C}=\text{O}$).

Бутиловый эфир 5-(бутилтиометил)фуран-2-тиокарбоновой кислоты (7). К раствору 2.59 г ацилфосфоната **1** в 20 мл ацетонитрила прибавляли 2.2 мл бутантиола и 4 г карбоната калия. Реакционную массу перемешивали при комнатной

температуре 5 ч до исчезновения сигнала ацилфосфоната в спектре ЯМР ^1H реакционной массы. После этого отфильтровывали неорганические соли, отгоняли ацетонитрил. Остаток растворяли в 40 мл хлороформа и полученный раствор промывали водой (2×15 мл) и 10 мл раствора NaCl. Раствор сушили сульфатом натрия, отгоняли хлороформ, остаток вакуумировали в течение 1 ч при остаточном давлении 1 мм рт. ст. и комнатной температуре. Выход 1.62 г (61%), вязкое желтое масло. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.92 т (6H, CH_3 -бутил, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 1.43 секстет (4H, C^3H_2 -бутил, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 1.67 квинтет (4H, C^2H_2 -бутил, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 2.57 т (2H, CH_2S , $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 3.05 т (2H, CH_2S -тиоэфир, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 3.74 с (2H, фуран- CH_2S), 6.35 д (1H, H^4 -фуран, $J_{\text{HH}} = 3.2$ Гц), 7.12 д (1H, H^3 -фуран, $J_{\text{HH}} = 3.2$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 13.60 (CH_3 -бутил, сульфид), 13.65 (CH_3 -бутил, тиоэфир), 21.92 (C^3H_2 -бутил, сульфид), 21.96 (C^3H_2 -бутил, тиоэфир), 27.79 (CH_2S , сульфид), 28.24 (CH_2S , тиоэфир), 31.67 (C^2H_2 -бутил, сульфид), 31.91 (C^2H_2 -бутил, тиоэфир), 38.88 (фуран- CH_2S), 109.59 (C^4 -фуран), 116.47 (C^3 -фуран), 150.24 (C^2 -фуран), 157.33 (C^5 -фуран), 180.31 ($\text{C}=\text{O}$).

Диэтил-5-метил-2-фуроилфосфонат (8). Смесь 0.70 г тиомочевины, 0.6 мл иодистого метила и 25 мл ацетонитрила нагревали при 40°C при перемешивании в течение 40 мин. После охлаждения до комнатной температуры прибавляли 2.26 г ацилфосфоната **1** и 2.6 мл триэтиламина. Полученную смесь перемешивали 1 ч до гомогенизации и оставляли на ночь. На следующий день выливали смесь в 40 мл воды, насыщали полученный раствор хлористым натрием и экстрагировали хлороформом (3×20 мл). Экстракт промывали 10 мл воды, 15 мл раствора NaCl и сушили сульфатом натрия. После удаления хлороформа остаток вакуумировали в течение 1 ч при остаточном давлении 1 мм рт. ст. и комнатной температуре. Получали 1.16 г (58%) в виде светло-желтого масла. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.21 т (6H, CH_3 -фосфонат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 2.16 с (3H, CH_3 -фуран), 4.02–4.09 м (4H, CH_2OP), 6.26 д (1H, H^4 -фуран, $J_{\text{HH}} = 3.6$ Гц), 7.87 д (1H, H^3 -фуран, $J_{\text{HH}} = 3.6$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 13.82 (CH_3 -фуран), 16.20 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 5.6$ Гц), 64.12 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 6.8$ Гц), 110.32 (C^4 -фуран), 128.25 (C^3 -фуран), 151.32 д (C^2 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 90.5$ Гц), 161.58 (C^5 -фуран), 183.44 д ($\text{C}=\text{O}$, $^1J_{\text{PC}} = 187.5$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P : $\delta_{\text{P}} -2.11$ м. д.

Диэтил-5-(N-морфолинометил)-2-фуроилфосфонат (10). К суспензии 5.08 г гидрохлорида 5-(N-морфолинометил)-2-фуроилхлорида в 50 мл бензола прибавляли при перемешивании 3.4 мл триэтиламина и образовавшуюся смесь перемешивали дополнительно 20 мин. После этого прибавляли 4.1 мл триэтилфосфита. Температура реакционной смеси самопроизвольно поднимается с 20 до 35°C и остается постоянной в течение 4 ч. После прекращения выделения тепла реакционную массу перемешивали 3 ч и оставляли на ночь. На следующий день отфильтровывали гидрохлорид триэтиламина, промывали его 10 мл бензола и объединенные органические фазы упаривали. Остаток вакуумировали в течение 1 ч при остаточном давлении 1 мм рт. ст. и комнатной температуре. Выход 6.79 г (92%), коричневое масло. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.36 т (6H, CH_3 -фосфонат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 2.50 т (4H, CH_2N -морфолин, $J_{\text{HH}} = 4.6$ Гц), 3.62 с (2H, фуран- CH_2N), 3.69 т (4H, CH_2O -морфолин, $J_{\text{HH}} = 4.6$ Гц), 4.08 д. к (4H, CH_2OP , $J_{\text{HH}} = 7.2$, $J_{\text{PH}} = 15.2$ Гц), 6.47 д (1H, H^4 -фуран, $J_{\text{HH}} = 3.2$ Гц), 7.85 д (1H, H^3 -фуран, $J_{\text{HH}} = 3.2$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 16.11 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 6.7$ Гц), 16.33 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 6.7$ Гц), 53.36 (CH_2N -морфолин), 55.23 (фуран- CH_2N), 63.58 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 5.8$ Гц), 64.17 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 6.9$ Гц), 66.80 (CH_2O -морфолин), 111.87 (C^4 -фуран), 127.02 уш. с (C^3 -фуран), 151.66 д (C^2 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 90.2$ Гц), 160.38 (C^5 -фуран), 184.24 д ($\text{C}=\text{O}$, $^1J_{\text{PC}} = 188.2$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P : $\delta_{\text{P}} -2.41$ м. д.

Взаимодействие фуроилфосфонатов с резонансно-стабилизированными фосфоранами (общая методика). К раствору 10 ммоль фуроилфосфоната в 20 мл бензола прибавляли при перемешивании 12 ммоль этоксикарбонилметиленили ацетилметилентрифенилфосфорана. Полученную смесь кипятили при перемешивании 10–12 ч, контролируя процесс по исчезновению сигнала фуроилфосфоната в спектре ЯМР ^{31}P . После окончания реакции смесь охлаждали до комнатной температуры, разбавляли 60 мл легкого петролейного эфира, перемешивали 30 мин и оставляли на ночь для кристаллизации окиси трифенилфосфина. После этого раствор аккуратно декантировали, отгоняли растворители, остаток вакуумировали в течение 1 ч при остаточном давлении 1 мм рт. ст. и комнатной температуре.

4-[5-(Хлорметил)фур-2-ил]-4-(диэтоксифосфорил)бут-3-ен-2-он (11). Выход 29%, светло-

коричневое сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.27 т (6H, CH_3 -фосфонат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 2.28 с (3H, CH_3), 4.08 д. к (4H, CH_2OP , $J_{\text{HH}} = 7.2$, $J_{\text{PH}} = 14.8$ Гц), 4.45 с (2H, ClCH_2 -фуран), 6.37 д (1H, H^4 -фуран, $J_{\text{HH}} = 3.6$ Гц), 6.74 уш. с (1H, H^3 -фуран), 6.81 д (1H, $\text{HC}=\text{}$, $J_{\text{PH}} = 24.4$ Гц), Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 16.25 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 6.1$ Гц), 29.96 (CH_3), 36.91 (CH_2Cl), 62.90 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{\text{PC}} = 5.6$ Гц), 111.79 (C^4 -фуран), 114.67 (C^3 -фуран), 123.93 д (C^β , $^1J_{\text{PC}} = 179.1$ Гц), 139.41 д (C^α , $^2J_{\text{PC}} = 4.1$ Гц), 147.90 д (C^2 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 21.2$ Гц), 151.87 (C^5 -фуран), 201.81 д ($\text{C}=\text{O}$, $^3J_{\text{PC}} = 20.3$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P : δ_{P} 14.17 м. д.

4-[5-(Азидометил)фур-2-ил]-4-(диэтоксифосфорил)бут-3-ен-2-он (12). Выход 58%, коричневое сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.37 т (6H, CH_3 -фосфонат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 2.33 с (3H, CH_3), 4.08–4.20 м (4H, CH_2OP), 4.27 с (2H, N_3CH_2 -фуран), 6.41 д (1H, H^4 -фуран, $J_{\text{HH}} = 3.2$ Гц), 6.82 уш. с (1H, H^3 -фуран), 6.90 д (1H, $\text{HC}=\text{}$, $J_{\text{PH}} = 24.8$ Гц), Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 16.29 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 6.0$ Гц), 29.70 (CH_3), 46.40 (CH_2N_3), 62.96 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{\text{PC}} = 5.6$ Гц), 111.55 (C^4 -фуран), 114.77 (C^3 -фуран), 123.86 д (C^β , $^1J_{\text{PC}} = 177.8$ Гц), 139.21 д (C^α , $^2J_{\text{PC}} = 4.5$ Гц), 147.07 д (C^2 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 17.2$ Гц), 150.81 (C^5 -фуран), 199.66 д ($\text{C}=\text{O}$, $^3J_{\text{PC}} = 20.2$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P : δ_{P} 14.31 м. д.

4-[5-(Бутилтиометил)фур-2-ил]-4-(диэтоксифосфорил)бут-3-ен-2-он (13). Выход 56%, желто-коричневое сиропообразное вещество, смесь двух конформеров в соотношении 1:1. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.89 т (1.5H, CH_3 -бутил, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 0.91 т (1.5H, CH_3 -бутил, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 1.32 т (6H, CH_3 -фосфонат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 1.35–1.43 м (2H, C^3H_2 -бутил), 1.53 квинтет (1H, C^2H_2 -бутил, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 1.67 квинтет (1H, C^2H_2 -бутил, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 2.33 с (3H, CH_3), 2.49 т (1H, CH_2S , $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 2.68 т (1H, CH_2S , $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 3.64 с (2H, SCH_2 -фуран), 4.12 д. к (4H, CH_2OP , $J_{\text{HH}} = 7.2$, $J_{\text{PH}} = 14.8$ Гц), 6.23 д (1H, H^4 -фуран, $J_{\text{HH}} = 3.2$ Гц), 6.77 д (1H, H^3 -фуран, $J_{\text{HH}} = 3.2$ Гц), 6.78 д (1H, $\text{HC}=\text{}$, $J_{\text{PH}} = 24.8$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 13.64 (CH_3 -бутил), 13.67 (CH_3 -бутил), 16.27 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 6.3$ Гц), 21.63 (C^3H_2 -бутил), 21.86 (C^3H_2 -бутил), 28.22 (CH_2S -бутил), 29.70 (CH_3), 31.21 (C^2H_2 -бутил), 31.28 (C^2H_2 -бутил), 38.84 (SCH_2 -фуран), 62.83 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{\text{PC}} = 5.6$ Гц), 109.72 (C^4 -фуран), 115.02 (C^3 -фуран), 124.13 д (C^β , $^1J_{\text{PC}} = 178.1$ Гц), 131.92 д (C^α , $^2J_{\text{PC}} = 2.6$ Гц), 146.69 д (C^2 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 21.6$ Гц), 154.72 (C^5 -фуран), 202.02 д ($\text{C}=\text{O}$, $^3J_{\text{PC}} = 20.6$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P : δ_{P} 14.78 м. д.

Этиловый эфир 3-[5-(бутилтиометил)фур-2-ил]-3-(диэтоксифосфорил)акриловой кислоты (14). Выход 47%, темно-желтое масло, Смесь двух конформеров в соотношении 1:0.6. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: общие сигналы, 1.31 т (3H, CH_3 -эфир, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 1.32 т (6H, CH_3 -фосфонат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 1.34–1.44 м (2H, C^3H_2 -бутил), 3.66 с (2H, SCH_2 -фуран), 4.08–4.21 м (4H, CH_2OP), 4.29 к (2H, CH_2O -эфир), 6.25 д (1H, H^4 -фуран, $J_{\text{HH}} = 3.6$ Гц), 6.69 д (1H, $\text{HC}=\text{}$, $J_{\text{PH}} = 24.0$ Гц), 6.82 д (1H, H^3 -фуран, $J_{\text{HH}} = 3.6$ Гц); основной конформер, 0.89 т (3H, CH_3 -бутил, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 1.54 квинтет (2H, C^2H_2 -бутил, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 2.56 т (2H, CH_2S , $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц); минорный конформер, 0.99 т (3H, CH_3 -бутил, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 1.66 квинтет (2H, C^2H_2 -бутил, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 2.69 т (2H, CH_2S , $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: общие сигналы, 14.15 (CH_3 -эфир), 16.27 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 6.3$ Гц), 61.30 (CH_2O -эфир), 62.85 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{\text{PC}} = 5.4$ Гц), 126.75 д (C^β , $^1J_{\text{PC}} = 176.8$ Гц), 131.73 д (C^α , $^2J_{\text{PC}} = 2.7$ Гц), 146.67 д (C^2 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 19.8$ Гц), 151.16 (C^5 -фуран), 166.28 д ($\text{C}=\text{O}$, $^3J_{\text{PC}} = 26.3$ Гц); основной конформер: 13.66 (CH_3 -бутил), 21.88 (C^3H_2 -бутил), 28.31 (CH_2S -бутил), 31.22 (C^2H_2 -бутил), 38.86 (SCH_2 -фуран), 109.56 (C^4 -фуран), 115.34 д (C^3 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 1.8$ Гц); минорный конформер, 13.69 (CH_3 -бутил), 21.64 (C^3H_2 -бутил), 28.46 (CH_2S -бутил), 31.29 (C^2H_2 -бутил), 38.54 (SCH_2 -фуран), 108.67 (C^4 -фуран), 116.08 (C^3 -фуран). Спектр ЯМР ^{31}P : δ_{P} 14.53 м. д.

4-[5-(N-Морфолинометил)фур-2-ил]-4-(диэтоксифосфорил)бут-3-ен-2-он (15). Выход 67%, коричневое сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.27–1.32 м (6H, CH_3 -фосфонат), 2.29 с (3H, CH_3), 2.43 уш. т (4H, CH_2N -морфолин, $J_{\text{HH}} = 4.6$ Гц), 3.48 с (2H, фуран- CH_2N), 3.66 т (4H, CH_2O -морфолин, $J_{\text{HH}} = 4.6$ Гц), 4.07 д. к (4H, CH_2OP , $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц, $J_{\text{PH}} = 14.8$ Гц), 6.26 д (1H, H^4 -фуран, $J_{\text{HH}} = 3.6$ Гц), 6.76 д (1H, H^3 -фуран, $J_{\text{HH}} = 3.6$ Гц), 6.77 д (1H, $\text{HC}=\text{}$, $J_{\text{PH}} = 24.4$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 16.11 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 6.6$ Гц), 16.24 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 6.2$ Гц), 30.11 (CH_3), 53.06 (CH_2N -морфолин), 54.93 (фуран- CH_2N), 62.80 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 5.6$ Гц), 66.88 (CH_2O -морфолин), 111.13 (C^4 -фуран), 114.76 (C^3 -фуран), 124.36 д (C^β , $^1J_{\text{PC}} = 178.0$ Гц), 131.91 д (C^α , $^2J_{\text{PC}} = 2.7$ Гц), 146.82 д (C^2 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 21.0$ Гц), 153.84 (C^5 -фуран), 201.72 д ($\text{C}=\text{O}$, $^3J_{\text{PC}} = 20.5$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P : δ_{P} 14.72 м. д.

Этиловый эфир 3-[5-(N-морфолинометил)фур-2-ил]-3-(диэтоксифосфорил)акриловой кислоты (14). Выход 74%, коричневое масло. Спектр ЯМР

^1H , δ , м. д.: 1.25–1.28 м (9H, CH_3 -эфир, CH_3 -фосфонат), 2.43 уш. с (4H, CH_2N -морфолин), 3.46 с (2H, фуран- CH_2N), 3.65 уш. с (4H, CH_2O -морфолин, $J_{\text{HH}} = 4.6$ Гц), 4.04–4.14 м (4H, CH_2OP), 4.24 к (2H, CH_2O -эфир, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 6.25 уш. с (1H, H^4 -фуран), 6.67 д (1H, $\text{HC}=\text{C}$, $J_{\text{PH}} = 23.6$ Гц), 6.80 уш. с (1H, H^3 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 14.15 (CH_3 -эфир), 16.10 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 6.6$ Гц), 16.25 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 7.3$ Гц), 53.14 (CH_2N -морфолин), 55.12 (фуран- CH_2N), 61.12 (CH_2O -эфир), 62.80 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 5.5$ Гц), 66.86 (CH_2O -морфолин), 110.93 (C^4 -фуран), 115.12 д (C^3 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 1.8$ Гц), 127.09 д (C^{β} , $^1J_{\text{PC}} = 177.1$ Гц), 131.90 д (C^{α} , $^2J_{\text{PC}} = 2.6$ Гц), 146.74 д (C^2 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 19.2$ Гц), 153.44 (C^5 -фуран), 166.08 д ($\text{C}=\text{O}$, $^3J_{\text{PC}} = 26.3$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P : δ_{P} 14.44 м. д.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации по теме «Организация проведения научных исследований» (4.4697.2017/6.7) в рамках базовой части государственного задания (проект № 4.5554.2017/8.9)

и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-08-01299).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Певзнер Л.М. // ЖОХ. 2016. Т. 86. Вып. 5. С. 782; Pevzner L.M. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. Vol. 86. N 5. P. 1046. doi 10.1134/S107036321605011X
2. Доронина Е.П., Певзнер Л.М., Полукеев В.А., Петров М.Л. // ЖОХ. 2017. Т. 87. Вып. 3. С. 447; Doronina E.P., Pevzner L.M., Polukeev V.A., Petrov M.L. // Russ. J. Gen. Chem. 2017. Vol. 87. N 3. P. 441. doi 10.1134/S1070363217030136
3. Певзнер Л.М. // ЖОХ. 2018. Т. 88. Вып. 6. С. 943; Pevzner L.M. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 6. P. 1124. doi 10.1134/S1070363218060130
4. Ibatullin F.M., Selivanov S.I., Shavva A.G. // Synthesis. 2001. N 3. P. 419. doi 10.1055/s-2001-11443
5. Мнджоян А.Л., Диванян О.А. // Докл. АН Арм. ССР. 1957. Т. 24. С. 171.
6. Bounaud P., Vaino A. Pat. WO 2005/68473.2005.A1 (2005).

Synthesis and Some Transformations of 5-Substituted 2-Furoyl Phosphonates

L. M. Pevzner* and A. I. Ponyaev

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

*e-mail: pevzner_lm@list.ru

Received May 3, 2018

Revised May 3, 2018

Accepted May 10, 2018

The reaction of 5-chloromethyl-2-furancarboxylic acid chloride with triethyl phosphite yielded 5-chloromethyl-2-furoyl phosphonate. The latter reacted with sodium azide in the presence of potassium iodide to form 5-azidomethyl-2-furoyl phosphonate. The reaction of secondary amines with 5-chloromethyl-2-furoyl-phosphonate, even under mild conditions, led to the cleavage of the P–C bond with release of diethyl phosphite and the formation of 5-chloromethyl-2-furancarboxylic acid amides. Under the action of butanethiol in the presence of potassium carbonate in acetonitrile, the chloromethyl group underwent conversion into butylthiomethyl with simultaneous the P–C bond cleavage to form the corresponding thioether. 5-Chloromethyl-2-furoyl phosphonate was unexpectedly reduced to a 5-methyl derivative when reacted with *S*-methylthiuronium iodide and triethylamine. 5-Butylthiomethyl- and 5-*N*-morpholinomethyl-2-furancarboxylic acid chlorides were phosphorylated with triethyl phosphite to the corresponding 5-functionalized furoyl phosphonates. All the synthesized furoyl phosphonates reacted with resonance-stabilized phosphoranes to give phosphorylated derivatives of 3-furyl acrylic acid and 4-furylbut-3-en-2-one with *trans*-arranged phosphoryl and carbonyl groups relative to the double bond.

Keywords: acyl phosphonates, Arbuzov reaction, Wittig reaction, resonance-stabilized phosphoranes, P–C bond cleavage