

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ БРОМИРОВАНИЯ 3-(МЕТИЛФУРИЛ)-3-(ДИЭТОКСИФОСФОРИЛ)- АКРИЛАТОВ N-БРОМСУКЦИНИМИДОМ В УСЛОВИЯХ РАДИКАЛЬНОГО ИНИЦИИРОВАНИЯ

© 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 31 марта 2021 г.
После доработки 31 марта 2021 г.
Принято к печати 12 апреля 2021 г.

Изучено бромирование 3-(метилфур-2-ил)- и 3-(метилфур-3-ил)-3-(диэтоксифосфорил)акрилатов N-бромсукцинимидом в тетрахлорметане в присутствии динитрила азобисизомасляной кислоты (AIBN) в качестве источника радикалов. Установлено, что, если хотя бы одно α -положение фуранового кольца свободно, первый атом брома вступает именно туда, и только после этого происходит бромирование метильной группы. Если свободны оба α -положения, атом брома вступает сначала в положение с наиболее высокой электронной плотностью, затем в оставшееся α -положение, после чего происходит замещение водорода в метильной группе. Скорости протекания реакций различаются существенно, поэтому удается выделить в чистом виде соединения, имеющие в своем составе один, два и три атома брома.

Ключевые слова: фурилакрилаты, радикальное бромирование, N-бромсукцинимид

DOI: 10.31857/S0044460X2106007X

Ранее отмечалось, что взаимодействие 3- и 4-функционализированных 2-метилфуранов при взаимодействии с N-бромсукцинимидом в тетрахлорметане могут бромироваться как в α -положение фуранового кольца, так и по метильной группе, причем эти два процесса могут протекать одновременно [1]. В связи с попытками функционализации 3-(метилфурил)-3-(диэтоксифосфорил)акрилатов по метильной группе путем последовательного бромирования и нуклеофильного замещения нами было подробно изучено взаимодействие серии таких соединений с N-бромсукцинимидом в условиях радикального инициирования. В качестве объектов исследования были выбраны соединения 1–6 (схема 1). Их структура изменяется таким образом, чтобы происходило постепенное высвобождение α -положения в фурановом кольце и одно-

временно увеличивалась электронная плотность за счет введения в фурановый цикл сильного σ -донора – *трет*-бутильной группы.

Фурилакрилаты 2, 5 и 6 были синтезированы ранее [2], *трет*-бутильные производные 1, 3, 4 получали в несколько стадий исходя из хлорангидридов соответствующим образом замещенных фуранкарбоновых кислот.

Реакцией известного хлорангидрида 7 [3] с триэтилфосфитом в бензоле при 60–70°C в течение 3 ч был синтезирован ацилфосфонат 8 с выходом 70% (схема 2). Это стабильное соединение, перегоняющееся в вакууме при 152–153°C (1 мм рт. ст.). Подробности синтеза и данные спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P приведены в Экспериментальной части. Ацилфосфонат 8 далее был введен в реакцию Виттига с этоксикарбонил-

Схема 1.

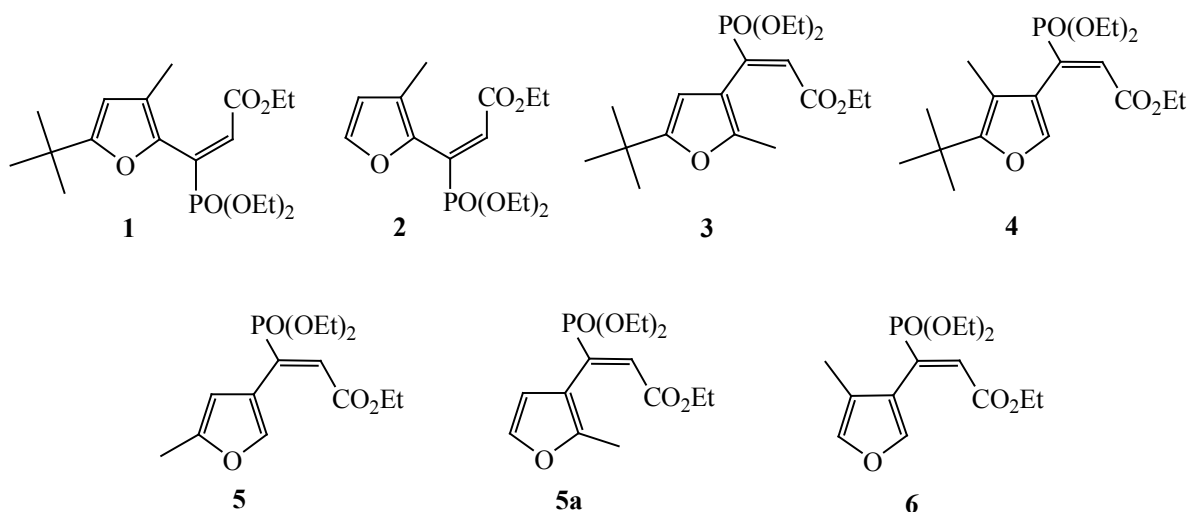
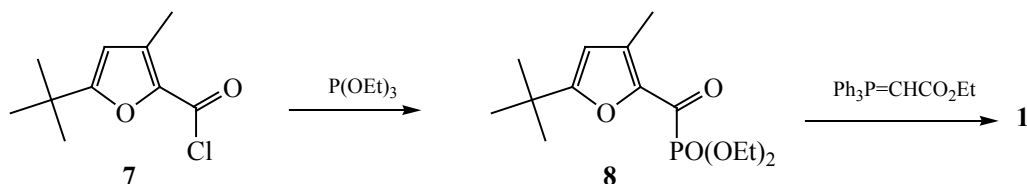


Схема 2.



метилентрифенилфосфораном при 80°C в бензоле. Процесс продолжался в течение 10 ч. Целевой продукт **1** был выделен с выходом 80% (схема 2). Это очень вязкое сиропообразное вещество, разлагающееся при нагревании в вакууме на много ниже температуры кипения. Сигнал ядра фосфора в этом соединении имеет величину 13.96 м. д., сигнал протона при двойной связи проявляется в виде дублета при 6.82 м. д. (J_{PH} 22.0 Гц). Величина константы расщепления указывает на *транс*-расположение фосфонатной и сложноэфирной групп относительно двойной связи.

Бромирование акрилата **1** проводили N-бромсукцинимидом (NBS) при кипячении в тетрагидрометане в присутствии динитрила азобисизомасляной кислоты (AIBN) в качестве инициатора. Бромирование протекает по метильной группе, однако оказалось, что второй атом брома вступает в молекулу быстрее, чем первый. При использовании 1 моля NBS на 1 моль акрилата образуется смесь исходного соединения **1**, монобромида **9** и дибромида **10** в мольном соотношении 1:0.7:1. Со-

единение **9** было зафиксировано только спектрально, тогда как бромирование акрилата **1** 2 молями NBS позволило получить дибромид **10** в чистом виде с выходом 80% (схема 3).

В спектрах ЯМР сигнал ядра фосфора бромида **9** проявляется при 12.46 м. д., сигнал протонов бромметильной группы наблюдается при 4.30 м. д., а сигнал соответствующего ядра углерода – при 29.64 м. д. ($^4J_{\text{PC}}$ 2.1 Гц). Дублет олефинового протона располагается при 6.94 м. д. (J_{PH} 21.6 Гц), а сигнал протона фуранового кольца проявляется при 6.10 м. д. В спектре ЯМР ^{31}P сигнал ядра фосфора дибромида **10** сдвигается в слабое поле до 12.02 м. д. Сигнал протона дибромметильной группы располагается при 6.74 м. д., сигнал соответствующего ядра углерода – при 31.13 м. д. ($^4J_{\text{PC}}$ 1.3 Гц). Сигналы олефинового и фуранового протонов в спектре дибромида сдвигаются в слабое поле до 6.99 (J_{PH} 21.6 Гц) и 6.40 м. д. соответственно.

Бромирование акрилата **2** 1 молям NBS про-

Схема 3.

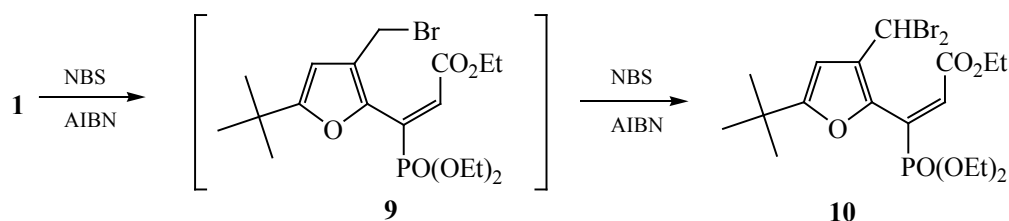
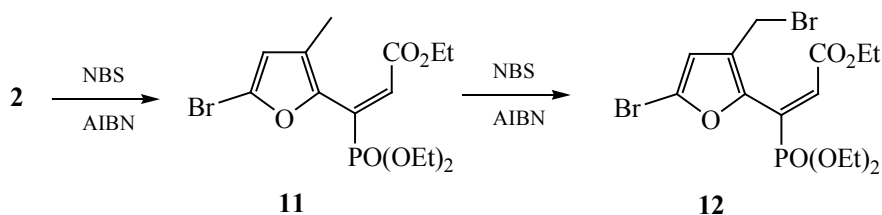


Схема 4.



текает в течение 6 ч (схема 4). Выход бромида **11** составил 90%. Продукт бромирования **11** представляет собой вязкое масло, не перегоняющееся в вакууме. Сигнал атома фосфора в этом соединении сдвигается в слабое поле по сравнению с исходным с 13.33 до 12.42 м. д. Сигнал фуранового протона H⁵ исчезает, сигнал ядра углерода C⁵ фуранового кольца сдвигается в слабое поле с 142.91 до 144.74 м. д., и константа спин-спинового взаимодействия ⁴J_{PC} не проявляется. Положение сигналов протонов метильной группы в фурановом кольце и соответствующего ядра углерода не меняется. Полученные данные показывают, что в соединении **11** атом брома вступает в положение 5 фуранового кольца.

Бромирование бромакрилата **11** одним молем NBS также проводили в тетрагидрометане при кипячении в течение 6 ч. В спектре ЯМР ¹H полученного продукта исчезал сигнал метильной группы в фурановом кольце и появлялся сигнал бромметильной группы при 4.29 м. д. Сигнал соответствующего ядра углерода проявлялся при 30.95 м. д. Полученные данные позволили приписать продукту реакции структуру **12** (схема 4). Выход этого соединения составил 82%.

Таким образом, можно утверждать, что в случае фосфорилированных 3-(2-фурил)акрилатов при наличии свободного положения 5 бромирование направляется в первую очередь туда, и только по-

сле этого бромируется метильная группа. Скорости реакций различаются сильно, поэтому удается выделить индивидуальные соединения **11** и **12**.

В случае бромирования 3-(3-фурил)акрилатов количество вариантов относительного расположения заместителей несколько больше. Поскольку в ряду таких структур возможны варианты, когда свободны оба α-положения фуранового кольца, большой интерес представляет вопрос, какое из них будет бромироваться первым и от чего это зависит.

Исследование было начато с соединения **3**, в котором положения 2 и 5 заняты, и можно было ожидать только бромирования метильной группы. Синтез исходного соединения начинали с коммерчески доступного 2-метил-5-*трет*-бутил-3-фурилхлорида **13**. Он был введен в реакцию Арбузова с триэтилфосфитом в бензоле при 70°C. Реакция продолжалась в течение 4 ч. Целевой фурилфосфонат **14** выделяли перегонкой в вакууме, его выход составил 76% (схема 5). Полученное соединение вводили в реакцию Виттига с этоксикарбонилметилентрифенилфосфораном. Процесс проводили в бензоле при кипячении в течение 10 ч. Целевой фурилакрилат **3** был выделен с выходом 78%. Методики синтеза и спектральные характеристики полученных соединений подробно приведены в Экспериментальной части.

Бромирование акрилата **3** NBS протекало в те-

Схема 5.

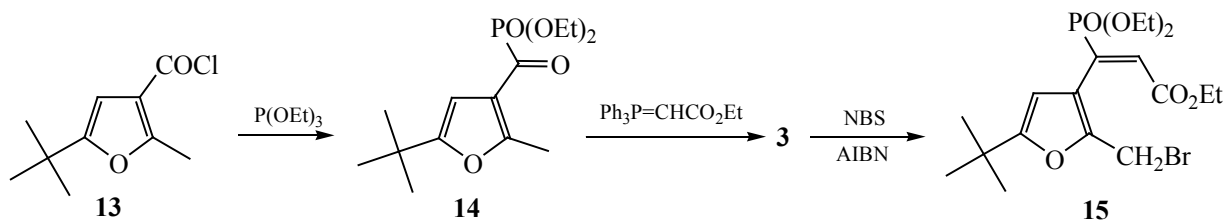
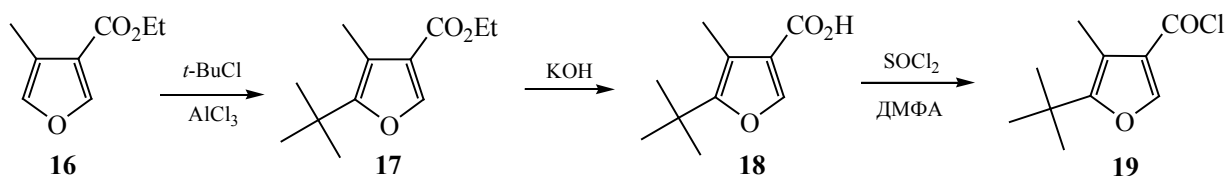


Схема 6.



чение 5 ч и приводило к образованию монобромиды **15** с выходом 83% (схема 5). Сигнал протонов бромметильной группы в спектре этого соединения располагался при 4.41 м. д., а сигнал соответствующего ядра углерода – при 29.19 м. д.

Следующим шагом были синтез и исследование бромирования соединения **4**. В этом соединении положение 1 фуранового кольца находится под акцепторным воздействием алкенового фрагмента в положении 3 и двух σ -донорных заместителей, причем наибольший вклад в повышение электронной плотности вносится *трет*-бутильной группой.

Синтез акрилата **4** начинали с известного 4-метил-3-фууроата **16** [3]. Его алкилировали действием *трет*-бутилхлорида в присутствии хлористого алюминия в дихлорэтане при 2–5°C (схема 6). *трет*-Бутильное производное **17** было выделено с выходом 60% в виде бесцветного масла с т. кип. 88°C (1 мм рт. ст.). Гидролиз его водным раствором гидроксида калия приводил к образованию кислоты **18** с выходом 86% (т. пл. 85°C). Кислоту кипятили в бензоле с хлористым тионилем в присутствии каталитического количества ДМФА в течение 8 ч. Образовавшийся хлорангидрид **19** выделяли перегонкой в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 86°C (1 мм рт. ст.). Выход продукта реакции составил 63% (схема 6). Подробно методики синтеза и спектральные данные приведены в Эк-

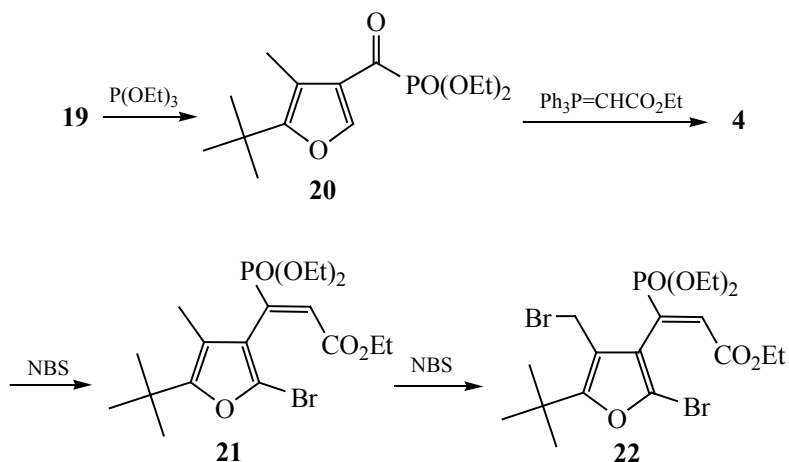
периментальной части.

Взаимодействие хлорангидрида **19** с триэтилфосфитом проводили при 60–70°C в бензоле в течение 4 ч. Образовавшийся ацилфосфонат **20** был выделен перегонкой в вакууме с выходом 71% (схема 7). Сигнал ядра фосфора в этом соединении проявлялся при –2.68 м. д., дублет карбонильного углерода – при 194.11 м. д. ($^1J_{\text{PC}}$ 176.3 Гц), а сигнал углерода C³ фуранового кольца – при 127.14 м. д. ($^2J_{\text{PC}}$ 68.1 Гц).

Ацилфосфонат **20** был введен в реакцию Виттига с этоксиметилентрифенилфосфораном. Процесс проводили течение 10 ч в кипящем бензоле, образовавшийся акрилат **4** был выделен с выходом 97% (схема 7). Сигнал ядра фосфора в спектре этого соединения регистрировался при 14.29 м. д., сигнал углерода C³ алкенового заместителя располагался при 136.27 м. д. ($^1J_{\text{PC}}$ 176.3 Гц), сигнал углерода C² находился при 132.98 м. д. ($^2J_{\text{PC}}$ 10.0 Гц), а сигнал углерода карбонильной группы – при 164.48 м. д. ($^3J_{\text{PC}}$ 28.6 Гц). Сигнал протона при двойной связи находился при 6.88 м. д. (J_{PH} 22.8 Гц), что указывает на *транс*-расположение фосфонатной и карбонильной групп.

Бромирование акрилата **4** 1 молем NBS проводили в тетрахлорметане в течение 8 ч при кипячении (схема 7). В спектре ЯМР ^1H выделенного продукта исчезал сигнал фуранового протона H² при 7.22 м. д., сигнал метильной группы сдвигался

Схема 7.



в слабое поле, с 1.89 до 1.96 м. д. Сигнал углерода фуранового кольца C^2 оставался на прежнем месте, тогда как сигналы ядер C^4 и C^5 сдвигались в слабое поле, с 112.26 до 115.56 м. д. и с 157.23 до 159.33 м. д. соответственно. Подробное отнесение сигналов представлено в Экспериментальной части. Эти данные показывают, что полученному соединению можно приписать структуру **21**. Выход продукта составил 94%.

Соединение **21** было введено в реакцию еще с 1 молем NBS в тех же условиях. На этот раз сигнал метильной группы в спектре ЯМР ^1H продукта реакции исчезал, а вместо него появлялись два дублета, образовавшие АВ-систему с параметрами: δ_{H^A} 4.46 м. д., δ_{H^B} 4.50 м. д. и константой расщепления J_{AB} 11.2 Гц. Это указывает на вступление второго атома брома в метильную группу, причем из-за стерической загруженности структуры протоны бромметильной группы становятся неэквивалентными. Сдвиг соответствующего ядра углерода имеет характерное значение 23.42 м. д. Соответственно, полученное соединение можно охарактеризовать структурой **22**. Выход продукта составил 87% (схема 7).

В соединении **5** влияние алкенового фрагмента на положение 2 фуранового кольца остается тем же, а в положении 5 располагается более слабый σ -донор – метильная группа. Тем не менее, бромирование 1 молем NBS в аналогичных условиях приводит к продукту реакции, в спектре ЯМР ^1H

которого исчезает сигнал протона H^2 фуранового кольца, а сигнал метильной группы сохраняется. Смещение сигналов ядер углерода C^4 и C^5 фуранового кольца аналогично наблюдаемому для соединения **21**. На основании полученных данных продукт бромирования был охарактеризован структурой **23**, его выход составил 75% (схема 8).

Бромирование соединения **23** 1 молем NBS в аналогичных условиях привело к разрушению алкеновой части молекулы. В спектре ЯМР ^{31}P выделенной смеси веществ наблюдался сигнал ядра фосфора при 13.09 м. д., характерный для непредельных фосфонатов, но концентрация фосфорсодержащего компонента была очень мала. Поэтому установить принадлежащие ему сигналы в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C не удалось. Основным компонентом смеси, надежно идентифицированным с помощью спектров ЯМР, оказался этиловый эфир 5-бромметилфуран-3-карбоновой кислоты. По-видимому, бромирование метильной группы при фурановом кольце происходит все-таки в соединении **23**, после чего под действием выделившегося сукцинимиды начинается какая-то структурная перестройка, приводящая к появлению водорода в положении 2 фуранового кольца и сложноэфирной группы в положении 3.

В соединении **5a** свободное α -положение фуранового кольца не сопряжено с алкеновым фрагментом, и электронная плотность в нем повышена за счет σ -донорного эффекта метильной группы.

Схема 8.

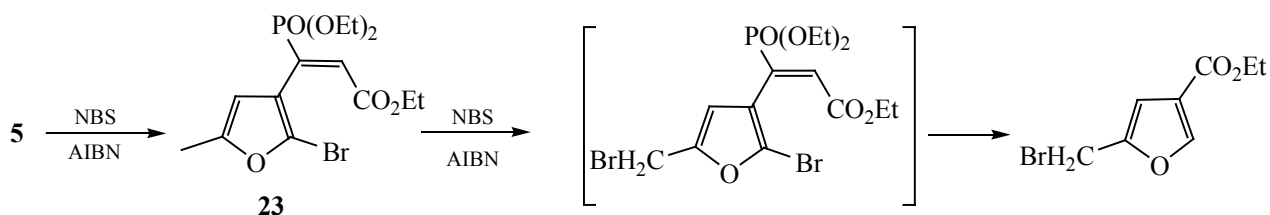
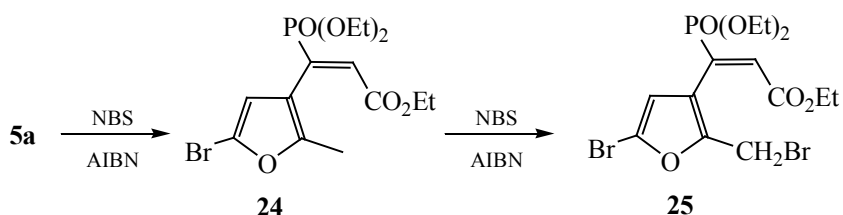


Схема 9.



Бромирование его 1 молем NBS ведет к образованию продукта, в спектре ЯМР ^1H которого исчезает сигнал протона H^5 фуранового кольца, а сигнал протонов метильной группы проявляется при 2.13 м. д. (J_{PH} 2.4 Гц). Сигналы всех четырех ядер углерода фуранового кольца немного сдвигаются в слабое поле, а сигнал ядра углерода метильной группы остается практически на том же месте. На основании полученных данных выделенное вещество было охарактеризовано структурой **24** (схема 9). Выход его составил 92%.

Бромирование акрилата **24** 1 молем NBS привело к исчезновению дублета метильной группы и появлению уширенного сигнала при 4.39 м. д. Сигнал соответствующего ядра углерода проявлялся при 23.44 м. д. Эти данные позволяют считать, что на этот раз бромирование протекает по метильной группе с образованием соединения **25** (схема 9). Выход его составил 88%.

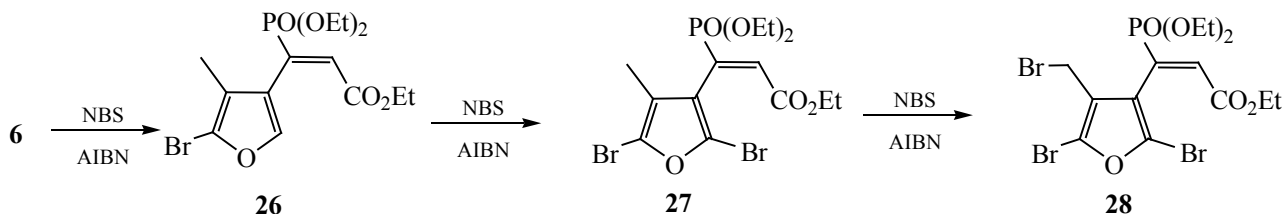
В акрилате **6** положения 2 и 5 фуранового кольца свободны. Они заметно отличаются друг от друга по величине электронной плотности, поскольку положение 2 сопряжено с акцепторным алкеновым фрагментом, а положение 5 находится под воздействием σ -донора, метильной группы. Соответственно, сигналы протонов H^2 и H^5 располагаются при 7.36 (J_{PH} 2.8, J_{HH} 1.6 Гц) и 7.22 м. д. (уширенный сигнал). При бромировании 1 молем NBS в спектре ЯМР ^1H полученного продукта остаются сигнал метильной группы в фурановом

кольце, расположенный при 1.82 м. д., и дублет при 7.39 м. д. (J_{PH} 2.8 Гц), принадлежащий фурановому протону H^2 . Следовательно, первый атом брома вступает в положение 5 фуранового кольца, что приводит к образованию соединения **26** с выходом 90% (схема 10).

Обработка акрилата **26** еще одним молем NBS в тех же условиях приводит к новому продукту, в спектре ЯМР ^1H которого остается только сигнал метильной группы при 1.89 м. д., сигналы ядер углерода C^2 и C^4 фуранового кольца немного сдвигаются в слабое поле, но серьезных изменений спектральных характеристик не прослеживается. Выделенному соединению на основании имеющихся данных можно приписать структуру **27** (схема 10). Выход его составляет 92%.

После обработки еще одним молем NBS образуется вещество, в спектре ЯМР ^1H которого сигнал метильной группы пропадает и появляются два сигнала при 4.42 и 4.44 м. д. в соотношении 1:1 с суммарной интенсивностью, соответствующей двум протонам. Сигнал соответствующего ядра углерода проявляется при 21.46 м. д. Следовательно, на этот раз происходит бромирование метильной группы в фурановом кольце и образуется вещество, которое можно охарактеризовать структурой **28** (схема 10). Соседство атома брома и бромметильной группы, видимо, создает достаточные стерические препятствия, что приводит к образованию двух спектрально различимых кон-

Схема 10.



формеров в соотношении 1:1. Выход продукта реакции составил 95%.

Таким образом, в отношении фуранового кольца, сопряженного с двойной связью и карбонильной группой бром-радикал может выступать как электрофил, если хотя бы одно из α -положений фуранового кольца не занято. Атака в свободное β -положение не наблюдалась ни разу, предпочтительным оказывается бромирование метильной группы. Очередность вступления брома в молекулу фуранового производного с двумя свободными α -положениями определяется распределением электронной плотности в кольце. Первым атакуется положение с наибольшей величиной эффективного положительного заряда, потом второе свободное α -положение, и только после этого происходит бромирование метильной группы. Во всех случаях скорости реакций различаются настолько сильно, что ди- и трибромпроизводные удастся выделить в чистом виде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

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

Диэтил-3-метил-5-трет-бутил-2-фуроил-фосфонат (8). Краствору 2.68 г 3-метил-5-трет-бутил-2-фуроилхлорида в 20 мл бензола прибавляли при перемешивании 3.5 мл триэтилфосфита. Полученную смесь нагревали 4 ч при перемешивании при 60–70°C. Перегонкой в вакууме выделяли 2.84 г (70%) фуроилфосфоната **8** с т. кип. 152–153°C (1 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.29 с [9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 1.34 т (6H, CH_3 -фосфонат, J_{HH} 7.2 Гц), 2.32 с (3H, CH_3 -фуран), 4.25 д. к (4H, CH_2O , J_{PH} 14.8, J_{HH} 7.2 Гц), 6.08 д (1H, H^4 -фуран, J_{PH} 1.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} ,

м. д.: 11.97 (CH_3 -фуран), 16.44 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 5.9 Гц), 28.59 [$(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 33.27 [$(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 63.51 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 7.0 Гц), 110.10 д (C^4 -фуран, $^4J_{\text{PC}}$ 3.0 Гц), 136.53 д (C^3 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 8.7 Гц), 147.60 д (C^2 -фуран, $^2J_{\text{PC}}$ 59.9 Гц), 170.51 (C^5 -фуран), 185.06 д ($\text{C}=\text{O}$, $^1J_{\text{PC}}$ 182.5 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} –0.55 м. д.

Этиловый эфир (E)-3-(3-метил-5-трет-бутилфур-2-ил)-3-(диэтоксифосфорил)акриловой кислоты (1). Смесь 2.76 г фосфоната **8**, 3.82 г этоксикарбонилметилентрифенилфосфорана и 20 мл бензола кипятили 10 ч, после чего горячую реакционную смесь разбавляли 70 мл гексана, перемешивали 20 мин и оставляли на ночь. На следующий день отфильтровывали трифенилфосфиноксид, фильтрат пропускали через слой силикагеля, отгоняли растворители, остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре. Получали 2.71 г (80%) акрилата **1** в виде светло-желтого очень вязкого сиропообразного вещества. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.22 т (2H, CH_3 -эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 1.24 с [9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 1.27 т (6H, CH_3 -фосфонат, J_{HH} 7.2 Гц), 1.90 д (3H, CH_3 -фуран, J_{HH} 2.0 Гц), 4.05–4.11 м (4H, CH_2O -фосфонат), 4.16 к (2H, CH_2O -эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 5.88 с (1H, H^4 -фуран), 6.82 д (1H, $=\text{CH}$, J_{HH} 22.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 11.66 (CH_3 -фуран), 14.10 (CH_3 -эфир), 16.23 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 6.5 Гц), 28.92 [$(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 32.62 [$(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 60.88 (CH_2O -эфир), 62.58 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 5.7 Гц), 107.10 (C^4 -фуран), 123.57 д (C^3 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 8.7 Гц), 131.62 д ($=\text{CH}$, $^2J_{\text{PC}}$ 10.3 Гц), 132.56 д ($=\text{C}$, $^1J_{\text{PC}}$ 173.0 Гц), 140.42 д (C^2 -фуран, $^2J_{\text{PC}}$ 5.7 Гц), 164.99 д (C^5 -фуран, $^4J_{\text{PC}}$ 2.0 Гц), 164.76 д ($\text{C}=\text{O}$, $^3J_{\text{PC}}$ 26.9 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 13.96 м. д.

Бромирование акрилата 1 NBS. Смесь 2.35 г акрилата **1**, 1.30 г NBS и 0.1 г AIBN в 60 мл те-

трахлорметана кипятили при перемешивании 6 ч и оставляли на ночь. На следующий день отфильтровывали сукцинимид, фильтрат пропускали через слой силикагеля, отгоняли растворитель, остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре. Получали 2.77 г смеси, содержащей акрилат **1**, бромид **9** и дибромид **10** в соотношении 1:0.7:1.

Этиловый эфир (E)-3-(3-бромметил-5-трет-бутилфур-2-ил)-3-(диэтоксифосфорил)-акриловой кислоты (9). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.23–1.31 м (9H, CH_3 -эфир, CH_3 -фосфонат), 1.26 уш. с [9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 4.07–4.14 м (6H, CH_2O -эфир, CH_2O -фосфонат), 4.30 с (2H, CH_2Br), 6.10 с (1H, H^4 -фуран), 6.94 д (1H, $=\text{CH}$, J_{PH} 21.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 14.00 (CH_3 -эфир), 16.29 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 5.7 Гц), 28.78 [$(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 29.64 д (CH_2Br , $^4J_{\text{PC}}$ 2.1 Гц), 32.73 [$(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 61.21 (CH_2O -эфир), 63.03 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 5.8 Гц), 105.70 (C^4 -фуран), 123.10 д (C^3 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 6.0 Гц), 132.54 д ($=\text{C}$, $^1J_{\text{PC}}$ 174.9 Гц), 135.67 д ($=\text{CH}$, $^2J_{\text{PC}}$ 10.3 Гц), 140.68 д (C^2 -фуран, $^2J_{\text{PC}}$ 8.0 Гц), 164.06 д ($\text{C}=\text{O}$, $^3J_{\text{PC}}$ 26.2 Гц), 165.66 д (C^5 -фуран, $^4J_{\text{PC}}$ 1.7 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 12.46 м. д.

Этиловый эфир (E)-3-(3-дибромметил-5-трет-бутилфур-2-ил)-3-(диэтоксифосфорил)-акриловой кислоты (10). Смесь 2.35 г акрилата **1**, 2.60 г NBS и 0.1 г AIBN в 80 мл тетрахлорметана кипятили при перемешивании 6 ч и оставляли на ночь. На следующий день отфильтровывали сукцинимид, фильтрат пропускали через слой силикагеля, отгоняли растворитель, остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре. Получали 2.67 г (80%) дибромид **10** в виде желто-красного сиропообразного вещества. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.17 т (3H, CH_3 -эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 1.28 с [9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 1.31 т (6H, CH_3 -фосфонат, J_{HH} 7.2 Гц), 4.10–4.16 м (6H, CH_2O -эфир, CH_2O -фосфонат), 6.39 с (1H, H^4 -фуран), 6.74 с (1H, CHBr_2), 6.98 д (1H, $=\text{CH}$, J_{PH} 21.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 13.98 (CH_3 -эфир), 16.21 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 6.2 Гц), 28.71 [$(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 31.13 д (CHBr_2 , $^4J_{\text{PC}}$ 1.3 Гц), 32.88 [$(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 61.52 (CH_2O -эфир), 63.35 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 5.9 Гц), 104.88 д (C^4 -фуран, $^4J_{\text{PC}}$ 1.0 Гц), 127.61 д (C^3 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 5.0 Гц), 131.59 д ($=\text{C}$, $^1J_{\text{PC}}$ 179.9 Гц), 136.39 д ($=\text{CH}$, $^2J_{\text{PC}}$ 9.9 Гц),

137.70 д (C^2 -фуран, $^2J_{\text{PC}}$ 9.8 Гц), 163.82 д ($\text{C}=\text{O}$, $^3J_{\text{PC}}$ 25.5 Гц), 166.21 д (C^5 -фуран, $^4J_{\text{PC}}$ 2.2 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 12.02 м. д.

Этиловый эфир (E)-3-(3-метил-5-бромфур-2-ил)-3-(диэтоксифосфорил)акриловой кислоты (11). Смесь 0.88 г акрилата **2**, 0.60 г NBS и 0.05 г AIBN в 30 мл тетрахлорметана кипятили при перемешивании 6 ч и оставляли на ночь. На следующий день отфильтровывали сукцинимид, фильтрат пропускали через слой силикагеля, отгоняли растворитель, остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре. Получали 0.99 г (80%) бромида **11** в виде желтого сиропообразного вещества. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.27 т (3H, CH_3 -эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 1.33 т (6H, CH_3 -фосфонат, J_{HH} 7.2 Гц), 1.96 д (3H, CH_3 -фуран, J_{PH} 2.4 Гц), 4.10–4.17 м (4H, CH_2O -фосфонат), 4.18 к (2H, CH_2O -эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 6.24 уш. с (1H, H^4 -фуран), 6.91 д (1H, $=\text{CH}$, J_{PH} 21.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 11.13 уш. с (CH_3 -фуран), 14.05 (CH_3 -эфир), 16.23 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 6.3 Гц), 61.27 (CH_2O -эфир), 63.09 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 5.9 Гц), 115.53 д (C^4 -фуран, $^4J_{\text{PC}}$ 1.2 Гц), 124.74 д (C^3 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 7.1 Гц), 131.91 д ($=\text{C}$, $^1J_{\text{PC}}$ 177.2 Гц), 132.10 д ($=\text{CH}$, $^2J_{\text{PC}}$ 9.9 Гц), 144.05 д (C^2 -фуран, $^2J_{\text{PC}}$ 6.4 Гц), 144.74 (C^5 -фуран), 164.17 д ($\text{C}=\text{O}$, $^3J_{\text{PC}}$ 26.2 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 12.42 м. д.

Этиловый эфир (E)-3-(3-бромметил-5-бромфур-2-ил)-3-(диэтоксифосфорил)акриловой кислоты (12). Смесь 0.86 г акрилата **11**, 0.43 г NBS и 0.05 г AIBN в 30 мл тетрахлорметана кипятили при перемешивании 6 ч и оставляли на ночь. На следующий день отфильтровывали сукцинимид, фильтрат пропускали через слой силикагеля, отгоняли растворитель, остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре. Получали 0.85 г (82%) бромида **12** в виде темно-желтого сиропообразного вещества. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.22 т (3H, CH_3 -эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 1.34 т (6H, CH_3 -фосфонат, J_{HH} 7.2 Гц), 4.10–4.17 м (6H, CH_2O -фосфонат, CH_2O -эфир), 4.29 с (2H, CH_2Br), 6.48 с (1H, H^4 -фуран), 7.02 д (1H, $=\text{CH}$, J_{PH} 21.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 13.91 (CH_3 -эфир), 16.26 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 6.3 Гц), 30.95 уш. с (CH_2Br), 61.59 (CH_2O -эфир), 63.48 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 6.1 Гц), 114.79 д (C^4 -фуран, $^4J_{\text{PC}}$ 1.3 Гц), 124.93 д (C^3 -фуран,

$^3J_{\text{PC}}$ 5.8 Гц), 131.62 д (=СР, $^1J_{\text{PC}}$ 180.0 Гц), 132.08 д (=СН, $^2J_{\text{PC}}$ 10.0 Гц), 144.21 д (С²-фуран, $^2J_{\text{PC}}$ 8.0 Гц), 145.28 (С⁵-фуран), 163.52 д (С=О, $^3J_{\text{PC}}$ 25.5 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 11.33 м. д.

Диэтил-2-метил-5-трет-бутил-3-фуроил-фосфонат (14). Раствор 5.77 г хлорангидрида **13** и 7.4 мл триэтилфосфита в 50 мл бензола нагревали 4 ч при перемешивании при 70°C. Перегонкой реакционной массы в вакууме получали 6.6 г (76%) фуроилфосфоната **14** в виде бесцветной жидкости с т. кип. 150°C (1 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.23 с [9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 1.37 т (6H, CH_3 -фосфонат, J_{HH} 7.2 Гц), 2.58 с (3H, CH_3 -фуран), 4.23 д. к (4H, CH_2O -фосфонат, J_{PH} 14.8, J_{HH} 7.2 Гц), 6.65 с (1H, H^4 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 14.88 (CH_3 -фуран), 16.36 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 5.8 Гц), 28.71 [$(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 32.38 [$(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 63.66 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 7.1 Гц), 102.87 д (С⁴-фуран, $^4J_{\text{PC}}$ 1.8 Гц), 120.94 д (С³-фуран, $^2J_{\text{PC}}$ 71.4 Гц), 160.34 д (С²-фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 15.2 Гц), 162.82 (С⁵-фуран), 193.70 д (С=О, $^1J_{\text{PC}}$ 179.5 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} -1.33 м. д.

Этиловый эфир (Е)-3-(2-метил-5-трет-бутилфур-3-ил)-3-(диэтоксифосфорил)акриловой кислоты (3). Смесь 6.51 г фуроилфосфоната **14**, 9 г этоксикарбонилметилентрифенилфосфорана и 40 мл бензола кипятили при перемешивании 10 ч. Горячую реакционную массу разбавляли 120 мл гексана, перемешивали 30 мин и оставляли на ночь. На следующий день отфильтровывали трифенилфосфиноксид, пропускали фильтрат через слой силикагеля, отгоняли растворитель, остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре. Получали 6.52 г (78%) акрилата **3** в виде желтоватого сиропообразного вещества. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.17 т (3H, CH_3 -эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 1.27 с [9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 1.29 т (6H, CH_3 -фосфонат, J_{HH} 7.2 Гц), 2.11 д (3H, CH_3 -фуран, J_{HH} 2.8 Гц), 4.06–4.16 м (6H, CH_2O -фосфонат, CH_2O -эфир), 5.93 с (1H, H^4 -фуран), 6.80 д (1H, =СН, J_{HH} 22.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 11.59 д (CH_3 -фуран, $^4J_{\text{PC}}$ 1.4 Гц), 13.99 (CH_3 -эфир), 16.27 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 6.3 Гц), 28.98 [$(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 32.35 [$(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 60.75 (CH_2O -эфир), 62.66 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 6.0 Гц), 108.89 д (С⁴-фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 1.8 Гц), 113.15 д (С³-фуран, $^2J_{\text{PC}}$ 7.6 Гц), 133.00 д (=СН, $^2J_{\text{PC}}$ 9.8 Гц), 137.28 д (=СР,

$^1J_{\text{PC}}$ 175.6 Гц), 148.21 д (С²-фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 12.1 Гц), 161.91 (С⁵-фуран), 164.88 д (С=О, $^3J_{\text{PC}}$ 28.5 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 15.11 м. д.

Этиловый эфир (Е)-3-(2-бромметил-5-трет-бутилфур-3-ил)-3-(диэтоксифосфорил)акриловой кислоты (15). Смесь 4.10 г акрилата **3**, 2.20 г NBS, 0.1 г AIBN и 70 мл тетрахлорметана кипятили при перемешивании 5 ч и оставляли на ночь. На следующий день отфильтровывали сукцинимид, фильтрат пропускали через слой силикагеля, отгоняли растворитель, остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре. Получали 4.10 г (83%) бромид **15** в виде желтого сиропообразного вещества. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.14 т (3H, CH_3 -эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 1.26 с [9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 1.29 т (6H, CH_3 -фосфонат, J_{HH} 7.2 Гц), 4.08–4.13 м (6H, CH_2O -фосфонат, CH_2O -эфир), 4.41 с (2H, CH_2Br), 5.93 с (1H, H^4 -фуран), 6.84 д (1H, =СН, J_{HH} 22.4 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 13.88 (CH_3 -эфир), 16.30 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 6.2 Гц), 28.82 [$(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 29.19 (CH_2Br), 32.75 [$(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 61.01 (CH_2O -эфир), 63.04 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 6.0 Гц), 105.17 д (С⁴-фуран, $^4J_{\text{PC}}$ 2.5 Гц), 117.51 д (С³-фуран, $^2J_{\text{PC}}$ 7.4 Гц), 133.72 д (=СН, $^2J_{\text{PC}}$ 11.0 Гц), 136.16 д (=СР, $^1J_{\text{PC}}$ 177.5 Гц), 144.84 д (С²-фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 10.0 Гц), 164.81 (С⁵-фуран), 164.32 д (С=О, $^3J_{\text{PC}}$ 27.5 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 13.55 м. д.

Этиловый эфир 4-метил-5-трет-бутилфур-3-карбоновой кислоты (17). К суспензии 4.5 г безводного хлористого алюминия в 40 мл дихлорэтана прибавляли по каплям при перемешивании при 2–5°C раствор 3.58 г этилового эфира 4-метилфур-3-карбоновой кислоты **16** и 2.5 мл трет-бутилхлорида в 10 мл дихлорэтана. Образовавшуюся смесь перемешивали 2 ч при 5–10°C и выливали на 100 г битого льда. Органическую фазу отделяли, водный слой промывали 15 мл дихлорэтана, объединенные вытяжки промывали 30 мл воды, 30 мл раствора NaCl и сушили хлористым кальцием. Перегонкой в вакууме получали 2.92 г (60%) целевого продукта **17** в виде бесцветного масла с т. кип. 88°C (1 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.34 т (3H, CH_3 -эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 1.34 с [9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 2.31 с (3H, CH_3 -фуран), 4.27 к (2H, CH_2O -эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 7.81 с (1H, H^2 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 9.57 (CH_3 -фуран), 14.35 (CH_3 -эфир), 29.33

$[(\text{CH}_3)_3\text{C}]$, 33.85 $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]$, 59.77 (CH₂O-эфир), 112.59 (C⁴-фуран), 119.64 (C³-фуран), 145.09 (C²-фуран), 158.84 (C=O), 164.19 (C⁵-фуран).

4-Метил-5-трет-бутилфуран-3-карбоновая кислота (18). Смесь 2.92 эфира **17**, 1.00 г гидроксида калия и 15 мл воды кипятили 10 ч при перемешивании, после чего охлаждали и подкисляли соляной кислотой. Выпавшее масло при затирании кристаллизовалось. Полученную смесь оставляли на ночь, а на следующий день отфильтровывали образовавшийся порошок, промывали его водой и сушили на воздухе до постоянной массы. Получали 2.17 г (86%) кислоты **18**, т. пл. 85°C. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 1.37 с [9H, (CH₃)₃C], 2.33 с (3H, CH₃-фуран), 7.96 с (1H, H²-фуран), 12.08 уш (1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_C, м. д.: 9.52 (CH₃-фуран), 29.33 $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]$, 33.91 $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]$, 112.73 (C⁴-фуран), 118.92 (C³-фуран), 146.93 (C²-фуран), 159.32 (C=O), 170.12 (C⁵-фуран).

Хлорангидрид 4-метил-5-трет-бутилфуран-3-карбоновой кислоты (19). Смесь 2.17 г кислоты **18**, 1.3 мл хлористого тионила, 2 капль ДМФА и 20 мл бензола кипятили при перемешивании 8 ч. Перегонкой в вакууме выделяли 1.51 г (63%) хлорангидрида **19** в виде светло-желтого масла с т. кип. 86°C (1 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 1.36 с [9H, (CH₃)₃C], 2.27 с (3H, CH₃-фуран), 8.09 с (1H, H²-фуран). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_C, м. д.: 9.52 (CH₃-фуран), 29.21 $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]$, 34.07 $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]$, 111.85 (C⁴-фуран), 124.79 (C³-фуран), 115.33 (C²-фуран), 159.55 (C=O), 160.73 (C⁵-фуран).

Диэтил-4-метил-5-трет-бутил-3-фурилфосфонат (20). Смесь 1.51 г хлорангидрида **19**, 2 мл триэтилфосфита и 15 мл бензола перемешивали 4 ч при 60–70°C и перегоняли в вакууме. Получали 1.63 г (71%) фосфоната **20** в виде бесцветного масла с т. кип. 158°C (1 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 1.31 с [9H, (CH₃)₃C], 1.34 т (6H, CH₃-фосфонат, J_{HH} 7.2 Гц), 2.27 с (3H, CH₃-фуран), 4.20 д. к (4H, CH₂O-фосфонат, J_{PH} 14.8, J_{HH} 7.2 Гц), 8.61 с (1H, H⁴-фуран). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_C, м. д.: 9.82 (CH₃-фуран), 16.34 д (CH₃-фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 5.7 Гц), 29.24 $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]$, 33.80 $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]$, 63.78 д (CH₂O-фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 7.0 Гц), 111.85 д (C⁴-фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 11.4 Гц), 127.14 д (C³-фуран, $^2J_{\text{PC}}$ 68.1 Гц), 152.42 д (C²-фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 4.1 Гц), 159.49 (C⁵-фуран), 194.11 д (C=O, $^1J_{\text{PC}}$ 176.3 Гц). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃): δ_P –2.68 м. д.

Этиловый эфир (E)-3-(4-метил-5-трет-бутилфур-3-ил)-3-(диэтоксифосфорил)акриловой кислоты (4). Смесь 1.49 г фурилфосфоната **20**, 2.06 г этоксикарбонилметилентрифенилфосфорана и 20 мл бензола кипятили при перемешивании 10 ч. Горячую реакционную массу разбавляли 60 мл гексана, перемешивали 30 мин и оставляли на ночь. На следующий день отфильтровывали трифенилфосфиноксид, пропускали фильтрат через слой силикагеля, отгоняли растворитель, остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре. Получали 1.79 г (97%) акрилата **4** в виде желтого сиропобразного вещества. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 1.16 т (3H, CH₃-эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 1.29 т (6H, CH₃-фосфонат, J_{HH} 7.2 Гц), 1.33 с [9H, (CH₃)₃C], 1.89 с (3H, CH₃-фуран), 4.06–4.14 м (6H, CH₂O-фосфонат, CH₂O-эфир), 6.88 д (1H, =CH, J_{HH} 22.8 Гц), 7.22 д (1H, H⁴-фуран, J_{PH} 3.2 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_C, м. д.: 9.55 (CH₃-фуран), 13.86 (CH₃-эфир), 16.26 д (CH₃-фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 6.2 Гц), 29.32 $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]$, 33.77 $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]$, 60.80 (CH₂O-эфир), 62.87 д (CH₂O-фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 6.1 Гц), 112.26 д (C⁴-фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 5.5 Гц), 120.46 д (C³-фуран, $^2J_{\text{PC}}$ 6.7 Гц), 132.98 д (=CH, $^2J_{\text{PC}}$ 10.0 Гц), 136.27 д (=CР, $^1J_{\text{PC}}$ 175.9 Гц), 152.47 д (C²-фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 4.1 Гц), 157.23 (C⁵-фуран), 164.48 д (C=O, $^3J_{\text{PC}}$ 28.6 Гц). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃): δ_P 14.29 м. д.

Этиловый эфир (E)-3-(2-бром-4-метил-5-трет-бутилфур-3-ил)-3-(диэтоксифосфорил)акриловой кислоты (21). Смесь 1.47 г акрилата **20**, 0.80 г NBS, 0.05 г AIBN и 40 мл тетрахлорметана кипятили при перемешивании 8 ч и оставляли на ночь. На следующий день отфильтровывали сукцинимид, фильтрат пропускали через слой силикагеля, отгоняли растворитель, остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре. Получали 1.68 г (94%) бромида **21** в виде светло-желтого сиропобразного вещества. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 1.11 т (3H, CH₃-эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 1.30 с [9H, (CH₃)₃C], 1.38 т (6H, CH₃-фосфонат, J_{HH} 7.0 Гц), 1.96 с (3H, CH₃-фуран), 4.06–4.18 м (4H, CH₂O-фосфонат), 4.24 к (2H, CH₂O-эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 6.95 д (1H, =CH, J_{HH} 21.6 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_C, м. д.: 10.24 (CH₃-фуран), 13.82 (CH₃-эфир), 16.31 д (CH₃-фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 5.6 Гц), 29.37 $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]$, 34.14 $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]$, 60.90 (CH₂O-эфир), 62.95 д (CH₂O-фос-

фонат, $^2J_{\text{PC}}$ 6.8 Гц), 115.56 д (C^4 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 2.6 Гц), 120.35 д (C^3 -фуран, $^2J_{\text{PC}}$ 6.1 Гц), 132.16 д ($=\text{CH}$, $^2J_{\text{PC}}$ 10.1 Гц), 135.51 д ($=\text{CP}$, $^1J_{\text{PC}}$ 181.2 Гц), 152.44 д (C^2 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 4.1 Гц), 159.33 (C^5 -фуран), 163.99 д ($\text{C}=\text{O}$, $^3J_{\text{PC}}$ 27.8 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 13.11 м. д.

Этиловый эфир (E)-3-(2-бром-4-бромметил-5-трет-бутилфур-3-ил)-3-(диэтоксифосфорил)-акриловой кислоты (22). Смесь 1.68 г акрилата **21**, 0.81 г NBS, 0.05 г AIBN и 40 мл тетрахлорметана кипятили при перемешивании 7 ч и оставляли на ночь. На следующий день отфильтровывали сукцинимид, фильтрат пропускали через слой силикагеля, отгоняли растворитель, остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре. Получали 1.73 г (87%) бромида **22** в виде темно-желтого сиропообразного вещества. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.13 т (3H, CH_3 -эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 1.37 т (6H, CH_3 -фосфонат, J_{HH} 7.0 Гц), 1.39 с [9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 4.08–4.26 м (6H, CH_2O -фосфонат, CH_2O -эфир), 4.46 д (1H, CH_2Br , H_A , J_{AB} 11.2 Гц), 4.50 д (1H, CH_2Br , H_B , J_{AB} 11.2 Гц), 6.95 д (1H, $=\text{CH}$, J_{HH} 21.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 13.82 (CH_3 -эфир), 16.29 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 6.3 Гц), 16.36 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 6.8 Гц), 23.42 (CH_2Br), 29.10 [$(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 34.93 [$(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 61.06 (CH_2O -эфир), 63.23 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 6.6 Гц), 63.38 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 5.9 Гц), 117.41 д (C^4 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 2.1 Гц), 119.06 д (C^3 -фуран, $^2J_{\text{PC}}$ 6.7 Гц), 134.14 д ($=\text{CP}$, $^1J_{\text{PC}}$ 181.4 Гц), 137.38 д ($=\text{CH}$, $^2J_{\text{PC}}$ 11.2 Гц), 153.00 д (C^2 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 4.1 Гц), 162.44 (C^5 -фуран), 163.54 д ($\text{C}=\text{O}$, $^3J_{\text{PC}}$ 27.3 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 12.72 м. д.

Этиловый эфир (E)-3-(2-бром-5-метилфур-3-ил)-3-(диэтоксифосфорил)акриловой кислоты (23). Смесь 0.60 г акрилата **5**, 0.40 г NBS, 0.02 г AIBN и 20 мл тетрахлорметана кипятили при перемешивании 8 ч и оставляли на ночь. На следующий день отфильтровывали сукцинимид, фильтрат пропускали через слой силикагеля, отгоняли растворитель, остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре. Получали 0.62 г (75%) бромида **23** в виде светло-желтого сиропообразного вещества. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.21 т (3H, CH_3 -эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 1.31 т (6H, CH_3 -фосфонат, J_{HH} 7.2 Гц), 2.28 с (3H, CH_3 -фуран), 4.08–4.21 м (4H, CH_2O -фосфонат),

4.26 к (2H, CH_2O -эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 6.11 с (1H, H^4 -фуран), 6.87 д (1H, $=\text{CH}$, J_{HH} 22.4 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 13.77 (CH_3 -фуран), 14.00 (CH_3 -эфир), 16.30 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 6.2 Гц), 61.15 (CH_2O -эфир), 62.94 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 5.7 Гц), 109.44 д (C^4 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 1.2 Гц), 118.46 д (C^3 -фуран, $^2J_{\text{PC}}$ 7.6 Гц), 134.56 д ($=\text{CH}$, $^2J_{\text{PC}}$ 11.2 Гц), 134.97 д ($=\text{CP}$, $^1J_{\text{PC}}$ 178.0 Гц), 144.69 д (C^2 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 7.6 Гц), 154.06 (C^5 -фуран), 164.14 д ($\text{C}=\text{O}$, $^3J_{\text{PC}}$ 27.6 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 13.82 м. д.

Реакция акрилата (23) с NBS. Смесь 0.46 г акрилата **23**, 0.23 г NBS, 0.01 г AIBN и 20 мл тетрахлорметана кипятили при перемешивании 8 ч и оставляли на ночь. На следующий день отфильтровывали сукцинимид, фильтрат пропускали через слой силикагеля, отгоняли растворитель, остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре. Получали 0.20 г желто-коричневого масла. В спектре ЯМР ^1H присутствовали сигналы при 1.23, 1.34, 1.51, 1.68, 1.80 и 1.97 м. д., лишённые тонкой структуры. Надежно идентифицируется **этиловый эфир 5-бромметил-фуран-3-карбоновой кислоты**. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.30 т (3H, CH_3 , J_{HH} 7.2 Гц), 4.26 к (2H, CH_2O , J_{HH} 7.2 Гц), 4.43 с (2H, CH_2Br), 6.70 с (1H, H^4 -фуран), 7.96 с (1H, H^2 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 14.29 (CH_3), 23.34 (CH_2Br), 60.55 (CH_2O), 109.45 (C^4 -фуран), 120.74 (C^3 -фуран), 147.98 (C^2 -фуран), 151.56 (C^5 -фуран), 162.45 ($\text{C}=\text{O}$).

Этиловый эфир (E)-3-(2-метил-5-бромфур-3-ил)-3-(диэтоксифосфорил)акриловой кислоты (24). Смесь 1.05 г акрилата **5a**, 0.65 г NBS, 0.02 г AIBN и 30 мл тетрахлорметана кипятили при перемешивании 8 ч и оставляли на ночь. На следующий день отфильтровывали сукцинимид, фильтрат пропускали через слой силикагеля, отгоняли растворитель, остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре. Получали 1.21 г (92%) бромида **24** в виде желтого сиропообразного вещества. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.19 т (3H, CH_3 -эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 1.29 т (6H, CH_3 -фосфонат, J_{HH} 7.2 Гц), 2.13 д (3H, CH_3 -фуран, J_{HH} 2.4 Гц), 4.06–4.15 м (6H, CH_2O -фосфонат, CH_2O -эфир), 6.24 уш.с (1H, H^4 -фуран), 6.83 д (1H, $=\text{CH}$, J_{HH} 22.4 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 12.61 д (CH_3 -фуран, $^4J_{\text{PC}}$ 1.1 Гц), 14.00

(CH₃-эфир), 16.31 д (CH₃-фосфонат, ³J_{PC} 6.0 Гц), 61.02 (CH₂O-эфир), 62.87 д (CH₂O-фосфонат, ²J_{PC} 6.1 Гц), 112.88 д (C⁴-фуран, ³J_{PC} 1.8 Гц), 115.60 д (C³-фуран, ²J_{PC} 7.2 Гц), 133.53 д (=CH, ²J_{PC} 11.7 Гц), 135.73 д (=CР, ¹J_{PC} 178.0 Гц), 142.89 (C⁵-фуран), 151.95 д (C²-фуран, ³J_{PC} 11.3 Гц), 164.17 д (C=O, ³J_{PC} 28.2 Гц). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃): δ_P 14.22 м. д.

Этиловый эфир (E)-3-(2-бромметил-5-бромфур-3-ил)-3-(диэтоксифосфорил)акриловой кислоты (25). Смесь 1.04 г акрилата **24**, 0.52 г NBS, 0.02 г AIBN и 30 мл тетрахлорметана кипятили при перемешивании 8 ч и оставляли на ночь. На следующий день отфильтровывали сукцинимид, фильтрат пропускали через слой силикагеля, отгоняли растворитель, остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре. Получали 1.10 г (88%) дибромида **25** в виде темно-желтого сиропообразного вещества. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 1.21 т (3H, CH₃-эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 1.35 т (6H, CH₃-фосфонат, J_{HH} 7.2 Гц), 4.39 уш. с (2H, CH₂Br), 4.12–4.17 м (6H, CH₂O-фосфонат, CH₂O-эфир), 6.29 с (1H, H⁴-фуран), 6.92 д (1H, =CH, J_{HH} 22.4 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_C, м. д.: 13.95 (CH₃-эфир), 16.38 д (CH₃-фосфонат, ³J_{PC} 5.9 Гц), 23.44 (CH₂Br), 61.35 (CH₂O-эфир), 63.30 д (CH₂O-фосфонат, ²J_{PC} 6.3 Гц), 113.99 д (C⁴-фуран, ³J_{PC} 2.5 Гц), 119.35 д (C³-фуран, ²J_{PC} 7.0 Гц), 134.94 д (=CH, ²J_{PC} 10.8 Гц), 134.82 д (=CР, ¹J_{PC} 178.0 Гц), 148.86 д (C⁵-фуран, ³J_{PC} 9.6 Гц), 149.94 (C⁵-фуран), 163.76 д (C=O, ³J_{PC} 27.4 Гц). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃): δ_P 12.93 м. д.

Этиловый эфир (E)-3-(4-метил-5-бромфур-3-ил)-3-(диэтоксифосфорил)акриловой кислоты (26). Смесь 1.52 г акрилата **6**, 0.95 г NBS, 0.03 г AIBN и 40 мл тетрахлорметана кипятили при перемешивании 5 ч и оставляли на ночь. На следующий день отфильтровывали сукцинимид, фильтрат пропускали через слой силикагеля, отгоняли растворитель, остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре. Получали 1.71 г (90%) бромида **26** в виде желтого сиропообразного вещества. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 1.12 т (3H, CH₃-эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 1.31 т (6H, CH₃-фосфонат, J_{HH} 7.2 Гц), 1.82 с (3H, CH₃-фуран), 4.08–4.15 м (6H, CH₂O-фосфонат, CH₂O-эфир), 6.88 д (1H, =CH, J_{HH} 22.4 Гц), 7.39 д (1H, H²-фуран, J_{PH} 3.2 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_C, м. д.: 9.18

(CH₃-фуран), 13.87 (CH₃-эфир), 16.32 д (CH₃-фосфонат, ³J_{PC} 6.0 Гц), 61.11 (CH₂O-эфир), 63.05 д (CH₂O-фосфонат, ²J_{PC} 6.1 Гц), 121.02 д (C⁴-фуран, ³J_{PC} 1.3 Гц), 119.77 д (C³-фуран, ²J_{PC} 5.5 Гц), 134.31 д (=CH, ²J_{PC} 11.1 Гц), 135.36 д (=CР, ¹J_{PC} 178.7 Гц), 141.07 д (C²-фуран, ³J_{PC} 5.9 Гц), 148.36 (C⁵-фуран), 163.99 д (C=O, ³J_{PC} 28.2 Гц). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃): δ_P 13.57 м. д.

Этиловый эфир (E)-3-(2,5-бром-4-метилфур-3-ил)-3-(диэтоксифосфорил)акриловой кислоты (27). Смесь 1.71 г акрилата **26**, 0.90 г NBS, 0.03 г AIBN и 40 мл тетрахлорметана кипятили при перемешивании 4 ч и оставляли на ночь. На следующий день отфильтровывали сукцинимид, фильтрат пропускали через слой силикагеля, отгоняли растворитель, а остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре. Получали 1.89 г (92%) бромида **27** в виде желтого сиропообразного вещества. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 1.17 т (3H, CH₃-эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 1.30–1.39 м (6H, CH₃-фосфонат), 1.89 с (3H, CH₃-фуран), 4.11–4.20 м (6H, CH₂O-фосфонат, CH₂O-эфир), 6.97 д (1H, =CH, J_{HH} 21.6 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_C, м. д.: 9.80 (CH₃-фуран), 13.87 (CH₃-эфир), 16.36 д (CH₃-фосфонат, ³J_{PC} 6.1 Гц), 61.20 (CH₂O-эфир), 63.01 д (CH₂O-фосфонат, ²J_{PC} 6.1 Гц), 122.92 д (C⁴-фуран, ³J_{PC} 2.7 Гц), 119.67 д (C³-фуран, ²J_{PC} 9.2 Гц), 134.66 д (=CH, ²J_{PC} 10.8 Гц), 134.76 д (=CР, ¹J_{PC} 183.0 Гц), 142.17 д (C²-фуран, ³J_{PC} 6.3 Гц), 148.64 (C⁵-фуран), 163.47 д (C=O, ³J_{PC} 27.4 Гц). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃): δ_P 12.62 м. д.

Этиловый эфир (E)-3-(2,5-бром-4-бромметилфур-3-ил)-3-(диэтоксифосфорил)акриловой кислоты (28). Смесь 1.59 г акрилата **27**, 0.66 г NBS, 0.03 г AIBN и 40 мл тетрахлорметана кипятили при перемешивании 5 ч и оставляли на ночь. На следующий день отфильтровывали сукцинимид, фильтрат пропускали через слой силикагеля, отгоняли растворитель, остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре. Получали 1.76 г (95%) бромида **28** в виде темно-желтого сиропообразного вещества. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 1.18 т (3H, CH₃-эфир, J_{HH} 7.2 Гц), 1.32 т (3H, CH₃-фосфонат, J_{HH} 7.2 Гц), 1.37 т (3H, CH₃-фосфонат, J_{HH} 7.2 Гц), 4.15 с (1H, CH₂Br), 4.44 с (1H, CH₂Br), 4.11–4.24 м (6H, CH₂O-фосфонат, CH₂O-эфир), 6.96 д (1H, =CH,

J_{HH} 21.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 13.92 (CH_3 -эфир), 16.36 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 6.0 Гц), 16.38 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}}$ 6.3 Гц), 21.36 (CH_2Br), 61.32 (CH_2O -эфир), 63.32 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 6.6 Гц), 63.55 д (CH_2O -фосфонат, $^2J_{\text{PC}}$ 5.9 Гц), 123.54 д (C^4 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 2.1 Гц), 120.52 д (C^3 -фуран, $^2J_{\text{PC}}$ 9.2 Гц), 133.46 д ($=\text{C}$, $^1J_{\text{PC}}$ 183.3 Гц), 137.52 д ($=\text{CH}$, $^2J_{\text{PC}}$ 10.9 Гц), 142.17 д (C^2 -фуран, $^3J_{\text{PC}}$ 6.5 Гц), 149.36 (C^5 -фуран), 163.12 д ($\text{C}=\text{O}$, $^3J_{\text{PC}}$ 26.5 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 12.29 м. д.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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), а также при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-08-01232).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Певзнер Л.М., Игнатъев В.М., Ионин Б.И. // ЖОХ. 1998. Т. 68. Вып. 4. С. 579.
2. Певзнер Л.М. // ЖОХ. 2016. Т. 86. Вып. 7. С. 1147; Pevzner L.M. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. Vol. 86. N 7. P. 1624. doi 10.1134/S107036321607015X
3. Naganawa A., Ichikawa Y., Isobe M. // Tetrahedron. 1994. Vol. 50. N 30. P. 8969. doi 10.1016/S0040-4020(01)85365-5

Some Features of Radical-Induced Bromination of 3-(Methylfuryl)-3-(diethoxyphosphoryl)acrylates with *N*-Bromosuccinimide

L. M. Pevzner*

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

Received March 31, 2021; revised March 31, 2021; accepted April 12, 2021

The bromination of 3-(methylfur-2-yl)- and 3-(methylfur-3-yl)-3-(diethoxyphosphoryl)acrylates with *N*-bromosuccinimide in tetrachloromethane in the presence of azobisisobutyric acid dinitrile (AIBN) as a source of radicals was studied. It was found that if at least one α -position of the furan ring is free, the first bromine atom enters exactly there, and only after that bromination of the methyl group occurs. If both α -positions are free, the bromine atom enters first into the position with the highest electron density, then into the remaining α -position, after which the hydrogen is replaced in the methyl group. The reaction rates differ significantly; therefore, it is possible to isolate in pure form compounds containing one, two, and three bromine atoms.

Keywords: furyl acrylates, radical bromination, *N*-bromosuccinimide