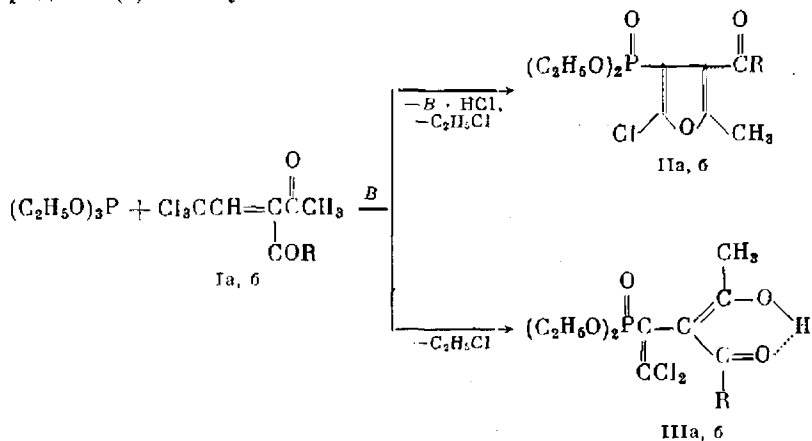


## 3-ФУРАНИЛФОСФОНАТЫ

Д. М. Маленко, Н. В. Симулова, Л. В. Рандина, А. Д. Синица

Фосфорилированные фураны изучены крайне мало, поскольку методы их синтеза достаточно сложны и имеют ряд ограничений.

Нами найдено, что взаимодействие 1,1-диацил-3,3-трихлорпропенов (I) с триэтилфосфитом в присутствии триэтиламина приводит к образованию 3-фуранилфосфонатов (II), содержащих в 4 положении фуранового цикла ацильный остаток. По данным спектров ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  реакционной смеси, наряду с фосфорилированным фураном (IIa),  $\delta_{\text{P}}$  7.9 м. д., (IIб),  $\delta_{\text{P}}$  7.2 м. д., наблюдается образование с выходом до 25 % и фосфоната (IIIa),  $\delta_{\text{P}}$  12 м. д., (IIIб),  $\delta_{\text{P}}$  11.2 м. д. Ранее нами было показано [1], что фосфонаты (III) легко образуются при взаимодействии триэтилфосфита с хлоридами (I) в отсутствие оснований.



B =  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ ; R =  $\text{CH}_3$  (а),  $\text{OC}_2\text{H}_5$  (б).

Фосфонаты (II) и (III) трудно разделяются вакуумной перегонкой, однако, поскольку фосфорилированные пентадиенолы (III) обладают высокой кислотностью ( $\text{p}K_{\text{a}} \sim 6.6$ ), они легко удаляются из реакционной смеси при обработке 5%-ным водным раствором  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Следует отметить, что основания не вызывают циклизацию фосфонатов (III) в фураны (II).

Состав и строение 3-фуранилфосфатов (III) подтверждается данными ПМР, ЯМР  $^{31}\text{P}$ , ИК и масс-спектрологии, а также химическими превращениями. Наличие кетогруппы в соединении (IIa) подтверждается образованием соответствующего гидразона при действии фенилгидразина.

2-Хлор-3-диэтоксифосфорил-4-ацетил-5-метилфуран (IIa). К раствору 0.1 моля триэтилфосфита и 0.15 моля триэтиламина в 50 мл эфира прибавляли по каплям при перемешивании и охлаждении до  $15^\circ\text{C}$  раствор 0.1 моля трихлорэтилиденацетилацетона (Ia) в 20 мл эфира. Реакционную смесь перемешивали при охлаждении 2 ч и оставляли на ночь при комнатной температуре. Смесь фильтровали и после удаления растворителя остаток фракционировали в вакууме. По данным ПМР и ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектров, собранная в интервале  $120\text{--}130^\circ\text{C}$  (0.2 мм рт. ст.) фракция состоит из смеси фурана (IIa) и енола (IIIa) в соотношении 3 : 1. Для выделения чистого фурана (IIa) продукт растворяли в 40 мл эфира и промывали 5%-ным водным раствором  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Эфирный слой отделяли, высушивали над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , растворитель удаляли в вакууме, остаток фракционировали. Выход фурана (IIa) 62 %, т. кип.  $124\text{--}125^\circ\text{C}$  (0.5 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1.4927. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1030 (POC); 1260 (P=O); 1690 (C=O). Спектр ПМР,  $\delta$ , м. д.: 1.27 т,  $^3J_{\text{PH}}$  7 Гц, 6H ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 2.32 с, 3H ( $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$ ); 2.40 с, 3H ( $\text{CH}_3\text{C}-$ ); 4.02 м, 4H ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta$ , м. д.: 7.9. Масс-спектр,  $M^-$ :  $m/z$  294. Найдено, %: Cl 12.48; P 10.15.  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{ClO}_5\text{P}$ . Вычислено, %: Cl 12.03; P 10.51.

2-Хлор-3-диэтоксифосфорил-4-этоксикарбонил-5-метилфуран (IIb) получен аналогично соединению (IIa) при взаимодействии триэтилфосфита и трихлорэтилиденацетоуксусного эфира (Ib) в присутствии триэтиламина. Выход 60 %, т. кип.  $125\text{--}126^\circ\text{C}$  (0.2 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1.4849. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1030 (POC); 1270 (P=O); 1720 (C=O). Спектр ПМР,  $\delta$ , м. д.: 1.29 т,  $^3J_{\text{PH}}$  7 Гц, 9H ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 2.47 с, 3H ( $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$ ); 4.10 м, 4H ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 4.25 м, 2H ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOC}$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta$ , м. д.: 7.2. Найдено, %: Cl 11.29; P 9.12.  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{ClO}_6\text{P}$ . Вычислено, %: Cl 10.92; P 9.54.

Фенилгидразон 2-хлор-3-диэтоксифосфорил-5-метилфуран-4-ил(метил)кетона. К раствору 0.024 моля фурана (IIa) в 25 мл бензола прибавляли по каплям при перемешивании и охлаждении до  $10^\circ\text{C}$  раствор 0.024 моля фенилгидразина в 10 мл бензола. Реакционную смесь перемешивали при охлаждении 2 ч и оставляли на ночь при комнатной температуре. Растворитель удаляли, остаток перекристаллизовывали из смеси эфир-петролейный эфир. Выход 64 %, т. пл.  $130\text{--}131^\circ\text{C}$ . ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1030 (POC); 1260 (P=O). Спектр ПМР,  $\delta$ , м. д.: 1.17 т, 6H ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 2.127 с, 2.133 с, 6H ( $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$ ,  $\text{CH}_3\text{C}-\text{C}$ ); 4.00 м, 4H ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 7.02 м, 5H ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 8.37 с, 1H (NH). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta$ , м. д.: 8.7. Найдено, %: Cl 9.18; P 8.00.  $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{ClN}_2\text{O}_4\text{P}$ . Вычислено, %: Cl 9.24; P 8.05.

ИК спектры измерены на приборе UR-20 (тонкий слой, таблетки KBr); ПМР спектры — на приборе Tesla 487B, 80 МГц (внутренний стандарт — гексаметилдисилоксан, раствор в  $\text{CCl}_4$ ); спектры ЯМР  $^{31}\text{P}$  измерены на приборе Bruker WP-200, 81.026 МГц (внешний стандарт — 85%-ная  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).

#### Список литературы

- [1] Маленко Д. М., Сижурова Н. В., Синица А. Д. // ЖОХ. 1988. Т. 58. Вып. 8. С. 1921—1923.