

АЛКИЛИРОВАНИЕ СН-КИСЛОТ 3-ГАЛОГЕНМЕТИЛЬНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ ЭФИРОВ (ДИЭТОКСИФОСФОРИЛМЕТИЛ)- ФУРАНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

© 2020 г. Л. М. Певзнер*, В. С. Завгородний, 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 11 июня 2020 г.

После доработки 11 июня 2020 г.

Принято к печати 21 июня 2020 г.

Алкилирование по углероду активной метиленовой группы 3-галогенметильных производных эфиров фосфонкарбонновых кислот фуранового ряда ацетилацетоном, ацетоуксусным, малоновым и цианоуксусным эфирами в среде абсолютный этанол–диоксан (1:10) в присутствии этилата натрия приводит к образованию соответствующих моноалкильных производных. Полученные фосфонметилированные производные 3-(фурилметил)ацетилацетона и 2-(фурилметил)ацетоуксусного эфира реагируют с гидразингидратом, образуя фосфорсодержащие производные (фурил)(пиразолил)метанов и (фурил)(пиразолил)метанов соответственно. Последние в хлороформе существуют исключительно в гидроксиформе.

Ключевые слова: алкилирование СН-кислот, 3-галогенметилфураны, пиразолы, пиразолоны, кето-енольная таутомерия

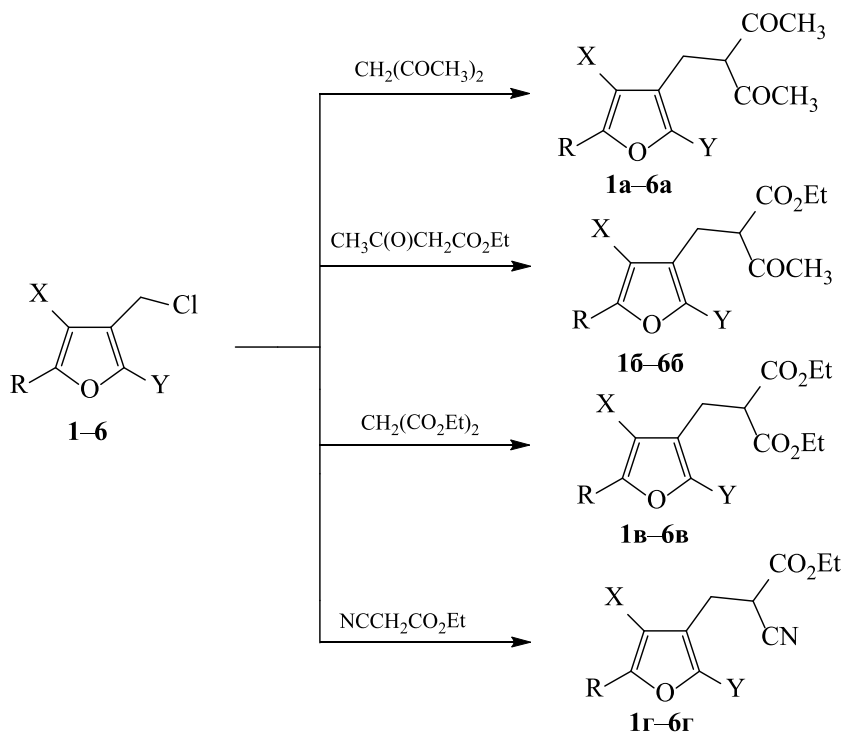
DOI: 10.31857/S0044460X20110098

Ранее нами был разработан метод алкилирования наиболее распространенных СН-кислот 2-галогенметильными производными эфиров фосфонкарбонновых кислот фуранового ряда, что позволило синтезировать исходные вещества для получения гибридных гетероциклических систем, имеющих в своей структуре функционализированный фурановый и азольный или азиновый цикл, разделенные метиленовым мостиком [1]. В ходе работы из полученных продуктов алкилирования были синтезированы 4-замещенные производные 3,5-диметилпиразола и 4-метил-5-гидроксипиразола. Продолжая работу в этом направлении, мы обратились к изучению недавно синтезированных [2, 3] 3-галогенметильных производных эфиров фосфонкарбонновых кислот фуранового ряда. Необходимость изучения этого ряда соединений обусловлена тем, что вещества, имеющие фуран-3-ильный фрагмент, широко распространены

в природе и обладают высокой биологической активностью [4].

В качестве алкилирующих агентов были использованы соединения **1–6**, структура которых охватывает все возможные варианты относительного расположения фосфометильной и сложноэфирной групп в молекуле 3-галогенметилфуранов. В соединения **3–5** пришлось вводить в α -положение фуранового кольца балластную метильную группу, поскольку синтезировать тризамещенное соединение требуемой структуры не удавалось. В качестве СН-кислот были выбраны ацетилацетон, ацетоуксусный, малоновый и цианоуксусный эфиры. Во всех случаях реакцию проводили в смеси абсолютного этанола и диоксана (1:10) при 90°C при мольном соотношении фуран **1–6** : СН-кислота = 1.0:1.1 в присутствии 1.05 моль этилата натрия и 0.2 моль иодида калия на 1 моль фурана в течение 10 ч (схема 1). Продукты алкилирования **1a–6r**

Схема 1.



$\text{R} = \text{H}$, $\text{X} = \text{CO}_2\text{Et}$, $\text{Y} = \text{CH}_2\text{PO}(\text{OEt})_2$ (**1**); $\text{R} = \text{CO}_2\text{Et}$, $\text{X} = \text{H}$, $\text{Y} = \text{CH}_2\text{PO}(\text{OEt})_2$ (**2**); $\text{R} = \text{CO}_2\text{Et}$, $\text{X} = \text{CH}_2\text{PO}(\text{OEt})_2$, $\text{Y} = \text{CH}_3$ (**3**); $\text{R} = \text{CH}_2\text{PO}(\text{OEt})_2$, $\text{X} = \text{CO}_2\text{Et}$, $\text{Y} = \text{CH}_3$ (**4**); $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{X} = \text{CH}_2\text{PO}(\text{OEt})_2$, $\text{Y} = \text{CO}_2\text{Et}$ (**5**); $\text{R} = \text{CH}_2\text{PO}(\text{OEt})_2$, $\text{X} = \text{H}$, $\text{Y} = \text{CO}_2\text{Et}$ (**6**); $\text{R} = \text{H}$, $\text{X} = \text{CO}_2\text{Et}$, $\text{Y} = \text{CH}_2\text{PO}(\text{OEt})_2$ (**1a–r**); $\text{R} = \text{CO}_2\text{Et}$, $\text{X} = \text{H}$, $\text{Y} = \text{CH}_2\text{PO}(\text{OEt})_2$ (**2b–r**); $\text{R} = \text{CO}_2\text{Et}$, $\text{X} = \text{CH}_2\text{PO}(\text{OEt})_2$, $\text{Y} = \text{CH}_3$ (**3a–r**); $\text{R} = \text{CH}_2\text{PO}(\text{OEt})_2$, $\text{X} = \text{CO}_2\text{Et}$, $\text{Y} = \text{CH}_3$ (**4a–r**); $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{X} = \text{CH}_2\text{PO}(\text{OEt})_2$, $\text{Y} = \text{CO}_2\text{Et}$ (**5a–r**); $\text{R} = \text{CH}_2\text{PO}(\text{OEt})_2$, $\text{X} = \text{H}$, $\text{Y} = \text{CO}_2\text{Et}$ (**6a–r**).

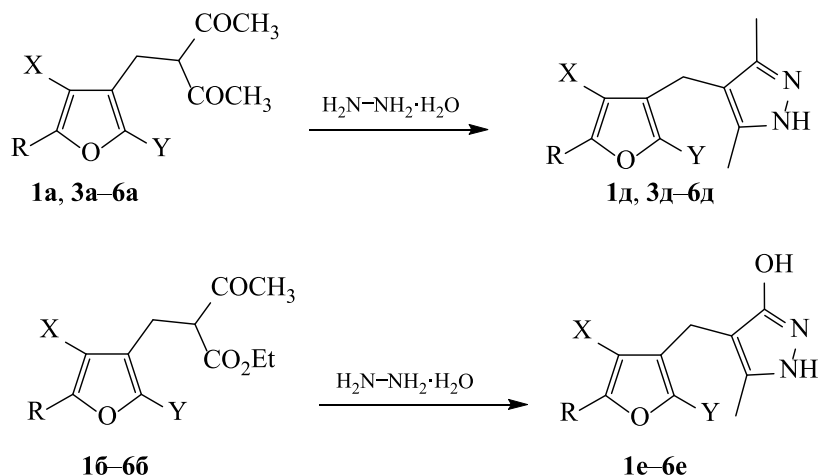
были выделены в виде желтых или светло-коричневых сиропообразных веществ, разлагающихся при перегонке в вакууме ниже температуры кипения.

Анализ зависимости выхода продуктов алкилирования от строения 3-галогенметильного производного показывает, что для всех четырех использованных СН-кислот хуже всего идет реакция с участием соединения **1**. Выходы продуктов алкилирования колеблются в пределах 45–60%. В случае соединения **5** с обратным расположением заместителей и дополнительной удаленной метильной группой в кольце выходы целевых продуктов увеличиваются до 70–90%. Поскольку суммарное акцепторное воздействие заместителей на реакционный центр в обоих случаях примерно одинаково, остается предположить, что наибольшее влияние на выход продуктов алкилирования оказывают стерические факторы. Видимо, экранирование хлорметильной группы диэтоксифосфорилметильной, находящейся в положении 2, больше, чем группы в положении 4.

Предположение о преобладающем влиянии стерических факторов подтверждается примерами с участием соединений **2** и **4**, где выходы продуктов алкилирования колеблются в пределах 70–80 и 70–90% соответственно. В первом случае в положении 2 фуранового кольца находится диэтоксифосфорилметильная группа, а положение 4 свободно. Следовательно, экранирование хлорметильной группы намного меньше, чем в случае соединения **1**. В соединении **4** положение 2 фуранового кольца занято метильной группой, а положение 4 – сложнотэфирной. Экранирующее действие обеих групп по отношению к хлорметильной заметно меньше, чем объемной диэтоксифосфорилметильной, что и отражается на выходах продуктов алкилирования.

В случае соединений **3** и **6** выходы целевых продуктов сильно колеблются в зависимости от природы СН-кислоты, что не очень понятно. Алкилирование ацетилаcetона и ацетоуксусного эфира соединением **3** протекает с выходами 53 и 59%, а в случае малонового и цианоуксусного эфи-

Схема 2.



R = H, X = CO₂Et, Y = CH₂PO(OEt)₂ (**1a**, **б**, **д**, **е**); R = CO₂Et, X = H, Y = CH₂PO(OEt)₂ (**1б**, **е**); R = CO₂Et, X = CH₂PO(OEt)₂, Y = CH₃ (**3a**, **б**, **д**, **е**); R = CH₂PO(OEt)₂, X = CO₂Et, Y = CH₃ (**4a**, **б**, **д**, **е**); R = CH₃, X = CH₂PO(OEt)₂, Y = CO₂Et (**5a**, **б**, **д**, **е**); R = CH₂PO(OEt)₂, X = H, Y = CO₂Et (**6a**, **б**, **д**, **е**).

ра выходы продуктов реакции увеличиваются до 86 и 96% соответственно. Алкилирование ацетилацетона соединением **6** протекает с выходом 89%, а малонового эфира с выходом 75%, тогда как для ацетоуксусного и цианоуксусного эфиров выходы продуктов алкилирования составляют 52 и 49% соответственно. Поскольку прямой зависимости как от кислотности СН-кислоты, так и от объема ее аниона не прослеживается, наблюдаемый эффект может быть обусловлен действием нескольких разнонаправленных факторов, индивидуальных для каждого из алкилирующих агентов.

Анализ спектральных данных соединений **1a–6г** показывает, что положение сигналов протонов и ядер углерода метиленовой группы алкильного заместителя мало зависит от природы функциональных групп в боковой цепи. Они регистрируются в интервалах 2.9–3.3 и 21–23 м. д. соответственно. Напротив, положение сигнала углерода метиновой группы четко определяется природой заместителей. Его химический сдвиг возрастает в ряду малонат (50–53 м. д.) < ацетоацетат (58–59 м. д.) < цианоацетат (62–63 м. д.) < ацетилацетон (66–67 м. д.). В случае 4-замещенных 2-фосфонметилированных соединений **1a–в** этот сигнал расщеплен от фосфора с константой $^5J_{\text{PC}} = 3.1\text{--}3.4$ Гц. Если соседнее положение 4 фуранового кольца свободно (соединения **2a–в**) константа $^5J_{\text{PC}}$ уменьшается до 2.5–2.7 Гц, видимо, за счет большей подвижности алкильного заместителя. Ин-

тересно, что в цианоацетатах **1г** и **2г** это взаимодействие ядер фосфора и углерода спектрально не проявляется. Дальние константы взаимодействия фосфора и углерода не отмечаются также в случае 4-фосфонметилированных производных **3a–г** и **5a–г**.

Конформационная подвижность полученных соединений подтверждается множественностью сигналов протонов и, особенно, ядер углерода различных структурных фрагментов. Однако иногда закрепляется единственная конформация, в которой протоны метиленовой группы боковой цепи становятся неэквивалентны и их сигналы образуют АВ-систему (соединения **3б**, **г**, **4б**, **г**, **5г**, **6б**, **в**). При этом соединения **6б**, **в** не самые стерически загруженные. В случае соединения **3г** АВ-систему образуют также сигналы протонов метиленовой группы при атоме фосфора.

Как и раньше [1], на примере производных ацетилацетона и ацетоуксусного эфира была изучена возможность образования пиразольного кольца при взаимодействии этих соединений с гидразингидратом при комнатной температуре в этаноле. Оказалось, что в большинстве случаев эта реакция идет с высокими выходами (80–90%) с образованием 4-замещенных производных 3,5-диметилпиразола **1д–6д** и 3-метилпиразол-5-она **1е–6е** соответственно (схема 2). Исключение составили соединения **2a** и **6б**. В первом случае пиразольный цикл не образуется, а во втором выход пира-

золонa **6e** составил всего 32%. Целевые продукты представляли собой стекловидные вещества, при небольшом нагревании превращающиеся в очень вязкие сиропы, за исключением соединения **3e** с т. пл. 188°C.

Образование пиразольного цикла подтверждается данными ЯМР ^1H и ^{13}C . В спектрах ЯМР ^1H в слабом поле наблюдается сильно уширенный сигнал, свидетельствующий о появлении в структуре легко обменивающихся протонов фрагментов NH и OH. Сигнал протонов метиленовой группы, находящейся между двумя гетероциклами, во всех случаях представляет собой синглет. Следовательно, в соединениях **1d**, **3d–6d** и **1e–6e** пиразольное кольцо является ароматическим. В углеродных спектрах 3,5-диметилпиразолов наблюдаются уширенные обменные сигналы ядер углерода C^4 в интервале 106–112 м. д. и $\text{C}^{3,5}$ около 142 м. д. В спектрах 3-метил-5-гидроксипиразолов присутствуют три уширенных сигнала при 99–109 (C^4), 138–147 (C^3) и 161–163 м. д. (C^5). Это также подтверждает, что во всех случаях NH-форма пиразольного цикла преобладает, а для пиразолонов енольная форма является преобладающей. Уширение сигналов ядер углерода цикла доказывает также, что в пиразольном кольце идет быстрый (в шкале времени ЯМР) обменный процесс.

Таким образом, алкилирование наиболее распространенных СН-кислот линейного строения 3-хлорметильными производными фосфонкарбоновых кислот фуранового ряда приводит к образованию моноалкильных производных. Основное влияние на выход продуктов оказывают стерические факторы. Реакция производных ацетилацетона и ацетоуксусного эфира с гидразингидратом приводит к гибридным гетероциклическим системам, в которых фурановый и пиразольный цикл соединены метиленовым мостиком. Во всех этих соединениях пиразольное кольцо присутствует в таутомерных формах, имеющих ароматическую структуру.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

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

Галогенметильные производные эфиров фосфонкарбоновых кислот фуранового ряда получали по методикам [2, 3].

Общая методика алкилирования ацетилацетона, ацетоуксусного, малонового и цианоуксусного эфиров хлорметильными производными 1–6. К раствору 5.25 мг-экв. свежеприготовленной натриевой фольгивсмеси 1 мл абсолютного этанола и 10 мл безводного диоксана прибавляли 5.50 ммоль субстрата и перемешивали 20 мин. Затем прибавляли в один прием 5.00 ммоль галогенметильного производного **1–6**, 1.00 ммоль иодида калия, и нагревали полученную смесь 10 ч при 90°C при интенсивном перемешивании. После завершения реакции отгоняли растворители, остаток растворяли в 30 мл четыреххлористого углерода, промывали 10 мл воды, 10 мл раствора NaCl и сушили сульфатом натрия. Фильтрат упаривали, остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.) 1 ч при комнатной температуре.

3-[(2-Дизтоксифосфорилметил)-4-(этоксикарбонил)фур-3-ил]метилпентан-2,4-дион (1a**).** Выход 58%, светло-коричневое сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.21–1.32 м (9H, CH_3 -фосфонат, CH_3 -фуроат), 2.16 с (6H, CH_3 -ацетил), 3.03 д (2H, фуран- CH_2 , $J_{\text{HH}} = 6.8$ Гц), 3.33 д (2H, CH_2P , $J_{\text{PH}} = 20.4$ Гц), 3.90–4.08 м (5H, CH_2OP , CH), 4.25 к (2H, CH_2O -фуроат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 7.90 с (1H, H^5 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 14.27 (CH_3 -фуроат), 16.36 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 5.8$ Гц), 21.84 д (фуран- CH_2 , $^4J_{\text{PC}} = 0.9$ Гц), 24.77 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}} = 142.2$ Гц), 30.11 (CH_3 -ацетил), 60.33 (CH_2O -фуроат), 62.25 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 6.5$ Гц), 66.74 д (CH, $^5J_{\text{PC}} = 2.5$ Гц), 118.32 д (C^3 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 8.9$ Гц), 118.34 д (C^4 -фуран, $^4J_{\text{PC}} = 6.5$ Гц), 145.72 д (C^2 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 12.6$ Гц), 147.88 д (C^5 -фуран, $^4J_{\text{PC}} = 2.7$ Гц), 163.29 (C=O-фуроат), 204.02 (C=O-ацетил). Спектр ЯМР ^{31}P : δ_{P} 23.00 м. д.

Этиловый эфир 2-[(2-дизтоксифосфорилметил)-4-(этоксикарбонил)фур-3-ил]метил-3-оксобутановой кислоты (1b**).** Выход 63%, желтое сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.16–1.28 м (9H, CH_3 -фосфонат, CH_3 -ацетоацетат), 1.31 т (3H, CH_3 -фуроат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 2.24 с (3H, CH_3 -ацетил), 2.99–3.12 м (2H, фуран- CH_2), 3.28 д (1H, CH_2P , $J_{\text{PH}} = 20.8$ Гц), 3.36 д (1H, CH_2P , $J_{\text{PH}} = 20.4$ Гц), 4.06 д. к (4H, CH_2OP , $J_{\text{HH}} = 7.2$, $J_{\text{PH}} = 14.8$ Гц), 4.11 д. т (1H, CH, $J_{\text{HH}} = 7.2$, $J_{\text{PH}} = 2.8$ Гц), 4.17 к (2H, CH_2O -ацетоацетат, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц), 4.26 к (2H, CH_2O -фуроат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 7.88 д (1H, H^5 -фуран, $J_{\text{PH}} = 2.0$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 13.98 (CH_3 -ацетоа-

цетат), 14.05 (CH₃-ацетоацетат), 14.21 (CH₃-фуроат), 16.33 д (CH₃-фосфонат, $^3J_{PC} = 5.8$ Гц), 22.02 уш. с (фуран-CH₂), 24.79 д (CH₂P, $^1J_{PC}=142.4$ Гц), 30.10 (CH₃-ацетил), 58.88 д (CH, $^5J_{PC}=2.7$ Гц), 60.32 (CH₂O-фуроат), 61.33 (CH₂O-ацетоацетат), 62.26 д (CH₂OP, $^2J_{PC}=6.5$ Гц), 62.33 д (CH₂OP, $^2J_{PC} = 6.0$ Гц), 118.09 д (C³-фуран, $^3J_{PC} = 8.6$ Гц), 118.58 д (C⁴-фуран, $^4J_{PC} = 3.2$ Гц), 145.75 д (C²-фуран, $^2J_{PC} = 12.6$ Гц), 147.87 д (C²-фуран, $^2J_{PC} = 12.4$ Гц), 163.26 (C=O-фуроат), 167.09 (C=O-ацетоацетат), 200.62 (C=O-ацетил), 202.97 (C=O-ацетил). Спектр ЯМР ^{31}P : δ_P 22.89 м. д.

Диэтиловый эфир [(2-диэтоксифосфорилметил)-4-(этоксикарбонил)фур-3-ил]метилмалоновой кислоты (1в). Выход 45%, темно-желтое сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.17–1.33 м (15H, CH₃-фосфонат, CH₃-малонат, CH₃-фуроат), 3.08–3.23 м (2H, фуран-CH₂), 3.29 д (2H, CH₂P, $J_{PH} = 20.4$ Гц), 3.88 д. д (1H, CH, $J_{HH} = 7.8$, 10.8 Гц), 4.00–4.13 м (4H, CH₂OP), 4.18 к (4H, CH₂O-малонат, $J_{HH} = 7.2$ Гц), 4.27 к (2H, CH₂O-фуроат, $J_{HH} = 7.2$ Гц), 7.80 д (1H, H⁵-фуран, $J_{PH} = 2.0$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 13.94 (CH₃-малонат), 14.21 (CH₃-фуроат), 16.35 д (CH₃-фосфонат, $^3J_{PC} = 6.7$ Гц), 23.03 д (фуран-CH₂, $^4J_{PC} = 1.5$ Гц), 24.83 д (CH₂P, $^1J_{PC} = 141.0$ Гц), 51.57 д (CH, $^5J_{PC} = 3.4$ Гц), 60.38 (CH₂O-фуроат), 61.37 (CH₂O-малонат), 61.63 (CH₂O-малонат), 62.28 д (CH₂OP, $^2J_{PC} = 6.7$ Гц), 117.68 д (C³-фуран, $^3J_{PC} = 9.1$ Гц), 118.86 д (C⁴-фуран, $^4J_{PC} = 3.6$ Гц), 145.77 д (C²-фуран, $^2J_{PC} = 12.5$ Гц), 147.93 д (C⁵-фуран, $^4J_{PC} = 2.1$ Гц), 163.24 (C=O-фуроат), 169.07 (C=O-малонат). Спектр ЯМР ^{31}P : δ_P 22.74 м. д.

Этиловый эфир 2-[(2-диэтоксифосфорилметил)-4-(этоксикарбонил)фур-3-ил]метилцианоуксусной кислоты (1г). Выход 50%, светло-коричневое сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.26–1.37 м (12H, CH₃-фосфонат, CH₃-цианоацетат, CH₃-фуроат), 3.18–3.27 м (2H, фуран-CH₂), 3.32 д (2H, CH₂P, $J_{PH} = 20.8$ Гц), 4.03–4.15 м (4H, CH₂OP), 4.18 д. д (1H, CH, $J_{HH} = 4.0$, 10.4 Гц), 4.27 к (2H, CH₂O-фуроат, $J_{HH} = 7.2$ Гц), 4.30 к (2H, CH₂O-цианоацетат, $J_{HH} = 7.0$ Гц), 7.95 д (1H, H⁵-фуран, $J_{PH} = 2.0$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 13.97 (CH₃-цианоацетат), 14.24 (CH₃-фуроат), 16.38 д (CH₃-фосфонат, $^3J_{PC} = 5.8$ Гц), 22.70 д (фуран-CH₂, $^4J_{PC} = 2.8$ Гц), 25.23 д (CH₂P, $^1J_{PC} = 142.5$ Гц), 60.67 (CH₂O-фуроат), 62.36 д (CH₂OP, $^2J_{PC} = 6.7$ Гц), 62.46 д (CH₂OP, $^2J_{PC} = 7.0$ Гц), 62.89

(CH), 113.09 (CN), 116.14 д (C³-фуран, $^3J_{PC} = 8.0$ Гц), 118.72 д (C⁴-фуран, $^4J_{PC} = 3.4$ Гц), 146.48 д (C²-фуран, $^2J_{PC} = 11.9$ Гц), 147.97 д (C⁵-фуран, $^4J_{PC} = 2.9$ Гц), 162.93 (C=O-фуроат), 165.66 (C=O-цианоацетат). Спектр ЯМР ^{31}P : δ_P 21.96 м. д.

3-[(2-Диэтоксифосфорилметил)-5-(этоксикарбонил)фур-3-ил]метилпентан-2,4-дион (2а). Выход 80%, светло-коричневое сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.24–1.39 м (9H, CH₃-фосфонат, CH₃-фуроат), 2.17 с (6H, CH₃-ацетил), 2.91 д. д (2H, фуран-CH₂, $J_{HH} = 7.6$, $J_{PH} = 1.8$ Гц), 3.27 д (2H, CH₂P, $J_{PH} = 21.2$ Гц), 4.06 д. к (4H, CH₂OP, $J_{HH} = 7.2$, $J_{PH} = 14.8$ Гц), 4.09 т (1H, CH, $J_{HH} = 7.6$ Гц), 4.25–4.32 м (2H, CH₂O-фуроат), 6.93 с (1H, H⁴-фуран). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 14.28 (CH₃-фуроат), 16.31 д (CH₃-фосфонат, $^3J_{PC} = 5.9$ Гц), 16.41 д (CH₃-фосфонат, $^3J_{PC} = 6.0$ Гц), 22.90 (фуран-CH₂), 25.53 д (CH₂P, $^1J_{PC} = 141.3$ Гц), 29.89 (CH₃-ацетил), 60.86 (CH₂O-фуроат), 62.55 д (CH₂OP, $^2J_{PC} = 6.5$ Гц), 62.58 д (CH₂OP, $^2J_{PC} = 6.6$ Гц), 67.98 д (CH, $^5J_{PC} = 2.5$ Гц), 119.61 д (C⁴-фуран, $^4J_{PC} = 6.5$ Гц), 121.05 д (C³-фуран, $^3J_{PC} = 8.4$ Гц), 143.55 д (C⁵-фуран, $^4J_{PC} = 3.6$ Гц), 147.23 д (C²-фуран, $^2J_{PC} = 12.4$ Гц), 158.31 (C=O-фуроат), 191.64 (C=O-ацетил), 203.17 (C=O-ацетил). Спектр ЯМР ^{31}P : δ_P 21.58 м. д.

Этиловый эфир 2-[(2-диэтоксифосфорилметил)-5-(этоксикарбонил)фур-3-ил]метил-3-оксобутановой кислоты (2б). Выход 80%, светло-коричневое сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.20–1.31 м (12H, CH₃-фосфонат, CH₃-ацетоацетат, CH₃-фуроат), 2.20 с (1.5H, CH₃-ацетил), 2.22 с (1.5H, CH₃-ацетил), 2.89 д. д (1H, фуран-CH₂, $J_{HH} = 7.4$, $J_{PH} = 2.0$ Гц), 2.91 д. д (1H, фуран-CH₂, $J_{HH} = 7.4$, $J_{PH} = 2.0$ Гц), 3.26 д (2H, CH₂P, $J_{PH} = 20.8$ Гц), 3.78 т (1H, CH, $J_{HH} = 7.4$ Гц), 4.05 д. к (4H, CH₂OP, $J_{HH} = 7.2$, $J_{PH} = 14.4$ Гц), 4.15 к (2H, CH₂O-ацетоацетат, $J_{HH} = 7.0$ Гц), 4.26 к (2H, CH₂O-фуроат, $J_{HH} = 7.2$ Гц), 6.95 с (1H, H⁴-фуран). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 13.98 (CH₃-ацетоацетат), 14.03 (CH₃-ацетоацетат), 14.26 (CH₃-фуроат), 16.27 д (CH₃-фосфонат, $^3J_{PC} = 6.0$ Гц), 22.76 (фуран-CH₂), 25.46 д (CH₂P, $^1J_{PC} = 141.3$ Гц), 29.73 (CH₃-ацетил), 30.08 (CH₃-ацетил), 59.43 д (CH, $^5J_{PC} = 2.7$ Гц), 60.77 (CH₂O-фуроат), 61.29 (CH₂O-ацетоацетат), 61.63 (CH₂O-ацетоацетат), 62.18 д (CH₂OP, $^2J_{PC} = 6.7$ Гц), 62.50 д (CH₂OP, $^2J_{PC} = 6.6$ Гц), 119.81 д (C⁴-фуран, $^4J_{PC} = 4.0$ Гц), 120.99 д (C³-фуран, $^3J_{PC} = 8.4$ Гц), 143.43 д (C⁵-фуран,

$^4J_{PC} = 3.7$ Гц), 147.42 д (C^2 -фуран, $^2J_{PC} = 12.4$ Гц), 158.35 (C=O-фуруат), 167.07 (C=O-ацетоацетат), 168.80 (C=O-ацетоацетат), 200.60 (C=O-ацетил), 202.04 (C=O-ацетил). Спектр ЯМР ^{31}P : δ_P 21.65 м. д.

Диэтиловый эфир [(2-диэтоксифосфорилметил)-5-(этоксикарбонил)фур-3-ил]метилмалоновой кислоты (2в). Выход 74%, темно-желтое сиропобразное вещество. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.19–1.34 м (15H, CH_3 -фосфонат, CH_3 -малонат, CH_3 -фуруат), 2.99 уш. д (2H, фуран- CH_2 , $J_{HH} = 7.6$ Гц), 3.25 д (2H, CH_2P , $J_{PH} = 19.2$ Гц), 3.59 д. т (1H, CH, $J_{HH} = 7.6$, $J_{PH} = 1.6$ Гц), 4.03–4.11 м (4H, CH_2OP), 4.12–4.21 м (4H, CH_2O -малонат), 4.29 уш. к (2H, CH_2O -фуруат, $J_{HH} = 7.2$ Гц), 7.00 с (1H, H^4 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 13.97 (CH_3 -малонат), 14.01 (CH_3 -малонат), 14.27 (CH_3 -фуруат), 16.27 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{PC} = 6.1$ Гц), 23.74 (фуран- CH_2), 25.49 д (CH_2P , $^1J_{PC} = 141.0$ Гц), 52.17 д (CH, $^5J_{PC} = 2.5$ Гц), 60.78 (CH_2O -фуруат), 61.44 (CH_2O -малонат), 61.66 (CH_2O -малонат), 62.49 д (CH_2OP , $^2J_{PC} = 6.4$ Гц), 119.76 д (C^4 -фуран, $^4J_{PC} = 4.1$ Гц), 120.64 д (C^3 -фуран, $^3J_{PC} = 8.3$ Гц), 143.48 д (C^5 -фуран, $^4J_{PC} = 3.6$ Гц), 147.62 д (C^2 -фуран, $^2J_{PC} = 12.5$ Гц), 158.39 (C=O-фуруат), 166.59 (C=O-малонат), 168.59 (C=O-малонат). Спектр ЯМР ^{31}P : δ_P 21.66 м. д.

Этиловый эфир 2-[(2-диэтоксифосфорилметил)-5-(этоксикарбонил)фур-3-ил]метил-цианоуксусной кислоты (2г). Выход 78%, светло-коричневое сиропобразное вещество. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.26–1.36 м (12H, CH_3 -фосфонат, CH_3 -цианоацетат, CH_3 -фуруат), 3.04–3.13 м (2H, фуран- CH_2), 3.38 д (2H, CH_2P , $J_{PH} = 20.8$ Гц), 3.98 д. д (1H, CH, $J_{HH} = 6.0$, $J_{HH} = 8.0$ Гц), 4.08 д. к (4H, CH_2OP , $J_{HH} = 7.2$, $J_{PH} = 14.4$ Гц), 4.26 к (2H, CH_2O -фуруат, $J_{HH} = 7.2$ Гц), 4.32 уш. к (2H, CH_2O -цианоацетат, $J_{HH} = 7.2$ Гц), 7.14 с (1H, H^4 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 13.80 (CH_3 -цианоацетат), 13.94 (CH_3 -цианоацетат), 14.29 (CH_3 -фуруат), 16.33 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{PC} = 6.1$ Гц), 24.74 (фуран- CH_2), 25.62 д (CH_2P , $^1J_{PC} = 140.4$ Гц), 60.86 (CH_2O -фуруат), 61.00 (CH_2O -цианоацетат), 62.23 д (CH_2OP , $^2J_{PC} = 6.9$ Гц), 62.57 д (CH_2OP , $^2J_{PC} = 7.0$ Гц), 62.97 (CH), 109.69 (CN), 115.31 (CN), 117.41 д (C^3 -фуран, $^3J_{PC} = 8.0$ Гц), 119.71 (C^4 -фуран, $^4J_{PC} = 3.4$ Гц), 143.88 д (C^5 -фуран, $^4J_{PC} = 3.6$ Гц), 149.04 д (C^2 -фуран, $^2J_{PC} = 12.3$ Гц), 158.18 (C=O-фуруат), 162.15 (C=O-цианоацетат), 162.92 (C=O-цианоацетат). Спектр ЯМР ^{31}P : δ_P 21.37 м. д.

3-[2-Метил-4-(диэтоксифосфорилметил)-5-(этоксикарбонил)фур-3-ил]метилпентан-2,4-дион (3а). Выход 53%, желтое сиропобразное вещество. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.26 т (6H, CH_3 -фосфонат, $J_{HH} = 7.0$ Гц), 1.37 т (3H, CH_3 -фуруат, $J_{HH} = 7.2$ Гц), 2.17 с (6H, CH_3 -ацетил), 2.29 уш. с (3H, CH_3 -фуран), 2.99 д (2H, фуран- CH_2 , $J_{HH} = 7.8$ Гц), 3.54 д (1H, CH_2P , $J_{PH} = 23.2$ Гц), 3.56 д (1H, CH_2P , $J_{PH} = 23.2$ Гц), 4.02–4.10 м (4H, CH_2OP), 4.22 т (1H, CH, $J_{HH} = 7.8$ Гц), 4.42–4.38 м (CH_2O -фуруат). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 12.34 (CH_3 -фуран), 12.40 (CH_3 -фуран), 14.39 (CH_3 -фуруат), 16.32 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{PC} = 6.3$ Гц), 16.34 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{PC} = 6.0$ Гц), 22.92 д (CH_2P , $^1J_{PC} = 139.0$ Гц), 23.11 д (CH_2P , $^1J_{PC} = 139.5$ Гц), 23.34 (фуран- CH_2), 29.68 (CH_3 -ацетил), 30.05 (CH_3 -ацетил), 60.60 (CH_2O -фуруат), 60.67 (CH_2O -фуруат), 60.71 (CH_2O -фуруат), 62.08 д (CH_2OP , $^2J_{PC} = 6.7$ Гц), 62.19 д (CH_2OP , $^2J_{PC} = 6.5$ Гц), 62.26 д (CH_2OP , $^2J_{PC} = 6.5$ Гц), 65.73 (CH), 66.81 (CH), 118.43 д (C^3 -фуран, $^3J_{PC} = 3.0$ Гц), 119.07 д (C^3 -фуран, $^3J_{PC} = 3.1$ Гц), 119.93 д (C^3 -фуран, $^3J_{PC} = 3.2$ Гц), 125.65 д (C^4 -фуран, $^2J_{PC} = 10.3$ Гц), 126.09 д (C^4 -фуран, $^2J_{PC} = 10.2$ Гц), 126.19 д (C^4 -фуран, $^2J_{PC} = 9.8$ Гц), 139.18 д (C^5 -фуран, $^3J_{PC} = 10.1$ Гц), 139.24 д (C^5 -фуран, $^3J_{PC} = 8.9$ Гц), 139.28 д (C^5 -фуран, $^3J_{PC} = 8.8$ Гц), 153.49 д (C^2 -фуран, $^4J_{PC} = 2.4$ Гц), 139.24 д (C^2 -фуран, $^4J_{PC} = 2.2$ Гц), 155.58 д (C^2 -фуран, $^4J_{PC} = 2.4$ Гц), 159.04 д (C=O-фуруат, $^4J_{PC} = 2.7$ Гц), 159.16 д (C=O-фуруат, $^4J_{PC} = 3.1$ Гц), 191.19 (C=O-ацетил), 191.64 (C=O-ацетил), 203.55 (C=O-ацетил). Спектр ЯМР ^{31}P , δ_P , м. д.: 24.77, 24.95. Соотношение интенсивностей сигналов 1:1.

Этиловый эфир 2-[2-метил-4-(диэтоксифосфорилметил)-5-(этоксикарбонил)фур-3-ил]метил-3-оксобутановой кислоты (3б). Выход 59%, темно-желтое сиропобразное вещество. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.20–1.29 м (9H, CH_3 -фосфонат, CH_3 -ацетоацетат), 1.36 т (3H, CH_3 -фуруат, $J_{HH} = 7.2$ Гц), 2.21 с (3H, CH_3 -ацетил), 2.29 уш. с (3H, CH_3 -фуран), 2.96 д. д (1H, фуран- CH_2 , H_A , $J_{AB} = 15.0$, $J_{H^4H} = 8.0$ Гц), 3.06 д. д (1H, фуран- CH_2 , H_B , $J_{AB} = 15.0$, $J_{H^4H} = 7.0$ Гц), 3.42 д. д (1H, CH_2P , H_A , $J_{AB} = 14.6$, $J_{PH^4} = 22.6$ Гц), 3.50 д. д (1H, CH_2P , H_B , $J_{AB} = 14.6$, $J_{PH^4} = 22.6$ Гц), 3.89 д. д (1H, CH, $J_{H^4H} = 8.0$, $J_{H^4H} = 7.0$ Гц), 4.01–4.14 м (4H, CH_2OP), 4.19 к (2H, CH_2O -ацетоацетат, $J_{HH} = 7.2$ Гц), 4.34 к (2H, CH_2O -фуруат, $J_{HH} = 7.2$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 12.40 (CH_3 -фуран), 13.99 (CH_3 -ацето-

ацетат), 14.37 (CH₃-фуруат), 16.31 д (CH₃-фосфонат, $^3J_{PC} = 6.3$ Гц), 21.24 (фуран-CH₂), 23.09 д (CH₂P, $^1J_{PC} = 139.2$ Гц), 29.70 (CH₃-ацетил), 58.66 (CH), 60.61 (CH₂O-фуруат), 61.35 (CH₂O-ацетоацетат), 61.57 (CH₂O-ацетоацетат), 62.18 д (CH₂OP, $^2J_{PC} = 6.5$ Гц), 119.05 д (C³-фуран, $^3J_{PC} = 3.2$ Гц), 125.93 д (C⁴-фуран, $^2J_{PC} = 10.6$ Гц), 139.14 д (C⁵-фуран, $^3J_{PC} = 8.4$ Гц), 153.60 д (C²-фуран, $^4J_{PC} = 2.4$ Гц), 159.09 д (C=O-фуруат, $^4J_{PC} = 2.8$ Гц), 169.10 (C=O-ацетоацетат), 202.28 (C=O-ацетил). Спектр ЯМР ^{31}P : δ_P 24.86 м. д.

Диэтиловый эфир [2-метил-4-(диэтоксифосфорилметил)-5-(этоксикарбонил)фур-3-ил]метилмалоновой кислоты (3в). Выход 86%, желтое сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.18–1.28 м (12H, CH₃-фосфонат, CH₃-малонат), 1.35 т (3H, CH₃-фуруат, $J_{HH} = 7.2$ Гц), 2.28 с (3H, CH₃-фуран), 3.08 д (2H, фуран-CH₂, $J_{HH} = 7.8$ Гц), 3.47 д (2H, CH₂P, $J_{PH} = 22.8$ Гц), 3.61 т (1H, CH, $J_{HH} = 7.8$ Гц), 4.01–4.14 м (4H, CH₂OP), 4.18 к (4H, CH₂O-малонат, $J_{HH} = 7.2$ Гц), 4.33 к (2H, CH₂O-фуруат, $J_{HH} = 7.2$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 12.37 (CH₃-фуран), 13.96 (CH₃-малонат), 14.02 (CH₃-малонат), 14.36 (CH₃-фуруат), 16.28 д (CH₃-фосфонат, $^3J_{PC} = 6.2$ Гц), 22.28 (фуран-CH₂), 23.01 д (CH₂P, $^1J_{PC} = 139.3$ Гц), 51.59 (CH), 60.58 (CH₂O-фуруат), 61.44 (CH₂O-малонат), 61.55 (CH₂O-малонат), 62.12 д (CH₂OP, $^2J_{PC} = 6.5$ Гц), 118.86 д (C³-фуран, $^3J_{PC} = 3.1$ Гц), 126.07 д (C⁴-фуран, $^2J_{PC} = 10.7$ Гц), 139.08 д (C⁵-фуран, $^3J_{PC} = 8.4$ Гц), 153.62 д (C²-фуран, $^4J_{PC} = 2.4$ Гц), 159.09 д (C=O-фуруат, $^4J_{PC} = 2.7$ Гц), 166.58 (C=O-малонат), 168.69 (C=O-малонат). Спектр ЯМР ^{31}P : δ_P 24.89 м. д.

Этиловый эфир 2-[2-метил-4-(диэтоксифосфорилметил)-5-(этоксикарбонил)фур-3-ил]метилцианоуксусной кислоты (3г). Выход 96%, светло-коричневое сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.18–1.39 м (12H, CH₃-фосфонат, CH₃-цианоацетат, CH₃-фуруат), 2.39 с (3H, CH₃-фуран), 3.08 д. д (1H, фуран-CH₂, H_A , $J_{AB} = 14.8$, $J_{H^A H} = 9.6$ Гц), 3.16 д. д (1H, фуран-CH₂, H_B , $J_{AB} = 14.8$, $J_{H^B H} = 6.0$ Гц), 3.30 д. д (1H, CH₂P, H_A , $J_{AB} = 14.6$, $J_{PH^A} = 22.2$ Гц), 3.61 д. д (1H, CH₂P, H_B , $J_{AB} = 14.6$, $J_{PH^B} = 22.2$ Гц), 3.98–4.10 м (5H, CH₂OP, CH), 4.25 к (2H, CH₂O-цианоацетат, $J_{HH} = 7.2$ Гц), 4.35 к (2H, CH₂O-фуруат, $J_{HH} = 7.2$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: общие сигналы, 13.95 (CH₃-цианоацетат), 16.31 уш. д (CH₃-фосфонат,

$^3J_{PC} = 5.8$ Гц), 62.08 д (CH₂OP, $^2J_{PC} = 6.7$ Гц), 62.25 д (CH₂OP, $^2J_{PC} = 6.9$ Гц), 62.39 (CH₂O-цианоацетат), 62.62 д (CH₂OP, $^2J_{PC} = 6.8$ Гц); основной конформер, 12.74 (CH₃-фуран), 14.34 (CH₃-фуруат), 23.07 д (CH₂P, $^1J_{PC} = 139.4$ Гц), 24.72 (фуран-CH₂), 60.75 (CH₂O-фуруат), 62.94 (CH), 113.10 (CN), 117.15 д (C³-фуран, $^3J_{PC} = 3.1$ Гц), 125.41 д (C⁴-фуран, $^2J_{PC} = 10.3$ Гц), 139.48 д (C⁵-фуран, $^3J_{PC} = 8.7$ Гц), 154.86 д (C²-фуран, $^4J_{PC} = 2.4$ Гц), 158.92 д (C=O-фуруат, $^4J_{PC} = 2.8$ Гц), 162.94 (C=O-цианоацетат); минорный конформер, 12.27 (CH₃-фуран), 15.17 (CH₃-фуруат), 22.90 д (CH₂P, $^1J_{PC} = 138.9$ Гц), 23.54 (фуран-CH₂), 60.58 (CH₂O-фуруат), 62.97 (CH), 116.62 (CN), 119.22 д (C³-фуран, $^3J_{PC} = 3.1$ Гц), 126.15 д (C⁴-фуран, $^2J_{PC} = 10.4$ Гц), 139.17 д (C⁵-фуран, $^3J_{PC} = 8.6$ Гц), 154.23 д (C²-фуран, $^4J_{PC} = 2.7$ Гц), 159.14 д (C=O-фуруат, $^4J_{PC} = 3.0$ Гц), 165.74 (C=O-цианоацетат). Спектр ЯМР ^{31}P , δ_P , м. д.: 24.50, 25.27 (1:0.6).

3-[2-Метил-4-(этоксикарбонил)-5-(диэтоксифосфорилметил)фур-3-ил]метилпентан-2,4-дион (4а). Выход 87%, коричневое сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.26 т (6H, CH₃-фосфонат, $J_{HH} = 7.2$ Гц), 1.37 т (3H, CH₃-фуруат, $J_{HH} = 7.2$ Гц), 2.14 с (3H, CH₃-фуран), 2.28 с (6H, CH₃-ацетил), 2.98 д (2H, фуран-CH₂, $J_{HH} = 7.2$ Гц), 3.62 д (2H, CH₂P, $J_{PH} = 22.4$ Гц), 4.07 д. к (4H, CH₂OP, $J_{HH} = 7.2$, $J_{PH} = 14.8$ Гц), 4.16 т (1H, CH, $J_{HH} = 7.2$ Гц), 4.30 к (2H, CH₂O-фуруат, $J_{HH} = 7.2$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 11.31 (CH₃-фуран), 14.24 (CH₃-фосфонат), 16.32 д (CH₃-фосфонат, $^3J_{PC} = 6.2$ Гц), 23.24 (фуран-CH₂), 27.07 д (CH₂P, $^1J_{PC} = 139.0$ Гц), 30.15 (CH₃-ацетил), 60.38 (CH₂O-фуруат), 62.26 д (CH₂OP, $^2J_{PC} = 6.4$ Гц), 66.99 (CH), 114.52 д (C⁴-фуран, $^2J_{PC} = 8.3$ Гц), 115.96 д (C³-фуран, $^3J_{PC} = 2.3$ Гц), 149.53 д (C²-фуран, $^4J_{PC} = 2.7$ Гц), 151.22 д (C⁵-фуран, $^3J_{PC} = 13.6$ Гц), 163.78 д (C=O-фуруат, $^4J_{PC} = 2.6$ Гц), 204.00 (C=O-ацетил). Спектр ЯМР ^{31}P : δ_P 21.67 м. д.

Этиловый эфир 2-[2-метил-4-(этоксикарбонил)-5-(диэтоксифосфорилметил)фур-3-ил]метил-3-оксобутановой кислоты (4б). Выход 94%, желтое сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.18 т (3H, CH₃-ацетоацетат, $J = 7.2$ Гц), 1.25 т (6H, CH₃-фосфонат, $J_{HH} = 7.2$ Гц), 1.32 т (3H, CH₃-фуруат, $J = 7.2$ Гц), 2.18 с (3H, CH₃-фуран), 2.24 с (3H, CH₃-ацетил), 2.94 д. д (1H, фуран-CH₂, H_A , $J_{AB} = 14.0$, $J_{H^A H} = 8.4$ Гц), 3.02 д. д

(1H, фуран-CH₂, H_B, $J_{AB} = 14.0$, $J_{HBH} = 6.4$ Гц), 3.60 д (1H, CH₂P, $J_{PH} = 22.0$ Гц), 3.62 д (1H, CH₂P, $J_{PH} = 22.0$ Гц), 3.99 д. д (1H, CH, $J_{HAH} = 8.4$, $J_{HBH} = 6.4$ Гц), 4.00–4.12 м (4H, CH₂OP), 4.16 к (2H, CH₂O-ацетоацетат, $J_{HH} = 7.2$ Гц), 4.27 к (2H, CH₂O-фуруат, $J_{HH} = 7.2$ Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C , м. д.: 11.28 (CH₃-фуран), 13.99 (CH₃-ацетоацетат), 14.18 (CH₃-фуруат), 16.28 д (CH₃-фосфонат, $^3J_{PC} = 6.2$ Гц), 23.09 (фуран-CH₂), 26.93 д (CH₂P, $^1J_{PC} = 139.0$ Гц), 29.74 (CH₃-ацетил), 59.11 (CH), 60.35 (CH₂O-фуруат), 61.33 (CH₂O-ацетоацетат), 62.25 уш. д (CH₂OP, $^2J_{PC} = 6.5$ Гц), 114.63 д (C⁴-фуран, $^2J_{PC} = 8.2$ Гц), 115.73 д (C³-фуран, $^3J_{PC} = 2.5$ Гц), 149.61 д (C²-фуран, $^4J_{PC} = 2.7$ Гц), 151.16 д (C⁵-фуран, $^3J_{PC} = 13.5$ Гц), 163.75 д (C=O-фуруат, $^4J_{PC} = 2.7$ Гц), 169.31 (C=O-ацетоацетат), 202.94 (C=O-ацетил). Спектр ЯМР ³¹P: δ_P 21.78 м. д.

Диэтиловый эфир [2-метил-4-(этоксикарбонил)-5-(диэтоксифосфорилметил)фур-3-ил]-метилмалоновой кислоты (4в). Выход 70%, темно-желтое сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 1.24–1.30 м (12H, CH₃-фосфонат, CH₃-малонат), 1.33 т (3H, CH₃-фуруат, $J_{HH} = 7.2$ Гц), 2.19 д (3H, CH₃-фуран, $J_{PH} = 2.0$ Гц), 3.07 д (2H, фуран-CH₂, $J_{HH} = 7.6$ Гц), 3.64 д (2H, CH₂P, $J_{PH} = 22.0$ Гц), 3.78 т (1H, CH, $J_{HH} = 7.6$ Гц), 4.04–4.15 м (4H, CH₂OP), 4.19 к (4H, CH₂O-малонат, $J_{HH} = 7.2$ Гц), 4.28 к (2H, CH₂O-фуруат, $J_{HH} = 7.2$ Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C , м. д.: 11.29 (CH₃-фуран), 13.99 (CH₃-малонат), 14.02 (CH₃-малонат), 14.13 (CH₃-фуруат), 16.28 д (CH₃-фосфонат, $^3J_{PC} = 6.2$ Гц), 24.02 (фуран-CH₂), 26.76 д (CH₂P, $^1J_{PC} = 138.9$ Гц), 51.89 (CH), 60.29 (CH₂O-фуруат), 61.54 (CH₂O-малонат), 61.64 (CH₂O-малонат), 62.27 д (CH₂OP, $^2J_{PC} = 6.5$ Гц), 114.70 д (C⁴-фуран, $^2J_{PC} = 8.2$ Гц), 115.31 д (C³-фуран, $^3J_{PC} = 2.5$ Гц), 149.67 д (C²-фуран, $^4J_{PC} = 2.6$ Гц), 151.36 д (C⁵-фуран, $^3J_{PC} = 13.6$ Гц), 163.74 д (C=O-фуруат, $^4J_{PC} = 2.7$ Гц), 168.56 (C=O-малонат), 169.11 (C=O-малонат). Спектр ЯМР ³¹P: δ_P 21.83 м. д.

Этиловый эфир 2-[2-метил-4-(этоксикарбонил)-5-(диэтоксифосфорилметил)фур-3-ил]-метилцианоуксусной кислоты (4г). Выход 74%, светло-коричневое сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 1.24–1.38 м (12H, CH₃-фосфонат, CH₃-цианоацетат, CH₃-фуруат), 2.29 д (3H, CH₃-фуран, $J_{PH} = 2.0$ Гц), 3.20 д. д (1H, фуран-CH₂, H_A, $J_{AB} = 14.0$ Гц, $J_{HAH} = 9.8$ Гц), 3.27

д. д (1H, фуран-CH₂, H_B, $J_{AB} = 14.0$, $J_{HBH} = 6.0$ Гц), 3.66 д (2H, CH₂P, $J_{PH} = 22.0$ Гц), 3.99 д. д (1H, CH, $J_{HAH} = 9.8$, $J_{HBH} = 6.0$ Гц), 4.04–4.12 м (4H, CH₂OP), 4.22–4.29 м (2H, CH₂O-цианоацетат), 4.31 к (2H, CH₂O-фуруат, $J_{HH} = 7.2$ Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C , м. д.: 11.47 (CH₃-фуран), 13.96 (CH₃-цианоацетат), 14.18 (CH₃-фуруат), 16.31 д (CH₃-фосфонат, $^3J_{PC} = 6.2$ Гц), 25.41 (фуран-CH₂), 26.97 д (CH₂P, $^1J_{PC} = 139.1$ Гц), 60.60 (CH₂O-фуруат), 62.32 д (CH₂OP, $^2J_{PC} = 6.3$ Гц), 62.38 д (CH₂OP, $^2J_{PC} = 6.2$ Гц), 62.41 д (CH₂OP, $^2J_{PC} = 6.5$ Гц), 62.79 (CH₂O-цианоацетат), 62.97 (CH₂O-цианоацетат), 63.70 (CH), 63.71 (CH), 113.97 д (C³-фуран, $^3J_{PC} = 2.6$ Гц), 114.44 д (C⁴-фуран, $^2J_{PC} = 8.3$ Гц), 116.53 (CN), 150.71 д (C²-фуран, $^4J_{PC} = 2.6$ Гц), 151.66 д (C⁵-фуран, $^3J_{PC} = 13.5$ Гц), 163.61 д (C=O-фуруат, $^4J_{PC} = 2.7$ Гц), 165.79 (C=O-цианоацетат). Спектр ЯМР ³¹P: δ_P 21.44 м. д.

3-[2-(Этоксикарбонил)-4-(диэтоксифосфорилметил)-5-метилфур-3-ил]метилпентан-2,4-дион (5а). Выход 93%, коричневое сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 1.23 т (6H, CH₃-фосфонат, $J_{HH} = 7.2$ Гц), 1.33 т (3H, CH₃-фуруат, $J_{HH} = 7.2$ Гц), 2.15 с (6H, CH₃-ацетил), 2.27 д (3H, CH₃-фуран, $J_{PH} = 3.6$ Гц), 3.03 д (2H, CH₂P, $J_{PH} = 20.0$ Гц), 3.11 д (2H, фуран-CH₂, $J_{HH} = 6.8$ Гц), 4.02 д. к (4H, CH₂OP, $J_{HH} = 7.2$, $J_{PH} = 14.8$ Гц), 4.25 т (1H, CH, $J_{HH} = 6.8$ Гц), 4.33 к (2H, CH₂O-фуруат, $J_{HH} = 7.2$ Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C , м. д.: 12.47 д (CH₃-фуран, $^4J_{PC} = 2.0$ Гц), 14.39 (CH₃-фуруат), 16.39 д (CH₃-фосфонат, $^3J_{PC} = 6.0$ Гц), 21.38 д (CH₂P, $^1J_{PC} = 143.1$ Гц), 22.39 (фуран-CH₂), 29.96 (CH₃-ацетил), 60.66 (CH₂O-фуруат), 61.97 д (CH₂OP, $^2J_{PC} = 6.7$ Гц), 67.14 (CH), 113.77 д (C⁴-фуран, $^2J_{PC} = 9.7$ Гц), 134.04 д (C³-фуран, $^3J_{PC} = 3.2$ Гц), 138.44 уш. с (C²-фуран), 153.81 д (C⁵-фуран, $^3J_{PC} = 8.0$ Гц), 158.92 (C=O-фуруат), 204.03 (C=O-ацетил). Спектр ЯМР ³¹P: δ_P 26.50 м. д.

Этиловый эфир 2-[2-(этоксикарбонил)-4-(диэтоксифосфорилметил)-5-метилфур-3-ил]-метил-3-оксобутановой кислоты (5б). Выход 70%, желтое сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 1.18 т (3H, CH₃-ацетоацетат, $J_{HH} = 7.2$ Гц), 1.25 т (6H, CH₃-фосфонат, $J_{HH} = 7.2$ Гц), 1.35 т (3H, CH₃-фуруат, $J_{HH} = 7.2$ Гц), 2.24 с (3H, CH₃-ацетил), 2.30 д (3H, CH₃-фуран, $J_{PH} = 3.6$ Гц), 2.97–3.11 м (2H, фуран-CH₂), 3.15 д (2H, CH₂P, $J_{PH} = 20.0$ Гц), 3.91–4.06 м (5H, CH₂OP, CH), 4.09 к (1H, CH₂O-ацетоацетат, $J_{HH} = 7.2$ Гц),

4.16 к (1Н, CH_2O -ацетоацетат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 4.31 к (1Н, CH_2O -фуруат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 4.33 к (1Н, CH_2O -фуруат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 12.51 д (CH_3 -фуран, $^4J_{\text{PC}} = 2.0$ Гц), 13.96 (CH_3 -ацетоацетат), 14.04 (CH_3 -ацетоацетат), 14.37 (CH_3 -фуруат), 16.40 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 6.1$ Гц), 21.42 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}} = 143.1$ Гц), 22.48 (фуран- CH_2), 29.67 (CH_3 -ацетил), 59.07 (СН), 60.66 (CH_2O -фуруат), 61.31 (CH_2O -ацетоацетат), 61.40 (CH_2O -ацетоацетат), 61.98 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 6.6$ Гц), 62.03 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 6.6$ Гц), 113.84 д (C^4 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 9.8$ Гц), 133.54 д (C^3 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 3.2$ Гц), 138.68 уш. с (C^2 -фуран), 153.82 д (C^5 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 7.9$ Гц), 158.31 ($\text{C}=\text{O}$ -фуруат), 167.07 ($\text{C}=\text{O}$ -ацетоацетат), 169.20 ($\text{C}=\text{O}$ -ацетоацетат), 200.58 ($\text{C}=\text{O}$ -ацетил), 202.80 ($\text{C}=\text{O}$ -ацетил). Спектр ЯМР ^{31}P : δ_{P} 26.41 м. д.

Диэтиловый эфир [2-(этоксикарбонил)-4-(диэтоксифосфорилметил)-5-метилфур-3-ил]-метилмалоновой кислоты (5в). Выход 80%, темно-желтое сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.18 т (6Н, CH_3 -малонат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 1.23 т (6Н, CH_3 -фосфонат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 1.34 т (3Н, CH_3 -фуруат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 2.29 д (3Н, CH_3 -фуран, $J_{\text{PH}} = 3.6$ Гц), 2.99 д (2Н, CH_2P , $J_{\text{PH}} = 20.0$ Гц), 3.22 д (2Н, фуран- CH_2 , $J_{\text{HH}} = 7.6$ Гц), 3.87 т (1Н, СН, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Гц), 4.01 д.к (4Н, CH_2OP , $J_{\text{HH}} = 7.2$, $J_{\text{PH}} = 14.4$ Гц), 4.09–4.13 м (4Н, CH_2O -малонат), 4.32 к (2Н, CH_2O -фуруат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 12.47 д (CH_3 -фуран, $^4J_{\text{PC}} = 2.0$ Гц), 13.94 (CH_3 -малонат), 13.99 (CH_3 -малонат), 14.29 (CH_3 -фуруат), 16.39 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 6.0$ Гц), 21.45 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}} = 143.1$ Гц), 23.37 (фуран- CH_2), 51.66 (СН), 60.71 (CH_2O -фуруат), 61.41 (CH_2O -малонат), 61.52 (CH_2O -малонат), 62.00 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 6.6$ Гц), 113.70 д (C^4 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 10.0$ Гц), 132.50 д (C^3 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 3.2$ Гц), 139.02 уш. с (C^2 -фуран), 153.82 д (C^5 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 8.0$ Гц), 158.84 ($\text{C}=\text{O}$ -фуруат), 168.51 ($\text{C}=\text{O}$ -малонат), 169.97 ($\text{C}=\text{O}$ -малонат). Спектр ЯМР ^{31}P : δ_{P} 26.28 м. д.

Этиловый эфир [2-(этоксикарбонил)-4-(диэтоксифосфорилметил)-5-метилфур-3-ил]-метилцианоуксусной кислоты (5г). Выход 91%, светло-коричневое сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.21–1.36 д (12Н, CH_3 -фосфонат, CH_3 -цианоацетат, CH_3 -фуруат), 2.31 д (3Н, CH_3 -фуран, $J_{\text{PH}} = 3.2$ Гц), 2.92 д (2Н, CH_2P , $J_{\text{PH}} = 20.0$ Гц), 3.30 д. д (1Н, фуран- CH_2 ,

H_A , $J_{\text{AB}} = 14.2$, $J_{\text{H}^\text{A}\text{H}} = 9.6$ Гц), 3.39 д. д (1Н, фуран- CH_2 , H_B , $J_{\text{AB}} = 14.2$, $J_{\text{H}^\text{B}\text{H}} = 6.4$ Гц), 4.00 д. к (4Н, CH_2OP , $J_{\text{HH}} = 7.2$, $J_{\text{PH}} = 14.8$ Гц), 4.13 д. д (1Н, СН, $J_{\text{H}^\text{A}\text{H}} = 9.6$, $J_{\text{H}^\text{B}\text{H}} = 6.4$ Гц), 4.21 к (2Н, CH_2O -цианоацетат, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц), 4.32 к (2Н, CH_2O -фуруат, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 12.42 д (CH_3 -фуран, $^4J_{\text{PC}} = 1.8$ Гц), 13.91 (CH_3 -цианоацетат), 14.27 (CH_3 -фуруат), 16.39 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 6.0$ Гц), 21.75 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}} = 143.8$ Гц), 24.37 (фуран- CH_2), 60.98 (CH_2O -фуруат), 61.98 (CH_2O -цианоацетат), 62.07 (CH_2O -цианоацетат), 62.18 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 7.2$ Гц), 62.25 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 6.7$ Гц), 62.87 (СН), 113.31 д (C^4 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 9.6$ Гц), 116.37 (СН), 130.23 д (C^3 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 2.7$ Гц), 139.46 уш. с (C^2 -фуран), 154.19 д (C^5 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 8.1$ Гц), 158.76 ($\text{C}=\text{O}$ -фуруат), 165.53 ($\text{C}=\text{O}$ -цианоацетат). Спектр ЯМР ^{31}P : δ_{P} 25.61 м. д.

3-[2-(Этоксикарбонил)-5-(диэтоксифосфорилметил)фур-3-ил]метилпентан-2,4-дион (6а). Выход 89%, светло-желтое сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.29–1.34 м (6Н, CH_3 -фосфонат), 1.38 т (3Н, CH_3 -фуруат, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц), 2.20 с (6Н, CH_3 -ацетил), 3.26 д (2Н, фуран- CH_2 , $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 3.29 д (1Н, CH_2P , $J_{\text{PH}} = 22.0$ Гц), 3.32 д (1Н, CH_2P , $J_{\text{PH}} = 20.8$ Гц), 4.02 т (СН, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 4.12 д. к (4Н, CH_2OP , $J_{\text{HH}} = 7.2$, $J_{\text{PH}} = 14.4$ Гц), 4.36 к (2Н, CH_2O -фуруат, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц), 6.28 уш. с (1Н, H^4 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 14.36 (CH_3 -фуруат), 14.42 (CH_3 -фуруат), 16.34 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 5.9$ Гц), 22.69 (фуран- CH_2), 23.12 (фуран- CH_2), 25.55 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}} = 141.3$ Гц), 29.70 (CH_3 -ацетил), 60.72 (CH_2O -фуруат), 60.80 (CH_2O -фуруат), 62.60 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 6.5$ Гц), 67.95 (СН), 111.44 д (C^4 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 6.4$ Гц), 113.29 д (C^4 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 6.4$ Гц), 133.35 д (C^3 -фуран, $^4J_{\text{PC}} = 3.3$ Гц), 135.61 д (C^3 -фуран, $^4J_{\text{PC}} = 3.1$ Гц), 138.88 д (C^2 -фуран, $^4J_{\text{PC}} = 2.9$ Гц), 139.70 д (C^2 -фуран, $^4J_{\text{PC}} = 2.9$ Гц), 148.81 д (C^5 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 8.7$ Гц), 149.42 д (C^5 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 8.7$ Гц), 158.87 ($\text{C}=\text{O}$ -фуруат), 191.66 ($\text{C}=\text{O}$ -ацетил), 203.31 ($\text{C}=\text{O}$ -ацетил). Спектр ЯМР ^{31}P : δ_{P} 21.46 м. д.

Этиловый эфир 2-[2-(этоксикарбонил)-5-(диэтоксифосфорилметил)фур-3-ил]метил-3-оксобутановой кислоты (6б). Выход 52%, желтое сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.26–1.31 м (9Н, CH_3 -фосфонат, CH_3 -ацетоацетат), 1.37 т (3Н, CH_3 -фуруат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц),

2.27 с (3Н, CH_3 -ацетил), 3.20 д. д (1Н, фуран- CH_2 , $J_{\text{AB}} = 14.4$, $J_{\text{HАН}} = 6.8$ Гц), 3.23 д (2Н, CH_2P , $J_{\text{PH}} = 21.2$ Гц), 3.30 д. д (1Н, фуран- CH_2 , $J_{\text{AB}} = 14.4$, $J_{\text{HВH}} = 6.8$ Гц), 3.83 д. д (1Н, СН, $J_{\text{HАН}} = J_{\text{HВH}} = 6.8$ Гц), 4.09–4.15 м (4Н, CH_2OP), 4.20 к (2Н, CH_2O -ацетоацетат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 4.34 (2Н, CH_2O -фуруат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 6.28 д (1Н, H^4 -фуран, $J_{\text{PH}} = 3.2$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 14.08 (CH_3 -ацетоацетат), 14.34 (CH_3 -фуруат), 16.33 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 6.0$ Гц), 24.24 (фуран- CH_2), 26.94 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}} = 141.5$ Гц), 29.35 (CH_3 -ацетил), 29.68 (CH_3 -ацетил), 59.51 (СН), 60.77 (CH_2O -фуруат), 61.52 (CH_2O -ацетоацетат), 62.57 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 6.5$ Гц), 113.45 д (C^4 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 6.4$ Гц), 133.21 д (C^3 -фуран, $^4J_{\text{PC}} = 3.5$ Гц), 139.87 д (C^2 -фуран, $^4J_{\text{PC}} = 3.1$ Гц), 148.92 д (C^5 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 8.7$ Гц), 158.88 ($\text{C}=\text{O}$ -фуруат), 168.83 ($\text{C}=\text{O}$ -ацетоацетат), 202.12 ($\text{C}=\text{O}$ -ацетил). Спектр ЯМР ^{31}P : δ_{P} 21.52 м. д.

Диэтиловый эфир [2-(этоксикарбонил)-5-(диэтоксифосфорилметил)фур-3-ил]метилмалоновой кислоты (6в). Выход 75%, темно-желтое сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.19–1.29 м (12Н, CH_3 -фосфонат, CH_3 -малонат), 1.33 т (3Н, CH_3 -фуруат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 3.13–3.26 м (2Н, фуран- CH_2), 3.20 д (2Н, CH_2P , $J_{\text{PH}} = 21.2$ Гц), 3.99 д. д (1Н, СН, $J_{\text{HАН}} = 7.2$, $J_{\text{HВH}} = 9.2$ Гц), 4.07 д. к (4Н, CH_2OP , $J_{\text{HH}} = 7.2$, $J_{\text{PH}} = 15.2$ Гц), 4.17 к (4Н, CH_2O -малонат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 4.34 к (2Н, CH_2O -фуруат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 6.28 д (1Н, H^4 -фуран, $J_{\text{PH}} = 2.8$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 13.99 (CH_3 -малонат), 14.24 (CH_3 -фуруат), 16.28 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 5.9$ Гц), 25.10 (фуран- CH_2), 26.89 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}} = 141.7$ Гц), 50.42 (СН), 60.71 (CH_2O -фуруат), 61.46 (CH_2O -малонат), 61.73 (CH_2O -малонат), 62.52 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 6.5$ Гц), 113.23 д (C^4 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 6.5$ Гц), 132.52 д (C^3 -фуран, $^4J_{\text{PC}} = 3.5$ Гц), 140.04 д (C^2 -фуран, $^4J_{\text{PC}} = 3.1$ Гц), 149.24 д (C^5 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 8.1$ Гц), 158.76 ($\text{C}=\text{O}$ -фуруат), 168.57 ($\text{C}=\text{O}$ -малонат). Спектр ЯМР ^{31}P : δ_{P} 21.50 м. д.

Этиловый эфир [2-(этоксикарбонил)-5-(диэтоксифосфорилметил)фур-3-ил]метилцианоксусной кислоты (6г). Выход 49%, светло-желтое сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.28–1.36 м (12Н, CH_3 -фосфонат, CH_3 -цианоацетат, CH_3 -фуруат), 3.27–3.30 м (2Н, фуран- CH_2), 3.29 д (2Н, CH_2P , $J_{\text{PH}} = 21.2$ Гц), 4.10–4.18 м (5Н, CH_2OP , СН), 4.23 к (2Н, CH_2O -цианоацетат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 4.38 к (2Н, CH_2O -фуруат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 6.29 д (1Н,

H^4 -фуран, $J_{\text{PH}} = 2.4$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 14.06 (CH_3 -цианоацетат), 14.18 (CH_3 -цианоацетат), 14.29 (CH_3 -фуруат), 14.43 (CH_3 -фуруат), 16.35 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 5.9$ Гц), 22.71 (фуран- CH_2), 25.52 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}} = 139.4$ Гц), 60.63 (CH_2O -фуруат), 60.38 (CH_2O -фуруат), 61.04 (CH_2O -цианоацетат), 61.46 (CH_2O -цианоацетат), 62.68 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 6.5$ Гц), 63.02 (СН), 112.97 д (C^4 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 5.9$ Гц), 113.04 (СН), 130.26 д (C^3 -фуран, $^4J_{\text{PC}} = 2.8$ Гц), 140.45 д (C^2 -фуран, $^4J_{\text{PC}} = 3.1$ Гц), 149.91 д (C^5 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 8.2$ Гц), 158.96 ($\text{C}=\text{O}$ -фуруат), 165.27 ($\text{C}=\text{O}$ -цианоацетат). Спектр ЯМР ^{31}P : δ_{P} 21.24 м. д.

Общая методика синтеза пиразолов 1д, 3д–6д и пиразолонов 1е–6е. К раствору 5 ммоль 1,3-дикарбонильного соединения **1а–6а** или **1б–6б** в 15 мл этанола прибавляли 5.5 ммоль гидразин-гидрата. Полученную смесь перемешивали 15 мин и оставляли на 12 ч при комнатной температуре. После этого отгоняли этанол, остаток растворяли в 30 мл хлористого метилена, промывали 10 мл раствора NaCl и сушили сульфатом натрия. Высушенный раствор фильтровали через тонкий слой силикагеля, упаривали досуха, остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.) при комнатной температуре.

Этиловый эфир 4-(3,5-диметилпиразол-4-ил)-метил-5-(диэтоксифосфорилметил)фуран-3-карбоновой кислоты (1д). Выход 93%, светло-желтое стекловидное вещество. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.23–1.35 м (9Н, CH_3 -фосфонат, CH_3 -фуруат), 2.11 с (6Н, CH_3 -пиразол), 2.92 д (2Н, CH_2P , $J_{\text{PH}} = 20.8$ Гц), 3.84 с (2Н, фуран- CH_2), 4.01–4.09 м (4Н, CH_2OP), 4.25 к (2Н, CH_2O -фуруат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 7.93 д (1Н, H^2 -фуран, $J_{\text{PH}} = 1.6$ Гц), 8.51 уш. с (1Н, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 10.97 (CH_3 -пиразол), 14.27 (CH_3 -фуруат), 16.38 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 5.8$ Гц), 17.25 (фуран- CH_2), 25.07 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}} = 142.8$ Гц), 60.16 (CH_2O -фуруат), 62.29 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 6.6$ Гц), 112.40 уш. с (C^4 -пиразол), 119.41 д (C^3 -фуран, $^4J_{\text{PC}} = 3.1$ Гц), 120.10 д (C^4 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 9.1$ Гц), 142.41 уш. с ($\text{C}^{3,5}$ -пиразол), 144.41 д (C^5 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 13.1$ Гц), 147.34 д (C^2 -фуран, $^4J_{\text{PC}} = 2.8$ Гц), 163.41 ($\text{C}=\text{O}$ -фуруат). Спектр ЯМР ^{31}P : δ_{P} 23.04 м. д.

Этиловый эфир 4-(3-метил-5-гидроксипиразол-4-ил)-метил-5-(диэтоксифосфорилметил)-фуран-3-карбоновой кислоты (1е). Выход 89%, желтое стекловидное вещество. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.23–1.35 м (9Н, CH_3 -фосфонат, CH_3 -фу-

роат), 2.11 с (3Н, СН₃-пиразол), 3.37 д (2Н, СН₂Р, $J_{\text{PH}} = 20.4$ Гц), 3.76 с (2Н, фуран-СН₂), 4.03–4.10 м (4Н, СН₂ОР), 4.24–4.31 м (2Н, СН₂О-фууроат), 7.91 д (1Н, Н²-фуран, $J_{\text{PH}} = 2.0$ Гц), 8.68 уш. с (2Н, NH, OH). Спектр ЯМР ¹³С, δ_{C} , м. д.: 10.72 (СН₃-пиразол), 14.29 (СН₃-фууроат), 16.31 д (СН₃-фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 5.8$ Гц), 16.37 д (СН₃-фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 5.8$ Гц), 19.91 (фуран-СН₂), 24.96 д (СН₂Р, $^1J_{\text{PC}} = 142.8$ Гц), 60.19 (СН₂О-фууроат), 62.37 д (СН₂ОР, $^2J_{\text{PC}} = 6.6$ Гц), 62.52 д (СН₂ОР, $^2J_{\text{PC}} = 6.4$ Гц), 107.69 уш. с (С⁴-пиразол), 118.91 д (С³-фуран, $^4J_{\text{PC}} = 3.2$ Гц), 120.66 д (С⁴-фуран, $^3J_{\text{PC}} = 9.1$ Гц), 147.09 уш. с (С³-пиразол), 144.83 д (С⁵-фуран, $^2J_{\text{PC}} = 14.1$ Гц), 147.28 д (С²-фуран, $^4J_{\text{PC}} = 3.0$ Гц), 161.31 уш. с (С⁵-пиразол), 163.70 (С=О-фууроат). Спектр ЯМР ³¹Р: δ_{P} 24.04 м. д.

Этиловый эфир 4-(3-метил-5-гидроксипиразол-4-ил)метил-5-(диэтоксифосфорилметил)-фуран-2-карбоновой кислоты (2е). Выход 81%, желтое стекловидное вещество. Спектр ЯМР ¹Н, δ , м. д.: 1.20–1.28 м (9Н, СН₃-фосфонат, СН₃-фууроат), 2.03 уш. с (3Н, СН₃-пиразол), 3.01 уш. д (2Н, СН₂Р, $J_{\text{PH}} = 20.4$ Гц), 3.62 уш. с (2Н, фуран-СН₂), 4.00–4.03 м (4Н, СН₂ОР), 4.22–4.26 м (2Н, СН₂О-фууроат), 7.14 с (1Н, Н³-фуран), 8.68 уш. с (2Н, NH, OH). Спектр ЯМР ¹³С, δ_{C} , м. д.: 10.35 (СН₃-пиразол), 14.25 (СН₃-фууроат), 16.20 д (СН₃-фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 5.9$ Гц), 16.25 д (СН₃-фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 5.0$ Гц), 16.96 (фуран-СН₂), 25.31 д (СН₂Р, $^1J_{\text{PC}} = 141.1$ Гц), 60.64 (СН₂О-фууроат), 62.59 д (СН₂ОР, $^2J_{\text{PC}} = 6.5$ Гц), 62.75 д (СН₂ОР, $^2J_{\text{PC}} = 6.5$ Гц), 99.72 уш. с (С⁴-пиразол), 120.39 д (С³-фуран, $^4J_{\text{PC}} = 3.2$ Гц), 124.32 д (С³-фуран, $^3J_{\text{PC}} = 8.6$ Гц), 139.88 уш. с (С³-пиразол), 142.91 д (С²-фуран, $^2J_{\text{PC}} = 3.5$ Гц), 145.59 д (С⁵-фуран, $^2J_{\text{PC}} = 12.6$ Гц), 161.33 уш. с (С⁵-пиразол), 158.54 (С=О-фууроат). Спектр ЯМР ³¹Р: δ_{P} 22.57 м. д.

Этиловый эфир 3-(диэтоксифосфорилметил)-4-(3,5-диметилпиразол-4-ил)метил-5-метилфуран-2-карбоновой кислоты (3д). Выход 77%, светло-коричневое стекловидное вещество. Спектр ЯМР ¹Н, δ , м. д.: 1.26 уш. т (6Н, СН₃-фосфонат, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц), 1.38 уш. т (3Н, СН₃-фууроат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 2.11 с (3Н, СН₃-пиразол), 2.35 с (1.5Н, СН₃-фуран), 2.39 с (1.5Н, СН₃-фуран), 3.25 д (2Н, СН₂Р, $J_{\text{PH}} = 22.8$ Гц), 3.63 уш. с (2Н, фуран-СН₂), 4.01–4.11 м (4Н, СН₂ОР), 4.32–4.38 м (2Н, СН₂О-фууроат), 7.16 уш. с (1Н, NH). Спектр ЯМР ¹³С, δ_{C} , м. д.: 10.98 (СН₃-пиразол), 12.29 (СН₃-фу-

ран), 14.38 (СН₃-фууроат), 16.34 д (СН₃-фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 6.3$ Гц), 16.37 д (СН₃-фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 6.1$ Гц), 17.74 (фуран-СН₂), 22.90 д (СН₂Р, $^1J_{\text{PC}} = 138.9$ Гц), 22.93 д (СН₂Р, $^1J_{\text{PC}} = 138.6$ Гц), 22.97 д (СН₂Р, $^1J_{\text{PC}} = 139.4$ Гц), 60.58 (СН₂О-фууроат), 60.72 (СН₂О-фууроат), 62.12 д (СН₂ОР, $^2J_{\text{PC}} = 6.6$ Гц), 62.22 д (СН₂ОР, $^2J_{\text{PC}} = 6.7$ Гц), 111.93 уш. с (С⁴-пиразол), 118.42 д (С⁴-фуран, $^3J_{\text{PC}} = 3.0$ Гц), 119.93 д (С⁴-фуран, $^3J_{\text{PC}} = 3.3$ Гц), 120.75 д (С⁴-фуран, $^3J_{\text{PC}} = 3.3$ Гц), 126.08 д (С³-фуран, $^2J_{\text{PC}} = 10.3$ Гц), 126.18 д (С³-фуран, $^2J_{\text{PC}} = 9.8$ Гц), 126.22 д (С³-фуран, $^2J_{\text{PC}} = 10.6$ Гц), 138.98 д (С²-фуран, $^3J_{\text{PC}} = 8.6$ Гц), 139.18 д (С²-фуран, $^3J_{\text{PC}} = 8.7$ Гц), 139.24 д (С²-фуран, $^3J_{\text{PC}} = 8.7$ Гц), 142.42 уш. с (С³-пиразол), 152.21 д (С⁵-фуран, $^4J_{\text{PC}} = 2.7$ Гц), 154.27 д (С⁵-фуран, $^4J_{\text{PC}} = 2.2$ Гц), 155.60 д (С⁵-фуран, $^4J_{\text{PC}} = 2.4$ Гц), 159.05 д (С=О-фууроат, $^4J_{\text{PC}} = 3.0$ Гц), 159.17 д (С=О-фууроат, $^4J_{\text{PC}} = 3.0$ Гц). Спектр ЯМР ³¹Р, δ_{P} , м. д.: 24.96, 25.32 (1:1).

Этиловый эфир 3-(диэтоксифосфорилметил)-4-(3-метил-5-гидроксипиразол-4-ил)метил-5-метилфуран-2-карбоновой кислоты (3е). Выход 81%, желтые кристаллы, т. пл. 188°C. Спектр ЯМР ¹Н, δ , м. д.: 1.20–1.24 м (6Н, СН₃-фосфонат), 1.34 т (3Н, СН₃-фууроат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 2.00 с (3Н, СН₃-пиразол), 2.27 с (3Н, СН₃-фуран), 3.47 д (2Н, СН₂Р, $J_{\text{PH}} = 22.8$ Гц), 3.50 с (2Н, фуран-СН₂), 4.04 д. к (4Н, СН₂ОР, $J_{\text{HH}} = 7.2$, $J_{\text{PH}} = 14.0$ Гц), 4.31 к (2Н, СН₂О-фууроат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 10.04 уш. с (2Н, NH, OH). Спектр ЯМР ¹³С, δ_{C} , м. д.: 10.70 (СН₃-пиразол), 12.34 (СН₃-фуран), 14.37 (СН₃-фууроат), 16.27 д (СН₃-фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 6.1$ Гц), 22.67 (фуран-СН₂), 22.69 д (СН₂Р, $^1J_{\text{PC}} = 138.2$ Гц), 60.47 (СН₂О-фууроат), 62.57 д (СН₂ОР, $^2J_{\text{PC}} = 6.6$ Гц), 99.45 уш. с (С⁴-пиразол), 121.32 (С⁴-фуран, $^3J_{\text{PC}} = 2.7$ Гц), 125.99 д (С³-фуран, $^2J_{\text{PC}} = 10.5$ Гц), 138.73 д (С²-фуран, $^3J_{\text{PC}} = 8.8$ Гц), 140.43 уш. с (С³-пиразол), 152.27 д (С⁵-фуран, $^4J_{\text{PC}} = 1.7$ Гц), 159.22 д (С=О-фууроат, $^4J_{\text{PC}} = 3.0$ Гц), 161.47 уш. с (С⁵-пиразол). Спектр ЯМР ³¹Р: δ_{P} 26.20 м. д.

Этиловый эфир 2-(диэтоксифосфорилметил)-4-(3,5-диметилпиразол-4-ил)метил-5-метилфуран-3-карбоновой кислоты (4д). Выход 85%, желтое стекловидное вещество. Спектр ЯМР ¹Н, δ , м. д.: 1.22–1.29 м (9Н, СН₃-фосфонат, СН₃-фууроат), 2.07 уш. с (9Н, СН₃-пиразол, СН₃-фуран), 3.64 д (2Н, СН₂Р, $J_{\text{PH}} = 22.8$ Гц), 3.67 с (2Н, фуран-СН₂), 4.07 д. к (4Н, СН₂ОР, $J_{\text{HH}} = 7.2$, $J_{\text{PH}} = 14.4$ Гц), 4.22 к (2Н, СН₂О-фууроат,

$J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 9.12 уш. с (1Н, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 9.12 (CH_3 -пиразол), 11.54 (CH_3 -фуран), 14.18 (CH_3 -фуруат), 16.29 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 6.2$ Гц), 18.50 (фуран- CH_2), 26.78 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}} = 138.9$ Гц), 60.06 (CH_2O -фуруат), 62.32 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 6.7$ Гц), 106.59 уш. с (C^4 -пиразол), 115.63 д (C^3 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 8.4$ Гц), 117.63 д (C^4 -фуран, $^4J_{\text{PC}} = 2.6$ Гц), 142.09 уш. с ($\text{C}^{3,5}$ -пиразол), 148.36 д (C^5 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 2.9$ Гц), 150.14 д (C^2 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 13.8$ Гц), 164.03 д ($\text{C}=\text{O}$ -фуруат, $^4J_{\text{PC}} = 2.5$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P : δ_{P} 22.17 м. д.

Этиловый эфир 2-(диэтоксифосфорилметил)-4-(3-метил-5-гидроксипиразол-4-ил)метил-5-метилфуран-3-карбоновой кислоты (4е). Выход 87%, темно-желтое стекловидное вещество. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.21–1.27 м (6Н, CH_3 -фосфонат), 1.30 т (3Н, CH_3 -фуруат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 1.96 с (3Н, CH_3 -пиразол), 2.08 с (3Н, CH_3 -фуран), 3.56 с (2Н, фуран- CH_2), 3.60 д (2Н, CH_2P , $J_{\text{PH}} = 22.8$ Гц), 4.03 д. к (4Н, CH_2OP , $J_{\text{HH}} = 7.2$, $J_{\text{PH}} = 14.4$ Гц), 4.21 к (2Н, CH_2O -фуруат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 9.08 уш. с (2Н, NH, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 10.43 (CH_3 -пиразол), 11.53 (CH_3 -фуран), 14.11 (CH_3 -фуруат), 16.24 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 6.2$ Гц), 16.69 (фуран- CH_2), 26.23 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}} = 139.3$ Гц), 26.75 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}} = 139.3$ Гц), 60.22 (CH_2O -фуруат), 62.34 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 6.4$ Гц), 100.45 уш. с (C^4 -пиразол), 115.55 д (C^3 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 8.2$ Гц), 116.01 д (C^3 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 8.4$ Гц), 117.78 д (C^4 -фуран, $^4J_{\text{PC}} = 2.6$ Гц), 139.11 уш. с (C^3 -пиразол), 149.73 д (C^2 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 13.8$ Гц), 151.58 д (C^2 -фуран, $^4J_{\text{PC}} = 2.7$ Гц), 161.37 уш. с (C^5 -пиразол), 164.48 д ($\text{C}=\text{O}$ -фуруат, $^4J_{\text{PC}} = 2.2$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P : δ_{P} 22.29 м. д.

Этиловый эфир 3-(3,5-диметилпиразол-4-ил)-метил-4-(диэтоксифосфорилметил)-5-метилфуран-2-карбоновой кислоты (5д). Выход 83%, желтое стекловидное вещество. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.23 т (3Н, CH_3 -фосфонат, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц), 1.25 т (3Н, CH_3 -фосфонат, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц), 1.35 т (3Н, CH_3 -фуруат, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц), 2.11 с (6Н, CH_3 -пиразол), 2.28 д (3Н, CH_3 -фуран, $J_{\text{HH}} = 3.2$ Гц), 3.16 д (2Н, CH_2P , $J_{\text{PH}} = 20.0$ Гц), 3.86 с (2Н, фуран- CH_2), 3.99–4.05 м (4Н, CH_2OP), 4.36 к (2Н, CH_2O -фуруат, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц), 7.42 уш. с (1Н, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 10.86 (CH_3 -пиразол), 12.32 д (CH_3 -фуран, $^4J_{\text{PC}} = 1.8$ Гц), 14.44 (CH_3 -фуруат), 16.34 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 5.7$ Гц), 16.45 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 5.2$ Гц), 18.24 (фуран- CH_2), 21.62 д

(CH_2P , $^1J_{\text{PC}} = 143.9$ Гц), 60.53 (CH_2O -фуруат), 62.08 уш. д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 6.8$ Гц), 111.44 уш. с (C^4 -пиразол), 113.04 д (C^4 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 9.7$ Гц), 133.72 д (C^3 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 2.8$ Гц), 138.60 уш. с (C^2 -фуран), 142.56 уш. с (C^3 -пиразол), 154.10 д (C^5 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 8.1$ Гц), 159.63 ($\text{C}=\text{O}$ -фуруат). Спектр ЯМР ^{31}P : δ_{P} 26.57 м. д.

Этиловый эфир 3-(3-метил-5-гидроксипиразол-4-ил)метил-4-(диэтоксифосфорилметил)-5-метилфуран-2-карбоновой кислоты (5е). Выход 83%, желтое стекловидное вещество. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.23 т (6Н, CH_3 -фосфонат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 1.35 т (3Н, CH_3 -фуруат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 2.00 с (3Н, CH_3 -пиразол), 2.31 д (3Н, CH_3 -фуран, $J_{\text{HH}} = 3.6$ Гц), 3.16 д (2Н, CH_2P , $J_{\text{PH}} = 20.0$ Гц), 3.94 с (2Н, фуран- CH_2), 3.99–4.09 м (4Н, CH_2OP), 4.32–4.38 м (2Н, CH_2O -фуруат), 7.42 уш. с (2Н, NH, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 10.59 уш. с (CH_3 -пиразол), 12.33 д (CH_3 -фуран, $^4J_{\text{PC}} = 1.8$ Гц), 14.35 (CH_3 -фуруат), 14.45 (CH_3 -фуруат), 16.28 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 6.4$ Гц), 16.39 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 5.7$ Гц), 20.91 (фуран- CH_2), 22.68 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}} = 138.1$ Гц), 60.53 (CH_2O -фуруат), 60.63 (CH_2O -фуруат), 62.13 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 6.8$ Гц), 62.21 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 6.8$ Гц), 105.35 уш. с (C^4 -пиразол), 113.15 д (C^4 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 10.3$ Гц), 134.82 д (C^3 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 2.1$ Гц), 137.95 уш. с (C^2 -фуран), 141.47 уш. с (C^3 -пиразол), 153.93 д (C^5 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 8.1$ Гц), 159.71 ($\text{C}=\text{O}$ -фуруат), 161.83 (C^5 -пиразол). Спектр ЯМР ^{31}P : δ_{P} 25.61 м. д.

Этиловый эфир 3-(3,5-диметилпиразол-4-ил)-метил-5-(диэтоксифосфорилметил)метилфуран-2-карбоновой кислоты (6д). Выход 87%, светло-коричневое стекловидное вещество. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.26–1.42 м (9Н, CH_3 -фосфонат, CH_3 -фуруат), 2.18 уш. с (6Н, CH_3 -пиразол), 3.21 д (2Н, CH_2P , $J_{\text{PH}} = 21.6$ Гц), 3.89 с (2Н, фуран- CH_2), 4.09 д. к (4Н, CH_2OP , $J_{\text{HH}} = 7.2$, $J_{\text{PH}} = 14.4$ Гц), 4.40 к (2Н, CH_2O -фуруат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 6.02 д (1Н, H^4 -фуран, $J_{\text{PH}} = 2.4$ Гц), 7.68 уш. с (1Н, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 10.87 (CH_3 -пиразол), 14.44 (CH_3 -фуруат), 16.28 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 5.9$ Гц), 19.52 (фуран- CH_2), 22.69 (фуран- CH_2), 26.99 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}} = 141.6$ Гц), 60.60 (CH_2O -фуруат), 62.58 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 6.4$ Гц), 112.58 д (C^4 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 6.7$ Гц), 112.84 уш. с (C^4 -пиразол), 136.11 д (C^3 -фуран, $^4J_{\text{PC}} = 2.9$ Гц), 138.77 д (C^2 -фуран, $^4J_{\text{PC}} = 3.1$ Гц), 142.49 уш. с (C^3 -пиразол), 149.19

д (C⁵-фуран, $^2J_{PC} = 8.7$ Гц), 159.40 (C=O-фуруат). Спектр ЯМР ^{31}P : δ_P 21.72 м. д.

Этиловый эфир 3-(3-метил-5-гидроксипиразол-4-ил)метил-5-(диэтоксифосфорилметил)-фуран-2-карбоновой кислоты (6e). Выход 87%, желтое стекловидное вещество. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.26–1.30 м (6H, CH₃-фосфонат), 1.38 т (3H, CH₃-фуруат, $J_{HH} = 7.2$ Гц), 2.17 с (3H, CH₃-пиразол), 3.21 д (2H, CH₂P, $J_{PH} = 20.8$ Гц), 3.79 уш. с (2H, фуран-CH₂), 4.06–4.14 м (4H, CH₂OP), 4.36 к (2H, CH₂O-фуруат, $J_{HH} = 7.2$ Гц), 6.35 уш. с (1H, H⁴-фуран), 9.46 уш. с (2H, NH, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 10.21 (CH₃-пиразол), 14.12 (CH₃-фуруат), 14.42 (CH₃-фуруат), 16.24 д (CH₃-фосфонат, $^3J_{PC} = 6.3$ Гц), 22.69 (фуран-CH₂), 26.69 д (CH₂P, $^1J_{PC} = 141.0$ Гц), 60.60 (CH₂O-фуруат), 62.63 д (CH₂OP, $^2J_{PC} = 6.3$ Гц), 62.79 д (CH₂OP, $^2J_{PC} = 6.5$ Гц), 108.96 уш. с (C⁴-пиразол), 113.60 д (C⁴-фуран, $^3J_{PC} = 6.8$ Гц), 136.64 д (C³-фуран, $^4J_{PC} = 3.6$ Гц), 138.47 д (C²-фуран, $^4J_{PC} = 3.0$ Гц), 145.74 уш. с (C³-пиразол), 148.69 д (C⁵-фуран, $^2J_{PC} = 8.6$ Гц), 159.53 (C=O-фуруат), 161.80 уш. с (C⁵-пиразол). Спектр ЯМР ^{31}P : δ_P 22.13 м. д.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследова-

ний (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. Певзнер Л.М., Поняев А.И. // ЖОХ. 2020. Т. 90. № 8. С. 1247; Pevzner L. M., Ponyaev A.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. N 8. P. 1453. doi 10.1134/S1070363220080125
2. Певзнер Л.М. // ЖОХ 2017. Т. 87. № 11. С. 1822; Pevzner L.M. // Russ. J. Gen. Chem. 2017. Vol. 87. N 11. P. 2563. doi 10.1134/S1070363217110093
3. Певзнер Л.М., Завгородний В.С. // ЖОХ 2018. Т. 88. № 3. С. 411; Pevzner L.M., Zavgorodnii V.S. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 3. P. 439. doi 10.1134/S1070363218030106
4. Еляков А.В., Стоник В.А. Терпеноиды морских организмов. 1986. М: Наука, 272 с.

Alkylation of CH-Acids with 3-Halomethyl Derivatives of (Dietoxyphosphorylmethyl)furancarboxylic Acids Esters

L. M. Pevzner*, V. S. Zavgorodnii, and A. I. Ponyaev

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

*e-mail: pevzner_lm@list.ru

Received June 11, 2020; revised June 11, 2020; accepted June 21, 2020

Alkylation at the carbon of the active methylene group of 3-halomethyl derivatives of phosphonocarboxylic acid esters of the furan series with acetylacetone, acetoacetic, malonic and cyanoacetic esters in an absolute ethanol–dioxane medium (1:10) in the presence of sodium ethylate leads to the formation of the corresponding monoalkyl derivatives. The obtained phosphonomethylated derivatives of 3-(furylmethyl)acetylacetone and 2-(furylmethyl)acetoacetic ester react with hydrazine hydrate to form phosphorus-containing derivatives of (furyl)(pyrazolyl)methanes and (furyl)(pyrazolonyl)methanes, respectively. The latter in chloroform exist exclusively in enol form.

Keywords: CH-acids alkylation, 3-halomethylfurans, pyrazoles, pyrazolones, keto-enol tautomerism