

РЕАКЦИЯ ХЛОРАЦЕТИЛЕНФОСФОНАТОВ С 1,3-ДИЭТИЛ-2-(АЦИЛАМИНО)ПРОПАНДИОАТАМИ

© 2023 г. Н. Б. Викторов^{1,*}, А. В. Догадина¹, А. В. Степаков^{1,2}

¹ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский пр. 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034 Россия
*e-mail: kolki@mail.ru

Поступило в редакцию 28 сентября 2023 г.

После доработки 28 сентября 2023 г.

Принято к печати 31 октября 2023 г.

Установлено, что эфиры 2-(ациламино)малоновой кислоты в реакции с хлорацетиленфосфонатами образуют смесь 2-замещенных (5*E/Z*)-5-(диалкоксифосфорил)метилен-2-оксазолин-4,4-дикарбоксилатов, которые можно выделить в виде отдельных изомеров. Их гидролиз и декарбоксилирование приводит к получению 2-замещенных 5-(диалкоксифосфорил)метил-1,3-оксазол-4-карбоксилатов.

Ключевые слова: хлорэтинфосфонат, фосфорилированные 1,3-оксазолины, фосфорилированные 1,3-оксазолы, 2-(ациламино)пропандиоаты

DOI: 10.31857/S0044460X23120089, **EDN:** OBMGYU

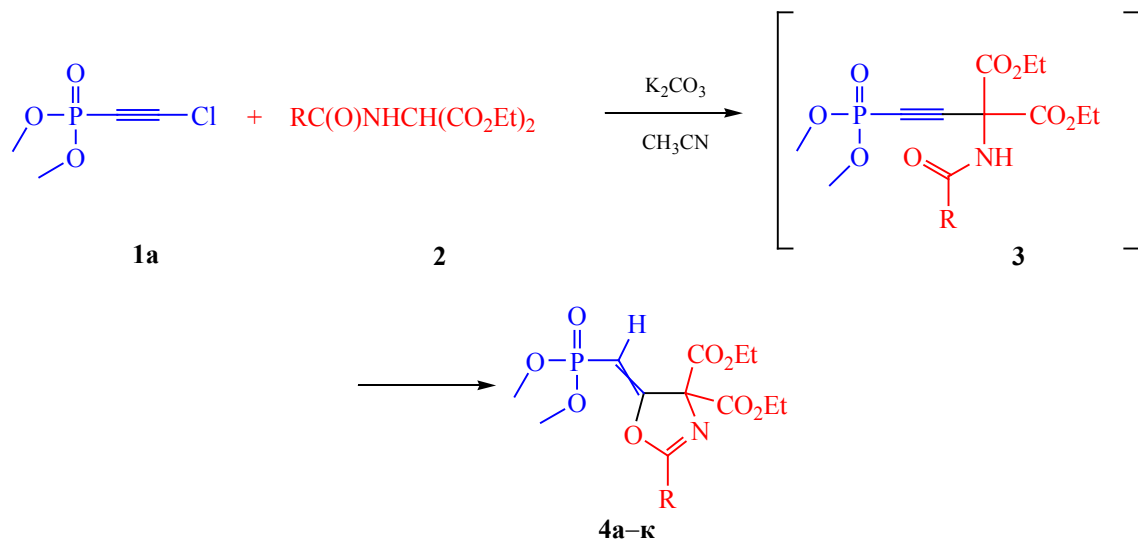
Поиск путей синтеза новых структур ряда 1,3-оксазола и 2-оксазолина продолжает притягивать к себе повышенное внимание вследствие их широкого применения [1, 2], особенно в качестве лигандов в асимметрическом катализе [3, 4]. Разнообразная биологическая активность гетероциклов этого типа также стимулирует проведение новых исследований [5], в том числе в области фосфорилированных оксазолов [6].

Результаты взаимодействия диметил(хлорэтинил)фосфоната **1a** с 2-(ациламино)малонатами **2** были кратко сообщены ранее в работе [7]. Установлено, что в среде безводного ацетонитрила в присутствии K₂CO₃ при комнатной температуре реакция приводит к образованию 2-замещенных 5-(диметоксифосфорилметилен)-4,4-бис(этоксикарбонил)-2-оксазолинов **4** в виде смеси 5*E/Z*-изомеров в соотношении 1:10 (схема 1). Предполагается, что реакция протекает через образование *S*-алкинированного амидомалоната **3** с последующей циклизацией по углеродному атому тройной связи. В настоящей работе получение 1,3-оксазолинов **4a–к** изучено более подробно, показана

возможность превращения их в соответствующие 1,3-оксазолы, в том числе без предварительного выделения оксазолинов **4**.

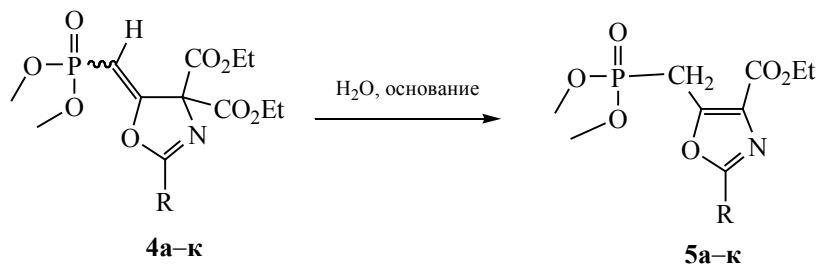
Мониторинг реакции в ацетонитриле при комнатной температуре исходного диэтилового эфира 2-ацетиламиномалоновой кислоты **2a** (R = CH₃) с фосфонатом **1** методом ЯМР ³¹P показал, что через 1 ч основной продукт содержит атом фосфора при ацетиленовом фрагменте (δ_p –4.9 м. д. в CH₃CN; исходный фосфонат **1** δ_p –5.6 м. д., внешний стандарт), что соответствует предполагаемой промежуточной структуре **3a** (R = CH₃). Через 4 ч в спектре реакционной смеси почти отсутствуют пики соединений **1** и **3**, но наблюдаются сигналы продукта **4a** (R = CH₃; *Z*-изомер δ_p 15.0 м. д.; *E*-изомер δ_p 19.0 м. д., внешний стандарт). При увеличении времени реакции до 24 ч наблюдается возрастание количества примесей. Простейшая обработка смеси (фильтрация, упаривание растворителя) приводит к получению соединения **4a** (R = CH₃, *E*:*Z* = 9:91) в виде красного масла (выход неочищенного продукта 85%) [7].

Схема 1.



$\text{R} = \text{CH}_3$ (**a**), 2- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ (**б**), 3- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ (**в**), 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ (**г**), Ph (**д**), 2- ClC_6H_4 (**е**), 4- ClC_6H_4 (**ж**), 3- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (**з**), 4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (**и**), 3,5-(NO_2) $_2\text{C}_6\text{H}_3$ (**к**).

Схема 2.



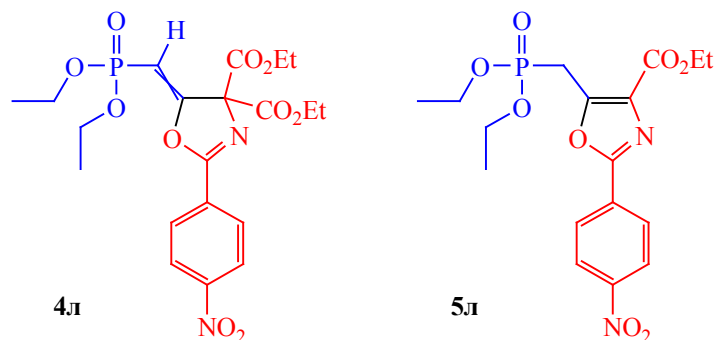
$\text{R} = \text{CH}_3$ (**a**), 2- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ (**б**), 3- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ (**в**), 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ (**г**), Ph (**д**), 2- ClC_6H_4 (**е**), 4- ClC_6H_4 (**ж**), 3- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (**з**), 4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (**и**), 3,5-(NO_2) $_2\text{C}_6\text{H}_3$ (**к**).

Установлено, что замена растворителя на дихлорметан приводит к замедлению данной реакции, но одновременно к увеличению селективности образования соединения **4a** ($E:Z = 4:96$) при комнатной температуре и уменьшению количества примесей в сыром продукте (бесцветное масло), который может использоваться в дальнейших реакциях без дополнительной очистки. Проведение реакции в дихлорметане при кипении заметно увеличило долю *E*-изомера **4a** ($E:Z = 15:85$). Попытки окончательной очистки оксазолина **4a** колоночной хроматографией на SiO_2 или Al_2O_3 привели к за-

грязнению очищаемого соединения продуктами трансформаций исходного соединения **4a**, среди которых основным был определен продукт гидролиза/декарбоксилирования/изомеризации – оксазол **5a** ($\text{R} = \text{CH}_3$) (схема 2). Минорный изомер *E*-**4a** более устойчив к гидролизу, благодаря чему он был выделен в чистом виде.

Для целенаправленного превращения оксазолина **4a** в оксазол **5a** нами были испытаны условия гидролиза при разных температурах в системах EtOH , H_2O , $\text{EtOH-H}_2\text{O}$, дихлорметан- $\text{H}_2\text{O-K}_2\text{CO}_3$. В силу высокой лабильности оксазолина **4a** ги-

Схема 3.



гидролиз оксазол **5а** происходит в любом варианте, но сопровождается образованием побочных соединений, затрудняющих очистку основного продукта. Чистый оксазол **5а** был получен при кипячении оксазолина **4а** в системе CH_3CN –5% H_2O – $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Химический сдвиг ^{31}P для соединения **5а** изменился до величины 23.1 м. д., что характерно для связи фосфонатной группы с атомом углерода в sp^3 -гибридизации. В спектре ЯМР ^1H вместо дублета метилиденовой группы δ_{H} 5.53 м. д. для исходного соединения **Z-4а** наблюдается дублет фосфонметилового группы 3.63 м. д. и сигналы только одной этоксикарбонильной группы. Появление ароматической структуры в кольце приводит к усилению влияния атома фосфора: сигнал метильной группы при атоме C^2 расщеплен в дублет для оксазола **5а** ($^6J_{\text{HP}}$ 1.2 Гц).

Образование 2-арилоксазолинов **4б–к** в дихлорметане происходит медленно, особенно при наличии *орто*-заместителя в бензольном кольце (**2б, е**). Поэтому синтез соединений **4б–ж, к** проводили в среде ацетонитрила при 20°C (табл. 1). Однако амидомалонат **2б** с донорной *орто*- CH_3 -группой в бензольном кольце (оп. № 3) реагирует в заметной степени только при нагревании (60°C). Соединения **4з, и** с электронакцепторной нитрогруппой (табл. 1, оп. № 12, 13) хорошо реагируют и в дихлорметане. Конверсия исходных 2-(ациламино)малонатов **2** в 2-арилоксазолины **4б–к** составляет, как правило, 50–90% (образуется преимущественно *Z*-изомер). В спектрах ЯМР ^1H дублетный сигнал фосфонметилиденовой группы для *Z*-изомеров оксазолинов **4а–к** наблюдается на ~0.15 м. д. в более сильном поле (~5.5–5.6 м. д.), чем для *E*-и-

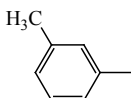
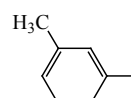
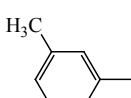
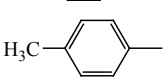
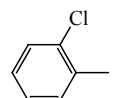
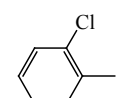
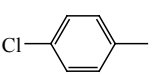
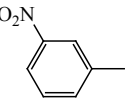
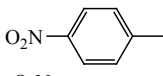
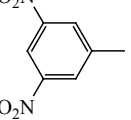
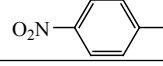
зомеров, что позволяет легко отличать эти изомеры в спектре реакционной смеси.

Очистка оксазолинов **4** методом колоночной хроматографии, как и в случае 2-метилоксазолина **4а**, осложняется протекающим на SiO_2 процессом гидролиза-декарбоксилирования, приводящим к загрязнению основного продукта. Однако некоторые 2-арилоксазолины (**4г, д, ж, з, и**) можно выделить без использования хроматографии, кристаллизацией в виде *Z*-изомеров.

Наилучшими условиями для монодекарбоксилирования фосфорилированных оксазолинов **4б–к** с образованием фосфорилметилоксазолов **5б–к** (схема 2, табл. 1) оказалось кипячение в системе CH_3CN – H_2O – $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Химический сдвиг ^{31}P для продуктов реакции **5б–к** изменяется до 22–23 м. д. по сравнению со значением δ_{P} 15–16 м. д. для *Z*-изомеров **4б–к**, что позволяет легко следить за полнотой протекания реакции. В спектрах ЯМР ^1H 2-арилзамещенных оксазолов **5б–к** дублет фосфонметилового группы $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2$ δ_{H} ~3.80 м. д. накладывается на дублетный сигнал диметилфосфонатной группы, но в спектрах ЯМР ^{13}C дублеты этих групп существенно различаются (δ_{C} ~24.5 и 53.3 м. д. соответственно). Расщепление сигналов ^{13}C от атома фосфора заметно на расстоянии 4 связей: для атома C^2 кольца оксазола $^4J_{\text{CP}}$ ~2.1 Гц, а для группы COO – $^4J_{\text{CP}}$ ~2.7 Гц.

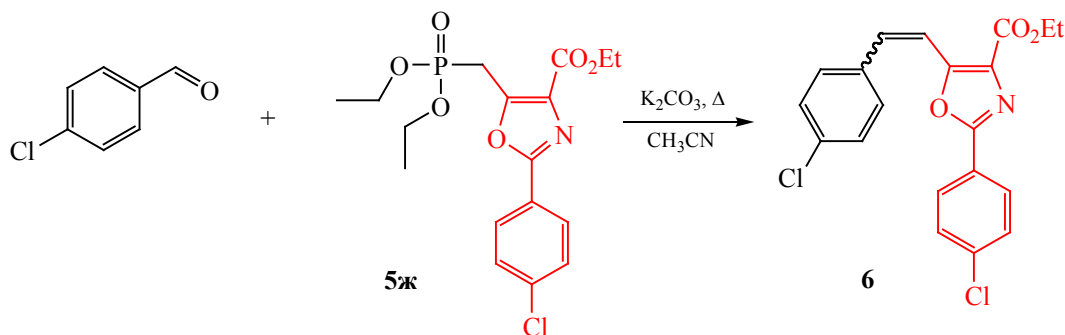
Изменение алкильной части фосфонатной группы не влияет на ход реакций. Применение диэтил(хлорэтил)фосфоната **1б** (табл. 1, оп. № 15) привело к получению соответствующего оксазолина **4л**, декарбоксилирование которого дало оксазол **5л** с аналогичными выходами (схема 3).

Таблица 1. Зависимость выходов соединений **4а–к** (схема 1) и **5а–к** (схема 2) от строения исходного амидомалоната **2** и условий эксперимента

№	2	R	Растворитель	<i>t</i> , °C	Время реакции, ч	Выход 4 , % ^а	<i>Z/E</i> ^а	Выход 5 , %
1	а	CH ₃	CH ₂ Cl ₂	20	16	81	96:4	67
2	а	CH ₃	CH ₂ Cl ₂	45	7	76	85:15	–
3	б		CH ₃ CN	60	6	78	88:12	79
4	в		CH ₂ Cl ₂	20	24	< 2	–	–
5	в		CH ₃ CN	20	24	42	84:16	71
6	в		CH ₃ CN	60	4	57	83:17	–
7	г		CH ₃ CN	20	24	93	94:6	80
8	д		CH ₃ CN	20	15	85	88:12	78
9	е		CH ₂ Cl ₂	20	40	< 2	–	–
10	е		CH ₃ CN	20	28	48	89:11	65
11	ж		CH ₃ CN	20	24	72	87:13	78
12	з		CH ₂ Cl ₂	20	16	88	91:9	81
13	и		CH ₂ Cl ₂	20	16	82	92:8	82
14	к		CH ₃ CN	20	24	86	91:9	62
15	и^б		CH ₂ Cl ₂	20	16	83	96:4	82

^а Выход и соотношение изомеров *Z/E* определены в неочищенной реакционной смеси методом ЯМР ¹H с использованием стандартной добавки (ГМДС).^б Реакция с диэтил(хлорэтил)фосфонатом.

Схема 4.



Оксазолы **5** можно получать и без предварительного выделения оксазолинов **4**. Наиболее легким способом было бы добавление воды к реакционной смеси, содержащей избыток K_2CO_3 и соединение **4**, с последующим нагреванием. Однако при этом способе оксазолы **5** получаются загрязненные примесными соединениями с фосфонатной группой. Когда же к реакционной смеси из диметил(хлорэтинил)фосфоната **1а** и 1,3-диэтил-2-(4-нитробензоиламино)пропандиоата **2н** в ацетонитриле после фильтрования были добавлены $Ca(OH)_2$ и вода, то после 2 ч кипячения был получен чистый оксазол **5н** с выходом 70%.

Так как полученные оксазолы **5** содержат в своей структуре фосфонметиленовую группу, представляло интерес выяснить, будут ли они вступать в реакцию Хорнера–Уодсворта–Эммонса с сохранением кольца оксазола. Действительно, *p*-хлорбензальдегид взаимодействует с фосфонатом **5ж** (схема 4), образуя олефинированный оксазол **6** (*E:Z* = 80:20). Подробное изучение этой реакции последует в дальнейшем.

Таким образом, на основе реакции хлорацетиленфосфонатов с эфирами 2-(ациламино)малоновой кислоты разработан метод получения новых 2-замещенных 5-(фосфорилметил)-1,3-оксазол-4-карбоксилатов, которые могут вступать в реакцию Хорнера–Уодсворта–Эммонса с сохранением гетероциклического фрагмента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{31}P сняты на спектрометре Bruker Avance III HD 400 NanoBay на рабочих частотах 400.17, 100.63 и 161.99 МГц соответ-

ственно. Для отнесения сигналов в спектрах ЯМР ^1H , ^{13}C использовали методы двумерной гомо- и гетероядерной спектроскопии ЯМР HMQC и HSQC. Масс-спектры высокого разрешения записаны на масс-спектрометре Bruker MicrOTOF при ионизации вещества распылением в электрическом поле (ESI). ИК спектры записаны на спектрометре Shimadzu IR-100 trAcet, метод НПВО. Приведены неизвестные ранее спектры или спектры новых веществ.

В работе использовали коммерческий диэтиловый эфир 2-ацетиламиномалоновой кислоты **2а**. Исходные диэтиловые эфиры 2-(ациламино)малоновых кислот **2** получены по модифицированной методике [8].

Общая методика ацилирования 2-аминомалоновой кислоты диэтилового эфира. К смеси гидрохлорида диэтилового эфира 2-аминомалоновой кислоты (2.12 г, 10 ммоль), безводного K_2CO_3 (1.38 г, 10 ммоль) и триэтиламина (1.01 г, 10 ммоль) в дихлорметане (30 мл) при перемешивании и охлаждении водой (10–15°C) добавляли по каплям раствор хлорангидрида кислоты (10 ммоль) в дихлорметане (10 мл). После перемешивания в течение 2 ч при 20°C к смеси добавляли 50 мл воды. Органический слой промывали водой, затем 1 н. раствором HCl, водой и 2%-ным раствором $NaHCO_3$. Раствор сушили $MgSO_4$, затем упаривали. Твердый остаток кристаллизовали из смеси диэтиловый эфир–гексан.

1,3-Диэтил-2-(2-метилбензоиламино)пропандиоат (2б). Выход 1.60 г (55%), белые кристаллы, т. пл. 51–52°C. Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 1.33 т (6H, CH_3 , $^3J_{HH}$ 7.1 Гц), 2.48 с (3H,

CH_3^{Ar}), 4.22–4.38 м (4H, CH_2), 5.34 д (1H, NCH , $^3J_{\text{HH}}$ 7.1 Гц), 6.78 уш. д (1H, NH , $^3J_{\text{HH}}$ 6.6 Гц), 7.20–7.26 м (2H, $\text{C}^{3,5}\text{H}^{\text{Ar}}$), 7.35 м (1H, $\text{C}^4\text{H}^{\text{Ar}}$), 7.48 д. д (1H, $\text{C}^6\text{H}^{\text{Ar}}$, $^3J_{\text{HH}}$ 7.5, $^4J_{\text{HH}}$ 1.5 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 14.10 (2CH_3), 19.91 (ArCH_3), 56.84 (CHN), 62.80 (2CH_2), 125.86 (ArC^5), 127.22 (ArC^6), 130.54 (ArC^4), 131.21 (ArC^3), 134.79 (ArC^1), 136.73 (ArC^2), 166.36 (2CO_2), 169.49 ($\text{C}=\text{O}$).

1,3-Диэтил-2-(3-метилбензоиламино)пропандиоат (2в) [9]. Выход 2.15 г (73%), белые кристаллы. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.33 т (6H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.2 Гц), 2.41 с (3H, CH_3^{Ar}), 4.25–4.38 м (4H, CH_2), 5.34 д (1H, NCH , $^3J_{\text{HH}}$ 6.8 Гц), 7.10 уш. д (1H, NH , $^3J_{\text{HH}}$ 6.6 Гц), 7.33–7.36 м (2H, $\text{C}^{4,5}\text{H}^{\text{Ar}}$), 7.61–7.65 м (1H, $\text{C}^6\text{H}^{\text{Ar}}$), 7.66 уш. с (1H, $\text{C}^2\text{H}^{\text{Ar}}$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 14.13 (2CH_3), 21.43 (CH_3^{Ar}), 56.95 (CHN), 62.81 (2CH_2), 124.39 (ArC^6), 128.04 (ArC^2), 128.63 (ArC^5), 132.96 (ArC^4), 133.07 (ArC^1), 138.61 (ArC^3), 166.56 (2CO_2), 167.14 ($\text{C}=\text{O}$).

1,3-Диэтил-2-(4-метилбензоиламино)пропандиоат (2г) [9]. Выход 2.25 г (77%), белые кристаллы. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.30 т (6H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.2 Гц), 2.39 с (3H, CH_3^{Ar}), 4.22–4.35 м (4H, CH_2), 5.33 д (1H, NCH , $^3J_{\text{HH}}$ 6.8 Гц), 7.11 уш. д (1H, NH , $^3J_{\text{HH}}$ 6.8 Гц), 7.24 д (2H, $\text{C}^{3,5}\text{H}^{\text{Ar}}$, $^3J_{\text{HH}}$ 8.1 Гц), 7.73 д (2H, $\text{C}^{2,6}\text{H}^{\text{Ar}}$, $^3J_{\text{HH}}$ 8.1 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 14.11 (2CH_3), 21.60 (CH_3^{Ar}), 56.92 (CHN), 62.76 (2CH_2), 127.37 ($\text{ArC}^{2,6}$), 129.36 ($\text{ArC}^{3,5}$), 130.24 (ArC^1), 142.72 (ArC^4), 166.58 (2CO_2), 166.86 ($\text{C}=\text{O}$).

1,3-Диэтил-2-(бензоиламино)пропандиоат (2д) [8]. Выход 2.30 г (82%), белые кристаллы. Данные спектра ЯМР ^1H соответствуют описанным в работе [8]. Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO}-d_6$), δ_{C} , м. д.: 13.91 (2CH_3), 56.52 (CHN), 61.68 (2CH_2), 127.65 ($\text{ArC}^{2,6}$), 128.41 ($\text{ArC}^{3,5}$), 131.91 (ArC^4), 132.91 (ArC^1), 166.44 ($\text{C}=\text{O}$), 166.56 (2CO_2).

1,3-Диэтил-2-(2-хлорбензоиламино)пропандиоат (2е). Выход 2.10 г (67%), белые кристаллы, т. пл. 62–63°C (диэтиловый эфир–гексан). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.31 т (6H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.2 Гц), 4.23–4.36 м (4H, CH_2), 5.34 д (1H, NCH , $^3J_{\text{HH}}$ 6.7 Гц), 7.29–7.44 м (4H, $3\text{CH}^{\text{Ar}}+\text{NH}$), 7.73 д. д (1H, $\text{C}^6\text{H}^{\text{Ar}}$, $^3J_{\text{HH}}$ 7.6, $^4J_{\text{HH}}$ 1.5 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 14.13 (2CH_3), 57.17 (CHN), 62.88 (2CH_2), 127.19 (CH), 130.56 (CH), 130.73 (ArC^6),

131.27 (C), 132.04 (CH), 133.41 (C), 165.83 ($\text{C}=\text{O}$), 166.08 (2CO_2).

1,3-Диэтил-2-(4-хлорбензоиламино)пропандиоат (2ж) [9]. Выход 2.40 г (77%), белые кристаллы. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.33 т (6H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.2 Гц), 4.25–4.38 м (4H, CH_2), 5.31 д (1H, NCH , $^3J_{\text{HH}}$ 6.7 Гц), 7.09 уш. д (1H, NH , $^3J_{\text{HH}}$ 6.8 Гц), 7.44 д (2H, $\text{C}^{3,5}\text{H}^{\text{Ar}}$, $^3J_{\text{HH}}$ 8.6 Гц), 7.79 д (2H, $\text{C}^{2,6}\text{H}^{\text{Ar}}$, $^3J_{\text{HH}}$ 8.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 14.10 (2CH_3), 56.93 (CHN), 62.90 (2CH_2), 128.83 ($\text{ArC}^{2,6}$), 128.99 ($\text{ArC}^{3,5}$), 131.42 (ArC^1), 138.50 (ArC^4), 165.92 ($\text{C}=\text{O}$), 166.40 (2CO_2).

1,3-Диэтил-2-(3-нитробензоиламино)пропандиоат (2з). Выход 2.85 г (88%), белые кристаллы, т. пл. 128–129°C (диэтиловый эфир–гексан). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.32 т (6H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.2 Гц), 4.24–4.38 м (4H, CH_2), 5.34 д (1H, NCH , $^3J_{\text{HH}}$ 6.7 Гц), 7.33 уш. д (1H, NH , $^3J_{\text{HH}}$ 6.7 Гц), 7.66 т (1H, $\text{C}^5\text{H}^{\text{Ar}}$, $^3J_{\text{HH}}$ 8.0 Гц), 8.17 уш. д. д. д (1H, $\text{C}^6\text{H}^{\text{Ar}}$, $^3J_{\text{HH}}$ 8.0 Гц), 8.38 д. д. д (1H, $\text{C}^4\text{H}^{\text{Ar}}$, $^3J_{\text{HH}}$ 8.2, $^4J_{\text{HH}}$ 2.2, $^4J_{\text{HH}}$ 1.0 Гц), 8.67 т (1H, $\text{C}^2\text{H}^{\text{Ar}}$, $^4J_{\text{HH}}$ 2.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 14.12 (2CH_3), 57.05 (CHN), 63.08 (2CH_2), 122.54 (C^2), 126.72 (C^4), 130.02 (C^5), 133.29 (C^6), 134.76 (C^1), 148.40 (C^3), 164.66 ($\text{C}=\text{O}$), 166.16 (2CO_2).

1,3-Диэтил-2-(4-нитробензоиламино)пропандиоат (2и) [8]. Выход 2.90 г (89%), белые кристаллы. Данные ЯМР ^1H и ^{13}C соответствуют описанным в работе [8].

1,3-Диэтил-2-(3,5-динитробензоиламино)пропандиоат (2к). Выход 2.80 г (76%), белые кристаллы, т. пл. 178–179°C (этилацетат). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.34 т (6H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.1 Гц), 4.27–4.40 м (4H, CH_2), 5.36 д (1H, NCH , $^3J_{\text{HH}}$ 6.9 Гц), 7.53 уш. д (1H, NH , $^3J_{\text{HH}}$ 6.5 Гц), 9.01 д (2H, $\text{C}^{2,6}\text{H}^{\text{Ar}}$, $^4J_{\text{HH}}$ 2.0 Гц), 9.19 т (1H, $\text{C}^4\text{H}^{\text{Ar}}$, $^4J_{\text{HH}}$ 2.1 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 14.15 (2CH_3), 57.18 (CHN), 63.38 (2CH_2), 121.77 (C^4), 127.67 ($\text{C}^{2,6}$), 136.58 (C^1), 148.83 ($\text{C}^{3,5}$), 162.57 ($\text{C}=\text{O}$), 165.89 (2CO_2). Масс-спектр (HRMS-ESI), m/z : 392.0701 [$M + \text{Na}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_9$: 392.0701).

Общая методика синтеза 2-замещенных 5-(диметоксифосфорилметилиден)-4,4-бис-(этоксикарбонил)-2-оксазолинов 4а–к. К смеси диэтилового эфира 2-(ациламино)малоновой

кислоты **2** (3.0 ммоль) и сухого K_2CO_3 (0.83 г, 6.0 ммоль) в 8 мл безводного дихлорметана (для **4a**) или 8 мл безводного ацетонитрила (для **4б-к**) при перемешивании добавляли диметил(хлорэтил)фосфонат **1a** (1.01 г, 6.0 ммоль, 2 экв.). После перемешивания (см. указанные время и температуру) к суспензии добавляли 4 капли воды (иначе осадок очень плохо фильтруется), перемешивали еще 2 мин и отфильтровывали осадок. Раствор упаривали в вакууме. Остаток растворяли в дихлорметане, пропускали через короткую колонку с SiO_2 (3–4 см) и упаривали. Остаток очищали перекристаллизацией или колоночной хроматографией на силикагеле (градиентное элюирование гептан–дихлорметан– Et_3N , 3:1:0.005 → дихлорметан– Et_3N , 1:0.005).

4,4-Диэтил-(5Z)-5-[(диметоксифосфорил)-метилен]-2-метил-2-оксазолин-4,4-дикарбоксилат [(Z)-4a]. Реакцию проводили в дихлорметане при 20°C в течение 16 ч, очистка хроматографией. Выход 58%, бесцветное масло, $Z:E = 96:4$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 841, 1020, 1215, 1252, 1690, 1744, 2984. Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 1.22 т (6H, CH_3 , $^3J_{HH}$ 7.1 Гц), 2.22 с (3H, CH_3), 3.68 д (6H, CH_3O , $^3J_{HP}$ 11.5 Гц), 4.14–4.28 м (4H, CH_2), 5.36 д (1H, $PCN=$, $^2J_{HP}$ 7.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C , м. д.: 13.77 ($2CH_3$), 14.14 (CH_3), 52.50 д ($2CH_3O$, $^2J_{CP}$ 5.6 Гц), 63.34 ($2CH_2$), 83.68 д (C^4 , $^3J_{CP}$ 12.4 Гц), 91.03 д ($PCN=$, $^1J_{CP}$ 191.8 Гц), 161.97 д (C^5 , $^2J_{CP}$ 3.4 Гц), 164.43 д ($2CO_2$, $^4J_{CP}$ 3.2 Гц), 167.04 (C^2). Спектр ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$): δ_P 15.57 м. д. Масс-спектр (HRMS-ESI), m/z : 372.0831 [$M + Na$] $^+$ (вычислено для $C_{13}H_{20}NO_8P$: 372.0819).

4,4-Диэтил-(5E)-5-[(диметоксифосфорил)-метилен]-2-метил-2-оксазолин-4,4-дикарбоксилат [(E)-4a]. Реакцию проводили в дихлорметане при кипячении 7 ч, очистка хроматографией. Выход 8%, белые кристаллы, т. пл. 58–59°C (гексан). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 862, 1022, 1227, 1541, 1638, 1736, 2982, 3242. Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 1.34 т (6H, CH_3 , $^3J_{HH}$ 7.1 Гц), 2.21 с (3H, CH_3), 3.72 д (6H, CH_3O , $^3J_{HP}$ 11.3 Гц), 4.23–4.38 м (4H, CH_2), 5.53 д (1H, $PCN=$, $^2J_{HP}$ 5.1 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C , м. д.: 13.89 (CH_3), 14.00 ($2CH_3$), 52.67 д ($2CH_3O$, $^2J_{CP}$ 5.3 Гц), 63.08 ($2CH_2$), 83.82 (C^4), 91.88 д ($PCN=$, $^1J_{CP}$ 206.0 Гц), 164.75 д ($2CO_2$, $^4J_{CP}$ 2.4 Гц), 165.51 (C^2), 166.41 д (C^5 , $^2J_{CP}$ 22.9 Гц). Спектр ЯМР ^{15}N ($CDCl_3$): δ_N 234.8 м. д. Спектр

ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$): δ_P 18.95 м. д. Масс-спектр (HRMS-ESI), m/z : 372.0828 [$M + Na$] $^+$ (вычислено для $C_{13}H_{20}NO_8P$: 372.0819).

4,4-Диэтил-5-[(диметоксифосфорил)-метилен]-2-(2-метилфенил)-2-оксазолин-4,4-дикарбоксилат (4б). Реакцию проводили в ацетонитриле при 60°C в течение 6 ч, очистка хроматографией. Выход 52%, светло-желтое масло, $Z:E = 94:6$. Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: изомер (**Z**)-**4б**, 1.31 т (6H, CH_3 , $^3J_{HH}$ 7.1 Гц), 2.69 с (3H, CH_3^{Ar}), 3.78 д (6H, CH_3O , $^3J_{HP}$ 11.5 Гц), 4.28–4.36 м (4H, CH_2), 5.52 д (1H, $PCN=$, $^2J_{HP}$ 7.6 Гц), 7.27–7.32 м (2H, $C^{3',5'}H^{Ar}$), 7.43 м (1H, $C^4'H^{Ar}$), 7.98 д (1H, $C^6'H^{Ar}$, $^3J_{HH}$ 7.1 Гц); изомер (**E**)-**4б**, 5.65 д (1H, $PCN=$, $^2J_{HP}$ 5.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C , м. д.: 13.91 ($2CH_3$), 22.08 ($^{Ar}CH_3$), 52.59 д ($2CH_3O$, $^2J_{CP}$ 5.7 Гц), 63.43 ($2CH_2$), 84.62 д (C^4 , $^3J_{CP}$ 12.1 Гц), 90.75 д ($PCN=$, $^1J_{CP}$ 190.2 Гц), 123.73 ($^{Ar}C^1$), 125.98 ($^{Ar}C^5$), 130.74 ($^{Ar}C^6$), 131.73 ($^{Ar}C^3$), 132.52 ($^{Ar}C^4$), 140.55 ($^{Ar}C^2$), 161.68 д (C^5 , $^2J_{CP}$ 3.6 Гц), 164.78 д ($2CO_2$, $^4J_{CP}$ 3.2 Гц), 165.68 (C^2). Спектр ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$), δ_P , м. д.: 16.06 (**Z**), 19.19 (**E**). Масс-спектр (HRMS-ESI), m/z : 426.1316 [$M + H$] $^+$ (вычислено для $C_{19}H_{24}NO_8P$: 426.1310).

4,4-Диэтил-5-[(диметоксифосфорил)-метилен]-2-(3-метилфенил)-2-оксазолин-4,4-дикарбоксилат (4в). Реакцию проводили в ацетонитриле при 20°C в течение 24 ч, очистка хроматографией. Выход 21%, бесцветное масло, $Z:E = 91:9$. Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: изомер (**Z**)-**4в**, 1.29 т (6H, CH_3 , $^3J_{HH}$ 7.1 Гц), 2.37 с (3H, CH_3^{Ar}), 3.78 д (6H, CH_3O , $^3J_{HP}$ 11.5 Гц), 4.25–4.33 м (4H, $2CH_2$), 5.52 д (1H, $PCN=$, $^2J_{HP}$ 7.2 Гц), 7.33 т (1H, $C^5'H^{Ar}$, $^3J_{HH}$ 7.5 Гц), 7.37 уш. д (1H, $C^4'H^{Ar}$, $^3J_{HH}$ 7.5 Гц), 7.86 уш. д (1H, $C^6'H^{Ar}$, $^3J_{HH}$ 7.5 Гц), 7.93 уш. с (1H, $C^2'H^{Ar}$); изомер (**E**)-**4в**, 5.66 д (1H, $PCN=$, $^2J_{HP}$ 5.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C , м. д.: 13.95 ($2CH_3$), 21.26 ($^{Ar}CH_3$), 52.67 д ($2CH_3O$, $^2J_{CP}$ 5.8 Гц), 63.54 ($2CH_2$), 84.28 д (C^4 , $^3J_{CP}$ 12.4 Гц), 91.35 д ($PCN=$, $^1J_{CP}$ 190.5 Гц), 124.48 ($^{Ar}C^1$), 126.31 ($^{Ar}C^6$), 128.70 ($^{Ar}C^5$), 129.57 ($^{Ar}C^2$), 134.28 ($^{Ar}C^4$), 138.75 ($^{Ar}C^3$), 161.94 д (C^5 , $^2J_{CP}$ 3.3 Гц), 164.81 д ($2CO_2$, $^4J_{CP}$ 3.1 Гц), 165.65 (C^2). Спектр ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$): δ_P , м. д.: 15.84 (**Z**), 19.06 (**E**). Масс-спектр (HRMS-ESI), m/z : 426.1319 [$M + H$] $^+$ (вычислено для $C_{19}H_{24}NO_8P$: 426.1312).

4,4-Диэтил-(5Z)-5-[(диметоксифосфорил)-метилен]-2-(4-метилфенил)-2-оксазолин-

4,4-дикарбоксилат (4г). Реакцию проводили в ацетонитриле при 20°C в течение 24 ч, очистка кристаллизацией из смеси диэтиловый эфир–гексан 1:1. Выход 65%, белые кристаллы, т. пл. 70–71°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 831, 1018, 1049, 1101, 1209, 1252, 1643, 1740, 2361, 2992. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: изомер **(Z)-4г**, 1.31 т (6H, CH₃, ³J_{HH} 7.1 Гц), 2.42 с (3H, CH₃), 3.80 д (6H, CH₃O, ³J_{HH} 11.5 Гц), 4.25–4.37 м (4H, CH₂), 5.53 д (1H, PCH=, ²J_{HP} 7.3 Гц), 7.27 д (2H, C^{3',5'}H^{Ar}, ³J_{HH} 8.2 Гц), 7.99 д (2H, C^{2',6'}H^{Ar}, ³J_{HH} 8.2 Гц); изомер **(E)-4г**, 5.67 д (1H, PCH=, ²J_{HP} 5.2 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ _C, м. д.: 13.96 (2CH₃), 21.87 (CH₃), 52.70 д (2CH₃O, ²J_{CP} 5.6 Гц), 63.54 (2CH₂), 84.33 д (C⁴, ³J_{CP} 12.2 Гц), 91.16 д (PCH=, ¹J_{CP} 190.8 Гц), 121.79 (ArC^{1'}), 129.17 (ArC^{2',6'}), 129.55 (ArC^{3',5'}), 144.34 (ArC^{4'}), 162.03 д (C⁵, ²J_{CP} 3.4 Гц), 164.89 д (2CO₂, ⁴J_{CP} 3.0 Гц), 165.54 (C²). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃), δ _P, м. д.: 15.97 (Z), 19.20 (E). Масс-спектр (HRMS-ESI), m/z : 426.1316 [$M + H$]⁺ (вычислено для C₁₉H₂₄NO₈P: 426.1312).

4,4-Диэтил-(5Z)-5-[(диметоксифосфорил)метилен]-2-фенил-2-оксазолин-4,4-дикарбоксилат (4д). Реакцию проводили в ацетонитриле при 20°C в течение 15 ч, очистка кристаллизацией из смеси диэтиловый эфир–гексан, 1:1. Выход 56%, белые кристаллы, т. пл. 68–69°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 822, 1022, 1213, 1254, 1283, 1647, 1738, 2932, 2949, 2984. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: изомер **(Z)-4д**, 1.32 т (6H, CH₃, ³J_{HH} 7.1 Гц), 3.81 д (6H, CH₃O, ³J_{HH} 11.5 Гц), 4.27–4.38 м (4H, CH₂), 5.56 д (1H, PCH=, ²J_{HP} 7.3 Гц), 7.48 м (2H, C^{3',5'}H^{Ar}), 7.60 м (1H, C^{4'}H^{Ar}), 8.12 д. д (2H, C^{2',6'}H^{Ar}, ³J_{HH} 8.6, ⁴J_{HH} 1.3 Гц); изомер **(E)-4д**, 5.70 д (1H, PCH=, ²J_{HP} 5.2 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ _C, м. д.: 13.93 (2CH₃), 52.68 д (2CH₃O, ²J_{CP} 5.3 Гц), 63.56 (2CH₂), 84.29 д (C⁴, ³J_{CP} 12.4 Гц), 91.43 д (PCH=, ¹J_{CP} 190.0 Гц), 124.56 (ArC^{1'}), 128.80 (ArC^{3',5'}), 129.13 (ArC^{2',6'}), 133.43 (ArC^{4'}), 161.86 д (C⁵, ²J_{CP} 3.5 Гц), 164.74 д (2CO₂, ⁴J_{CP} 3.0 Гц), 165.41 (C²). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃), δ _P, м. д.: 15.87 (Z), 19.10 (E). Масс-спектр (HRMS-ESI), m/z : 412.1155 [$M + H$]⁺ (вычислено для C₁₈H₂₂NO₈P: 412.1156).

4,4-Диэтил-5-[(диметоксифосфорил)метилен]-2-(2-хлорфенил)-2-оксазолин-4,4-дикарбоксилат (4е). Реакцию проводили в ацетонитриле при 20°C в течение 28 ч, очистка хроматографией. Выход 22%, светло-желтое масло, Z:E = 81:19. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: изомер

(Z)-4е, 1.33 т (6H, CH₃, ³J_{HH} 7.1 Гц), 3.79 д (6H, CH₃O, ³J_{HH} 11.5 Гц), 4.28–4.38 м (4H, CH₂), 5.58 д (1H, PCH=, ²J_{HP} 7.1 Гц), 7.33–7.40 м (1H), 7.45–7.53 м (2H), 7.96 д. д (1H, C^{6'}H^{Ar}, ³J_{HH} 8.0, ⁴J_{HH} 1.4 Гц); изомер **(E)-4е**, 5.70 д (1H, PCH=, ²J_{HP} 5.0 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ _C, м. д.: изомер **(Z)-4е**, 14.03 (2CH₃), 52.84 д (2CH₃O, ²J_{CP} 5.7 Гц), 63.74 (2CH₂), 84.35 д (C⁴, ³J_{CP} 12.2 Гц), 91.92 д (PCH=, ¹J_{CP} 189.2 Гц), 124.37 (ArC^{1'}), 126.96 (CH^{Ar}), 131.32 (CH^{Ar}), 132.43 (ArC^{6'}), 133.50 (CH^{Ar}), 134.57 (ArC^{2'}), 161.41 д (C⁵, ²J_{CP} 3.6 Гц), 164.21 (C²), 164.55 д (2CO₂, ⁴J_{CP} 3.2 Гц). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃), δ _P, м. д.: 15.51 (Z), 18.77 (E). Масс-спектр (HRMS-ESI), m/z : 446.0765 [$M + H$]⁺ (вычислено для C₁₈H₂₁ClNO₈P: 446.0766).

4,4-диэтил-(5Z)-5-[(диметоксифосфорил)метилен]-2-(4-хлорфенил)-2-оксазолин-4,4-дикарбоксилат (4ж). Реакцию проводили в ацетонитриле при 20°C в течение 24 ч, очистка кристаллизацией из смеси дихлорметан–гексан, 1:1. Выход 58%, белые кристаллы, т. пл. 111–112°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 829, 1026, 1094, 1246, 1285, 1647, 1742, 2951, 2984. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: изомер **(Z)-4ж**, 1.32 т (6H, CH₃, ³J_{HH} 7.2 Гц), 3.80 д (6H, CH₃O, ³J_{HH} 11.5 Гц), 4.26–4.39 м (4H, CH₂), 5.56 д (1H, PCH=, ²J_{HP} 7.0 Гц), 7.46 д (2H, C^{3',5'}H^{Ar}, ³J_{HH} 8.6 Гц), 7.99 д (2H, C^{2',6'}H^{Ar}, ³J_{HH} 8.6 Гц); изомер **(E)-4ж**, 5.68 д (1H, PCH=, ²J_{HP} 5.0 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ _C, м. д.: 14.00 (2CH₃), 52.73 д (2CH₃O, ²J_{CP} 5.8 Гц), 63.70 (2CH₂), 84.36 д (C⁴, ³J_{CP} 11.8 Гц), 91.91 д (PCH=, ¹J_{CP} 192.4 Гц), 123.14 (ArC^{1'}), 129.27 (ArC^{3',5'}), 130.52 (ArC^{2',6'}), 139.97 (ArC^{4'}), 161.81 д (C⁵, ²J_{CP} 3.3 Гц), 164.66 (C²), 164.68 д (2CO₂, ⁴J_{CP} 3.0 Гц). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃), δ _P, м. д.: 15.62 (Z), 18.83 (E). Масс-спектр (HRMS-ESI), m/z : 446.0767 [$M + H$]⁺ (вычислено для C₁₈H₂₁ClNO₈P: 446.0766).

4,4-Диэтил-(5Z)-5-[(диметоксифосфорил)метилен]-2-(3-нитрофенил)-2-оксазолин-4,4-дикарбоксилат (4з). Реакцию проводили в дихлорметане при 20°C в течение 16 ч, очистка кристаллизацией из смеси дихлорметан–гексан, 1:1. Выход 39%, белые кристаллы, т. пл. 86–88°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 833, 1015, 1113, 1236, 1360, 1450, 1537, 1742, 2994. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: изомер **(Z)-4з**, 1.31 т (6H, CH₃, ³J_{HH} 7.1 Гц), 3.82 д (6H, CH₃O, ³J_{HH} 11.5 Гц), 4.27–4.38 м (4H, CH₂), 5.60 д (1H, PCH=, ²J_{HP} 6.8 Гц), 7.70 т

(1H, C^5H^{Ar} , $^3J_{HH}$ 8.0 Гц), 8.38–8.47 м (2H, $C^{4,6'}H^{Ar}$), 8.94 уш. с (1H, C^2H^{Ar}); изомер (**E**)-**4з**, 5.77 д (1H, $PCH=$, $^2J_{HP}$ 4.7 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C , м. д.: 13.99 ($2CH_3$), 52.82 д ($2CH_3O$, $^2J_{CP}$ 5.7 Гц), 63.88 ($2CH_2$), 84.30 д (C^4 , $^3J_{CP}$ 12.4 Гц), 92.93 д ($PCH=$, $^1J_{CP}$ 191.5 Гц), 124.14 ($^{Ar}C^{2'}$), 126.51 ($^{Ar}C^{1'}$), 127.76 ($^{Ar}C^{4'}$), 130.24 ($^{Ar}C^{5'}$), 134.66 ($^{Ar}C^{6'}$), 148.46 ($^{Ar}C^{3'}$), 161.26 д (C^5 , $^2J_{CP}$ 3.7 Гц), 163.51 (C^2), 164.35 д ($2CO_2$, $^4J_{CP}$ 3.2 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$), δ_P , м. д.: 15.17 (**Z**), 18.35 (**E**). Масс-спектр (HRMS-ESI), m/z : 479.0827 [$M + Na$] $^+$ (вычислено для $C_{18}H_{21}N_2O_{10}P$: 479.0826).

4,4-Диэтил-(5Z)-5-[(диметоксифосфорил)-метилен]-2-(4-нитрофенил)-2-оксазолин-4,4-дикарбоксилат (4и). Реакцию проводили в дихлорметане при 20°C в течение 16 ч, очистка кристаллизацией из смеси дихлорметан–гексан, 1:1. Выход 72%, белые кристаллы, т. пл. 117–119°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 833, 851, 1026, 1101, 1242, 1521, 1738, 2361, 2982. Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: изомер (**Z**)-**4и**, 1.33 т (6H, CH_3 , $^3J_{HH}$ 7.2 Гц), 3.82 д (6H, CH_3O , $^3J_{HP}$ 11.5 Гц), 4.28–4.40 м (4H, CH_2), 5.62 д (1H, $PCH=$, $^2J_{HP}$ 6.7 Гц), 8.32 м (4H, CH^{Ar}); изомер (**E**)-**4и**, 5.76 д (1H, $PCH=$, $^2J_{HP}$ 4.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C , м. д.: 13.98 ($2CH_3$), 52.78 д ($2CH_3O$, $^2J_{CP}$ 5.8 Гц), 63.90 ($2CH_2$), 84.39 д (C^4 , $^3J_{CP}$ 12.5 Гц), 92.88 д ($PCH=$, $^1J_{CP}$ 189.9 Гц), 123.98 ($^{Ar}C^{3',5'}$), 130.26 ($^{Ar}C^{1'}$), 130.33 ($^{Ar}C^{2',6'}$), 150.69 ($^{Ar}C^{4'}$), 161.44 д (C^5 , $^2J_{CP}$ 3.3 Гц), 163.70 (C^2), 164.28 д ($2CO_2$, $^4J_{CP}$ 3.0 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$), δ_P , м. д.: 15.15 (**Z**), 18.35 (**E**). Масс-спектр (HRMS-ESI), m/z : 479.0827 [$M + Na$] $^+$ (вычислено для $C_{18}H_{21}N_2O_{10}P$: 479.0826).

4,4-Диэтил-(5Z)-5-[(диметоксифосфорил)-метилен]-2-(3,5-динитрофенил)-2-оксазолин-4,4-дикарбоксилат (4к). Реакцию проводили в ацетонитриле при 20°C в течение 24 ч, очистка хроматографией. Выход 55%, светло-желтое масло, $Z:E = 94:6$. Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: изомер (**Z**)-**4к**, 1.32 т (6H, CH_3 , $^3J_{HH}$ 7.1 Гц), 3.83 д (6H, CH_3O , $^3J_{HP}$ 11.5 Гц), 4.27–4.39 м (4H, CH_2), 5.66 д (1H, $PCH=$, $^2J_{HP}$ 6.4 Гц), 9.20 д (2H, CH^{Ar} , $^4J_{HH}$ 2.0 Гц), 9.22 т (1H, CH^{Ar} , $^4J_{HH}$ 2.0 Гц); изомер (**E**)-**4к**, 5.83 д (1H, $PCH=$, $^2J_{HP}$ 4.3 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C , м. д.: 13.97 ($2CH_3$), 52.89 д ($2CH_3O$, $^2J_{CP}$ 5.7 Гц), 64.10 ($2CH_2$), 84.26 д (C^4 , $^3J_{CP}$ 12.2 Гц), 94.28 д ($PCH=$, $^1J_{CP}$ 191.5 Гц), 122.60 ($^{Ar}C^{4'}$), 128.47 ($^{Ar}C^{1'}$), 128.76 ($^{Ar}C^{2',6'}$), 148.89 ($^{Ar}C^{3',5'}$), 160.51 д

(C^5 , $^2J_{CP}$ 4.0 Гц), 161.79 (C^2), 163.90 д ($2CO_2$, $^4J_{CP}$ 3.2 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$), δ_P , м. д.: 14.47 (**Z**), 17.67 (**E**). Масс-спектр (HRMS-ESI), m/z : 502.0865 [$M + H$] $^+$ (вычислено для $C_{18}H_{20}N_3O_{12}P$: 502.0857).

4,4-Диэтил-(5Z)-2-(4-нитрофенил)-5-[(диэтоксифосфорил)метилен]-2-оксазолин-4,4-дикарбоксилат (4л) получали по аналогичной методике из диэтил(хлорэтинил)фосфоната **1б** и пропандиоата **2и**. Реакцию проводили в дихлорметане при 20°C в течение 16 ч, очистка хроматографией, затем кристаллизацией из смеси дихлорметан–гексан, 1:2. Выход 34%, белые кристаллы, т. пл. 90–91°C. Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: изомер (**Z**)-**4л**, 1.32 т (6H, $CO_2CH_2CH_3$, $^3J_{HH}$ 7.2 Гц), 1.36 т [6H, $P(O)(OCH_2CH_3)_2$, $^3J_{HH}$ 7.1 Гц], 4.12–4.22 м [4H, $P(O)(OCH_2CH_3)_2$], 4.28–4.40 м (4H, $CO_2CH_2CH_3$), 5.63 д (1H, $PCH=$, $^2J_{HP}$ 6.6 Гц), 8.32 м (4H, CH^{Ar}); изомер (**E**)-**4л**, 5.76 д (1H, $PCH=$, $^2J_{HP}$ 4.5 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C , м. д.: 14.03 ($2CO_2CH_2CH_3$), 16.52 д [$P(O)(OCH_2CH_3)_2$, $^3J_{CP}$ 6.4 Гц], 62.37 д [$P(O)(OCH_2CH_3)_2$, $^2J_{CP}$ 5.5 Гц], 63.88 ($2CO_2CH_2CH_3$), 84.36 д (C^4 , $^3J_{CP}$ 12.4 Гц), 94.52 д ($PCH=$, $^1J_{CP}$ 189.8 Гц), 124.01 ($^{Ar}C^{3',5'}$), 130.38 ($^{Ar}C^{2',6'}$), 130.43 ($^{Ar}C^{1'}$), 150.75 ($^{Ar}C^{4'}$), 160.78 д (C^5 , $^2J_{CP}$ 3.3 Гц), 163.84 (C^2), 164.44 д ($2CO_2$, $^4J_{CP}$ 3.0 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$), δ_P , м. д.: 12.05 (**Z**), 15.54 (**E**). Масс-спектр (HRMS-ESI), m/z : 485.1322 [$M + H$] $^+$ (вычислено для $C_{20}H_{25}N_2O_{10}P$: 485.1320).

Общая методика синтеза 2-замещенных 5-(диметоксифосфорилметил)-4-этоксикарболил-1,3-оксазолов 5а–л. К раствору оксазолина **4** (0.70 ммоль) в 5 мл ацетонитрила добавляли $Ca(OH)_2$ (0.10 г, 1.35 ммоль) и 0.25 мл воды. Смесь кипятили при перемешивании 2 ч, затем фильтровали и упаривали в вакууме. Остаток хроматографировали на силикагеле (элюент – дихлорметан) или перекристаллизовывали (**4г**, **д**, **ж**, **з**, **и**).

Этил-5-[(диметоксифосфорил)метил]-2-метил-1,3-оксазол-4-карбоксилат (5а). Выход 67%, бесцветное масло. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 849, 1020, 1184, 1256, 1375, 1618, 1709, 2982. Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 1.30 т (3H, $CO_2CH_2CH_3$, $^3J_{HH}$ 7.2 Гц), 2.41 д (3H, CH_3 , $^6J_{HP}$ 1.2 Гц), 3.63 д (2H, PCH_2 , $^2J_{HP}$ 22.0 Гц), 3.69 д (6H, CH_3O , $^3J_{HP}$ 11.2 Гц), 4.30 к (2H, OCH_2 , $^3J_{HH}$ 7.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C , м. д.: 13.84 (CH_3), 14.28 ($CO_2CH_2CH_3$), 23.91 д (PCH_2 , $^1J_{CP}$ 140.9 Гц), 53.04 д ($2CH_3O$, $^2J_{CP}$ 6.2 Гц), 61.12 (OCH_2), 128.94 д (C^4 , $^3J_{CP}$

9.1 Гц), 149.71 д (C^5 , $^2J_{CP}$ 13.9 Гц), 160.73 д (C^2 , $^4J_{CP}$ 2.0 Гц), 161.78 д (CO_2 , $^4J_{CP}$ 2.9 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$): δ_P 23.13 м. д. Масс-спектр (HRMS-ESI), m/z : 300.0605 [$M + Na$] $^+$ (вычислено для $C_{10}H_{16}NO_6P$: 300.0607).

Этил-5-[(диметоксифосфорил)метил]-2-(2-метилфенил)-1,3-оксазол-4-карбоксилат (5б). Выход 79%, бесцветное масло. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 837, 1024, 1143, 1184, 1267, 1375, 1612, 1709, 1736, 2957. Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 1.39 т (3H, CH_3 , $^3J_{HH}$ 7.1 Гц), 2.65 с (3H, CH_3^{Ar}), 3.76 д (6H, CH_3O , $^3J_{HP}$ 11.2 Гц), 3.80 д (2H, $PClH_2$, $^2J_{HP}$ 21.2 Гц), 4.40 к (2H, OCH_2 , $^3J_{HH}$ 7.1 Гц), 7.21–7.27 м (2H, $C^{3',5'}H^{Ar}$), 7.32 м (1H, C^4H^{Ar}), 7.96 д (1H, C^6H^{Ar} , $^3J_{HH}$ 7.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C , м. д.: 14.39 (CH_3), 21.73 ($^{Ar}CH_3$), 24.49 д ($PClH_2$, $^1J_{CP}$ 140.6 Гц), 53.12 д ($2CH_3O$, $^2J_{CP}$ 6.6 Гц), 61.31 (OCH_2), 125.48 ($^{Ar}C^1$), 126.00 ($^{Ar}C^5$), 129.40 ($^{Ar}C^6$), 130.05 д (C^4 , $^3J_{CP}$ 8.8 Гц), 130.70 ($^{Ar}C^4$), 131.62 ($^{Ar}C^3$), 137.80 ($^{Ar}C^2$), 149.49 д (C^5 , $^2J_{CP}$ 14.1 Гц), 161.32 д (C^2 , $^4J_{CP}$ 1.9 Гц), 162.05 д (CO_2 , $^4J_{CP}$ 2.9 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$): δ_P 23.14 м. д. Масс-спектр (HRMS-ESI), m/z : 354.1100 [$M + H$] $^+$ (вычислено для $C_{16}H_{20}NO_6P$: 354.1101).

Этил-5-[(диметоксифосфорил)метил]-2-(3-метилфенил)-1,3-оксазол-4-карбоксилат (5в). Выход 71%, бесцветное масло. Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 1.41 т (3H, CH_3 , $^3J_{HH}$ 7.1 Гц), 2.39 с (3H, CH_3^{Ar}), 3.78 д (6H, CH_3O , $^3J_{HP}$ 11.1 Гц), 3.81 д (2H, $PClH_2$, $^2J_{HP}$ 21.8 Гц), 4.43 к (2H, OCH_2 , $^3J_{HH}$ 7.1 Гц), 7.27 д (1H, C^4H^{Ar} , $^3J_{HH}$ 7.6 Гц), 7.33 т (1H, C^5H^{Ar} , $^3J_{HH}$ 7.6 Гц), 7.85 д (1H, C^6H^{Ar} , $^3J_{HH}$ 7.6 Гц), 7.92 с (1H, C^2H^{Ar}). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C , м. д.: 14.40 (CH_3), 21.29 ($^{Ar}CH_3$), 24.37 д ($PClH_2$, $^1J_{CP}$ 140.9 Гц), 53.19 д ($2CH_3O$, $^2J_{CP}$ 6.6 Гц), 61.40 (OCH_2), 123.90 ($^{Ar}C^6$), 126.12 ($^{Ar}C^1$), 127.38 ($^{Ar}C^2$), 128.71 ($^{Ar}C^5$), 130.28 д (C^4 , $^3J_{CP}$ 8.9 Гц), 131.97 ($^{Ar}C^4$), 138.67 ($^{Ar}C^3$), 149.74 д (C^5 , $^2J_{CP}$ 13.9 Гц), 160.98 д (C^2 , $^4J_{CP}$ 2.1 Гц), 161.95 д (CO_2 , $^4J_{CP}$ 2.8 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$): δ_P 22.95 м. д. Масс-спектр (HRMS-ESI), m/z : 354.1105 [$M + H$] $^+$ (вычислено для $C_{16}H_{20}NO_6P$: 354.1101).

Этил-5-[(диметоксифосфорил)метил]-2-(4-метилфенил)-1,3-оксазол-4-карбоксилат (5г). Выход 80%, белые кристаллы, т. пл. 87–88°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 810, 1007, 1041, 1155, 1198, 1252, 1329, 1373, 1503, 1614, 1705, 2905, 2994. Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 1.40 т (3H, CH_3 ,

$^3J_{HH}$ 7.1 Гц), 2.38 с (3H, CH_3^{Ar}), 3.77 д (6H, CH_3O , $^3J_{HP}$ 11.1 Гц), 3.80 д (2H, $PClH_2$, $^2J_{HP}$ 21.8 Гц), 4.41 к (2H, OCH_2 , $^3J_{HH}$ 7.1 Гц), 7.24 д (2H, $C^{3',5'}H^{Ar}$, $^3J_{HH}$ 8.1 Гц), 7.94 д (2H, $C^{2',6'}H^{Ar}$, $^3J_{HH}$ 8.1 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C , м. д.: 14.43 (CH_3), 21.65 ($^{Ar}CH_3$), 24.39 д ($PClH_2$, $^1J_{CP}$ 140.8 Гц), 53.25 д ($2CH_3O$, $^2J_{CP}$ 6.6 Гц), 61.46 (OCH_2), 123.58 ($^{Ar}C^1$), 126.83 ($^{Ar}C^{2',6'}$), 129.59 ($^{Ar}C^{3',5'}$), 130.27 д (C^4 , $^3J_{CP}$ 9.0 Гц), 141.68 ($^{Ar}C^4$), 149.53 д (C^5 , $^2J_{CP}$ 14.2 Гц), 161.11 д (C^2 , $^4J_{CP}$ 1.8 Гц), 162.05 д (CO_2 , $^4J_{CP}$ 2.7 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$): δ_P 23.09 м. д. Масс-спектр (HRMS-ESI), m/z : 354.1105 [$M + H$] $^+$ (вычислено для $C_{16}H_{20}NO_6P$: 354.1101).

Этил-5-[(диметоксифосфорил)метил]-2-фенил-1,3-оксазол-4-карбоксилат 5д. Выход 78%, белые кристаллы, т. пл. 91–92°C (гексан–диэтиловый эфир). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 812, 1018, 1047, 1153, 1188, 1250, 1323, 1377, 1724, 2924, 2982. Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 1.37 т (3H, CH_3 , $^3J_{HH}$ 7.1 Гц), 3.75 д (6H, CH_3O , $^3J_{HP}$ 11.1 Гц), 3.78 д (2H, $PClH_2$, $^2J_{HP}$ 22.0 Гц), 4.39 к (2H, OCH_2 , $^3J_{HH}$ 7.1 Гц), 7.37–7.46 м (3H, CH^{Ar}), 7.99–8.07 м (2H, $C^{2',6'}H^{Ar}$). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C , м. д.: 14.36 (CH_3), 24.34 д ($PClH_2$, $^1J_{CP}$ 140.7 Гц), 53.15 д ($2CH_3O$, $^2J_{CP}$ 6.4 Гц), 61.38 (OCH_2), 126.23 ($^{Ar}C^1$), 126.76 ($^{Ar}C^{2',6'}$), 128.79 ($^{Ar}C^{3',5'}$), 130.31 д (C^4 , $^3J_{CP}$ 9.0 Гц), 131.12 ($^{Ar}C^4$), 149.83 д (C^5 , $^2J_{CP}$ 14.1 Гц), 160.74 д (C^2 , $^4J_{CP}$ 1.9 Гц), 161.88 д (CO_2 , $^4J_{CP}$ 2.7 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$): δ_P 22.91 м. д. Масс-спектр (HRMS-ESI), m/z : 340.0949 [$M + H$] $^+$ (вычислено для $C_{15}H_{18}NO_6P$: 340.0945).

Этил-5-[(диметоксифосфорил)метил]-2-(2-хлорфенил)-1,3-оксазол-4-карбоксилат (5е). Выход 65%, белые кристаллы, т. пл. 35–36°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 837, 1020, 1059, 1186, 1242, 1275, 1377, 1736, 2905, 2955, 2994. Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 1.41 т (3H, CH_3 , $^3J_{HH}$ 7.1 Гц), 3.79 д (6H, CH_3O , $^3J_{HP}$ 11.1 Гц), 3.83 д (2H, $PClH_2$, $^2J_{HP}$ 22.0 Гц), 4.43 к (2H, OCH_2 , $^3J_{HH}$ 7.1 Гц), 7.35 д. т (1H, C^5H^{Ar} , $^3J_{HH}$ 7.5, $^4J_{HH}$ 1.1 Гц), 7.40 д. т (1H, C^4H^{Ar} , $^3J_{HH}$ 7.5, $^4J_{HH}$ 1.7 Гц), 7.49 д. д (1H, C^6H^{Ar} , $^3J_{HH}$ 7.8, $^4J_{HH}$ 1.0 Гц), 8.00 д. д (1H, C^6H^{Ar} , $^3J_{HH}$ 7.7, $^4J_{HH}$ 1.7 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C , м. д.: 14.47 (CH_3), 24.41 д ($PClH_2$, $^1J_{CP}$ 140.4 Гц), 53.27 д ($2CH_3O$, $^2J_{CP}$ 6.3 Гц), 61.54 (OCH_2), 125.60 ($^{Ar}C^1$), 126.97 ($^{Ar}C^5$), 130.26 д (C^4 , $^3J_{CP}$ 8.7 Гц), 131.17 ($^{Ar}C^3$), 131.70 ($^{Ar}C^6$), 131.92 ($^{Ar}C^4$), 132.97 ($^{Ar}C^2$), 150.58 д (C^5 , $^2J_{CP}$ 13.9 Гц), 159.00 д (C^2 , $^4J_{CP}$

2.0 Гц), 161.89 д (CO_2 , $^4J_{\text{CP}}$ 2.6 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 22.77 м. д. Масс-спектр (HRMS-ESI), m/z : 374.0554 [$M + \text{H}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{ClNO}_6\text{P}$: 374.0555).

Этил-5-[(диметоксифосфорил)метил]-2-(4-хлорфенил)-1,3-оксазол-4-карбоксилат (5ж). Выход 78%, белые кристаллы, т. пл. 123–124°C (ацетон). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 810, 1010, 1045, 1157, 1198, 1252, 1325, 1373, 1487, 1611, 1707, 2984. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.41 т (3H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.1 Гц), 3.78 д (6H, CH_3O , $^3J_{\text{HP}}$ 11.1 Гц), 3.80 д (2H, PCH_2 , $^2J_{\text{HP}}$ 22.2 Гц), 4.43 к (2H, OCH_2 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.1 Гц), 7.43 д (2H, $\text{C}^{3',5'}\text{H}^{\text{Ar}}$, $^3J_{\text{HH}}$ 8.6 Гц), 8.00 д (2H, $\text{C}^{2',6'}\text{H}^{\text{Ar}}$, $^3J_{\text{HH}}$ 8.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 14.39 (CH_3), 24.40 д (PCH_2 , $^1J_{\text{CP}}$ 141.0 Гц), 53.22 д ($2\text{CH}_3\text{O}$, $^2J_{\text{CP}}$ 6.6 Гц), 61.52 (OCH_2), 124.77 ($\text{ArC}^{1'}$), 128.10 ($\text{ArC}^{2',6'}$), 129.20 ($\text{ArC}^{3',5'}$), 130.49 д (C^4 , $^3J_{\text{CP}}$ 8.8 Гц), 137.38 ($\text{ArC}^{4'}$), 150.10 д (C^5 , $^2J_{\text{CP}}$ 13.9 Гц), 159.89 д (C^2 , $^4J_{\text{CP}}$ 1.9 Гц), 161.79 д (CO_2 , $^4J_{\text{CP}}$ 2.7 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 22.77 м. д. Масс-спектр (HRMS-ESI), m/z : 374.0559 [$M + \text{H}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{ClNO}_6\text{P}$: 374.0555).

Этил-5-[(диметоксифосфорил)метил]-2-(3-нитрофенил)-1,3-оксазол-4-карбоксилат (5з). Выход 81%, белые кристаллы, т. пл. 167–168°C (Et_2O). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 841, 1020, 1043, 1186, 1248, 1327, 1348, 1526, 1736, 2982. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.44 т (3H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.1 Гц), 3.82 д (6H, CH_3O , $^3J_{\text{HP}}$ 11.2 Гц), 3.85 д (2H, PCH_2 , $^2J_{\text{HP}}$ 22.0 Гц), 4.46 к (2H, OCH_2 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.1 Гц), 7.68 т (1H, $\text{C}^{5'}\text{H}^{\text{Ar}}$, $^3J_{\text{HH}}$ 8.1 Гц), 8.34 д. д. д (1H, $\text{C}^{4'}\text{H}^{\text{Ar}}$, $^3J_{\text{HH}}$ 8.2, $^4J_{\text{HH}}$ 1.0, $^4J_{\text{HH}}$ 2.2 Гц), 8.43 д. т (1H, $\text{C}^{6'}\text{H}^{\text{Ar}}$, $^3J_{\text{HH}}$ 7.9, $^4J_{\text{HH}}$ 1.2 Гц), 8.91 т (1H, $\text{C}^{2'}\text{H}^{\text{Ar}}$, $^4J_{\text{HH}}$ 1.9 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 14.43 (CH_3), 24.54 д (PCH_2 , $^1J_{\text{CP}}$ 141.1 Гц), 53.33 д ($2\text{CH}_3\text{O}$, $^2J_{\text{CP}}$ 6.6 Гц), 61.76 (OCH_2), 121.73 ($\text{ArC}^{2'}$), 125.59 ($\text{ArC}^{4'}$), 127.97 ($\text{ArC}^{1'}$), 130.20 ($\text{ArC}^{5'}$), 130.87 д (C^4 , $^3J_{\text{CP}}$ 8.8 Гц), 132.39 ($\text{ArC}^{6'}$), 148.67 ($\text{ArC}^{3'}$), 150.99 д (C^5 , $^2J_{\text{CP}}$ 13.9 Гц), 158.53 д (C^2 , $^4J_{\text{CP}}$ 2.1 Гц), 161.58 д (CO_2 , $^4J_{\text{CP}}$ 2.9 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 22.52 м. д. Масс-спектр (HRMS-ESI), m/z : 407.0629 [$M + \text{Na}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_8\text{P}$: 407.0615).

Этил-5-[(диметоксифосфорил)метил]-2-(4-нитрофенил)-1,3-оксазол-4-карбоксилат (5и). а. Получали по общей методике. Выход 82%, белые кристаллы, т. пл. 120–121°C (дихлорметан-гексан). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 866, 978, 1009, 1057, 1254, 1341, 1520, 1603, 1705, 2361, 2985. Спектр

ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.43 т (3H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.1 Гц), 3.80 д (6H, CH_3O , $^3J_{\text{HP}}$ 11.1 Гц), 3.84 д (2H, PCH_2 , $^2J_{\text{HP}}$ 21.8 Гц), 4.46 к (2H, OCH_2 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.1 Гц), 8.26 д (2H, $\text{C}^{2',6'}\text{H}^{\text{Ar}}$, $^3J_{\text{HH}}$ 9.0 Гц), 8.32 д (2H, $\text{C}^{3',5'}\text{H}^{\text{Ar}}$, $^3J_{\text{HH}}$ 9.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 14.29 (CH_3), 24.41 д (PCH_2 , $^1J_{\text{CP}}$ 140.9 Гц), 53.21 д ($2\text{CH}_3\text{O}$, $^2J_{\text{CP}}$ 6.6 Гц), 61.63 (OCH_2), 124.11 ($\text{ArC}^{3',5'}$), 127.54 ($\text{ArC}^{2',6'}$), 131.01 д (C^4 , $^3J_{\text{CP}}$ 8.8 Гц), 131.58 ($\text{ArC}^{1'}$), 149.03 ($\text{ArC}^{4'}$), 151.24 д (C^5 , $^2J_{\text{CP}}$ 13.7 Гц), 158.50 д (C^2 , $^4J_{\text{CP}}$ 2.1 Гц), 161.38 д (CO_2 , $^4J_{\text{CP}}$ 2.7 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 22.38 м. д. Масс-спектр (HRMS-ESI), m/z : 383.0624 [$M - \text{H}$] $^-$ (вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_8\text{P}$: 383.0639).

б. Метод без выделения оксазолина **4и**. Смесь 1,3-диэтил-2-(4-нитробензоиламино)пропандиоата **2и** (0.35 г, 1.0 ммоль), диметил(хлорэтинил)-фосфоната **1а** (0.34 г, 2.0 ммоль, 2 экв.) и сухого K_2CO_3 (0.28 г, 2.0 ммоль) в 4 мл безводного ацетонитрила перемешивали при 20°C в течение 16 ч, затем добавляли 4 капли воды (иначе осадок очень плохо фильтруется), перемешивали еще 2 мин и фильтровали. Осадок на фильтре промывали 2 мл ацетонитрила. К полученному раствору добавляли $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (0.10 г, 1.35 ммоль) и 0.25 мл воды. Смесь кипятили при перемешивании 2 ч, затем фильтровали и упаривали в вакууме. Остаток хроматографировали на силикагеле (элюент – дихлорметан). Выход 0.27 г (70%).

Этил-5-[(диметоксифосфорил)метил]-2-(3,5-динитрофенил)-1,3-оксазол-4-карбоксилат (5к). Выход 62%, светло-желтые кристаллы, т. пл. 95–97°C (ацетон-гексан). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 712, 826, 1028, 1248, 1344, 1539, 1709, 2961, 3076. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.45 т (3H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.1 Гц), 3.82 д (6H, CH_3O , $^3J_{\text{HP}}$ 11.2 Гц), 3.87 д (2H, PCH_2 , $^2J_{\text{HP}}$ 22.3 Гц), 4.47 к (2H, OCH_2 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.1 Гц), 9.11 т (1H, $\text{C}^{4'}\text{H}^{\text{Ar}}$, $^4J_{\text{HH}}$ 2.0 Гц), 9.20 д (2H, $\text{C}^{2',6'}\text{H}^{\text{Ar}}$, $^4J_{\text{HH}}$ 2.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 14.40 (CH_3), 24.62 д (PCH_2 , $^1J_{\text{CP}}$ 140.7 Гц), 53.53 д ($2\text{CH}_3\text{O}$, $^2J_{\text{CP}}$ 6.6 Гц), 62.05 (OCH_2), 120.34 ($\text{ArC}^{4'}$), 126.41 ($\text{ArC}^{2',6'}$), 129.67 ($\text{ArC}^{1'}$), 131.44 д (C^4 , $^3J_{\text{CP}}$ 8.9 Гц), 149.13 ($\text{ArC}^{3',5'}$), 151.95 д (C^5 , $^2J_{\text{CP}}$ 13.9 Гц), 156.59 д (C^2 , $^4J_{\text{CP}}$ 2.2 Гц), 161.19 д (CO_2 , $^4J_{\text{CP}}$ 2.7 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 22.23 м. д. Масс-спектр (HRMS-ESI), m/z : 430.0644 [$M + \text{H}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_{10}\text{P}$: 430.0646).

Этил-2-(4-нитрофенил)-5-[(диэтоксифосфорил)метил]-1,3-оксазол-4-карбоксилат (5л).

Выход 82%, белые кристаллы, т. пл. 87–88°C (дихлорметан–гексан). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.31 т [6H, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}}$ 7.1 Гц], 1.44 т (3H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $^3J_{\text{HH}}$ 7.1 Гц), 3.83 д (2H, PCH_2 , $^2J_{\text{HP}}$ 22.1 Гц), 4.09–4.22 м [4H, $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$], 4.45 к (2H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $^3J_{\text{HH}}$ 7.1 Гц), 8.26 д (2H, $\text{C}^{2',6'}\text{H}^{\text{Ar}}$, $^3J_{\text{HH}}$ 9.0 Гц), 8.33 д (2H, $\text{C}^{3',5'}\text{H}^{\text{Ar}}$, $^3J_{\text{HH}}$ 9.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 14.48 ($\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 16.52 д [$\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{CP}}$ 6.4 Гц], 25.61 д (PCH_2 , $^1J_{\text{CP}}$ 140.4 Гц), 61.79 ($\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 62.92 д [$\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, $^2J_{\text{CP}}$ 6.6 Гц], 124.34 ($\text{ArC}^{3',5'}$), 127.68 ($\text{ArC}^{2',6'}$), 131.14 д (C^4 , $^3J_{\text{CP}}$ 8.8 Гц), 131.82 ($\text{ArC}^{1'}$), 149.24 ($\text{ArC}^{4'}$), 151.80 д (C^5 , $^2J_{\text{CP}}$ 13.9 Гц), 158.64 д (C^2 , $^4J_{\text{CP}}$ 2.2 Гц), 161.61 д (CO_2 , $^4J_{\text{CP}}$ 2.8 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 19.65 м. д.

Этил-2-(4-хлорфенил)-5-[2-(4-хлорфенил)-этинил]-1,3-оксазол-4-карбоксилат (6). Смесь соединения **5ж** (90 мг, 0.24 ммоль), 4-хлорбензальдегида (34 мг, 0.24 ммоль) и K_2CO_3 (66 мг, 0.48 ммоль) в 4 мл безводного ацетонитрила перемешивали и кипятили 24 ч, после чего фильтровали через целит. Раствор упаривали в вакууме. Твердый желтый остаток, 80 мг, представляет собой сырое соединение **6** ($E:Z = 80:20$). После перекристаллизации из смеси дихлорметан–гексан получен чистый (E)-изомер (**E**)-**6**. Выход 45% (42 мг), светло-желтые кристаллы, т. пл. 168–172°C (дихлорметан–гексан). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 810, 964, 1010, 1057, 1080, 1202, 1375, 1406, 1481, 1703, 2361. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: изомер (**E**)-**6**, 1.47 т (3H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.1 Гц), 4.48 к (2H, OCH_2 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.1 Гц), 7.36 д (1H, $\text{CH}=\text{CH}$, $^3J_{\text{HH}}$ 16.4 Гц), 7.38 д (2H, $^3J_{\text{HH}}$ 8.5 Гц), 7.47 д (2H, $^3J_{\text{HH}}$ 8.7 Гц), 7.52 д (2H, $^3J_{\text{HH}}$ 8.5 Гц), 7.63 д (1H, $\text{CH}=\text{CH}$, $^3J_{\text{HH}}$ 16.4 Гц), 8.10 д (2H, $^3J_{\text{HH}}$ 8.7 Гц); изомер (**Z**)-**6**, 6.87 д (1H, $\text{CH}=\text{CH}$, $^3J_{\text{HH}}$ 12.5 Гц), 7.14 д (1H, $\text{CH}=\text{CH}$, $^3J_{\text{HH}}$ 12.5 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 14.58 (CH_3), 61.64 (OCH_2), 113.69 ($\text{CH}=\text{CH}$), 124.92, 128.38, 128.61, 129.13, 129.33, 129.35, 133.42 ($\text{CH}=\text{CH}$), 134.36, 135.24, 137.61, 154.44, 159.25, 162.18 (CO_2). Масс-спектр (HRMS-ESI), m/z : 388.0507 и 390.0483 [$M + \text{H}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{NO}_3$: 388.0502 и 390.0476).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Викторов Николай Борисович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8369-2537>

Догадина Альбина Владимировна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2853-0324>

Степаков Александр Владимирович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9470-1710>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание FSEN-2023-0002) с использованием оборудования Инжинирингового центра Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проведены с использованием оборудования Ресурсного центра Санкт-Петербургского государственного университета «Методы анализа состава вещества».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0044460X23120089 для авторизованных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yeh V., Iyengar R. // Compr. Heterocycl. Chem. III. 2008. Vol. 4. P. 487. doi 10.1016/b978-008044992-0.00404-1
2. Gant T.G., Meyers A.I. // Tetrahedron. 1994. Vol. 50. N 8. P. 2297. doi 10.1016/S0040-4020(01)86953-2
3. McManus H.A., Guiry P.J. // Chem. Rev. 2004. Vol. 104. N 9. P. 4151. doi 10.1021/cr040642v
4. Hargaden G.C., Guiry P.J. // Chem. Rev. 2009. Vol. 109. N 6. P. 2505. doi 10.1021/cr800400z
5. Kakkar S., Narasimhan B. // BMC Chem. 2019. Vol. 13. Article 16. doi 10.1186/s13065-019-0531-9
6. Abdurakhmanova E.R., Brusnakov M.Y., Golovchenko O.V., Pilyo S.G., Velychko N.V., Harden E.A., Prichard M.N., James S.H., Zhirnov V.V., Brovarets V.S. // Med. Chem. Res. 2020. Vol. 29. P. 1669. doi 10.1007/s00044-020-02593-6

7. Храпчихин В.А., Догадина А.В., Храпчихин А.В., Ионин Б.И. // ЖОХ. 2012. Т. 82. Вып. 4. С. 694; Khramchikhin V.A., Dogadina A.V., Khramchikhin A.V., Ionin B.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2012. Vol. 82. N 4. P. 776. doi 10.1134/S1070363212040299
8. Seitz Th., Baudoux J., Bekolo H., Cahard D., Plaquevent J.Ch., Lasne M.C., Rouden J. // Tetrahedron. 2006. Vol. 62. N 26. P. 6155. doi 10.1016/j.tet.2006.04.062
9. Varano F., Catarzi D., Squarzialupi L., Betti M., Vincenzi F., Ravani A., Varani K., Ben D., Thomas A., Volpini R., Colotta V. // Eur. J. Med. Chem. 2015. Vol. 96. N 26. P. 105. doi 10.1016/j.ejmech.2015.04.010

Reaction of Chloroethynylphosphonates with 1,3-Diethyl 2-(Acylamino)propanedioates

N. B. Viktorov^{a,*}, A. V. Dogadina^a, and A. V. Stepanov^{a,b}

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

^b St. Petersburg University, St. Petersburg, 199034 Russia

*e-mail: kolki@mail.ru

Received September 28, 2023; revised September 28, 2023; accepted October 31, 2023

Reaction of 2-(acylamino)malonic acids esters with chloroethynylphosphonates yielded 2-substituted (5*E/Z*)-5-(dialkoxyphosphoryl)methylidene-2-oxazoline-4,4-dicarboxylates, isomers of which could be separated. Following reaction of hydrolysis and decarboxylation affords 2-substituted 5-(dialkoxyphosphoryl)-methyl-1,3-oxazole-4-carboxylates.

Keywords: chloroethynylphosphonate, phosphorylated 2-oxazolines, phosphorylated 1,3-oxazoles, 2-acylamino-propanedioates

Supplementary Information

Reaction of chloroethynephosphonates with 1,3-diethyl 2-(acylamino)propanedioates

N.B. Viktorov^{a,*}, A.V. Dogadina^a, A.V. Stepanov^{a,b}

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

^b Saint-Petersburg State University, Universitetskaya nab. 7/9, St-Petersburg, 199034, Russia

*e-mail: kolki@mail.ru

Table of Contents

Figure S1.	¹ H NMR spectrum of compound 2b in CDCl ₃ (400 MHz)
Figure S2.	¹³ C NMR spectrum of compound 2b in CDCl ₃ (101 MHz)
Figure S3.	¹ H NMR spectrum of compound 2c in CDCl ₃ (400 MHz)
Figure S4.	¹³ C NMR spectrum of compound 2c in CDCl ₃ (101 MHz)
Figure S5.	¹ H NMR spectrum of compound 2d in CDCl ₃ (400 MHz)
Figure S6.	¹³ C NMR spectrum of compound 2d in CDCl ₃ (101 MHz)
Figure S7.	¹ H NMR spectrum of compound 2e in DMSO-d ₆ (400 MHz)
Figure S8.	¹³ C NMR spectrum of compound 2e in DMSO-d ₆ (101 MHz)
Figure S9.	¹ H NMR spectrum of compound 2f in CDCl ₃ (400 MHz)
Figure S10.	¹³ C NMR spectrum of compound 2f in CDCl ₃ (101 MHz)
Figure S11.	¹ H NMR spectrum of compound 2g in CDCl ₃ (400 MHz)
Figure S12.	¹³ C NMR spectrum of compound 2g in CDCl ₃ (101 MHz)
Figure S13.	¹ H NMR spectrum of compound 2h in CDCl ₃ (400 MHz)
Figure S14.	¹³ C NMR spectrum of compound 2h in CDCl ₃ (101 MHz)
Figure S15.	¹ H NMR spectrum of compound 2i in CDCl ₃ (400 MHz)
Figure S16.	¹³ C NMR spectrum of compound 2i in CDCl ₃ (101 MHz)
Figure S17.	¹ H NMR spectrum of compound 2j in CDCl ₃ (400 MHz)
Figure S18.	¹³ C NMR spectrum of compound 2j in CDCl ₃ (101 MHz)
Figure S19.	³¹ P NMR spectrum of compound 4a in CDCl ₃ (162 MHz)
Figure S20.	¹ H NMR spectrum of compound 4a in CDCl ₃ (400 MHz)
Figure S21.	¹³ C NMR spectrum of compound (Z)-4a in CDCl ₃ (101 MHz)
Figure S22.	³¹ P NMR spectrum of compound (E)-4a in CDCl ₃ (162 MHz)

Figure S23. ^1H NMR spectrum of compound **(E)-4a** in CDCl_3 (400 MHz)

Figure S24. ^{13}C NMR spectrum of compound **(E)-4a** in CDCl_3 (101 MHz)

Figure S25. ^{31}P NMR spectrum of compound **4b** in CDCl_3 (162 MHz)

Figure S26. ^1H NMR spectrum of compound **(Z)-4b** in CDCl_3 (400 MHz)

Figure S27. ^{13}C NMR spectrum of compound **(Z)-4b** in CDCl_3 (101 MHz)

Figure S28. ^{31}P NMR spectrum of compound **4c** in CDCl_3 (162 MHz)

Figure S29. ^1H NMR spectrum of compound **4c** in CDCl_3 (400 MHz)

Figure S30. ^{13}C NMR spectrum of compound **4c** in CDCl_3 (101 MHz)

Figure S31. ^{31}P NMR spectrum of compound **(Z)-4d** in CDCl_3 (162 MHz)

Figure S32. ^1H NMR spectrum of compound **(Z)-4d** in CDCl_3 (400 MHz)

Figure S33. ^{13}C NMR spectrum of compound **(Z)-4d** in CDCl_3 (101 MHz)

Figure S34. ^{31}P NMR spectrum of compound **(Z)-4e** in CDCl_3 (162 MHz)

Figure S35. ^1H NMR spectrum of compound **(Z)-4e** in CDCl_3 (400 MHz)

Figure S36. ^{13}C NMR spectrum of compound **(Z)-4e** in CDCl_3 (101 MHz)

Figure S37. ^{31}P NMR spectrum of compound **4f** in CDCl_3 (162 MHz)

Figure S38. ^1H NMR spectrum of compound **4f** in CDCl_3 (400 MHz)

Figure S39. ^{13}C NMR spectrum of compound **4f** in CDCl_3 (101 MHz)

Figure S40. ^{31}P NMR spectrum of compound **(Z)-4g** in CDCl_3 (162 MHz)

Figure S41. ^1H NMR spectrum of compound **(Z)-4g** in CDCl_3 (400 MHz)

Figure S42. ^{13}C NMR spectrum of compound **(Z)-4g** in CDCl_3 (101 MHz)

Figure S43. ^{31}P NMR spectrum of compound **(Z)-4h** in CDCl_3 (162 MHz)

Figure S44. ^1H NMR spectrum of compound **(Z)-4h** in CDCl_3 (400 MHz)

Figure S45. ^{13}C NMR spectrum of compound **(Z)-4h** in CDCl_3 (101 MHz)

Figure S46. ^{31}P NMR spectrum of compound **(Z)-4i** in CDCl_3 (162 MHz)

Figure S47. ^1H NMR spectrum of compound **(Z)-4i** in CDCl_3 (400 MHz)

Figure S48. ^{13}C NMR spectrum of compound **(Z)-4i** in CDCl_3 (101 MHz)

Figure S49. ^{31}P NMR spectrum of compound **4j** in CDCl_3 (162 MHz)

Figure S50. ^1H NMR spectrum of compound **4j** in CDCl_3 (400 MHz)

Figure S51. ^{13}C NMR spectrum of compound **4j** in CDCl_3 (101 MHz)

Figure S52. ^{31}P NMR spectrum of compound **(Z)-4k** in CDCl_3 (162 MHz)

Figure S53. ^1H NMR spectrum of compound **(Z)-4k** in CDCl_3 (400 MHz)

Figure S54. ^{13}C NMR spectrum of compound **(Z)-4k** in CDCl_3 (101 MHz)

Figure S55. ^{31}P NMR spectrum of compound **5a** in CDCl_3 (162 MHz)

Figure S56. ^1H NMR spectrum of compound **5a** in CDCl_3 (400 MHz)

Figure S57. ^{13}C NMR spectrum of compound **5a** in CDCl_3 (101 MHz)

Figure S58. DEPT-135 spectrum of compound **5a** in CDCl₃ (101 MHz)

Figure S59. ³¹P NMR spectrum of compound **5b** in CDCl₃ (162 MHz)

Figure S60. ¹H NMR spectrum of compound **5b** in CDCl₃ (400 MHz)

Figure S61. ¹³C NMR spectrum of compound **5b** in CDCl₃ (101 MHz)

Figure S62. ³¹P NMR spectrum of compound **5c** in CDCl₃ (162 MHz)

Figure S63. ¹H NMR spectrum of compound **5c** in CDCl₃ (400 MHz)

Figure S64. ¹³C NMR spectrum of compound **5c** in CDCl₃ (101 MHz)

Figure S65. ³¹P NMR spectrum of compound **5d** in CDCl₃ (162 MHz)

Figure S66. ¹H NMR spectrum of compound **5d** in CDCl₃ (400 MHz)

Figure S67. ¹³C NMR spectrum of compound **5d** in CDCl₃ (101 MHz)

Figure S68. ³¹P NMR spectrum of compound **5e** in CDCl₃ (162 MHz)

Figure S69. ¹H NMR spectrum of compound **5e** in CDCl₃ (400 MHz)

Figure S70. ¹³C NMR spectrum of compound **5e** in CDCl₃ (101 MHz)

Figure S71. ³¹P NMR spectrum of compound **5f** in CDCl₃ (162 MHz)

Figure S72. ¹H NMR spectrum of compound **5f** in CDCl₃ (400 MHz)

Figure S73. ¹³C NMR spectrum of compound **5f** in CDCl₃ (101 MHz)

Figure S74. ³¹P NMR spectrum of compound **5g** in CDCl₃ (162 MHz)

Figure S75. ¹H NMR spectrum of compound **5g** in CDCl₃ (400 MHz)

Figure S76. ¹³C NMR spectrum of compound **5g** in CDCl₃ (101 MHz)

Figure S77. ³¹P NMR spectrum of compound **5h** in CDCl₃ (162 MHz)

Figure S78. ¹H NMR spectrum of compound **5h** in CDCl₃ (400 MHz)

Figure S79. ¹³C NMR spectrum of compound **5h** in CDCl₃ (101 MHz)

Figure S80. ³¹P NMR spectrum of compound **5i** in CDCl₃ (162 MHz)

Figure S81. ¹H NMR spectrum of compound **5i** in CDCl₃ (400 MHz)

Figure S82. ¹³C NMR spectrum of compound **5i** in CDCl₃ (101 MHz)

Figure S83. ³¹P NMR spectrum of compound **5j** in CDCl₃ (162 MHz)

Figure S84. ¹H NMR spectrum of compound **5j** in CDCl₃ (400 MHz)

Figure S85. ¹³C NMR spectrum of compound **5j** in CDCl₃ (101 MHz)

Figure S86. ³¹P NMR spectrum of compound **5k** in CDCl₃ (162 MHz)

Figure S87. ¹H NMR spectrum of compound **5k** in CDCl₃ (400 MHz)

Figure S88. ¹³C NMR spectrum of compound **5k** in CDCl₃ (101 MHz)

Figure S89. ¹H NMR spectrum of compound **(E)-6** in CDCl₃ (400 MHz)

Figure S90. ¹³C NMR spectrum of compound **(E)-6** in CDCl₃ (101 MHz)

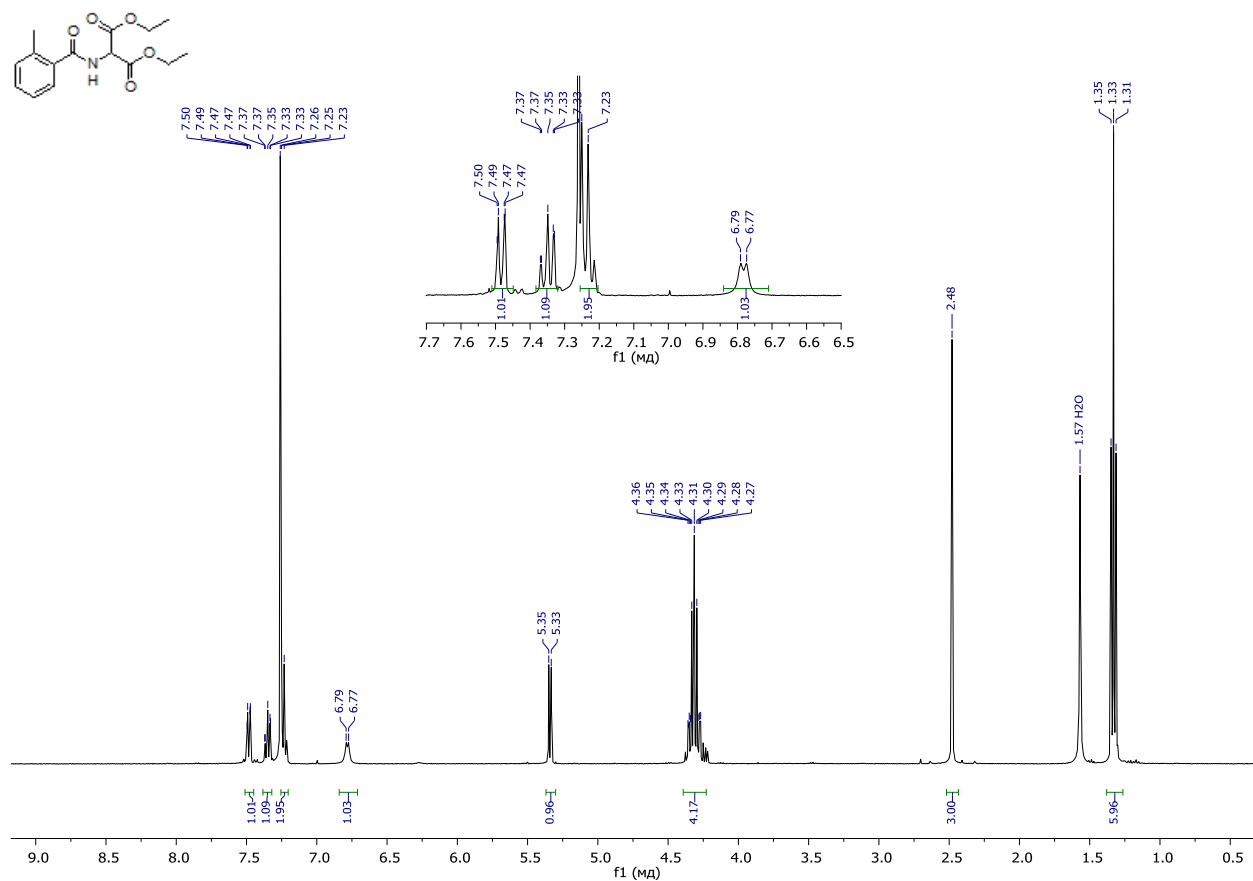


Figure S1. ¹H NMR spectrum for compound **2b** (400 MHz, CDCl₃).

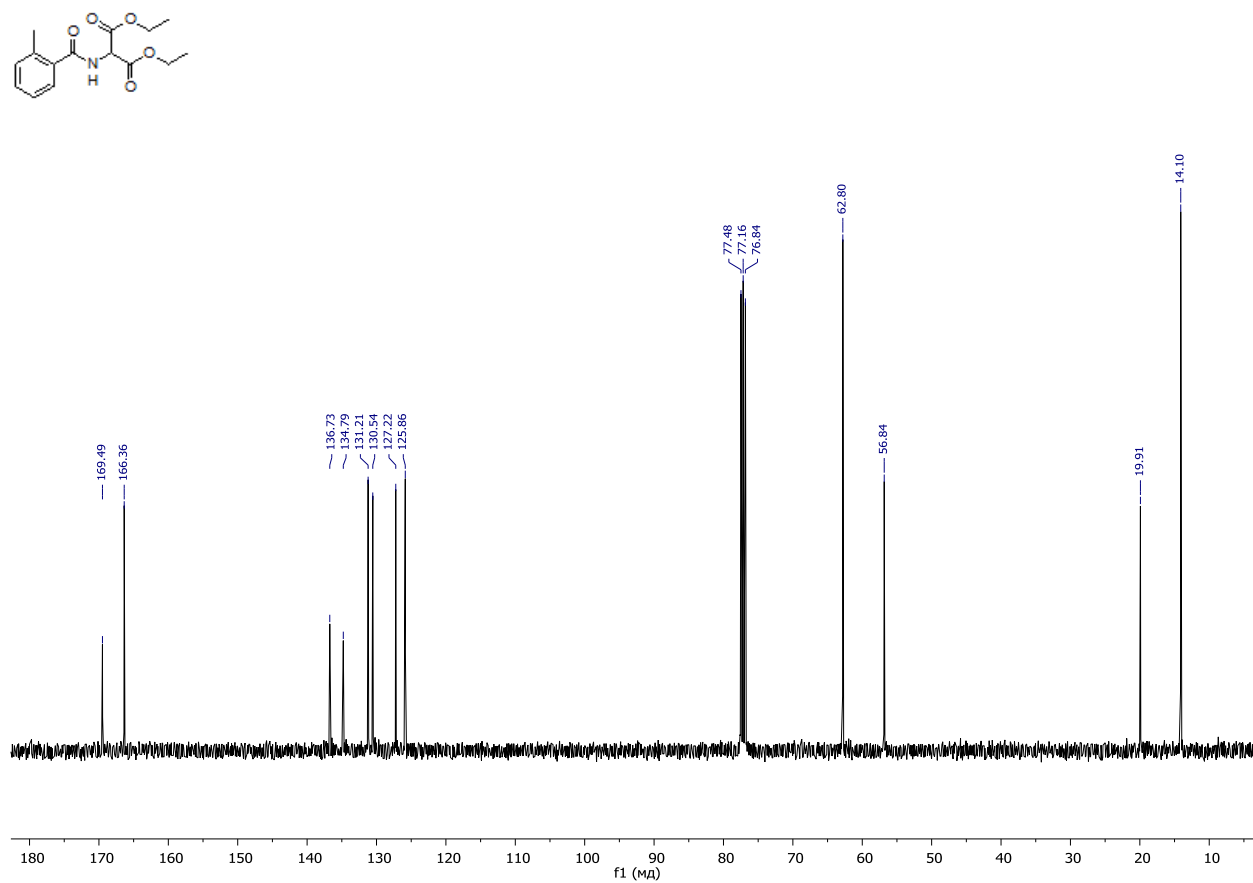


Figure S2. ^{13}C NMR spectrum for compound **2b** (101 MHz, CDCl_3).

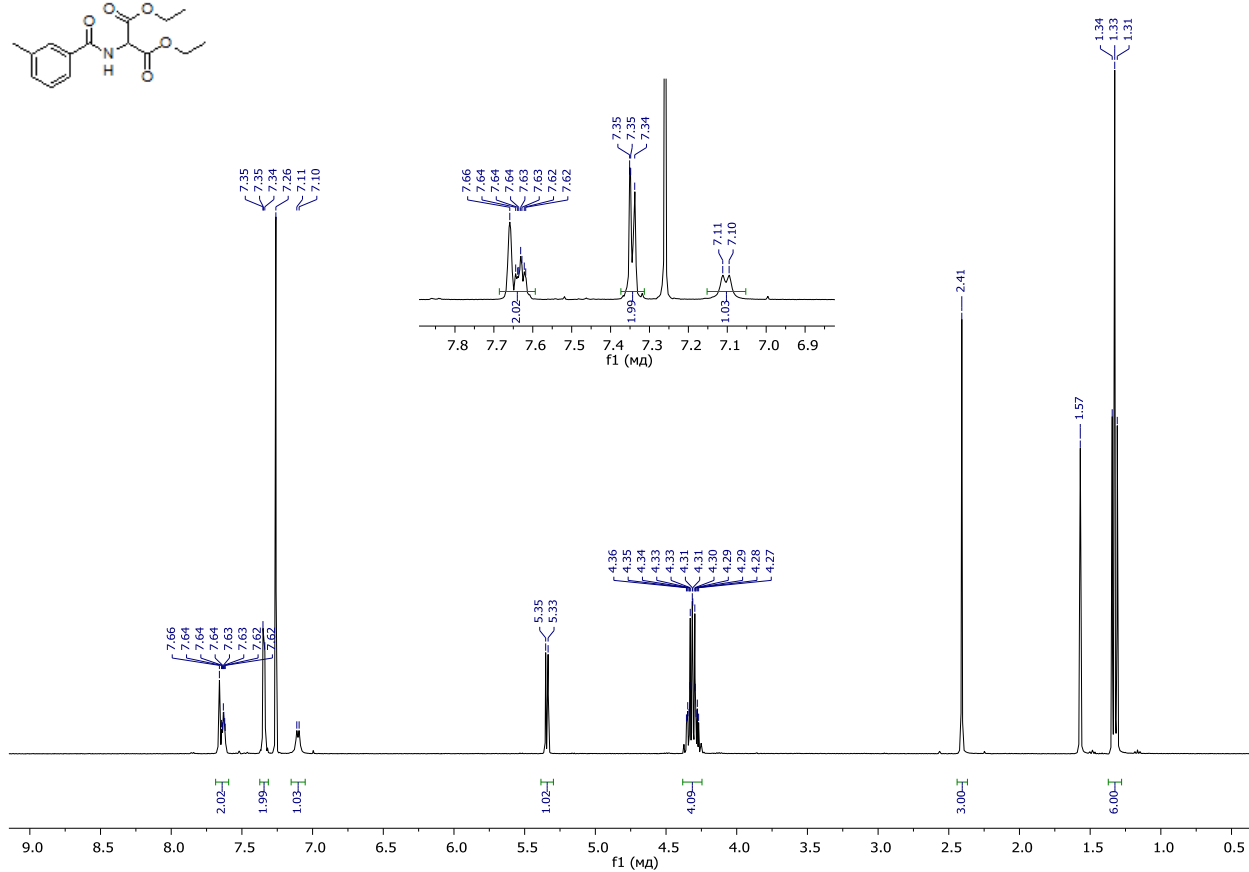


Figure S3. ^1H NMR spectrum for compound **2c** (400 MHz, CDCl_3).

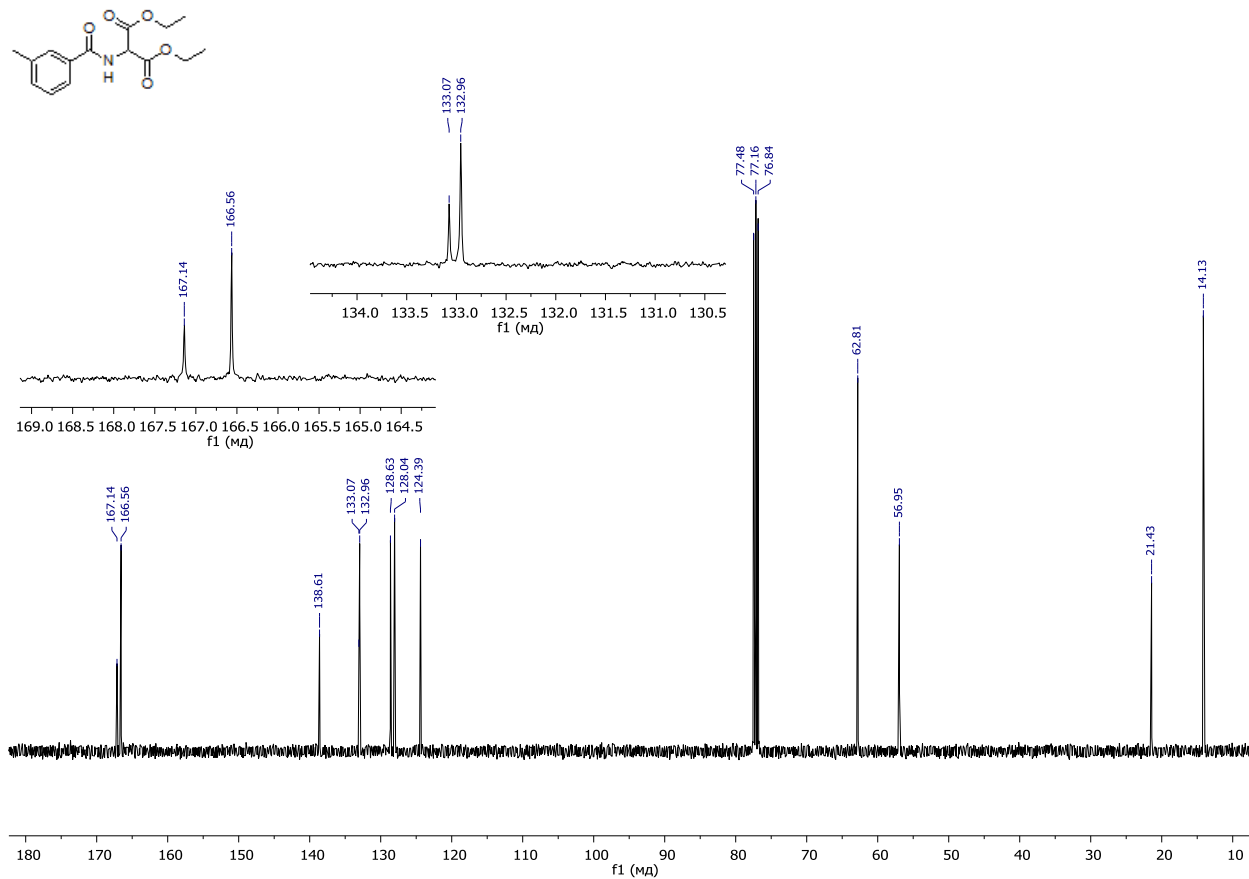


Figure S4. ^{13}C NMR spectrum for compound **2c** (101 MHz, CDCl_3).

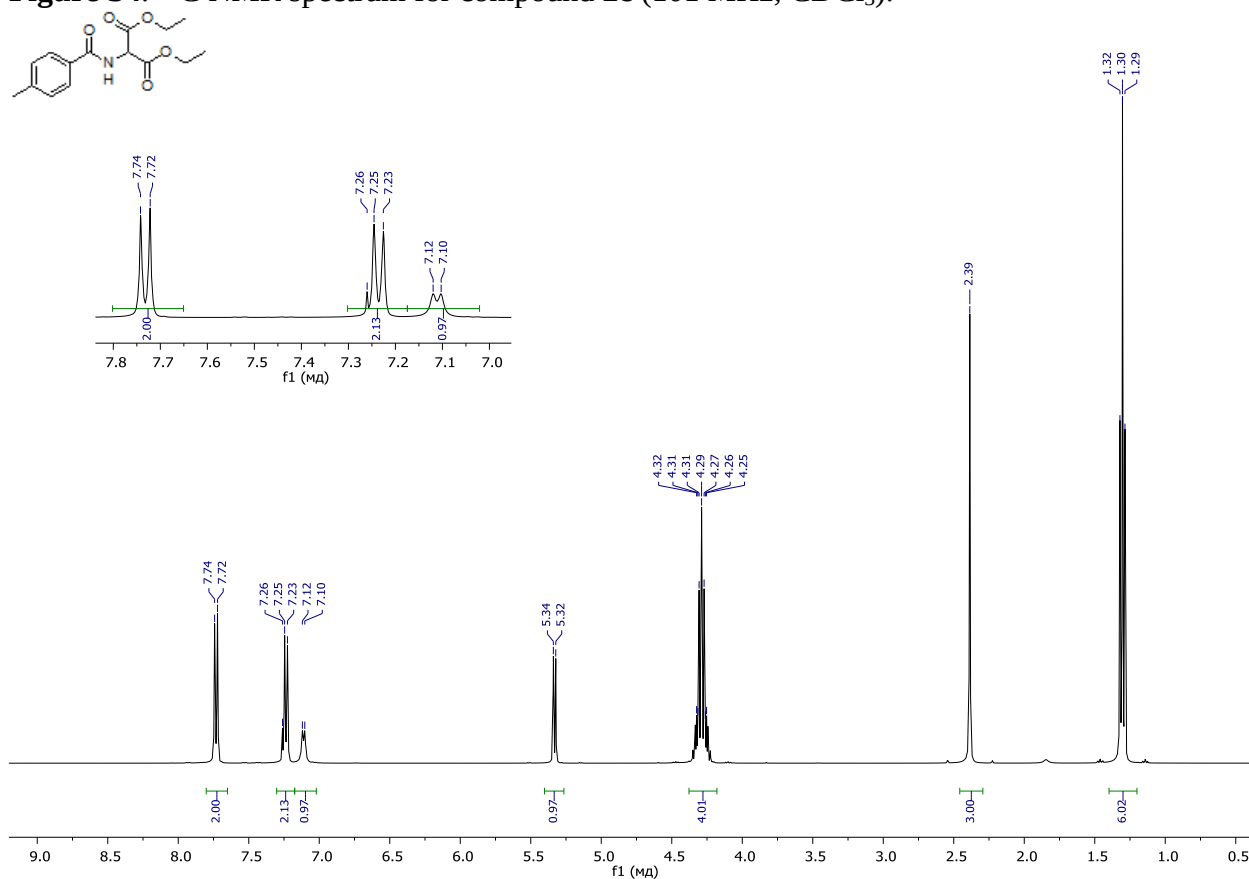


Figure S5. ^1H NMR spectrum for compound **2d** (400 MHz, CDCl_3).

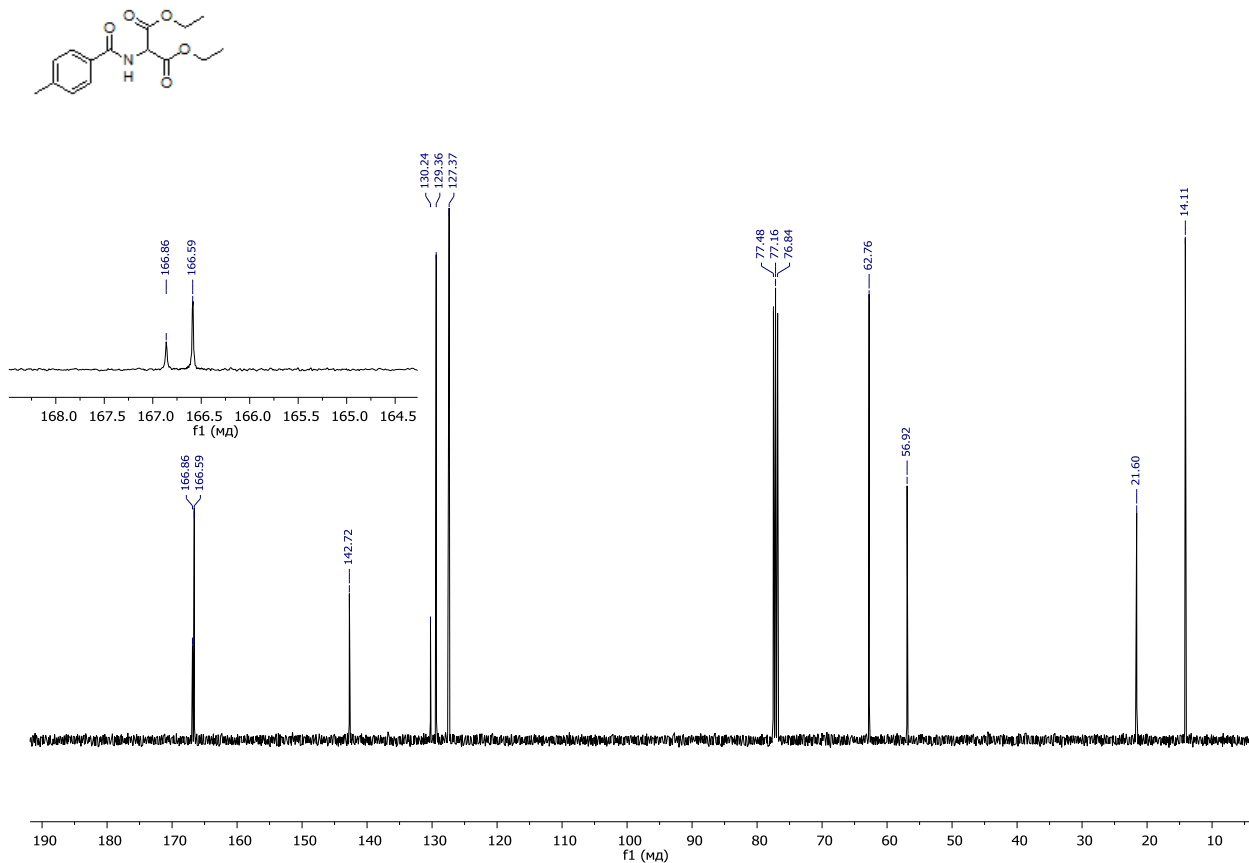


Figure S6. ^{13}C NMR spectrum for compound **2d** (101 MHz, CDCl_3).

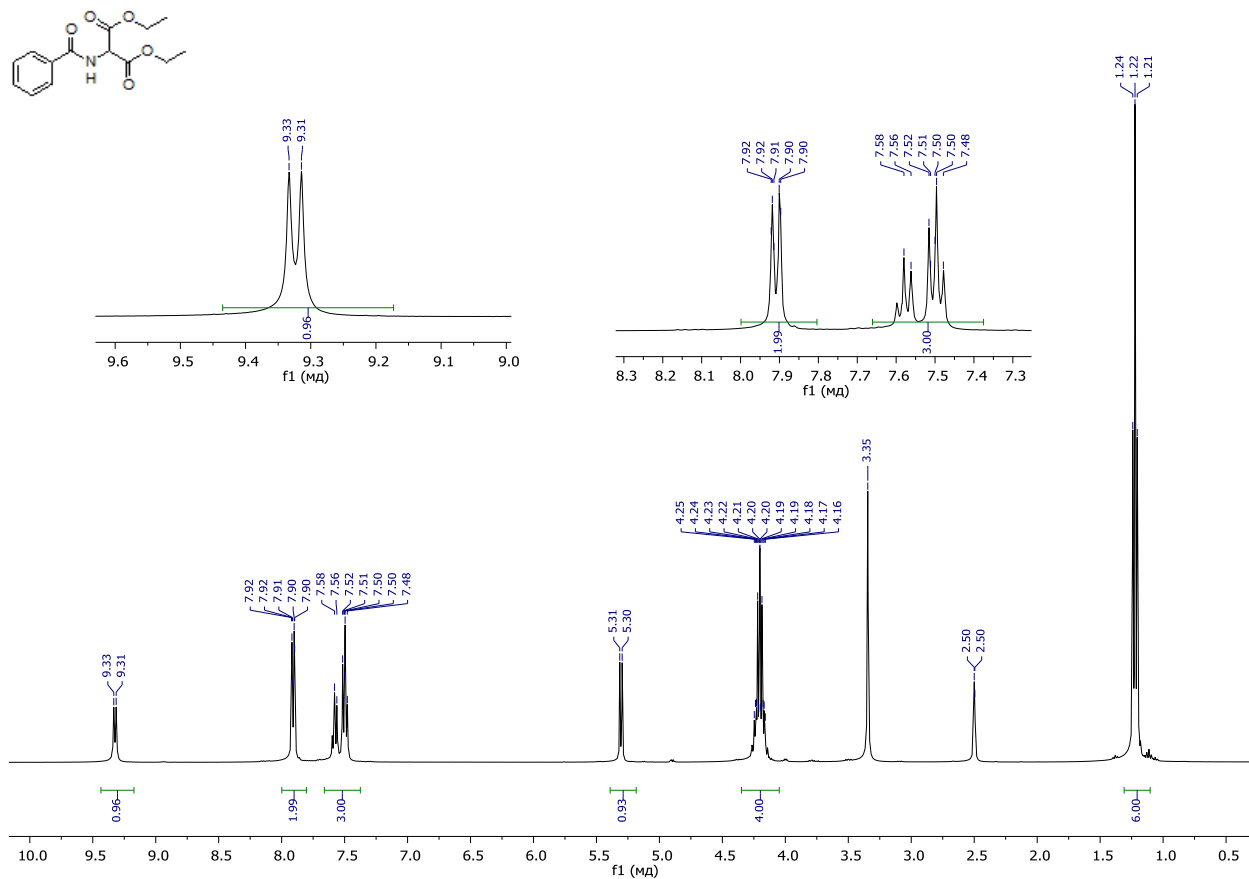


Figure S7. ¹H NMR spectrum for compound **2e** (400 MHz, DMSO-d₆).

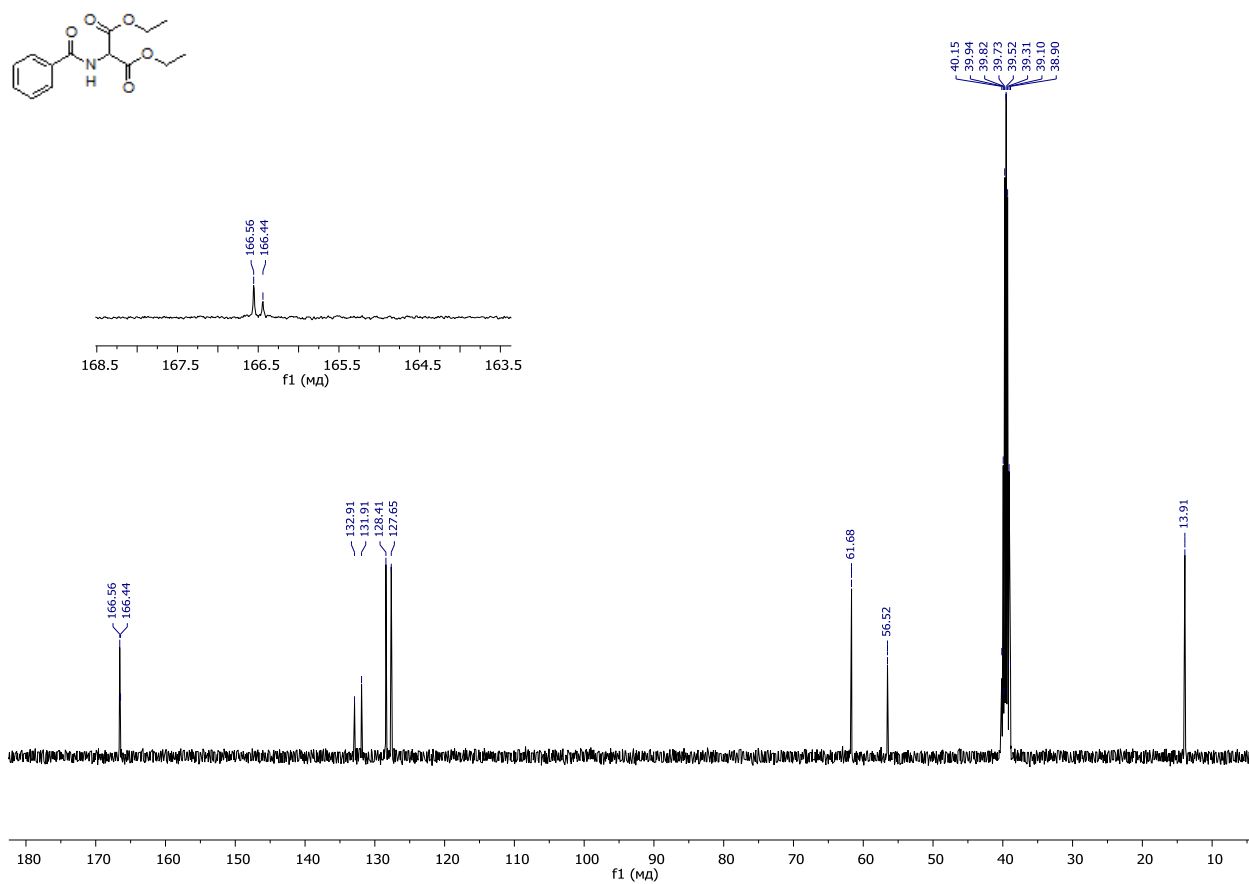


Figure S8. ¹³C NMR spectrum for compound **2e** (101 MHz, DMSO-d₆).

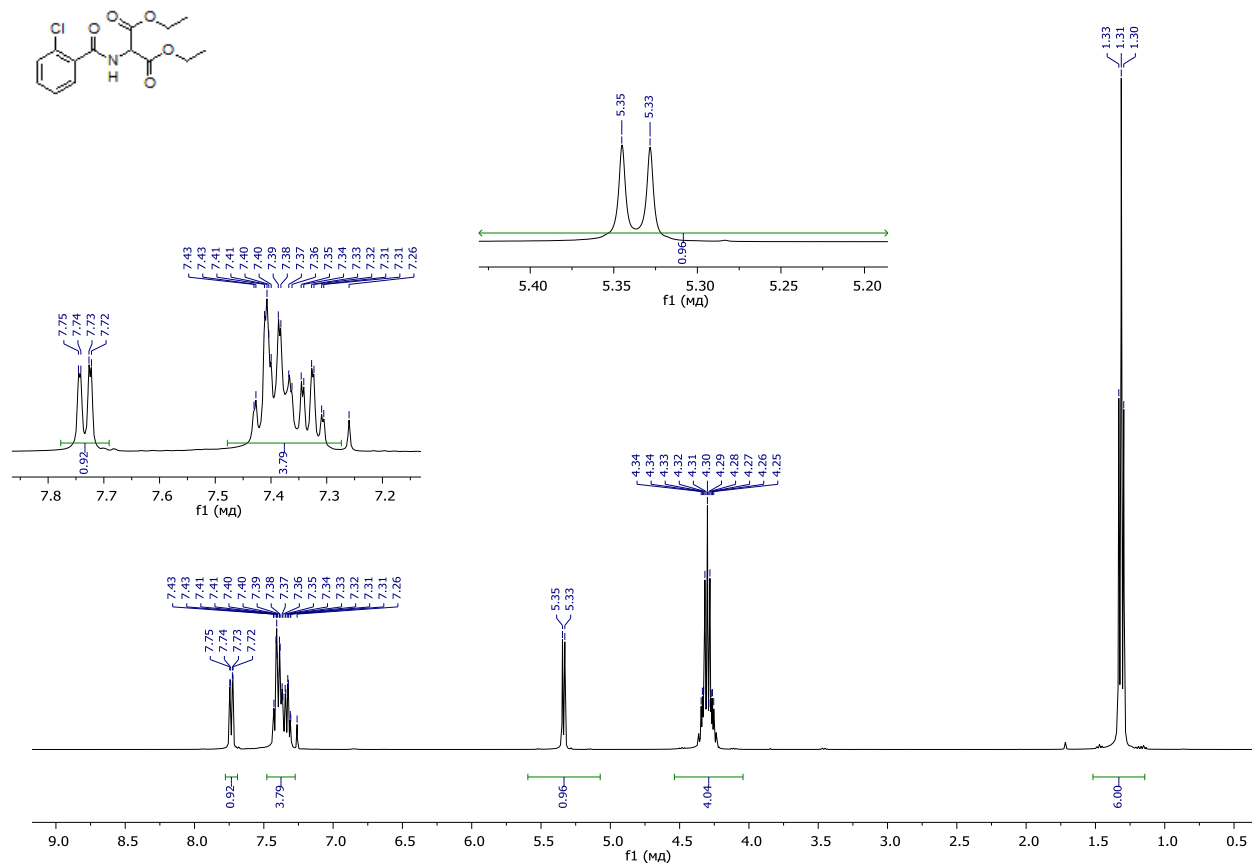


Figure S9. ¹H NMR spectrum for compound **2f** (400 MHz, CDCl₃).

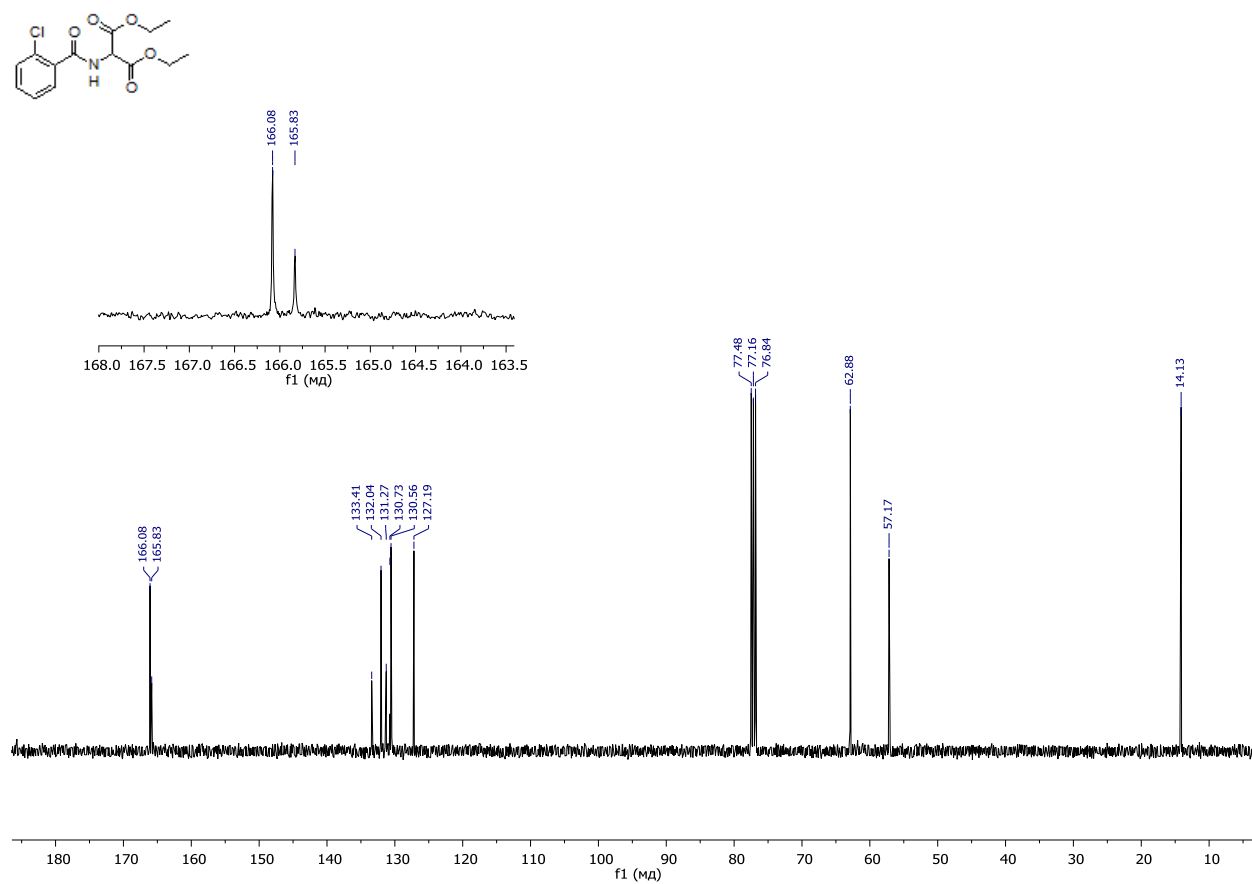


Figure S10. ¹³C NMR spectrum for compound **2f** (101 MHz, CDCl₃).

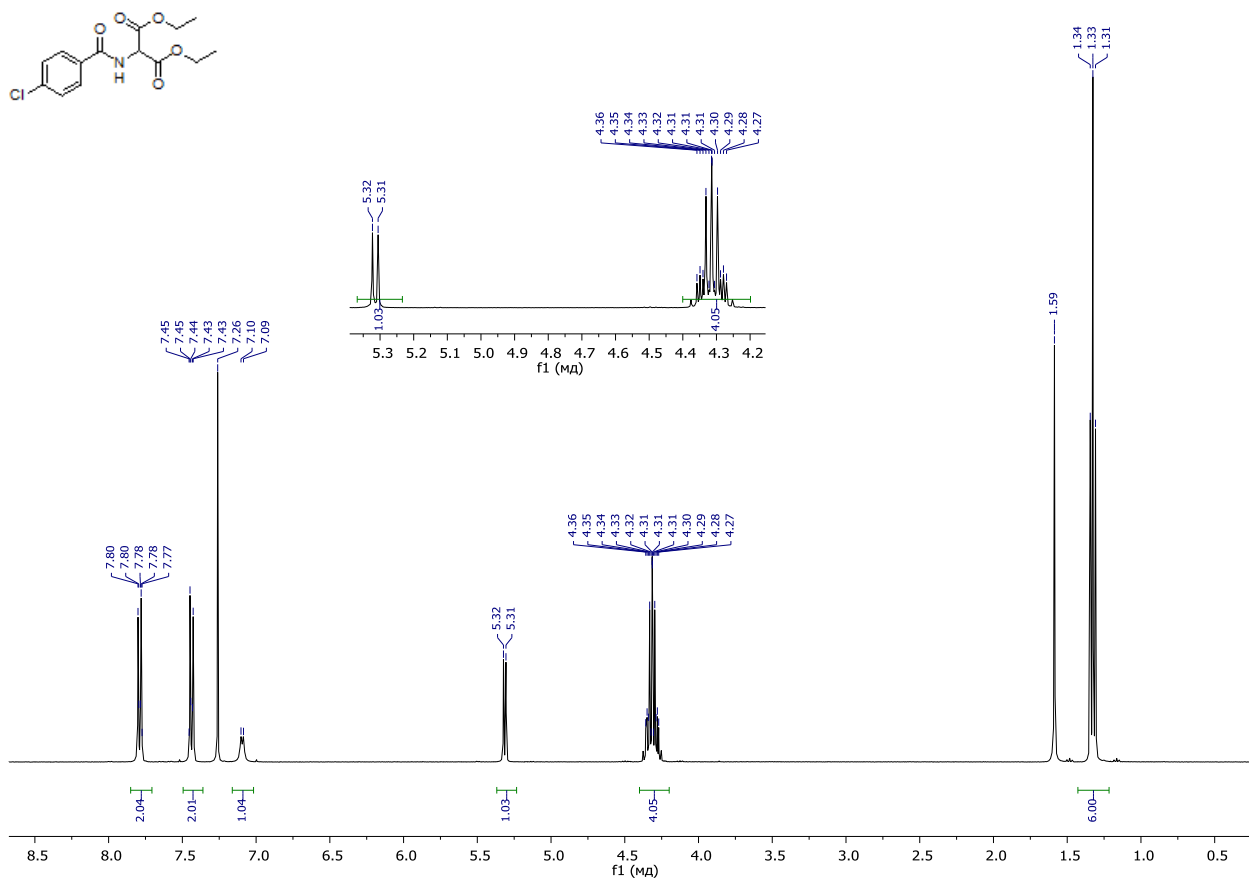


Figure S11. ¹H NMR spectrum for compound **2g** (400 MHz, CDCl₃).

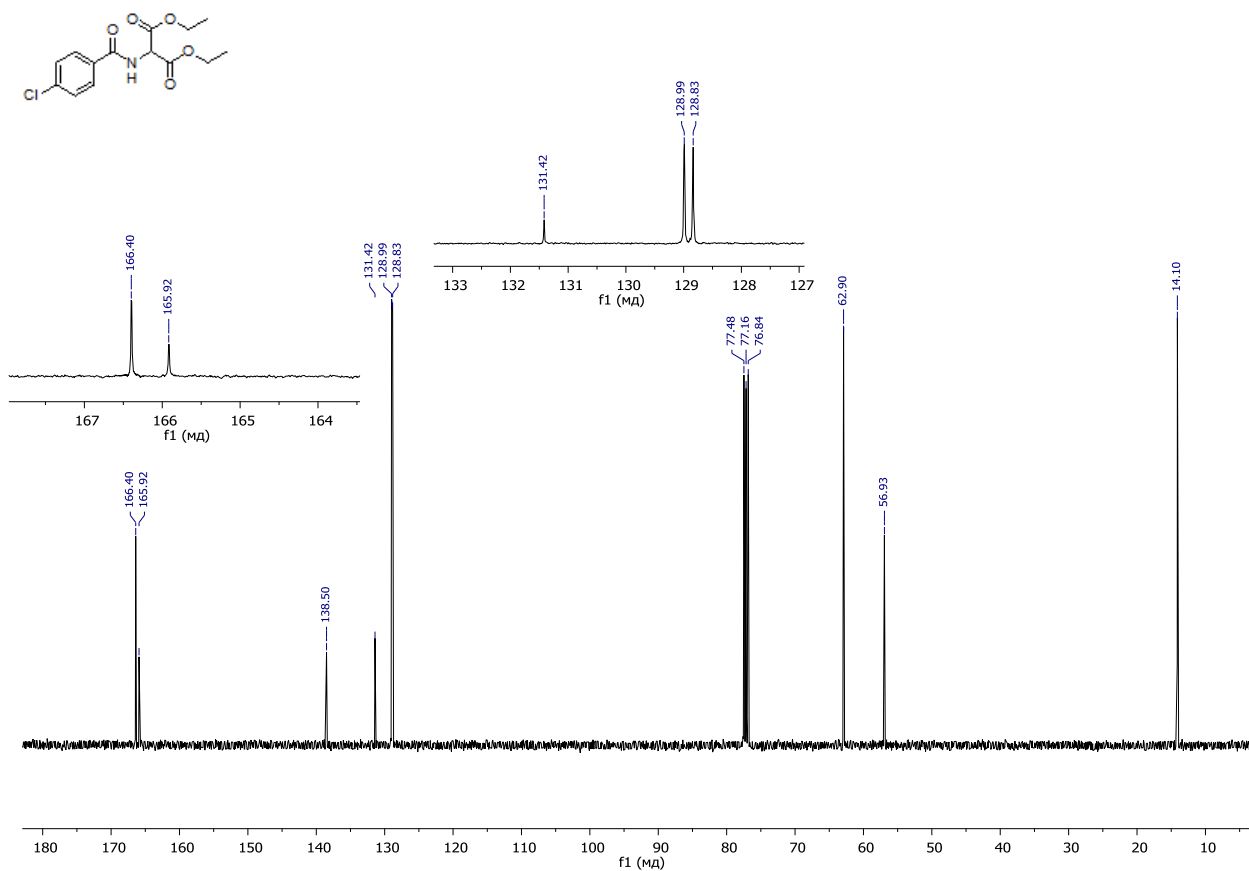


Figure S12. ¹³C NMR spectrum for compound **2g** (101 MHz, CDCl₃).

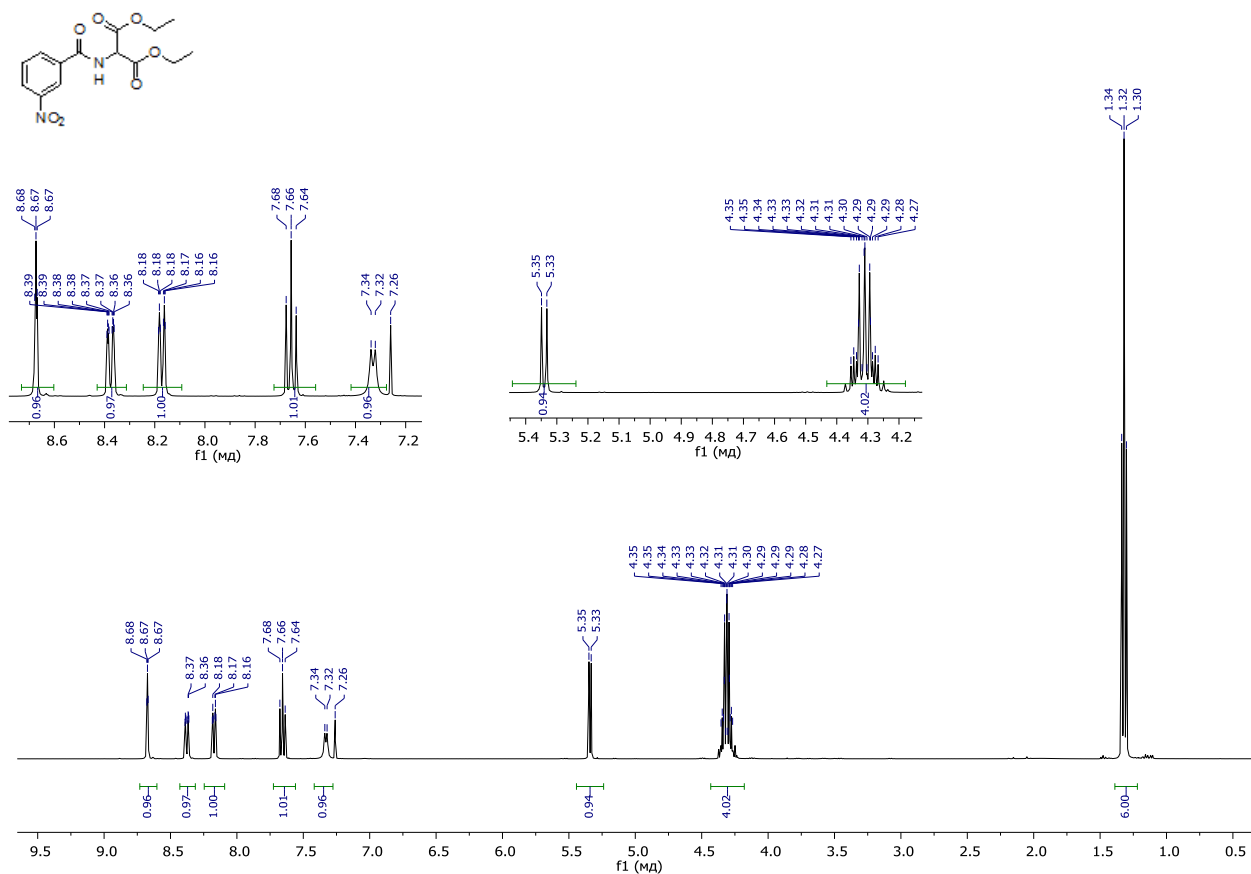


Figure S13. ¹H NMR spectrum for compound **2h** (400 MHz, CDCl₃).

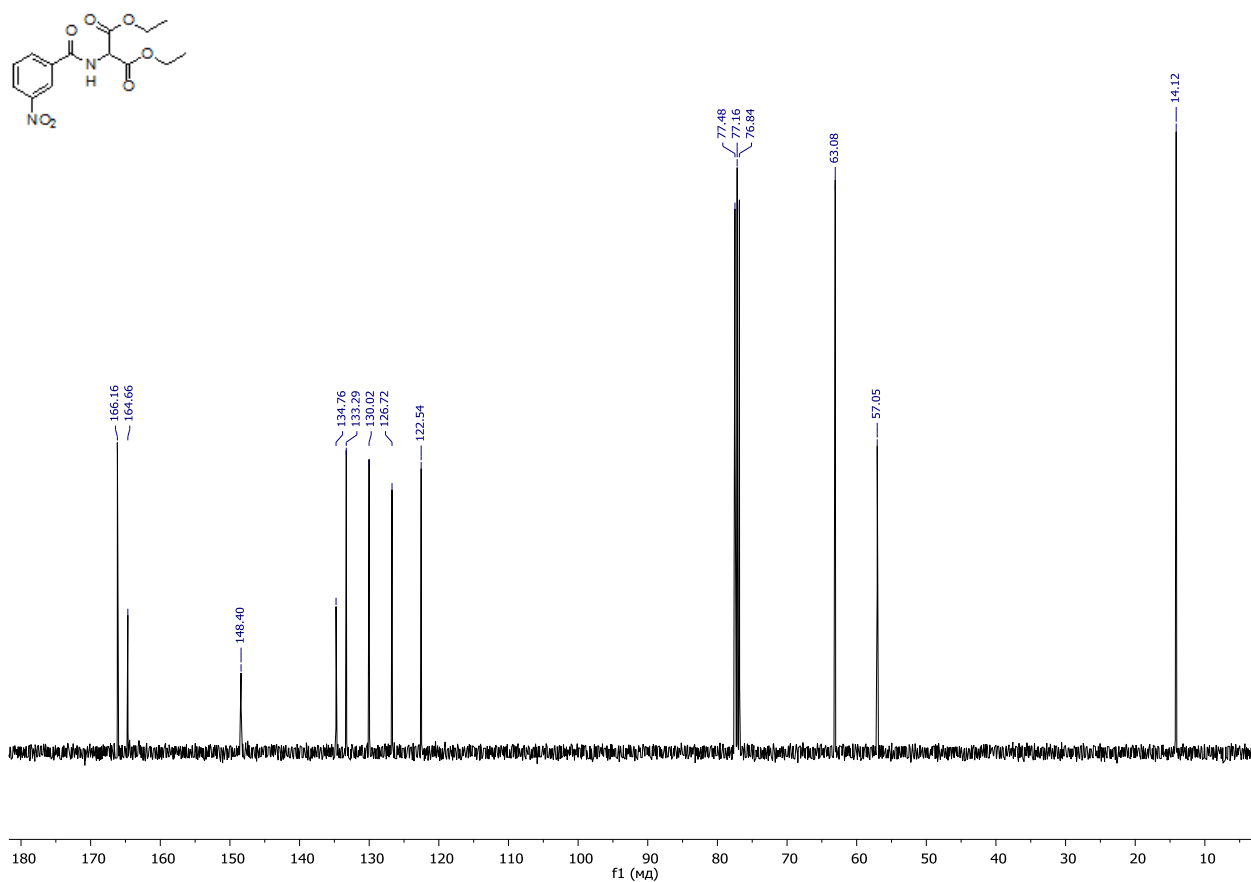


Figure S14. ¹³C NMR spectrum for compound **2h** (101 MHz, CDCl₃).

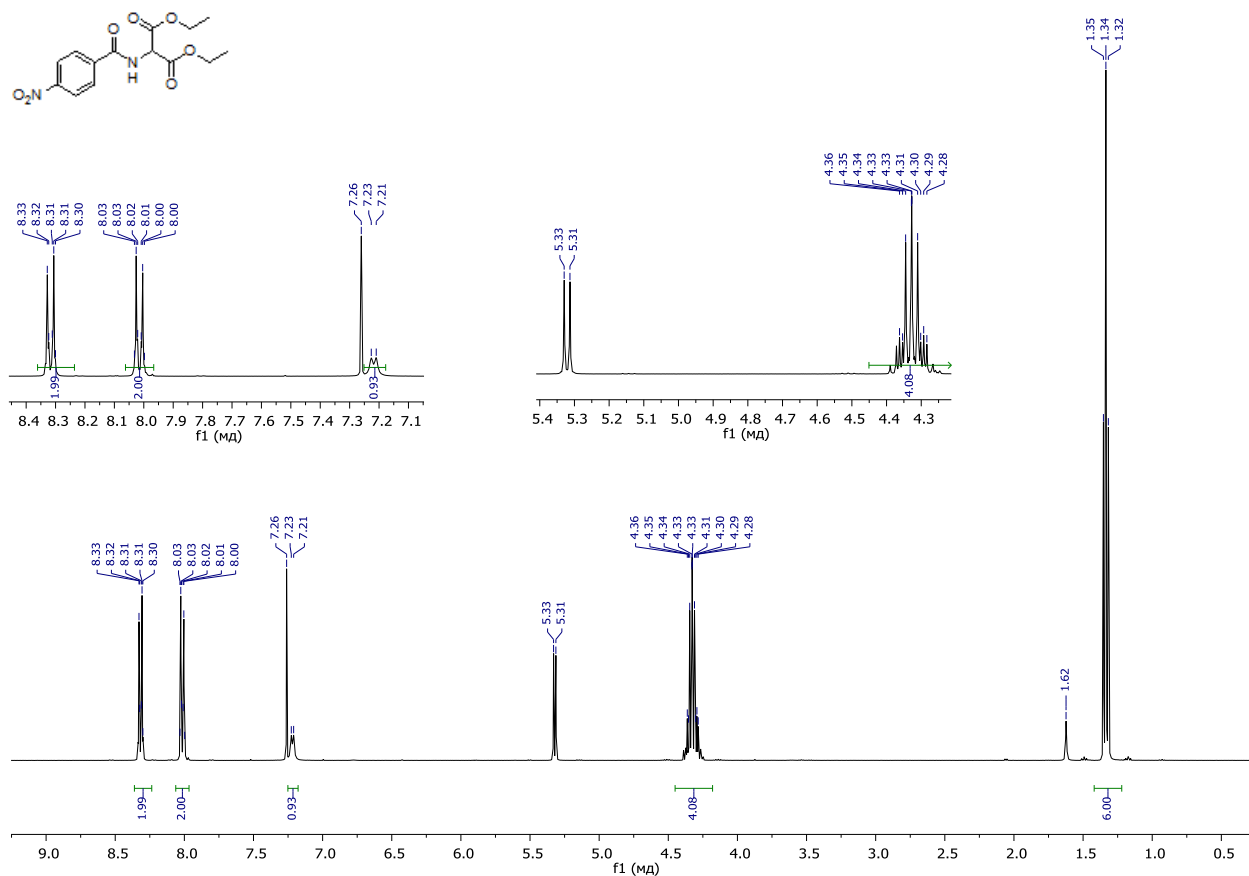


Figure S15. ¹H NMR spectrum for compound **2i** (400 MHz, CDCl₃).

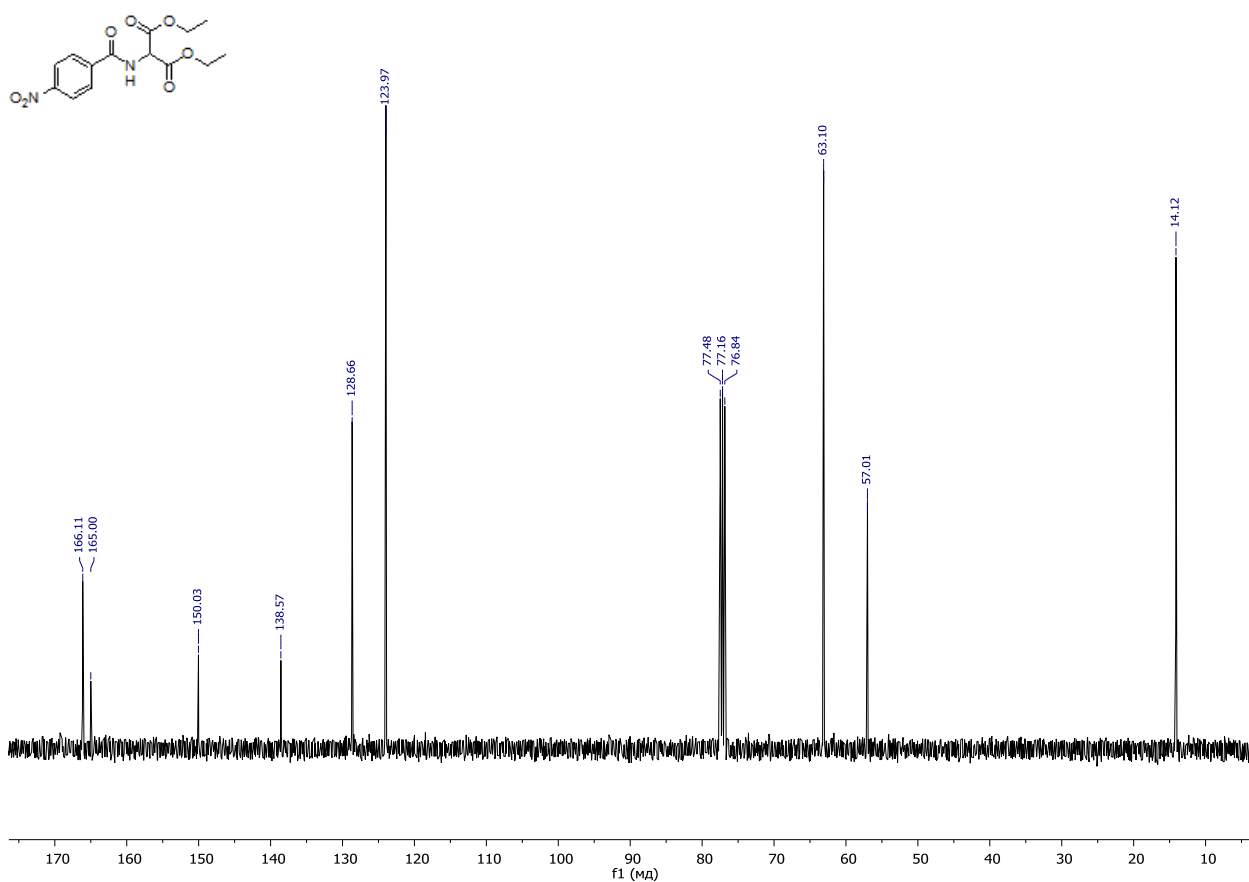


Figure S16. ¹³C NMR spectrum for compound **2i** (101 MHz, CDCl₃).

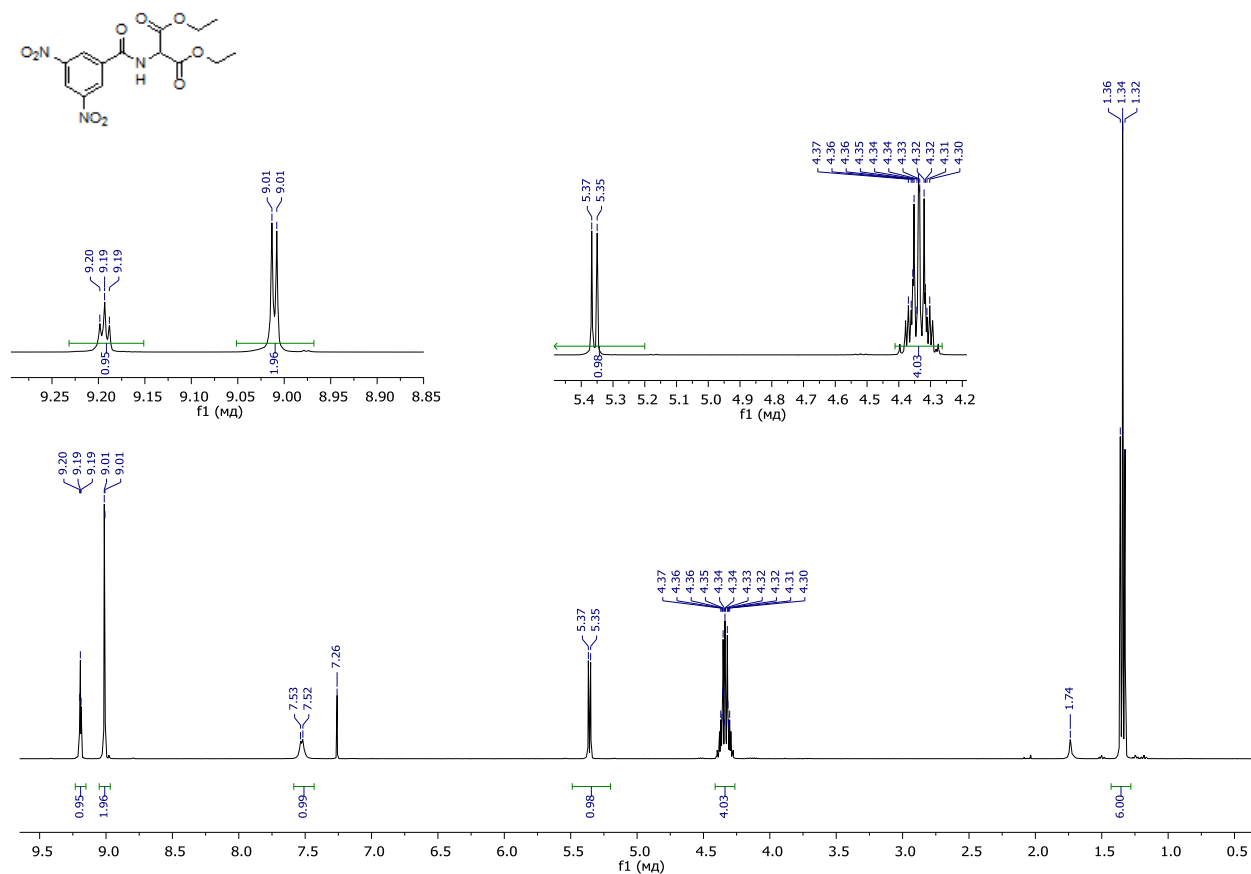


Figure S17. ¹H NMR spectrum for compound **2j** (400 MHz, CDCl₃).

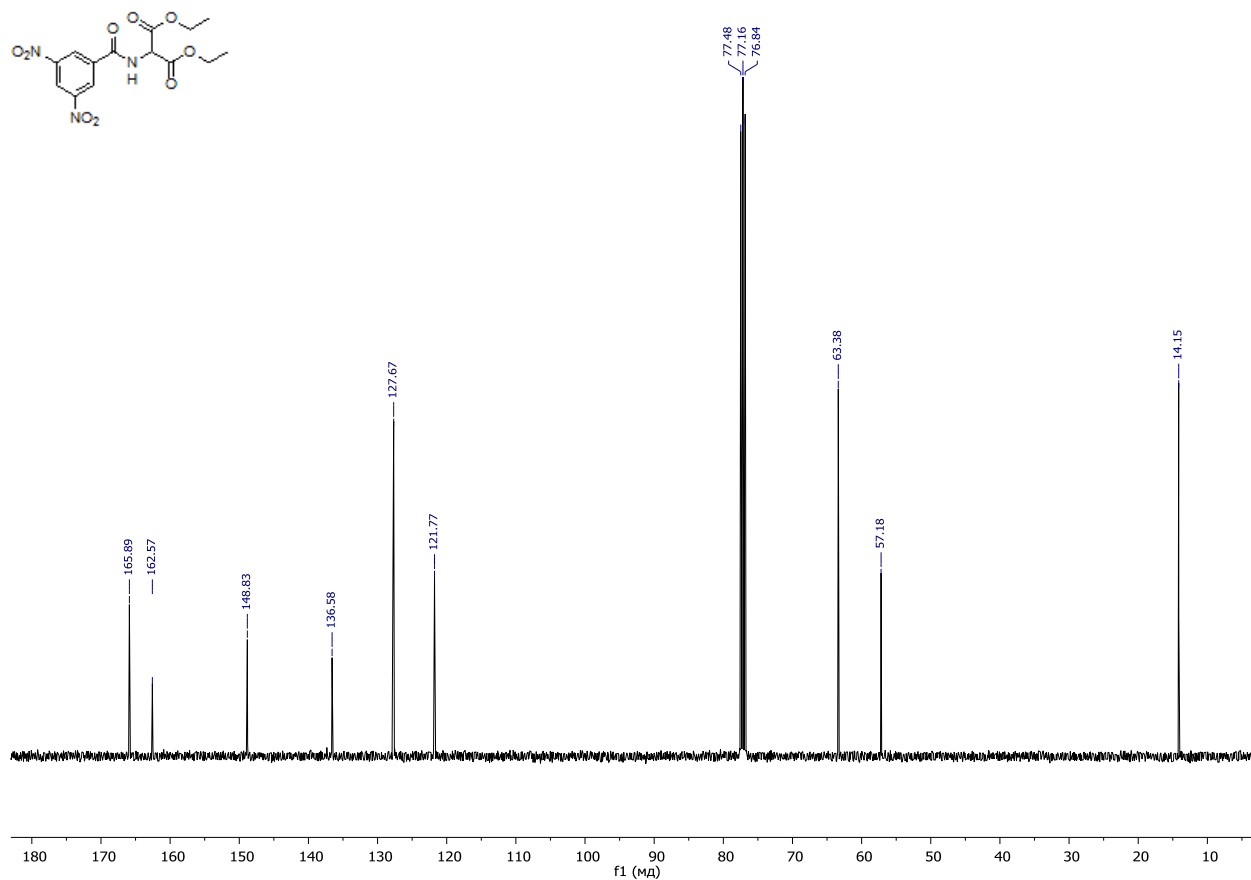


Figure S18. ¹³C NMR spectrum for compound **2j** (101 MHz, CDCl₃).

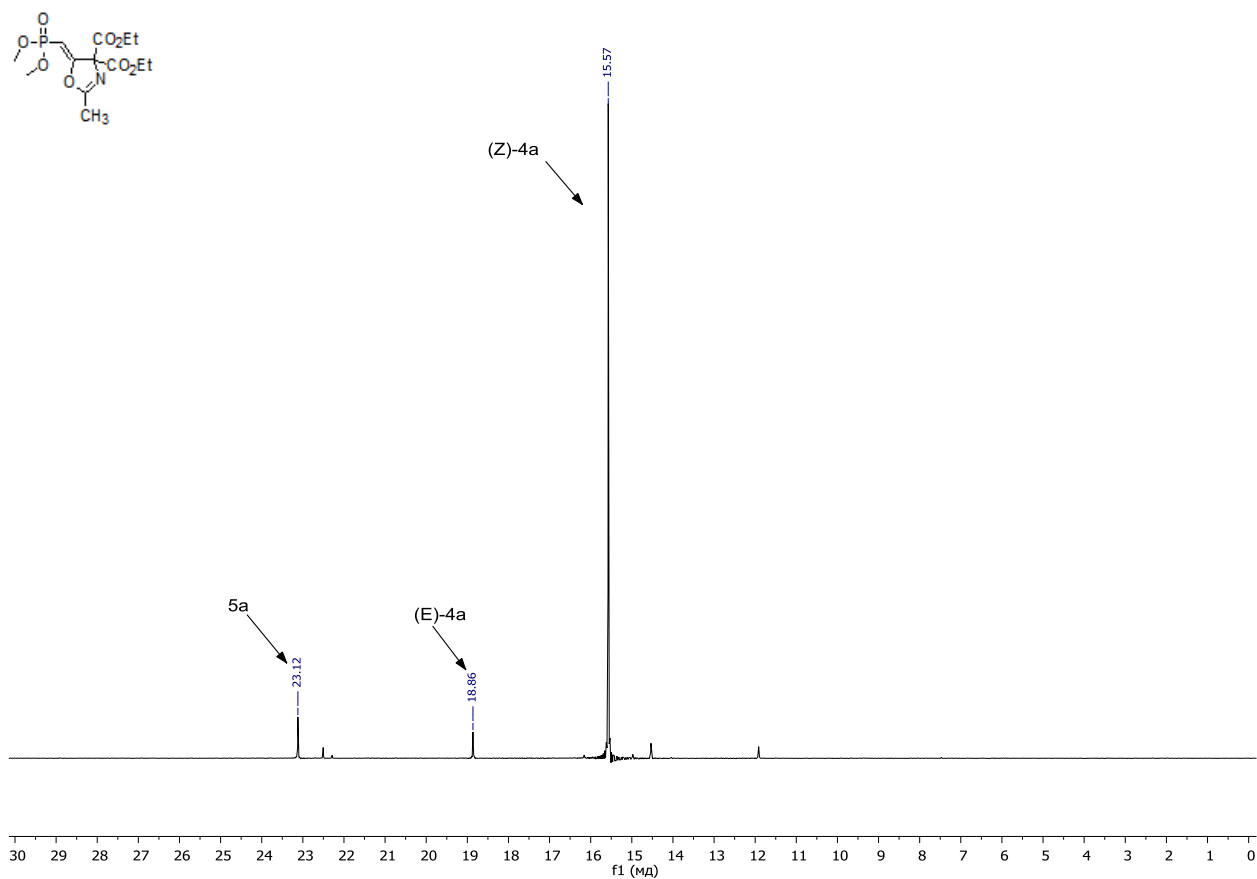


Figure S19. ³¹P NMR spectrum for compound **4a** (162 MHz, CDCl₃).

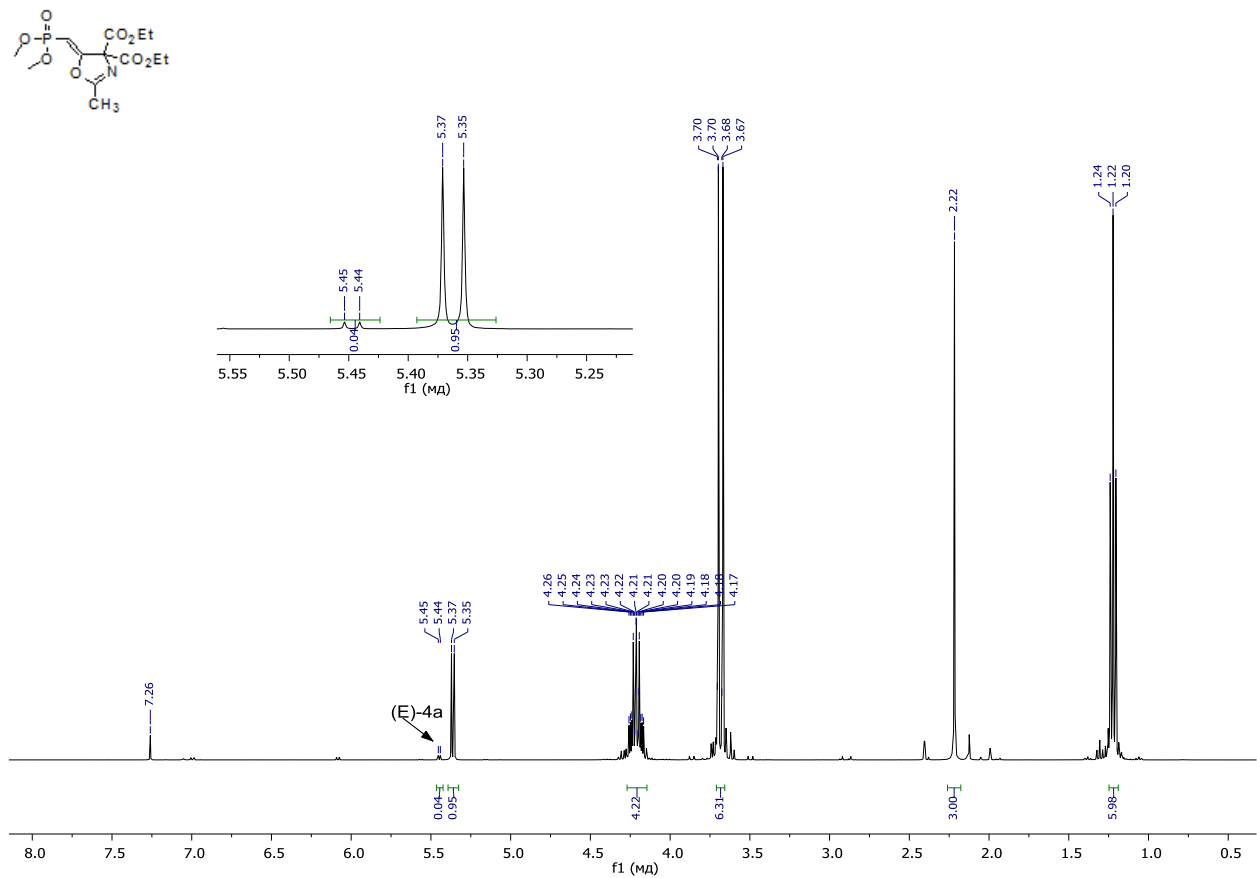


Figure S20. ¹H NMR spectrum for compound **4a** (400 MHz, CDCl₃).

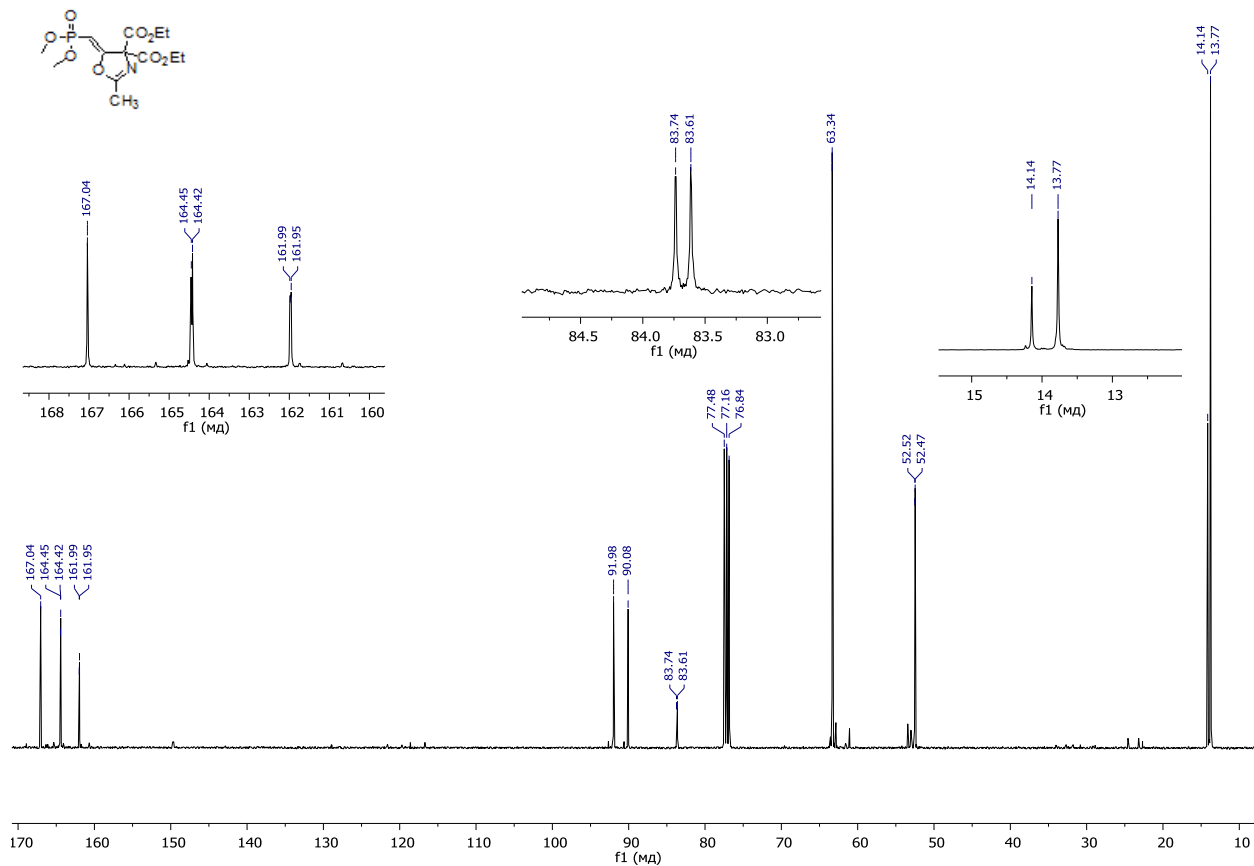


Figure S21. ¹³C NMR spectrum for compound **(Z)-4a** (101 MHz, CDCl₃).

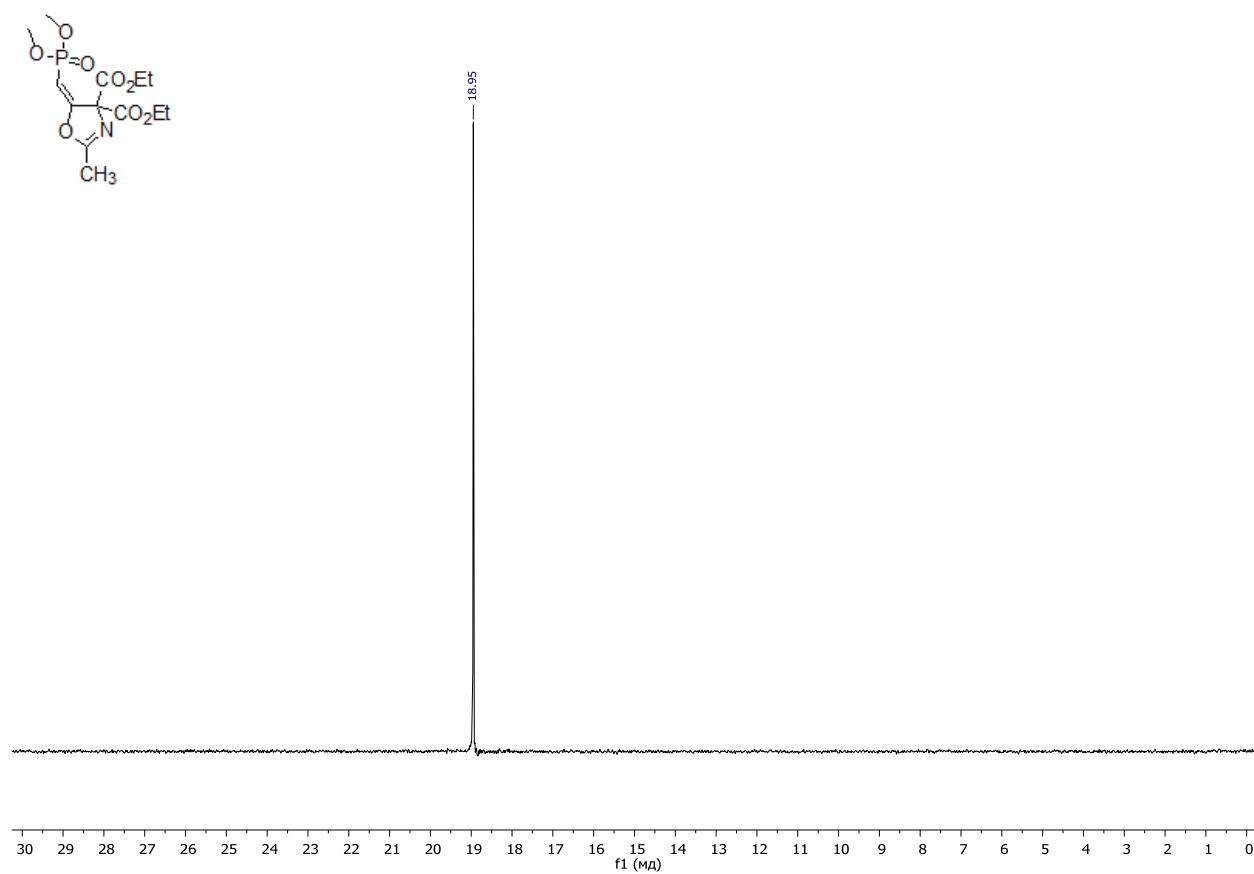


Figure S22. ³¹P NMR spectrum for compound **(E)-4a** (162 MHz, CDCl₃).

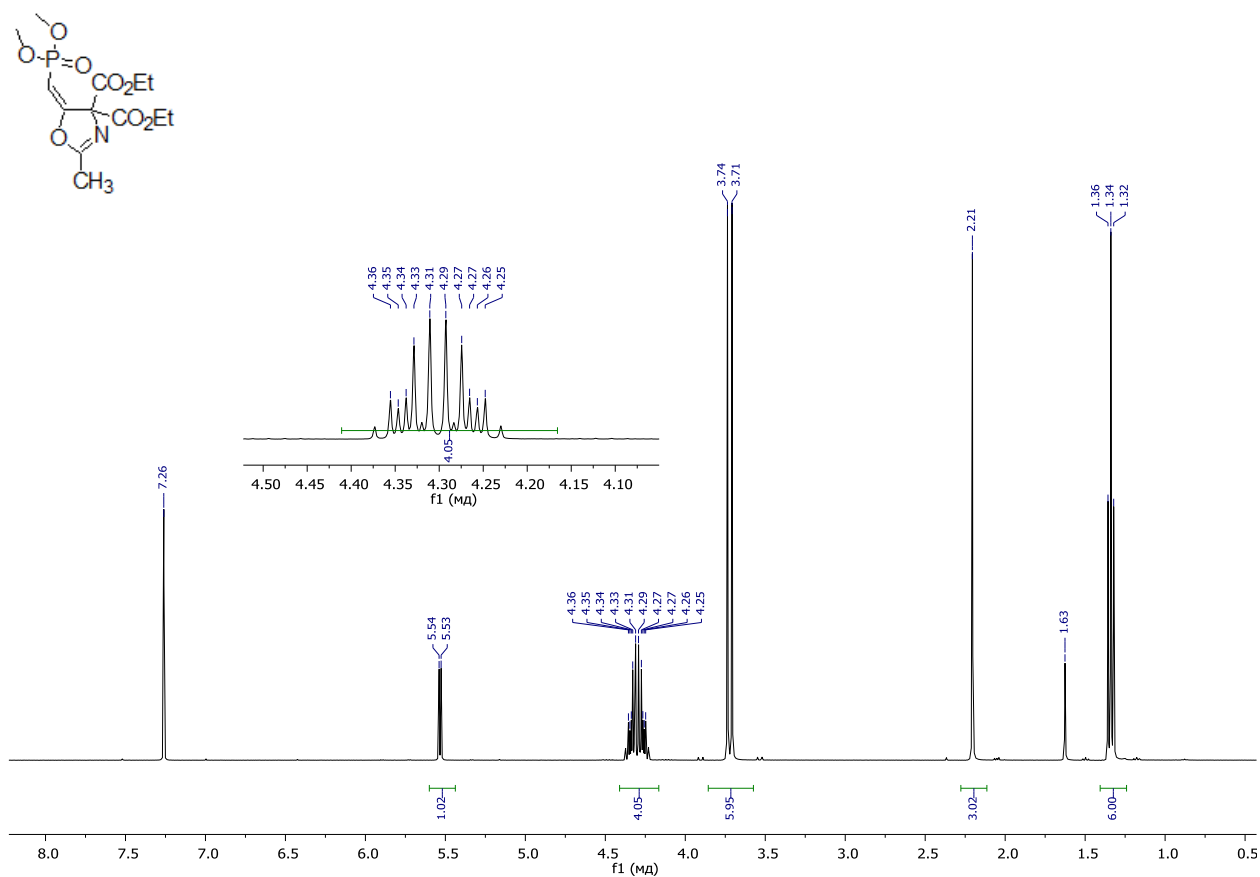


Figure S23. ¹H NMR spectrum for compound **(E)-4a** (400 MHz, CDCl₃).

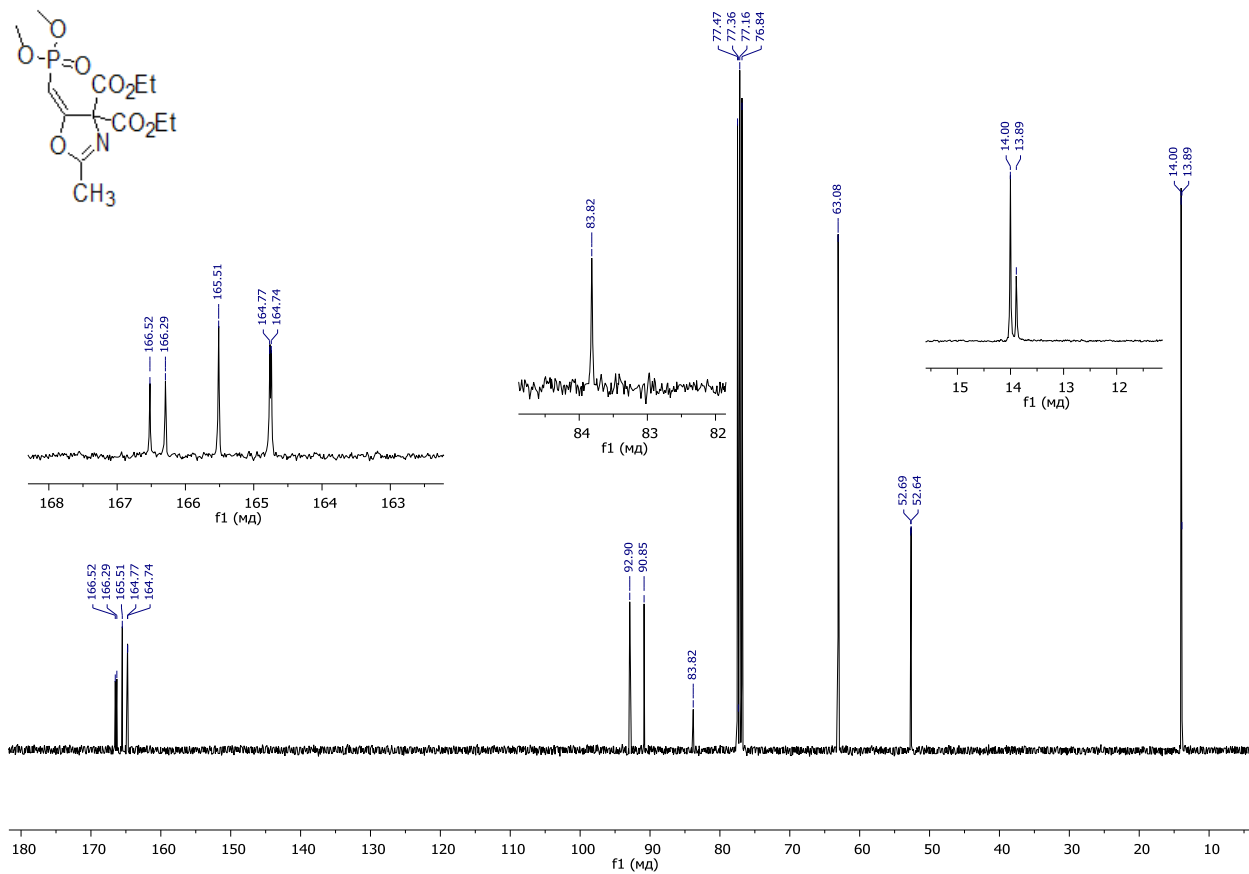


Figure S24. ¹³C NMR spectrum for compound **(E)-4a** (101 MHz, CDCl₃).

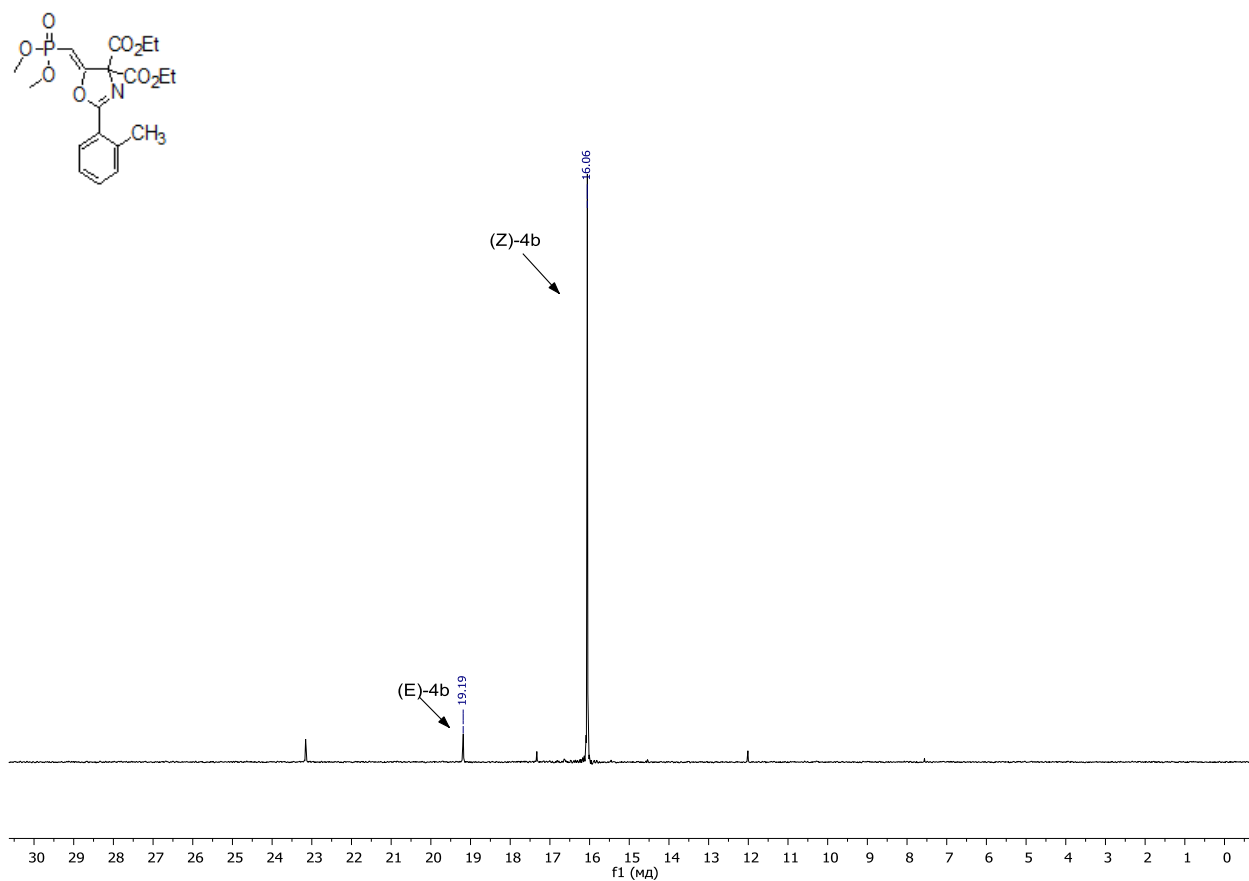


Figure S25. ^{31}P NMR spectrum for compound **4b** (162 MHz, CDCl_3), Z/E = 94:6.

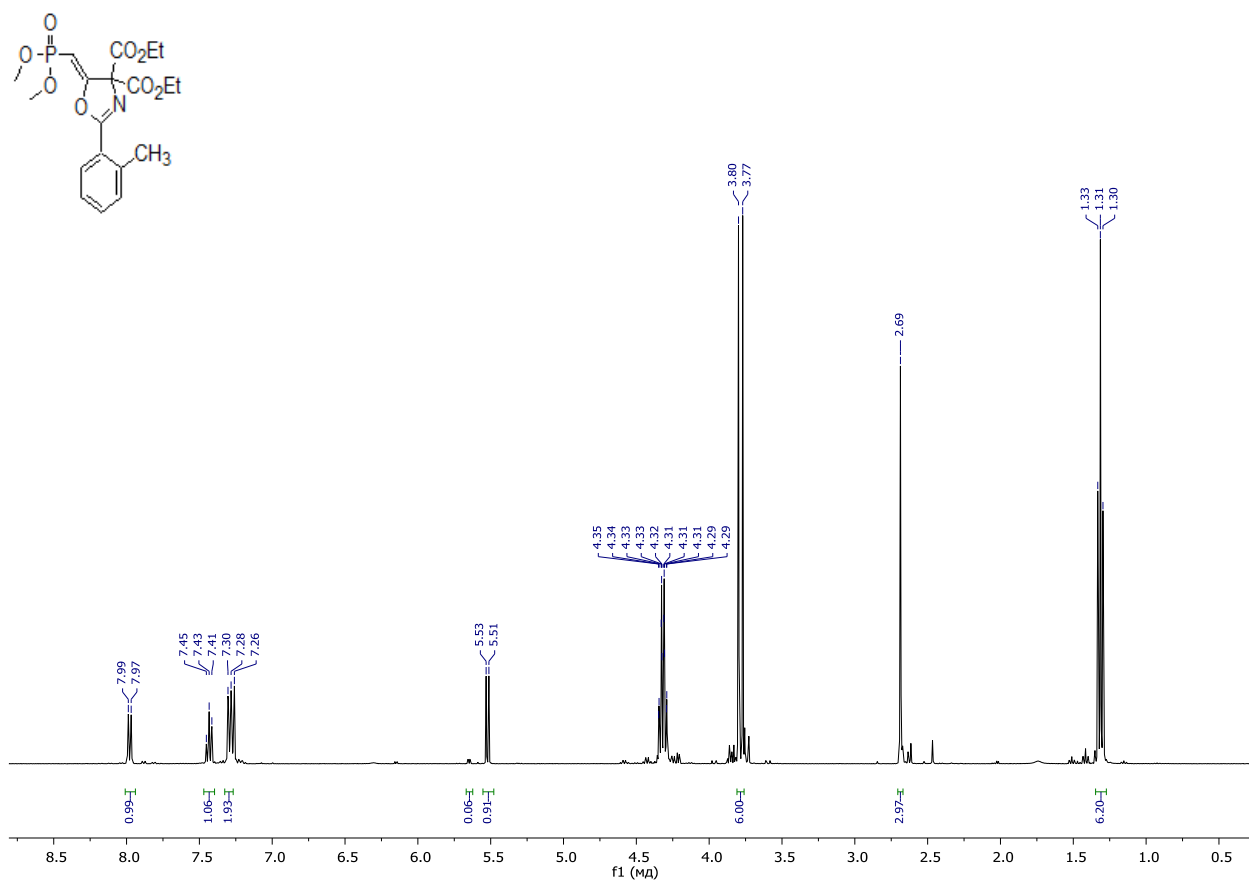


Figure S26. ^1H NMR spectrum for compound (**Z**)-**4b** (400 MHz, CDCl_3), Z/E = 94:6.

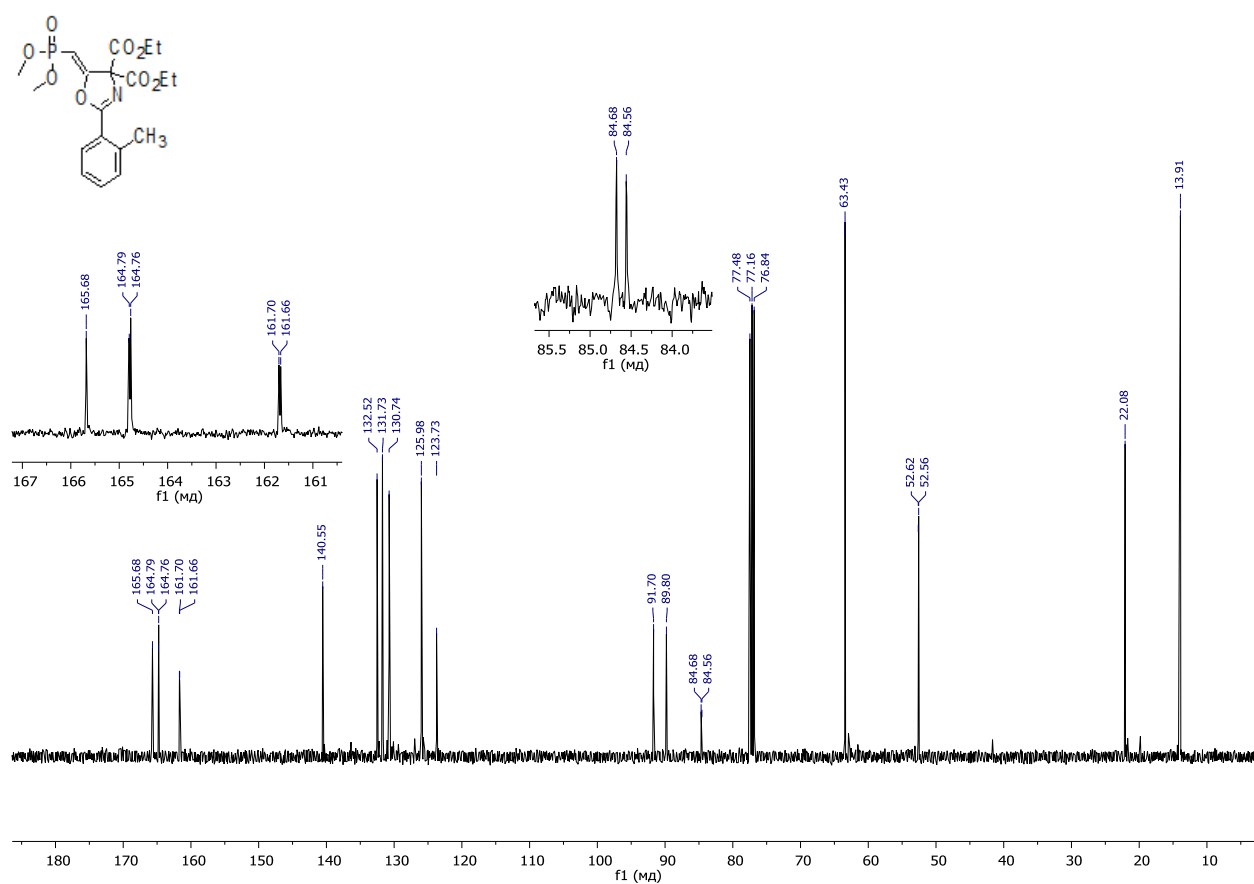


Figure S27. ¹³C NMR spectrum for compound (Z)-4b (101 MHz, CDCl₃), Z/E = 94:6.

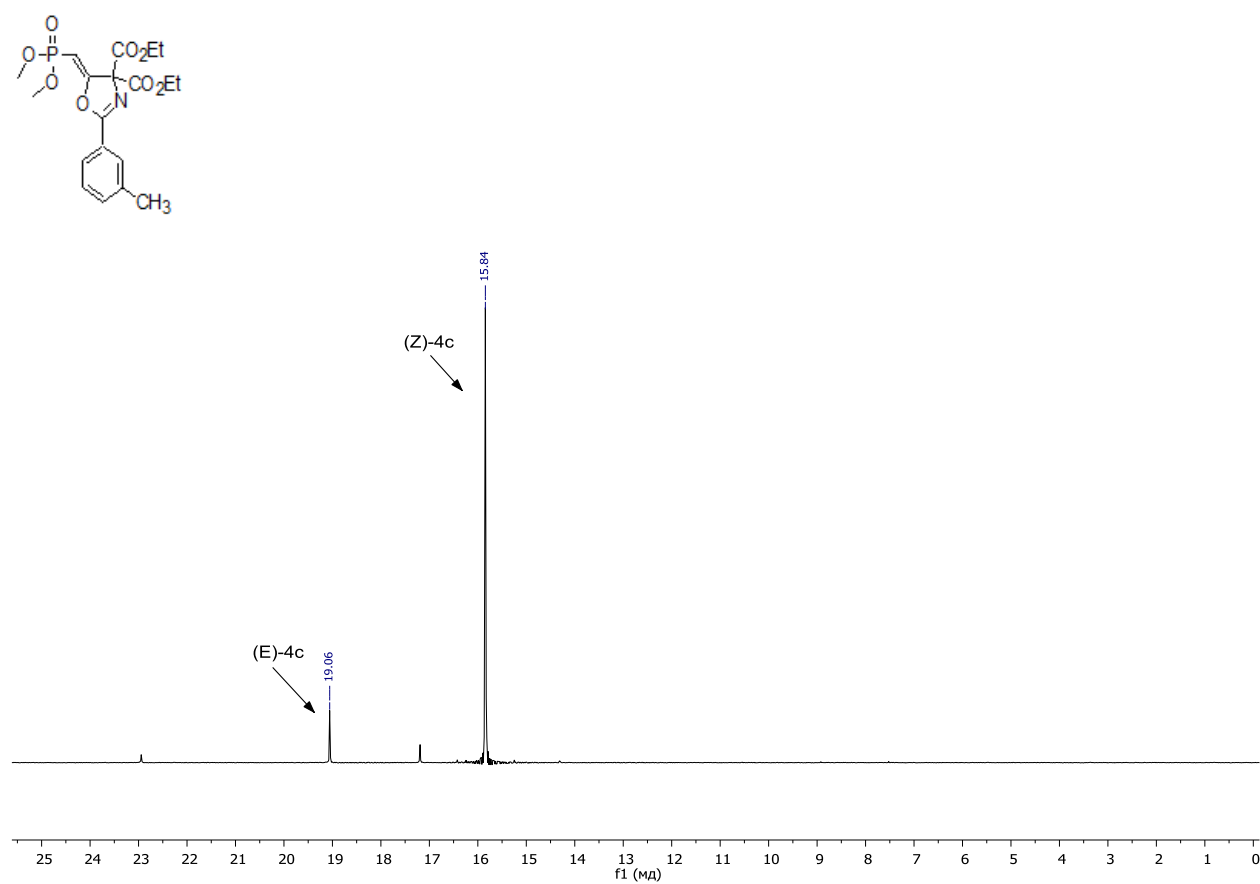


Figure S28. ³¹P NMR spectrum for compound 4c (162 MHz, CDCl₃), Z/E = 91:9.

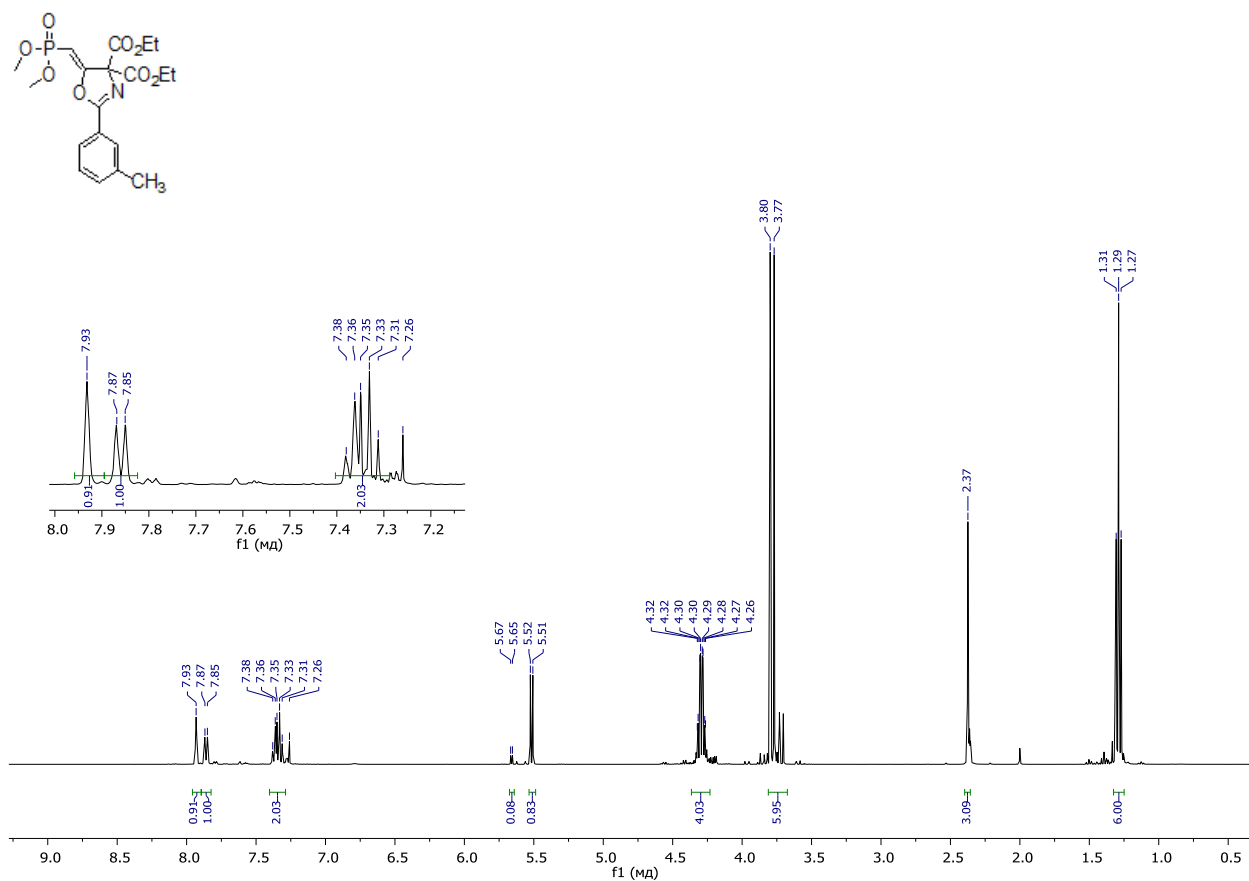


Figure S29. ¹H NMR spectrum for compound **4c** (400 MHz, CDCl₃), Z/E = 91:9.

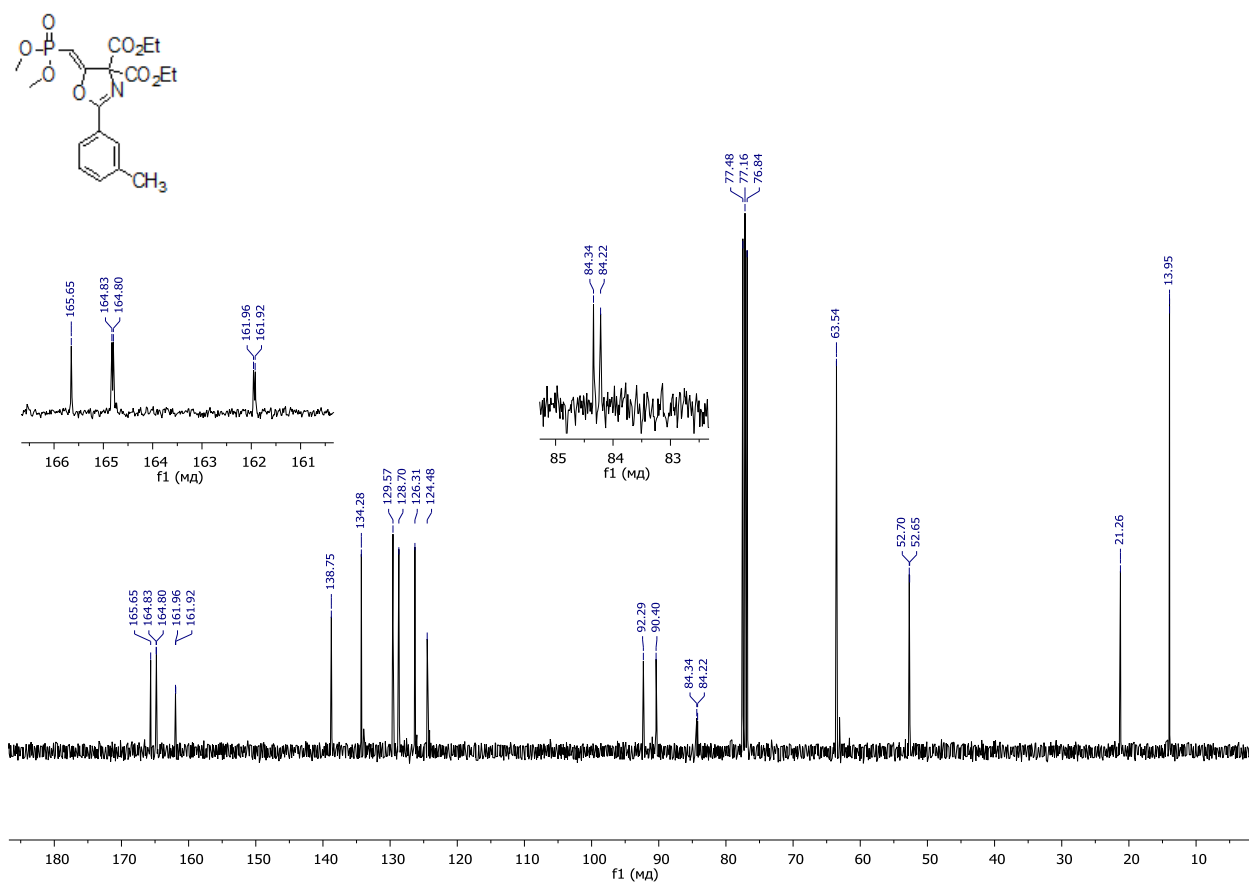


Figure S30. ¹³C NMR spectrum for compound **4c** (101 MHz, CDCl₃).

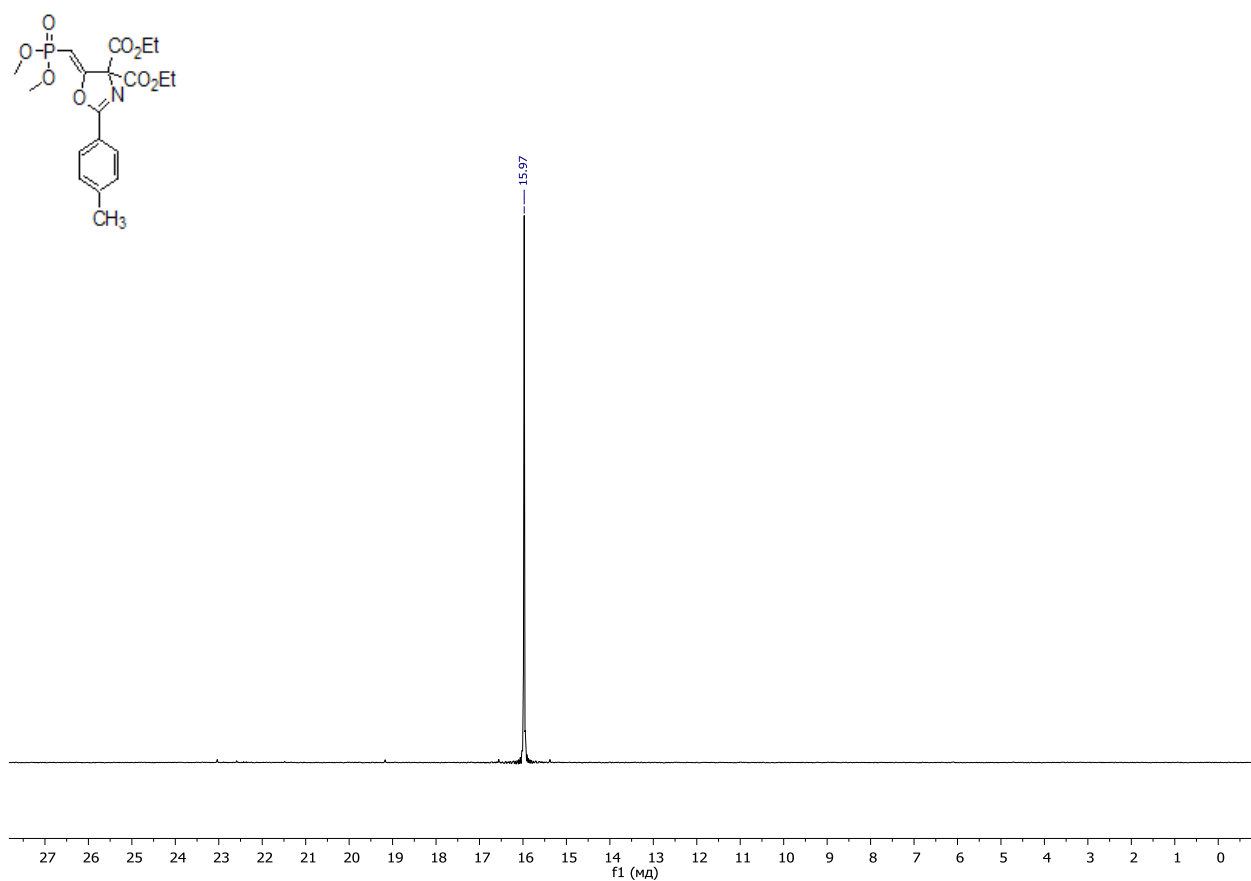


Figure S31. ³¹P NMR spectrum for compound (Z)-4d (162 MHz, CDCl₃).

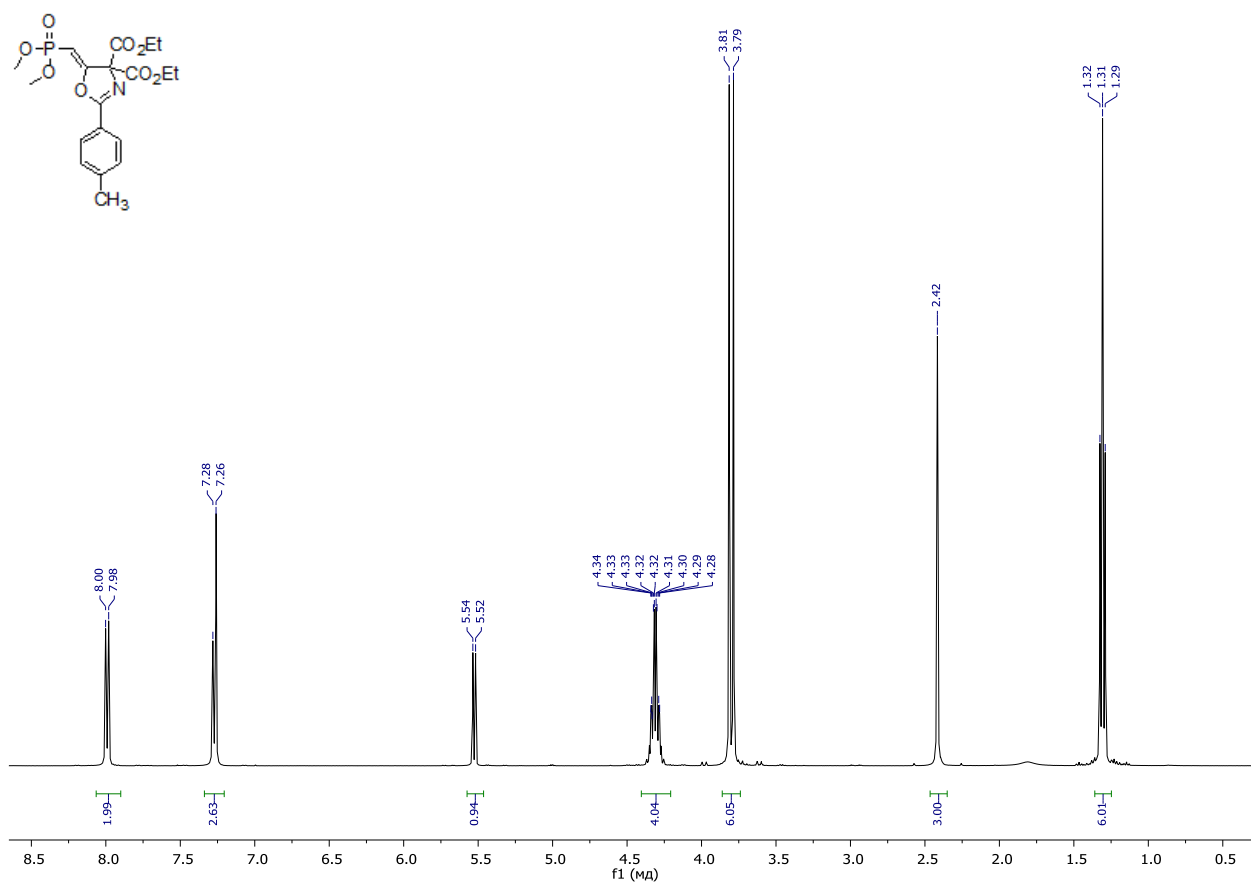


Figure S32. ¹H NMR spectrum for compound (Z)-4d (400 MHz, CDCl₃).

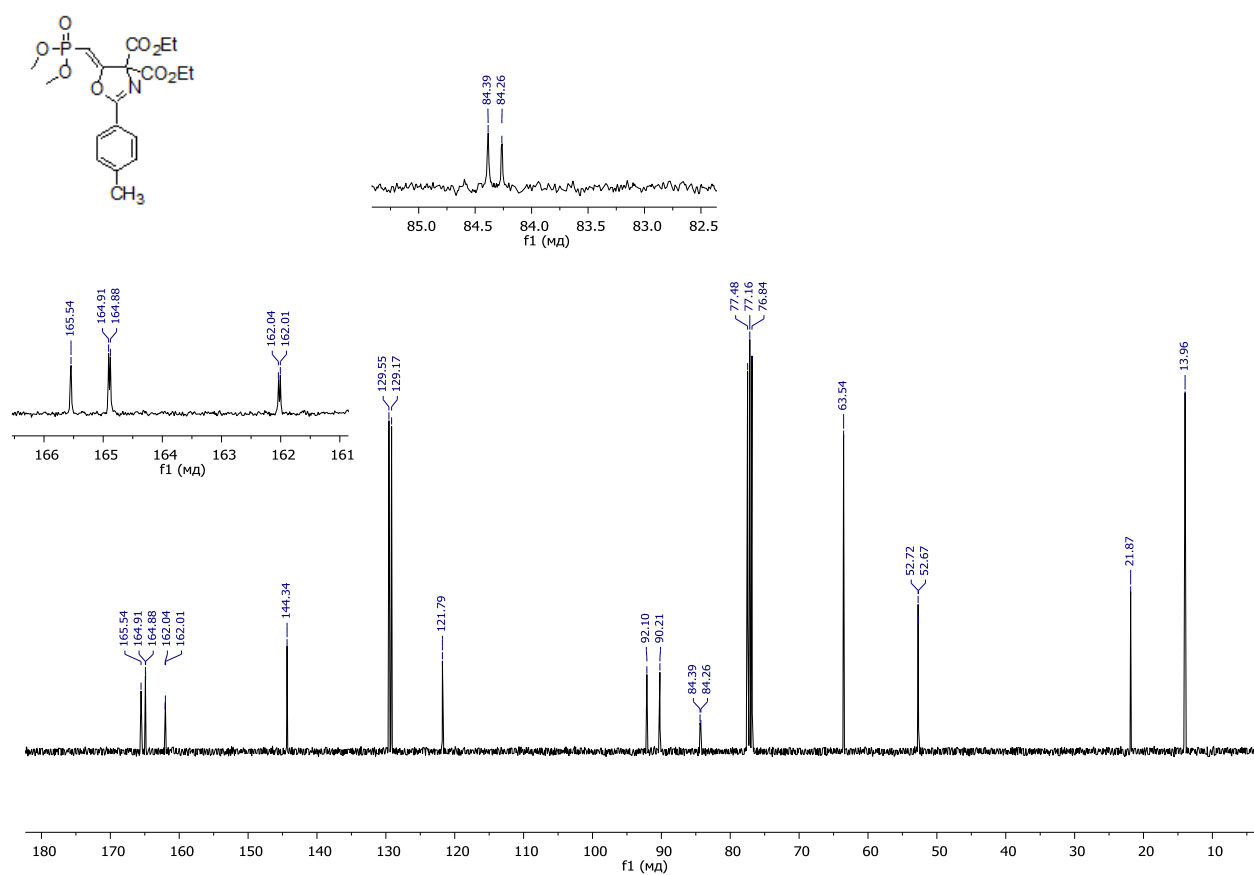


Figure S33. ¹³C NMR spectrum for compound **(Z)-4d** (101 MHz, CDCl₃).

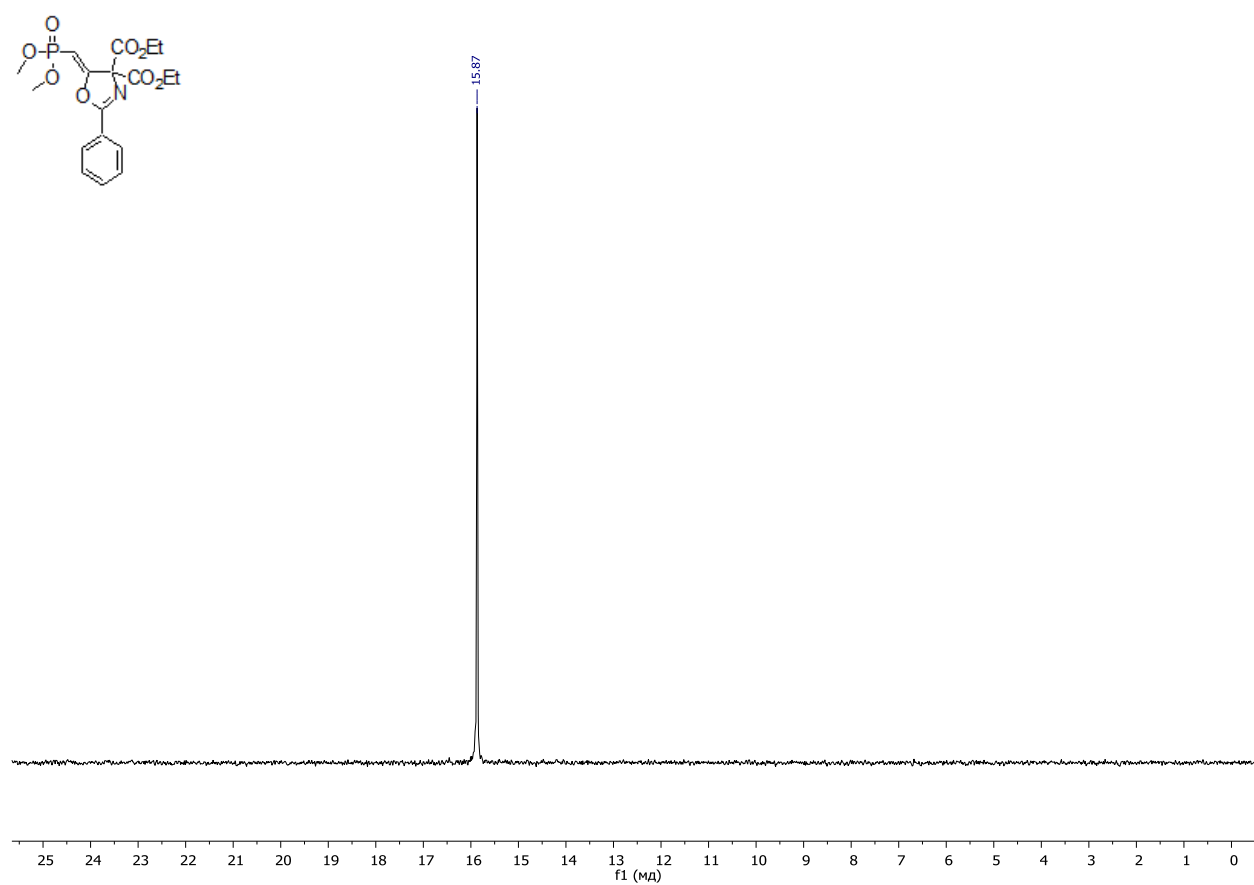


Figure S34. ³¹P NMR spectrum for compound **(Z)-4e** (162 MHz, CDCl₃).

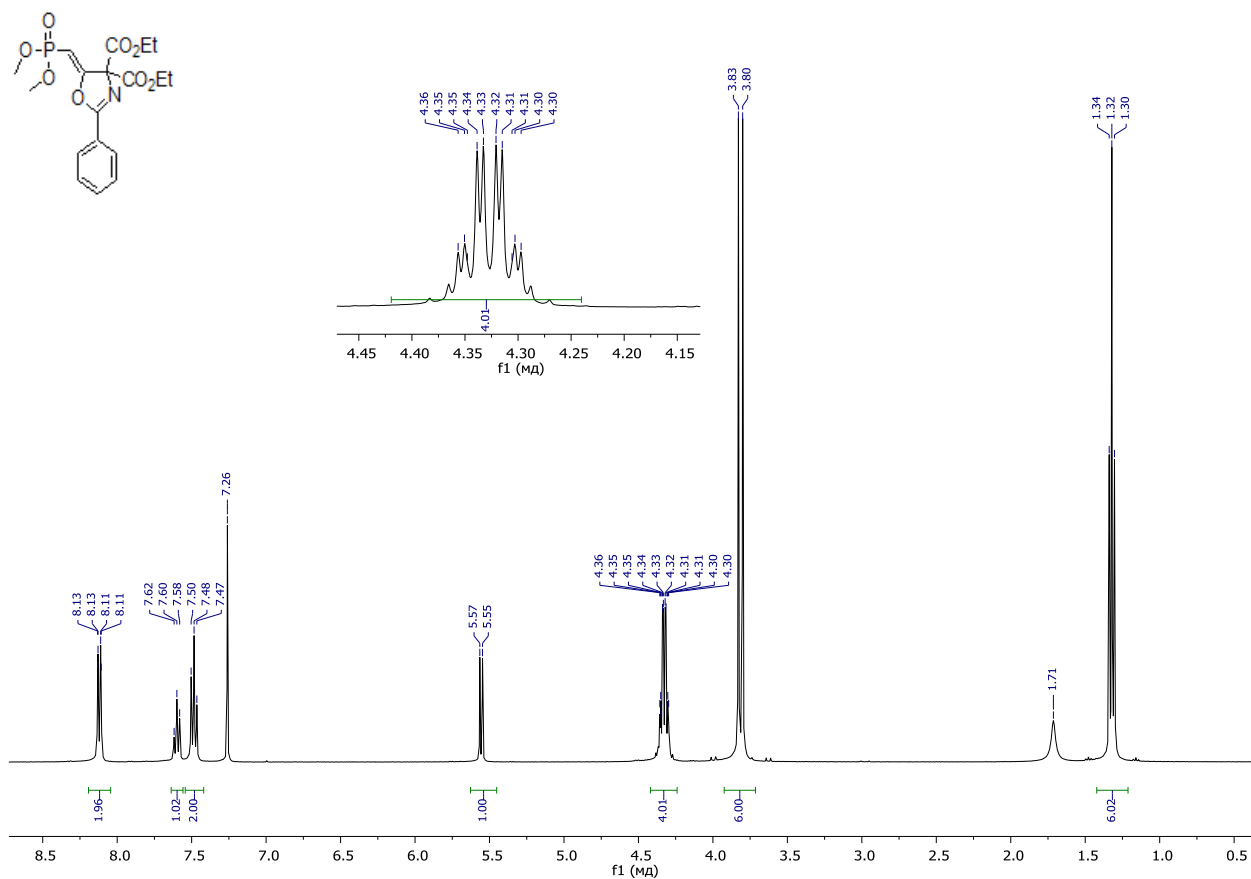


Figure S35. ¹H NMR spectrum for compound (Z)-4e (400 MHz, CDCl₃).

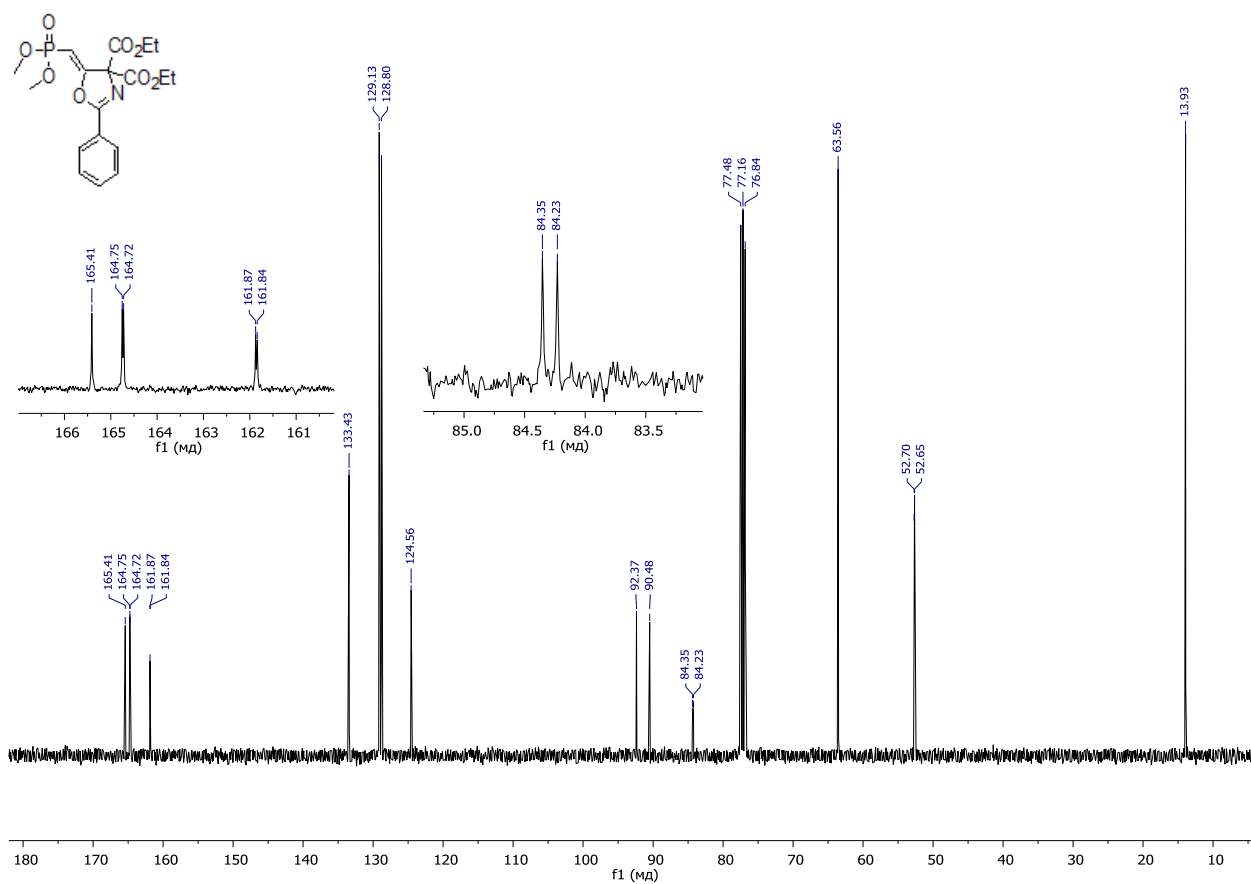


Figure S36. ¹³C NMR spectrum for compound (Z)-4e (101 MHz, CDCl₃).

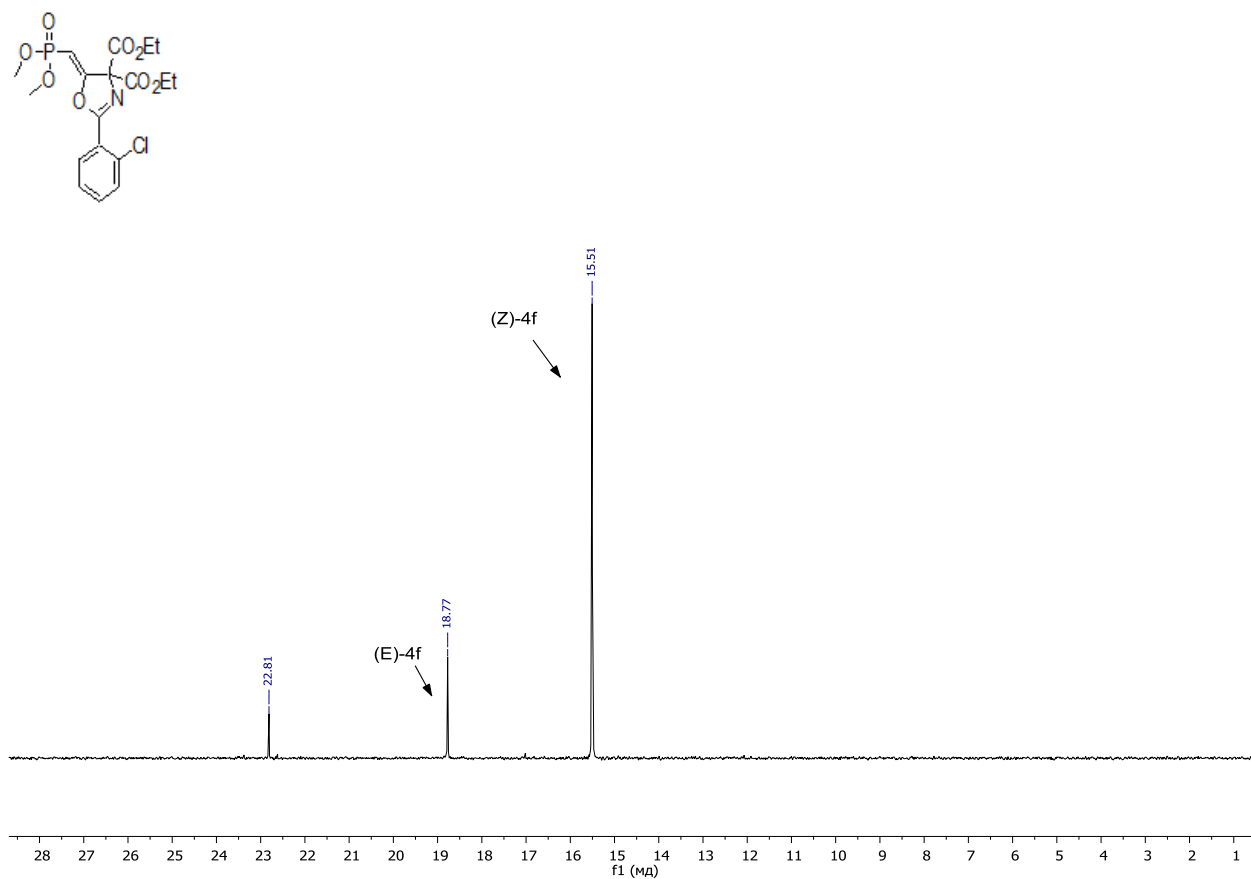


Figure S37. ³¹P NMR spectrum for compound **4f** (162 MHz, CDCl₃), Z/E = 81:19.

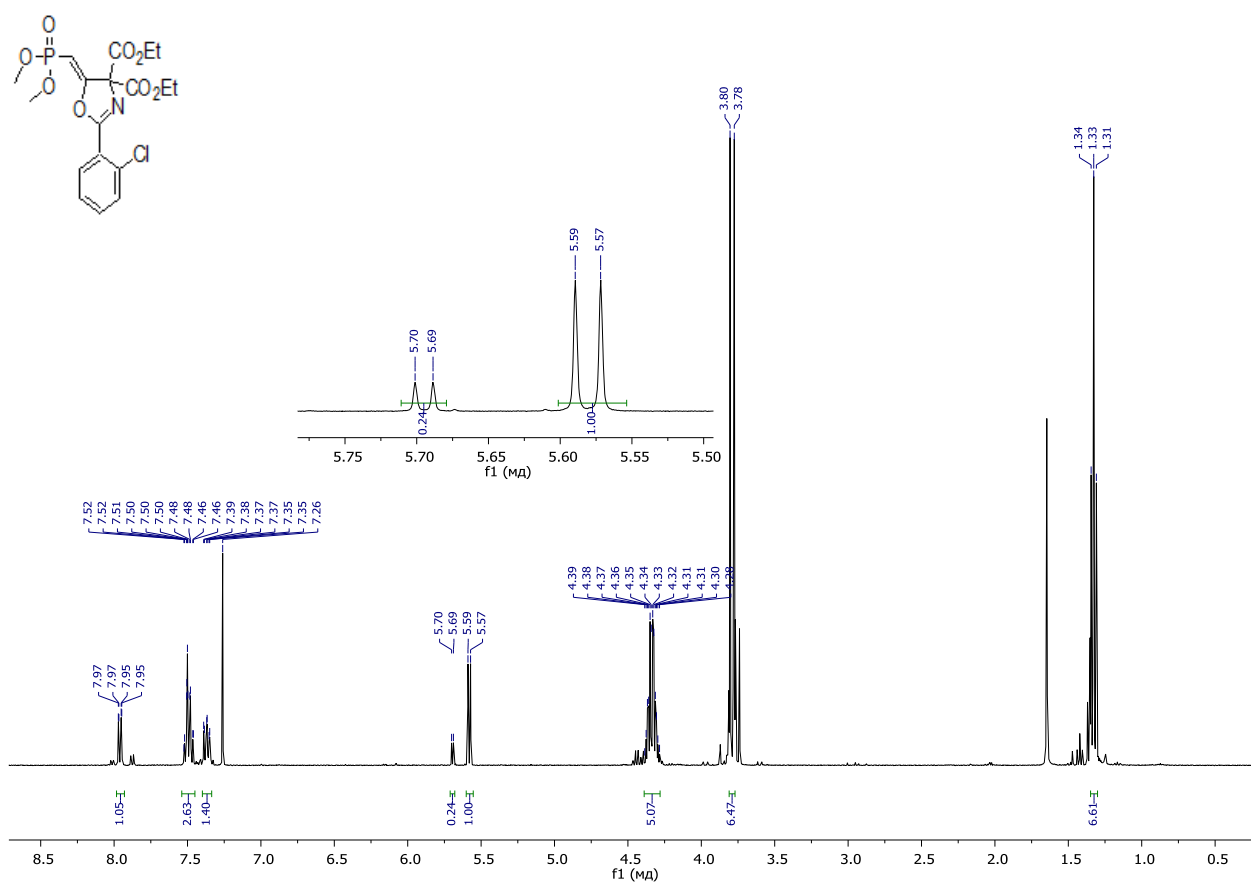


Figure S38. ¹H NMR spectrum for compound **4f** (400 MHz, CDCl₃), Z/E = 81:19.

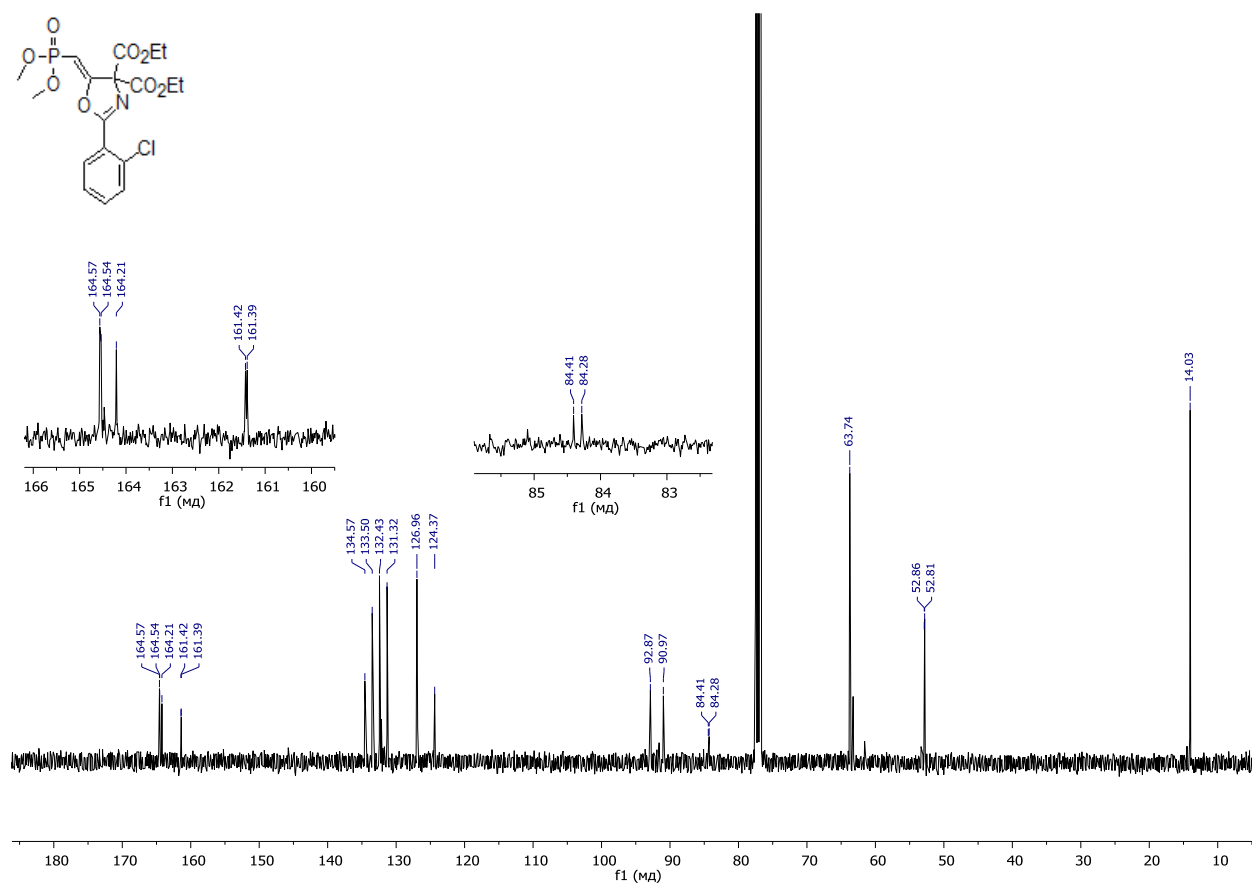


Figure S39. ^{13}C NMR spectrum for compound **4f** (101 MHz, CDCl_3), Z/E = 81:19.

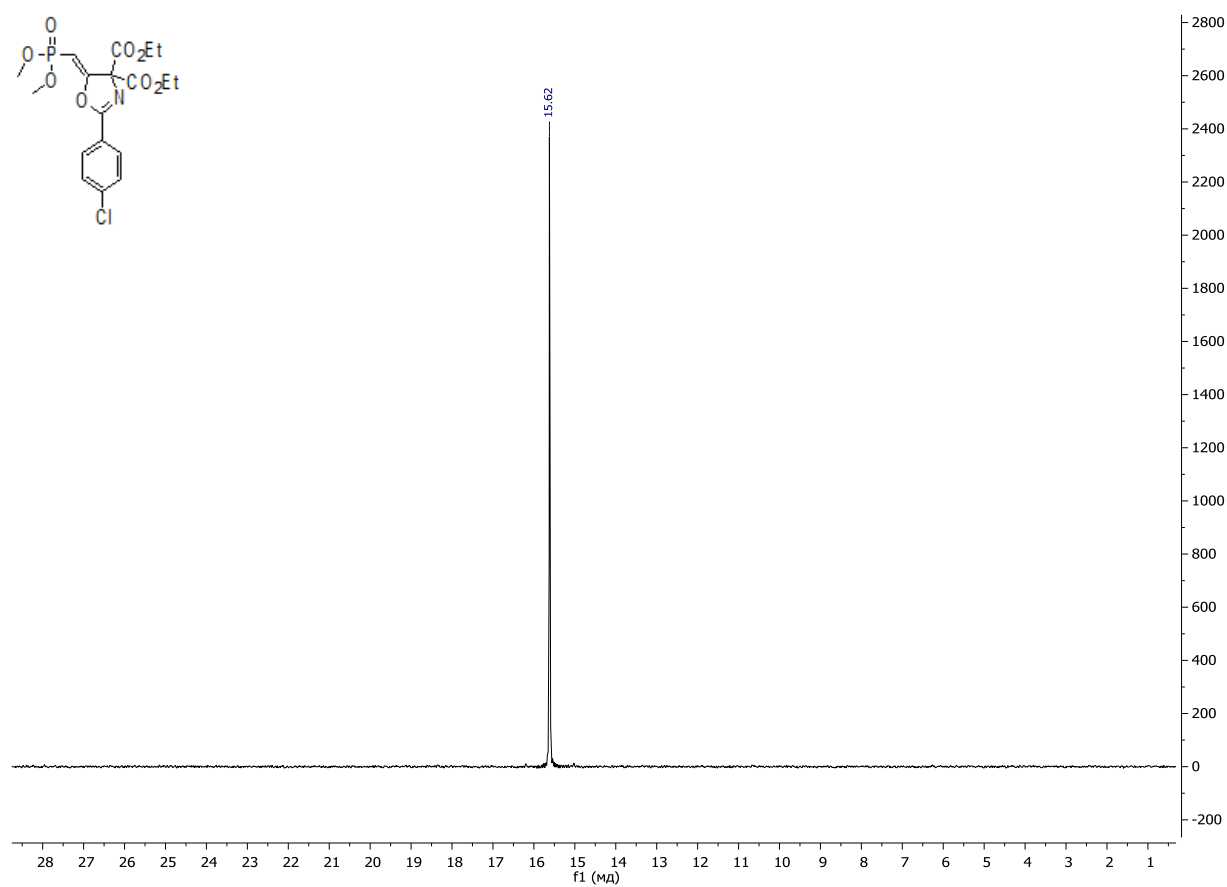


Figure S40. ^{31}P NMR spectrum for compound **(Z)-4g** (162 MHz, CDCl_3).

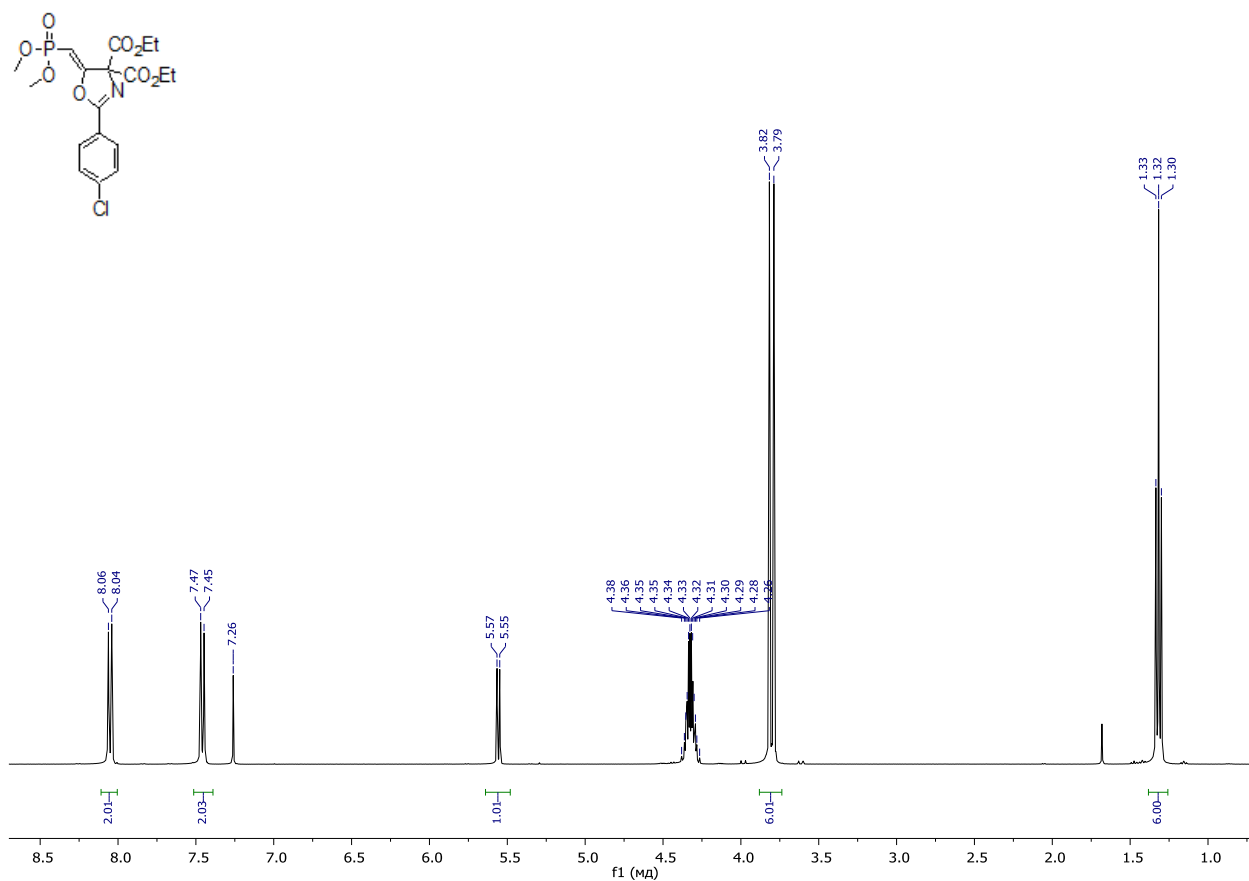


Figure S41. ¹H NMR spectrum for compound (Z)-4g (400 MHz, CDCl₃).

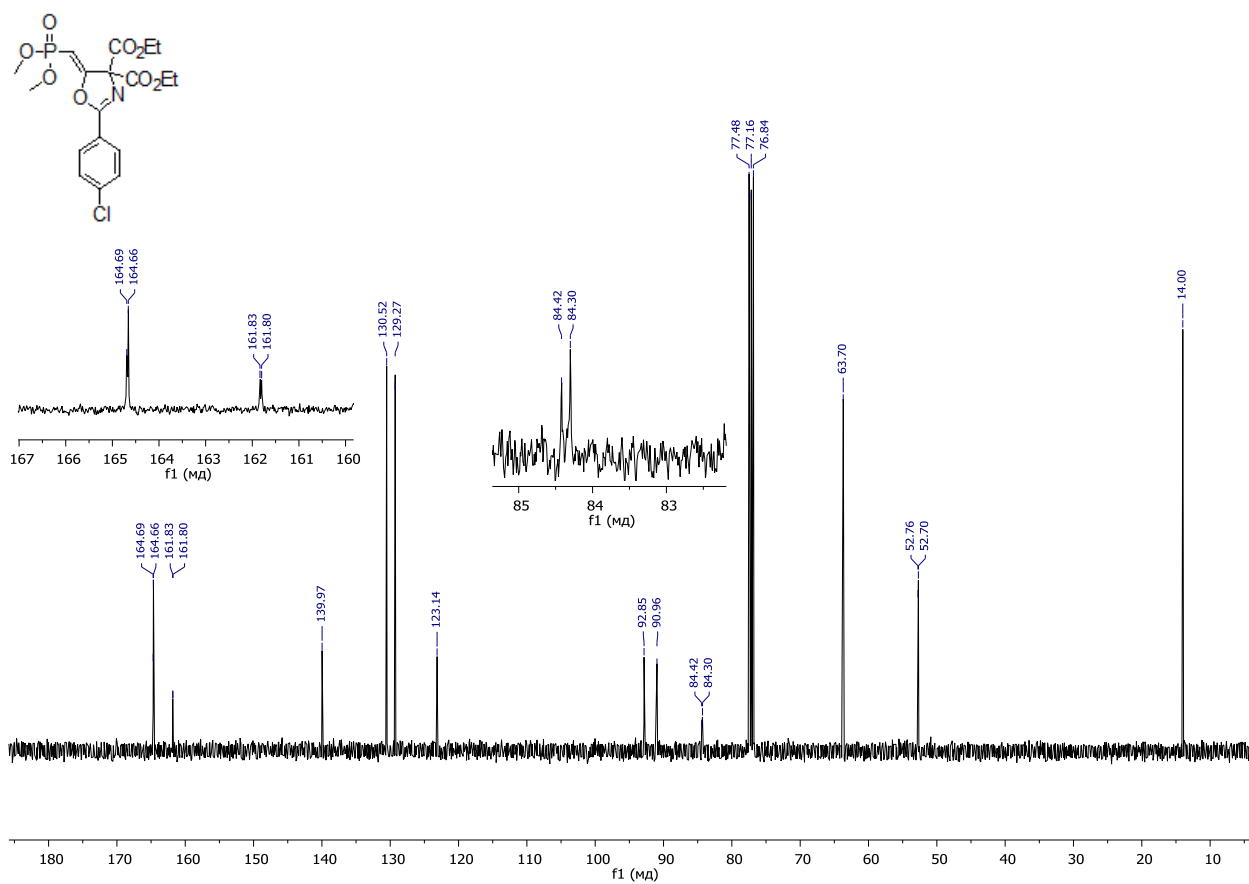


Figure S42. ¹³C NMR spectrum for compound (Z)-4g (101 MHz, CDCl₃).

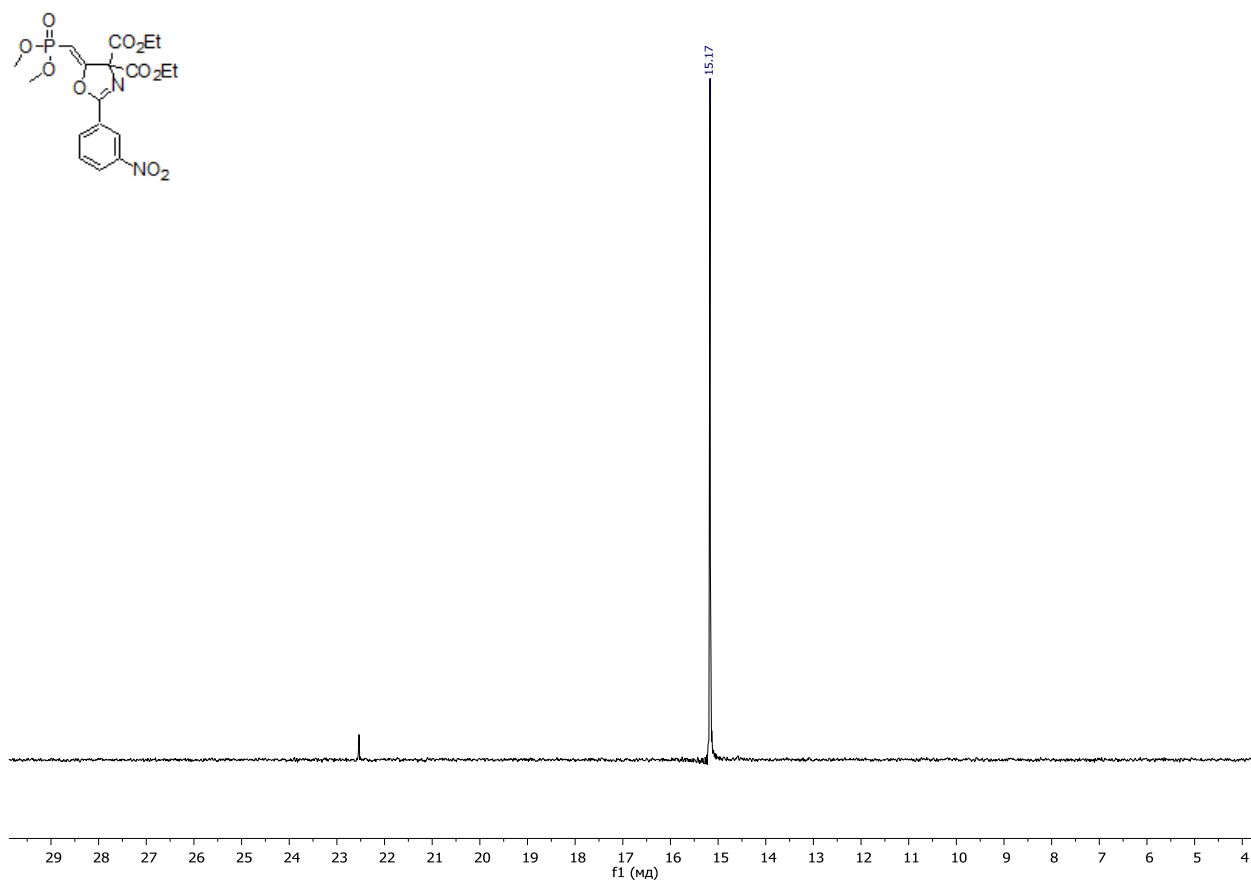


Figure S43. ³¹P NMR spectrum for compound (Z)-4h (162 MHz, CDCl₃).

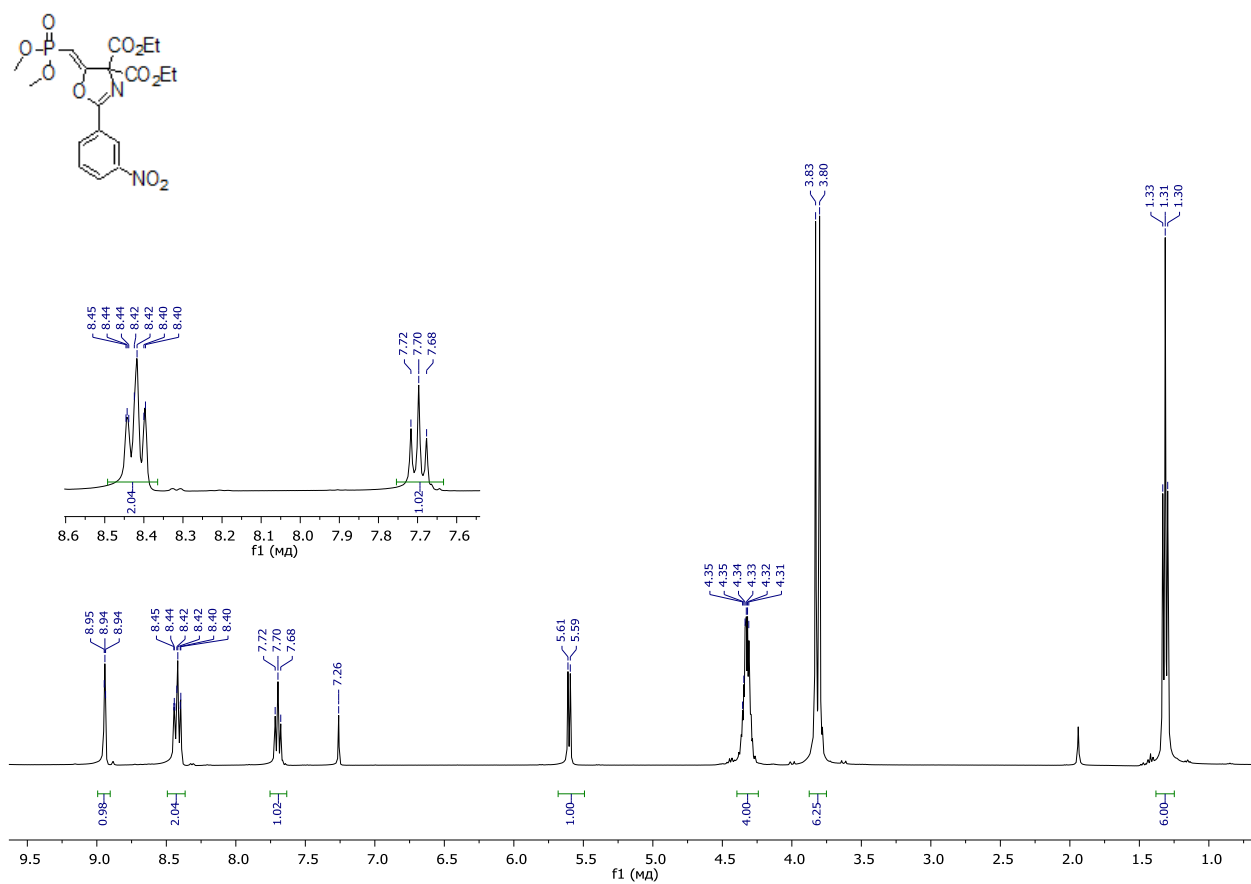


Figure S44. ¹H NMR spectrum for compound (Z)-4h (400 MHz, CDCl₃).

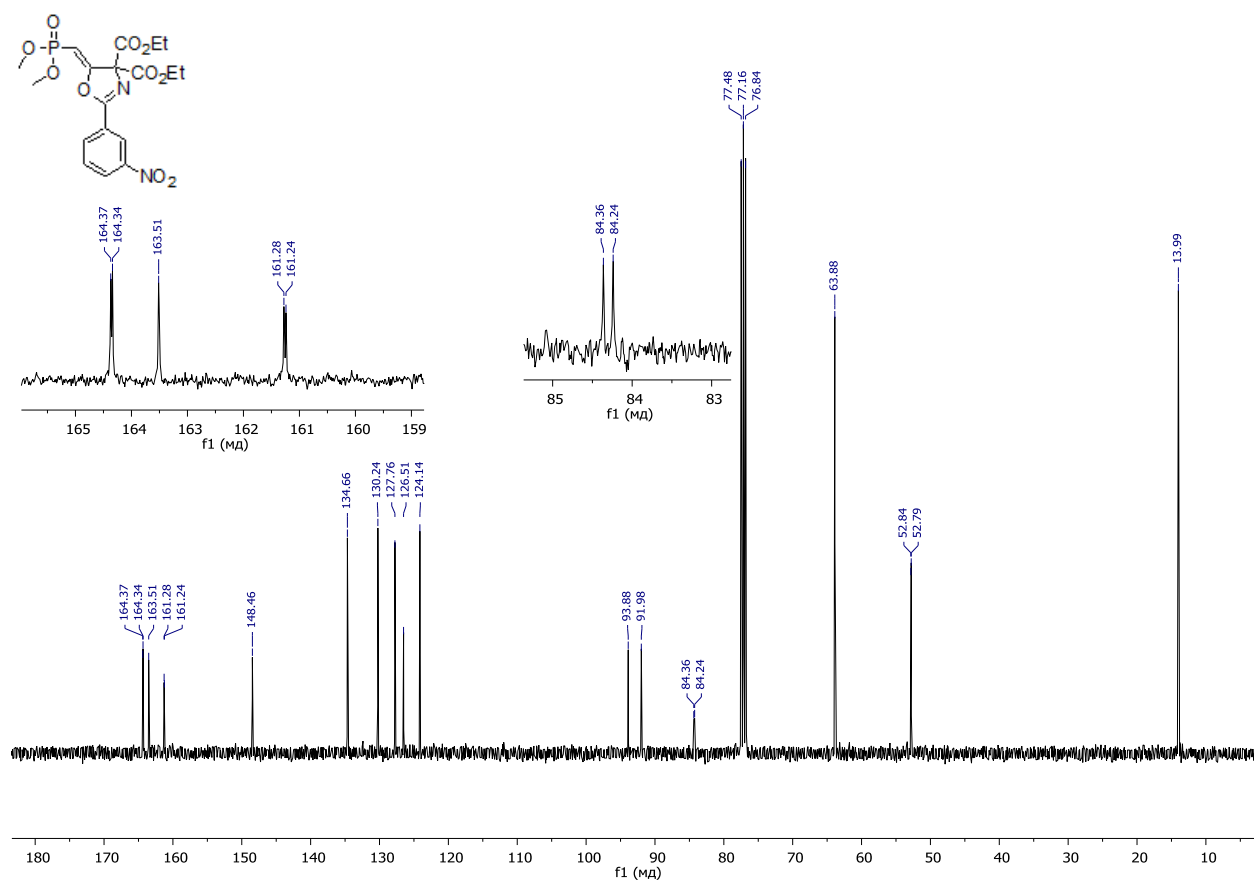


Figure S45. ¹³C NMR spectrum for compound (Z)-4h (101 MHz, CDCl₃).

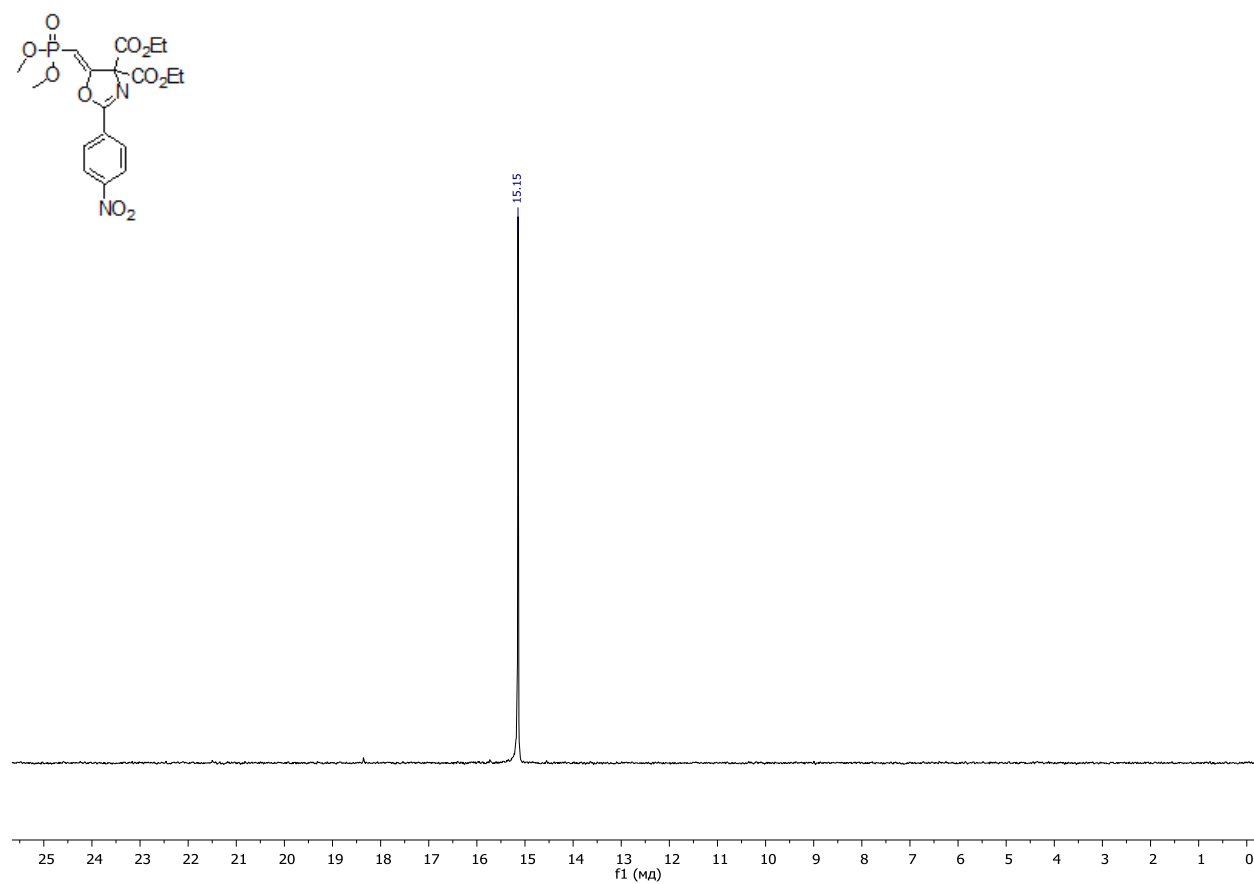


Figure S46. ³¹P NMR spectrum for compound (Z)-4i (162 MHz, CDCl₃).

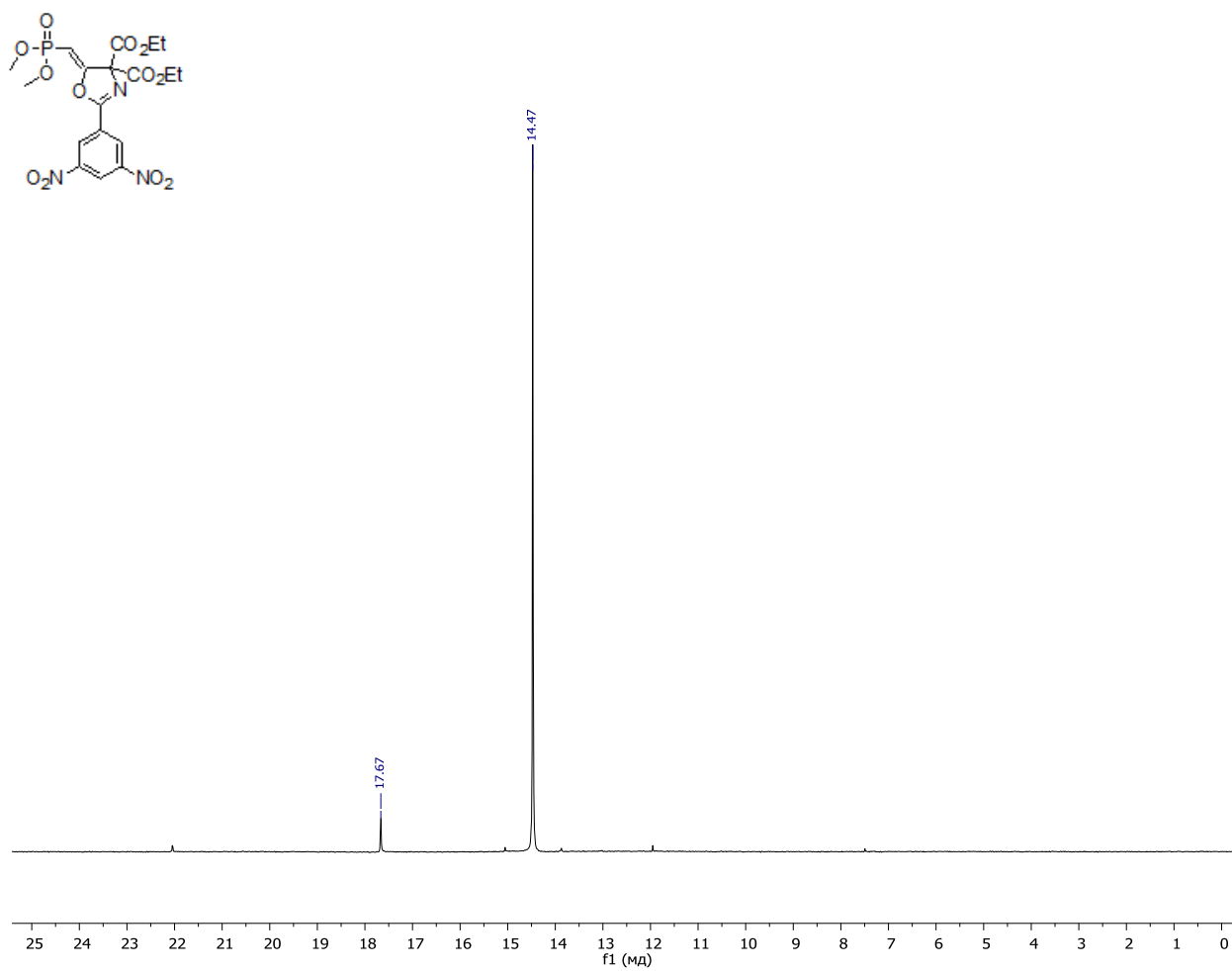


Figure S49. ^{31}P NMR spectrum for compound **4j** (162 MHz, CDCl_3), Z/E = 94:6.

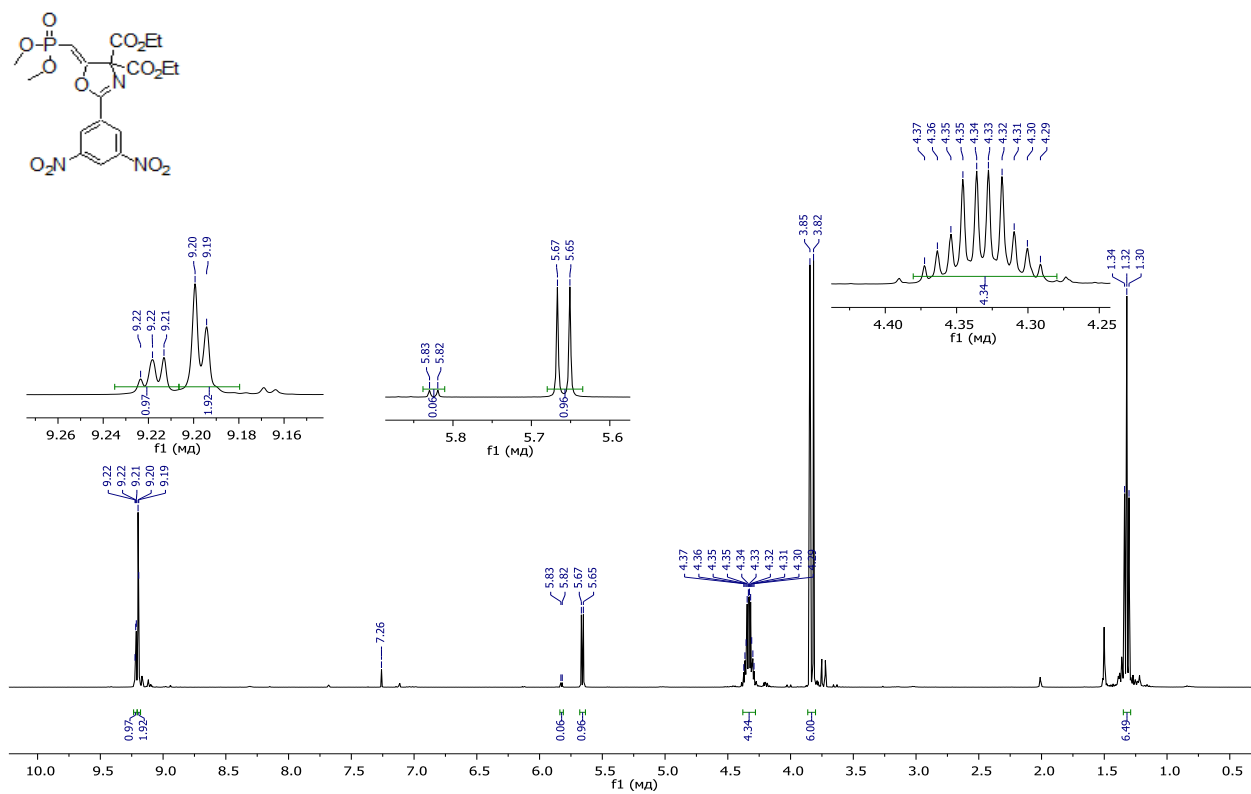


Figure S50. ^1H NMR spectrum for compound **4j** (400 MHz, CDCl_3), Z/E = 94:6.

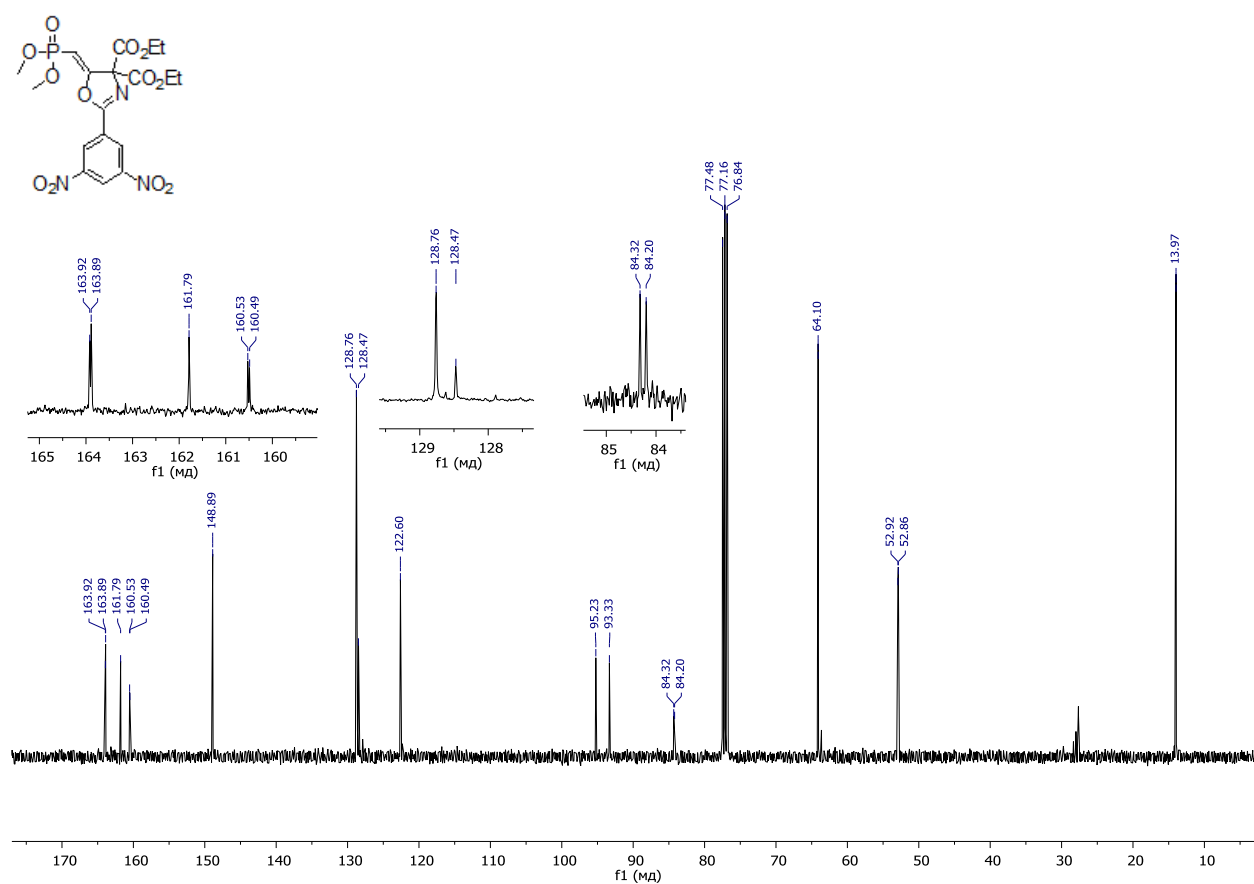


Figure S51. ^{13}C NMR spectrum for compound **4j** (101 MHz, CDCl_3), Z/E = 94:6.

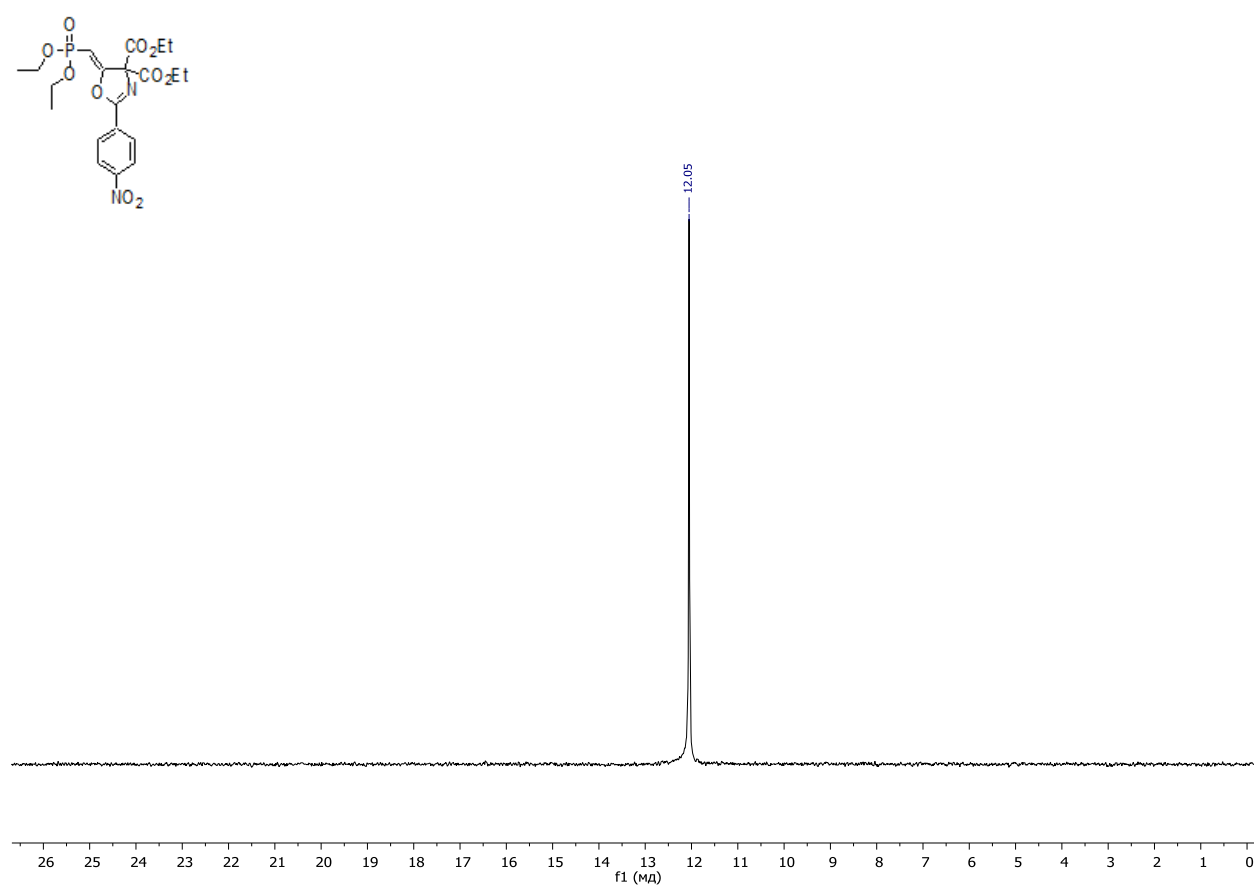
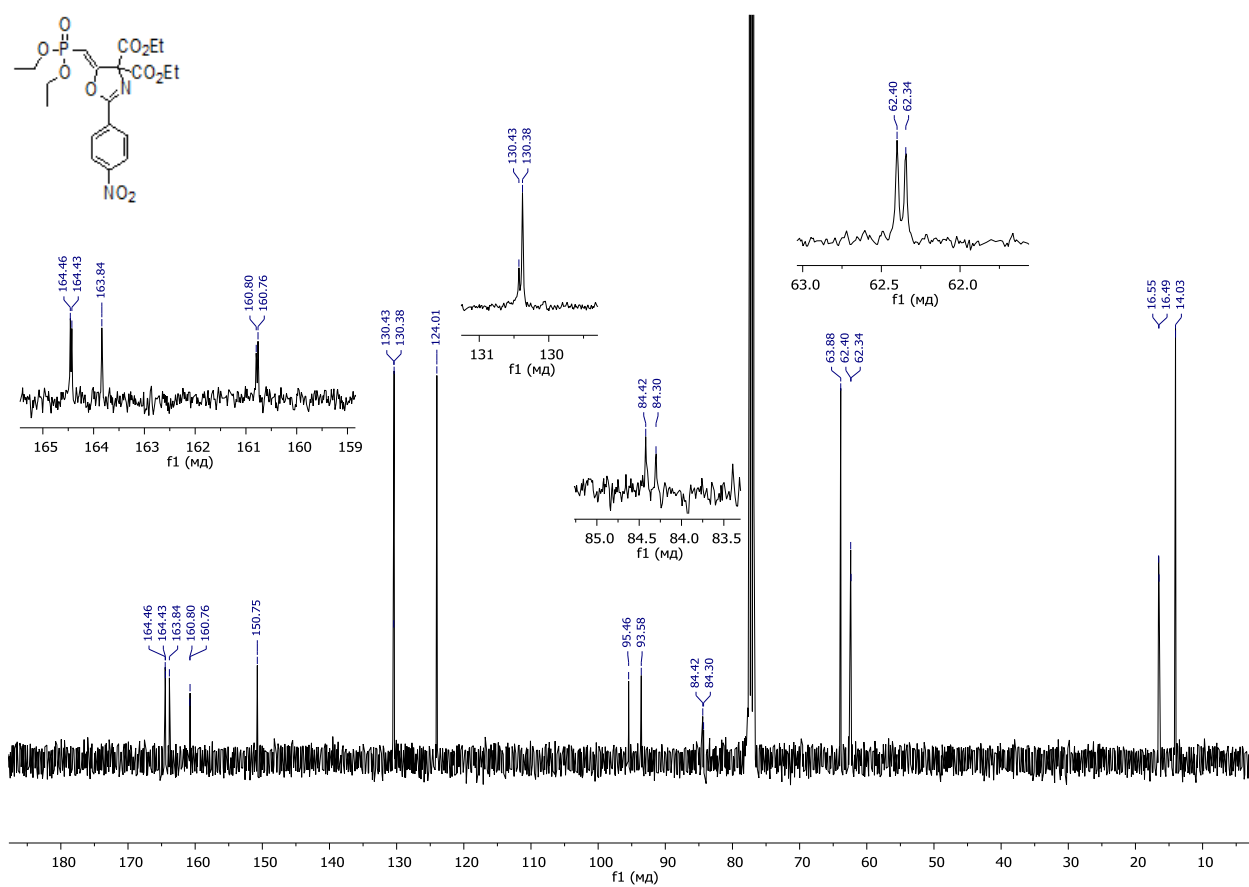
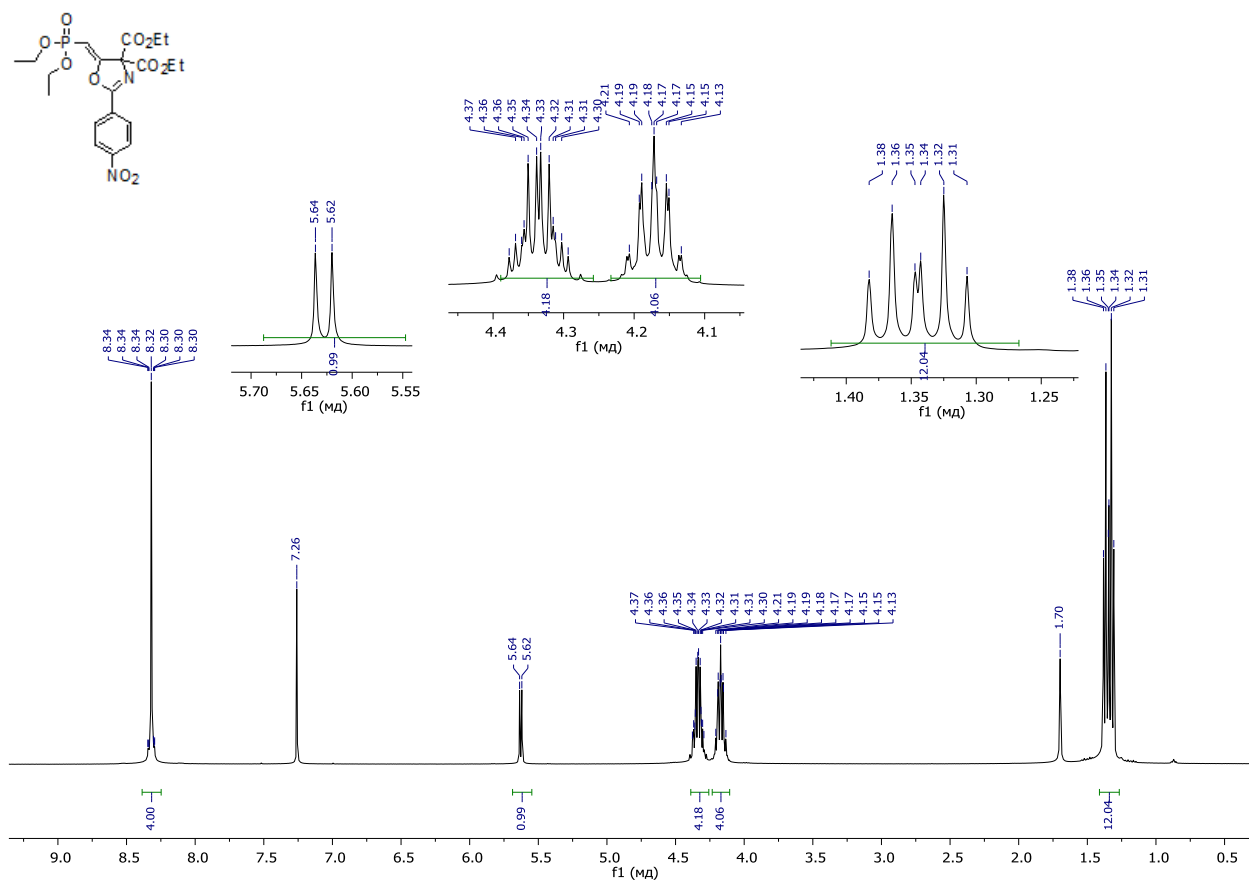


Figure S52. ^{31}P NMR spectrum for compound **(Z)-4k** (162 MHz, CDCl_3).



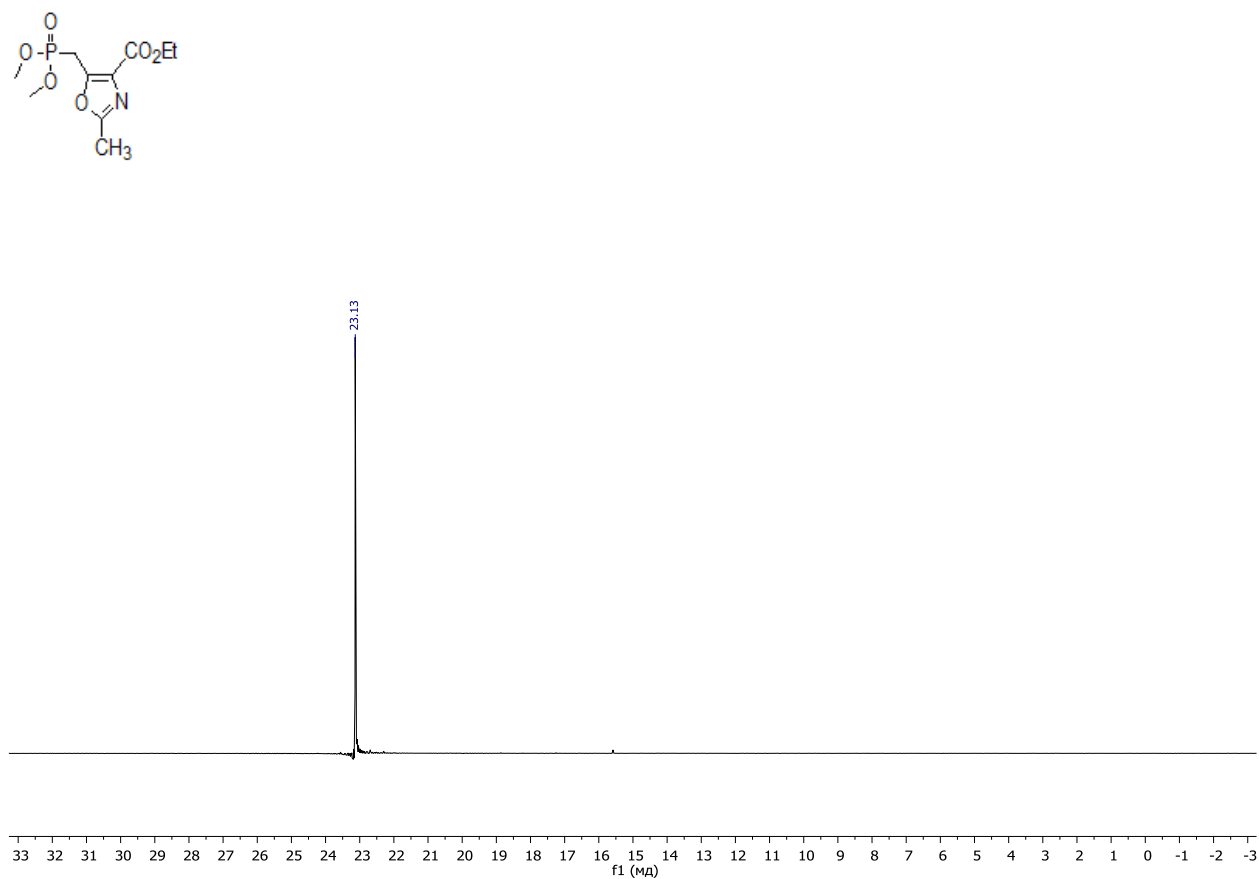


Figure S55. ³¹P NMR spectrum for compound **5a** (162 MHz, CDCl₃).

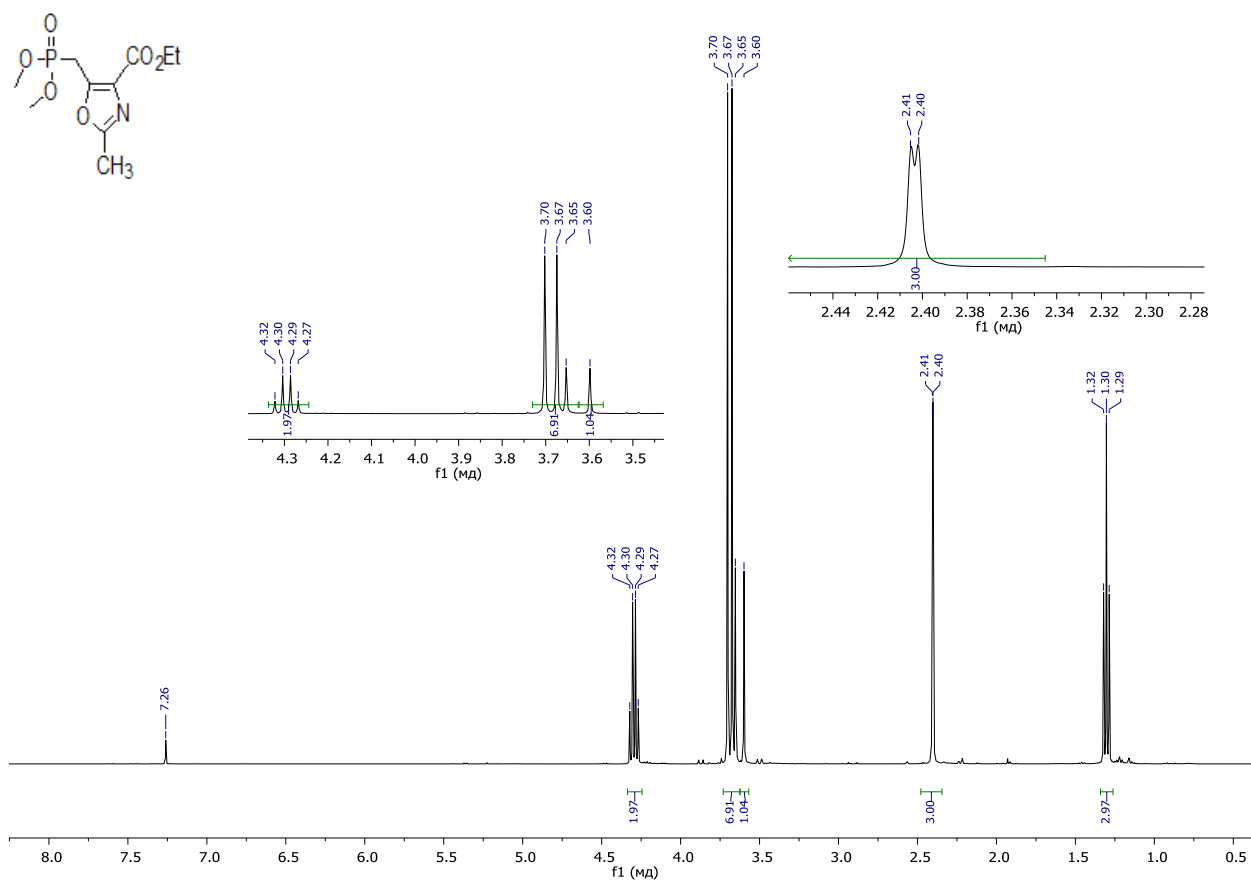


Figure S56. ¹H NMR spectrum for compound **5a** (400 MHz, CDCl₃).

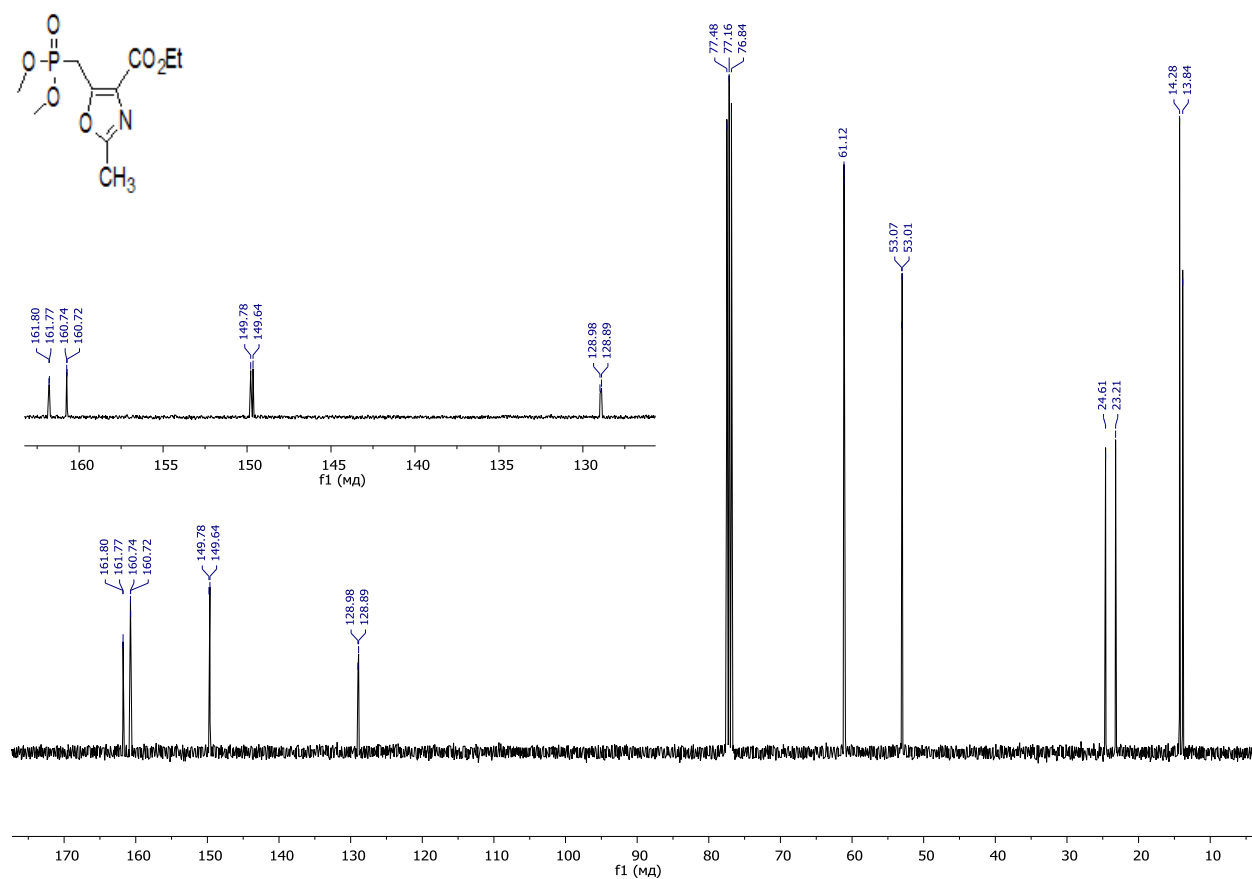


Figure S57. ¹³C NMR spectrum for compound **5a** (101 MHz, CDCl₃).

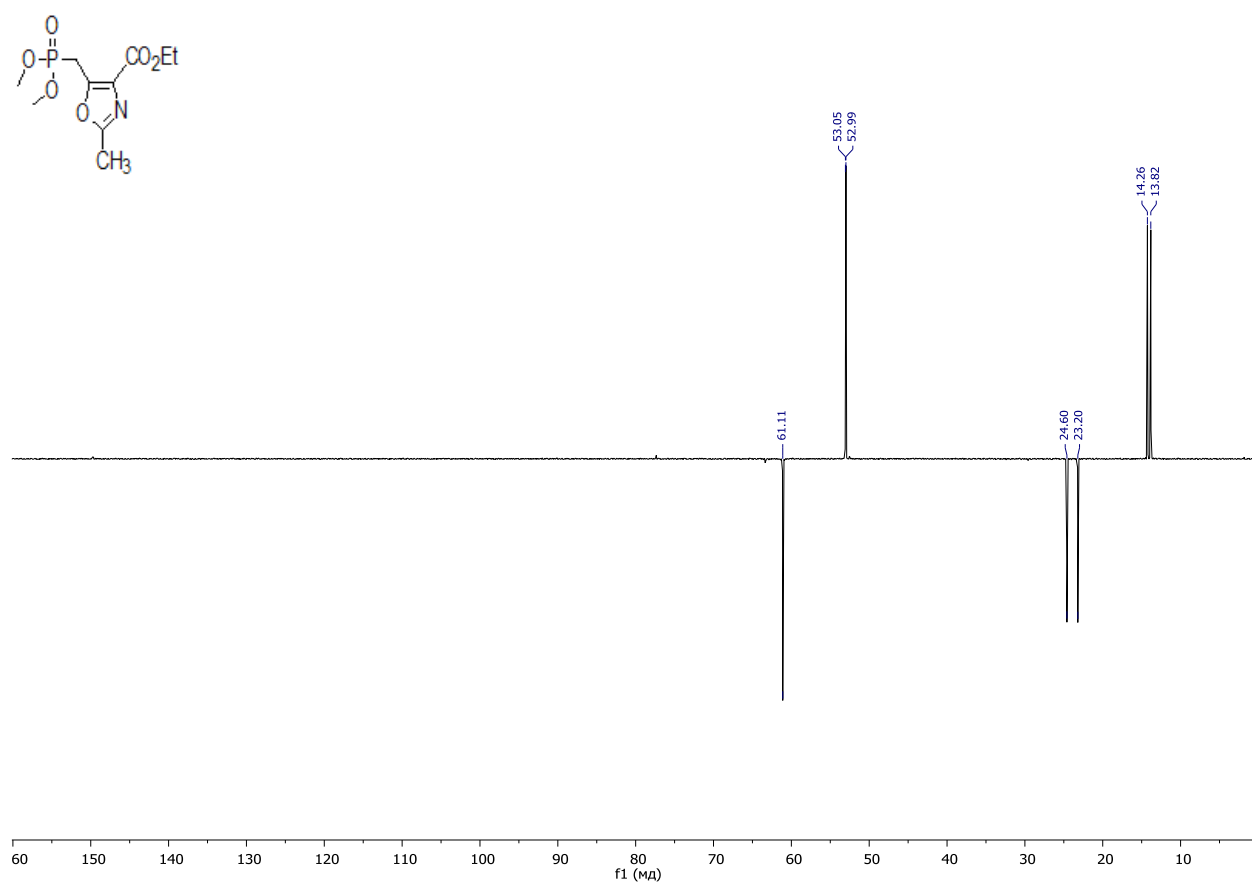


Figure S58. ¹³C NMR/DEPT-135 spectrum for compound **5a** (101 MHz, CDCl₃).

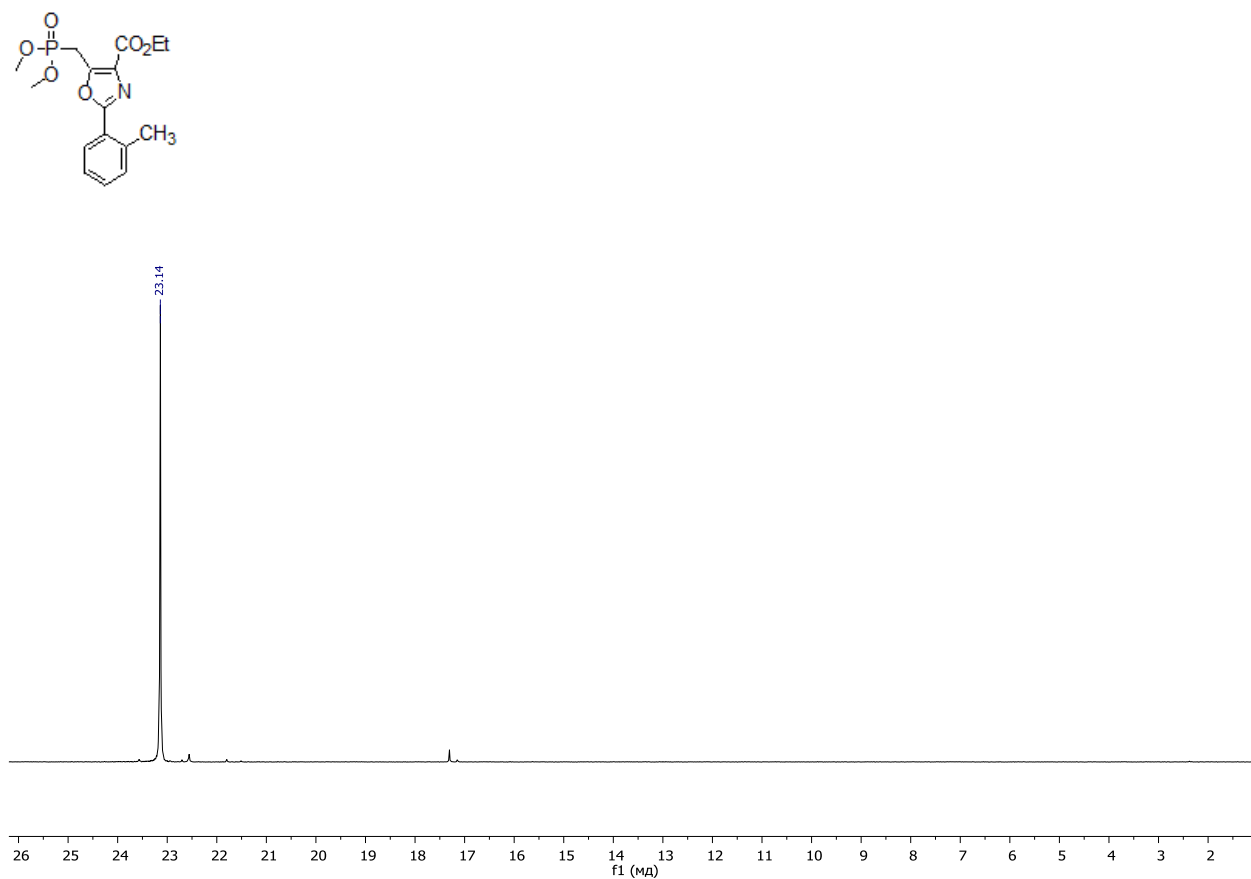


Figure S59. ³¹P NMR spectrum for compound **5b** (162 MHz, CDCl₃).

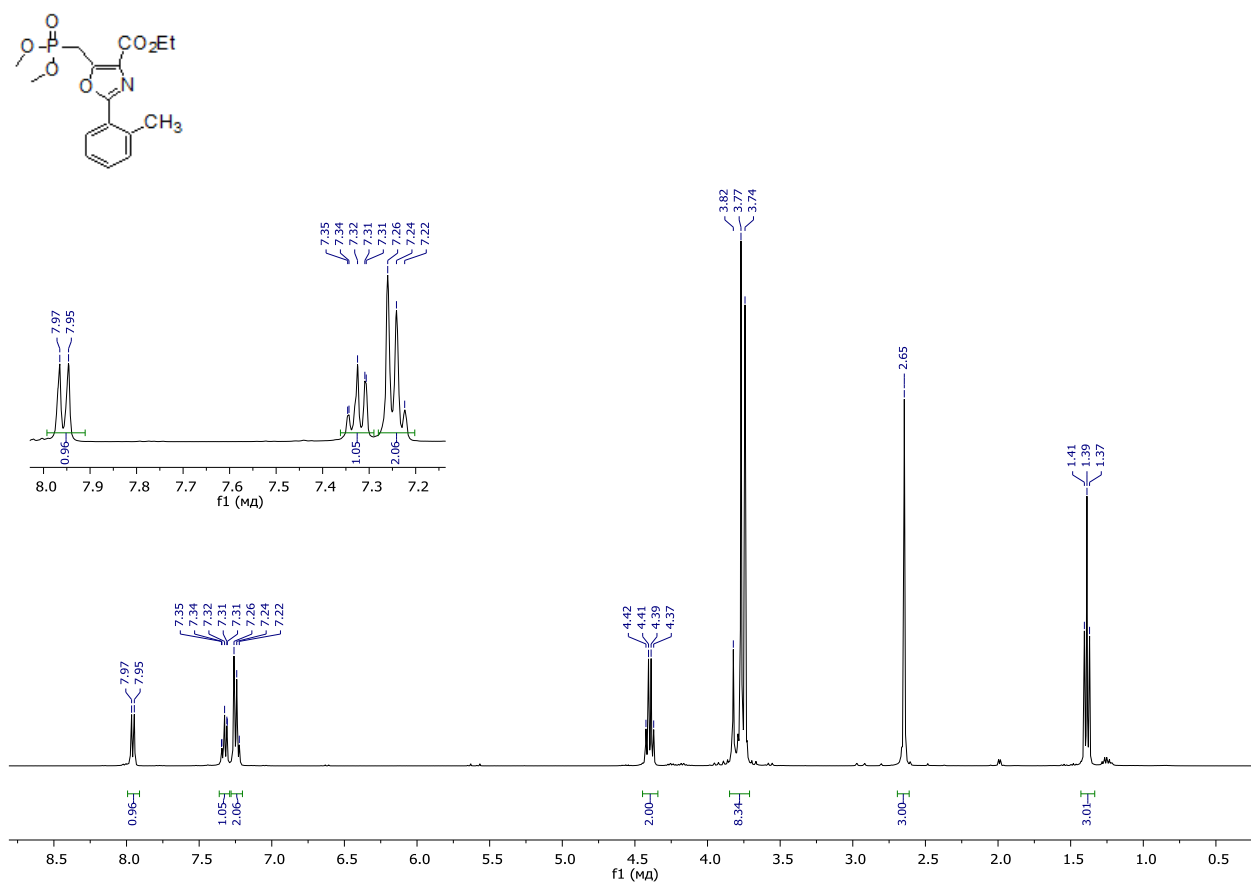


Figure S60. ¹H NMR spectrum for compound **5b** (400 MHz, CDCl₃).

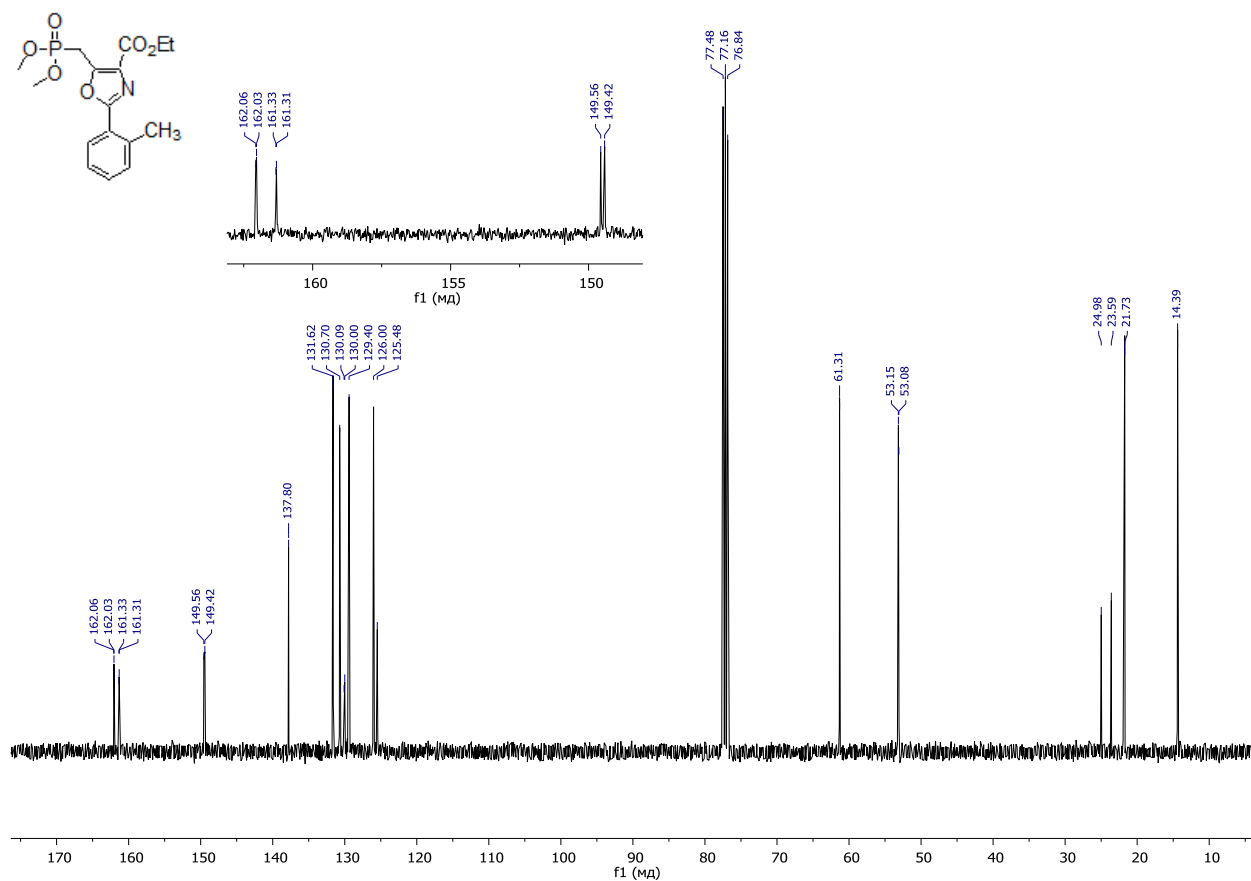


Figure S61. ¹³C NMR spectrum for compound **5b** (101 MHz, CDCl₃).

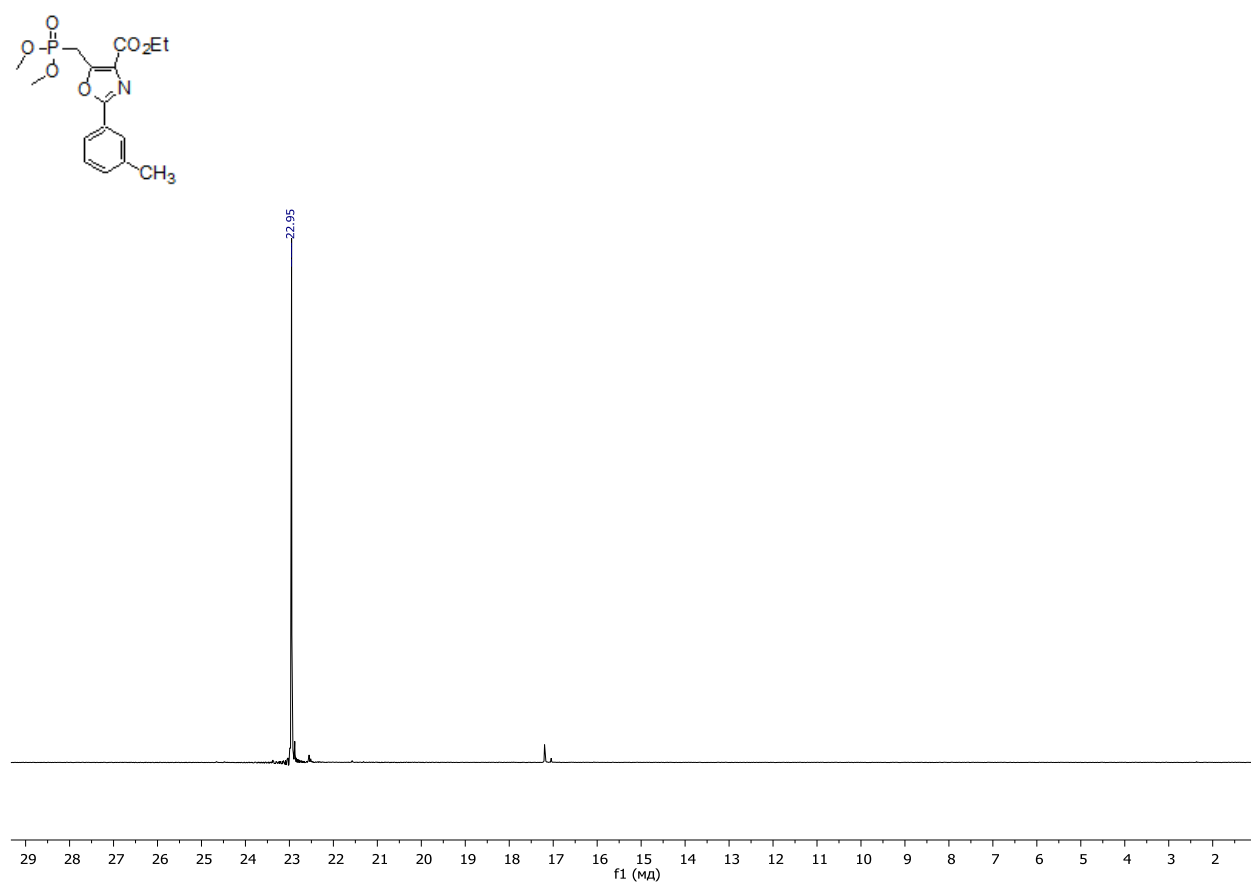


Figure S62. ³¹P NMR spectrum for compound **5c** (162 MHz, CDCl₃).

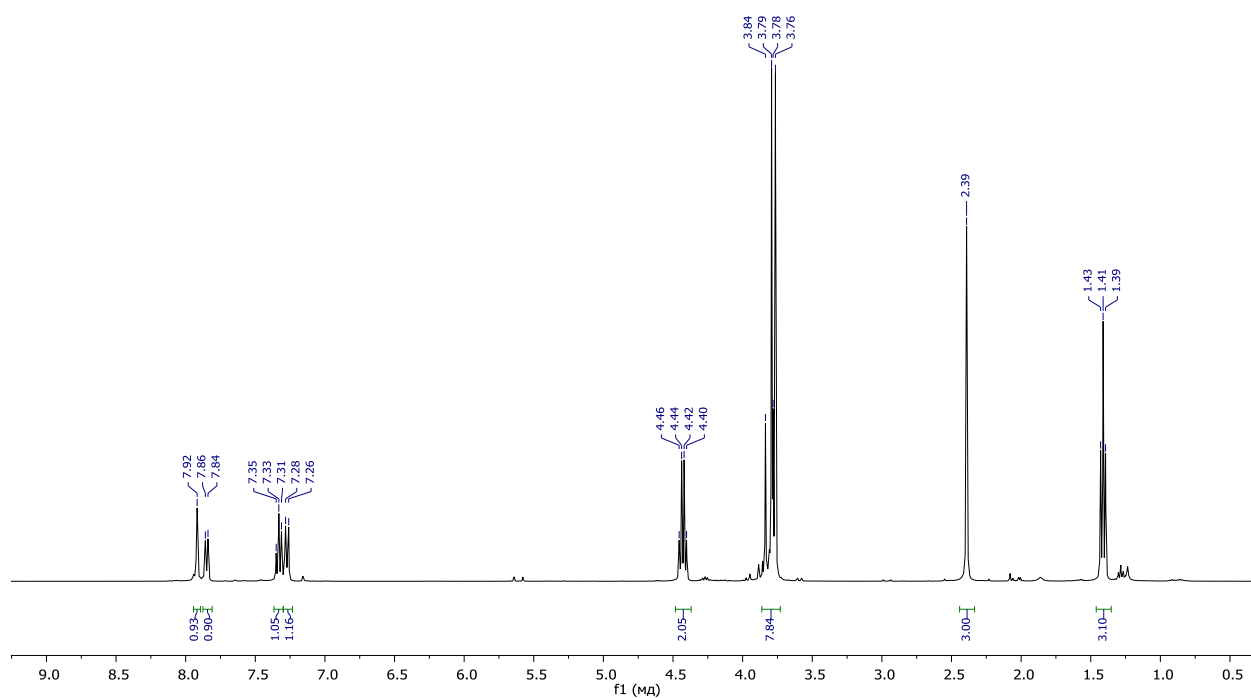


Figure S63. ¹H NMR spectrum for compound 5c (400 MHz, CDCl₃).

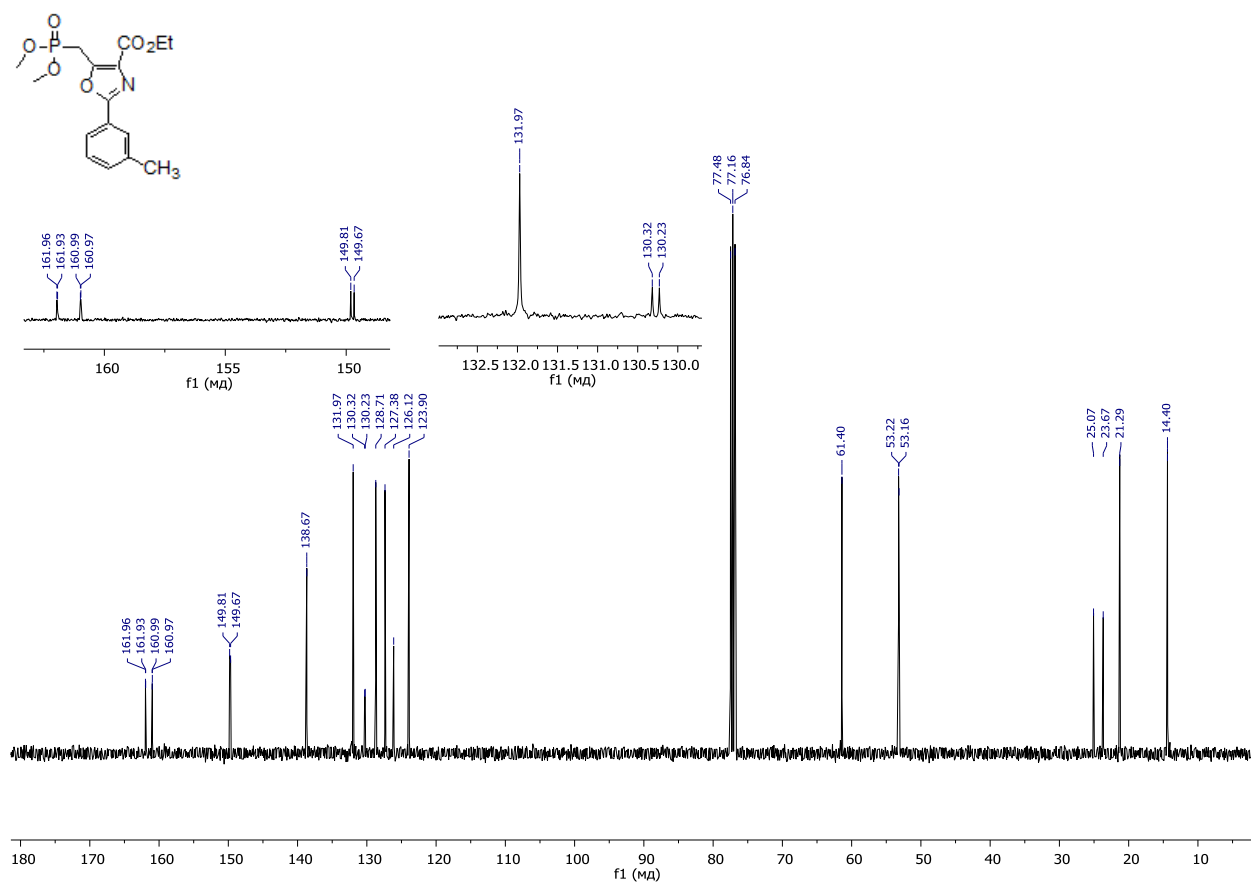


Figure S64. ¹³C NMR spectrum for compound 5c (101 MHz, CDCl₃).

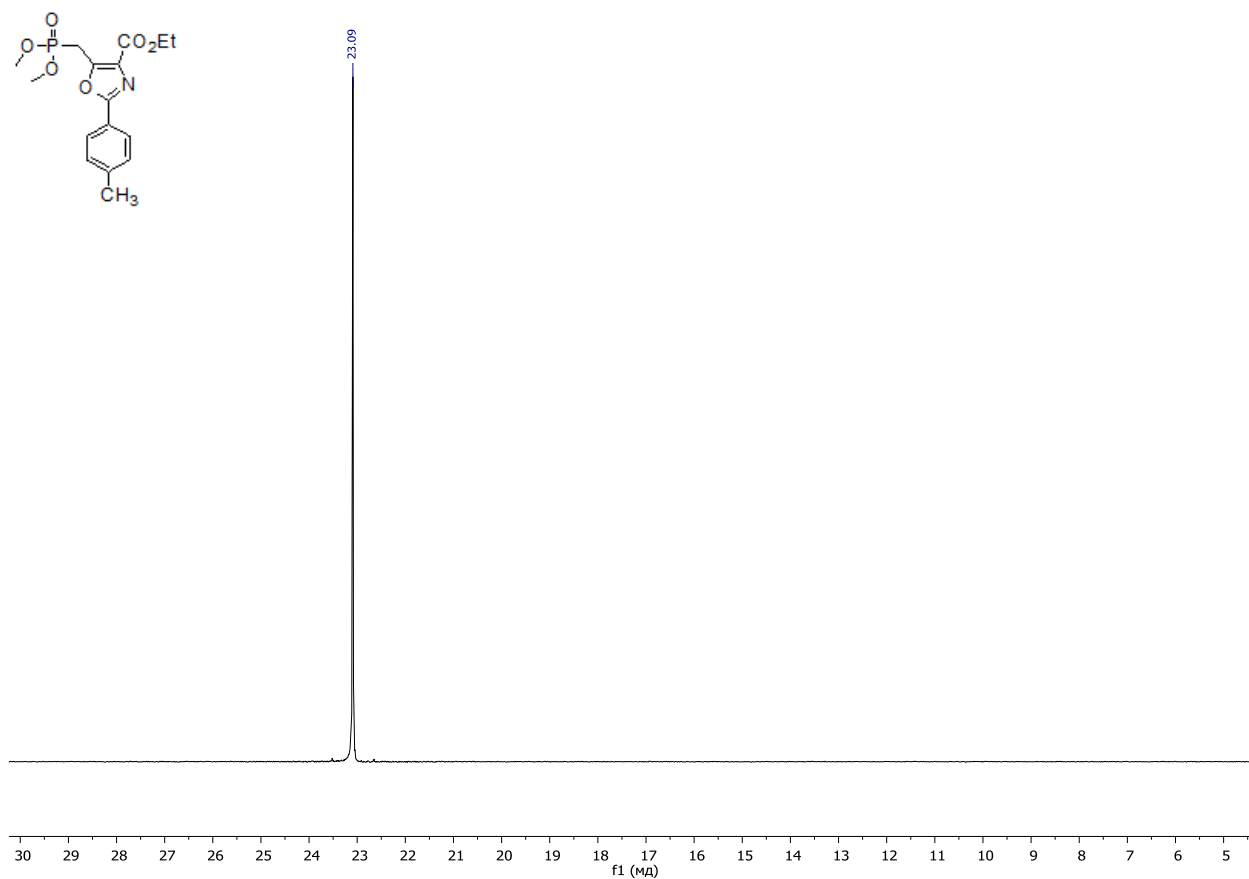


Figure S65. ³¹P NMR spectrum for compound **5d** (162 MHz, CDCl₃).

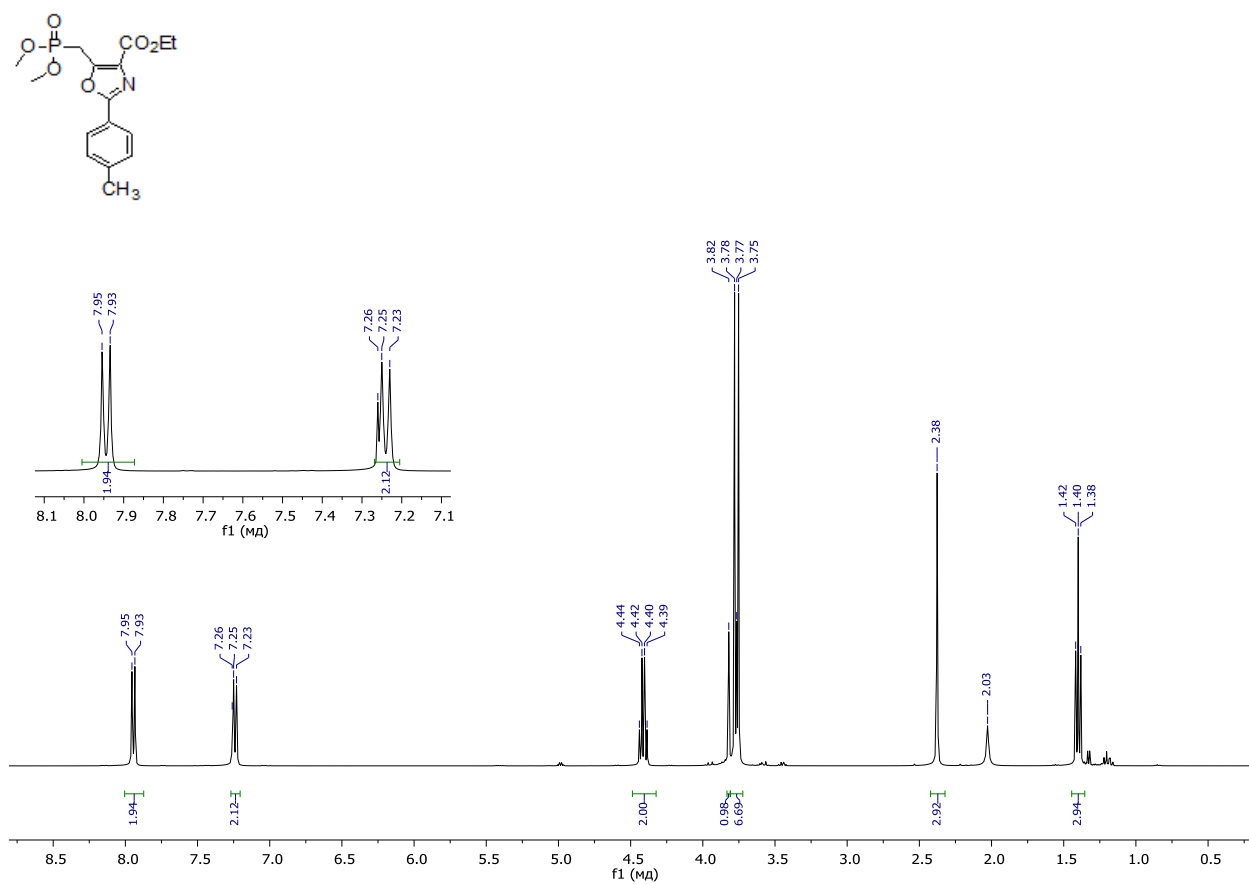


Figure S66. ¹H NMR spectrum for compound **5d** (400 MHz, CDCl₃).

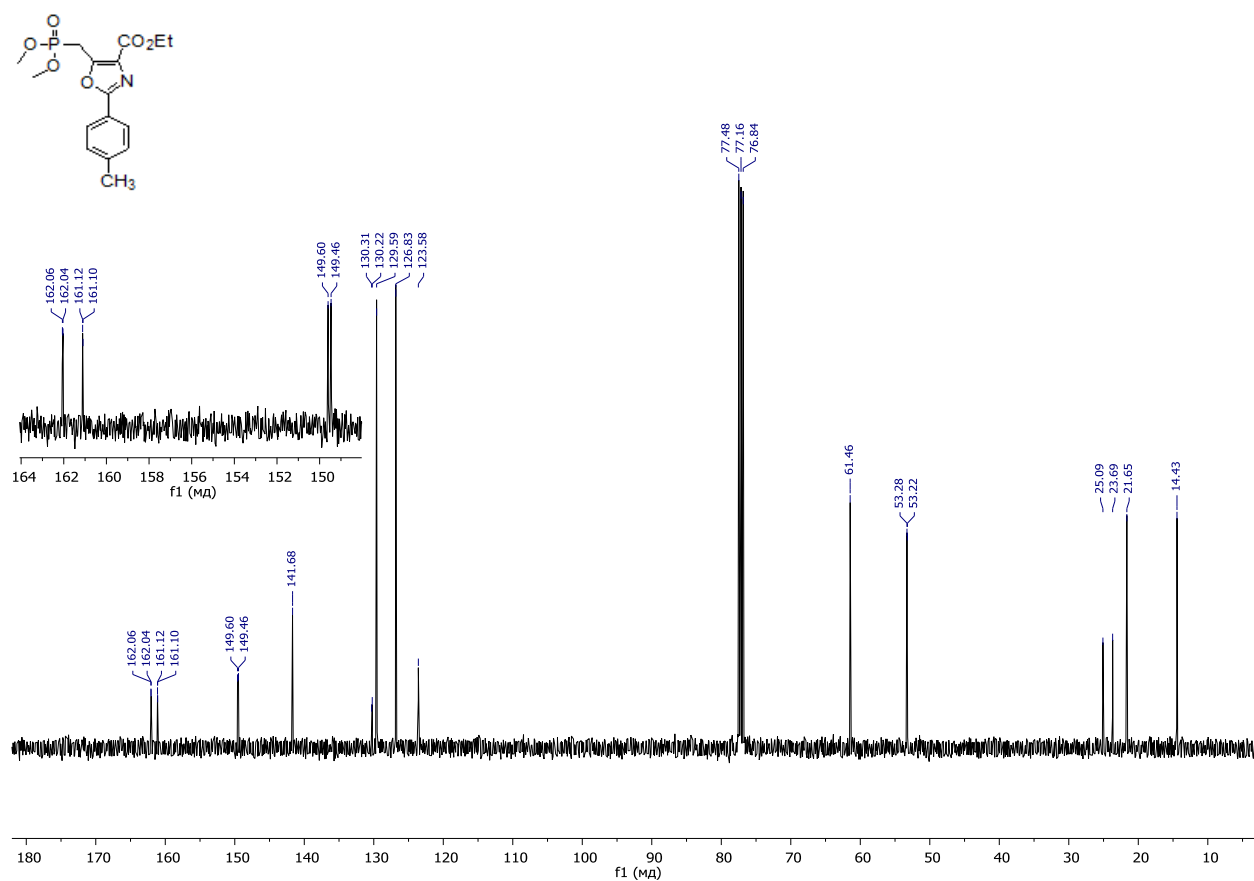


Figure S67. ¹³C NMR spectrum for compound **5d** (101 MHz, CDCl₃).

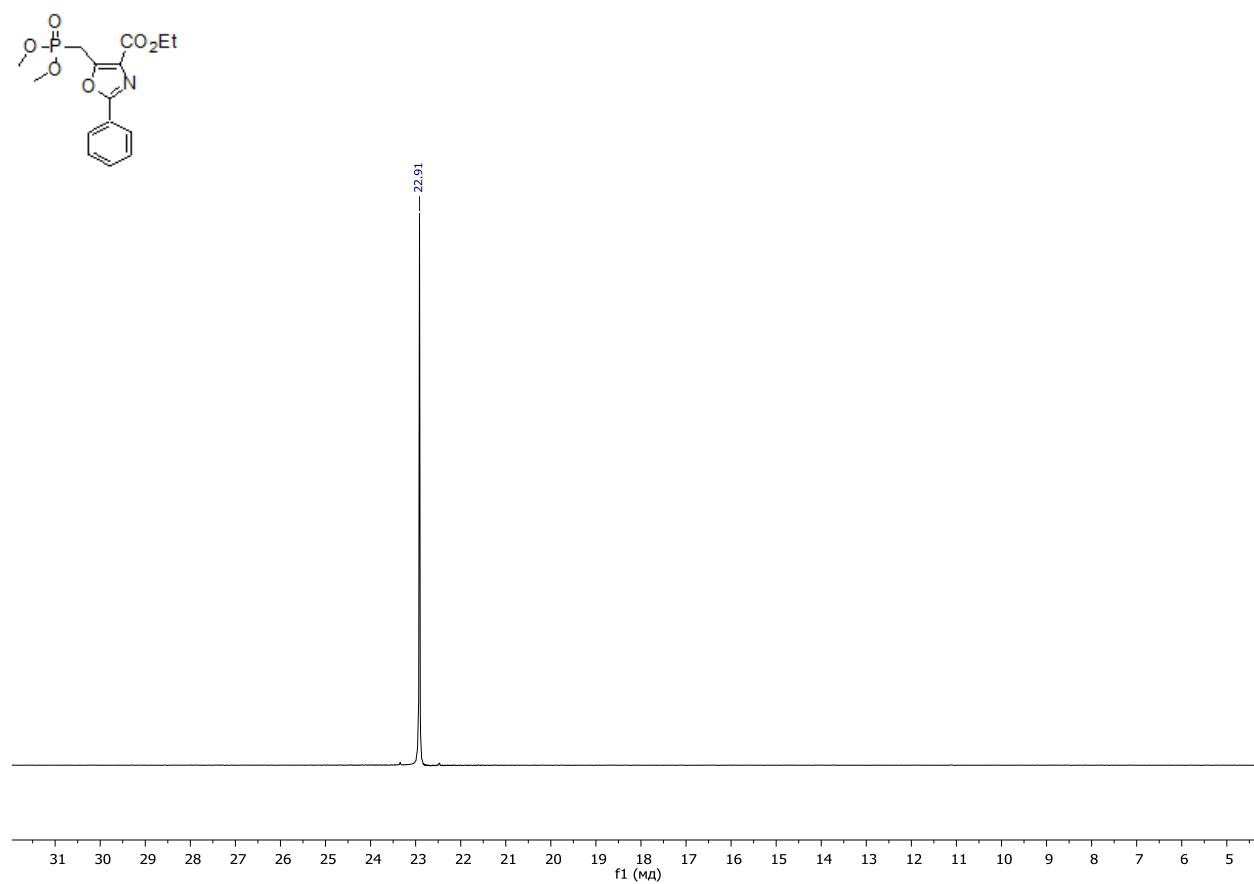


Figure S68. ³¹P NMR spectrum for compound **5e** (162 MHz, CDCl₃).

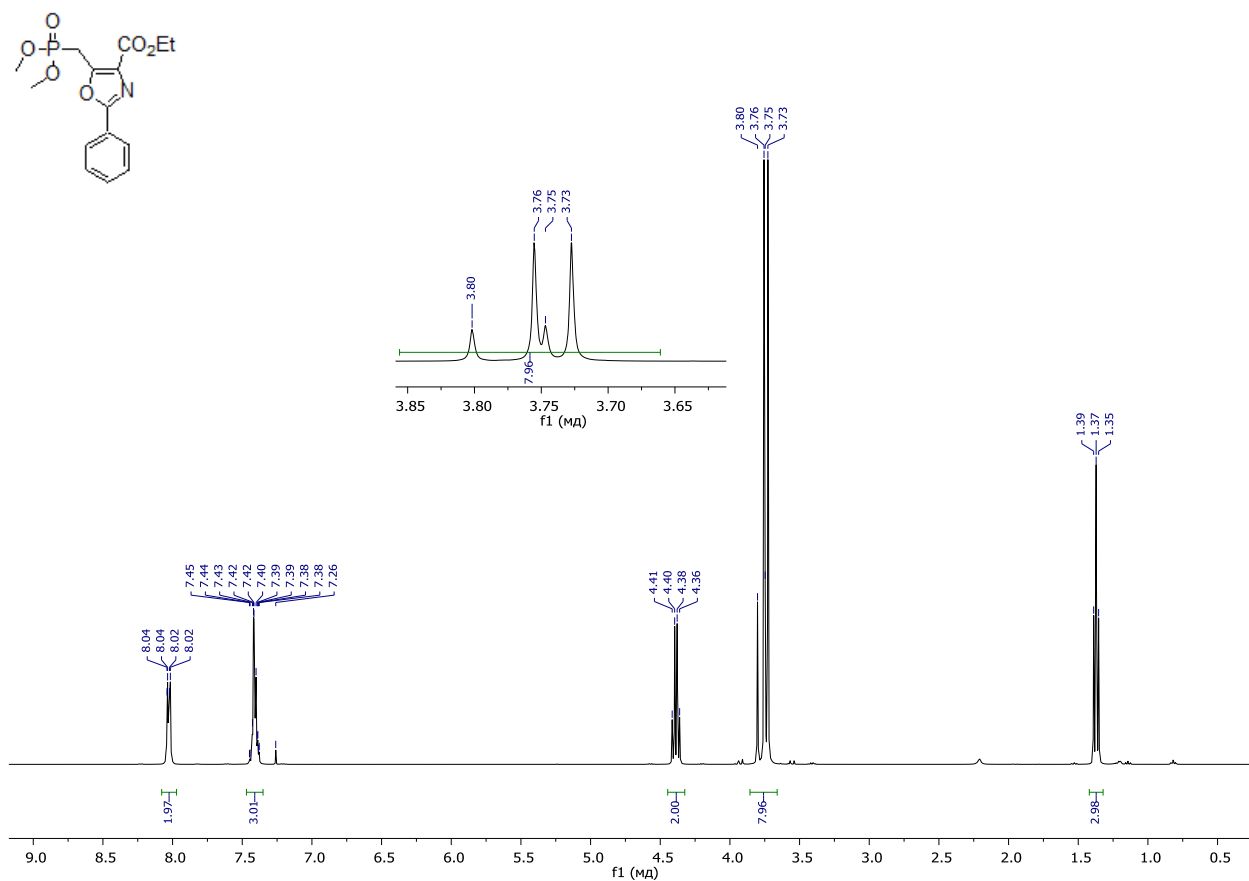


Figure S69. ¹H NMR spectrum for compound 5e (400 MHz, CDCl₃).

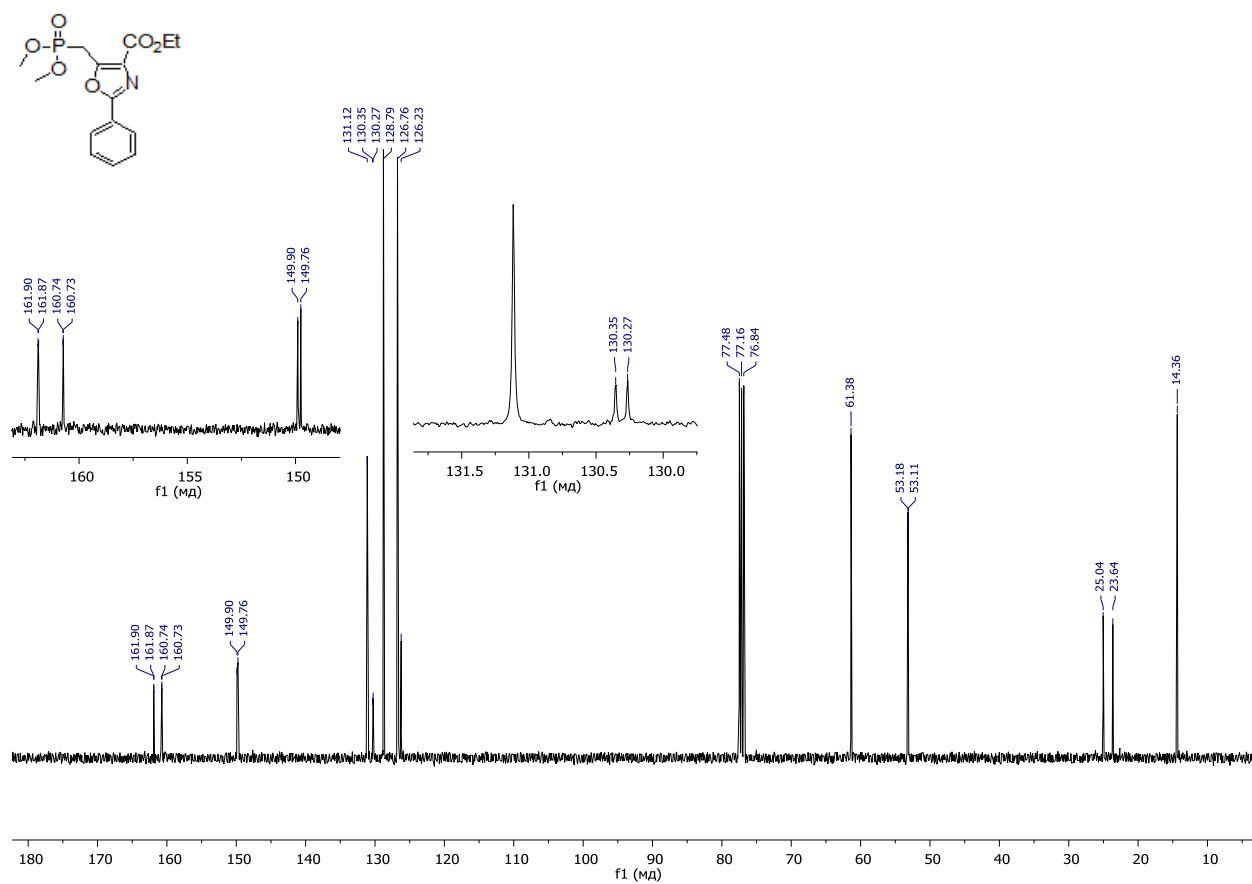


Figure S70. ¹³C NMR spectrum for compound 5e (101 MHz, CDCl₃).

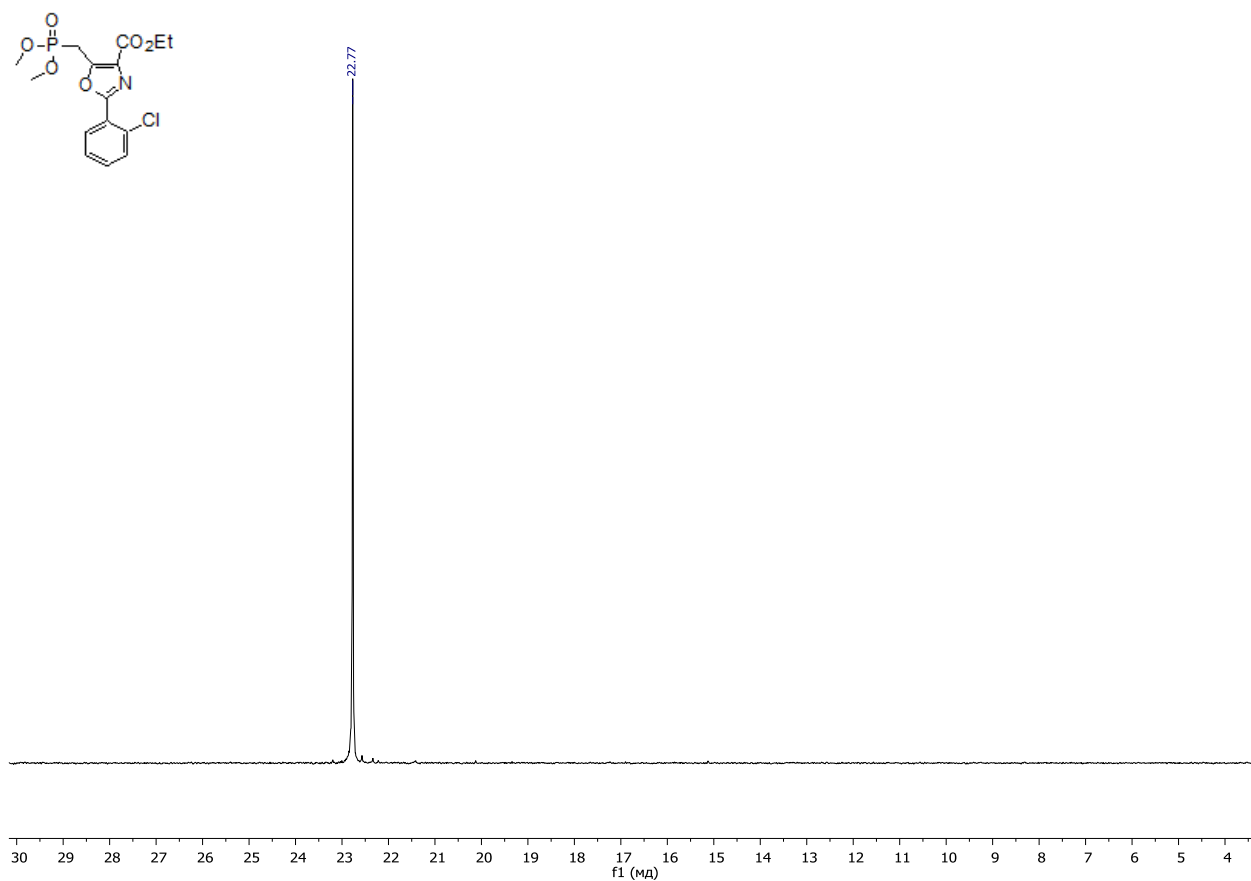


Figure S71. ^{31}P NMR spectrum for compound **5f** (162 MHz, CDCl_3).

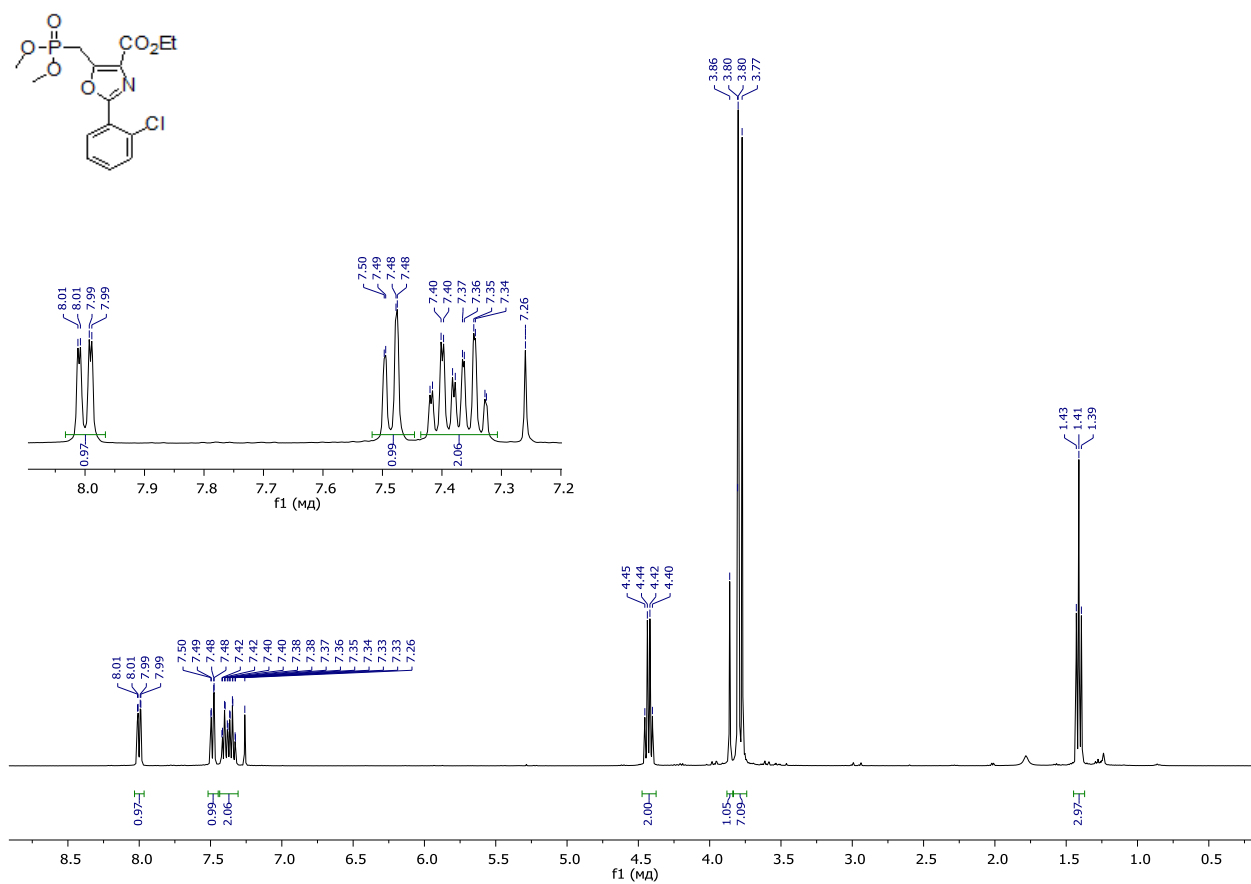


Figure S72. ^1H NMR spectrum for compound **5f** (400 MHz, CDCl_3).

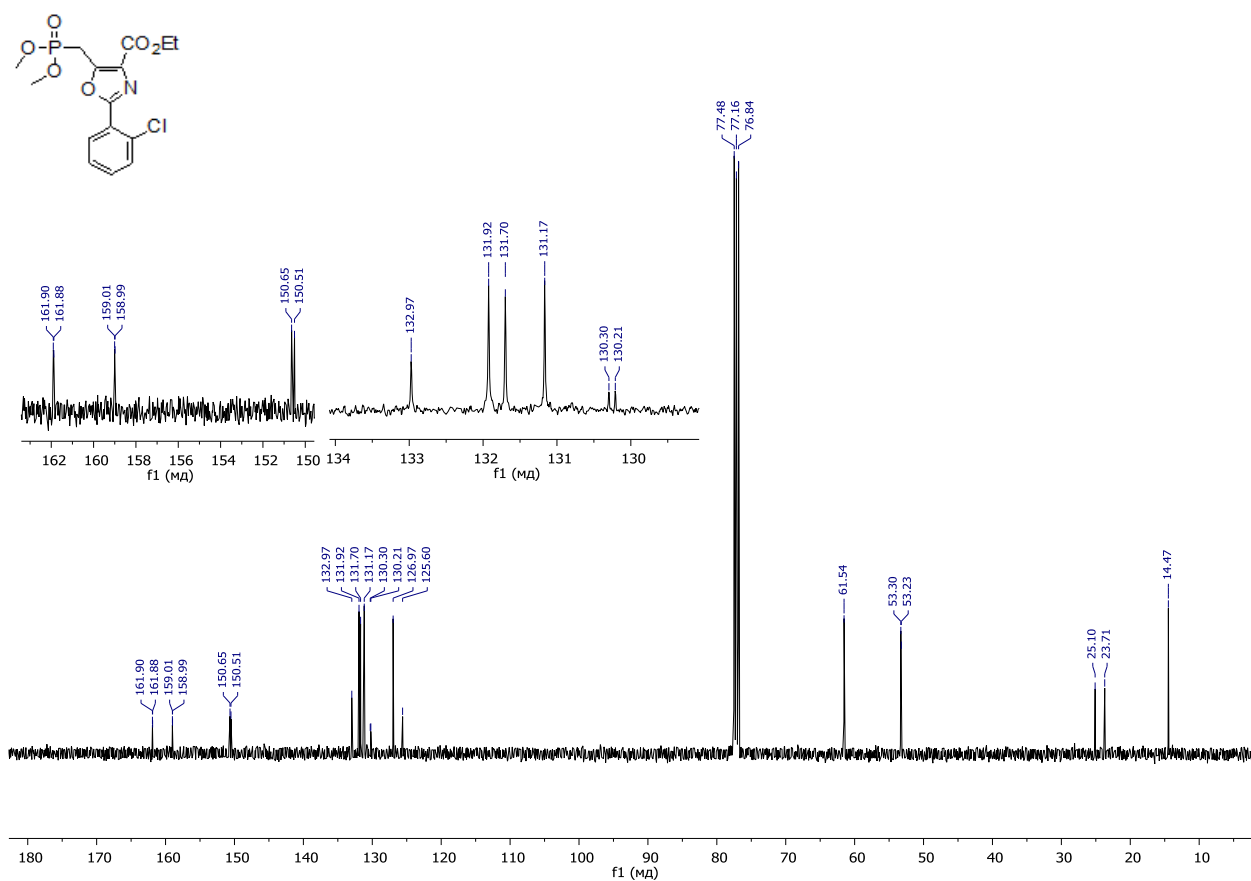


Figure S73. ¹³C NMR spectrum for compound **5f** (101 MHz, CDCl₃).

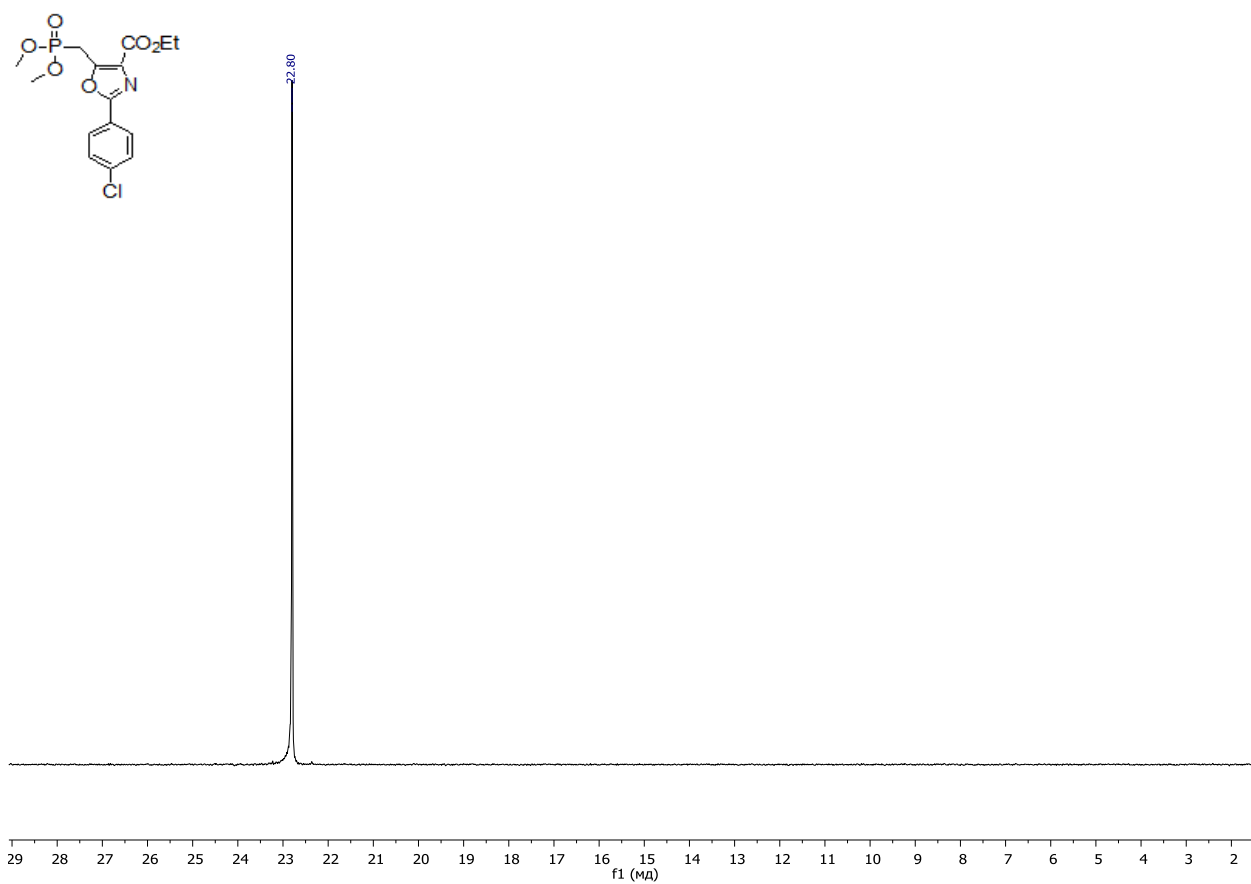


Figure S74. ³¹P NMR spectrum for compound **5g** (162 MHz, CDCl₃).

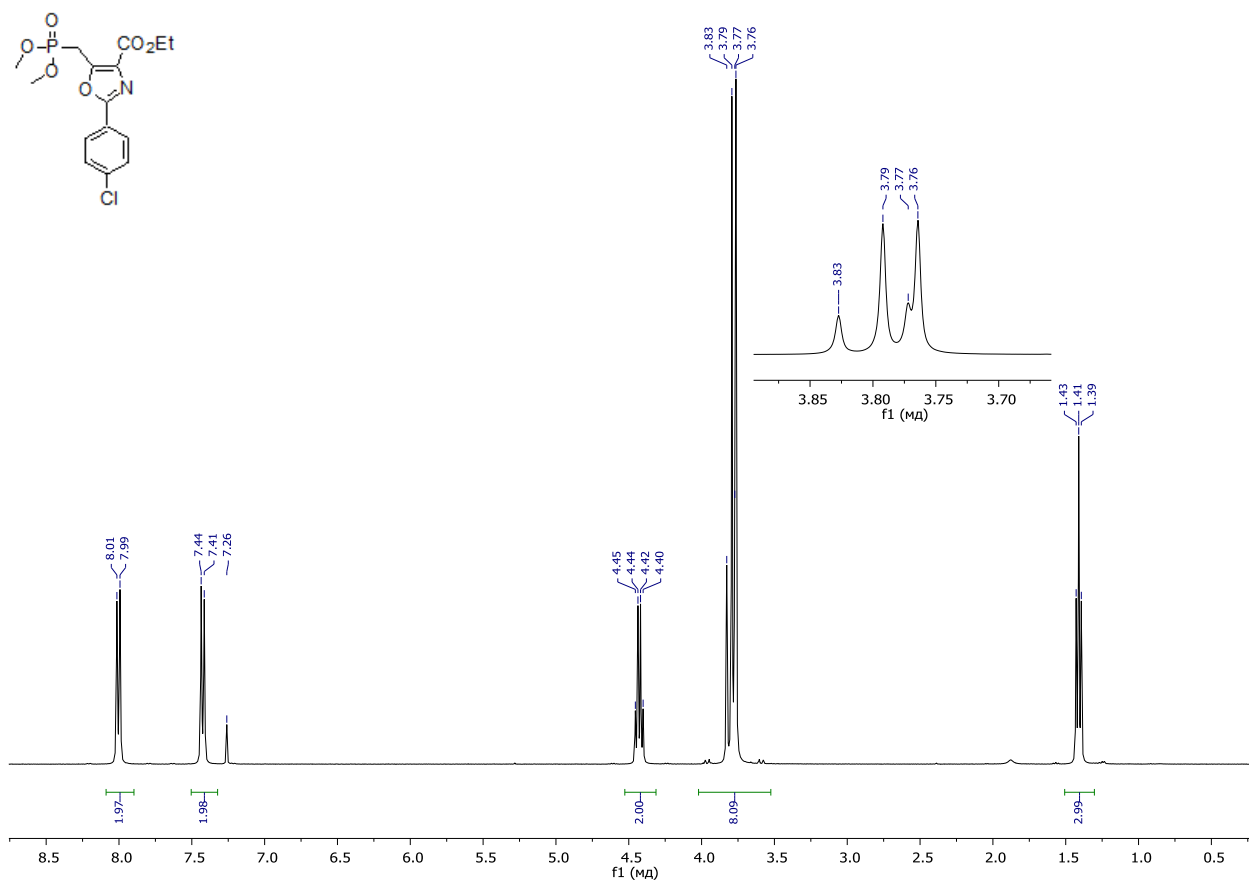


Figure S75. ¹H NMR spectrum for compound **5g** (400 MHz, CDCl₃).

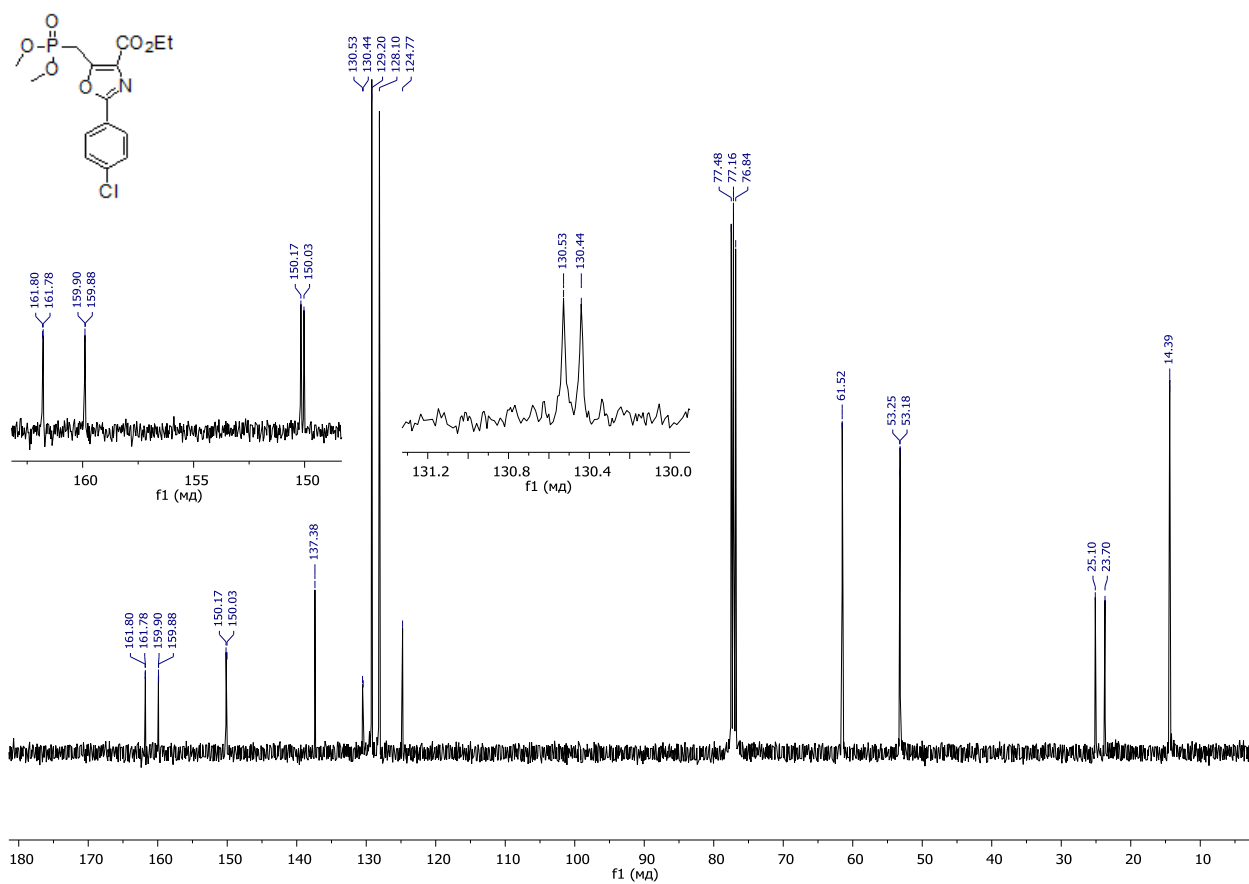


Figure S76. ¹³C NMR spectrum for compound **5g** (101 MHz, CDCl₃).

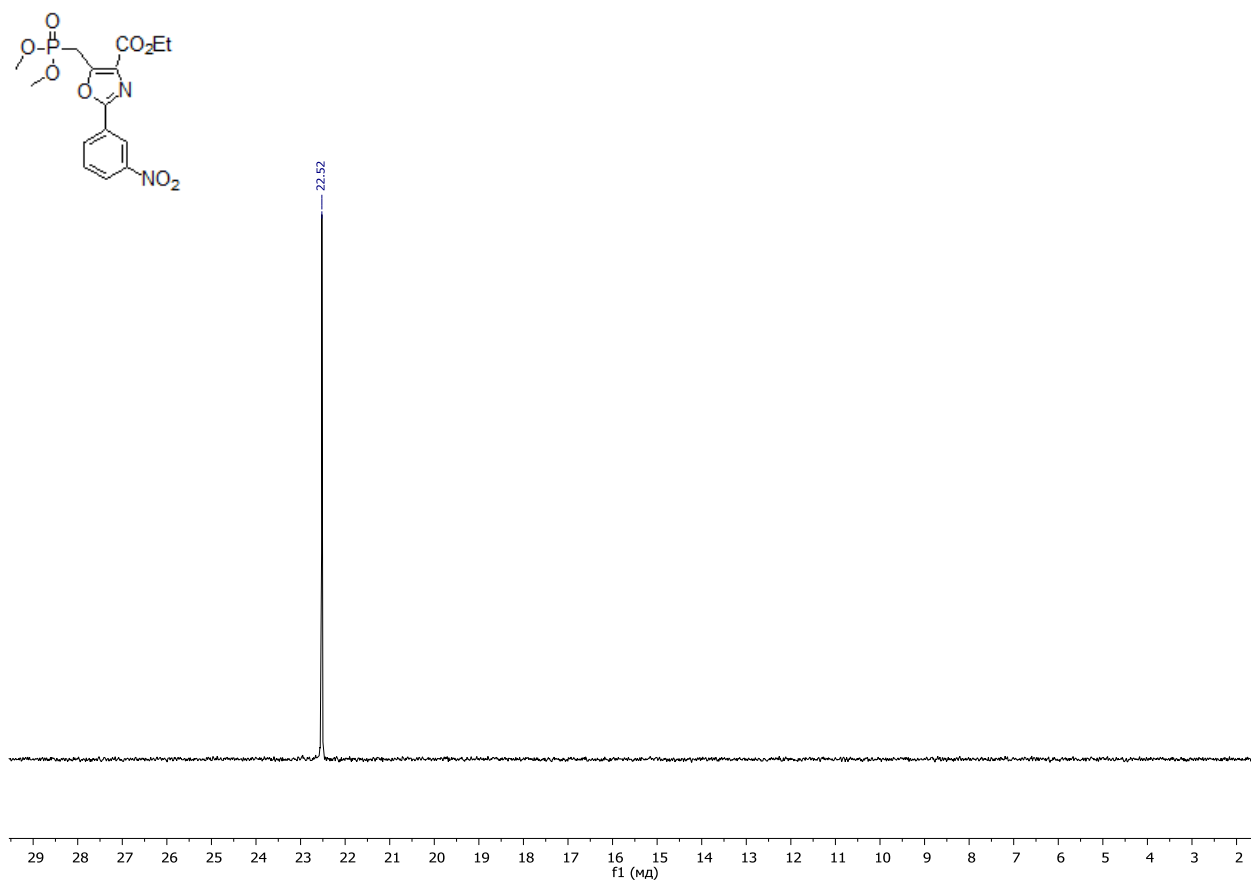


Figure S77. ³¹P NMR spectrum for compound **5h** (162 MHz, CDCl₃).

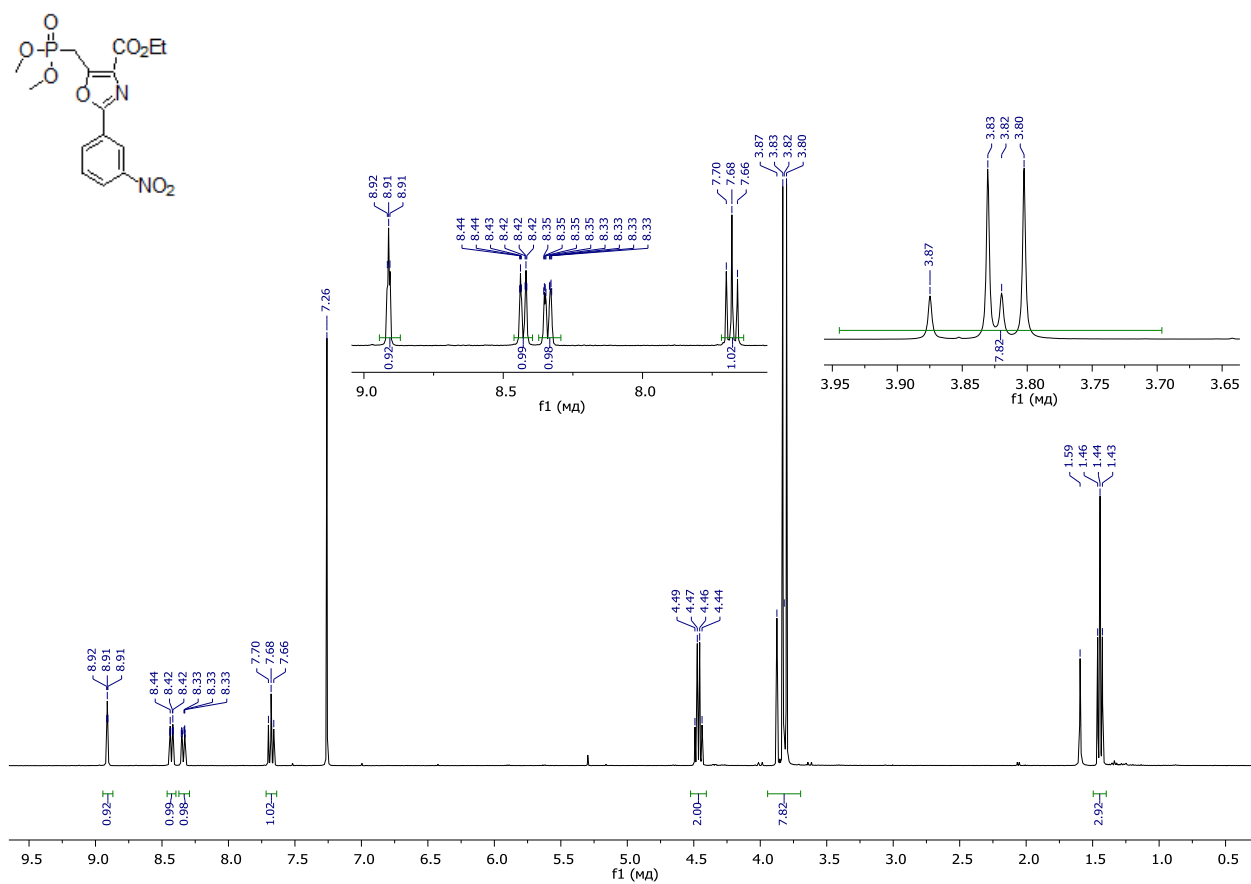


Figure S78. ¹H NMR spectrum for compound **5h** (400 MHz, CDCl₃).

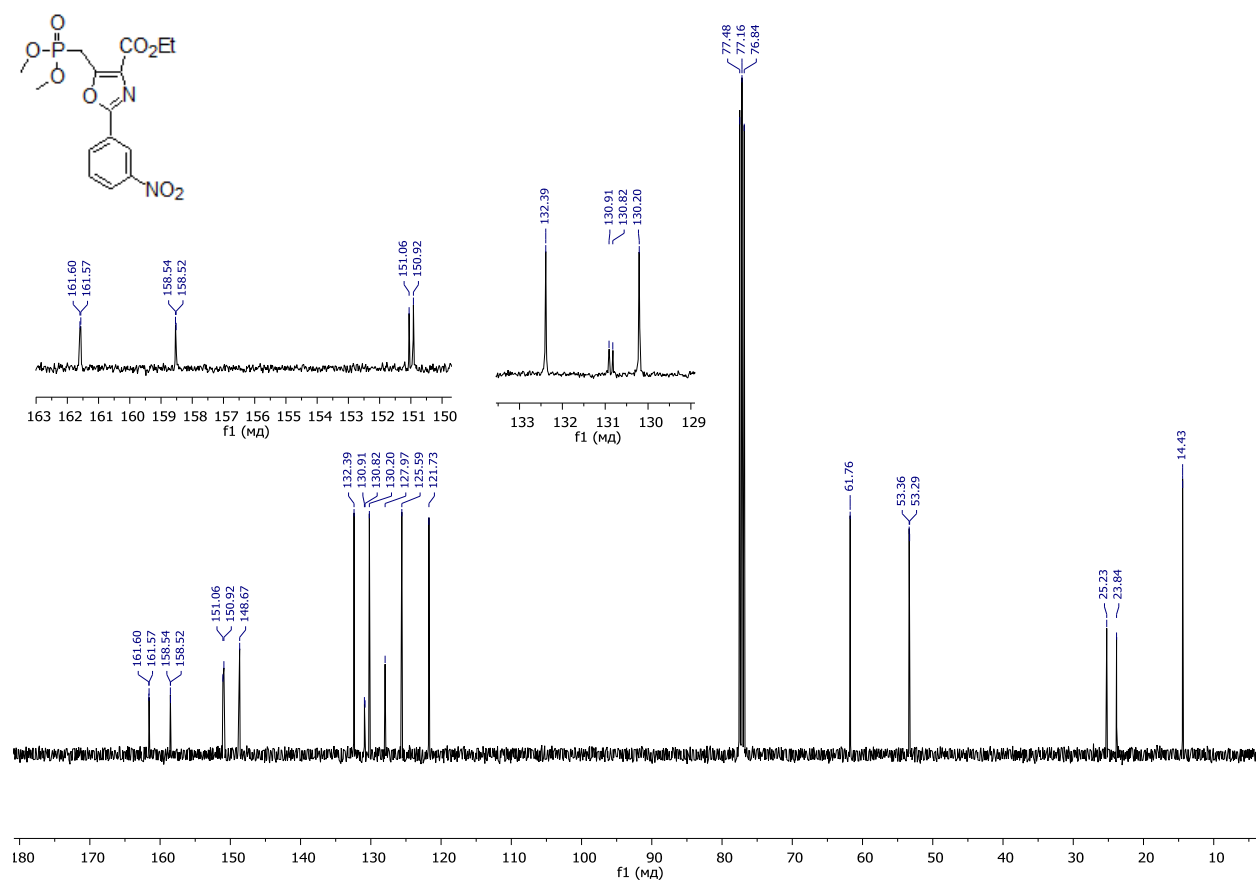


Figure S79. ¹³C NMR spectrum for compound **5h** (101 MHz, CDCl₃).

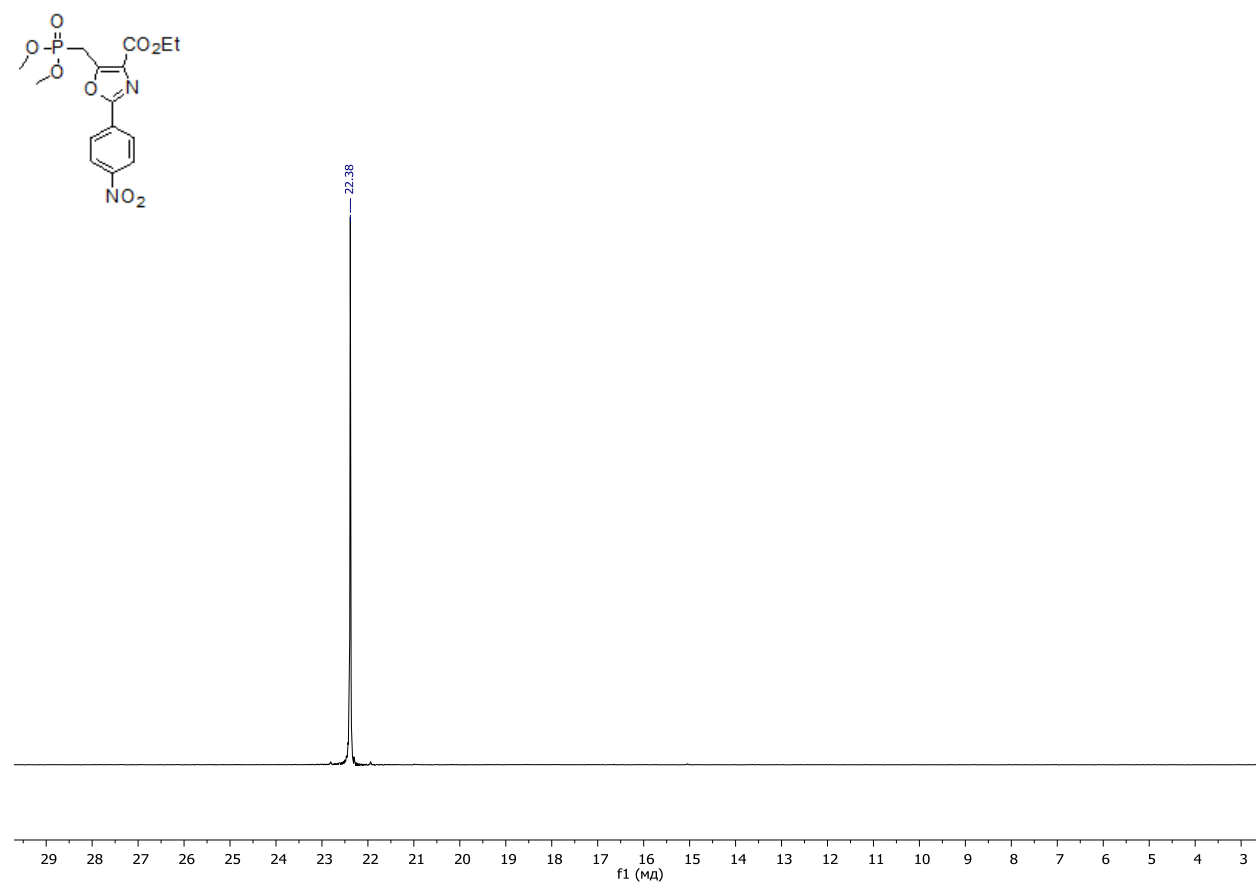


Figure S80. ³¹P NMR spectrum for compound **5i** (162 MHz, CDCl₃).

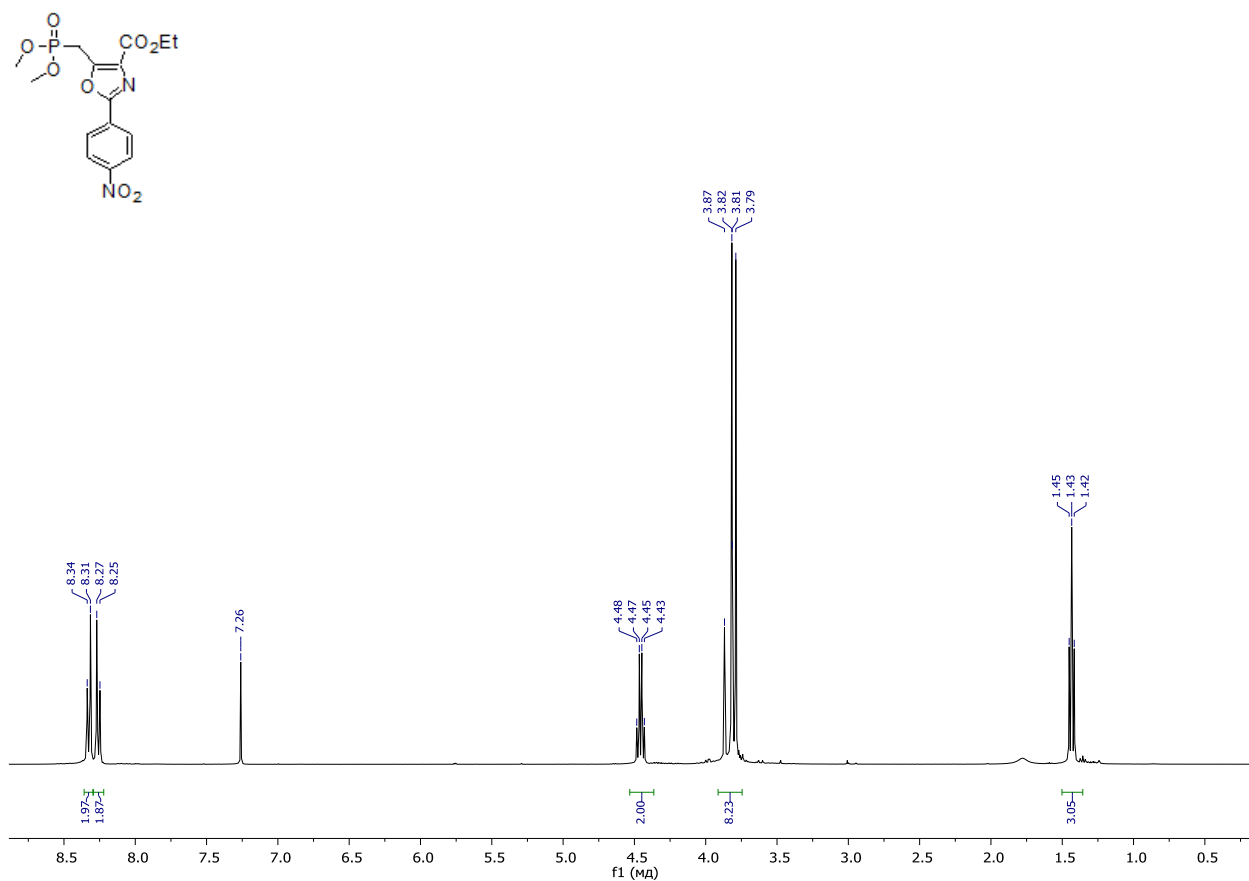


Figure S81. ¹H NMR spectrum for compound **5i** (400 MHz, CDCl₃).

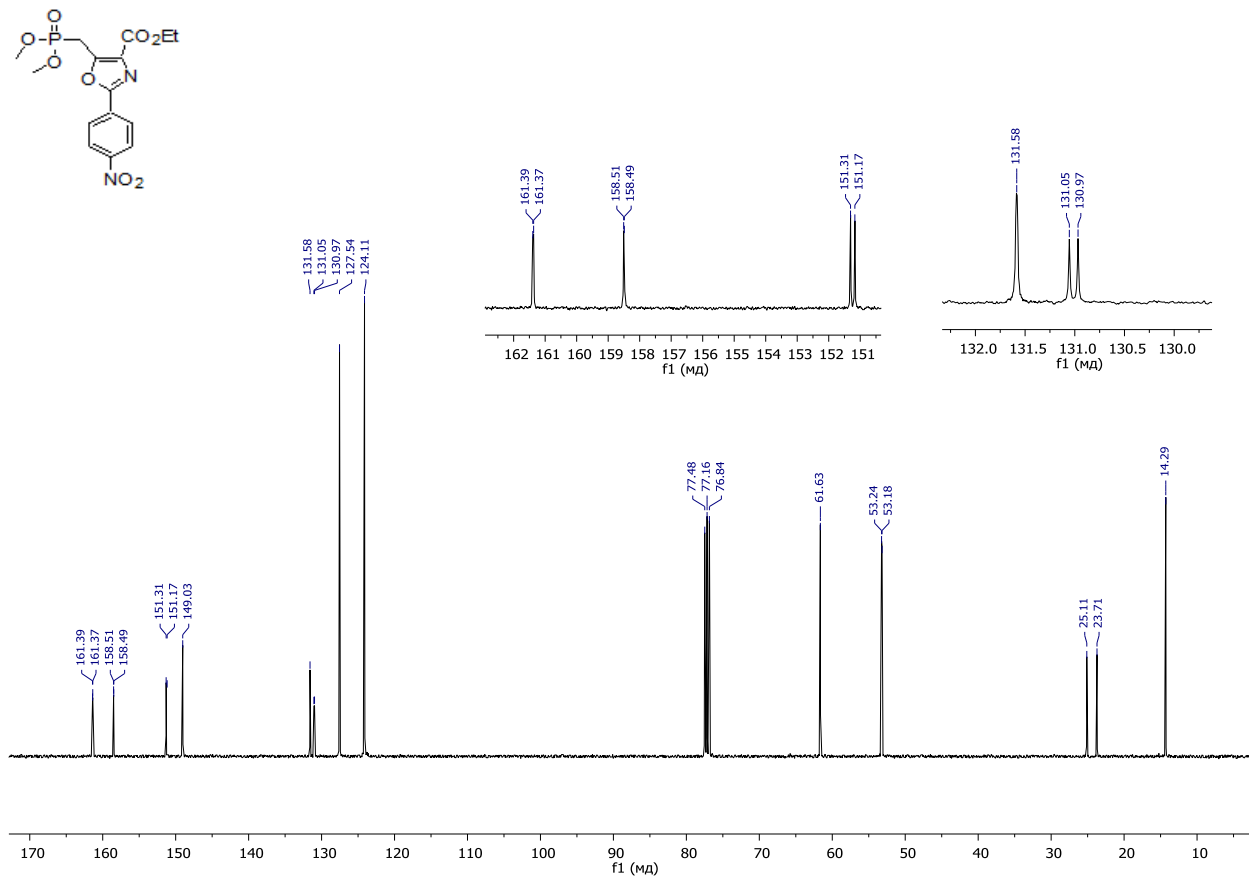


Figure S82. ¹³C NMR spectrum for compound **5i** (101 MHz, CDCl₃).

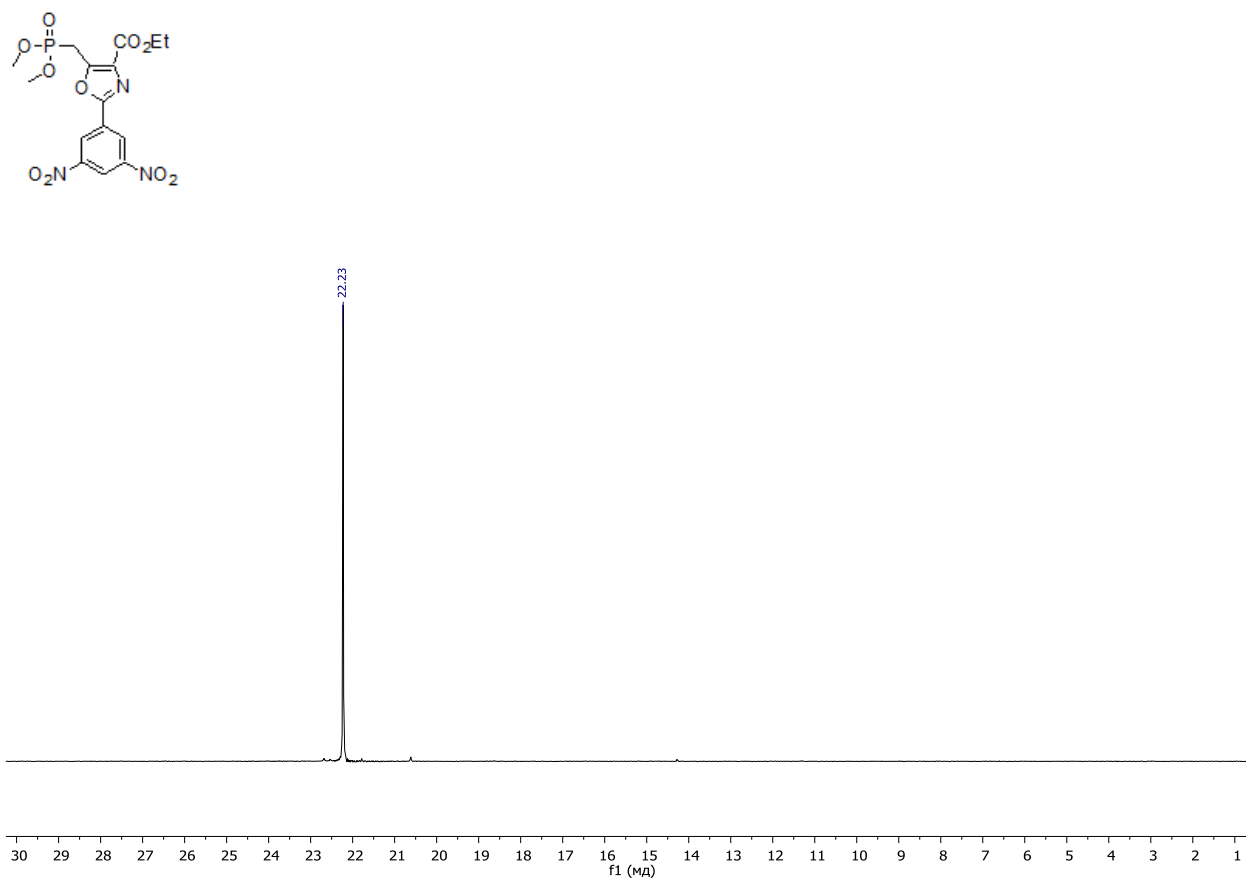


Figure S83. ³¹P NMR spectrum for compound **5j** (162 MHz, CDCl₃).

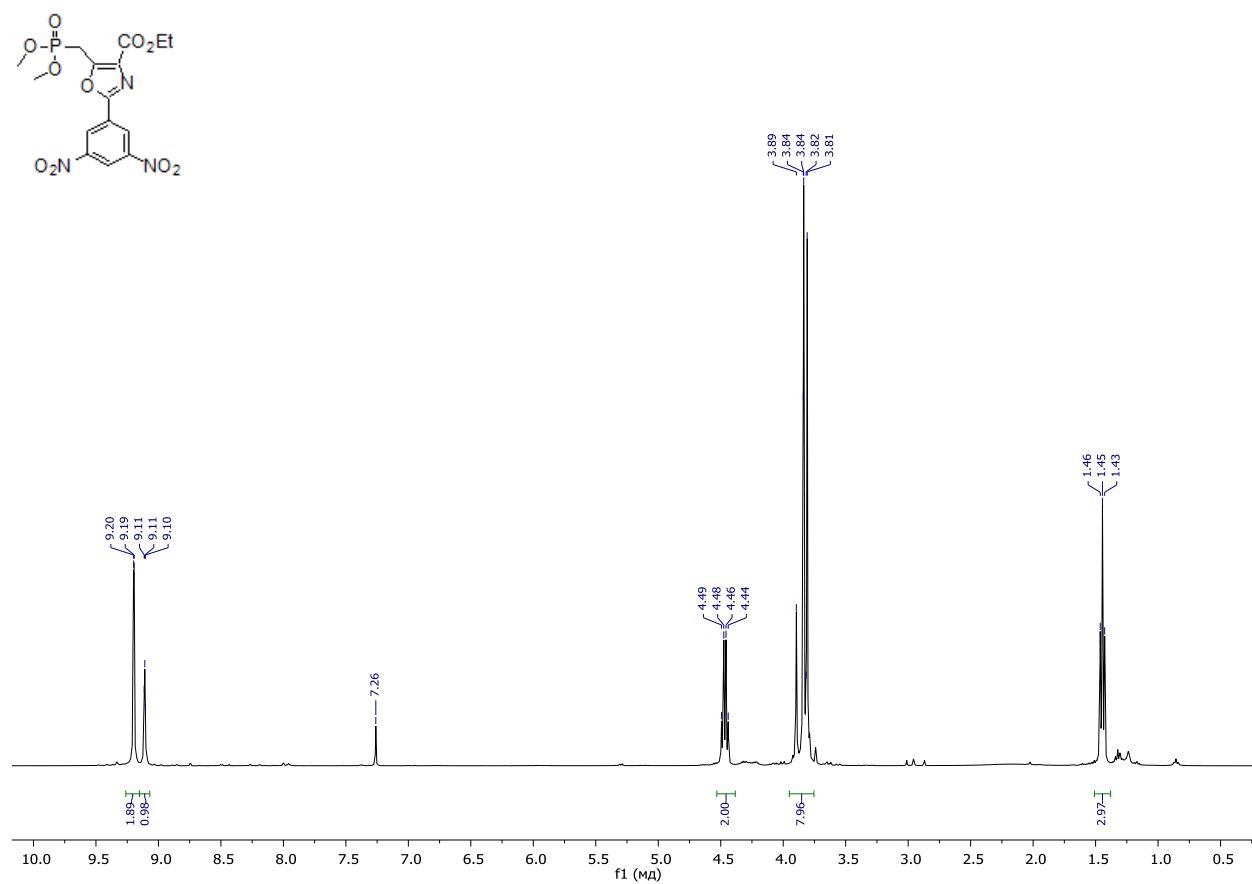


Figure S84. ¹H NMR spectrum for compound **5j** (400 MHz, CDCl₃).

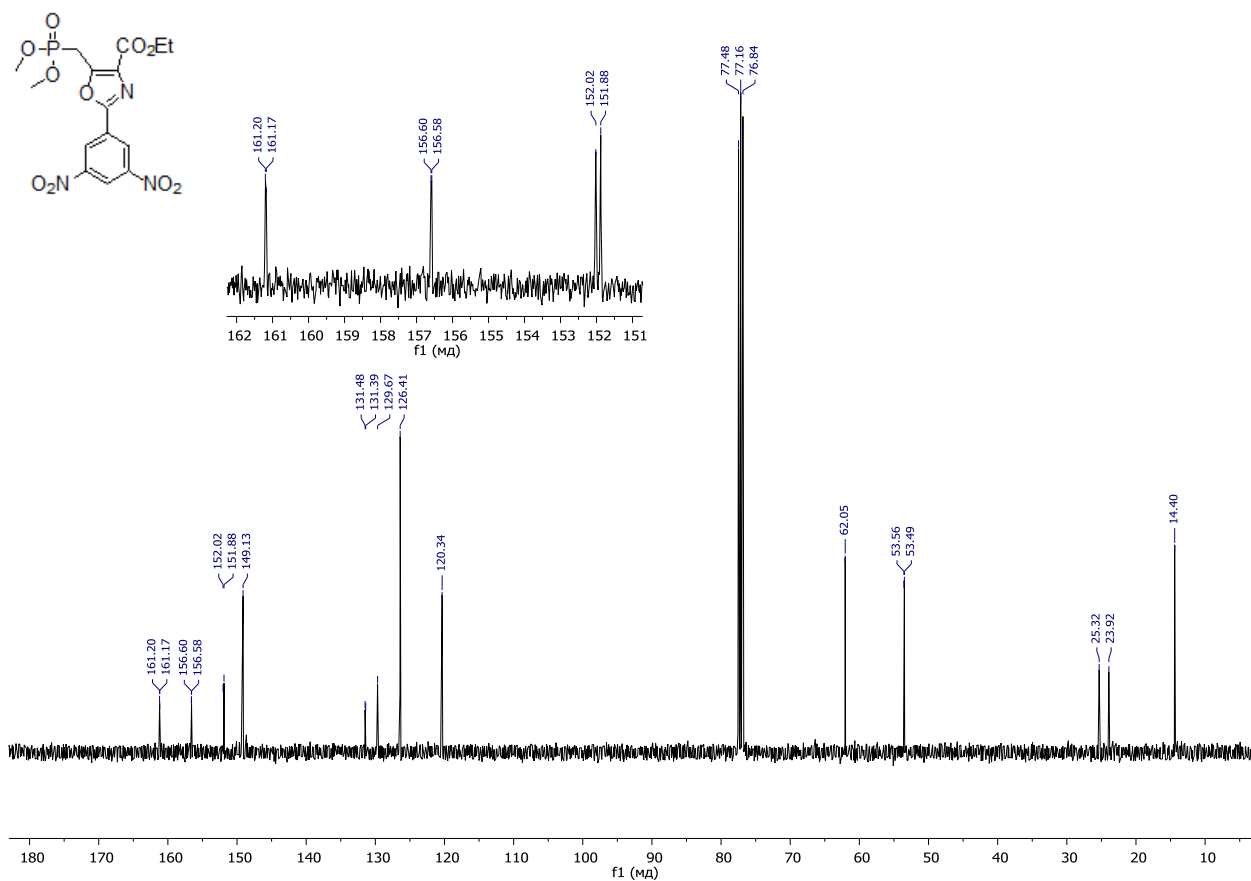


Figure S85. ¹³C NMR spectrum for compound **5j** (101 MHz, CDCl₃).

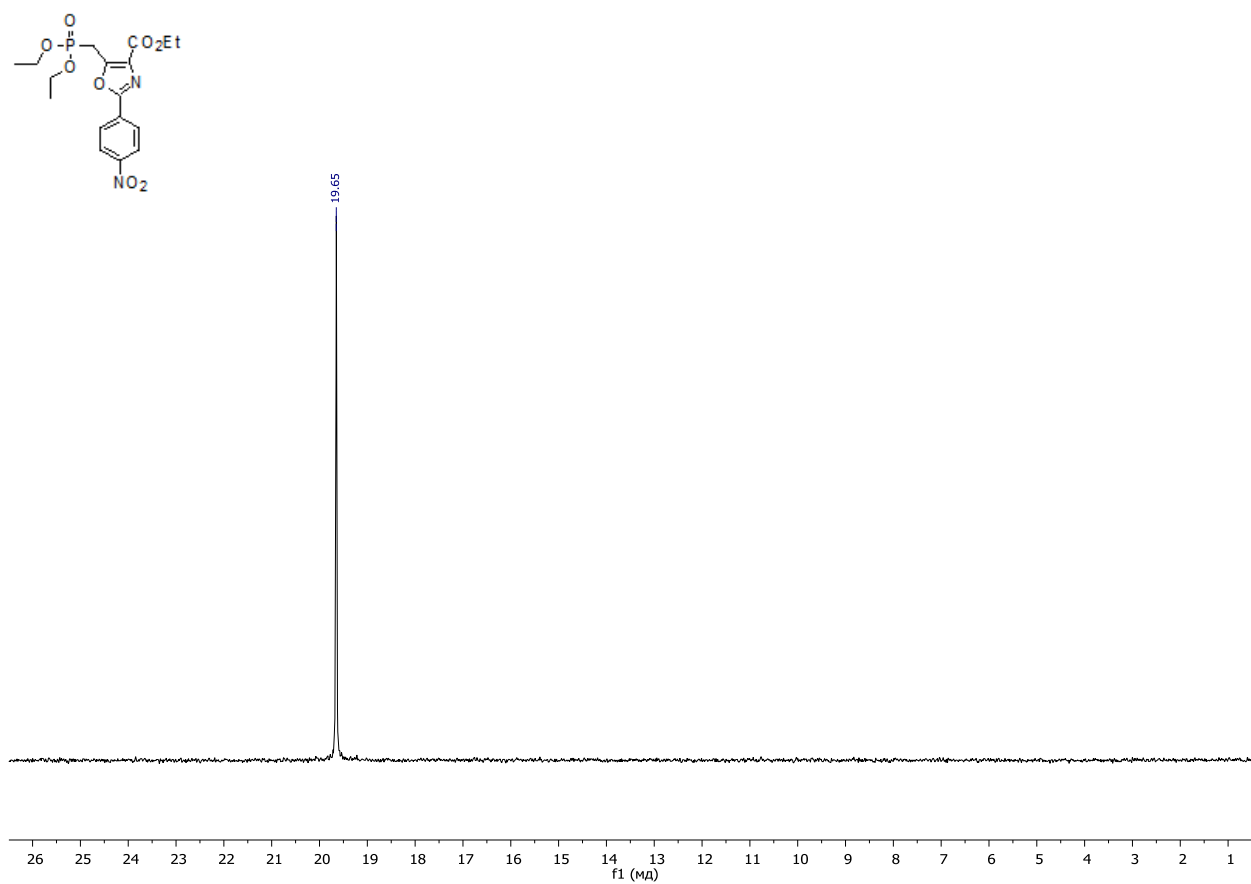


Figure S86. ³¹P NMR spectrum for compound **5k** (162 MHz, CDCl₃).

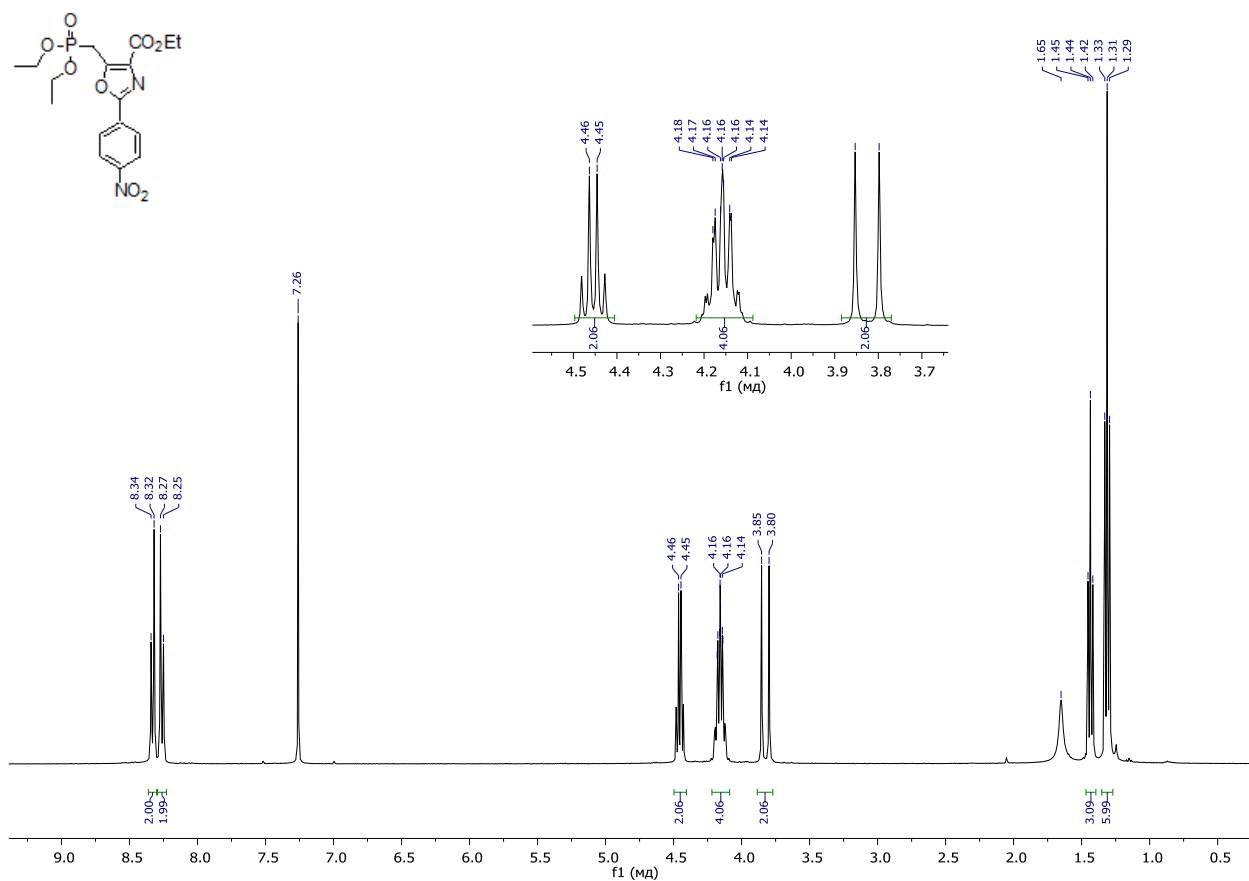


Figure S87. ¹H NMR spectrum for compound **5k** (400 MHz, CDCl₃).

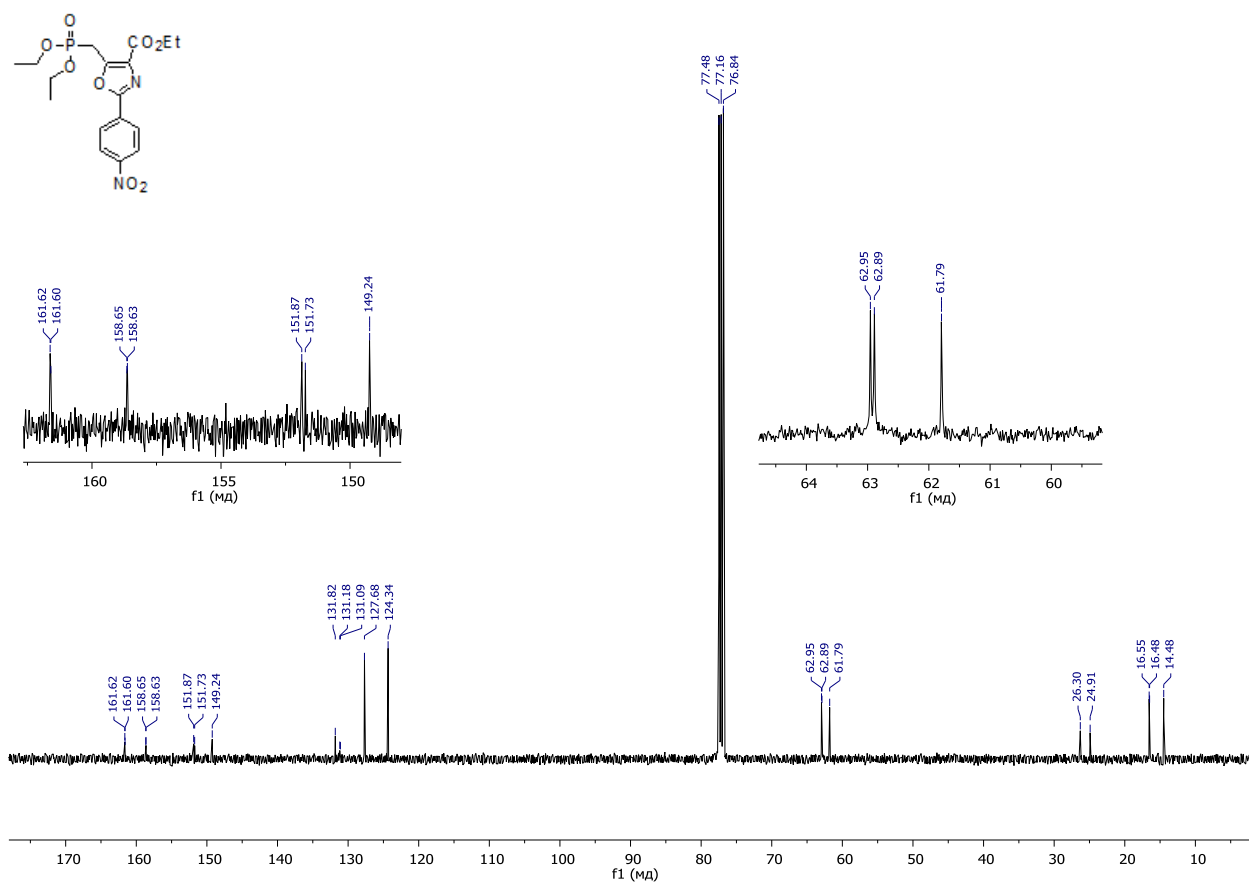


Figure S88. ¹³C NMR spectrum for compound **5k** (101 MHz, CDCl₃).

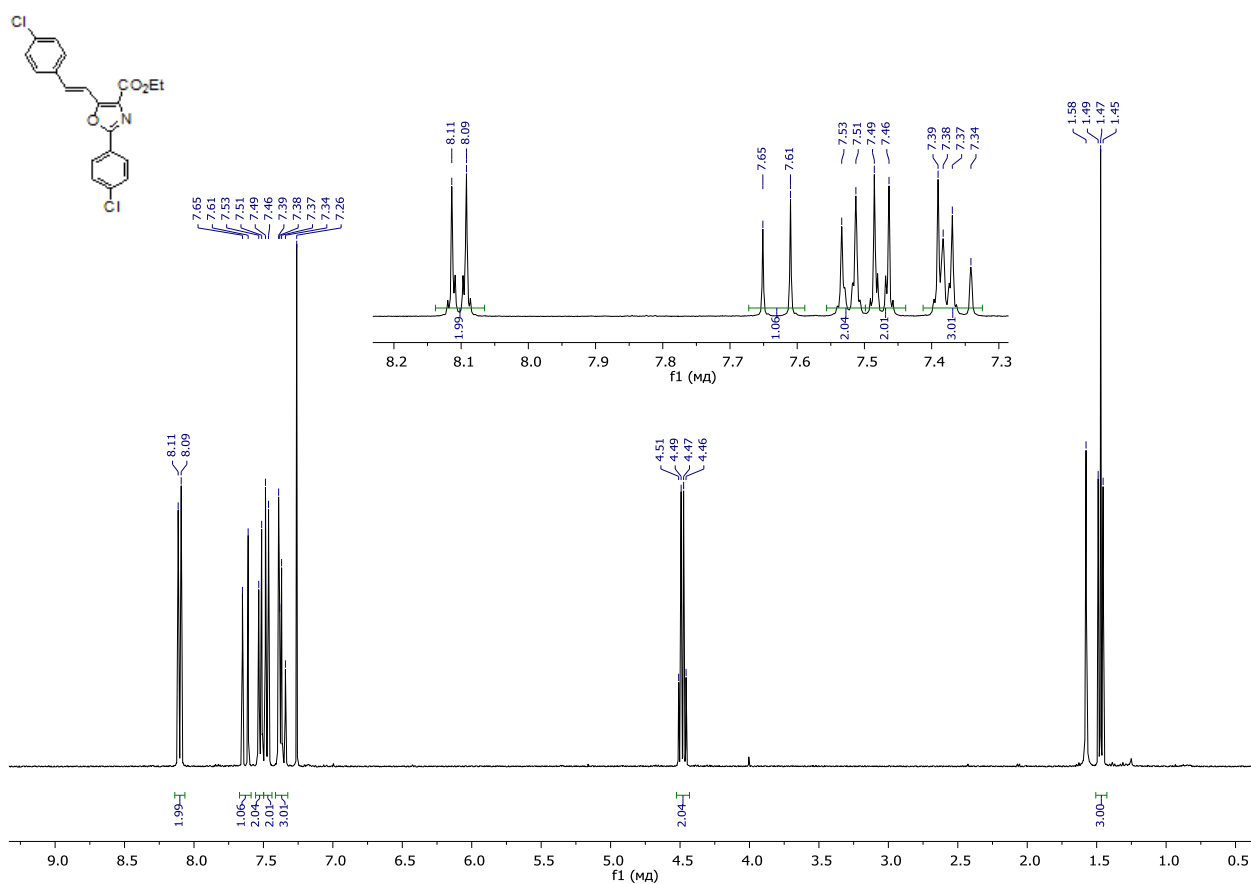


Figure S89. ¹H NMR spectrum for compound **(E)-6** (400 MHz, CDCl₃).

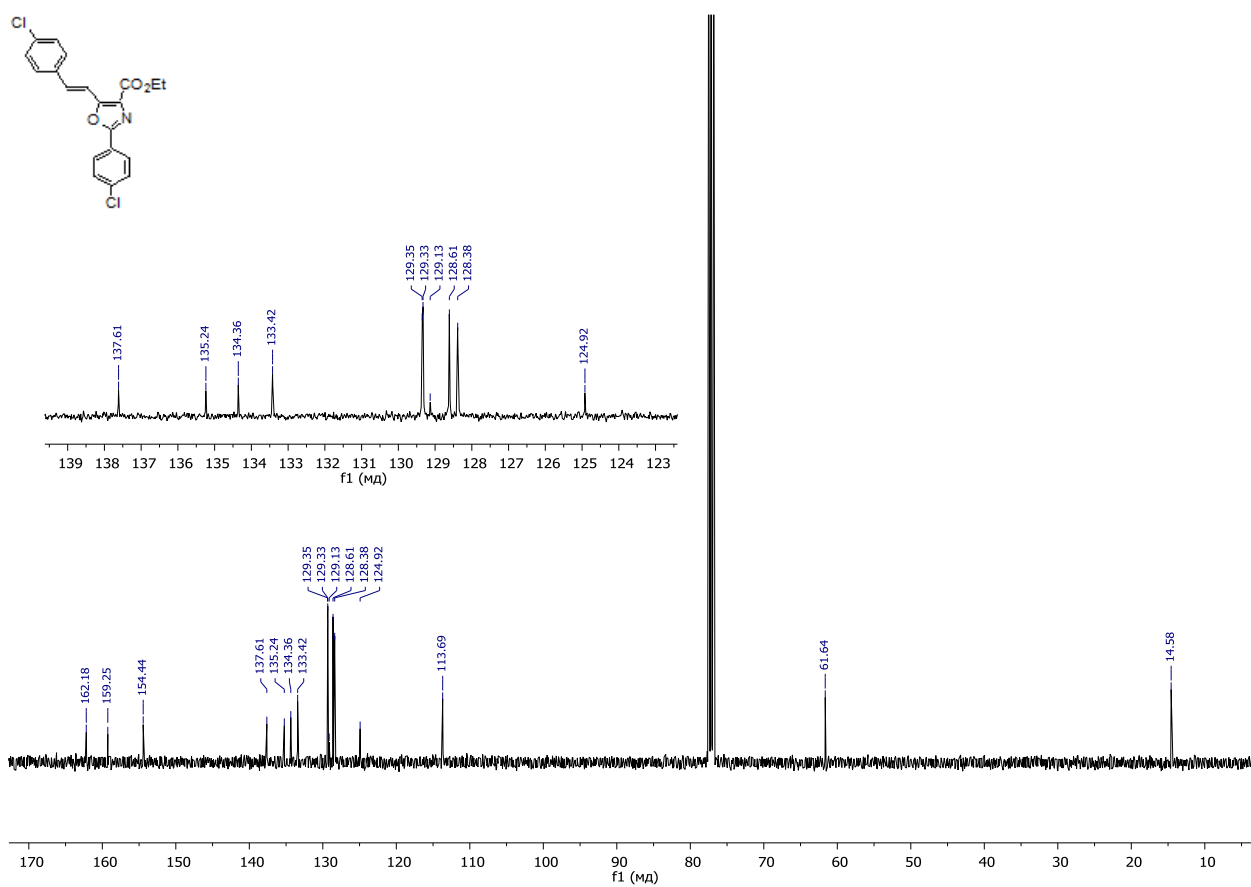


Figure S90. ¹³C NMR spectrum for compound **(E)-6** (101 MHz, CDCl₃).