

АЛКИЛИРОВАНИЕ 1,3-ДИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ АНАЛОГОВ 2-ГАЛОГЕНМЕТИЛ(ЭТОКСИКАРБОНИЛ)-(ДИЭТОКСИФОСФОРИЛМЕТИЛ)ФУРАНАМИ

© 2020 г. Л. М. Певзнер*, А. И. Поняев

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

Поступило в Редакцию 27 февраля 2020 г.
После доработки 27 февраля 2020 г.
Принято к печати 5 марта 2020 г.

2-Галогенметильные производные эфиров фосфонкарбоновых кислот фуранового ряда реагируют с ацетилацетоном, ацетоуксусным, малоновым и цианоуксусным эфиром в среде абсолютный этанол–диоксан (1:10) в присутствии этилата натрия с образованием моноалкильных производных. Реакции 3-(фурилметил)ацетилацетона и 2-(фурилметил)ацетоуксусного эфира с гидразингидратом приводят к образованию фосфорсодержащих (фурил)(пиразолил)метанов и (фурил)(пиразолонил)метанов соответственно. Последние в растворах существуют исключительно в гидроксиформе.

Ключевые слова: 1,3-дикарбонильные соединения, 2-галогенметилфураны, пиразолы, пиразолоны, кето-енольная таутомерия

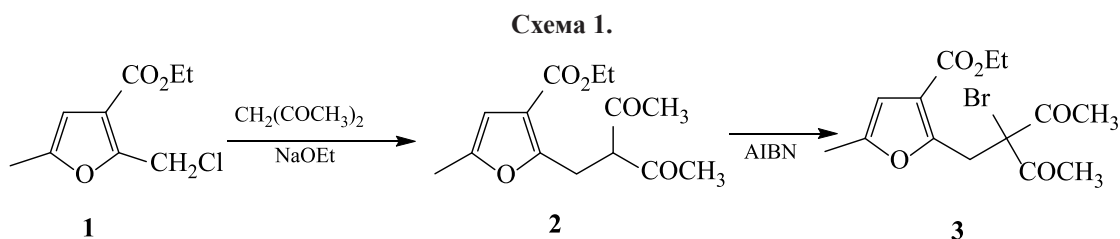
DOI: 10.31857/S0044460X20080132

1,3-Дикарбонильные соединения и их аналоги широко применяются в синтезе самых разнообразных гетероциклических соединений. Введение в их структуру дополнительного гетероциклического фрагмента позволяет использовать соединения такого строения для получения гибридных систем, содержащих гетероциклические остатки различной природы связанные между собой с помощью линкера, что широко используется для создания ингибиторов различных ферментов [1]. В этой связи большой интерес представляют бициклические соединения, содержащие фурановый фрагмент и электроноакцепторный гетероциклический остаток, связанные между собой метиленовой группой.

Наиболее очевидный путь синтеза структур подобного строения включает алкилирование 1,3-дикарбонильных соединений и их аналогов галогенметилфуранами и последующую гетероциклизацию. К нашему удивлению, в литературе не удалось найти ни одного примера реакции га-

логенметилфуранов с 1,3-дикарбонильными соединениями, поэтому целью настоящей работы явилось изучение возможности использования синтезированных нами недавно [2, 3] 2-галогенметильных производных эфиров фосфонкарбоновых кислот фуранового ряда в этой реакции. Предполагалось также показать возможность использования полученных соединений в синтезе (фурилметил)-пиразолов, легко образующихся в мягких условиях при взаимодействии производных ацетилацетона и ацетоуксусного эфира с гидразингидратом.

Первым шагом в нашей работе было установление последовательности стадий получения производных 1,3-дикарбонильных соединений, содержащих функционально-замещенный фурановый фрагмент. Возможными вариантами было алкилирование 1,3-дикарбонильного соединения 2-галогенметилфураном с последующим бромированием фуранового фрагмента по метильной группе *N*-бромсукцинимидом и дополнительной



функционализацией его с помощью реакций нуклеофильного замещения, либо использование уже готовых функционально-замещенных 2-галогенметилфуранов.

В качестве модельного соединения был использован этиловый эфир 2-хлорметил-5-метилфуран-3-карбоновой кислоты **1**, реакцию с ацетилацетоном проводили в смеси абсолютного этанола и диоксана (1:10) при 90°C при мольном соотношении фуран **1**:ацетилацетон = 1.0:1.1 в присутствии 1.05 моль этилата натрия в течение 10 ч (схема 1).

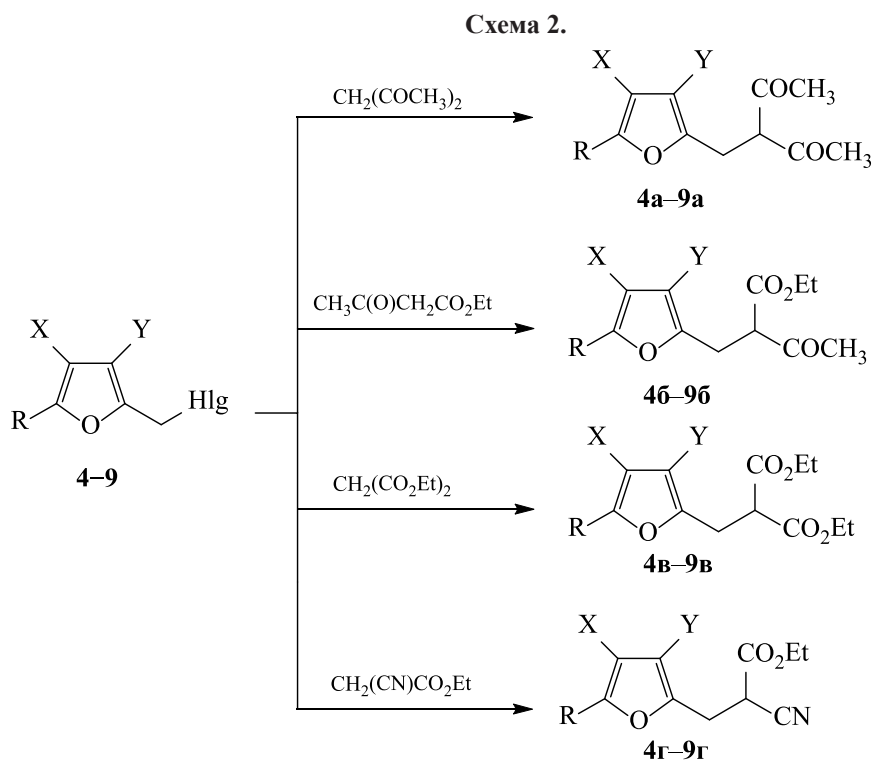
С выходом 82% был выделен продукт моноалкилирования **2**. Согласно данным ЯМР ^1H и ^{13}C , в хлороформе он существует в кетонной форме. В его спектре ЯМР ^1H наблюдаются дублет при 3.47 м. д. (2H, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц) и триплет при 4.10 м. д. (1H, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), принадлежащие фрагменту CH_2CH . Сигналы соответствующих ядер углерода располагаются при 23.43 и 60.32 м. д. соответственно. Уширенный сигнал протонов метильной группы в фурановом кольце отмечается при 2.20 м. д., а ядро соответствующего атома углерода проявляется двумя сигналами при 13.18 и 13.26 м. д. Наблюдается также удвоение сигналов протона H^4 фуранового кольца (6.20 и 6.21 м. д.), сигналов протонов ацетильных групп (2.18 и 2.19 м. д.), а также всех ядер углерода фуранового цикла, сложноэфирной и ацетильных групп. Эти спектральные данные указывают на то, что соединение **2** существует в виде смеси спектрально различных конформеров в соотношении 1:1, что следует из соотношений интенсивностей сигналов одноименных протонов.

Бромирование соединения **2** проводили *N*-бромсукцинимидом в присутствии AIBN в четыреххлористом углероде при кипячении. С выходом 71% было выделено соединение **3** (схема 1). В спектре ЯМР ^1H этого соединения сохранялся уширенный сигнал протонов метильной группы фуранового кольца при 2.21 м. д., сигнал соответствующего

ядра углерода располагался при 13.23 м. д. Протоны метиленовой группы боковой цепи проявлялись синглетом в слабом поле (3.98 м. д.). Соответствующий атом углерода регистрировался сигналом при 34.26 м. д. Сигнал протона метиновой группы исчезал, а в спектре ЯМР ^{13}C вместо сигнала соответствующего ядра углерода появлялся сигнал при 72.31 м. д. фрагмента $-\text{CBr}(\text{COCH}_3)_2$. Таким образом, в продукте алкилирования **2** бромирование протекает по третичному атому углерода, а не по метильной группе фуранового кольца. Вполне возможно, что реакция протекает по ионному механизму. Следовательно, для получения продуктов алкилирования, имеющих несколько функциональных групп в фурановом кольце, необходимо вводить эти группы в соответствующие алкилирующие агенты, а затем проводить реакцию с 1,3-дикарбонильными соединениями.

Используя этот подход, мы изучили реакции 2-галогенметильных производных эфиров фосфонкарбоновых кислот **4–9** с ацетилацетоном, ацетоуксусным, малоновым и циануксусным эфиром. Набор алкилирующих агентов включал производные дизамещенных 2-галогенметилфуранов со всеми возможными вариантами относительного расположения функциональных групп в фурановом кольце. Предполагалось установить зависимость выхода продуктов алкилирования от строения галогенопроизводного и природы галогена.

Алкилирование проводили в условиях, аналогичных описанным выше. При введении в реакцию хлоридов **6** и **7** добавляли 15 мол% иодида калия в качестве катализатора. Во всех случаях образовывались продукты моноалкилирования с выходами 70–90% (схема 2). Значимое снижение выхода до 55 и 50% соответственно наблюдалось только в реакциях бромидов **9** с малоновым и циануксусным эфиром. Природа галогена и стерическая загруженность фуранового кольца в других случаях не оказывали влияния на выход целевых продуктов.



R = CH₂PO(OEt)₂, X = CO₂Et, Y = H, Hlg = Br (**4**); R = CH₂PO(OEt)₂, X = CO₂Et, Y = H (**4a–r**); R = CO₂Et, X = CH₂PO(OEt)₂, Y = H, Hlg = Br (**5**); R = CO₂Et, X = CH₂PO(OEt)₂, Y = H (**5a–r**); R = H, X = CO₂Et, Y = CH₂PO(OEt)₂, Hlg = Cl (**6**); R = H, X = CO₂Et, Y = CH₂PO(OEt)₂ (**6a–r**); R = CH₃, X = CH₂PO(OEt)₂, Y = CO₂Et, Hlg = Cl (**7**); R = CH₃, X = CH₂PO(OEt)₂, Y = CO₂Et (**7a–r**); R = CH₂PO(OEt)₂, X = H, Y = CO₂Et, Hlg = Br (**8**); R = CH₂PO(OEt)₂, X = H, Y = CO₂Et (**8a–r**); R = CO₂Et, X = H, Y = CH₂PO(OEt)₂, Hlg = Br (**9**); R = CO₂Et, X = H, Y = CH₂PO(OEt)₂ (**9a–r**).

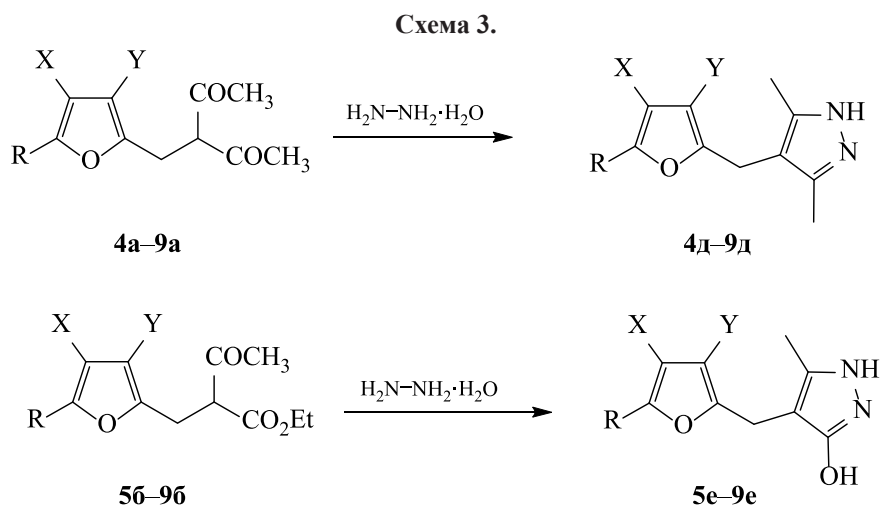
Методики синтеза, выходы и спектральные характеристики полученных соединений приведены в Экспериментальной части.

Соединения **4a–9g** представляют собой вязкие сиропобразные вещества. В растворе они существуют в виде устойчивых конформеров или их смесей. При этом спектрально различимые конформеры более надежно фиксируются для производных ацетилацетона, ацетоуксусного и циануксусного эфира, тогда как малонаты обычно дают один набор сигналов в спектрах ЯМР. Возможно, здесь сказывается как раз наибольший объем заместителя в боковой цепи, приводящий к образованию своеобразного каркаса путем разворота заместителей друг относительно друга вокруг маленького фуранового кольца и формирования системы близких контактов.

Легкость образования и стабильность соединений **4a–9g** делает их привлекательными ис-

ходными веществами для получения гибридных гетероциклических систем. Мы решили изучить реакции производных ацетилацетона **4a–9a** и ацетоуксусного эфира **4b–9b** с гидразингидратом, используемые обычно для синтеза пиразолов и пиразолонов соответственно. Процесс проводили при комнатной температуре в этаноле, молярное соотношение фуран–гидразингидрат составляло 1:1.1. Целевые продукты **4d–9d** были получены с выходом 70–87% (схема 3), определенной зависимости выхода от строения исходного соединения не наблюдалось.

Диметилпиразолы **4d–9d** представляют собой стеклообразные вещества светло-желтого или светло-коричневого цвета. Они не дробятся при растирании, а при нагревании переходят в сиропобразное состояние. В спектрах ЯМР ¹H уширенный сигнал протона при атоме азота располагается в области 9–10 м. д., протоны метильных групп



R = CH₂PO(OEt)₂, X = CO₂Et, Y = H (**4**); R = CO₂Et, X = CH₂PO(OEt)₂, Y = H (**5**); R = H, X = CO₂Et, Y = CH₂PO(OEt)₂ (**6**); R = CH₃, X = CH₂PO(OEt)₂, Y = CO₂Et (**7**); R = CH₂PO(OEt)₂, X = H, Y = CO₂Et (**8**); R = CO₂Et, X = H, Y = CH₂PO(OEt)₂ (**9**).

резонируют сигналом около 2 м. д., что указывает на их эквивалентность. В спектрах ЯМР ¹³C ядра углерода C^{3,5} резонируют уширенным общим сигналом около 140 м. д., свидетельствующим о быстрых обменных процессах, протекающих в пиразольном кольце.

В отличие от производных ацетилацетона **4a–9a** в реакции производного ацетоуксусного эфира **4b** с гидразингидратом пиразольное кольцо не замыкается. Из реакционной массы было выделено только исходное вещество в количестве 70% от загруженного. Напротив, во всех остальных случаях с выходом 70–80% образуются пиразолонны **5e, 6e, 8e, 9e**. Это стеклообразные вещества, ведущие себя при нагревании аналогично производным диметилпиразола **4d–9d**. Пиразолон **7e** образуется в аналогичных условиях с выходом всего 56%. Он представляет собой желтые кристаллы с т. пл. 184–185°C. Видимо, сильная стерическая загруженность фуранового кольца в данном случае способствует образованию жесткой структуры и, соответственно, кристаллизации вещества.

Как известно, пиразолонны могут существовать в виде трех равновесных форм: двух гидроксид- и одной оксоформы. Последняя не обладает ароматичностью, и в ее спектре ЯМР ¹H должен проявляться сигнал протона при *sp*³-гибризованном атоме углерода в положении 4, а в спектре ЯМР ¹³C – сигналы ядра углерода, имеющего *sp*³-

гибридизацию, и амидной карбонильной группы. В спектрах ЯМР ¹H соединений **5e–9e** наблюдается очень широкий обменный сигнал около 9.6–10.0 м. д., общий для OH- и NH-групп. Хорошо различимый сигнал протонов мостиковой метиленовой группы проявляется синглетом, следовательно при соседнем атоме углерода протона нет. В спектрах ЯМР ¹³C присутствуют уширенные сигналы ядер углерода при 137–140 м. д. (фрагмент CH₃C=N) и 160 м. д. (фрагмент HOC=N). Приведенные данные указывают на то, что в растворах соединений **5e–9e** в равновесии участвуют в основном гидроксиформы, а оксоформа спектрально не обнаруживается.

Таким образом, показано, что 2-галогенметильные производные эфиров карбоновых кислот фуранового ряда алкилируют 1,3-дикарбонильные соединения и их аналоги. При этом с высокими выходами образуются моноалкильные производные, существующие в кетонной форме. Дополнительные функциональные группы надо вводить в фурановое кольцо перед проведением алкилирования. Производные 3-(фурилметил)пентан-2,4-диона и 2-(фурилметил)-3-оксобутаноата в реакции с гидразингидратом образуют соответствующие пиразолы и пиразолонны, которые в растворах существуют исключительно в виде гидроксиформ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C , и ^{31}P регистрировали на приборе Bruker AVANCE-400 [400.13 (^1H), 161.97 (^{31}P), 100.16 МГц (^{13}C)].

Галогенметильные производные эфиров фосфонкарбоновых кислот фуранового ряда **1**, **4–9** получали по методике [2].

Алкилирование ацетилацетона, ацетоуксусного, малонового и цианоуксусного эфиров галогенметильными производными 1, 4–9 (общая методика). К раствору 5.2 мг-экв. свежеприготовленной натриевой фольги в смеси 1 мл абсолютного этанола и 10 мл безводного диоксана прибавляли 5.5 ммоль алкилируемого субстрата. Смесь перемешивали 20 мин, затем прибавляли в один прием 5 ммоль галогенметильного производного. Полученную смесь нагревали при 90°C в течение 10 ч при интенсивном перемешивании. При использовании хлорметильных производных в качестве алкилирующих агентов в реакционную массу добавляли 0.75 ммоль иодистого калия. После завершения реакции отгоняли растворители, остаток растворяли в 30 мл четыреххлористого углерода, затем 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-(3-Этоксикарбонил-5-метилфур-2-ил)метилпентан-2,4-дион (1). Выход 82%, светло-коричневое сиропобразное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.31 т (1.5H, CH_3 -эфир, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц), 1.32 т (1.5H, CH_3 -эфир, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц), 2.18 с (3H, CH_3 -ацетил), 2.19 с (3H, CH_3 -ацетил), 2.20 уш. с (3H, CH_3 -фуран), 3.47 д (2H, CH_2 , $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 4.10 т (1H, CH, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 4.24 к (1H, CH_2O , $J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц), 4.26 к (1H, CH_2O , $J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц), 6.20 с (0.5H, H^4 -фуран), 6.21 с (0.5H, H^4 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 13.18 (CH_3 -фуран), 13.26 (CH_3 -фуран), 14.28 (CH_3 -эфир), 14.33 (CH_3 -эфир), 23.43 (CH_2 -CH), 25.51 (CH_3 -ацетил), 26.13 (CH_3 -ацетил), 60.14 (CH_2O), 60.23 (CH_2O), 66.33 (CH), 106.18 (C^4 -фуран), 106.52 (C^4 -фуран), 113.84 (C^3 -фуран), 115.02 (C^3 -фуран), 150.88 (C^5 -фуран), 150.97 (C^5 -фуран), 156.59 (C^2 -фуран), 158.11 (C^2 -фуран), 163.67 (C=O-эфир), 164.00 (C=O-эфир), 192.12 (C=O-кетон), 203.05 (C=O-кетон). Соотношение конформеров 1:1

3-[4-(Этоксикарбонил)-5-(диэтоксифосфорилметил)фур-2-ил]метилпентан-2,4-дион (4а). Выход 85%, желтое сиропобразное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.23–1.27 м (6H, CH_3 -фосфонат), 1.28–1.34 м (3H, CH_3 -эфир), 2.14 с (3H, CH_3 -ацетил), 2.19 с (3H, CH_3 -ацетил), 3.12 д (2H, CH_2CH , $J_{\text{HH}} = 7.6$ Гц), 3.64 д (1H, CH_2P , $J_{\text{PH}} = 22.0$ Гц), 3.66 д (1H, CH_2P , $J_{\text{PH}} = 21.6$ Гц), 4.07 д. к (4H, CH_2OP , $J_{\text{HH}} = 7.2$, $J_{\text{PH}} = 14.4$ Гц), 4.22–4.28 м (3H, CH_2O -эфир, CH), 6.24 с (0.5 H, H^3 -фуран), 6.31 (0.5 H, H^3 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 14.27 (CH_3 -эфир), 14.29 (CH_3 -эфир), 16.31 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 6.1$ Гц), 16.33 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 6.0$ Гц), 23.13 (CH_2CH), 23.39 (CH_2CH), 26.28 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}} = 139.4$ Гц), 26.38 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}} = 139.1$ Гц), 29.49 (CH_3 -ацетил), 29.66 (CH_3 -ацетил), 60.41 (CH_2O), 62.31 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 6.3$ Гц), 62.36 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 6.2$ Гц), 66.24 (CH), 106.62 д (C^3 -фуран, $^4J_{\text{PC}} = 2.4$ Гц), 107.87 д (C^3 -фуран, $^4J_{\text{PC}} = 2.6$ Гц), 116.00 д (C^4 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 8.3$ Гц), 116.10 д (C^4 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 8.3$ Гц), 151.24 д (C^2 -фуран, $^4J_{\text{PC}} = 2.8$ Гц), 151.58 д (C^5 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 13.9$ Гц), 151.59 д (C^5 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 13.8$ Гц), 153.28 д (C^2 -фуран, $^4J_{\text{PC}} = 2.7$ Гц), 163.21 д (C=O, $^4J_{\text{PC}} = 2.6$ Гц), 163.35 д (C=O, $^4J_{\text{PC}} = 2.8$ Гц), 191.79 (C=O-кетон), 202.51 (C=O-кетон). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3), δ_{P} , м. д.: 21.58, 21.64. Соотношение конформеров 1:1.

Этиловый эфир 2-[4-(этоксикарбонил)-5-(диэтоксифосфорилметил)фур-2-ил]метил-3-оксобутановой кислоты (4б). Выход 98%, светло-желтое сиропобразное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.20–1.27 м (9H, CH_3 -ацетоацетат, CH_3 -фосфонат), 1.29 т (3H, CH_3 -фуроат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 2.24 с (3H, CH_3 -ацетил), 3.08–3.16 м (2H, CH_2CH), 3.62 д (1H, CH_2P , $J_{\text{PH}} = 22.0$ Гц), 3.63 д (1H, CH_2P , $J_{\text{PH}} = 22.0$ Гц), 3.84 т (1H, CH, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Гц), 4.05 д. к (2H, CH_2OP , $J_{\text{HH}} = 7.2$, $J_{\text{PH}} = 14.8$ Гц), 4.06 д. к (2H, CH_2OP , $J_{\text{HH}} = 7.2$, $J_{\text{PH}} = 15.2$ Гц), 4.17 к (2H, CH_2O -ацетоацетат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 4.23 к (2H, CH_2O -фуроат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 6.31 с (1H, H^3 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 14.00 (CH_3 -ацетоацетат), 14.26 (CH_3 -фуроат), 16.30 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 6.0$ Гц), 23.36 (CH_2CH), 26.29 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}} = 139.2$ Гц), 29.54 (CH_3 -ацетил), 57.65 (CH), 60.32 (CH_2O -фуроат), 61.75 (CH_2O -ацетоацетат), 62.32 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 6.4$ Гц), 62.34 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 6.3$ Гц), 107.78 д (C^3 -фуран, $^4J_{\text{PC}} = 2.6$ Гц), 116.04 д (C^4 -фуран, $^3J_{\text{PC}} =$

8.3 Гц), 151.36 д (C⁵-фуран, $^2J_{PC} = 7.8$ Гц), 151.48 д (C²-фуран, $^4J_{PC} = 3.2$ Гц), 163.28 д (C=O, $^4J_{PC} = 2.6$ Гц), 168.32 (C=O-ацетоацетат), 201.43 (C=O-кетон). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl₃): δ_p 21.58 м. д. Соотношение конформеров 1:1.

Диэтиловый эфир [4-(этоксикарбонил)-5-(диэтоксифосфорилметил)фур-2-ил]метилмалоновой кислоты (4в). Выход 92%, светло-желтое сиропообразное вещество. Спектр ЯМР 1H (CDCl₃), δ , м. д.: 1.21–1.28 м (12H, CH₃-малонат, CH₃-фосфонат), 1.31 т (3H, CH₃-фуруат, $J_{HH} = 7.0$ Гц), 3.19 д (2H, CH₂CH, $J_{HH} = 7.6$ Гц, основной конформер), 3.64 д (2H, CH₂P, $J_{PH} = 22.0$ Гц), 3.26 д (2H, CH₂CH, $J_{HH} = 7.6$ Гц, минорный конформер), 3.68 уш. т (1H, CH, $J_{HH} = 7.6$ Гц), 4.07 д. к (4H, CH₂OP, $J_{HH} = 7.2$, $J_{PH} = 15.2$ Гц), 4.19 к (4H, CH₂O-малонат, $J_{HH} = 7.0$ Гц), 4.25 к (2H, CH₂O-фуруат, $J_{HH} = 7.0$ Гц), 6.35 с (1H, H³-фуран, основной конформер), 6.46 с (1H, H³-фуран, минорный конформер). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl₃), δ_c , м. д.: общие сигналы, 13.99 (CH₃-малонат), 14.02 (CH₃-малонат), 14.26 уш. с (CH₃-фуруат), 16.39 д (CH₃-фосфонат, $^3J_{PC} = 6.0$ Гц), 62.32 д (CH₂OP, $^2J_{PC} = 6.2$ Гц), 107.89 д (C³-фуран, $^4J_{PC} = 2.6$ Гц), 116.04 д (C⁴-фуран, $^3J_{PC} = 8.4$ Гц); основной конформер, 26.37 д (CH₂P, $^1J_{PC} = 140.1$ Гц), 27.07 (CH₂CH), 50.60 (CH), 60.31 (CH₂O-фуруат), 61.45 (CH₂O-малонат), 61.72 (CH₂O-малонат), 151.16 д (C²-фуран, $^4J_{PC} = 2.8$ Гц), 151.58 д (C⁵-фуран, $^2J_{PC} = 13.8$ Гц), 163.34 д (C=O, $^4J_{PC} = 2.6$ Гц), 168.65 (C=O-малонат); минорный конформер, 23.39 (CH₂CH), 26.57 д (CH₂P, $^1J_{PC} = 140.3$ Гц), 51.37 (CH), 60.36 (CH₂O-фуруат), 61.89 (CH₂O-малонат), 62.02 (CH₂O-малонат), 149.92 д (C²-фуран, $^4J_{PC} = 2.6$ Гц), 151.98 д (C⁵-фуран, $^2J_{PC} = 13.7$ Гц), 163.23 д (C=O, $^4J_{PC} = 3.0$ Гц), 169.38 (C=O-малонат). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl₃), δ_p , м. д.: 21.50 (1), 21.53 (0.3).

Этиловый эфир [4-(этоксикарбонил)-5-(диэтоксифосфорилметил)фур-2-ил]метилциануксусной кислоты (4г). Выход 85%, красное сиропообразное вещество. Спектр ЯМР 1H (CDCl₃), δ , м. д.: 1.25 т (6H, CH₃-фосфонат, $J_{HH} = 7.2$ Гц), 1.31 т (6H, CH₃-ацетат, CH₃-фуруат, $J_{HH} = 7.2$ Гц), 3.18 уш. д (1H, CH₂-CH, N_A , $J_{AB} = 15.2$ Гц), 3.30 уш. д (1H, CH₂CH, N_B , $J_{AB} = 15.2$ Гц), 3.56–3.71 м (2H, CH₂P), 4.06 д. к (4H, CH₂OP, $J_{HH} = 7.2$, $J_{PH} = 14.8$ Гц), 4.21–4.29 м (5H, CH₂O-фуруат, CH₂O-ацетат, CH), 6.59 с (1H, H³-фуран). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl₃), δ_c , м. д.: 13.93 (CH₃-ацетат), 14.25

(CH₃-фуруат), 16.30 д (CH₃-фосфонат, $^3J_{PC} = 5.9$ Гц), 23.36 (CH₂CH), 24.72 (CH₂CH), 26.42 д (CH₂P, $^1J_{PC} = 138.9$ Гц), 60.49 (CH₂O-ацетат, CH₂O-фуруат), 62.42 д (CH₂OP, $^2J_{PC} = 6.3$ Гц), 62.92 (CH), 63.48 (CH), 110.83 д (C³-фуран, $^4J_{PC} = 2.7$ Гц), 113.11 (CN), 116.36 д (C⁴-фуран, $^3J_{PC} = 8.1$ Гц), 117.25 (CN), 147.56 д (C²-фуран, $^4J_{PC} = 2.8$ Гц), 152.69 д (C⁵-фуран, $^2J_{PC} = 13.8$ Гц), 162.97 д (C=O, $^4J_{PC} = 2.6$ Гц), 166.79 (C=O-ацетат). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl₃): δ_p 21.20 м. д.

3-[4-(Диэтоксифосфорилметил)-5-(этоксикарбонил)фур-2-ил]метилпентан-2,4-дион (5а). Выход 79%, светло-желтое сиропообразное вещество. Спектр ЯМР 1H (CDCl₃), δ , м. д.: 1.25–1.28 м (6H, CH₃-фосфонат), 1.36 т (1.5H, CH₃-фуруат, $J_{HH} = 7.2$ Гц), 1.37 т (1.5H, CH₃-фуруат, $J_{HH} = 7.0$ Гц), 2.13 с (3H, CH₃-ацетил), 2.21 с (3H, CH₃-ацетил), 3.19 д (2H, CH₂CH, $J_{HH} = 7.2$ Гц), 3.39 д (1H, CH₂P, $J_{PH} = 22.0$ Гц), 3.42 д (1H, CH₂P, $J_{PH} = 22.0$ Гц), 4.06 д. к (4H, CH₂OP, $J_{HH} = 7.2$, $J_{PH} = 14.8$ Гц), 4.14 т (1H, CH, $J_{HH} = 7.2$ Гц), 4.33 к (1H, CH₂O-фуруат, $J_{HH} = 7.2$ Гц), 4.35 к (1H, CH₂O-фуруат, $J_{HH} = 7.0$ Гц), 6.22 с (0.5H, H³-фуран), 6.28 с (0.5H, H³-фуран). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl₃), δ_c , м. д.: 14.36 (CH₃-фуруат), 16.35 д (CH₃-фосфонат, $^3J_{PC} = 6.0$ Гц), 23.14 (CH₂CH), 23.41 (CH₂CH), 23.84 д (CH₂P, $^1J_{PC} = 139.9$ Гц), 23.87 д (CH₂P, $^1J_{PC} = 139.9$ Гц), 29.49 (CH₃-ацетил), 60.79 (CH₂O-фуруат), 62.12 д (CH₂OP, $^2J_{PC} = 6.3$ Гц), 62.17 д (CH₂OP, $^2J_{PC} = 6.1$ Гц), 65.85 (CH), 111.00 д (C³-фуран, $^3J_{PC} = 3.0$ Гц), 112.05 д (C³-фуран, $^3J_{PC} = 2.8$ Гц), 126.34 д (C⁴-фуран, $^2J_{PC} = 9.3$ Гц), 148.69 д (C⁵-фуран, $^3J_{PC} = 8.6$ Гц), 155.09 д (C²-фуран, $^4J_{PC} = 2.1$ Гц), 157.27 д (C²-фуран, $^4J_{PC} = 2.1$ Гц), 158.96 д (C=O, $^4J_{PC} = 2.2$ Гц), 191.85 (C=O-кетон), 202.26 (C=O-кетон). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl₃), δ_p , м. д.: 24.90, 24.96. Соотношение конформеров 1:1.

Этиловый эфир 2-[4-(диэтоксифосфорилметил)-5-(этоксикарбонил)фур-2-ил]метил-3-оксобутановой кислоты (5б). Выход 87%, желтое сиропообразное вещество. Спектр ЯМР 1H (CDCl₃), δ , м. д.: 1.23–1.28 м (9H, CH₃-фосфонат, CH₃-ацетоацетат), 1.35 т (3H, CH₃-фуруат, $J_{HH} = 7.2$ Гц), 2.27 с (3H, CH₃-ацетил), 3.16 д. д (1H, CH₂CH, N_A , $J_{AB} = 8.0$, $J_{HH} = 7.2$ Гц), 3.22 д. д (1H, CH₂CH, N_B , $J_{AB} = 8.0$, $J_{HH} = 7.2$ Гц), 3.39 д (2H, CH₂P, $J_{PH} = 22.0$ Гц), 3.91 т (1H, CH, $J_{HH} = 7.2$ Гц), 4.04 д. к (4H, CH₂OP, $J_{HH} = 7.2$, $J_{PH} = 14.8$ Гц), 4.18 к (2H, CH₂O-ацетоацетат, $J_{HH} = 7.2$ Гц), 4.32 к (2H,

CH₂O-фураат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 6.28 с (1H, H³-фуран). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_{C} , м. д.: 14.00 (CH₃-ацетоацетат), 14.35 (CH₃-фураат), 16.33 д (CH₃-фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 6.1$ Гц), 23.38 (CH₂CH), 23.95 д (CH₂P, $^1J_{\text{PC}} = 139.7$ Гц), 29.53 (CH₃-ацетил), 57.40 (CH), 60.72 (CH₂O-фураат), 61.84 (CH₂O-ацетоацетат), 62.14 д (CH₂OP, $^2J_{\text{PC}} = 6.4$ Гц), 112.02 д (C³-фуран, $^3J_{\text{PC}} = 2.8$ Гц), 126.31 д (C⁴-фуран, $^2J_{\text{PC}} = 9.6$ Гц), 139.92 д (C⁵-фуран, $^3J_{\text{PC}} = 11.1$ Гц), 155.40 д (C²-фуран, $^4J_{\text{PC}} = 2.1$ Гц), 159.01 д (C=O, $^4J_{\text{PC}} = 2.2$ Гц), 168.21 (C=O-ацетоацетат), 201.21 (C=O-кетон). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃): δ_{P} 24.97 м. д.

Диэтиловый эфир [4-(диэтоксифосфорилметил)-5-(этоксикарбонил)фур-2-ил]метилмалоновой кислоты (5в). Выход 95%, светло-желтое сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 1.23–1.29 м (12H, CH₃-фосфонат, CH₃-малонат), 1.36 т (3H, CH₃-фураат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 3.27 д (2H, CH₂CH, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Гц), 3.42 д (2H, CH₂P, $J_{\text{PH}} = 22.0$ Гц), 3.75 т (1H, CH, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Гц), 4.06 д. к (4H, CH₂OP, $J_{\text{HH}} = 7.2$, $J_{\text{PH}} = 14.8$ Гц), 4.20 к (4H, CH₂O-малонат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 4.34 к (2H, CH₂O-фураат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 6.34 с (1H, H³-фуран). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_{C} , м. д.: 14.00 (CH₃-малонат), 14.04 (CH₃-малонат), 14.36 (CH₃-фураат), 16.34 д (CH₃-фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 6.1$ Гц), 23.88 д (CH₂P, $^1J_{\text{PC}} = 139.4$ Гц), 27.42 (CH₂CH), 50.45 (CH), 60.72 (CH₂O-фураат), 61.48 (CH₂O-малонат), 61.74 (CH₂O-малонат), 62.14 д (CH₂OP, $^2J_{\text{PC}} = 6.4$ Гц), 112.11 д (C³-фуран, $^3J_{\text{PC}} = 3.0$ Гц), 126.28 д (C⁴-фуран, $^2J_{\text{PC}} = 9.4$ Гц), 140.06 д (C⁵-фуран, $^3J_{\text{PC}} = 11.1$ Гц), 155.08 д (C²-фуран, $^4J_{\text{PC}} = 2.1$ Гц), 159.03 д (C=O, $^4J_{\text{PC}} = 2.5$ Гц), 166.62 (C=O-малонат), 168.08 (C=O-малонат). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃): δ_{P} 25.01 м. д.

Этиловый эфир [4-(диэтоксифосфорилметил)-5-(этоксикарбонил)фур-2-ил]метилциануксусной кислоты (5г). Выход 91%, красное сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: общие сигналы, 1.26–1.41 м (12H, CH₃-фосфонат, CH₃-ацетат, CH₃-фураат), 3.46 д (2H, CH₂P, $J_{\text{PH}} = 22.0$ Гц), 3.92 уш. д. д [1H, CH, $J_{\text{HH(A)}} = 8.4$, $J_{\text{HH(B)}} = 6.0$ Гц], 4.04 д. к (4H, CH₂OP, $J_{\text{HH}} = 7.0$, $J_{\text{PH}} = 14.0$ Гц), 4.29–4.41 м (4H, CH₂O-ацетат, CH₂O-фураат); основной конформер, 3.24 уш. д. д (1H, CH₂CH, H_A, $J_{\text{AB}} = 14.8$, $J_{\text{HH(A)}} = 8.4$ Гц), 3.40 уш. д. д (1H, CH₂CH, H_B, $J_{\text{AB}} = 14.8$, $J_{\text{HH(B)}} = 6.0$ Гц), 6.61 с (1H, H³-фуран); минорный конформер, 3.28 д. д

(1H, CH₂CH, H_A, $J_{\text{AB}} = 15.6$, $J_{\text{HH(A)}} = 8.4$ Гц), 3.38 д. д (1H, CH₂CH, H_B, $J_{\text{AB}} = 15.6$, $J_{\text{HH(B)}} = 6.0$ Гц), 6.54 с (1H, H³-фуран). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_{C} , м. д.: общие сигналы, 13.95 (CH₃-ацетат), 13.99 (CH₃-ацетат), 14.34 (CH₃-фураат), 16.37 д (CH₃-фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 6.1$ Гц), 23.44 (CH₂CH), 23.89 д (CH₂P, $^1J_{\text{PC}} = 139.8$ Гц), 24.80 (CH₂CH), 60.92 (CH₂O-ацетат, CH₂O-фураат), 60.97 (CH₂O-ацетат, CH₂O-фураат), 62.27 д (CH₂OP, $^2J_{\text{PC}} = 6.3$ Гц), 63.02 (CH), 63.38 (CH), 63.77 (CH), 115.33 (CN), 117.01 (CN), 126.28 д (C⁴-фуран, $^2J_{\text{PC}} = 9.7$ Гц), 141.01 д (C⁵-фуран, $^3J_{\text{PC}} = 10.8$ Гц), 158.78 д (C=O, $^4J_{\text{PC}} = 1.4$ Гц), 164.65 (C=O-ацетат), 166.55 (C=O-ацетат); основной конформер, 114.62 д (C³-фуран, $^3J_{\text{PC}} = 2.9$ Гц), 150.86 д (C²-фуран, $^4J_{\text{PC}} = 2.1$ Гц); минорный конформер, 113.47 д (C³-фуран, $^3J_{\text{PC}} = 3.1$ Гц), 152.00 д (C²-фуран, $^4J_{\text{PC}} = 3.4$ Гц). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃), δ_{P} , м. д.: 24.68 (1.0), 24.71 (0.5).

3-[3-(Диэтоксифосфорилметил)-4-(этоксикарбонил)фур-2-ил]метилпентан-2,4-дион (6а). Выход 83%, желтое сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: общие сигналы, 1.18–1.24 м (6H, CH₃-фосфонат), 1.25–1.28 м (3H, CH₃-фураат), 3.28 д (2H, CH₂P, $J_{\text{PH}} = 21.2$ Гц), 3.95–4.01 м (4H, CH₂OP), 4.14 т (1H, CH, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 4.18–4.25 м (2H, CH₂O-фураат); основной конформер, 2.14 с (3H, CH₃-ацетил), 3.15 д (2H, CH₂CH, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 7.79 с (1H, H⁵-фуран); минорный конформер, 2.08 с (3H, CH₃-ацетил), 3.14 д (CH₂CH, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 7.80 с (1H, H⁵-фуран). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_{C} , м. д.: общие сигналы, 14.21 (CH₃-фураат), 60.19 (CH₂O-фураат); основной конформер, 16.30 д (CH₃-фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 6.2$ Гц), 20.97 д (CH₂P, $^1J_{\text{PC}} = 141.5$ Гц), 24.64 д (CH₂CH, $^4J_{\text{PC}} = 2.0$ Гц), 61.94 д (CH₂OP, $^2J_{\text{PC}} = 6.4$ Гц), 65.75 (CH), 111.16 д (C³-фуран, $^2J_{\text{PC}} = 10.9$ Гц), 118.84 д (C⁴-фуран, $^3J_{\text{PC}} = 3.0$ Гц), 146.87 (C⁵-фуран), 151.44 д (C²-фуран, $^3J_{\text{PC}} = 10.1$ Гц), 163.04 (C=O-фураат), 202.86 (C=O-кетон); минорный конформер, 16.32 д (CH₃-фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 5.8$ Гц), 21.17 д (CH₂P, $^1J_{\text{PC}} = 142.1$ Гц), 24.88 д (CH₂CH, $^4J_{\text{PC}} = 1.9$ Гц), 62.00 д (CH₂OP, $^2J_{\text{PC}} = 5.7$ Гц), 65.72 (CH), 109.40 д (C³-фуран, $^2J_{\text{PC}} = 10.6$ Гц), 118.69 д (C⁴-фуран, $^3J_{\text{PC}} = 2.9$ Гц), 146.69 (C⁵-фуран), 152.43 д (C²-фуран, $^3J_{\text{PC}} = 9.3$ Гц), 163.23 (C=O-фураат), 191.69 (C=O-кетон). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃), δ_{P} , м. д.: 26.41 (1.0), 26.22 (0.5).

Этиловый эфир 2-[3-(диэтоксифосфорилметил)-4-(этоксикарбонил)фур-2-ил]метил-3-оксобутановой кислоты (6б). Выход 91%, светло-коричневое сиропобразное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.19–1.24 м (9H, CH_3 -фосфонат, CH_3 -ацетоацетат), 1.28 т (3H, CH_3 -фураат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 2.21 с (3H, CH_3 -ацетил), 3.16 д. д (1H, CH_2CH , $J_{\text{HH}} = 7.4$, $J_{\text{PH}} = 2.4$ Гц), 3.18 д. д (1H, CH_2CH , $J_{\text{HH}} = 7.2$, $J_{\text{PH}} = 2.4$ Гц), 3.28 д. д (1H, CH_2P , H_A , $J_{\text{AB}} = 15.0$, $J_{\text{PH}} = 21.3$ Гц), 3.40 д. д (1H, CH_2P , H_B , $J_{\text{AB}} = 15.0$, $J_{\text{PH}} = 21.3$ Гц), 3.94 т (CH, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Гц), 4.01 д. к (4H, CH_2OP , $J_{\text{HH}} = 7.2$, $J_{\text{PH}} = 14.8$ Гц), 4.16 к (2H, CH_2O -ацетоацетат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 4.23 к (2H, CH_2O -фураат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 7.80 с (1H, H^5 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 13.96 (CH_3 -ацетоацетат), 14.23 (CH_3 -фураат), 16.31 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 6.2$ Гц), 21.02 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}} = 141.5$ Гц), 24.50 д (CH_2CH , $^4J_{\text{PC}} = 2.1$ Гц), 57.41 д (CH, $^5J_{\text{PC}} = 3.0$ Гц), 60.17 (CH_2O -фураат), 61.66 (CH_2O -ацетоацетат), 61.89 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 6.4$ Гц), 61.94 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 6.5$ Гц), 111.26 д (C^3 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 10.9$ Гц), 118.77 д (C^4 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 2.9$ Гц), 146.90 (C^5 -фуран), 151.50 д (C^2 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 9.2$ Гц), 163.15 (C=O-фураат), 168.62 (C=O-ацетоацетат), 201.65 (C=O-кетон). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 26.20 м. д.

Диэтиловый эфир [3-(диэтоксифосфорилметил)-4-(этоксикарбонил)фур-2-ил]метилмалоновой кислоты (6в). Выход 82%, светло-желтое сиропобразное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.17–1.30 м (12H, CH_3 -фосфонат, CH_3 -малонат, CH_3 -фураат), 3.23 уш. д (2H, CH_2CH , $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 3.32 д (2H, CH_2P , $J_{\text{PH}} = 21.6$ Гц), 3.75 уш. т (1H, CH, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 4.00 д. к (4H, CH_2OP , $J_{\text{HH}} = 7.2$, $J_{\text{PH}} = 14.4$ Гц), 4.13–4.18 м (4H, CH_2O -малонат), 4.30 к (2H, CH_2O -фураат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 7.82 с (1H, H^5 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 13.95 (CH_3 -малонат), 14.00 (CH_3 -малонат), 14.23 (CH_3 -фураат), 16.29 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 6.1$ Гц), 20.99 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}} = 141.4$ Гц), 25.42 д (CH_2CH , $^4J_{\text{PC}} = 1.7$ Гц), 50.35 д (CH, $^5J_{\text{PC}} = 3.3$ Гц), 60.15 (CH_2O -фураат), 61.42 (CH_2O -малонат), 61.62 (CH_2O -малонат), 61.90 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 6.6$ Гц), 111.51 д (C^3 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 11.0$ Гц), 118.69 д (C^4 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 2.8$ Гц), 147.05 (C^5 -фуран), 151.13 д (C^2 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 9.1$ Гц), 163.16 (C=O-фураат), 166.57 (C=O-малонат), 168.40 (C=O-малонат). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 26.19 м. д.

Этиловый эфир [3-(диэтоксифосфорилметил)-4-(этоксикарбонил)фур-2-ил]метилциануксусной кислоты (6г). Выход 72%, светло-красное сиропобразное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.20–1.27 м (6H, CH_3 -фосфонат), 1.29–1.34 м (6H, CH_3 -ацетат, CH_3 -фураат), 3.24 д. д (1H, CH_2P , H_A , $J_{\text{AB}} = 15.2$, $J_{\text{PH}} = 21.2$ Гц), 3.30 д. д (1H, CH_2P , H_B , $J_{\text{AB}} = 15.2$, $J_{\text{PH}} = 21.2$ Гц), 3.33–3.41 м (2H, CH_2CH), 4.03 д. к (4H, CH_2OP , $J_{\text{HH}} = 7.2$, $J_{\text{PH}} = 14.4$ Гц), 4.13 д. д (1H, CH, $J_{\text{HH}} = 6.4$, $J_{\text{HH}} = 8.4$ Гц), 4.22–4.30 м (4H, CH_2O -ацетат, CH_2O -фураат), 7.91 с (1H, H^5 -фуран, минорный конформер), 7.92 с (1H, H^5 -фуран, основной конформер). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: общие сигналы, 14.25 (CH_3 -фураат), 16.33 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 6.0$ Гц), 26.60 д (CH_2CH , $^4J_{\text{PC}} = 1.9$ Гц), 60.35 (CH_2O -ацетат, CH_2O -фураат), 62.08 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 6.6$ Гц), 62.12 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 6.6$ Гц), 62.27 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 6.6$ Гц), 115.92 (CN); основной конформер, 13.91 (CH_3 -ацетат), 20.94 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}} = 141.2$ Гц), 63.12 (CH), 113.01 д (C^3 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 10.6$ Гц), 118.85 д (C^4 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 3.2$ Гц), 147.81 (C^5 -фуран), 149.02 д (C^2 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 9.0$ Гц), 162.94 (C=O-фураат), 165.14 (C=O-ацетат); минорный конформер, 13.96 (CH_3 -ацетат), 20.72 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}} = 140.3$ Гц), 62.96 (CH), 114.26 д (C^3 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 10.8$ Гц), 118.91 д (C^4 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 3.1$ Гц), 147.98 (C^5 -фуран), 148.20 д (C^2 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 8.8$ Гц), 162.89 (C=O-фураат), 167.43 (C=O-ацетат). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3), δ_{P} , м. д.: 25.82 (1.0), 25.84 (0.3).

3-[3-(Этоксикарбонил)-4-(диэтоксифосфорилметил)-5-метилфур-2-ил]метилпентан-2,4-дион (7а). Выход 79%, светло-желтое сиропобразное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.20 т (3H, CH_3 -фосфонат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 1.21 т (3H, CH_3 -фосфонат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 1.28–1.35 м (3H, CH_3 -фураат), 2.12 с (3H, CH_3 -ацетил), 2.15 с (3H, CH_3 -ацетил), 2.17 д (3H, CH_3 -фуран, $J_{\text{PH}} = 4.4$ Гц), 3.10–3.21 м (2H, CH_2P , $J_{\text{AB}} = 8.8$, $J_{\text{PH}} = 21.2$ Гц), 3.42 т (2H, CH_2CH , $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 3.94–4.02 м (4H, CH_2OP), 4.06 т (1H, CH, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 4.23–4.30 м (2H, CH_2O -фураат). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 11.59 д (CH_3 -фуран, $^4J_{\text{PC}} = 2.5$ Гц), 11.66 д (CH_3 -фуран, $^4J_{\text{PC}} = 2.5$ Гц), 14.18 (CH_3 -фураат), 14.25 (CH_3 -фураат), 16.36 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 6.1$ Гц), 21.94 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}} = 141.9$ Гц), 22.01 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}} = 142.2$ Гц), 22.20 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}} = 142.2$ Гц), 23.37 (CH_2CH), 25.91

($\underline{\text{CH}_2\text{CH}}$), 26.52 ($\underline{\text{CH}_2\text{CH}}$), 29.14 (CH_3 -ацетил), 29.64 (CH_3 -ацетил), 29.73 (CH_3 -ацетил), 60.00 (CH_2O -фуруат), 60.22 (CH_2O -фуруат), 60.26 (CH_2O -фуруат), 61.73 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 5.8$ Гц), 61.78 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 6.1$ Гц), 66.12 (CH), 109.46 д (C^4 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 11.2$ Гц), 109.64 д (C^4 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 11.1$ Гц), 109.93 д (C^4 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 11.1$ Гц), 113.30 д (C^3 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 2.1$ Гц), 114.38 д (C^3 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 2.1$ Гц), 148.63 д (C^5 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 10.0$ Гц), 149.20 д (C^5 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 9.9$ Гц), 149.29 д (C^5 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 9.6$ Гц), 156.36 (C^2 -фуран), 157.78 (C^2 -фуран), 159.15 (C^2 -фуран), 163.81 ($\text{C}=\text{O}$ -фуруат), 164.08 ($\text{C}=\text{O}$ -фуруат), 164.16 ($\text{C}=\text{O}$ -фуруат), 192.01 ($\text{C}=\text{O}$ -кетон), 202.90 ($\text{C}=\text{O}$ -кетон), 206.90 ($\text{C}=\text{O}$ -кетон). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3), δ_{P} , м. д.: 26.19 уш. с (0.3), 26.61 уш. с (0.7), 26.78 (1.0).

Этиловый эфир [3-(этоксикарбонил)-4-(диэтоксифосфорилметил)-5-метилфур-2-ил]-метил-3-оксобутановой кислоты (7б). Выход 81%, светло-коричневое сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.18 т (9H, CH_3 -фосфонат, CH_3 -ацетоацетат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 1.29 т (3H, CH_3 -фуруат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 2.15 д (3H, CH_3 -фуран, $J_{\text{PH}} = 4.4$ Гц), 2.19 с (3H, CH_3 -ацетил), 3.15 д (2H, CH_2P , $J_{\text{PH}} = 21.2$ Гц), 3.37 д. д (1H, $\underline{\text{CH}_2\text{CH}}$, H_A , $J_{\text{AB}} = 15.6$, $J_{\text{HH(A)}} = 8.0$ Гц), 3.40 д. д (1H, $\underline{\text{CH}_2\text{CH}}$, H_B , $J_{\text{AB}} = 15.6$, $J_{\text{HH(B)}} = 7.2$ Гц), 3.86 д. д (1H, CH , $J_{\text{HH(A)}} = 8.0$, $J_{\text{HH(B)}} = 7.2$ Гц), 3.92–3.99 м (4H, CH_2OP), 4.11 к (2H, CH_2O -ацетоацетат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 4.22 к (2H, CH_2O -фуруат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 11.56 д (CH_3 -фуран, $^4J_{\text{PC}} = 2.5$ Гц), 13.94 (CH_3 -ацетоацетат), 14.15 (CH_3 -фуруат), 16.32 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 6.2$ Гц), 21.91 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}} = 142.0$ Гц), 26.54 ($\underline{\text{CH}_2\text{CH}}$), 29.04 (CH_3 -ацетил), 57.48 (CH), 60.15 (CH_2O -фуруат), 61.53 (CH_2O -ацетоацетат), 61.73 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 6.5$ Гц), 61.77 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 6.2$ Гц), 109.86 д (C^4 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 11.1$ Гц), 114.23 д (C^3 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 2.1$ Гц), 149.12 д (C^5 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 9.7$ Гц), 156.47 (C^2 -фуран), 163.81 ($\text{C}=\text{O}$ -фуруат), 168.65 ($\text{C}=\text{O}$ -ацетоацетат), 201.57 ($\text{C}=\text{O}$ -ацетил). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 26.66 м. д.

Диэтиловый эфир [3-(этоксикарбонил)-4-(диэтоксифосфорилметил)-5-метилфур-2-ил]-метилмалоновой кислоты (7в). Выход 83%, светло-желтое сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.20–1.27 м (12H, CH_3 -фосфонат, CH_3 -малонат), 1.33 т (3H, CH_3 -фуруат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 2.20 д (3H, CH_3 -фуран, $J_{\text{PH}} = 4.0$ Гц), 3.20

д (2H, CH_2P , $J_{\text{PH}} = 21.2$ Гц), 3.49 д (2H, $\underline{\text{CH}_2\text{CH}}$, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Гц), 3.77 т (1H, CH , $J_{\text{HH}} = 8.0$ Гц), 3.99 д. к (4H, CH_2OP , $J_{\text{HH}} = 7.0$, $J_{\text{PH}} = 14.0$ Гц), 4.13–4.20 м (4H, CH_2O -малонат), 4.26 к (2H, CH_2O -фуруат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 11.62 д (CH_3 -фуран, $^4J_{\text{PC}} = 2.3$ Гц), 14.00 (CH_3 -малонат), 14.16 (CH_3 -фуруат), 16.35 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 6.2$ Гц), 21.86 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}} = 142.1$ Гц), 27.34 ($\underline{\text{CH}_2\text{CH}}$), 50.36 (CH), 60.27 (CH_2O -фуруат), 61.44 (CH_2O -малонат), 61.53 (CH_2O -малонат), 61.79 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 6.6$ Гц), 109.90 д (C^4 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 10.0$ Гц), 114.35 д (C^3 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 2.6$ Гц), 149.25 д (C^5 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 9.6$ Гц), 156.14 (C^2 -фуран), 163.82 ($\text{C}=\text{O}$ -фуруат), 166.58 ($\text{C}=\text{O}$ -малонат), 168.40 ($\text{C}=\text{O}$ -малонат). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 26.72 м. д.

Этиловый эфир [3-(этоксикарбонил)-4-(диэтоксифосфорилметил)-5-метилфур-2-ил]-метилциануксусной кислоты (7г). Выход 85%, красное сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.20–1.25 м (6H, CH_3 -фосфонат), 1.29 т (3H, CH_3 -ацетат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 1.35 т (3H, CH_3 -фуруат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 2.24 д (3H, CH_3 -фуран, $J_{\text{PH}} = 4.4$ Гц, основной конформер), 2.30 д (3H, CH_3 -фуран, $J_{\text{PH}} = 4.4$ Гц, минорный конформер), 3.21 д (2H, CH_2P , $J_{\text{PH}} = 21.2$ Гц), 3.52 д. д (1H, $\underline{\text{CH}_2\text{CH}}$, H_A , $J_{\text{AB}} = 15.0$, $J_{\text{HH(A)}} = 8.8$ Гц), 3.58 д. д (1H, $\underline{\text{CH}_2\text{CH}}$, H_B , $J_{\text{AB}} = 15.0$, $J_{\text{HH(B)}} = 6.6$ Гц), 3.96 д. д (1H, CH , $J_{\text{HH(A)}} = 8.8$, $J_{\text{HH(B)}} = 6.6$ Гц), 4.19–4.32 м (9H, CH_2O -фосфонат, CH_2O -ацетат, CH_2O -фуруат, CH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: общие сигналы, 11.70 д (CH_3 -фуран, $^4J_{\text{PC}} = 2.3$ Гц), 16.38 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 6.1$ Гц), 60.43 (CH_2O -фуруат), 60.51 (CH_2O -ацетат), 61.82 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 6.6$ Гц), 61.90 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 7.4$ Гц), 61.97 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 7.1$ Гц); основной конформер, 13.91 (CH_3 -ацетат), 14.15 (CH_3 -фуруат), 22.02 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}} = 142.3$ Гц), 28.38 ($\underline{\text{CH}_2\text{CH}}$), 63.06 (CH), 110.26 д (C^4 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 10.9$ Гц), 115.57 (CN), 115.74 д (C^3 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 2.6$ Гц), 150.33 д (C^5 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 9.6$ Гц), 153.40 (C^2 -фуран), 163.54 ($\text{C}=\text{O}$ -фуруат), 165.03 ($\text{C}=\text{O}$ -ацетат); минорный конформер, 13.86 (CH_3 -ацетат), 14.05 (CH_3 -фуруат), 21.96 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}} = 141.9$ Гц), 29.65 ($\underline{\text{CH}_2\text{CH}}$), 62.94 (CH), 110.30 д (C^4 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 11.1$ Гц), 116.73 д (C^3 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 2.6$ Гц), 116.90 (CN), 150.51 д (C^5 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 9.6$ Гц), 152.13 (C^2 -фуран), 163.43 ($\text{C}=\text{O}$ -фуруат), 167.44 ($\text{C}=\text{O}$ -ацетат). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3), δ_{P} , м. д.: 26.40 (1), 26.43 (0.5).

3-[3-(Этоксикарбонил)-5-(диэтоксифосфорилметил)фур-2-ил]метилпентан-2,4-дион (8а). Выход 80%, светло-коричневое сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.23–1.33 м (9H, CH_3 -фосфонат, CH_3 -фуруат), 2.17 с (6H, CH_3 -ацетил), 3.12 д (2H, CH_2P , $J_{\text{PH}} = 20.8$ Гц), 3.49 д (2H, $\underline{\text{CH}_2\text{CH}}$, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 4.02–4.07 м (4H, CH_2OP), 4.08 т (1H, CH, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 4.26 к (2H, CH_2O -фуруат, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц), 6.47 д (1H, H^4 -фуран, $J_{\text{HH}} = 4.0$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 14.31 (CH_3 -фуруат), 16.34 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 5.3$ Гц), 23.42 ($\underline{\text{CH}_2\text{CH}}$), 26.52 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}} = 142.6$ Гц), 29.66 (CH_3 -ацетил), 60.35 (CH_2O -фуруат), 62.35 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 7.9$ Гц), 66.07 (CH), 108.97 д (C^4 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 7.6$ Гц), 114.43 д (C^3 -фуран, $^4J_{\text{PC}} = 2.7$ Гц), 144.77 д (C^5 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 10.0$ Гц), 159.08 д (C^2 -фуран, $^4J_{\text{PC}} = 2.5$ Гц), 163.60 ($\text{C}=\text{O}$ -фуруат), 202.43 ($\text{C}=\text{O}$ -ацетил). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 22.24 м. д.

Этиловый эфир 2-[3-(этоксикарбонил)-5-(диэтоксифосфорилметил)фур-2-ил]метил-3-оксобутановой кислоты (8б). Выход 90%, светло-коричневое сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.20–1.32 м (12H, CH_3 -фосфонат, CH_3 -ацетоацетат, CH_3 -фуруат), 2.25 с (3H, CH_3 -ацетил), 3.12 д (2H, CH_2P , $J_{\text{PH}} = 20.8$ Гц), 3.46 д. д [1H, $\underline{\text{CH}_2\text{CH}}$, H_A , $J_{\text{AB}} = 15.6$, $J_{\text{HH(A)}} = 7.6$ Гц], 3.52 д. д [1H, $\underline{\text{CH}_2\text{CH}}$, H_B , $J_{\text{AB}} = 15.6$, $J_{\text{HH(B)}} = 7.6$ Гц], 3.95 т [1H, CH, $J_{\text{HH(A)}} = J_{\text{HH(B)}} = 7.6$ Гц], 4.07 д. к (4H, CH_2OP , $J_{\text{HH}} = 7.2$, $J_{\text{PH}} = 15.2$ Гц), 4.15 к (1H, CH_2O -ацетоацетат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 4.17 к (1H, CH_2O -ацетоацетат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 4.24 к (2H, CH_2O -фуруат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 6.48 д (1H, H^4 -фуран, $J_{\text{HH}} = 4.0$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 13.98 (CH_3 -ацетоацетат), 14.06 (CH_3 -ацетоацетат), 14.25 (CH_3 -фуруат), 16.42 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 5.8$ Гц), 23.38 ($\underline{\text{CH}_2\text{CH}}$), 26.41 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}} = 143.2$ Гц), 29.17 (CH_3 -ацетил), 57.34 (CH), 60.36 (CH_2O -фуруат), 61.34 (CH_2O -ацетоацетат), 61.63 (CH_2O -ацетоацетат), 62.42 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 6.9$ Гц), 109.24 д (C^4 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 7.3$ Гц), 115.66 д (C^3 -фуран, $^4J_{\text{PC}} = 2.6$ Гц), 144.68 д (C^5 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 9.0$ Гц), 157.72 д (C^2 -фуран, $^4J_{\text{PC}} = 2.5$ Гц), 163.33 ($\text{C}=\text{O}$ -фуруат), 168.52 ($\text{C}=\text{O}$ -ацетоацетат), 201.62 ($\text{C}=\text{O}$ -ацетил). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 22.21 м. д.

Диэтиловый эфир [3-(этоксикарбонил)-5-(диэтоксифосфорилметил)фур-2-ил]метилмалоновой кислоты (8в). Выход 93%, желтое сиро-

пообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.19–1.33 м (15H, CH_3 -фосфонат, CH_3 -малонат, CH_3 -фуруат), 3.13 д (2H, CH_2P , $J_{\text{PH}} = 20.8$ Гц), 3.54 д (2H, $\underline{\text{CH}_2\text{CH}}$, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 3.82 т (1H, CH, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 4.07 д. к (4H, CH_2OP , $J_{\text{HH}} = 7.2$, $J_{\text{PH}} = 15.2$ Гц), 4.18 к (4H, CH_2O -малонат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 4.25 к (2H, CH_2O -фуруат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 6.50 д (1H, H^4 -фуран, $J_{\text{HH}} = 3.6$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 13.91 (CH_3 -малонат), 14.02 (CH_3 -малонат), 14.23 (CH_3 -фуруат), 16.36 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 5.8$ Гц), 25.41 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}} = 143.1$ Гц), 26.94 ($\underline{\text{CH}_2\text{CH}}$), 50.20 уш. с (CH), 60.35 (CH_2O -фуруат), 61.45 (CH_2O -малонат), 61.58 (CH_2O -малонат), 62.42 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 6.5$ Гц), 109.24 д (C^4 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 7.0$ Гц), 115.88 д (C^3 -фуран, $^4J_{\text{PC}} = 2.7$ Гц), 144.75 д (C^5 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 8.7$ Гц), 157.26 д (C^2 -фуран, $^4J_{\text{PC}} = 2.6$ Гц), 163.27 ($\text{C}=\text{O}$ -фуруат), 166.60 ($\text{C}=\text{O}$ -малонат), 168.27 ($\text{C}=\text{O}$ -малонат). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 22.21 м. д.

Этиловый эфир [3-(этоксикарбонил)-5-(диэтоксифосфорилметил)фур-2-ил]метилциануксусной кислоты (8г). Выход 74%, красное сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.24–1.35 м (12H, CH_3 -фосфонат, CH_3 -ацетат, CH_3 -фуруат), 3.16 д (1H, CH_2P , $J_{\text{PH}} = 20.8$ Гц), 3.18 д (1H, CH_2P , $J_{\text{PH}} = 21.2$ Гц), 3.65–3.79 м (2H, $\underline{\text{CH}_2\text{CH}}$), 4.08 д. к (4H, CH_2OP , $J_{\text{HH}} = 7.2$, $J_{\text{PH}} = 15.2$ Гц), 4.23–4.28 м (5H, CH_2O -ацетат, CH_2O -фуруат, CH), 6.56 д (1H, H^4 -фуран, $J_{\text{HH}} = 3.6$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: общие сигналы, 16.37 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 5.7$ Гц), 23.39 ($\underline{\text{CH}_2\text{CH}}$), 24.47 ($\underline{\text{CH}_2\text{CH}}$), 60.59 (CH_2O -фуруат), 60.68 (CH_2O -ацетат), 62.50 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 6.5$ Гц), 115.50 (CN); основной конформер, 13.96 (CH_3 -ацетат), 14.17 (CH_3 -фуруат), 26.43 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}} = 143.3$ Гц), 62.96 (CH), 109.34 д (C^4 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 5.4$ Гц), 118.24 д (C^3 -фуран, $^4J_{\text{PC}} = 2.3$ Гц), 146.21 д (C^5 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 8.3$ Гц), 153.24 д (C^2 -фуран, $^4J_{\text{PC}} = 2.6$ Гц), 162.91 ($\text{C}=\text{O}$ -фуруат), 164.89 ($\text{C}=\text{O}$ -ацетат); минорный конформер, 13.93 (CH_3 -ацетат), 14.22 (CH_3 -фуруат), 26.48 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}} = 142.7$ Гц), 63.15 (CH), 108.90 д (C^4 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 7.2$ Гц), 118.36 д (C^3 -фуран, $^4J_{\text{PC}} = 2.6$ Гц), 145.94 д (C^5 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 8.6$ Гц), 154.56 д (C^2 -фуран, $^4J_{\text{PC}} = 2.8$ Гц), 163.10 ($\text{C}=\text{O}$ -фуруат), 166.98 ($\text{C}=\text{O}$ -ацетат). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 21.90 м. д.

3-[3-(Диэтоксифосфорилметил)-5-(этоксикарбонил)фур-2-ил]метилпентан-2,4-дион (9а). Выход 76%, светло-желтое сиропообразное веще-

ство. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: общие сигналы, 1.24 т (6H, CH_3 -фосфонат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 1.29 т (3H, CH_3 -фураат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 2.19 с (6H, CH_3 -ацетил), 2.84 д (2H, CH_2P , $J_{\text{PH}} = 20.8$ Гц, основной конформер), 2.88 д (2H, CH_2P , $J_{\text{PH}} = 20.8$ Гц, минорный конформер), 3.12 д. д (2H, CH_2CH , $J_{\text{HH}} = 7.2$, $J_{\text{PH}} = 2.0$ Гц), 4.03 д. к (4H, CH_2OP , $J_{\text{HH}} = 7.2$, $J_{\text{PH}} = 15.2$ Гц), 4.24 т (1H, CH, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 4.25 к (2H, CH_2O -фураат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 7.04 с (1H, H^4 -фуран, основной конформер), 7.07 с (1H, H^4 -фуран, минорный конформер). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: общие сигналы, 14.25 (CH_3 -фураат), 16.38 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 5.9$ Гц), 22.80 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}} = 143.0$ Гц), 24.61 д (CH_2CH , $^4J_{\text{PC}} = 1.1$ Гц), 29.84 (CH_3 -ацетил), 60.84 (CH_2O -фураат), 62.23 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 6.7$ Гц), 65.10 (CH), 202.43 (C=O-ацетил); основной конформер, 113.76 д (C^3 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 9.2$ Гц), 120.32 д (C^4 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 3.0$ Гц), 143.07 д (C^5 -фуран, $^4J_{\text{PC}} = 1.0$ Гц), 153.50 д (C^2 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 10.8$ Гц), 158.42 (C=O-фураат); минорный конформер, 112.11 д (C^3 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 9.1$ Гц), 121.39 д (C^4 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 3.0$ Гц), 142.94 (C^5 -фуран), 154.55 д (C^2 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 10.8$ Гц), 158.40 (C=O-фураат). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3), δ_{P} , м. д.: 25.42 (0.3), 25.58 (1.0).

Этиловый эфир [3-(диэтоксифосфорилметил)-5-(этоксикарбонил)фур-2-ил]метил-3-оксобутановой кислоты (9б). Выход 77%, светло-желтое сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.20–1.33 м (12H, CH_3 -фосфонат, CH_3 -ацетоацетат, CH_3 -фураат), 2.23 с (1.5H, CH_3 -ацетил), 2.26 с (1.5H, CH_3 -ацетил), 2.92 д (2H, CH_2P , $J_{\text{PH}} = 20.4$ Гц), 3.13 д. д [1H, CH_2CH , H_{A} , $J_{\text{AB}} = 15.6$, $J_{\text{HH}(\text{A})} = 7.2$, $J_{\text{PH}} = 2.0$ Гц], 3.19 д. д [1H, CH_2CH , H_{B} , $J_{\text{AB}} = 15.6$, $J_{\text{HH}(\text{B})} = 7.6$, $J_{\text{PH}} = 2.0$ Гц], 3.99–4.10 м (5H, CH_2O -фосфонат, CH), 4.16 к (2H, CH_2O -ацетоацетат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 4.27 к (2H, CH_2O -фураат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 7.10 с (1H, H^4 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 13.97 (CH_3 -ацетоацетат), 14.04 (CH_3 -ацетоацетат), 14.20 (CH_3 -фураат), 16.40 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 5.9$ Гц), 22.84 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}} = 143.0$ Гц), 24.41 д (CH_2CH , $^4J_{\text{PC}} = 1.1$ Гц), 29.78 (CH_3 -ацетил), 30.90 (CH_3 -ацетил), 57.06 д (CH, $^5J_{\text{PC}} = 1.9$ Гц), 60.80 (CH_2O -фураат), 61.32 (CH_2O -ацетоацетат), 61.84 (CH_2O -ацетоацетат), 62.16 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 6.8$ Гц), 113.90 д (C^3 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 9.4$ Гц), 120.31 д (C^4 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 2.9$ Гц), 143.09 д (C^5 -фуран, $^4J_{\text{PC}} = 0.8$ Гц), 153.65 д (C^2 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 10.9$ Гц), 158.49 (C=O-фураат),

168.28 (C=O-ацетоацетат), 201.51 (C=O-ацетил). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 25.66 м. д. Масс-спектр (ESI), m/z : 455.1438 [$M + \text{Na}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{NaO}_9\text{P}$: 455.1441).

Диэтиловый эфир [3-(диэтоксифосфорилметил)-5-(этоксикарбонил)фур-2-ил]метилмалоновой кислоты (9в). Выход 55%, желтое сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.22–1.35 м (15H, CH_3 -фосфонат, CH_3 -малонат, CH_3 -фураат), 2.95 д (2H, CH_2P , $J_{\text{PH}} = 20.4$ Гц), 3.26 д. д (2H, CH_2CH , $J_{\text{HH}} = 7.6$, $J_{\text{PH}} = 2.0$ Гц), 3.84 т (1H, CH, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Гц), 4.06 д. к (4H, CH_2OP , $J_{\text{HH}} = 7.2$, $J_{\text{PH}} = 15.2$ Гц), 4.19 к (4H, CH_2O -малонат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 4.30 к (2H, CH_2O -фураат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 7.10 с (1H, H^4 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 13.97 (CH_3 -малонат), 14.04 (CH_3 -малонат), 14.30 (CH_3 -фураат), 16.41 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 5.8$ Гц), 22.91 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}} = 143.0$ Гц), 25.46 д (CH_2CH , $^4J_{\text{PC}} = 1.1$ Гц), 50.30 д (CH, $^5J_{\text{PC}} = 2.3$ Гц), 60.83 (CH_2O -фураат), 61.48 (CH_2O -малонат), 61.80 (CH_2O -малонат), 62.21 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 6.8$ Гц), 114.18 д (C^3 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 9.2$ Гц), 120.26 д (C^4 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 2.9$ Гц), 143.32 д (C^5 -фуран, $^4J_{\text{PC}} = 1.0$ Гц), 153.23 д (C^2 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 10.8$ Гц), 158.51 (C=O-фураат), 166.62 (C=O-малонат), 168.28 (C=O-малонат). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 25.61 м. д. Масс-спектр (ESI), m/z : 485.1552 [$M + \text{Na}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{NaO}_{10}\text{P}$: 485.1547).

Этиловый эфир [3-(диэтоксифосфорилметил)-5-(этоксикарбонил)фур-2-ил]метилциануксусной кислоты (9г). Выход 50%, красное сиропообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.25–1.37 м (12H, CH_3 -фосфонат, CH_3 -ацетат, CH_3 -фураат), 2.97 д (1H, CH_2P , $J_{\text{PH}} = 21.2$ Гц), 3.02 д (1H, CH_2P , $J_{\text{PH}} = 22.0$ Гц), 3.30–3.44 м (2H, CH_2CH), 4.03–4.11 м (5H, CH_2OP , CH), 4.26–4.31 м (4H, CH_2O -ацетат, CH_2O -фураат), 7.12 с (0.5H, H^4 -фуран), 7.15 с (0.5H, H^4 -фуран). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 13.92 (CH_3 -ацетат), 14.20 (CH_3 -ацетат), 14.35 (CH_3 -фураат), 16.44 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 5.8$ Гц), 23.11 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}} = 143.1$ Гц), 23.25 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}} = 143.5$ Гц), 26.72 д (CH_2CH , $^4J_{\text{PC}} = 1.1$ Гц), 60.77 (CH_2O -фураат), 61.07 (CH_2O -ацетат), 62.19 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 6.7$ Гц), 62.35 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 7.1$ Гц), 63.34 (CH), 63.92 (CH), 115.55 д (C^3 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 9.2$ Гц), 115.59 (CN), 116.68 д (C^3 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 9.2$ Гц), 120.27 (CN), 120.29 д (C^4 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 3.3$ Гц), 120.48 д (C^4 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 2.8$ Гц), 143.98 д

(C⁵-фуран, $^4J_{PC} = 0.9$ Гц), 144.22 д (C⁵-фуран, $^4J_{PC} = 1.1$ Гц), 149.57 д (C²-фуран, $^3J_{PC} = 10.6$ Гц), 150.58 д (C²-фуран, $^3J_{PC} = 10.2$ Гц), 158.12 (C=O-фуроат), 158.30 (C=O-фуроат), 164.35 (C=O-ацетат), 166.83 (C=O-ацетат). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl₃), δ_p , м. д.: 24.99, 25.73. Соотношение конформеров 1:1.

3-Бром-3-[3-(этоксикарбонил)-5-метилфур-2-ил]метилпентан-2,4-дион (3). К раствору 2.8 г (10.5 ммоль) соединения **2** в 30 мл четыреххлористого углерода прибавляли 2.10 г (11.8 ммоль) *N*-бромсукцинимид и 0.3 г AIBN. Полученную смесь кипятили при перемешивании 6 ч, затем отфильтровывали сукцинимид и упаривали фильтрат. Остаток экстрагировали горячим гексаном. Полученный экстракт упаривали, остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.) при комнатной температуре 1 ч. Выход 2.57 г (71%), красное сиропообразное вещество. Спектр ЯМР 1H (CDCl₃), δ , м. д.: 1.31 т (3H, CH₃-фуроат, $J_{HH} = 7.2$ Гц), 2.21 уш. с (3H, CH₃-фуран), 2.39 с (6H, CH₃-ацетил), 3.98 с (2H, CH₂CBr), 4.25 к (2H, CH₂O-фуроат, $J_{HH} = 7.2$ Гц), 6.25 уш. с (1H, H⁴-фуран). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl₃), δ_c , м. д.: 13.23 (CH₃-фуран), 14.24 (CH₃-фуроат), 27.05 (CH₃-ацетил), 34.26 (CH₂CBr), 60.36 (CH₂O-фуроат), 72.30 (CBr), 106.67 (C⁴-фуран), 117.35 (C³-фуран), 151.60 (C⁵-фуран), 153.24 (C²-фуран), 163.50 (C=O-фуроат), 199.48 (C=O-ацетил).

Общая методика синтеза пиразолов 4д–9д и пиразолонов 5е–9е. К раствору 5 ммоль 1,3-дикарбонильного соединения **4а–9а** или **5б–9б** в 15 мл этанола прибавляли 5.5 ммоль гидразингидрата. 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, сушили сульфатом натрия, затем фильтровали через тонкий слой силикагеля и упаривали досуха. Остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.) при комнатной температуре.

Этиловый эфир 2-(диэтоксифосфорилметил)-5-(3,5-диметилпиразол-4-ил)метилфур-ан-3-карбоновой кислоты (4д). Выход 73%, светло-желтое стекловидное вещество. Спектр ЯМР 1H (CDCl₃), δ , м. д.: 1.25 т (6H, CH₃-фосфонат, $J_{HH} = 7.2$ Гц), 1.31 т (3H, CH₃-фуроат, $J_{HH} = 7.0$ Гц), 2.20 с (6H, CH₃-пиразол), 3.65 уш. с (2H, CH₂-пиразол), 3.67 д (2H, CH₂P, $J_{PH} = 20.8$ Гц), 4.06

д. к (4H, CH₂OP, $J_{HH} = 7.2$, $J_{PH} = 14.8$ Гц), 4.25 к (2H, CH₂O-фуроат, $J_{HH} = 7.0$ Гц), 6.12 с (1H, H⁴-фуран), 8.30 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl₃), δ_c , м. д.: 10.77 (CH₃-пиразол), 14.30 (CH₃-фуроат), 16.28 д (CH₃-фосфонат, $^3J_{PC} = 6.1$ Гц), 23.42 (CH₂-пиразол), 26.37 д (CH₂P, $^1J_{PC} = 139.2$ Гц), 60.30 (CH₂O-фуроат), 62.35 д (CH₂OP, $^2J_{PC} = 6.5$ Гц), 106.27 д (C⁴-фуран, $^4J_{PC} = 2.2$ Гц), 110.45 (C⁴-пиразол), 115.92 д (C³-фуран, $^3J_{PC} = 10.4$ Гц), 142.64 уш. с (C^{3,5}-пиразол), 151.06 д (C²-фуран, $^2J_{PC} = 13.8$ Гц), 154.06 д (C⁵-фуран, $^4J_{PC} = 2.6$ Гц), 163.59 д (C=O-фуроат, $^4J_{PC} = 2.4$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl₃): δ_p 21.84 м. д.

Этиловый эфир 3-(диэтоксифосфорилметил)-5-(3,5-диметилпиразол-4-ил)метилфур-ан-2-карбоновой кислоты (5д). Выход 72%, светло-желтое стекловидное вещество. Спектр ЯМР 1H (CDCl₃), δ , м. д.: 1.21 т (6H, CH₃-фосфонат, $J_{HH} = 7.2$ Гц), 1.34 т (3H, CH₃-фуроат, $J_{HH} = 7.2$ Гц), 1.96 с (6H, CH₃-пиразол), 3.38 д (2H, CH₂P, $J_{PH} = 22.0$ Гц), 3.69 с (2H, CH₂-пиразол), 4.02 д. к (4H, CH₂OP, $J_{HH} = 7.2$, $J_{PH} = 14.8$ Гц), 4.31 к (2H, CH₂O-фуроат, $J_{HH} = 7.2$ Гц), 6.05 с (1H, H⁴-фуран), 9.06 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl₃), δ_c , м. д.: 10.72 (CH₃-пиразол), 14.35 (CH₃-фуроат), 16.28 д (CH₃-фосфонат, $^3J_{PC} = 6.1$ Гц), 23.36 (CH₂-пиразол), 23.88 д (CH₂P, $^1J_{PC} = 139.6$ Гц), 60.63 (CH₂O-фуроат), 62.12 д (CH₂OP, $^2J_{PC} = 6.5$ Гц), 109.92 (C⁴-пиразол), 110.84 д (C⁴-фуран, $^3J_{PC} = 2.9$ Гц), 126.36 д (C³-фуран, $^2J_{PC} = 9.6$ Гц), 139.55 д (C²-фуран, $^3J_{PC} = 11.0$ Гц), 142.57 уш. с (C^{3,5}-пиразол), 158.21 д (C⁵-фуран, $^4J_{PC} = 1.7$ Гц), 159.23 д (C=O-фуроат, $^4J_{PC} = 2.3$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl₃): δ_p 25.13 м. д.

Этиловый эфир 3-(диэтоксифосфорилметил)-5-(3-метил-5-гидроксипиразол-4-ил)метилфур-ан-2-карбоновой кислоты (5е). Выход 84%, светло-желтое стекловидное вещество. Спектр ЯМР 1H (CDCl₃), δ , м. д.: 1.21 т (6H, CH₃-фосфонат, $J_{HH} = 7.2$ Гц), 1.34 т (3H, CH₃-фуроат, $J_{HH} = 7.2$ Гц), 2.01 с (3H, CH₃-пиразол), 3.38 д (2H, CH₂P, $J_{PH} = 22.0$ Гц), 3.62 с (2H, CH₂-пиразол), 4.02 д. к (4H, CH₂OP, $J_{HH} = 7.2$, $J_{PH} = 14.8$ Гц), 4.31 к (2H, CH₂O-фуроат, $J_{HH} = 7.2$ Гц), 6.14 с (1H, H⁴-фуран), 10.09 уш. с (2H, NH, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl₃), δ_c , м. д.: 10.10 (CH₃-пиразол), 14.34 (CH₃-фуроат), 16.25 д (CH₃-фосфонат, $^3J_{PC} = 6.1$ Гц), 23.37 (CH₂-пиразол), 23.73 д (CH₂P, $^1J_{PC} = 139.2$ Гц), 60.56 (CH₂O-фуроат), 62.34 д (CH₂OP, $^2J_{PC} = 6.5$ Гц),

111.17 д (C⁴-фуран, ³J_{PC} = 2.7 Гц), 121.42 (C⁴-пиразол), 126.35 д (C³-фуран, ²J_{PC} = 9.5 Гц), 139.22 д (C²-фуран, ³J_{PC} = 10.6 Гц), 139.90 уш. с (C³-пиразол), 158.50 д (C⁵-фуран, ⁴J_{PC} = 2.0 Гц), 159.26 д (C=O-фуруат, ⁴J_{PC} = 2.5 Гц), 161.57 уш. с (C⁵-пиразол). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃): δ_p 25.30 м. д.

Этиловый эфир 4-(диэтоксифосфорилметил)-5-(3,5-диметилпиразол-4-ил)метилфуран-3-карбоновой кислоты (6д). Выход 73%, светло-коричневое стекловидное вещество. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 1.24 т (6H, CH₃-фосфонат, J_{HH} = 7.0 Гц), 1.31 т (3H, CH₃-фуруат, J_{HH} = 7.0 Гц), 2.15 с (6H, CH₃-пиразол), 3.30 д (2H, CH₂P, J_{PH} = 21.2 Гц), 3.75 уш. с (2H, CH₂-пиразол), 4.04 д. к (4H, CH₂OP, J_{HH} = 7.0, J_{PH} = 14.4 Гц), 4.26 к (2H, CH₂O-фуруат, J_{HH} = 7.0 Гц), 7.81 с (1H, H²-фуран), 9.33 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_c, м. д.: 10.79 (CH₃-пиразол), 14.26 (CH₃-фуруат), 16.39 д (CH₃-фосфонат, ³J_{PC} = 6.2 Гц), 20.59 (CH₂-пиразол), 21.20 д (CH₂P, ¹J_{PC} = 142.0 Гц), 60.15 (CH₂O-фуруат), 61.99 д (CH₂OP, ²J_{PC} = 6.6 Гц), 109.09 д (C⁴-фуран, ²J_{PC} = 11.1 Гц), 110.55 (C⁴-пиразол), 118.59 д (C³-фуран, ³J_{PC} = 2.9 Гц), 142.29 уш. с (C^{3,5}-пиразол), 146.45 (C²-фуран), 153.66 д (C⁵-фуран, ³J_{PC} = 9.3 Гц), 163.48 (C=O-фуруат). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃): δ_p 26.52 м. д.

Этиловый эфир 4-(диэтоксифосфорилметил)-5-(3-метил-5-гидроксипиразол-4-ил)метилфуран-3-карбоновой кислоты (6е). Выход 84%, светло-коричневое стекловидное вещество, которое при стоянии в течение месяца кристаллизуется, т. пл. 168°C. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 1.16 т (6H, CH₃-фосфонат, J_{HH} = 7.0 Гц), 1.25 т (3H, CH₃-фуруат, J_{HH} = 7.0 Гц), 2.07 с (3H, CH₃-пиразол), 3.36 уш. д (2H, CH₂P, J_{PH} = 21.2 Гц), 3.70 уш. с (2H, CH₂-пиразол), 3.97 д. к (4H, CH₂OP, J_{HH} = 7.0, J_{PH} = 13.6 Гц), 4.19 к (2H, CH₂O-фуруат, J_{HH} = 7.0 Гц), 7.75 с (H²-фуран), 10.34 уш. с (2H, NH, OH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_c, м. д.: 10.39 (CH₃-пиразол), 14.20 (CH₃-фуруат), 16.25 д (CH₃-фосфонат, ³J_{PC} = 6.1 Гц), 19.10 (CH₂-пиразол), 20.66 д (CH₂P, ¹J_{PC} = 141.1 Гц), 60.01 (CH₂O-фуруат), 62.27 д (CH₂OP, ²J_{PC} = 6.8 Гц), 97.47 (C⁴-пиразол), 108.50 д (C⁴-фуран, ²J_{PC} = 10.8 Гц), 118.44 д (C³-фуран, ³J_{PC} = 2.9 Гц), 140.60 уш. с (C³-пиразол), 146.41 (C²-фуран), 154.20 д (C⁵-фуран, ³J_{PC} = 9.3 Гц), 160.81 уш. с (C⁵-пиразол), 163.40 (C=O-фуруат). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃): δ_p 27.12 м. д.

Этиловый эфир 2-(3,5-диметилпиразол-4-ил)-метил-4-(диэтоксифосфорилметил)-5-метилфуран-3-карбоновой кислоты (7д). Выход 72%, светло-желтое стекловидное вещество. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 1.22 т (6H, CH₃-фосфонат, J_{HH} = 7.2 Гц), 1.36 т (3H, CH₃-фуруат, J_{HH} = 7.2 Гц), 2.16 д (3H, CH₃-фуран, J_{PH} = 4.4 Гц), 2.19 с (6H, CH₃-пиразол), 3.21 д (2H, CH₂P, J_{PH} = 20.8 Гц), 4.00 д. к (4H, CH₂OP, J_{HH} = 7.2, J_{PH} = 14.4 Гц), 4.01 с (2H, CH₂-пиразол), 4.30 к (2H, CH₂O-фуруат, J_{HH} = 7.2 Гц), 9.42 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_c, м. д.: 10.86 (CH₃-пиразол), 11.63 д (CH₃-фуран, ⁴J_{PC} = 2.3 Гц), 14.30 (CH₃-фуруат), 16.35 д (CH₃-фосфонат, ³J_{PC} = 6.1 Гц), 21.74 (CH₂-пиразол), 22.17 д (CH₂P, ¹J_{PC} = 142.2 Гц), 60.08 (CH₂O-фуруат), 61.77 д (CH₂OP, ²J_{PC} = 6.7 Гц), 109.20 д (C⁴-фуран, ²J_{PC} = 11.2 Гц), 111.07 (C⁴-пиразол), 112.75 д (C³-фуран, ³J_{PC} = 2.5 Гц), 142.70 уш. с (C^{3,5}-пиразол), 148.71 д (C⁵-фуран, ³J_{PC} = 9.9 Гц), 158.80 (C²-фуран), 164.35 (C=O-фуруат). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃): δ_p 26.97 м. д.

Этиловый эфир 2-(3-метил-5-гидроксипиразол-4-ил)-метил-4-(диэтоксифосфорилметил)-5-метилфуран-3-карбоновой кислоты (7е). Выход 56%, желтые кристаллы, т. пл. 184–185°C. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 1.15 т (6H, CH₃-фосфонат, J_{HH} = 7.2 Гц), 1.29 т (3H, CH₃-фуруат, J_{HH} = 7.0 Гц), 1.97 с (3H, CH₃-пиразол), 2.15 д (3H, CH₃-фуран, J_{PH} = 4.4 Гц), 3.18 д (2H, CH₂P, J_{PH} = 21.2 Гц), 3.87 с (2H, CH₂-пиразол), 3.91 д. к (4H, CH₂OP, J_{HH} = 7.2, J_{PH} = 14.8 Гц), 4.22 к (2H, CH₂O-фуруат, J_{HH} = 7.0 Гц), 10.41 уш. с (2H, NH, OH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_c, м. д.: 10.26 (CH₃-пиразол), 11.78 д (CH₃-фуран, ⁴J_{PC} = 2.5 Гц), 14.30 (CH₃-фуруат), 16.62 д (CH₃-фосфонат, ³J_{PC} = 5.8 Гц), 20.54 (CH₂-пиразол), 21.74 д (CH₂P, ¹J_{PC} = 139.9 Гц), 60.22 (CH₂O-фуруат), 61.60 д (CH₂OP, ²J_{PC} = 6.4 Гц), 96.87 (C⁴-пиразол), 109.87 д (C⁴-фуран, ²J_{PC} = 11.1 Гц), 113.14 д (C³-фуран, ³J_{PC} = 2.3 Гц), 137.70 уш. с (C³-пиразол), 148.43 д (C⁵-фуран, ³J_{PC} = 9.9 Гц), 158.84 (C²-фуран), 160.02 уш. с (C⁵-пиразол), 164.21 (C=O-фуруат). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃): δ_p 26.46 м. д.

Этиловый эфир 2-(3,5-диметилпиразол-4-ил)-метил-5-(диэтоксифосфорилметил)фуран-3-карбоновой кислоты (8д). Выход 70%, светло-желтое стекловидное вещество. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 1.22 т (6H, CH₃-фосфо-

нат, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц), 1.34 т (3Н, CH_3 -фуруат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 2.22 с (6Н, CH_3 -пиразол), 3.12 д (2Н, CH_2P , $J_{\text{PH}} = 20.8$ Гц), 3.97–4.03 м (4Н, CH_2OP), 4.07 с (2Н, CH_2 -пиразол), 4.29 к (2Н, CH_2O -фуруат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 6.46 д (1Н, H^4 -фуран, $J_{\text{PH}} = 3.6$ Гц), 8.60 уш. с (1Н, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 10.86 (CH_3 -пиразол), 14.38 (CH_3 -фуруат), 16.28 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 5.9$ Гц), 23.40 (CH_2 -пиразол), 26.48 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}} = 143.0$ Гц), 60.24 (CH_2O -фуруат), 62.37 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 6.6$ Гц), 108.90 д (C^4 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 7.4$ Гц), 110.93 (C^4 -пиразол), 113.99 д (C^3 -фуран, $^4J_{\text{PC}} = 2.6$ Гц), 142.78 уш. с ($\text{C}^{3,5}$ -пиразол), 144.15 д (C^5 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 9.6$ Гц), 159.99 д (C^2 -фуран, $^4J_{\text{PC}} = 2.4$ Гц), 163.78 ($\text{C}=\text{O}$ -фуруат). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): $\delta_{\text{P}} 22.46$ м. д.

Этиловый эфир 2-(3-метил-5-гидроксипиразол-4-ил)метил-5-(диэтоксифосфорилметил)-фуран-3-карбоновой кислоты (8е). Выход 88%, светло-коричневое стекловидное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.22 т (6Н, CH_3 -фосфонат, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц), 1.32 т (3Н, CH_3 -фуруат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 2.11 с (3Н, CH_3 -пиразол), 3.13 д (2Н, CH_2P , $J_{\text{PH}} = 20.8$ Гц), 3.99 с (2Н, CH_2 -пиразол), 4.01 д. к (4Н, CH_2OP , $J_{\text{HH}} = 7.2$, $J_{\text{PH}} = 14.8$ Гц), 4.28 к (2Н, CH_2O -фуруат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 6.44 д (1Н, H^4 -фуран, $J_{\text{PH}} = 4.0$ Гц), 9.04 уш. с (2Н, NH, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 10.38 (CH_3 -пиразол), 14.30 (CH_3 -фуруат), 16.26 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 6.0$ Гц), 23.41 (CH_2 -пиразол), 26.34 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}} = 142.4$ Гц), 60.47 (CH_2O -фуруат), 62.53 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 6.5$ Гц), 108.85 д (C^4 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 7.8$ Гц), 113.86 д (C^3 -фуран, $^4J_{\text{PC}} = 2.4$ Гц), 121.43 (C^4 -пиразол), 140.03 уш. с (C^3 -пиразол), 144.04 д (C^5 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 9.6$ Гц), 160.35 д (C^2 -фуран, $^4J_{\text{PC}} = 2.5$ Гц), 161.23 уш. с (C^5 -пиразол), 164.42 ($\text{C}=\text{O}$ -фуруат). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): $\delta_{\text{P}} 22.58$ м. д.

Этиловый эфир 4-(диэтоксифосфорилметил)-5-(3,5-диметилпиразол-4-ил)метилфуран-2-карбоновой кислоты (9д). Выход 87%, светло-желтое стекловидное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.25 т (6Н, CH_3 -фосфонат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 1.31 т (3Н, CH_3 -фуруат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 2.16 с (6Н, CH_3 -пиразол), 2.78 д (2Н, CH_2P , $J_{\text{PH}} = 20.8$ Гц), 3.75 д (2Н, CH_2 -пиразол, $J_{\text{PH}} = 1.6$ Гц), 4.02 д. к (4Н, CH_2OP , $J_{\text{HH}} = 7.2$, $J_{\text{PH}} = 14.4$ Гц), 4.28 к (2Н, CH_2O -фуруат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 7.10 с (1Н, H^3 -фуран), 9.63 уш. с (1Н, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 10.84 (CH_3 -пиразол), 14.28 (CH_3 -фуруат), 16.40 д (CH_3 -фосфонат,

$^3J_{\text{PC}} = 6.0$ Гц), 22.84 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}} = 143.3$ Гц), 23.36 (CH_2 -пиразол), 60.72 (CH_2O -фуруат), 62.23 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 6.7$ Гц), 110.01 (C^4 -пиразол), 111.91 д (C^4 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 9.3$ Гц), 120.48 д (C^3 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 1.9$ Гц), 142.40 (C^2 -фуран), 142.42 уш. с ($\text{C}^{3,5}$ -пиразол), 155.88 д (C^5 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 10.9$ Гц), 158.65 ($\text{C}=\text{O}$ -фуруат). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): $\delta_{\text{P}} 25.77$ м. д. Масс-спектр (ESI), m/z : 399.1679 $[M + H]^+$ (вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}$: 399.1679), 421.1497 $[M + \text{Na}]^+$ (вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{NaO}_6\text{P}$: 421.1499).

Этиловый эфир 4-(диэтоксифосфорилметил)-5-(3-метил-5-гидроксипиразол-4-ил)метилфуран-2-карбоновой кислоты (9е). Выход 81%, светло-желтое стекловидное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.23 т (6Н, CH_3 -фосфонат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 1.31 т (3Н, CH_3 -фуруат, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 2.30 уш. с (3Н, CH_3 -пиразол), 2.99 д (2Н, CH_2P , $J_{\text{PH}} = 20.4$ Гц), 3.69 с (2Н, CH_2 -пиразол), 4.00–4.12 м (4Н, CH_2OP), 4.25–4.32 м (2Н, CH_2O -фуруат), 7.04 с (1Н, H^3 -фуран), 9.23 уш. с (2Н, NH, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 12.05 (CH_3 -пиразол), 12.07 (CH_3 -пиразол), 14.16 (CH_3 -фуруат), 14.28 (CH_3 -фуруат), 16.32 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 5.8$ Гц), 16.41 д (CH_3 -фосфонат, $^3J_{\text{PC}} = 5.9$ Гц), 23.19 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}} = 143.5$ Гц), 23.38 (CH_2 -пиразол), 60.38 (CH_2O -фуруат), 60.72 (CH_2O -фуруат), 62.26 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 6.8$ Гц), 62.53 д (CH_2OP , $^2J_{\text{PC}} = 6.8$ Гц), 111.68 д (C^4 -фуран, $^2J_{\text{PC}} = 9.4$ Гц), 120.52 (C^3 -фуран), 120.54 (C^4 -пиразол), 141.37 уш. с (C^3 -пиразол), 142.35 (C^2 -фуран), 156.66 д (C^5 -фуран, $^3J_{\text{PC}} = 10.7$ Гц), 158.60 ($\text{C}=\text{O}$ -фуруат), 160.21 уш. с (C^5 -пиразол). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): $\delta_{\text{P}} 26.44$ м. д. Масс-спектр (ESI), m/z : 401.1467 $[M + H]^+$ (вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_7\text{P}$: 401.1472).

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки России (№ 785.00X6019) с использованием оборудования Инжинирингового центра Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Inhibitor Catalog. 2014. Selleckchem.com
2. Певзнер Л.М. //ЖОХ 2017. Т. 87. Вып. 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.
Вып. 3. С. 411; Pevzner L.M., Zavgorodnii V.S. // Russ.
J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 3. P. 439. doi 10.1134/
S1070363218030106

Alkylation of 1,3-Dicarbonyl Compounds and Their Analogs with 2-Halomethyl(ethoxycarbonyl)- (diethoxyphosphorylmethyl)furanes

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

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

* e-mail: pevzner_lm@list.ru

Received February 27, 2020; revised February 27, 2020; accepted March 5, 2020

The 2-halomethyl derivatives of phosphonocarboxylic acid esters of the furan series react with acetylacetone, acetoacetic, malonic and cyanoacetic esters in anhydrous ethanol–dioxane mixture (1:10) in the presence of sodium ethylate with the formation of monoalkyl derivatives. Reactions of 3-(furylmethyl)acetylacetone and 2-(furylmethyl)acetoacetic ester with hydrazine hydrate lead to the formation of phosphorus-containing (furyl)-(pyrazolyl)methanes and (furyl)(pyrazolonyl)methanes, respectively. The latter in solutions exist exclusively in hydroxy form.

Keywords: 1,3-dicarbonyl compounds, 2-halomethylfurans, pyrazoles, pyrazolones, keto-enol tautomerism