

К. В. Никитин, Н. П. Андрюхова

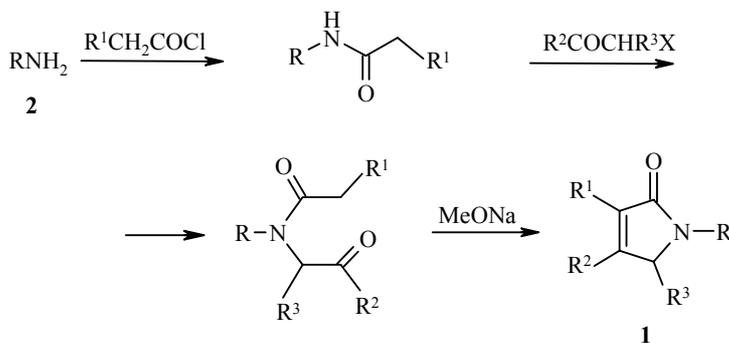
СИНТЕЗ N-ЗАМЕЩЕННЫХ
5-АЛКОКСИ-3-АРИЛ-2,5-ДИГИДРО-4-МЕТИЛПИРРОЛОНОВ-2

Впервые осуществлен синтез 5-алкокси-1-аралкил-3-арил-2,5-дигидро-4-метилпирролонов-2 и соответствующих алкилтиопроизводных через промежуточную стадию несимметричных малеинимидов; показана возможность широкого варьирования заместителей в положениях 1, 3 и 5 указанных пирролонов-2.

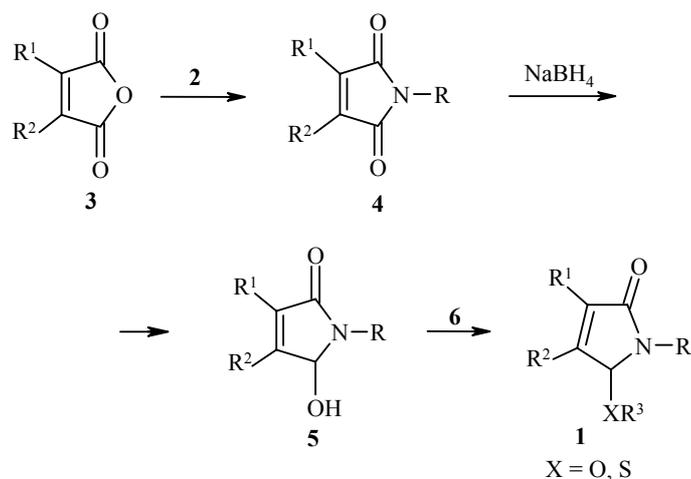
Ключевые слова: амидоспирты, гербициды, пирролоны, простые эфиры.

Интерес к замещенным 2,5-дигидропирролонам-2 (**1**) связан прежде всего с их применением в качестве компонентов гербицидов [1–5]. Однако, несмотря на то, что описаны многие 3,4-гомозамещенные пирролоны **1** ($R^1 = R^2$) [3–5], сведения о соединениях с различными заместителями в положениях 3 и 4 ($R^1 \neq R^2$) и функциональной группой в положении 5 немногочисленны [6].

При получении таких пирролонов обычно применяются два основных метода. Первый включает последовательное ацилирование амина RNH_2 **2** действием R^1CH_2COCl , затем алкилирование полученного амида α -галогенкетонем R^2COCHR^3X и, наконец, конденсацию продукта последней реакции в соответствующий пирролон.

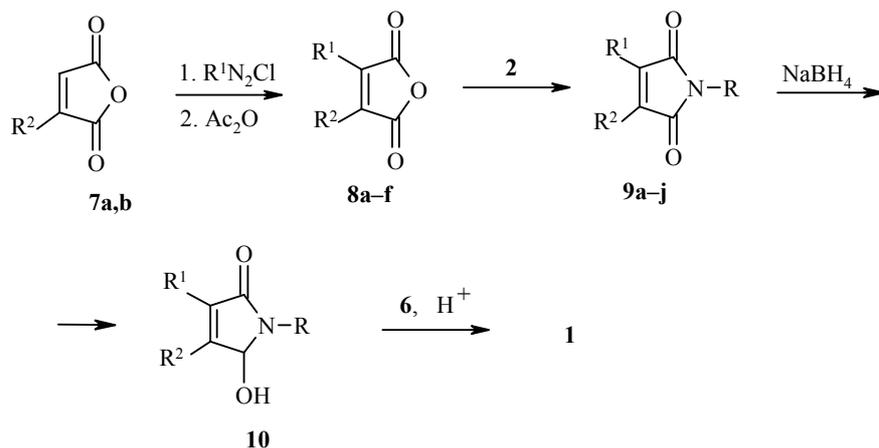


Данный способ, однако, неприменим для синтеза 5-алкокси- или 5-алкилтиозамещенных пирролонов. Для их получения используют второй метод [3–5], а именно: симметричный циклический ангидрид **3** переводят в симметричный имид **4** действием амина RNH_2 **2**, затем восстанавливают полученный имид **4** в гидроксипирролон **5** и этерифицируют 5-гидроксигруппу последнего соответствующим спиртом ($X = O$) или тиолом ($X = S$) R^3XH (**6**).



Получение пирролонов **1** через стадию 3,4-гетерозамещенных пирролов [6], по-видимому, менее распространено.

В настоящей работе мы описываем новый, удобный и более общий метод синтеза 3,4-гетерозамещенных пирролонов **1**, позволяющий широко варьировать заместители в положениях 1, 3 и 5 этого гетероцикла. Синтез проводили путем последовательного арилирования монозамещенного циклического ангидрида **7a,b**, имидирования полученного несимметричного ангидрида **8** первичным амином **2**, восстановления образовавшегося имида **9** в N-замещенный 3-арил-5-гидрокси-4-метил-2,5-дигидропирролон-2 (**10**) и, наконец, замещения гидроксила в последнем на группу OR³ или SR³ действием спирта или тиола **6** на гидроксипирролон **5** с образованием конечного пирролона **1**.



7 a R² = H, **b** R² = Me

Т а б л и ц а 1

Характеристики несимметричных малеиновых ангидридов 8a–f

Соединение*	R ¹	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %		Т. кип., °С (0.01 мм рт. ст.)	Т. пл., °С	ИК спектр, ν, см ⁻¹ (СО)	Спектр ЯМР ¹ H, δ, м. д.	Выход, %
			С	Н					
8a	Ph	C ₁₁ H ₈ O ₃	–	–	130–135	92 (94 [8])	1750	2.3 (3H, c); 7.6 (5H, м)	32
8b	2-FC ₆ H ₄	C ₁₀ H ₅ FO ₃	<u>62.30</u> 62.51	<u>2.77</u> 2.62	120	68	1758	7.18–7.38 (3H, м); 7.50–7.65 (1H, м); 8.34 (1H, c)	41
8c	2-FC ₆ H ₄	C ₁₁ H ₇ FO ₃	<u>64.42</u> 64.08	<u>3.13</u> 3.42	127	45	1755	2.18 (3H, c); 7.2–7.6 (4H, м)	65
8d	3-FC ₆ H ₄	C ₁₁ H ₇ FO ₃	<u>63.88</u> 64.08	<u>3.44</u> 3.42	125	44	1750	2.33 (3H, c); 7.1–7.6 (4H, м)	58
8e	3-Cl-4-FC ₆ H ₃	C ₁₁ H ₆ ClFO ₃	<u>55.09</u> 54.91	<u>2.70</u> 2.51	145–150	–	1758	2.33 (3H, c); 7.0–7.8 (3H, м)	31
8f	4-Cl-2F-C ₆ H ₃	C ₁₁ H ₆ ClFO ₃	<u>55.34</u> 54.91	<u>2.66</u> 2.51	148–155	–	1760	2.27 (3H, c); 7.0–7.7 (3H, м)	38

* **8 a,c–f** R² = Me, **b** R² = H.

Характеристики несимметричных маленимидов 9a–j, полученных из ангидридов 8a–f и аминов 2

Соединение*	R ¹	R	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °С	Спектр ЯМР ¹ H, δ, м. д. (J, Гц)	Выход, % (метод)**
				C	H	N			
9a	H	PhCH ₂	C ₁₂ H ₁₁ NO ₂	–	–	–	***	2.03 (3H, c); 4.6 (2H, c); 6.28 (1H, c); 7.3 (5H, м)	90 (А)
9b	Ph	PhCH ₂	C ₁₈ H ₁₅ NO ₂	77.68	5.60	4.97	70	2.03 (3H, c); 4.73 (2H, c); 7.1–7.5 (10H, м)	82 (А)
				77.96	5.45	5.05			
9c	2-FC ₆ H ₄	PhCH ₂	C ₁₈ H ₁₄ FNO ₂	73.31	4.89	4.66	74	2.06 (3H, c); 4.73 (2H, c); 7.1–7.50 (9H, м)	86 (А)
				73.21	4.78	4.74			
9d	2-FC ₆ H ₄	3-ClC ₆ H ₄ CMe ₂	C ₂₀ H ₁₇ ClFNO ₂	67.28	5.00	3.97	106	1.96 (6H, c); 2.02 (3H, c); 7.05–7.5 (8H, м)	45 (Б), 78 (В)
				67.14	4.79	3.91			
9e	2-FC ₆ H ₄	3,5-Cl ₂ C ₆ H ₃ CMe ₂	C ₂₀ H ₁₆ Cl ₂ FNO ₂	60.93	4.50	3.55	108	1.94 (6H, c); 2.03 (3H, c); 7.2 (5H, м); 7.6 (2H, м)	55 (Б)
				61.24	4.11	3.57			
9f	3-FC ₆ H ₄	3,5-Cl ₂ C ₆ H ₃ CMe ₂	C ₂₀ H ₁₆ Cl ₂ FNO ₂	60.99	4.24	3.43	171	1.95 (6H, c); 2.02 (3H, c); 7.2–7.6 (7H, м)	50 (Б)
				61.24	4.11	3.57			
9g	4-Cl-2FC ₆ H ₃	3,5-Cl ₂ C ₆ H ₃ CMe ₂	C ₂₀ H ₁₅ Cl ₃ FNO ₂	56.12	3.44	3.23	166	1.93 (6H, c); 2.02 (3H, c); 7.2–7.5 (6H, м)	48 (Б)
				56.30	3.54	3.28			
9h	Ph	3,5-Cl ₂ C ₆ H ₃ CMe ₂	C ₂₀ H ₁₇ Cl ₂ FNO ₂	64.00	4.90	4.02	171	1.93 (6H, c); 2.15 (3H, c); 7.22 (3H, c); 7.4–7.6 (5H, м)	84 (В)
				64.18	4.58	3.74			
9i	H	2-F-4-Cl-5-HOC ₆ H ₂	C ₁₁ H ₇ ClFNO ₃	51.60	2.69	5.26	166	2.18 (3H, c); 5.72 (1H, c); 6.53 (1H, c); 6.90 (1H, д, J = 6.5); 7.23 (1H, д, J = 9.1)	75 (А)
				51.66	2.76	5.48			
9j	Ph	2-F-4-Cl-5-HOC ₆ H ₂	C ₁₇ H ₁₁ Cl ₃ FNO ₃	61.61	3.51	4.27	166	2.30 (3H, c); 5.7 (1H, ш. c); 6.99 (1H, д, J = 6.5); 7.33 (1H, д, J = 7.9); 7.5–7.7 (5H, м)	50 (А)
				61.55	3.34	4.22			

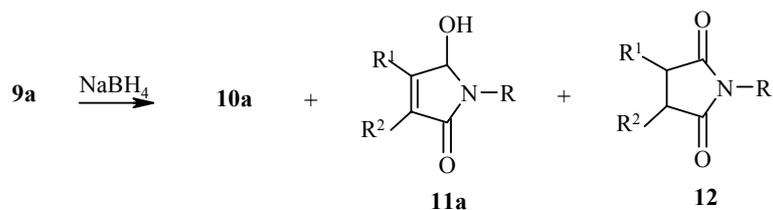
* 9a–j R² = Me.** А – метод, описанный в работе [1], Б – 2 моль АсОН в диоксане, В – 1 моль АсОН и 1 моль Et₃N в бензоле.

*** Т. кип. 130 °С (1 мм рт. ст.); в [11] т. кип. не приведена.

Несимметричные ангидриды **8a–f** получали по реакции Меервейна [7] взаимодействием хлорида арилдиазония с монозамещенными ангидридами **7a,b** в ацетоне при катализе солями меди (табл. 1). Промежуточно образующиеся 3-арил-4-метил-4-хлорантарные ангидриды не выделяли, а подвергали непосредственно элиминированию HCl в среде кипящего уксусного ангидрида. Полученные при этом несимметричные малеиновые ангидриды **8a–f** очищали перегонкой в вакууме. Следует отметить, что в литературе описаны и альтернативные пути синтеза ангидридов **8**. Один из них основан на пиролизе относительно малодоступных 1-этоксипирроловых эфиров α -кетокислот [8]. Методы, основанные на конденсации арилацетонитрилов R^1CH_2CN и α -кетокислот [9] или фенилуксусных кислот с α -кетокислотами [10], не дали в нашем случае желаемых результатов.

Перевод несимметричных ангидридов **8a–f** в малеинимиды **9** обычно осуществляют [3–5, 11] с хорошим выходом кипячением их с аминами **2** в уксусной кислоте. Прямое алкилирование малеинимидов **9** ($R = H$) спиртами в присутствии трифенилфосфина тоже дает неплохие результаты. Вызывает удивление то, что для синтеза N-бензилимида цитраконовой кислоты **9a** с выходом 24% авторы работы [11] применили алкилирование серебряной соли цитраконимида, тогда как нами имид **9a** получен обычным способом (выход 88%). Имидирование арилметилмалеиновых ангидридов **8a–c** бензиламином также не вызывает осложнений (табл. 2), но при введении в реакцию замещенных анилинов побочно образуется соответствующий ацетанилид. В реакции ангидрида **8c** с α,α -диметил-3-хлорбензиламином в среде уксусной кислоты (метод А [11]) соответствующий имид практически не образуется, реакция идет с удовлетворительным выходом лишь при применении 2 экв. уксусной кислоты в среде диоксана (метод Б), а при использовании 1 моль триэтиламина и 1 моль AcOH на 1 моль ангидрида в среде бензола (метод В) выход имида становится высоким. Затрудненное образование имидов из аминов, группа NH_2 которых связана с третичным атомом углерода, можно, вероятно, объяснить стерическими затруднениями нуклеофильной атаки такого амина на карбонильные группы ангидрида.

Восстановление имидов **9a–j** в соответствующие гидроксипирролоны проводили боргидридом натрия в метаноле [3–5], поскольку известно, что та же реакция в среде ТГФ [11] протекает с образованием побочных продуктов. В результате восстановления имидов **9** в наших условиях образуется смесь двух региоизомерных циклических N-замещенных амидоспиртов: 3-арил-4-метил-1,5-дигидро-2H-пирролона-2 (**10**) и 4-арил-3-метил-1,5-дигидро-2H-пирролона-2 (**11**). При восстановлении имида **9a** дополнительно образуется имид янтарной кислоты **12**.



Восстановление имидазидов **9a–j** боргидридом натрия в метаноле

Имид	NaBH ₄ , моль	10 : 11	Выход, %	
			10a–j	11a–j
9a	0.5	8:1	76	10*
9b	1	1:1	43	53
9c	0.5	2:1	61	34
9d	1	3.5:1	62	18
9e	1	3.5:1	58	16
9f	1	4:1	66	17
9g	1	3.5:1	53	15
9h	1	3.5:1	76	23
9i	1	5:1	70	14
9j	1.5	2:1	55	25

* Дополнительно образуется 12% N-бензилметилсукцинимида.

Строение индивидуальных изомерных пирролонов **10a** и **11a** было установлено методом двухмерного ЯМР ¹H и изучения ЯЭО ¹H. Ациклической альдегидной формы в реакционной смеси при этом не найдено.

Во избежание неточностей при разделении изомерных пирролонов **10** и **11** соотношения продуктов восстановления определяли методом спектроскопии ЯМР ¹H по соотношению сигналов протонов в положении 5 пирролонового кольца. Для соединений **10** характерно положение этого сигнала на 0.5–0.6 м. д. в более сильном поле, чем для соединений **11**. Соотношение гидроксипирролонов **10** и **11**, установленное методом ЯМР, хорошо согласуется с выходами индивидуальных 5-алкоксипирролонов **1**, выделенных из смесей изомеров **10** и **11** (табл. 3).

В ходе изучения этой реакции мы установили, что образуются преимущественно пирролоны **10**, однако селективность восстановления невысока, а иногда в смеси преобладает пирролон **11** (восстановление имида **9b**). Наиболее селективно протекает восстановление цитраконимидов **9a** и **9i**. Вероятно, эти имидазы, не имеющие заместителя в положении 3, обладают наиболее асимметричным распределением электронной плотности π-системы, характеризующимся относительно низкой электронной плотностью в положении 5, куда в основном и направлена атака восстановителя. Напротив, восстановление N-бензил-3-метил-4-фенилмалеинимида **9b**, где фенильный заместитель проявляет +M-эффект, дает преимущественно пирролон **11b**. Тем не менее, все имидазы с третичными бензильными или ароматическими заместителями у атома азота **9d–j** восстанавливаются достаточно селективно с образованием изомерных пирролонов **10d–j** и **11d–j** в соотношении (3:1)–(5:1).

Целевые продукты – пирролоны **1** (табл. 4) легко образуются [6, 12] при обработке соответствующих соединений **10** избытком первичного или вторичного спирта при катализе протонными кислотами (HCl, TsOH). Третичные спирты в реакцию не вступают, что мы показали на примере *трет*-бутилового спирта. Превращение пирролонов **11** в алкилированные

Характеристики синтезированных замещенных 4-метил-1,5-дигидро-2Н-пирролонов-2 **1a–l***

Соединение**	R	R ³	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Спектр ЯМР ¹ H, δ, м. д. (J, Гц)	Выход, %
				C	H	N		
1a	PhCH ₂	Me	C ₁₃ H ₁₅ NO ₂	<u>71.55</u>	<u>7.07</u>	<u>6.33</u>	1.95 (3H, c); 2.98 (3H, c); 4.04 (1H, д, J = 14.8); 4.95 (1H, д, J = 14.8); 5.02 (1H, c); 5.95 (1H, c); 7.29 (5H, c)	92
				71.87	6.96	6.45		
1b	PhCH ₂	CH ₂ CH ₂ Cl	C ₁₄ H ₁₆ ClNO ₂	<u>63.40</u>	<u>6.22</u>	<u>5.20</u>	1.92 (3H, c); 3.2–3.5 (4H, м); 4.12 (1H, д, J = 15); 4.8 (1H, д, J = 15); 5.06 (1H, c); 5.89 (1H, c); 7.25 (5H, c)	97
				63.28	6.07	5.27		
1c	PhCH ₂	Me	C ₁₉ H ₁₉ NO ₂	<u>77.59</u>	<u>6.68</u>	<u>4.85</u>	2.07 (3H, c); 3.03 (3H, c); 4.13 (1H, д, J = 14.8); 5.05 (1H, д, J = 14.8); 5.11 (1H, c); 7.2–7.6 (10H, м)	90
				77.79	6.53	4.77		
1d	3,5-Cl ₂ C ₆ H ₃ CMe ₂	Me	C ₂₁ H ₂₁ Cl ₂ NO ₂	<u>64.77</u>	<u>5.30</u>	<u>3.60</u>	1.74 (3H, c); 1.84 (3H, c); 2.14 (3H, c); 3.17 (3H, c); 5.6 (1H, c); 7.2–7.6 (8H, м)	92
				64.62	5.42	3.59		
1e	3,5-Cl ₂ C ₆ H ₃ CMe ₂	Et	C ₂₂ H ₂₃ Cl ₂ NO ₂	<u>65.60</u>	<u>5.49</u>	<u>3.64</u>	1.26 (3H, м); 1.7 (3H, c); 1.85 (3H, c); 2.15 (3H, c); 3.2–3.5 (2H, м); 5.6 (1H, c); 7.2–7.6 (8H, м)	90
				65.35	5.73	3.46		
1f	3,5-Cl ₂ C ₆ H ₃ CMe ₂	<i>i</i> -Pr	C ₂₃ H ₂₅ Cl ₂ NO ₂	<u>65.91</u>	<u>6.17</u>	<u>3.29</u>	1.18 (3H, д, J = 6.1); 1.27 (3H, д, J = 6.1); 1.75 (3H, c); 1.87 (3H, c); 2.19 (3H, c); 3.97 (1H, м); 5.6 (1H, c); 7.15–7.6 (8H, м)	87
				66.03	6.02	3.35		
1g	PhCH ₂	CH ₂ CH ₂ Cl	C ₂₀ H ₂₀ ClNO ₂	<u>70.03</u>	<u>6.11</u>	<u>3.88</u>	2.11 (3H, c); 3.3–3.6 (4H, м); 4.30 (1H, д, J = 14.5); 4.98 (1H, д, J = 14.5); 5.22 (1H, c); 7.2–7.6 (10H, м)	95
				70.27	5.90	4.10		
1h	3,5-Cl ₂ C ₆ H ₃ CMe ₂	Et	C ₂₂ H ₂₃ Cl ₂ NOS	<u>63.00</u>	<u>5.45</u>	<u>3.25</u>	1.16 (3H, т, J = 7.5); 1.87 (3H, c); 1.94 (3H, c); 2.14 (2H, κ, J = 7.5); 2.23 (3H, c); 5.18 (1H, c); 7.2–7.5 (8H, м)	95
				62.85	5.51	3.33		
1i	3,5-Cl ₂ C ₆ H ₃ CMe ₂	C ₆ H ₁₁ - <i>cyclo</i>	C ₂₆ H ₂₉ Cl ₂ NOS	<u>66.08</u>	<u>6.06</u>	<u>3.00</u>	1.1–1.5 (6H, м); 1.5–1.8 (4H, м); 1.87 (3H, c); 1.95 (3H, c); 2.24 (3H, c); 2.25 (1H, м); 5.20 (1H, c); 7.2–7.4 (8H, м)	96
				65.81	6.16	2.95		
1j	3,5-Cl ₂ C ₆ H ₃ CMe ₂	CH ₂ COOEt	C ₂₄ H ₂₅ Cl ₂ NO ₄	<u>62.28</u>	<u>5.62</u>	<u>2.80</u>	1.30 (3H, т, J = 7); 1.80 (3H, c); 1.87 (3H, c); 2.17 (3H, c); 3.76 (1H, д, J = 14); 4.02 (1H, д, J = 14); 5.79 (1H, c); 7.2–7.5 (8H, м)	70
				62.34	5.45	3.03		
1k	2F-4Cl-5HOC ₆ H ₂	CH ₂ CH ₂ Br	C ₁₃ H ₁₂ BrClFNO ₃	<u>42.44</u>	<u>3.10</u>	<u>3.91</u>	2.15 (3H, c); 3.3–3.7 (4H, м); 5.85 (1H, c); 6.1 (1H, c); 7.0–7.2 (2H, м); 7.4 (1H, c)	91
				42.83	3.32	3.84		
1l	PhCH ₂	Me	C ₁₉ H ₁₈ FNO ₂	<u>72.92</u>	<u>5.63</u>	<u>4.26</u>	1.94 (3H, c); 3.06 (3H, c); 4.16 (1H, д, J = 14.6); 5.04 (1H, д, J = 14.6); 5.16 (1H, c); 7.05–7.50 (9H, м)	90
				73.29	5.83	4.50		

* Соединения **1a–l** представляют собой густые масла.** **1a,b,k** R¹ = H, **c–j** R¹ = Ph, **l** R¹ = 2-FC₆H₄; **a–l** R² = Me.

производные **1** легко протекает в тех же условиях, поэтому разделение высокополярных соединений **10** и **11** можно не проводить, а разделять изомерные продукты их алкоксилирования **1**. Следует отметить интересную особенность спектров ЯМР соединений **1a–c,g,l** (табл. 4). Сигналы диастереотопных протонов метиленовой группы бензильного радикала в этих соединениях отстоят друг от друга на 0.8–1.0 м. д. при КССВ 14–15 Гц несмотря на то, что асимметрический атом углерода расположен через 3 связи от этих протонов. Объяснение такого сильного влияния асимметрии на химический сдвиг последних состоит, возможно, в том, что атом азота в этих системах имеет неплоскую конфигурацию и сам становится асимметрическим.

Образование алкилтиопирролонов **1** по реакции гидроксипирролонов **10** с тиолами аналогично реакции последних со спиртами, но протекает заметно легче. Для полного завершения реакции достаточно лишь небольшого избытка тиола.

Легкость замещения гидроксила в положении 5 изученных 1,5-дигидро-2Н-пирролонов-2 связана, вероятно, с образованием при действии на них кислот промежуточного карбенийиммониевого катиона. Тем не менее, в ряде случаев для введения заместителя в положение 5 (например, –OCH₂COOEt) более удачным оказалось алкилирование свободного гидроксила 5-гидрокси-1,5-дигидро-2Н-пирролона-2 соответствующим галогенидом (СlCH₂COOEt).

Таким образом, предлагаемый метод позволяет получать широкий набор соединений **1**, варьируя заместители в положениях 1, 3 и 5.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H измерены на приборе Varian GEMINI-200 (200 МГц) в CDCl₃, внутренний стандарт TMS. Масс-спектры получены на приборе GCMS-OP 1000. Спектры ИК-ФП записаны на спектрофотометре Mattson Genesis II. Хроматографическое разделение смесей выполнено на силикагеле Merck, 40/63 мкм. Элюент гексан–этилацетат. Т. пл. определены на капиллярном аппарате Thomas-Hoover и не исправлены. Коммерчески доступные реагенты и растворители использовались без дальнейшей очистки.

Характеристики синтезированных соединений приведены в табл. 1–4.

Несимметричные малениновые ангидриды (8a–f) (общая методика). К 8 мл (0.1 моль) конц. HCl добавляют 15 мл воды, 50 ммоль замещенного анилина, охлаждают смесь до 3 °С, добавляют по каплям насыщенный водный раствор 3.45 г (50 ммоль) нитрита натрия, затем раствор 1.34 г (10 ммоль) хлорида меди и 5.6 г (50 ммоль) ангидрида **7** в смеси 2 мл воды и 20 мл ацетона. Перемешивают реакцию смесь 2 ч при 5 °С, затем 20 ч при комнатной температуре. Нижний слой отбрасывают, верхний слой упаривают в вакууме, добавляют к остатку 30 мл уксусного ангидрида, кипятят 12 ч, фракционируют в вакууме, собирая последнюю фракцию.

Несимметричные маленинимиды (9a–j). А. К раствору 1 ммоль ангидрида **8** в 1 мл уксусной кислоты добавляют 1 ммоль амина **2**, кипятят 12 ч, продукт реакции выделяют перегонкой в вакууме или хроматографией.

Б. К раствору 1 ммоль ангидрида **8** в 2 мл диоксана добавляют 2 ммоль уксусной кислоты, затем 1 ммоль амина **2**, кипятят смесь 12 ч, продукт реакции выделяют перегонкой в вакууме или хроматографией.

В. К раствору 1 ммоль ангидрида **8** в 2 мл бензола добавляют 1 ммоль уксусной кислоты, 1 ммоль триэтиламина, а затем 1 ммоль амина **2**, кипятят смесь 12–24 ч, продукт реакции выделяют перегонкой в вакууме или хроматографией.

3,4-Дизамещенные-5-гидрокси-1,5-дигидро-2Н-пирролоны-2 (10a–j, 11a–j) (общая

методика). В 80 мл метанола в атмосфере азота при 40 °С растворяют 10 ммоль гидроксипирролона **9**, затем при перемешивании медленно добавляют 0.38 г (10 ммоль) боргидрида натрия. Реакционную смесь упаривают в вакууме, добавляют 10 мл воды, экстрагируют этилацетатом (для соединений **9i–j** предварительно доводят pH водной фазы до 6–7), промывают раствором хлорида аммония, сушат и упаривают. Смесь изомеров **10** и **11** используют без дополнительной очистки. Они могут быть выделены в индивидуальном виде хроматографией на силикагеле.

3,4-Дизамещенные-5-алкокси-1,5-дигидро-2Н-пирролоны-2 и 3,4-дизамещенные-5-алкилтио-1,5-дигидро-2Н-пирролоны-2 (1a–l). Общая методика для летучих спиртов. К 1 ммоль соединения **10** (содержащего примесь изомера **11**) добавляют 5 мл соответствующего спирта, 0.019 г (0.1 ммоль) *n*-толуолсульфокислоты, кипятят 1 ч, добавляют 0.1 мл (0.72 ммоль) триэтиламина, упаривают в вакууме, добавляют 10 мл этилацетата, промывают водой, сушат и упаривают, продукт реакции **1** очищают хроматографией.

Общая методика для нелетучих спиртов и тиолов. К 1 ммоль соединения **10** добавляют 5 мл бензола, 2 ммоль соответствующего спирта (1.1 ммоль тиола), 0.019 г (0.1 ммоль) *n*-толуолсульфокислоты, кипятят 4 ч, добавляют 0.1 мл (0.72 ммоль) триэтиламина и 10 мл этилацетата, промывают водой, сушат и упаривают, очищают хроматографией.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. K. Moriyasu, H. Akieda, H. Aoki, M. Suzuki, S. Matsuto, Y. Iwasaki, S. Koda, K. Tomiya, US Pat. 5409886; *Chem. Abstr.*, **124**, P8680 (1995).
2. N. Ohba, A. Ikeda, K. Matsunari, Y. Yamada, M. Hirata, Y. Nakamura, A. Takeuchi, H. Karino, US Pat. 5006157; *Chem. Abstr.*, **114**, 247145 (1991).
3. B. Boehner, M. Baumann, Swiss. Pat. 633678; *Chem. Abstr.*, **98**, 121386 (1983).
4. B. Boehner, M. Baumann, Ger. Pat. 2735841; *Chem. Abstr.*, **88**, 152415 (1978).
5. T. Kume, T. Goto, M. Honmachida, A. K. Amochi, A. Yanagi, S. Yagi, S. Miyachi, Eur. Pat. 0286816 (1988); *Chem. Abstr.*, **110**, 135246 (1989).
6. H. Kinoshita, Y. Hayashi, Y. Murata, K. Inomata, *Chem. Lett.*, 1437 (1993).
7. C. S. Rondstedt, O. Vogl, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2313 (1955).
8. M. S. Newman, W. M. Stallick, *J. Org. Chem.*, **38**, 3386 (1973).
9. W. D. Dean, D. M. Blum, *J. Org. Chem.*, **58**, 7916 (1993).
10. E. K. Fields, S. J. Behrend, S. Meyerson, M. L. Winzenburg, B. R. Ortega, H. K. Hall, *J. Org. Chem.*, **55**, 5165 (1990).
11. G. B. Gill, G. D. James, K. V. Oates, G. Pattenden, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2567 (1993).
12. F. Farina, M. V. Martin, M. C. Paredes, *Heterocycles*, **22**, 1733 (1984).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова,
Москва 119899, Россия
e-mail: newscientist@mtu-net.ru

Поступило в редакцию 24.01.2000
После доработки 09.04.2001