

УДК 547.221+547.544+547.77+547.79

# О РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТИ РЕАКЦИЙ АЛКИЛИРОВАНИЯ ОЛЕФИНАМИ ПОЛИФТОРАЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ NH-ПИРАЗОЛОВ И NH-1,2,3-ТРИАЗОЛОВ

А.С.Канищев, В.М.Тимошенко, С.А.Бут, А.Н.Чернега, Ю.Г.Шермолович\*

Институт органической химии НАН Украины  
02094, г. Киев, ул. Мурманская, 5. E-mail: sherm@ioch.kiev.ua*Ключевые слова:* 1,2,3-триазол; пиразол; винилэтиловый эфир; региоселективность; рентгеноструктурное исследование

**Присоединение 3-полифторалкил-4-(*p*-толилсульфонил)-1H-пиразолов и 4-полифторалкил-5-(*p*-толилсульфонил)-1,2,3-триазолов к винилэтиловому эфиру и 3,4-дигидро-2H-пирану проходит региоселективно с образованием 1-N-алкил-3-полифторалкил-4-(*p*-толилсульфонил)-1H-пиразолов и 2-N-алкил-4-полифторалкил-5-(*p*-толилсульфонил)-1,2,3-триазолов соответственно. Строение продуктов присоединения доказано рентгеноструктурным методом.**

## ABOUT REGIOSELECTIVITY OF ALKYLATION REACTIONS OF POLYFLUORO-ALKYLSUBSTITUTED NH-PYRAZOLES AND NH-1,2,3-TRIAZOLES BY OLEFINS

O.S.Kanishchev, V.M.Timoshenko, S.A.But, A.N.Chernega, Yu.G.Shermolovich

**Addition of 3-polyfluoroalkyl-4-(*p*-tolylsulfonyl)-1H-pyrazoles and 4-polyfluoroalkyl-5-(*p*-tolylsulfonyl)-1,2,3-triazoles to vinyl ethyl ether and 3,4-dihydro-2H-pyran proceeds regioselectively with formation of 1-N-alkyl-3-polyfluoroalkyl-4-(*p*-tolylsulfonyl)-1H-pyrazoles and 2-N-alkyl-4-polyfluoroalkyl-5-(*p*-tolylsulfonyl)-1,2,3-triazoles, respectively. The structures of adducts were confirmed by the X-ray diffraction method.**

## ПРО РЕГИОСЕЛЕКТИВНІСТЬ РЕАКЦІЙ АЛКІЛУВАННЯ ОЛЕФІНАМИ ПОЛІФЛУОРАЛКІЛЗАМІЩЕНИХ NH-ПИРАЗОЛІВ ТА NH-1,2,3-ТРИАЗОЛІВ

О.С.Канищев, В.М.Тимошенко, С.А.Бут, О.М.Чернега, Ю.Г.Шермолович

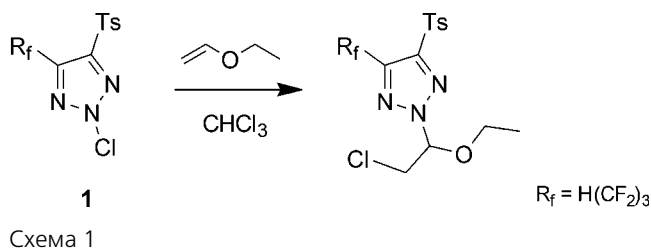
**Приєднання 3-поліфлуоралкіл-4-(*p*-толілсульфоніл)-1H-піразолів та 4-поліфлуоралкіл-5-(*p*-толілсульфоніл)-1,2,3-триазолів до вінілетилового етеру і 3,4-дигідро-2H-пірану проходить региоселективно з утворенням 1-N-алкіл-3-поліфлуоралкіл-4-(*p*-толілсульфоніл)-1H-піразолів та 2-N-алкіл-4-поліфлуоралкіл-5-(*p*-толілсульфоніл)-1,2,3-триазолів відповідно. Будову продуктів приєднання доказано рентгеноструктурним методом.**

Одной из характерных проблем, которые возникают при получении *N*-алкил(ацил) замещенных производных пиразолов и 1,2,3-триазолов из соответствующих *NH*-азолов, является региоселективность такого типа реакций, приводящих в большинстве случаев к смеси региоизомеров с заместителями у разных атомов азота [1].

Ранее при исследовании реакций хлорирования 5-полифторалкилзамещенных  $\nu$ -триазолов нами было показано, что наличие арил(бензил)сульфонильного фрагмента или атома хлора в положении 4 этих соединений позволяет получать только один из трех возможных *N*-Cl региоизомеров с атомом хлора у азота в положении 2 [2]. В той же работе нами была показана возможность региоселективной синтеза 2-*N*-алкилзамещенных производных 1,2,3-триазола на примере присоединения 2-хлор-4-(*p*-толилсульфонил)-5-(1,1,2,2,3,3-гексафторпропил)-2H-[1,2,3]триазола (**1**) к винилэтиловому эфиру (схема 1).

Реакции присоединения к С=С связям олефинов в принципе известны не только для *N*-Cl 1,2,3-триазолов, но и для *NH*-триазолов на примере 1,2,3-бензотриазола [3]. Эти реакции приводят к получению смесей двух региоизомерных продуктов присоединения в разных соотношениях.

Целью настоящей работы было исследование влияния полифторалкильных и арилсульфонильных заместителей в молекулах  $\nu$ -триазолов на возможность протекания реакций их присоединения по С=С связям алкилвиниловых эфиров и на



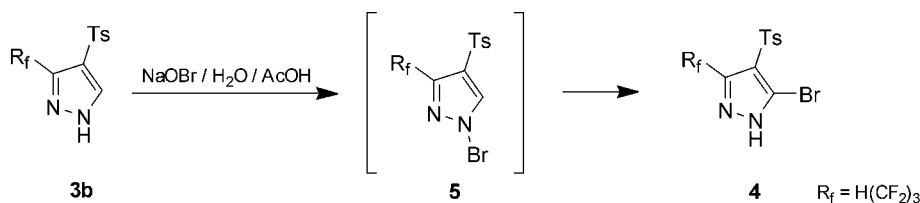


Схема 2

региохимический результат этого присоединения, а также выяснение возможности влияния указанных заместителей на аналогичные реакции *NH*-пиразолов.

В качестве исходных гетероциклов мы использовали 1,2,3-триазолы **2a-b** [2] и пиразолы **3a-b** [4], синтезированные нами на основе 1,1-дигидрополифторалкилсульфонов [5], а также 5-бромпиразол **4**. Соединение **4** было получено при бромировании пиразола **3b** водным раствором NaOBr в AcOH, по-видимому, в результате перегруппировки промежуточно образующегося *N*-бромпроизводного **5**. Известно [6], что пиразолы, замещенные в положении **4**, в результате реакции бромии-

рования образуют *N*-бромпроизводные, которые перегруппировываются в 5-бромпиразолы (схема 2).

Соединения **2, 3** реагируют с винилэтиловым эфиром и 3,4-дигидро-2*H*-пираном при непродолжительном кипячении в четыреххлористом углероде с образованием только одного из нескольких возможных региоизомеров. Такое согласованное влияние электроноакцепторных заместителей позволяет получать *N*-алкилированные азолы **6-9** с высокими выходами. Из бромопиразола **4** также региоселективно был получен продукт реакции присоединения к винилэтиловому эфиру **10** (схема 3).

Строение соединений **6a** и **8b** однозначно доказано рентгеноструктурным методом. Основные

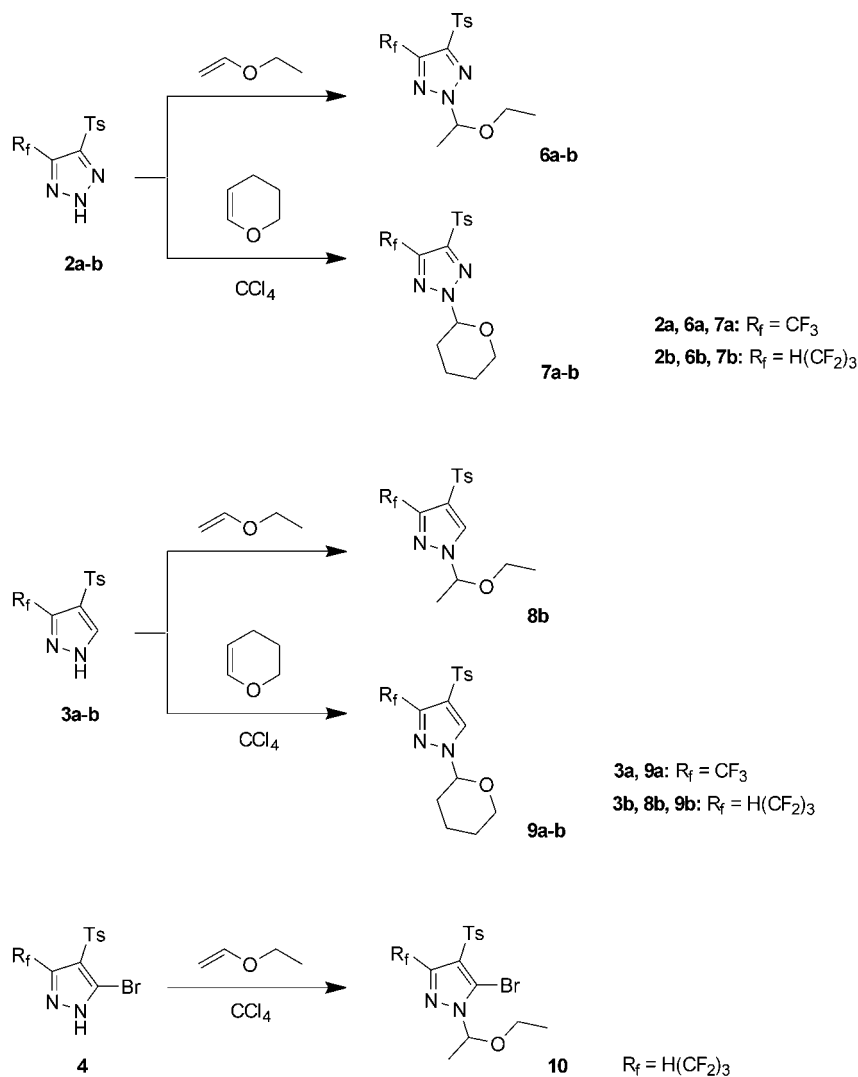


Схема 3

Таблица

Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного эксперимента для соединений **6a** и **8b**

Соединение	<b>6a</b>	<b>8b</b>
Эмпирическая формула	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S
Молекулярная масса	363.4	444.4
Параметры элементарной ячейки		
a [Å°]	8.2248(2)	7.1274(2)
b [Å°]	9.1566(3)	9.1965(2)
c [Å°]	12.7757(4)	16.0466(4)
α [°]	76.925(3)	84.968(2)
β [°]	77.279(2)	80.113(2)
γ [°]	64.754(2)	68.392(2)
V [Å <sup>3</sup> ]	839.29(4)	963.03(4)
Z	2	2
D <sub>расч.</sub> [г·см <sup>-3</sup> ]	1.44	1.53
Сингония	Триклинная	Триклинная
Пространственная группа	P-1	P-1
μ [см <sup>-1</sup> ]	2.42	2.46
F(000)	376	456
Размеры кристалла [мм]	0.12×0.37×0.47	0.11×0.35×0.35
Сегмент сферы	-10 ≤ h ≤ 10 -11 ≤ k ≤ 10 -16 ≤ l ≤ 15	-8 ≤ h ≤ 8 -10 ≤ k ≤ 10 -19 ≤ l ≤ 15
θ <sub>max</sub> [°]	27.7	25
Количество отражений:		
собрано	7734	4759
независимых	3879	3259
использовано в уточнении	2589	2635
R <sub>усредн</sub>	0.0275	0.0176
Ограничение	I ≥ 2σ (I)	I ≥ 2σ (I)
Количество уточняемых параметров	270	334
Конечные значения R-факторов:		
R <sub>1</sub> (F)	0.046	0.036
R <sub>w</sub> (F <sup>2</sup> )	0.104	0.086
GOF	1.028	1.049
Весовые коэффициенты	0.0494, 0.1369	0.0438, 0.4646
Минимум и максимум остаточной электронной плотности [e см <sup>-3</sup> ]	-0.24/0.25	-0.33/0.27

кристаллографические параметры, а также детали съемки и расшифровки данных структур приведены в таблице. Общий вид, а также основные длины связей и валентные углы молекул **6a** и **8b** приведены на рис. 1 и рис. 2.

В обеих молекулах центральные гетероциклические системы N(1)-N(3)C(1)C(2) в соединении

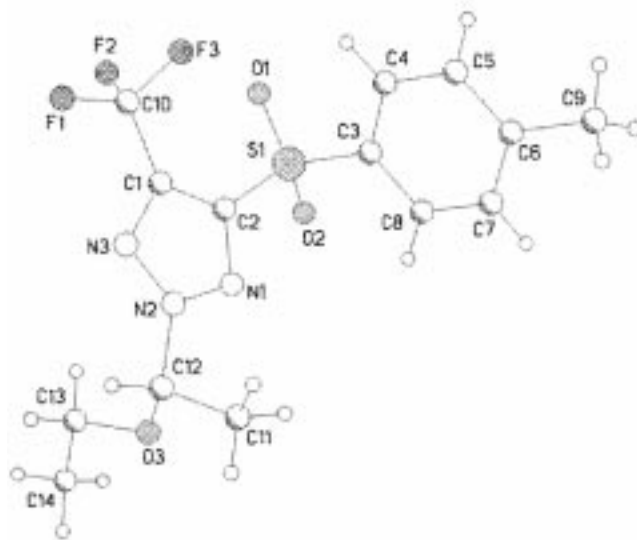


Рис. 1. Общий вид молекулы соединения **6a**. Основные длины связей (Å° и валентные углы (град.): C(1)-C(2) 1.393(3), C(2)-N(1) 1.337(2), N(1)-N(2) 1.316(2), N(2)-N(3) 1.330(2), N(3)-C(1) 1.329(2), C(2)-S(1) 1.765(2), S(1)-C(3) 1.748(2), N(2)-C(12) 1.501(3), N(2)C(12)O(3) 110.1(2), O(3)C(12)C(11) 109.0(2), N(2)C(12)C(11) 108.7(2), C(2)S(1)C(3) 103.0(1), N(1)N(2)N(3) 116.1(2), N(2)N(3)C(1) 103.0(2), N(3)C(1)C(2) 109.1(2), C(1)C(2)N(1) 108.1(2), C(2)N(1)N(2) 103.6(2).

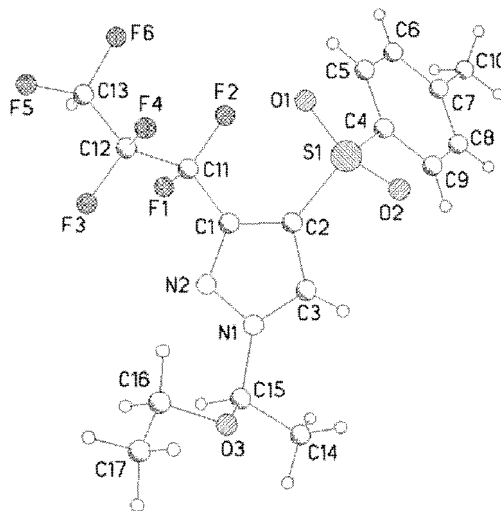


Рис. 2. Общий вид молекулы соединения **8b**. Основные длины связей (Å° и валентные углы (град.): C(1)-C(2) 1.414(3), C(2)-C(3) 1.375(3), C(3)-N(1) 1.343(3), N(1)-N(2) 1.353(2), N(2)-C(1) 1.329(3), C(2)-S(1) 1.756(2), S(1)-C(4) 1.758(2), N(1)-C(15) 1.482(3), N(1)C(15)O(3) 109.9(2), O(3)C(15)C(14) 107.9(2), N(1)C(15)C(14) 111.3(2), C(2)S(1)C(4) 106.5(1), N(1)N(2)C(1) 104.8(2), N(2)C(1)C(2) 111.3(2), C(1)C(2)C(3) 104.4(2), C(2)C(3)N(1) 107.2(2), C(3)N(1)N(2) 112.37(17).

**6a** и N(1)N(2)C(1)-C(3) в соединении **8b** практически планарные: отклонения атомов от среднеквадратичной плоскости не превышают 0,003 Å° для **6a** и 0,005 Å° для **8b**; фенильное кольцо

C(4)-C(9) молекулы ба развернуто на  $103,0^\circ$  относительно центральной гетероциклической системы этой молекулы, тогда как для молекулы **8b** соответствующий угол составляет  $104,2^\circ$ . Атом N(2) молекулы **6a** также как и атом N(1) молекулы **8b** имеют плоскотригональную конфигурацию связей (сумма валентных углов при этих атомах составляет  $360,0^\circ$ ). Сопряжение неподеленной электронной пары атомов N(2) в **6a** и N(1) в **8b** с  $\pi$ -системами гетероциклов N(1)-N(3)C(1)C(2) для **6a** и N(1)N(2)C(1)-(3) для **8b** приводят к существенной делокализации электронной плотности в данных системах. Атомы O(3) и C(11) молекулы **6a** выходят из плоскости цикла N(1)-N(3)C(1)C(2) на  $-1,014$  и  $1,313$  А°, а атомы O(3) и C(14) молекулы **8b** выходят из плоскости цикла N(1)N(2)C(1)-(3) на  $1,361$  и  $-0,913$  А° соответственно.

Результаты квантово-химических расчетов вероятных продуктов присоединения по каждому из атомов азота триазола **2b** в базисе 6-31G по программе GAMESS [7] показывают, что продукт присоединения к атому азота N2 является наиболее термодинамически стабильным. Вероятными причинами этого, по нашему мнению, являются минимальный стерический фактор и электронные эффекты полифторалкильной и тозилной групп, связанные с поляризацией гетероцикла в целом. В случае присоединения к атому азота N1 (по соседству с тозилной группой) энтальпия продукта присоединения больше на  $6,7$  ккал/Моль, а в случае присоединения по центру N3 (рядом с фторированным заместителем) еще больше — на  $8,6$  ккал/Моль. Можно также предположить, что роль стерических факторов будет более существенной и в соответствующих переходных состояниях реакции присоединения, что также способствует образованию продукта присоединения по атому азота N2.

#### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР измеряли на приборе Varian VXR-300 с рабочими частотами  $299,9$  МГц для ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $282,2$  МГц для ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $75,4$  МГц для ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Химические сдвиги приведены в шкале  $\delta$ ; внутренний стандарт Me<sub>4</sub>Si для ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , для ЯМР  $^{19}\text{F}$  — внутренний стандарт C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> ( $\delta = -162,9$  м.д. относительно CCl<sub>3</sub>F). Все растворители были предварительно высушены и перегнаны согласно стандартным методикам.

**3-(1,1,2,2,3,3-Гексафторпропил)-4-(*n*-толилсульфонил)-1H-пиразол (**3b**)** [5]. К кипящей суспензии  $3,5$  ммоль сульфата гидразина и  $7$  ммоль K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в  $25$  мл CH<sub>3</sub>CN при перемешивании добавляли раствор  $3,5$  ммоль 1-диметиламино-4,4,5,5,6,6-гексафтор-2-(*n*-толилсульфонил)-гекс-1-ен-3-она [4] в  $10$  мл CH<sub>3</sub>CN, реакционную смесь кипятили при перемешивании  $3$  ч, фильтровали и упаривали досуха в вакууме. Остаток растворяли в  $25$  мл 10% водного раствора NaOH, полученный раствор промывали  $2 \times 20$  мл CHCl<sub>3</sub>, далее водный раствор

подкисляли HCl и экстрагировали выпавшее масло  $2 \times 25$  мл CHCl<sub>3</sub>. Экстракт высушивали над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, фильтровали и упаривали в вакууме до объема  $10$  мл. При  $-18^\circ\text{C}$  из этого объема CHCl<sub>3</sub> выпадал кристаллический осадок, который отфильтровали и высушили в вакууме. Получили  $1,0$  г (77%) пиразола **3b** в виде кристаллов белого цвета. Т.пл. —  $118-120^\circ\text{C}$ . ЯМР  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д., J/Гц):  $2,38$  (с, 3H, CH<sub>3</sub>),  $6,33$  (т.т, 1H, HCF<sub>2</sub>,  $^2J_{\text{HF}} = 52,3$ ,  $^3J_{\text{HF}} = 6,0$ ),  $7,27$ ,  $7,76$  (оба д, по 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  $^3J_{\text{HH}} = 8,0$ ),  $8,17$  (с, 1H, NCH). ЯМР  $^{19}\text{F}$  (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д., J/Гц):  $-107,18$ ,  $-131,94$  (оба м, 2F, CF<sub>2</sub>),  $-138,44$  (д.м, 2F, HCF<sub>2</sub>,  $^2J_{\text{FH}} = 52,3$ ). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (DMCO-d<sub>6</sub>,  $\delta$ , м.д., J/Гц):  $20,96$  (с, CH<sub>3</sub>(Ar)),  $108,37$  (т.т, HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>,  $J_{\text{CF}} = 252,0$ ,  $^2J_{\text{CF}} = 29,5$ ),  $110,42$  (т.т, HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>,  $J_{\text{CF}} = 251,2$ ,  $^2J_{\text{CF}} = 30,0$ ),  $112,32$  (т.м, HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>,  $J_{\text{CF}} = 262,0$ ),  $123,33$  (с, C(Ar)SO<sub>2</sub>),  $127,13$ ,  $129,85$  (оба с, C(Ar)H),  $136,74$  (с, NCH),  $137,44$  (т, C(Pyrr)CF<sub>2</sub>,  $J_{\text{CF}} = 32,0$ ),  $138,90$  (с, C(Pyrr)SO<sub>2</sub>),  $144,26$  (с, C(Ar)Me).

**4-(*n*-Толилсульфонил)-3-трифторметил-1H-пиразол (**3a**)**. Получали из 1-диметиламино-4,4,4-трифтор-3-(*n*-толилсульфонил)-бут-1-ен-3-она [4] аналогично **3b**, но высушенные над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> экстракты упаривали в вакууме досуха, а затвердевший остаток растирали с гексаном, отфильтровывали и высушивали в вакууме. Получили  $0,46$  г (45%) пиразола **3a** в виде кристаллов белого цвета. Т.пл. —  $133-135^\circ\text{C}$ . ЯМР  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д., J/Гц):  $2,43$  (с, 3H, CH<sub>3</sub>),  $7,33$ ,  $7,83$  (оба д, по 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  $^3J_{\text{HH}} = 8,0$ ),  $8,26$  (с, 1H, NCH). ЯМР  $^{19}\text{F}$  (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д.):  $-61,58$  (с, CF<sub>3</sub>). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ацетон-d<sub>6</sub>,  $\delta$ , м.д., J/Гц):  $21,42$  (с, CH<sub>3</sub>(Ar)),  $121,25$  (кв, CF<sub>3</sub>,  $J_{\text{CF}} = 269,2$ ),  $123,80$  (с, C(Ar)SO<sub>2</sub>),  $128,32$ ,  $130,67$  (оба с, C(Ar)H),  $136,79$  (кв, NCH,  $^4J_{\text{CF}} = 2,1$ ),  $139,40$  (кв, CCF<sub>3</sub>,  $^2J_{\text{CF}} = 39,0$ ),  $140,15$  (с, C(Pyrr)SO<sub>2</sub>),  $145,45$  (с, C(Ar)Me).

**5-Бром-3-(1,1,2,2,3,3-гексафторпропил)-4-(*n*-толилсульфонил)-1H-пиразол (**4**)**. К раствору  $2,5$  ммоль пиразола **3b** в  $25$  мл AcOH при перемешивании добавили по каплям  $38$  г 7% водного раствора NaOBr. Реакционную смесь перемешивали  $4$  ч и отфильтровали выпавший осадок соединения **4**. Получили  $1,0$  г (89%) бромпиразола **4**. Т.пл. —  $102-105^\circ\text{C}$ . ЯМР  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д., J/Гц):  $1,94$  (с, 1H, NH),  $2,34$  (с, 3H, CH<sub>3</sub>),  $6,44$  (т.т, 1H, HCF<sub>2</sub>,  $^2J_{\text{HF}} = 52,5$ ,  $^3J_{\text{HF}} = 6,0$ ),  $7,24$ ,  $7,82$  (оба д, по 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  $^3J_{\text{HH}} = 8,0$ ). ЯМР  $^{19}\text{F}$  (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д., J/Гц):  $-105,97$ ,  $-131,12$  (оба м, 2F, CF<sub>2</sub>),  $-138,2$  (д.м, 2F, HCF<sub>2</sub>,  $^2J_{\text{FH}} = 52,5$ ). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (DMCO-d<sub>6</sub>,  $\delta$ , м.д., J/Гц):  $21,13$  (с, CH<sub>3</sub>(Ar)),  $108,62$  (т.т, HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>,  $J_{\text{CF}} = 251,0$ ,  $^2J_{\text{CF}} = 29,0$ ),  $110,63$  (т.м, HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>,  $J_{\text{CF}} = 262$ ),  $111,88$  (т.т, HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>,  $J_{\text{CF}} = 252,00$ ,  $^2J_{\text{CF}} = 30,0$ ),  $121,10$  (с, C(Ar)SO<sub>2</sub>),  $126,98$ ,  $130,17$  (оба с, C(Ar)H),  $138,11$  (т, C(Pyrr)CF<sub>2</sub>,  $J_{\text{CF}} = 39,0$ ),  $138,54$  (с, C(Pyrr)SO<sub>2</sub>),  $144,99$  (с, C(Ar)Me),  $172,15$  (с, NCH).

**Синтез соединений 6-10 (общая методика)**. К суспензии  $2$  ммоль азота **2**, **3** в  $10$  мл CCl<sub>4</sub> прибавили  $3$  ммоль винилэтилового эфира (для соеди-

нений **6, 8, 10**) или 3,4-дигидро-2*H*-пирана (для соединений **7, 9**), реакционную смесь кипятили 2 ч, упарили в вакууме досуха. Получили соединения **6-10**.

**4-(*n*-Толилсульфонил)-5-трифторметил-2-(1-этоксиэтил)-2*H*-[1,2,3]триазол (**6a**). Выход — 88%, св.-желтые иглы с Т.пл. 83–84°C (из Et<sub>2</sub>O). ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 1.14 ABX<sub>3</sub> (д.д, 3H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0), 1.77 (д, 3H, CH<sub>3</sub>CH, *J* = 6.0), 2.45 (с, 3H, CH<sub>3</sub>(Ar)), 3.46 ABX<sub>3</sub> (д.д.кв, 2H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O, *J*<sub>AB</sub> = 9.6, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0), 5.80 (кв, 1H, NCH, *J* = 6.0), 7.36, 7.94 (оба д, по 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0). ЯМР <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): –60.78 (с, CF<sub>3</sub>). ЯМР <sup>13</sup>C (DMCO-d<sub>6</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 14.43 (с, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 20.31 (с, CH<sub>3</sub>CH), 21.17 (с, CH<sub>3</sub>(Ar)), 64.94 (с, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 92.36 (с, CH<sub>3</sub>CH), 119.22 (кв, CF<sub>3</sub>, *J*<sub>CF</sub> = 270.0), 128.07, 130.49 (оба с, C(Ar)H), 135.52 (кв, CCF<sub>3</sub>, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 40.0), 135.69 (с, C(Ar)SO<sub>2</sub>), 145.80 (с, C(Het)SO<sub>2</sub>), 146.21 (с, C(Ar)Me).**

**4-(1,1,2,2,3,3-Гексафторпропил)-5-(*n*-толилсульфонил)-2-(1-этоксиэтил)-2*H*-[1,2,3]триазол (**6b**). Выход — 93%, св.-желтое масло. ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 1.11 ABX<sub>3</sub> (д.д, 3H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0), 1.76 (д, 3H, CH<sub>3</sub>CH, *J* = 6.0), 2.45 (с, 3H, CH<sub>3</sub>(Ar)), 3.43 ABX<sub>3</sub> (д.д.кв, 2H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O, *J*<sub>AB</sub> = 9.0, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0), 5.80 (кв, 1H, NCH, *J* = 6.0), 6.29 (т.т, 1H, HCF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>*J*<sub>HF</sub> = 52.5, <sup>3</sup>*J*<sub>HF</sub> = 6.0), 7.36, 7.91 (оба д, по 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0). ЯМР <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): –108.06, –131.55 (оба м, 2F, CF<sub>2</sub>), –138.01 (д.м, 2F, HCF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>*J*<sub>FH</sub> = 52.5). ЯМР <sup>13</sup>C (DMCO-d<sub>6</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 14.43 (с, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 20.25 (с, CH<sub>3</sub>CH), 21.17 (с, CH<sub>3</sub>(Ar)), 64.93 (с, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 92.34 (с, CH<sub>3</sub>CH), 108.29 (т.т, HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, *J*<sub>CF</sub> = 251.0, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 29.0), 108.92 (т.м, HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, *J*<sub>CF</sub> = 261.0), 112.22 (т.т, HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, *J*<sub>CF</sub> = 252.0, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 29.0), 128.12, 130.24 (оба с, C(Ar)H), 136.48 (с, C(Ar)SO<sub>2</sub>), 146.12 (т, CCF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 31.5), 145.67 (с, C(Het)SO<sub>2</sub>), 146.08 (с, C(Ar)Me).**

**2-(Тетрагидропиран-2-ил)-4-(*n*-толилсульфонил)-5-трифторметил-2*H*-[1,2,3]триазол (**7a**). Выход — 95%, белые кристаллы с Т.пл. 122–124°C (из CCl<sub>4</sub>). ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 1.70, 2.07, 2.34 (все м, 6H, CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.44 (с, 3H, CH<sub>3</sub>(Ar)), 3.73 (м, 1H, OCH<sub>A</sub>CH<sub>B</sub>), 3.97 (м, 1H, OCH<sub>A</sub>CH<sub>B</sub>), 5.78 (д.д, 1H, NCH, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0), 7.36, 7.94 (оба д, по 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0). ЯМР <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): –60.85 (с, CF<sub>3</sub>). ЯМР <sup>13</sup>C (DMCO-d<sub>6</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 20.01 (с, CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 21.18 (с, CH<sub>3</sub>(Ar)), 24.01 (с, CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 28.09 (с, CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 66.20 (с, OCH<sub>2</sub>), 90.25 (с, NCH), 119.19 (кв, CF<sub>3</sub>, *J*<sub>CF</sub> = 270.0), 128.16, 130.55 (оба с, C(Ar)H), 135.46 (кв, CCF<sub>3</sub>, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 40.8), 135.54 (с, C(Ar)SO<sub>2</sub>), 145.76 (с, C(Het)SO<sub>2</sub>), 146.34 (с, C(Ar)Me).**

**4-(1,1,2,2,3,3-Гексафторпропил)-2-(тетрагидропиран-2-ил)-5-(*n*-толилсульфонил)-2*H*-[1,2,3]триазол (**7b**). Выход — 98%, бесцв. масло. ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 1.70, 2.06, 2.32 (все м, 6H, CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.44 (с, 3H, CH<sub>3</sub>(Ar)), 3.73 (м, 1H, OCH<sub>A</sub>CH<sub>B</sub>), 3.93 (м, 1H, OCH<sub>A</sub>CH<sub>B</sub>), 5.80 (д.д, 1H, NCH, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.0, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5), 6.29 (т.т,**

1H, HCF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>*J*<sub>HF</sub> = 52.0, <sup>3</sup>*J*<sub>HF</sub> = 5.8), 7.36, 7.92 (оба д, по 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0). ЯМР <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): –107.85, –131.37 (оба м, 2F, CF<sub>2</sub>), –138.01 (д.м, 2F, HCF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>*J*<sub>FH</sub> = 52.0).

**3-(1,1,2,2,3,3-Гексафторпропил)-4-(*n*-толилсульфонил)-1-(1-этоксиэтил)-1*H*-пиразол (**8b**). Выход — 94%, бесцв. кристаллы с Т.пл. 102–103°C (из Et<sub>2</sub>O). ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 1.19 ABX<sub>3</sub> (д.д, 3H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0), 1.68 (д, 3H, CH<sub>3</sub>CH, *J* = 6.0), 2.43 (с, 3H, CH<sub>3</sub>(Ar)), 3.46 ABX<sub>3</sub> (д.д.кв, 2H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O, *J*<sub>AB</sub> = 9.3, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0), 5.54 (кв, 1H, NCH, *J* = 6.0), 6.27 (т.т, 1H, HCF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>*J*<sub>HF</sub> = 52.0, <sup>3</sup>*J*<sub>HF</sub> = 6.0), 7.32, 7.81 (оба д, по 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0), 8.30 (с, 1H, CH=N). ЯМР <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): –107.78, –132.27 (оба м, 2F, CF<sub>2</sub>), –138.25 (д.м, 2F, HCF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>*J*<sub>FH</sub> = 52.0). ЯМР <sup>13</sup>C (DMCO-d<sub>6</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 14.61 (с, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 20.71 (с, CH<sub>3</sub>CH), 21.06 (с, CH<sub>3</sub>(Ar)), 64.08 (с, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 88.53 (с, CH<sub>3</sub>CH), 106.4 (т.м, HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, *J*<sub>CF</sub> = 258.0), 108.39 (т.т, HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, *J*<sub>CF</sub> = 250.0, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 30.0), 112.09 (т.т, HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, *J*<sub>CF</sub> = 252.0, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 29.0), 124.00 (с, C(Ar)SO<sub>2</sub>), 127.26, 130.02 (оба с, C(Ar)H), 136.31 (с, NCH), 137.09 (т, CCF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 31.5), 138.47 (с, C(Het)SO<sub>2</sub>), 144.59 (с, C(Ar)Me).**

**1-(Тетрагидропиран-2-ил)-4-(*n*-толилсульфонил)-3-трифторметил-1*H*-пиразол (**9a**). Выход — 86%, св.-желтое масло. ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 1.66, 1.98, 2.15 (все м, 6H, CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.42 (с, 3H, CH<sub>3</sub>(Ar)), 3.71 (м, 1H, OCH<sub>A</sub>CH<sub>B</sub>), 4.07 (м, 1H, OCH<sub>A</sub>CH<sub>B</sub>), 5.40 (д.д, 1H, NCH, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.0, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9.0), 7.31, 7.83 (оба д, по 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0), 8.29 (с, 1H, CH(Pyrr)). ЯМР <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): –61.68 (с, CF<sub>3</sub>).**

**3-(1,1,2,2,3,3-Гексафторпропил)-1-(тетрагидропиран-2-ил)-4-(*n*-толилсульфонил)-1*H*-пиразол (**9b**). Выход — 89%, св.-желтое масло. ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 1.68, 1.97, 2.16 (все м, 6H, CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.42 (с, 3H, CH<sub>3</sub>(Ar)), 3.72 (м, 1H, OCH<sub>A</sub>CH<sub>B</sub>), 4.05 (м, 1H, OCH<sub>A</sub>CH<sub>B</sub>), 5.43 (д.д, 1H, NCH, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9.0), 6.28 (т.т, 1H, HCF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>*J*<sub>HF</sub> = 52.0, <sup>3</sup>*J*<sub>HF</sub> = 5.8), 7.30, 7.81 (оба д, по 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0), 8.35 (с, 1H, CH=N). ЯМР <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): –107.55, –132.26 (оба м, 2F, CF<sub>2</sub>), –138.26 (д.м, 2F, HCF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>*J*<sub>FH</sub> = 52.0). ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 21.36 (с, CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 21.62 (с, CH<sub>3</sub>(Ar)), 24.58 (с, CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 30.60 (с, CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 67.84 (с, OCH<sub>2</sub>), 88.60 (с, NCH), 108.04 (т.т, HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, *J*<sub>CF</sub> = 253.0, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 30.0), 110.14 (т.м, HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, *J*<sub>CF</sub> = 264.0), 112.15 (т.т, HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, *J*<sub>CF</sub> = 253.0, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 30.0), 125.45 (с, C(Ar)SO<sub>2</sub>), 127.90, 129.79 (оба с, C(Ar)H), 134.33 (кв, NC(Pyrr), <sup>4</sup>*J*<sub>CF</sub> = 2.1), 138.36 (с, C(Pyrr)SO<sub>2</sub>), 138.41 (т, C(Pyrr)CF<sub>2</sub>, *J*<sub>CF</sub> = 32.0), 144.74 (с, C(Ar)Me).**

**5-Бром-3-(1,1,2,2,3,3-гексафторпропил)-4-(*n*-толилсульфонил)-1-(1-этоксиэтил)-1*H*-пиразол (**10**). Выход — 90%, св.-желтое масло. ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., *J*/Гц): 1.15 ABX<sub>3</sub> (д.д, 3H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0), 1.69 (д, 3H, CH<sub>3</sub>CH, *J* = 6.0), 2.44 (с, 3H, CH<sub>3</sub>(Ar)), 3.37 ABX<sub>3</sub> (д.д.кв, 2H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O, *J*<sub>AB</sub> = 9.0, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0), 5.83 (кв, 1H, NCH, *J* = 6.0), 6.47**

(т.т, 1H, HCF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HF</sub> = 52.5, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> = 6.0), 7.34, 7.94 (оба д, по 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0). ЯМР <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): -106.21, -131.24 (оба м, 2F, CF<sub>2</sub>), -138.00 (д.м, 2F, HCF<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>FH</sub> = 52.5).

**Рентгеноструктурные исследования.** Монокристаллы соединений **6a** и **8b** получали кристаллизацией из Et<sub>2</sub>O. Рентгеноструктурные исследования монокристаллов соединений **6a** и **8b** проводили при комнатной температуре на автоматическом CCD дифрактометре Bruker Smart Apex II (MoKα — излучение, графитовый монохроматор, ω/φ сканирование). Структуры расшифровывали прямым методом и уточняли методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении с использованием программ SHELXS97 [8] и SHELXL97 [9]. Все атомы водорода были выявлены из разностного синтеза электронной плотности и включены в уточнение с фиксированными позиционными и тепловыми параметрами. При уточнении была использована весовая

схема  $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1006P)^2 + 0.8932P]$ , где  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ . Учет поглощения в кристалле был выполнен по процедуре SADABS [10]. Полный набор рентгеноструктурных данных для соединений **6a** и **8b** депонирован в Кембриджском банке структурных данных (**6a**: CCDC 665407; **8b**: CCDC 665408).

#### Выводы

1. Показана возможность региоселективного синтеза 2-*N*-алкиламещённых производных 1,2,3-триазолов на примере реакций присоединения *NH*-триазолов, содержащих элетроноакцепторные группы в положениях 4 и 5 гетероцикла, к винилэтиловому эфиру и 3,4-дигидро-2H-пирану.

2. Найдено, что в аналогичных реакциях 3-полифторалкил-4-(*p*-толилсульфонил)-1*H*-пиразолов образуются исключительно 1-*N*-алкиламещённые производные. Строение полученных соединений доказано инструментальными методами.

#### Литература

1. Elguero J. *Pyrazoles and their Benzo Derivatives*. — In: *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* / Ed. A.R.Katritzky, C.W.Rees. — New York: Elsevier Science, 1997. — Vol. 5. — P. 167-303.
2. Бандера Ю.П., Канищев А.С., Тимошенко В.М. и др. // ХГС. — 2007. — №9. — С. 1342-1352.
3. Katritzky A., Rachwal S., Rachwal B. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*. — 1990. — №6. — P. 1717-1725.
4. Канищев А.С., Бандера Ю.П., Тимошенко В.М. и др. // ХГС. — 2007. — №7. — С. 1052-1058.
5. Тимошенко В.М., Николин Я.В., Чернега А.Н. и др. // ХГС. — 2001. — №4. — С. 518-524.
6. Perrin M., Thozet A., Cabildo P. et al. // *Can. J. Chem.* — 1993. — Vol. 71, №9. — P. 1443-1449.
7. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // *J. Comput. Chem.* — 1993. — Vol. 14, №11. — P. 1347-1363.
8. Sheldrick G.M. *SHELXS97. Program for the Solution of Crystal Structure*. — Gottingen: University of Gottingen, 1997.
9. Sheldrick G.M. *SHELXL97. Program for the Refinement of Crystal Structures*. — Gottingen: University of Gottingen, 1997.
10. Sheldrick G.M. *SADABS: Program for scaling and correction of area detector data*. — Gottingen: University of Gottingen, 1996.

Надійшла до редакції 10.11.2008 р.

Авторы выражают благодарность к.х.н. Нестеренко А.М. за проведение квантово-химических расчетов.