

УДК 547.513 + 547.776

**СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
СУЛЬФОНИЛЗАМЕЩЕННЫХ 3,3,4- И 3,3,5-ТРИФЕНИЛ-3Н-ПИРАЗОЛОВ**© 2013 г. **В.А. Васин,¹ Ю.Ю. Мастерова,¹ В.В. Разин,² Н.В. Сомов³**¹Мордовский госуниверситет им. Н.П. Огарёва, Саранск²Санкт-Петербургский госуниверситет³Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

orgchem@mrsu.ru

Поступила в редакцию 09.01.2013

Метил- и *n*-толил(фенилэтинил)сульфоны реагируют с дифенилдиазометаном с образованием двухкомпонентной смеси продуктов 1,3-диполярного циклоприсоединения по правилу и против правила Ауверса – сульфонилзамещенных 3*H*-пиразолов, в соотношении 1:1.5 и 1.3:1 соответственно. При нагревании до кипения в толуоле в течение 2 ч продукты присоединения по правилу Ауверса изомеризуются в 4*H*-пиразолы, а продукты присоединения против правила Ауверса дают 1*H*-пиразолы с примесью сульфонилзамещенных циклопропен.

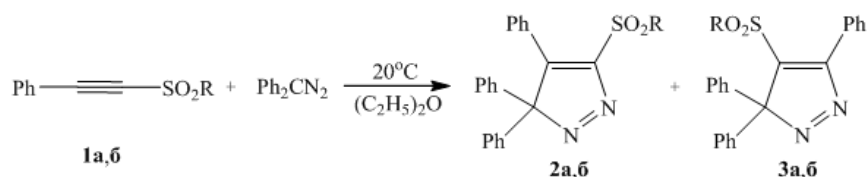
Ключевые слова: (фенилэтинил)сульфон, дифенилдиазометан, 1,3-диполярное циклоприсоединение, сульфонилзамещенные пиразолы, термоллиз, циклопропен, РСА.

Введение

Функционально замещенные 1*H*-, 3*H*- и 4*H*-пиразолы проявляют широкий спектр биологической активности и могут составлять основу для создания новых лекарственных препаратов избирательного действия [1–4]. Одним из наиболее эффективных методов получения производных пиразола является реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения диазоалканов к ацетиленовым соединениям [5, 6]. Реакции диазометана и монозамещенных диазометанов приводят к образованию 1*H*-пиразолов. Предполагается, что первоначально возникают малоустойчивые 3*H*-пиразолы, которые ароматизируются в 1*H*-пиразолы в результате прототропной перегруппировки. В то же время в реакциях дизамещенных диазометанов получают вполне стабильные 3*H*-пиразолы, которые при нагревании или кислотном катализе способны к изомеризации в производные 1*H*- и/или 4*H*-пиразола, а при фотолизе испытывают деазотирование, приводящее к циклопропенам. Одним из наиболее исследованных среди таких 1,3-диполей оказался дифенилдиазометан (ДФДМ). В работах [7–11] сообщалось о реакциях ДФДМ с несимметрично замещенными ацетиленами: фенилпропиоловым альдегидом, а также метиловыми эфирами тетроловой и фенилпропиоловой кислот, в результате которых в каждом случае образуются два региоизомерных 3*H*-пиразола (по правилу и против правила Ауверса). Эти циклоаддукты при нагревании или в кислотном катализируемом процессе испытыва-

ют перегруппировку Ван-Альфена–Хюттеля [12, 13], что приводит в результате 1,5-сигматропного сдвига фенильного заместителя к производным 1*H*- и/или 4*H*-пиразола. Региоселективность как реакции циклоприсоединения, так и изомеризации производного 3*H*-пиразола в значительной мере определяется влиянием электроноакцепторной группы в исходном диполярофиле [6]. Для выявления и лучшего понимания общих закономерностей реакций подобного типа, несомненно, необходимо расширить круг диполярофилов – активированных ацетиленов.

В настоящей работе мы обратились к изучению реакций присоединения ДФДМ к ацетиленовым соединениям, содержащим более сильный, по сравнению со сложноэфирной или альдегидной группами, акцепторный сульфонильный заместитель, а также изучили термические превращения полученных сульфонилзамещенных 3*H*-пиразолов. Заметим, что в литературе имеется единственное сообщение [14] о реакции ДФДМ с сульфонилзамещенным ацетиленом – (пропинил)фенилсульфоном, в которой получают оба возможных 3*H*-пиразола в соотношении 1:1.9 в пользу продукта присоединения против правила Ауверса. В то же время в реакции этого сульфона, а также метил(фенилэтинил)сульфона с диметилдиазометаном образуются исключительно продукты присоединения по правилу Ауверса [14, 15]. Наблюдаемые различия в региоселективности присоединения, по-видимому, всецело можно отнести к различию свойств указанных диазо-



Здесь и далее: R = CH₃ (а), *p*-CH₃C₆H₄ (б)

Схема 1

алканов. Сведения о региоселективности присоединения диазоалканов к другим ацетиленовым сульфонам противоречивы: наблюдается образование как единственного региоизомера 3*H*-пиразола, так и их смесей [16–20], а также только 1*H*-пиразола [21, 22].

Обсуждение результатов

Взаимодействие ацетиленовых сульфонов **1a,b** с ДФДМ мы осуществляли в диэтиловом эфире при 20°C в течение 5–7 дней. Было установлено, что реакция сульфона **1a** приводит к региоизомерам **2a** и **3a** в соотношении 1:1.5 (согласно спектру ЯМР ¹H реакционной смеси) в пользу продукта присоединения против правила Ауверса. В реакции сульфона **1b** с ДФДМ также были получены два региоизомера **2b** и **3b** в соотношении 1.3:1 с преобладанием продукта присоединения по правилу Ауверса (схема 1).

3*H*-Пиразолы **2, 3** были выделены в индивидуальном виде дробной кристаллизацией. Их строение подтверждается методами ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии с учетом значительно различающихся особенностей спектральных проявлений для региоизомеров. Так, самый слабый сигнал в спектре ЯМР ¹H региоизомера **3a** при 8.3 м.д., удаленный от мультиплетов остальных ароматических протонов на ~ 0.7 м.д., принадлежит *орто*-протонам фенильного кольца при атоме С⁵. Аналогичный сигнал в спектре ЯМР ¹H 3*H*-пиразола **3b** обнаруживается при 8.0 м.д. Сдвиг указанных сигналов в слабое поле вызван соседством группы N=N, а также дезэкранирующим эффектом π-системы 3*H*-пиразола, ср. [11]. Напротив, в региоизомерах **2a,b** *орто*-протоны фенильного кольца при атоме С⁴, по стерическим причинам располагающегося практически перпендикулярно плоскости пятичленного цикла, испытывают экранирующий эффект соседней *гем*-дифенильной группировки и резонируют в относительно сильном поле в области 7.0–7.4 м.д. Примечательно также различие в химических сдвигах ароматических протонов тозилъного заместителя в региоизомерах **2b** и **3b**. В изомере **3b** из-за экранирующего влияния *гем*-дифенильной

группы сигнал ароматических протонов толильной группы наблюдается в относительно сильном поле (6.61 м.д.), в то время как в региоизомере **2b** *орто*-протоны толильной группы смещены в слабое поле (7.93 м.д.) из-за соседства азогруппы. По аналогичной причине сильно различаются и химические сдвиги протонов метилсульфонильных групп у региоизомеров **2a** и **3a**: 3.48 и 2.38 м.д. соответственно.

В спектрах ЯМР ¹³C соединений **2, 3** характерным является сигнал атома С³ при 110–113 м.д. В ИК-спектрах этих соединений наблюдаются интенсивные полосы поглощения в областях ~ 1150 и 1320 см⁻¹, характерные для сульфогруппы. В масс-спектрах обнаруживаются пик молекулярного иона средней интенсивности, а также пики фрагментов, образующихся при потере молекулярным ионом сульфогруппы и молекулы N₂.

Детальное строение соединения **3a**, подтверждающее правильность сделанного нами конфигурационного отнесения региоизомеров, было установлено методом РСА (рисунок, таблица).

Наблюдаемое различие в региоселективности 1,3-диполярного циклоприсоединения ДФДМ к ацетиленовым сульфонам **1a,b** можно объяснить действием стерических факторов. Поскольку эффективный объем фенильного заместителя несколько больше, чем объем метилсульфогруппы (конформационные энергии групп Ph и SO₂Me равны 11.71 и 10.5 кДж/моль соответственно [23]), региоизомер **2a**, образующийся из сульфона **1a**, должен быть дестабилизирован вследствие отталкивания ароматического кольца от *гем*-дифенильной группировки при атоме С³, по сравнению с региоизомером **3a**, который превалирует в смеси. Однако из-за более объемной, по сравнению с метилсульфонильной, тозилъной группы в диполярофиле **1b** стерически более выгодной оказывается ориентация 1,3-диполя, приводящая к преобладанию региоизомера **2b**, отвечающего присоединению по правилу Ауверса.

Термолиз 3*H*-пиразолов **2, 3** мы проводили при нагревании до кипения в толуоле в течение 2 ч. Из соединений **2a,b** в обоих случаях наблюдали образование единственного продукта –

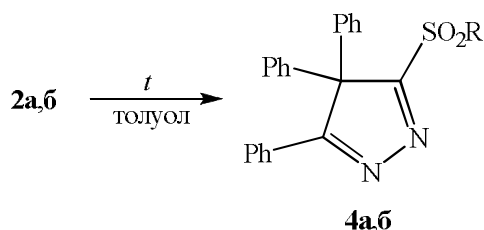


Схема 2

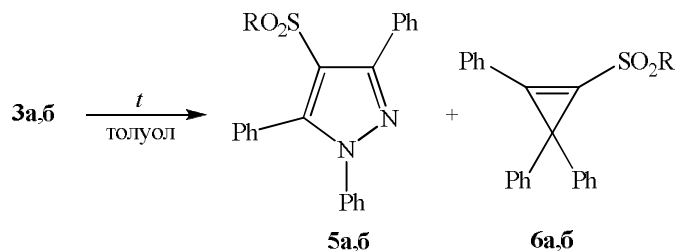
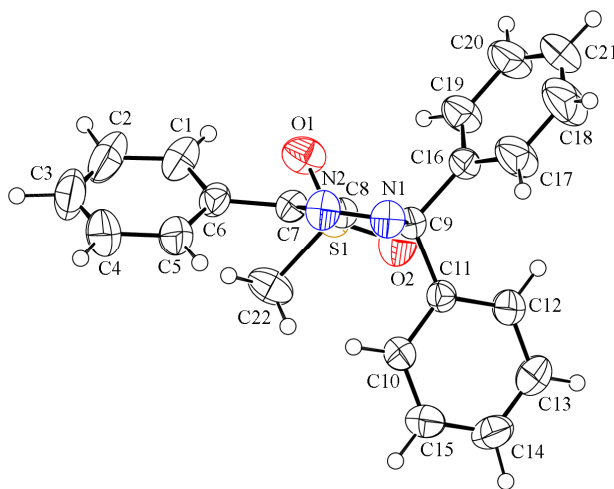


Схема 3

Рис. Пространственное строение соединения **3a** по данным РСА

соответствующего производного 4*H*-пиразола **4a,b**, являющегося результатом 1,5-сдвига фенольного заместителя к атому углерода (схема 2).

Соединения **4a,b** очищены кристаллизацией. Их строение подтверждается методами ИК-, ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии и масс-спектрометрии. В частности, в спектрах ЯМР ^{13}C обнаруживаются характеристичные для структуры 4*H*-пиразола сигналы атомов C^4 (~ 80 м.д.), C^3 и C^5 (~ 180 м.д.).

Термолиз 3*H*-пиразолов **3a,b** привел в каждом случае к образованию двух соединений: соответствующего производного 1*H*-пиразола **5a,b**, возникающего в результате 1,5-сдвига фенольного заместителя к атому азота, и сульфонилциклопропена **6a,b** – продукта деазотирования исходного 3*H*-пиразола (схема 3).

Сульфонил-1*H*-пиразолы **5a,b** выделены в индивидуальном виде колоночной хроматографией на силикагеле. Их строение согласуется со спектральными данными. В частности, в спектрах ЯМР ^{13}C этих соединений наблюдаются характеристичные сигналы C^3 и C^5 -атомов 1*H*-пиразольного цикла (~ 146 и 152 м.д.), ср. с данными по модельным соединениям [11]. Циклопропенилсульфоны **6a,b** охарактеризованы в реакционных смесях спектральными методами.

Результаты термической изомеризации 3*H*-пиразолов **2, 3** вполне согласуются с ожидаемыми для перегруппировки Ван-Альфена–Хюттеля в рамках правил Вудворда–Хоффмана [24]. Различие в направлениях 1,5-сдвига фенольной группы в региоизомерах (к С- или N-атому) связано с особенностями их строения и определяется удаленностью электроноакцепторного сульфонильного заместителя от *gem*-дифенильной группировки и интерпретируется в терминах, изложенных в работе [11]. Примечательной особенностью, отличающей составы продуктов термолиза региоизомерных 3*H*-пиразолов **2a,b** и **3a,b**, является то, что во втором случае процесс изомеризации сопровождается процессом деазотирования.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C растворов соединений в CDCl_3 записаны на спектрометре JEOL JNM-ECX400 (399.8 и 100.5 МГц соответственно). В качестве реперных точек при измерении химических сдвигов использовали сигналы остаточных протонов (δ_{H} 7.26 и 2.50 м.д. для CDCl_3 и $\text{DMSO-}d_6$ соответственно) и С-атомов (δ_{C} 77.0 и 39.5 м.д.) дейтерированного раство-

рителя. ИК-спектры получены на фурье-спектрометре ИнфраЛЮМ ФТ-02 в таблетках KBr. Элементные анализы выполнены на CHNS-анализаторе VarioMICRO. Масс-спектры получены прямым вводом на спектрометре KONIK MS Q12 с квадрупольным детектором при ионизации электронным ударом 70 eV. Аналитическую ТСХ проводили на адсорбенте Sorbfil, элюент – легкий петролейный эфир-ацетон, 3 : 1, проявление в иодной камере. Для колоночной хроматографии использовали силикагель Merck 60 (0.040–0.063 мм), элюент – легкий петролейный эфир-ацетон, 7–3:1.

Этинилсульфоны **1a,б** [25] и дифенилдиазометан [26] получены по литературным методикам.

Реакция соединений 1a,б с дифенилдиазометаном. Общая методика. К раствору 15 ммоль одного из соединений **1a,б** в 30 мл сухого диэтилового эфира добавляли раствор 3.20 г (16.5 ммоль) дифенилдиазометана в 30 мл того же растворителя. Реакционную смесь выдерживали при 20°C в защищенном от света месте 5–7 дней. По данным спектроскопии ЯМР ¹H, из ацетиленов **1a** образуются 3*H*-пиразолы **2a, 3a** в соотношении 1:1.5, а из ацетиленов **1б** – 3*H*-пиразолы **2б, 3б** в соотношении 1.3:1. Соединения **2, 3** выделены в индивидуальном виде дробной кристаллизацией.

5-(Метилсульфонил)-3,3,4-трифенил-3*H*-пиразол 2a. Выход 1.62 г (28.9%). Желтые кристаллы с т. пл. 154–155°C (CH₂Cl₂–петролейный эфир). ИК-спектр, ν , см⁻¹: 556 ср, 694 ср, 752 ср, 1146 оч. с, 1323 с, 1447 ср, 1493 ср, 1590 сл, 1609 сл. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.49 с (3*H*, CH₃SO₂); 7.14–7.16 м (4*H*), 7.19–7.21 м (2*H*), 7.28–7.42 м (9*H*), $N_{аром.}$ Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 43.2 (CH₃SO₂); 110.5 (C³); 128.4, 128.6, 128.8, 129.2, 129.4, 130.0, 131.3, 132.5, $C_{аром.}$; 150.6, 162.0, C⁴, C⁵. Масс-спектр, m/z ($I_{отн., \%}$): 374 (40.0) [M]⁺, 295 (13.3) [M–SO₂CH₃], 267 (8.9) [M–SO₂CH₃, –N₂], 192 (14.8), 190 (13.1), 165 (35.3), 77 (100), 51 (34.7). Найдено, %: С 70.60; Н 4.82; N 7.41; S 8.67. C₂₂H₁₈N₂O₂S. Вычислено, %: С 70.57; Н 4.85; N 7.48; S 8.56.

4-(Метилсульфонил)-3,3,5-трифенил-3*H*-пиразол 3a. Выход 2.84 г (50.6%). Желтые кристаллы с т. пл. 161–162°C (CH₂Cl₂–петролейный эфир). ИК-спектр, ν , см⁻¹: 544 с, 702 оч. с, 775 с, 953 ср, 1146 оч. с, 1312 оч. с, 1455 ср, 1489 ср, 1566 сл, 1582 сл. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 2.39 с (3*H*, CH₃SO₂); 7.36–7.42 м (10*H*), 7.59–7.62 м (3*H*), 8.31–8.33 м (2*H*), $N_{аром.}$ Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 43.8 (CH₃SO₂); 113.4 (C³); 128.6, 128.9, 129.0, 129.2, 129.3, 131.0, 131.9, 133.1, $C_{аром.}$; 148.0, 157.3, C⁴, C⁵. Масс-спектр, m/z ($I_{отн., \%}$): 374 (15.0) [M]⁺, 295 (8.0) [M–SO₂CH₃], 267 (40.5) [M–SO₂CH₃, –N₂], 263 (100), 252 (96.0),

239 (78.6), 189 (99.3), 165 (94.3), 132 (96.7), 119 (85.2), 77 (71.6), 51 (68.7). Найдено, %: С 70.48; Н 4.81; N 7.32; S 8.52. C₂₂H₁₈N₂O₂S. Вычислено, %: С 70.57; Н 4.85; N 7.48; S 8.56.

5-(*n*-Толилсульфонил)-3,3,4-трифенил-3*H*-пиразол 2б. Выход 2.98 г (44.1%). Желтые кристаллы с т. пл. 151–152°C (CH₂Cl₂–петролейный эфир). ИК-спектр, ν , см⁻¹: 583 оч. с, 698 ср, 718 с, 752 ср, 1154 оч. с, 1316 ср, 1443 ср, 1489 ср, 1559 сл, 1597 сл. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 2.45 с (3*H*, CH₃C₆H₄SO₂); 7.00–7.04 м (6*H*), 7.25–7.37 м (10*H*), 7.38–7.43 м (1*H*), 7.93 д (2*H*, J 8.4 Гц), $N_{аром.}$ Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 21.9 (CH₃C₆H₄SO₂); 110.1 (C³); 128.1, 128.6, 128.9, 129.0, 129.1, 129.2, 129.6, 130.1, 130.7, 132.6, 136.7, 145.6, $C_{аром.}$; 151.4, 161.7, C⁴, C⁵. Масс-спектр, m/z ($I_{отн., \%}$): 450 (40.0) [M]⁺, 386 (100), 295 (8.0) [M–SO₂C₆H₄CH₃], 267 (55.1) [M–SO₂C₆H₄CH₃, –N₂], 266 (97.6), 252 (97.0), 190 (98.2), 166 (97.4), 91 (73.4), 77 (87.4), 65 (86.2), 51 (61.7). Найдено, %: С 74.69; Н 4.89; N 6.03; S 7.15. C₂₈H₂₂N₂O₂S. Вычислено, %: С 74.64; Н 4.92; N 6.22; S 7.12.

5-(*n*-Толилсульфонил)-3,3,4-трифенил-3*H*-пиразол 3б. Выход 2.12 г (31.4%). Желтые кристаллы с т. пл. 153–154°C (CH₂Cl₂–петролейный эфир). ИК-спектр, ν , см⁻¹: 586 с, 694 оч. с, 752 ср, 1157 с, 1327 с, 1451 сл, 1489 ср, 1593 сл, 1620 сл. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 2.22 с (3*H*, CH₃C₆H₄SO₂); 6.47 д (2*H*, J 8.3), 6.75 д (2*H*, J 8.1), 7.38–7.43 м (10*H*), 7.50–7.59 м (3*H*), 7.98–8.01 м (2*H*), $N_{аром.}$ Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 21.6 (CH₃C₆H₄SO₂); 112.9 (C³); 127.2, 128.4, 128.6, 128.91, 128.93, 129.1, 129.7, 130.8, 131.3, 133.5, 137.4, 144.8, $C_{аром.}$; 151.1, 158.0, C⁴, C⁵. Масс-спектр, m/z ($I_{отн., \%}$): 450 (51.5) [M]⁺, 385 (48.5), 295 (9.4) [M–SO₂C₆H₄CH₃], 267 (49.4) [M–SO₂C₆H₄CH₃, –N₂], 266 (95.4), 252 (97.0), 189 (96.9), 166 (100), 91 (89.0), 77 (81.5), 65 (93.7), 51 (68.7). Найдено, %: С 75.18; Н 4.91; N 6.32; S 7.06. C₂₈H₂₂N₂O₂S. Вычислено, %: С 74.64; Н 4.92; N 6.22; S 7.12.

Термическая изомеризация 3*H*-пиразолов 2, 3. Общая методика. Раствор 1 ммоль одного из соединений **2, 3** в 35 мл толуола кипятили в течение 2 ч. Растворитель удаляли в вакууме, сырой продукт анализировали методом ЯМР ¹H. 4*H*-Пиразолы **4** получены в индивидуальном состоянии кристаллизацией; 1*H*-пиразолы **5** выделяли колоночной хроматографией на силикагеле. Циклопропены **6** идентифицировали в реакционных смесях методами ЯМР.

5-(Метилсульфонил)-3,3,4-трифенил-4*H*-пиразол 4a. Выход 0.30 г (80.2%). Бесцветные кристаллы с т. пл. 254–255°C (с разл., CH₂Cl₂–петролейный эфир). ИК-спектр, ν , см⁻¹: 698 с, 768 ср, 795 ср, 1138 ср, 1311 оч. с, 1331 ср, 1497

Таблица

Кристаллографические данные, характеристики дифракционного эксперимента и параметры уточнения структуры соединения 3а

Параметр	Значение
Формула	C ₂₂ H ₁₈ N ₂ O ₂ S
Молекулярная масса, а.е.м.	374.44
Внешний вид	Желтые кристаллы
Размеры кристалла, мм	0.31×0.26×0.16
Тип решетки	Моноклинная
Пр. гр.	P 2 ₁ /c
Число формульных единиц Z	4
a, b, c, Å	9.8194(4), 20.4689(7), 9.6034(3)
β, °	96.044(3)
Объем ячейки V, Å ³	1919.48(12)
Плотность D _x , г/см ³	1.296
Коэффициент поглощения μ, мм ⁻¹	0.188
F(000)	784
Излучение	Mo K _α (λ = 0.71073 Å)
Область съемки	-13 ≤ h ≤ 13; -9 ≤ k ≤ 9; -39 ≤ l ≤ 39
Количество рефлексов всего/независимых/c > 2σF	37041/5841/5010
R _{int}	0.0242
Область сканирования по θ, град	3.45–30.5
S по F ²	1.12
R [I > 2σ(I)]	R(F) = 0.057, wR(F ²) = 0.1404
R (Весь массив)	R(F) = 0.0665, wR(F ²) = 0.1473
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	-0.177/0.412

ср. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ, м.д.: 3.19 с (3H, CH₃SO₂); 7.30–7.33 м (4H), 7.36–7.43 м (8H), 7.47–7.52 м (1H), 7.71–7.73 м (2H), H_{аром.} Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-d₆), δ, м.д.: 43.4 (CH₃SO₂); 79.0 (C⁴); 127.6, 128.3, 128.9, 129.2, 129.3, 129.4, 131.2, 132.6, C_{аром.}; 179.1, 180.5, C³, C⁵. Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 374 (60.4) [M]⁺, 373 (68.1), 295 (100) [M-SO₂CH₃], 294 (94.5), 267 (59.1) [M-SO₂CH₃, -N₂], 192 (54.8), 165 (95.0), 77 (64.6), 51 (36.7). Найдено, %: C 70.37; H 4.90; N 7.39; S 8.60. C₂₂H₁₈N₂O₂S. Вычислено, %: C 70.57; H 4.85; N 7.48; S 8.56.

5-(*n*-Толилсульфонил)-3,4,4-трифенил-4H-пиразол 4б. Выход 0.39 г (86.7%) Бесцветные кристаллы с т. пл. 191–192°C (CHCl₃-петролейный эфир). ИК-спектр, ν, см⁻¹: 582 оч. с, 671 с, 694 с, 760 с, 1149 ср, 1331 с, 1443 ср, 1493 ср, 1512 сл, 1597 сл. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2.38 с (3H, CH₃C₆H₄SO₂); 7.18 д (2H, J 8.0), 7.23–7.26 м (2H), 7.32–7.40 м (11H), 7.49 д (2H, J 8.2), 7.70 д (2H, J 8.2), H_{аром.} Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 21.8 (CH₃C₆H₄SO₂); 80.0 (C⁴); 128.5, 128.6, 128.8, 128.9, 129.2, 129.3, 129.7, 129.8, 131.7, 132.2, 136.4, 145.5, C_{аром.}; 180.9, 181.1, C³, C⁵. Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 450 (15.3) [M]⁺, 386 (20.2), 295 (14.1) [M-SO₂C₆H₄CH₃], 267 (51.5) [M-SO₂C₆H₄CH₃, -N₂], 192 (60.2), 180 (22.4), 165 (100), 91 (61.7), 77 (52.7), 65 (37.5), 51 (16.5). Найдено, %: C 74.49; H 4.85; N 6.08; S 7.04. C₂₈H₂₂N₂O₂S. Вычислено, %: C 74.64; H 4.92; N 6.22; S 7.12.

4-(Метилсульфонил)-1,3,5-трифенил-1H-пиразол 5а. Выход 0.27 г (72.2%) Бесцветные кристаллы с т. пл. 176–177°C (CH₂Cl₂-петролейный эфир). ИК-спектр, ν, см⁻¹: 694 ср, 764 ср, 791 ср, 1130 с, 1304 оч. с, 1400 ср, 1497 с, 1593 сл. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2.77 с (3H, CH₃SO₂); 7.24–7.31 м (4H), 7.38–7.43 м (4H), 7.47–7.51 м (3H), 7.88–7.90 м (2H), H_{аром.} Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 44.9 (CH₃SO₂); 120.1 (C⁴); 125.6, 127.9, 128.38, 128.41, 128.5, 129.1, 129.4, 130.0, 131.0, 131.3, 138.7, C_{аром.}; 145.7, 151.6, C³, C⁵. Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 374 (82.6) [M]⁺, 373 (100), 295 (33.9) [M-SO₂CH₃], 294 (51.3), 189 (47.0), 180 (21.7), 165 (9.1), 89 (9.1), 77 (74.6), 51 (34.9). Найдено, %: C 70.41; H 4.78; N 7.29; S 8.66. C₂₂H₁₈N₂O₂S. Вычислено, %: C 70.57; H 4.85; N 7.48; S 8.56.

4-(*n*-Толилсульфонил)-1,3,5-трифенил-1H-пиразол 5б. Выход 0.29 г (64.4%) Бесцветные кристаллы с т. пл. 212–213°C (ацетон-петролейный эфир). ИК-спектр, ν, см⁻¹: 598 ср, 698 ср, 764 ср, 1146 оч. с, 1315 с, 1396 ср, 1446 ср, 1497 с, 1593 сл. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2.30 с (3H, CH₃C₆H₄SO₂); 6.70 д (2H, J 8.0), 7.20–7.29 м (9H), 7.32–7.36 м (2H), 7.40–7.45 м (4H), 7.69–7.72 м (2H), H_{аром.} Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 21.6 (CH₃C₆H₄SO₂); 121.3 (C⁴); 125.4, 127.3, 127.9, 128.1, 128.2, 128.3, 128.9, 129.11, 129.13, 129.8, 130.4, 131.1, 131.6, 138.7, 139.7, 143.5, C_{аром.}; 145.5, 152.3, C³, C⁵. Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 450 (62.5) [M]⁺, 385 (39.7), 295 (10.8) [M-

SO₂C₆H₄CH₃], 293 (30.4), 267 (27.2) [M–SO₂C₆H₄CH₃, –N₂], 189 (62.2), 180 (25.2), 91 (63.3), 77 (100), 65 (35.5), 51 (24.8). Найдено, %: С 74.59; Н 4.87; N 6.15; S 7.18. C₂₈H₂₂N₂O₂S. Вычислено, %: С 74.64; Н 4.92; N 6.22; S 7.12.

Рентгеноструктурный анализ соединения
3а. Эксперимент выполнен на дифрактометре *Oxford Diffraction Xcalibur Gemini S* (графитовый монохроматор, CCD детектор SAPPHIRE III) при температуре 293 К. Определение параметров ячейки и измерение интенсивностей дифракционных отражений произведено с использованием пакета программ *CrysAlisPro* [27]. Поглощение учтено эмпирически с использованием алгоритма SCALE3 ABSPACK [27]. Структура расшифрована прямыми методами и уточнена полноматричным МНК по F^2 в анизотропном для неводородных атомов приближении в комплексе программ SHELX'97 [28], WinGX [29]. Все атомы водорода локализованы из разностной электронной плотности и уточнены изотропно.

Заключение

Таким образом, на основе реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения ДФДА к (фенилэтинил)сульфонам получены ранее неизвестные изомерные сульфонилзамещенные 3,3,4- и 3,3,5-трифенил-3*H*-пиразолы. Обнаружено стерическое влияние сульфонильного заместителя в диполофиле на региоселективность присоединения. Установлено различие направлений термической перегруппировки изомерных 3*H*-пиразолов в сторону образования соответствующих 1*H*- и 4*H*-пиразолов в зависимости от удаленности сульфонильного заместителя от *гем*-дифенильной группировки.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (госконтракт № 14.В37.21.2039).

Список литературы

1. Elguero J., Goya P., Jagerovic N., Silva A.M.S. // In: Targets in heterocyclic systems / Eds. O.A. Attanasi, D. Spinelli. Roma: Italian Society of Chemistry, 2002. V. 6. P. 52–98.
2. Bekhit A.A., Ashour H.M., Guemei A.A. // Arch. Pharm. Chem. Life Sci. 2005. V. 338. P. 167–174.
3. McHardy S.F., Vetelino M.G. Пат. U.S. 6.960.609 (Pfizer, Inc.) Nov. 1, 2005.
4. Braibante M.E.F., Braibante H.T.S., Carla C., Morel A.F., Stuker C.Z., Burrow R.A. // Synthesis. 2007. № 16. P. 2485–2490.
5. Sammes M.P., Katritzky A.R. // Adv. Heterocycl. Chem. 1983. V. 34. P. 1–52.
6. Nagai T., Hamaguchi M. // Org. Prep. and Proced. Int. 1993. V. 25. № 4. P. 403–435.
7. Разин В.В. // Журн. орг. химии. 1975. Т. 11. Вып. 7. С. 1457–1464.
8. Домнин И.Н., Журавлева Е.Ф., Серебров В.Л., Бекмухаметов Р.Р. // ХГС. 1978. № 8. С. 1091–1096.
9. Leach J.C.L., Wilson J.W. // J. Org. Chem. 1978. V. 43. № 25. P. 4880–4882.
10. Комендантов М.И., Бекмухаметов Р.Р. // ХГС. 1975. № 1. С. 79–84.
11. Федоров А.А., Дуйсенбаев Ш.Е., Разин В.В., Кузнецов М.А., Linden E. // Журн. орг. химии. 2007. Т. 43. Вып. 2. С. 239–248.
12. van Alphen J. // Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. 1943. V. 62. № 7. P. 491–496.
13. Hüttel R., Franke K., Martin H., Riedl J. // Chem. Ber. 1960. Bd. 93. № 6. S. 1433–1446.
14. Guillerme G., L'Honoré A., Veniard L., Pourcelot G., Benaim J. // Bull. Soc. Chim. Fr. 1973. № 9–10. P. 2739–2746.
15. Padwa A. // Tetrahedron. 1991. V. 47. № 32. P. 6139–6156.
16. Massa F., Hanack M., Subramanian L.R. // J. Fluor. Chem. 1982. V. 19. № 3–6. P. 601–615.
17. Padwa A., Wannamaker M.W. // Tetrahedron. 1990. V. 46. № 4. P. 1145–1162.
18. Franck-Neuman B.M., Lohmann J.J. // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1977. V. 16. № 5. P. 323–324.
19. Padwa A., Wannamaker M.W. // Tetrahedron Lett. 1986. V. 27. № 23. P. 2555–2558.
20. Bourissou D., Bertrand G. // Tetrahedron Lett. 1999. V. 40. № 5. P. 883–886.
21. Back T.G., Bethell R.J., Parvez M., Taylor J.A., Wehrli D. // J. Org. Chem. 1999. V. 64. № 20. P. 7426–7432.
22. Gao D., Zhai H., Parvez M., Back T.G. // J. Org. Chem. 2008. V. 73. № 20. P. 8057–8068.
23. Eliel E.L., Wilen S.H., Doyle M.P. Basic organic stereochemistry. N.Y.: Wiley-Interscience, 2001.
24. Вудворд Р., Хоффман Р. Сохранение орбитальной симметрии. М.: Мир, 1971.
25. Truce W.E., Wolf G.C. // J. Org. Chem. 1971. V. 36. № 13. P. 1727–1732.
26. Miller J.B. // J. Org. Chem. 1959. V. 24. № 4. P. 560.
27. CrysAlisPro, Agilent Technologies, Version 1.171.35.21 (release 20-01-2012 CrysAlis171 .NET).
28. Sheldrick G.M., Programs SHELXS'97 (crystal structure solution) and SHELXL'97 (crystal structure refinement), University of Gottingen, Germany, 1997.
29. Farrugia L.J. // J. Appl. Cryst. 1999. V. 32. Part 4. P. 837–838.

**SYNTHESIS AND THERMAL TRANSFORMATIONS OF SULFONYL-SUBSTITUTED
3,3,4- AND 3,3,5-TRIPHENYL-3H-PYRAZOLES***V.A. Vasin, Yu.Yu. Masterova, V.V. Razin, N.V. Somov*

Methyl- and *p*-tolyl(phenylethynyl)sulfones react with diphenyldiazomethane forming a double-component mixture of 1,3-dipolar cycloaddition products – sulfonyl-substituted 3*H*-pyrazoles on and against the Auwers rule in the ratio of 1:1.5 and 1.3:1, respectively. Under heating at reflux in toluene for 2 h, the products of the addition on the Auwers rule isomerize into corresponding 4*H*-pyrazoles. The products of the addition against the Auwers rule yield 1*H*-pyrazoles with admixture of the sulfonyl-substituted cyclopropenes under the same conditions.

Keywords: (phenylethynyl)sulfone, diphenyldiazomethane, 1,3-dipolar cycloaddition, sulfonyl-substituted pyrazoles, thermolysis, cyclopropene, X-ray analysis (XRA).