

## Синтез фторсодержащих бис(пиразолил)сульфонов из бис(2-полифторалкил-2-фторалкенил)сульфонов и диазометана

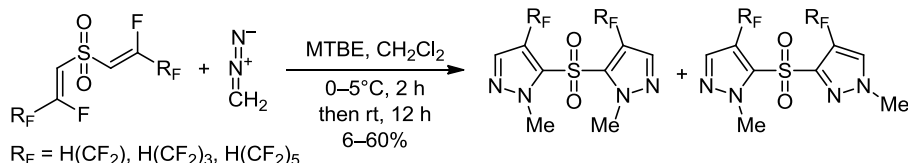
Ярослав С. Бородкин<sup>1</sup>, Эдуард Б. Русанов<sup>1</sup>,  
Александр И. Хижан<sup>2,3</sup>, Юрий Г. Шермолович<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Институт органической химии НАН Украины,  
ул. Мурманская, 5, Киев 02660, Украина; e-mail: sherm@ioch.kiev.ua

<sup>2</sup> НПО "Енамин",  
ул. Красноткацкая, 78, Киев 02094, Украина; e-mail: khyzhan@gmail.com

<sup>3</sup> Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко НАН Украины,  
Харьковское ш., 50, Киев 02160, Украина

Поступило 30.05.2019  
Принято 8.07.2019

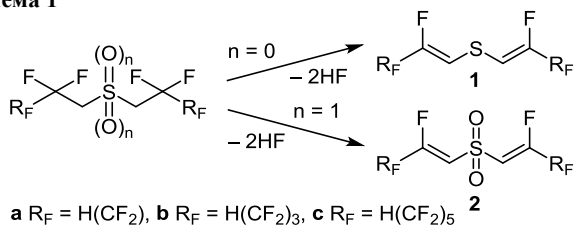


Реакции диазометана с бис(2-полифторалкил-2-фторалкенил)сульфонами сопровождаются дегидрофторированием и приводят к образованию новых биспиразолилсульфонов, содержащих полифторалкильные заместители в положении 4 пиразольных циклов. Строение четырех новых сульфонов подтверждено данными рентгеноструктурного анализа.

**Ключевые слова:** диазометан, дивинилсульфиды, 1-метил-4-полифторалкилпиразолы, фторсодержащие дивинилсульфоны, дегидрофторирование.

Недавно мы сообщили о синтезе новых типов фторсодержащих бис(винил)сульфидов **1** и сульфонов **2**, содержащих фрагмент  $\text{CH}=\text{CF}(\text{Alk}_F)^1$  (схема 1).

Схема 1



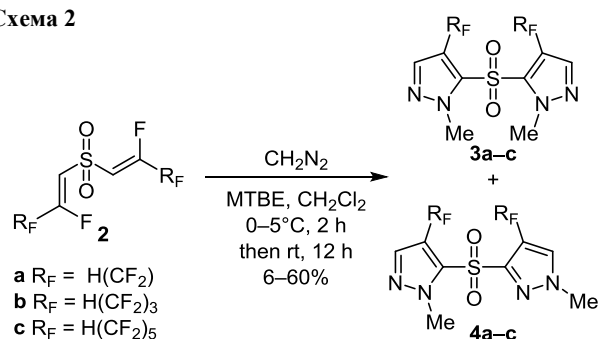
Наличие в молекулах сульфидов и сульфонов двух винильных фрагментов, содержащих активированную двойную связь  $\text{C}=\text{C}$ , позволяет предположить, что эти соединения могут быть использованы для синтеза различных бисгетероциклов. В качестве метода синтеза этих соединений могут быть использованы, например, реакции циклоприсоединения дивинилсульфонов с 1,3-диполями различной природы. Следует отметить, что разработке методов синтеза метиленпроизводных

бисгетероциклов в последнее время уделяется достаточно большое внимание, что связано с возможностью их использования в качестве лигандов для получения металлоорганических катализаторов.<sup>2</sup> Гораздо меньше известно о соединениях, содержащих два гетероциклических фрагмента, связанных атомом серы в различном валентном состоянии. О синтезе первых бис(пиразолил)сульфидов и сульфонов сообщалось в публикациях середины прошлого века.<sup>3</sup>

Учитывая то обстоятельство, что изучению методов синтеза, химических и биологических свойств фторсодержащих пиразолов уделяется большое внимание,<sup>4</sup> в настоящей работе мы исследовали реакции фторированных дивинилсульфонов **2** с диазометаном.

Мы обнаружили, что дивинилсульфоны **2** реагируют с диазометаном в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при комнатной температуре с образованием смеси изомерных *N*-метилпиразолов **3** и **4**, отличающихся расположением метильных групп у атомов азота (схема 2). В случае всех трех исследованных дивинилсульфонов **2a–c** преобладающим является образование симметричных биспиразолов **3a–c**. По данным спектроскопии ЯМР <sup>19</sup>F реакционных

## Схема 2



смесей, соотношение изомерных продуктов составляет 1:0.5 (соединения **3**, **4 a**), 1:0.7 (соединения **3**, **4 b**) и 1:0.6 (соединения **3**, **4 c**). Для полного превращения исходного сульфона в конечные продукты необходимо использовать мольное соотношение реагентов не менее 1:7 (полифторалкилсульфон : диазометан). Строение соединений **3a,b** и **4a** было доказано методом рентгеноструктурного анализа (рис. 1–3).

Во всех исследованных соединениях длины связей и валентные углы в пиразольных циклах не имеют особенностей, а сами они планарны. Все длины связей в пиразольных циклах лежат в узких диапазонах и фактически совпадают в пределах ошибки эксперимента, например, длины связей N–N в пиразольных циклах лежат в диапазоне 1.341–1.349 Å. Геометрия атомов серы в исследованных соединениях обычна для сульфонов, и в целом длины связей и валентные углы находятся в очень узком диапазоне значений. Так длины связей C–S и O=S находятся в диапазоне 1.750–1.759 и 1.425–1.433 Å соответственно, а значения углов C–S–C и O–S–O находятся в диапазоне 105.00–106.14 и 119.55–120.54° соответственно.

Строение остальных соединений **3c**, **4b,c** доказано сравнением их спектров ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$  со спектрами соединений **3a,b** и **4a** установленного строения. Указанные спектры демонстрируют полное подобие. В спектрах ЯМР  $^1H$ ,  $^{13}C$  и  $^{19}F$  несимметричных биспиразолов **4a–c** наблюдаются двойные наборы близко расположенных сигналов соответствующих ядер.

Следует отметить, что, в отличие от сульфонов **2a–c**, дивинилсульфиды **1a–c** не реагируют с диазометаном в аналогичных условиях. Более высокая реакционная способность сульфонов связана с электроноакцепторным влиянием сульфониальной группы, повышающей СН-кислотность исходных или промежуточных продуктов реакции и облегчающей отщепление фтористого водорода. Можно предложить две схемы образования конечных продуктов: а) первоначальное присоединение диазометана по двойной связи C=C дивинилсульфона **2** с образованием пиразолина **5** и последующее отщепление от него фтористого водорода, ведущее к образованию пиразола **7**, или б) первоначальное отщепление фтористого водорода от молекулы дивинилсульфона **2** и образование диацетиленсульфона **6** с последующим присоединением диазометана и образованием такого же пиразола **7** (схема 3). Пиразолы **7** метилируются при действии избытка

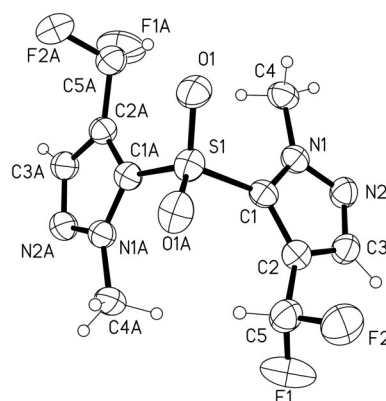


Рисунок 1. Молекулярная структура соединения **3a** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

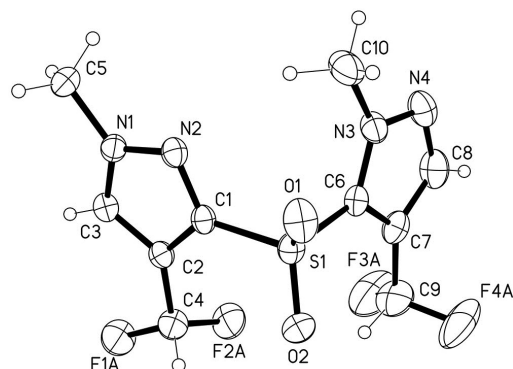


Рисунок 2. Молекулярная структура соединения **4a** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

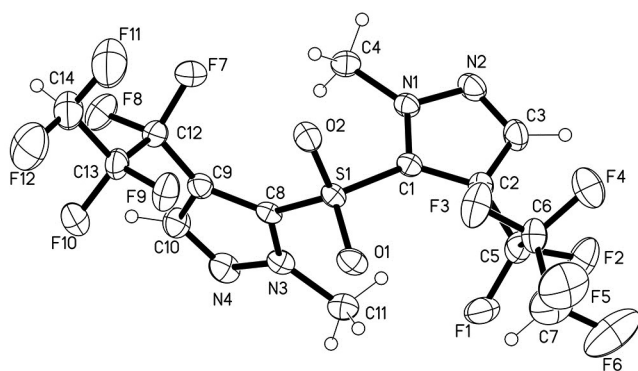
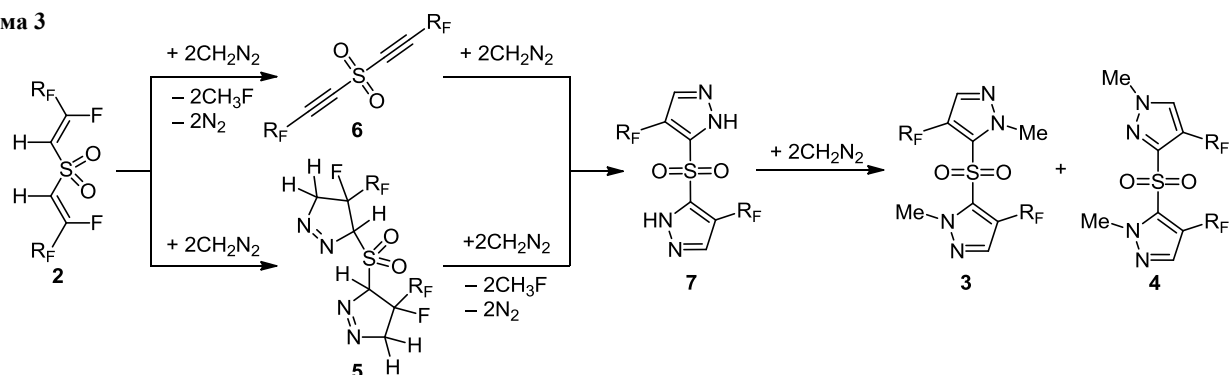


Рисунок 3. Молекулярная структура соединения **3b** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

диазометана. В настоящее время мы не можем отдать предпочтение ни одному из приведенных путей. Указанные превращения протекают быстро и при попытках контроля реакции методом спектроскопии ЯМР  $^{19}F$  реакционных смесей мы фиксируем только сигналы исходных и конечных продуктов.

Химия и применение комплексных металлоорганических соединений, в которых в качестве лигандов используются пиразолы, интенсивно изучаются. Наиболее часто при этом используются соли меди, никеля, цинка, платины, титана и некоторых других

Схема 3



металлов.<sup>5</sup> Достаточно неожиданный результат мы получили при исследовании возможности образования комплексов биспиразолилсульфонов **3** и **4** с  $\text{TiCl}_4$  (схема 4). Оказалось, что результат реакции зависит исключительно от длины полифторалкильного заместителя. В то время как соединения **3b,c**, **4b,c** не реагируют с  $\text{TiCl}_4$  при комнатной температуре, соединения **3a**, **4a** в аналогичных условиях легко превращаются в биспиразолилсульфоны **8**, **9**, содержащие дихлорметильные группы. Строение соединения **8** было подтверждено методом РСА. Замена группы  $\text{CHF}_2$  на группу  $\text{CHCl}_2$  не только не приводит к изменению геометрических параметров самих пиразольных циклов, но и не влияет на длины связей  $\text{C}-\text{CHal}_2$ .

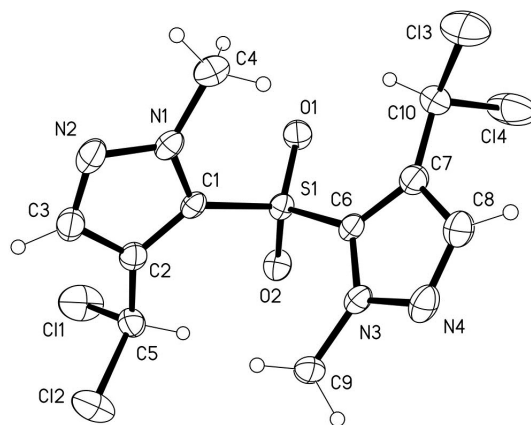
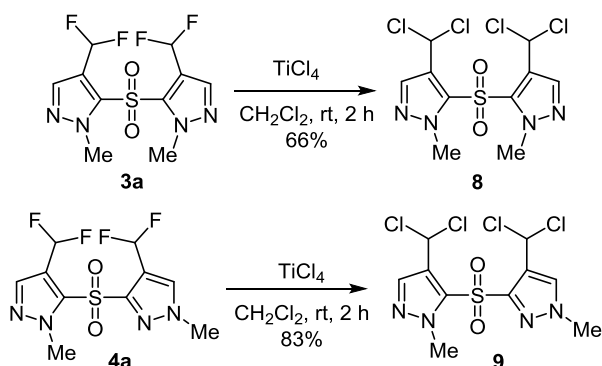


Рисунок 4. Молекулярная структура соединения **8** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

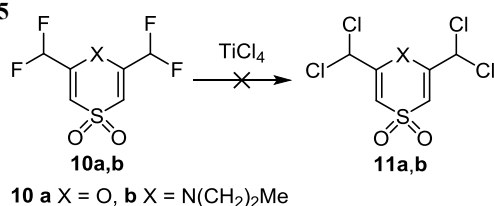
Схема 4



Причина столь легкого протекания обмена галогенами в дихлорметильной группе пока неясна. Можно предположить только, что этому способствует первоначальное образование комплексного соединения, в котором обмен фтора на хлор облегчается.

Следует отметить, что подобного обмена не происходит при действии тетраоксида титана на гетероциклы других классов **10a,b**, которые были получены нами ранее<sup>1,6</sup> (схема 5).

Схема 5



Таким образом, в данной работе предложен метод синтеза новых 5,5'-сульфонилбис(1-метил-1H-пиразолов), содержащих полифторалкильные или дихлорметильные заместители в положении 4 пиразольного цикла.

### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance 400 (400 МГц) в  $\text{CDCl}_3$ , внутренний стандарт ТМС. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  записаны на спектрометре Bruker Avance 500 (126 МГц) в  $\text{CDCl}_3$ , химические сдвиги приведены относительно сигналов растворителя ( $\delta$  77.2 м. д.). Сигналы ядер углерода отнесены с помощью метода АРТ. Спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance-400 (377 МГц), внутренний стандарт  $\text{C}_6\text{F}_6$  ( $\delta_{\text{F}}$   $-162.9$  м. д.). Масс-спектры HPLC/MS соединений записаны на приборе Agilent 1100, оснащенный диодно-матричным и масс-селективным детектором Agilent LC/MSD SL, ионизация электрораспылением при атмосферном давлении (70 эВ). Масс-спектр (GC/MS) соединения **3a** записан на приборе HewlettPackard 5890/5972 (ионизация ЭУ, 70 эВ). Масс-спектры соединений **3c** и **8** записаны на масс-спектрометре VG7070, ионизация – пучком атомов аргона с энергией 8 кэВ (FAB), в качестве матрицы использован 3-нитробензиловый спирт. Элементный анализ выполнен методом экспресс-гравиметрии (С, Н), методом сжигания по Шенигеру (S) и методом Дюма–Прегля (N). Температуры плав-

ления определены на приборе Voetius. Для колоночной хроматографии (диаметр колонки 2 см, длина колонки 30 см) использован силикагель марки Merck 60 (70–230 мкм). Для тонкослойной хроматографии использованы пластины марки Macherey-Nagel, Polygram Sil G/UV254.

Все растворители предварительно высушены и перегнаны согласно стандартным методикам. Диазометан получен из нитрозометилмочевины по литературному методу<sup>7</sup> с использованием метил-*трет*-бутилового эфира.

**Синтез бис(пиразолил)сульфонов 3, 4 а–с** (общая методика). К охлажденным до 0 °С 0.07 моль 0.9 М раствора диазометана в метил-*трет*-бутиловом эфире по каплям добавляют 0.01 моль раствора дивинилсульфона **2а–с** в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 5 °С. Смесь перемешивают в течение 2 ч при температуре 0–5 °С и далее еще 12 ч при температуре 20 °С. Реакционную смесь фильтруют и фильтрат упаривают при пониженном давлении (10–20 мм рт. ст.). Остаток очищают методом колоночной хроматографии на силикагеле, элюент EtOAc–гексан, 4:6.

**5,5'-Сульфонилабис[4-(дифторметил)-1-метил-1*H*-пиразол] (3а)**. Выход 0.56 г (17%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 130–131 °С (CHCl<sub>3</sub>), *R*<sub>f</sub> 0.74. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 7.85 (2H, с, –CH=); 7.16 (2H, д, *J* = 54.7, CHF<sub>2</sub>); 3.95 (6H, с, 2CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д. (*J*, Гц): 39.2 (NCH<sub>3</sub>); 108.9 (т, *J* = 234.3, CHF<sub>2</sub>); 122.3 (т, *J* = 30.3, CCHF<sub>2</sub>); 135.1 (т, *J* = 7.0, CSO<sub>2</sub>); 137.0 (т, *J* = 4.0, CH=N). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F, δ, м. д. (*J*, Гц): 110.25 (д, *J* = 54.7, CHF<sub>2</sub>). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 326 [M]<sup>+</sup> (25), 103 (100). Найдено, %: С 36.64; Н 3.01; N 17.07; S 9.69. C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>F<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S. Вычислено, %: С 36.81; Н 3.09; N 17.17; S 9.83.

**4-(Дифторметил)-3-[[4-(Дифторметил)-1-метил-1*H*-пиразол-5-ил]сульфонилабис[4-(дифторметил)-1-метил-1*H*-пиразол] (4а)**. Выход 0.20 г (6%), светло-желтые кристаллы, т. пл. 69–70 °С (CHCl<sub>3</sub>), *R*<sub>f</sub> 0.64. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 7.74 (2H, с, –CH=); 7.70 (2H, с, –CH=); 7.10 (2H, т. д, *J* = 56.0, *J* = 16.0, CHF<sub>2</sub>); 4.24 (3H, с, NCH<sub>3</sub>); 3.95 (3H, с, NCH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д. (*J*, Гц): 39.8 (NCH<sub>3</sub>); 40.6 (NCH<sub>3</sub>); 109.1 (т. д, *J* = 235.6, *J* = 6.8, CHF<sub>2</sub>); 119.9 (д. т, *J* = 304.9, *J* = 30.2, CCHF<sub>2</sub>); 134.2 (д. т, *J* = 598.5, *J* = 3.8, CSO<sub>2</sub>); 139.7 (т, *J* = 7.2, CH=N); 147.4 (т, *J* = 6.3, CH=N). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F, δ, м. д. (*J*, Гц): 110.25 (д. д, *J* = 56.4, CHF<sub>2</sub>). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 327 [M+H]<sup>+</sup> (100). Найдено, %: С 36.71; Н 2.98; N 17.02; S 9.72. C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>F<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S. Вычислено, %: С 36.81; Н 3.09; N 17.17; S 9.83.

**5,5'-Сульфонилабис[4-(1,1,2,2,3,3-гексафторпропил)-1-метил-1*H*-пиразол] (3б)**. Выход 2.16 г (41%), бесцветные кристаллы, т. пл. 76–78 °С (CHCl<sub>3</sub>), *R*<sub>f</sub> 0.71. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 7.67 (2H, с, –CH=); 5.98 (2H, т. т, *J* = 52.0, *J* = 4.0, CHF<sub>2</sub>); 4.20 (6H, с, 2CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д. (*J*, Гц): 41.7 (NCH<sub>3</sub>); 107.7 (т. т, *J* = 254.5, *J* = 31.5, CHF<sub>2</sub>); 113.5 (т, *J* = 29.0, CF<sub>2</sub>); 113.6 (д. т, *J* = 252.0, *J* = 32.8, CCF<sub>2</sub>); 138.3 (с, CSO<sub>2</sub>); 138.5 (т, *J* = 25.2, CH=N). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F, δ, м. д.

(*J*, Гц): 137.77 (д. д, *J* = 52.6, *J* = 6.0, CHF<sub>2</sub>); 129.67 (д, *J* = 6.2, CF<sub>2</sub>); 104.42 (т, *J* = 8.6, CF<sub>2</sub>). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 527 [M+H]<sup>+</sup> (100). Найдено, %: С 31.22; Н 1.72; N 10.14; S 5.95. C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>F<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S. Вычислено, %: С 31.95; Н 1.92; N 10.65; S 6.09

**4-(1,1,2,2,3,3-Гексафторпропил)-3-[[4-(1,1,2,2,3,3-гексафторпропил)-1-метил-1*H*-пиразол-5-ил]сульфонилабис[4-(1,1,2,2,3,3-гексафторпропил)-1-метил-1*H*-пиразол] (4б)**. Выход 1.68 г (32%), бесцветная жидкость, *R*<sub>f</sub> 0.42. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 7.77 (2H, с, –CH=); 7.74 (2H, с, –CH=); 6.19 (1H, т. т, *J* = 52.0, *J* = 8.0, CHF<sub>2</sub>); 6.14 (1H, т. т, *J* = 52.0, *J* = 4.0, CHF<sub>2</sub>); 4.24 (3H, с, NCH<sub>3</sub>); 3.94 (3H, с, NCH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д. (*J*, Гц): 40.4 (NCH<sub>3</sub>); 41.2 (NCH<sub>3</sub>); 107.7 (т. т, *J* = 124.7, *J* = 30.2, CHF<sub>2</sub>); 110.5–115.5 (м, C(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>); 133.7 (т, *J* = 6.3, CH=N); 137.5 (с, CSO<sub>2</sub>); 138.5 (т, *J* = 6.3, CH=N); 149.7 (с, CSO<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F, δ, м. д. (*J*, Гц): 137.27–137.79 (м, CHF<sub>2</sub>); 130.10 (д. д, *J* = 96.8, *J* = 20.9, CF<sub>2</sub>); 103.14 (д. д, *J* = 79.1, *J* = 21.1, CF<sub>2</sub>). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 527 [M+H]<sup>+</sup> (100). Найдено, %: С 31.47; Н 1.81; N 10.12; S 6.02. C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>F<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S. Вычислено, %: С 31.95; Н 1.92; N 10.65; S 6.09

**5,5'-Сульфонилабис[4-(1,1,2,2,3,3,4,4,5,5-декафторпентил)-1-метил-1*H*-пиразол] (3с)**. Выход 4.36 г (60%), желтая жидкость, *R*<sub>f</sub> 0.8. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 7.70 (2H, с, –CH=); 5.99 (2H, т. т, *J* = 52.0, *J* = 4.0, CHF<sub>2</sub>); 4.27 (6H, с, 2CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д. (*J*, Гц): 41.9 (NCH<sub>3</sub>); 108.1–112.9 (м, CCF<sub>2</sub>CHF<sub>2</sub>); 113.3 (т, *J* = 30.2, CF<sub>2</sub>); 113.9 (т, *J* = 34.0, CCF<sub>2</sub>); 115.0 (т, *J* = 30.0, CF<sub>2</sub>); 115.9 (т, *J* = 34.0, CF<sub>2</sub>); 128.2 (C=N); 129.0 (C=N); 138.5–138.6 (м, CSO<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F, δ, м. д. (*J*, Гц): 137.67 (д. д, *J* = 36.5, *J* = 17.5, CHF<sub>2</sub>); 130.26 (д, *J* = 38.7, CF<sub>2</sub>); 123.70 (д, *J* = 44.6, CF<sub>2</sub>); 121.79 (д, *J* = 44.6, CF<sub>2</sub>); 103.91 (д, *J* = 41.7, CF<sub>2</sub>). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 727 [M+H]<sup>+</sup> (100). Найдено, %: С 29.58; Н 1.23; N 7.65; S 4.37. C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>F<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S. Вычислено, %: С 29.77; Н 1.39; N 7.71; S 4.41

**4-(1,1,2,2,3,3,4,4,5,5-Декафторпентил)-3-[[4-(1,1,2,2,3,3,4,4,5,5-декафторпентил)-1-метил-1*H*-пиразол-5-ил]сульфонилабис[4-(1,1,2,2,3,3,4,4,5,5-декафторпентил)-1-метил-1*H*-пиразол] (4с)**. Выход 1.09 г (15%), желтая жидкость, *R*<sub>f</sub> 0.42. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 7.74 (2H, с, –CH=); 7.71 (2H, с, –CH=); 5.99 (2H, т, *J* = 52.0, CHF<sub>2</sub>); 4.23 (3H, с, NCH<sub>3</sub>); 3.91 (3H, с, NCH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д. (*J*, Гц): 40.4 (с, NCH<sub>3</sub>); 41.4 (с, NCH<sub>3</sub>); 107.6 (т. т, *J* = 254.52, *J* = 30.2, CHF<sub>2</sub>); 109.4–111.7 (м, CCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>); 113.5 (т, *J* = 32.8, CF<sub>2</sub>); 115.0 (т, *J* = 32.8, CCF<sub>2</sub>); 133.9 (т, *J* = 7.6, CH=N); 137.9 (с, CCF<sub>2</sub>); 138.6 (т, *J* = 6.3, CH=N); 149.8 (с, CSO<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F, δ, м. д. (*J*, Гц): 138.37 (д, *J* = 50.8, CHF<sub>2</sub>); 130.87 (д, *J* = 43.2, CF<sub>2</sub>); 124.02 (д, *J* = 41.4, CF<sub>2</sub>); 121.78 (с, CF<sub>2</sub>); 120.98 (с, CF<sub>2</sub>); 102.44 (д, *J* = 95.8, CF<sub>2</sub>). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 727 [M+H]<sup>+</sup> (100). Найдено, %: С 29.63; Н 1.30; N 7.61; S 4.31. C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>F<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S. Вычислено, %: С 29.77; Н 1.39; N 7.71; S 4.41.

**5,5'-Сульфонилабис[4-(дихлорметил)-1-метил-1*H*-пиразол] (8)**. К раствору 0.16 г (0.5 ммоль) биспиразола **3а** в 10 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> медленно добавляют в токе аргона при 20 °С и перемешивании 0.3 г (1.58 ммоль) TiCl<sub>4</sub>. Смесь перемешивают в течение 2 ч при 20 °С.

Выпавший осадок отфильтровывают и фильтрат упаривают при пониженном давлении (0.1 мм рт. ст.). Сырой биспирозол **8** очищают кристаллизацией. Выход 0.13 г (66%), бесцветные кристаллы, т. пл. 154–155 °С (CHCl<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 8.03 (2H, с, –CH=); 7.31 (2H, с, CHCl<sub>2</sub>); 3.90 (6H, с, 2CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 39.4 (NCH<sub>3</sub>); 60.7 (CHCl<sub>2</sub>); 128.6 (CCHCl<sub>2</sub>); 131.2 (CSO<sub>2</sub>); 139.0 (CH=N). Масс-спектр, m/z (I<sub>отн.</sub>, %): 391 [M+H]<sup>+</sup> (30), 66 (100). Найдено, %: С 30.29; Н 2.51; Cl 36.04; N 14.17; S 8.10. C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S. Вычислено, %: С 30.63; Н 2.57; Cl 36.17; N 14.29; S 8.18.

**4-(Дихлорметил)-3-{{[4-(дихлорметил)-1-метил-1H-пирозол-3-ил]сульфонил}-1-метил-1H-пирозол (9)}** получают из соединения **4a** согласно методике получения соединения **8**. Выход 0.16 г (83%), бесцветные кристаллы, т. пл. 105–107 °С (MeOH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 8.56 (1H, с, –CH=); 8.15 (1H, с, –CH=); 7.57 (2H, д, J = 8.0, 2CHCl<sub>2</sub>); 4.13 (3H, с, NCH<sub>3</sub>); 3.97 (3H, с, NCH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 40.3 (NCH<sub>3</sub>); 40.9 (NCH<sub>3</sub>); 62.6 (CHCl<sub>2</sub>); 63.0 (CHCl<sub>2</sub>); 124.2 (CSO<sub>2</sub>); 126.9 (CSO<sub>2</sub>); 133.5 (CH=N); 135.4 (CCHCl<sub>2</sub>); 139.7 (CCHCl<sub>2</sub>); 143.4 (CH=N). Найдено, %: С 30.55; Н 2.48; Cl 36.11; N 14.15; S 8.08. C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S. Вычислено, %: С 30.63; Н 2.57; Cl 36.17; N 14.29; S 8.18.

**Рентгеноструктурное исследование соединений 3a,b, 4a, 8** проведено на приборе BRUKER SMART APEX II, результаты расшифрованы прямым методом и уточнены МНК с использованием комплекса программ Bruker SHELXTL.<sup>8</sup> Полные рентгеноструктурные данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депоненты CCDC 1905703 (соединение **3a**), CCDC 1905701 (соединение **3b**), CCDC 1905702 (соединение **4a**), CCDC 1916209 (соединение **8**)).

Файл сопроводительной информации, содержащий подробные данные PCA соединений **3a,b, 4a, 8**, доступен на сайте журнала <http://hgs.osi.lv>.

Элементный анализ синтезированных соединений выполнен в аналитической лаборатории Института органической химии НАН Украины.

#### Список литературы

1. Borodkin, Ya.; Rusanov, E.; Marchenko, A.; Koidan, Yu.; Shermolovich, Yu. *J. Sulfur Chem.* **2019**, *40*, 416.
2. (a) Braussaud, N.; Rütther, T.; Cavell, K. J.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Synthesis* **2001**, 626. (b) Abbotto, A.; Bradamante, S.; Pagani, G. A. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1761. (c) Dauer, D.-R.; Koehne, I.; Herbst-Irmer, R.; Stalke, D. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 1966. (d) Burling, S.; Field, L. D.; Messerle, B. A. *Organometallics* **2000**, *19*, 87. (e) Elgafi, S.; Field, L. D.; Messerle, B. A.; Turner, P.; Hambley T. W. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 588, 69.
3. (a) Finar, I. L.; Lord, G. H. *J. Chem. Soc.* **1959**, 1819. (b) Grandberg, I. I. *Russ. J. Gen. Chem.* **1961**, *31*, 548. [*Журн. общ. химии* **1961**, *31*, 548.]
4. (a) Kirk, K. L. In *Fluorinated Heterocyclic Compounds*; Petrov, V. A., Ed.; A John Wiley & Sons Inc.: Hoboken, 2009, p. 91. (b) Zhou, Yu.; Wang, J.; Gu, Z.; Wang, S.; Zhu, W.; Aceña, J. L.; Soloshonok, V. A.; Izawa, K.; Liu, H. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 422. (c) Gakh, A. A.; Shermolovich, Yu. *Curr. Top. Med. Chem.* **2014**, *14*, 952.
5. Pérez, J.; Riera, L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4913. (b) Ojwach, S. O.; Darkwa, J. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 1947.
6. Ogurok, V. M.; Siry, S. S.; Rusanov, E. B.; Vlasenko, Yu. G.; Shermolovich, Yu. G. *J. Fluorine Chem.* **2016**, *182*, 47.
7. (a) Arndt, F. *Org. Syntheses Coll.* **1943**, *2*, 165. (b) Arndt, F. *Org. Synth.* **1935**, *15*, 3.
8. Sheldrick, G. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112.