

В. В. Пакальнис^{1*}, А. В. Зеров¹,
С. И. Якимович¹, В. В. Алексеев²

КОЛЬЧАТО-ЦЕПНАЯ ТАУТОМЕРИЯ 3-НЕЗАМЕЩЁННЫХ ТРИФТОРМЕТИЛСОДЕРЖАЩИХ N-АЦИЛ-5-ГИДРОКСИ-2-ПИРАЗОЛИНОВ

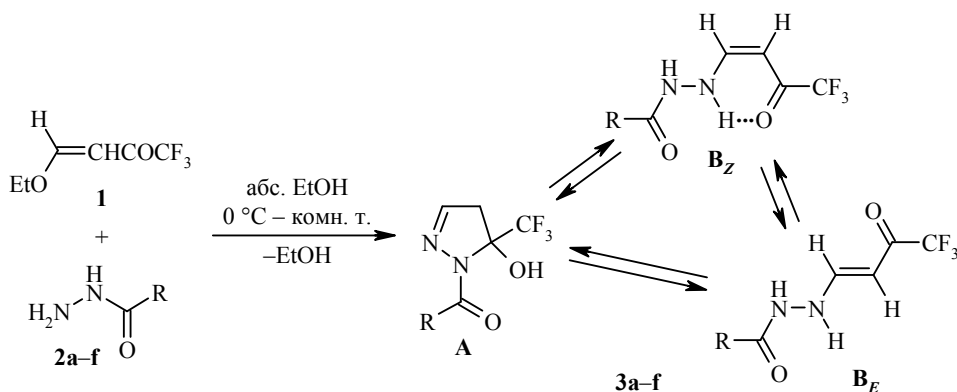
Реакция гидразидов ароматических и пиридин-3(4)-карбоновых кислот с 1,1,1-трифтор-4-этоксипут-3-ен-2-оном приводит к образованию производных, имеющих 5-гидрокси-2-пиразолиновую структуру. В растворе в ДМСО-d₆ они способны проявлять кольчато-цепное равновесие с участием 5-гидрокси-2-пиразолинового и энгидразинного таутомеров. Последняя форма представлена смесью *Z*- и *E*-изомеров со значительным преобладанием последнего. Продукт реакции гидразида 4-аминобензойной кислоты с 1,1,1-трифтор-4-этоксипут-3-ен-2-оном в соотношении 1:2 имеет структуру, содержащую 5-гидрокси-2-пиразолиновый и енаминный фрагменты.

Ключевые слова: гидразиды ароматических кислот, гидразиды пиридин-карбоновых кислот, 5-гидрокси-2-пиразолины, енаминокетоны, 1,1,1-трифтор-4-этоксипут-3-ен-2-он, кольчато-цепная таутомерия.

Реакция гидразидов ароматических кислот с трифторметилсодержащими 1,3-дикетонами (общая формула RCOCH₂COCF₃), имеющими в качестве терминального заместителя алкильные группы линейного или разветвлённого строения, приводит к продуктам конденсации по связи C=O, удалённой от трифторметильного заместителя [1–3]. Возникающие производные фторированных 1,3-дикетонов являются, подобно ацилгидразонам других 1,3-дикарбонильных соединений, потенциально таутомерными соединениями [3]. В кристаллическом состоянии они, как правило, имеют 5-гидрокси-2-пиразолиновое строение, сохраняющееся и при переходе в раствор [1, 2]. Определённое исключение составляют производные трифторацетилацетона [1, 2]. В растворах в ДМСО-d₆ эти соединения существуют как таутомерные смеси циклической 5-гидрокси-2-пиразолиновой и линейной сопряжённой энгидразинной форм, причём доля последней не превышает нескольких процентов [1, 2].

В настоящей работе мы рассмотрели взаимодействие 1,1,1-трифтор-4-этоксипут-3-ен-2-она (**1**), представленного смесью *E*- и *Z*-изомеров, с гидразидами ряда ароматических, а также пиридин-3(4)-карбоновых кислот **2a–f**. При использовании кетона **1** в реакциях с азотистыми нуклеофилами образуются производные простейшего фторированного 1,3-кетоальдегида – формилтрифторацетона [4]. В свою очередь, взаимодействие кетона **1** с ацилгидразидами позволило нам получить продукты конденсации этого 1,3-кетоальдегида по формильной связи C=O (соединения **3a–f**) и исследовать их способность к таутомерным превращениям.

Реакцию 1,1,1-трифтор-4-этоксипут-3-ен-2-она (**1**) с гидразидами **2a–f** проводили в этиловом спирте, окончание взаимодействия контролировали методом ТСХ.



a R = 4-O₂NC₆H₄, b R = 4-BrC₆H₄, c R = Ph, d R = 4-MeOC₆H₄, e R = 3-Py, f R = 4-Py

В спектрах ЯМР ¹H растворов продуктов реакции **3a–f** в CDCl₃, записанных непосредственно после растворения и отражающих строение изучаемых соединений в кристаллическом состоянии, наблюдается по одному набору резонансных сигналов, которые соответствуют 5-гидрокси-2-пиразолиновому строению **A**. Например, в спектре соединения **3c**, продукта взаимодействия с бензоилгидразином **2c**, присутствуют сигналы при 3.23 и 3.44 м. д. в виде несимметричных дублетов интенсивностью в один протон каждый, образующих типичную систему АВ ($J_{AB} = 19.6$ Гц), и несколько уширенный сигнал при 6.50 м. д. интенсивностью в один протон. Первые сигналы вполне соответствуют диастереотопным протонам 4-CH₂ 5-гидрокси-2-пиразолинового цикла **A**, последний сигнал может быть отнесён к протону гидроксильной группы в положении 5. В спектре ЯМР ¹³C раствора соединения **3c** в CDCl₃ следует особо отметить характеристичный квартетный сигнал при 91.4 м. д. ($^2J_{C-F} = 33.9$ Гц), соответствующий атому углерода в положении 5 цикла. С течением времени вид спектров ЯМР ¹H и ¹³C раствора соединения **3c** в CDCl₃ не меняется. Это указывает на то, что возможные таутомерные переходы в линейные формы, гидразонную или энгидразинную в CDCl₃ не осуществляются.

Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ¹H и ¹³C основывалось также на спектральных данных продуктов конденсации трифторметилсодержащих 1,3-дикетонов с ацилгидразидами, имеющими подобное 5-гидрокси-2-пиразолиновое строение [1, 2]. Аналогичное спектральное изучение соединений **3a**, **3b,d–f** указывает на их 5-гидроксипиразолиновое строение **A**, полностью сохраняющееся в растворах CDCl₃.

Следует отметить, что сигнал протона гидроксильной группы в спектрах ЯМР ¹H в ряду соединений **3a–d** смещается в область слабых полей при переходе от сильного электроноакцепторного заместителя (нитрогруппы) к сильному электронодонору (метоксигруппе). Это, скорее всего, отражает наличие ВМВС между атомом водорода гидроксильной группы и атомом кислорода ацильной группы, которая усиливается при введении электронодонорного заместителя в ароматический цикл, и предполагает такое конформационное построение относительно амидной связи N–C, в котором арильный заместитель удалён от заместителей в положении 5 цикла.

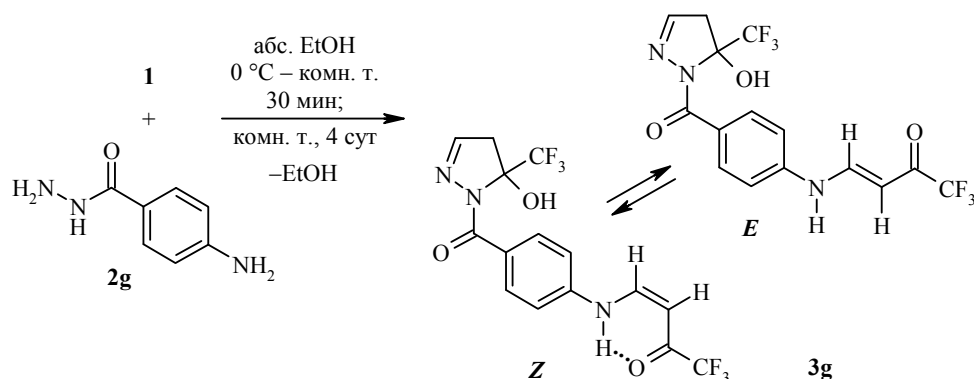
В ДМСО-d₆, полярном растворителе с выраженными основными свойствами, для всех соединений **3a–f** устанавливается, по данным спектроскопии ЯМР, трёхкомпонентное кольчато-цепное равновесие, в котором циклическому таутомеру **A** противостоит энгидразинная форма **B**, представленная

Z- и *E*-диастереомерами **B_Z** и **B_E**. Введение электроноакцепторной группы в ароматический цикл *N*-ацильного фрагмента благоприятствует линейному энгидразинному таутомеру (50% для нитропроизводного **3a**; 9% для метоксипроизводного **3d**). Аналогичный эффект достигается при замене арильного заместителя в *N*-ацильной части молекулы на 3- или 4-пиридиновые циклы с их более выраженными электроноакцепторными свойствами (соединения **3e** и **3f**, содержание линейного таумера 44 и 48% соответственно).

Самым характерным является то, что внутри линейной энгидразинной формы преобладающим является *E*-изомер. Доля *Z*-изомера, обладающего, подчеркнём, хелатной внутримолекулярной водородной связью, составляет не более 3%. Это следует связать с более высокой полярностью *E*-диастереомера **B_E**, что обуславливает энергетический выигрыш при сольватации высокополярным растворителем, и с наличием в диастереомере **B_E** двух групп N–H, способных к образованию межмолекулярных водородных связей с молекулами высокоосновного растворителя.

Следует отметить, что наличие конфигурационного равновесия в сопряжённой енаминной или энгидразинной форме продуктов конденсации 1,3-дикарбонильных соединений с азотистыми нуклеофилами RNH₂ наблюдается достаточно часто, особенно в растворах при использовании растворителей типа ДМСО, обладающего и высокой полярностью, и высокой основностью [5]. В некоторых случаях *E*-диастереомер сопряжённой кето-энгидразинной формы может преобладать, однако не в столь значительной степени, как это наблюдается для растворов изучаемых производных формилтрифторацетона **3a–f**.

Дополнительно нами было рассмотрено взаимодействие 1,1,1-трифтор-4-этоксипут-3-ен-2-она (**1**) с гидразидом 4-аминобензойной кислоты (**2g**), содержащим две различные группы NH₂. При использовании эквимольных количеств реагентов по данным масс-спектрометрии образуется смесь продуктов взаимодействия гидразида **2g** с одной и двумя молекулами кетона **1**. При использовании двукратного избытка соединения **1** продуктом реакции является производное **3g**, в образовании которого принимают участие обе группы NH₂ гидразида **2g**. Соединение **3g**, согласно спектру ЯМР ¹H, полученному непосредственно после растворения образца в ДМСО-d₆, содержит 5-гидрокси-2-пиразолиновый и *Z*-кетоенаминный фрагменты.



При выдерживании раствора соединения **3g** в ДМСО-d₆ устанавливается равновесие между структурами, имеющими 5-гидрокси-2-пиразолиновый фрагмент и отличающимися конфигурацией относительно связи C=C в енаминной части. Преобладающей в данном случае является форма с

E-конфигурацией (80%). Даже при длительном выдерживании не наблюдается определяемого перехода 5-гидрокси-2-пиразолинового фрагмента в форму с линейным энгидразинным фрагментом.

Таким образом, изучена кольчато-цепная таутомерия 5-гидрокси-2-пиразолиновой и энгидразинной форм продуктов конденсации ацилгидразинов с перфторалкилсодержащими 1,3-дикарбонильными соединениями. Переход от продуктов конденсации ацилгидразинов с трифторметилсодержащими 1,3-дикетонами к аналогичным производным формилтрифторацетона в значительной степени благоприятствует появлению в растворах энгидразинного таутомера. Следует также подчеркнуть, что для этих производных второй возможный линейный гидразонный таутомер не способен конкурировать с 5-гидрокси-2-пиразолиновой и энгидразинной формами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на спектрометре Bruker DX-300 (300 и 75 МГц соответственно) в CDCl_3 и DMCO-d_6 , внутренний стандарт – остаточные сигналы растворителя (7.26 и 2.50 м. д. для ядер ^1H , 77.0 и 39.5 м. д. для ядер ^{13}C соответственно). Элементный анализ выполнен на анализаторе Hewlett-Packard CHN Analyzer 185B. Температуры плавления определены на приборе Тиле. Контроль за ходом реакции и чистотой полученных соединений осуществлён методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 (элюент CHCl_3), проявление в УФ свете (УФ облучатель Camag 254).

1,1,1-Трифтор-4-этоксипут-3-ен-2-он (**1**) получен по методу, описанному в работе [6]. Коммерческие ароилгидразины **2a–d, g** и гидразиды пиридинкарбоновых кислот **2e, f** (Aldrich) перед использованием очищены перекристаллизацией.

Взаимодействие 1,1,1-трифтор-4-этоксипут-3-ен-2-она (1) с гидразидами 2a–f (общая методика). Смешивают раствор 0.504 г (3 ммоль) 1,1,1-трифтор-4-этоксипут-3-ен-2-она (**1**) в 5 мл абс. EtOH с раствором 3 ммоль гидразида **2a–f** в 5 мл абс. EtOH при перемешивании и охлаждении льдом. Перемешивают ещё 2 ч, постепенно повышая температуру реакционной смеси до комнатной. Смесь оставляют при комнатной температуре до окончания реакции (4–6 ч). Растворитель удаляют при пониженном давлении, остаток промывают небольшим количеством Et_2O , сушат в вакууме и перекристаллизовывают из гексана. Все синтезированные соединения представляют собой светло-жёлтые кристаллы.

(5-Гидрокси-5-трифторметил-4,5-дигидро-1H-пиразол-1-ил)(4-нитрофенил)-кетон (3a). Выход 0.782 г (86%). Т. пл. 114–115 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (*J*, Гц): изомер **A**: 3.27 (1H, д, $J_{\text{AB}} = 19.6$) и 3.48 (1H, д, $J_{\text{AB}} = 19.6$, 4- CH_2); 6.18 (1H, с, OH); 7.05 (1H, уш. с, 3-CH); 8.03 (2H, д, $J = 8.7$, H Ar); 8.30 (2H, д, $J = 8.7$, H Ar). Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d_6), δ , м. д. (*J*, Гц): изомер **A** (50%): 3.19 (1H, д, $J_{\text{AB}} = 19.8$) и 3.54 (1H, д, $J_{\text{AB}} = 19.8$, 4- CH_2); 7.28 (1H, уш. с, 3-CH); 7.83 (2H, д, $J = 8.6$, H Ar); 8.23 (1H, уш. с, OH); 8.30 (2H, д, $J = 8.6$, H Ar); изомер **BE** (50%): 5.61 (1H, д, $J = 12.5$, =CHCO); 8.01 (1H, д, $J = 12.5$, =CHNH); 8.15 (2H, д, $J = 8.6$, H Ar); 8.37 (2H, д, $J = 8.6$, H Ar); 10.75 (1H, уш. с, NH); 11.47 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д. (*J*, Гц): изомер **A**: 45.1 (C-4); 91.4 (к, $^2J_{\text{C-F}} = 34.9$, C-5); 123.6 (к, $^1J_{\text{C-F}} = 287.2$, CF_3); 128.4 (2C), 131.5 (2C), 138.9 (C Ar); 146.6 (C-3); 150.1 (C Ar); 169.5 (COAr). Найдено, %: C 43.47; H 2.58; N 13.80. $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_4$. Вычислено, %: C 43.58; H 2.66; N 13.86.

(4-Бромфенил)(5-гидрокси-5-трифторметил-4,5-дигидро-1H-пиразол-1-ил)-кетон (3b). Выход 0.516 г (51%). Т. пл. 85–86 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (*J*, Гц): изомер **A**: 3.22 (1H, д, $J_{\text{AB}} = 19.8$) и 3.43 (1H, д, $J_{\text{AB}} = 19.8$, 4- CH_2); 6.48 (1H, с, OH); 7.01 (1H, уш. с, 3-CH); 7.60 (2H, д, $J = 8.6$, H Ar); 7.77 (2H, д, $J = 8.6$, H Ar). Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d_6), δ , м. д. (*J*, Гц): изомер **A** (68%): 3.15 (1H, д, $J_{\text{AB}} = 19.8$) и 3.50 (1H, д, $J_{\text{AB}} = 19.8$, 4- CH_2); 7.25 (1H, с, 3-CH); 7.58 (2H, д, $J = 8.7$, H Ar); 7.67 (2H,

д, $J = 8.7$, H Ar); 8.06 (1H, уш. с, OH); изомер **V_E** (29%): 5.56 (1H, д, $J = 12.3$, =CHCO); 7.76 (1H, д, $J = 12.5$, =CHNH); 7.85 (2H, д, $J = 8.7$, H Ar); 7.98 (2H, д, $J = 8.7$, H Ar); 10.67 (1H, уш. с, NH); 11.21 (1H, уш. с, NH); изомер **V_Z** (3%): 5.91 (1H, д, $J = 10.2$, =CHCO) (остальные сигналы не локализованы). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): изомер **A**: 45.0 (C-4); 91.5 (к, $^2J_{\text{C-F}} = 33.9$, C-5); 123.7 (к, $^1J_{\text{C-F}} = 286.2$, CF_3); 127.7, 131.7 (2C), 132.0, 132.1 (2C Ar); 145.6 (C-3); 170.9 (COAr). Найдено, %: C 39.03; H 2.33; N 8.20. $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{BrF}_3\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: C 39.19; H 2.39; N 8.31.

(5-Гидрокси-5-трифторметил-4,5-дигидро-1H-пиразол-1-ил)(фенил)кетон (3c). Выход 0.690 г (89%). Т. пл. 79–80 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): изомер **A**: 3.23 (1H, д, $J_{\text{AB}} = 19.6$) и 3.44 (1H, д, $J_{\text{AB}} = 19.6$, 4- CH_2); 6.50 (1H, с, OH); 7.00 (1H, уш. с, 3-CH); 7.47 (2H, т, $J = 7.5$, H Ph); 7.57 (1H, уш. т, $J = 7.5$, H Ph); 7.89 (2H, д, $J = 7.3$, H Ph). Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м. д. (J , Гц): изомер **A** (74%): 3.15 (1H, д, $J_{\text{AB}} = 19.6$) и 3.50 (1H, д, $J_{\text{AB}} = 19.6$, 4- CH_2); 7.22 (1H, уш. с, 3-CH); 7.45 (2H, т, $J = 8.0$, H Ph); 7.50–7.56 (1H, м, H Ph); 7.62 (2H, д, $J = 7.3$, H Ph); 8.00 (1H, уш. с, OH); изомер **V_E** (24%): 5.56 (1H, д, $J = 12.4$, =CHCO); 7.50–7.56 (3H, м, H Ph); 7.92 (2H, д, $J = 7.3$, H Ph); 7.94 (1H, д, $J = 12.4$, =CHNH); 10.68 (1H, уш. с, NH); 11.12 (1H, уш. с, NH); изомер **V_Z** (2%): 5.67 (1H, д, $J = 10.1$, =CHCO); 11.38 (1H, уш. с, NH) (остальные сигналы не локализованы). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): изомер **A**: 45.1 (C-4); 91.4 (к, $^2J_{\text{C-F}} = 33.9$, C-5); 123.8 (к, $^1J_{\text{C-F}} = 287.2$, CF_3); 128.4 (2C), 130.5 (2C), 132.8, 133.3 (C Ph); 145.4 (C-3); 172.2 (COPh). Найдено, %: C 51.13; H 3.43; N 10.80. $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: C 51.17; H 3.51; N 10.85.

(5-Гидрокси-5-трифторметил-4,5-дигидро-1H-пиразол-1-ил)(4-метоксифенил)кетон (3d). Выход 0.363 г (42%). Т. пл. 71–72 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): изомер **A**: 3.21 (1H, д, $J_{\text{AB}} = 19.8$) и 3.42 (1H, д, $J_{\text{AB}} = 19.8$, 4- CH_2); 3.88 (3H, с, OCH_3); 6.75 (1H, с, OH); 6.95 (2H, д, $J = 8.6$, H Ar); 6.98 (1H, уш. с, 3-CH); 7.92 (2H, д, $J = 8.6$, H Ar). Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м. д. (J , Гц): изомер **A** (91%): 3.12 (1H, д, $J_{\text{AB}} = 19.6$) и 3.48 (1H, д, $J_{\text{AB}} = 19.6$, 4- CH_2); 3.82 (3H, с, OCH_3); 6.99 (2H, д, $J = 8.7$, H Ar); 7.23 (1H, уш. с, 3-CH); 7.70 (2H, д, $J = 8.7$, H Ar); 7.85 (1H, уш. с, OH); изомер **V_E** (9%): 3.83 (3H, с, OCH_3); 5.52 (1H, д, $J = 12.3$, =CHCO); 7.05 (2H, д, $J = 8.7$, H Ar); 7.91 (2H, д, $J = 8.7$, H Ar); 7.99 (1H, д, $J = 12.3$, =CHNH); 10.61 (1H, уш. с, NH); 10.94 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): изомер **A**: 45.0 (C-4); 55.8 (OCH_3); 91.5 (к, $^2J_{\text{C-F}} = 33.9$, C-5); 113.6 (2C Ar); 123.8 (к, $^1J_{\text{C-F}} = 287.2$, CF_3); 125.2, 132.9 (2C Ar); 144.9 (C-3); 163.4 (C Ar); 171.6 (COAr). Найдено, %: C 49.93; H 3.80; N 9.79. $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: C 50.01; H 3.85; N 9.72.

(5-Гидрокси-5-трифторметил-4,5-дигидро-1H-пиразол-1-ил)(3-пиридил)кетон (3e). Выход 0.435 г (56%). Т. пл. 90–91 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): изомер **A**: 3.26 (1H, д, к, $J_{\text{AB}} = 19.6$, $J_{\text{H-F}} = 1.3$) и 3.46 (1H, уш. д, $J_{\text{AB}} = 19.6$, 4- CH_2); 5.92 (1H, уш. с, OH); 7.04 (1H, к, $J_{\text{H-F}} = 1.3$, 3-CH); 7.43 (1H, д, д, $J = 5.9$, $J = 7.9$, H-5 Py); 8.23 (1H, д, т, $J = 7.9$, $J = 2.0$, H-4 Py); 8.77 (1H, д, д, $J = 5.0$, $J = 2.0$, H-6 Py); 9.13 (1H, уш. д, $J = 1.3$, H-2 Py). Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м. д. (J , Гц): изомер **A** (56%): 3.19 (1H, д, $J_{\text{AB}} = 19.6$) и 3.53 (1H, д, $J_{\text{AB}} = 19.6$, 4- CH_2); 7.29 (1H, с, 3-CH); 7.52 (1H, уш. с, OH); 8.03 (1H, д, $J = 7.3$, H-5 Py); 8.13–8.19 (1H, м, H-4 Py); 8.27 (1H, д, $J = 8.0$, H-6 Py); 8.77–8.83 (1H, м, H-2 Py); изомер **V_E** (44%): 5.62 (1H, д, $J = 13.1$, =CHCO); 7.55–7.62 (1H, м, H-5 Py); 8.03 (1H, д, $J = 7.3$, H-4 Py); 8.21 (1H, д, $J = 13.1$, =CHNH); 8.27 (1H, д, $J = 8.0$, H-6 Py); 9.07 (1H, с, H-2 Py); 10.70 (1H, уш. с, NH); 11.31 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): изомер **A**: 45.1 (C-4); 91.4 (к, $^2J_{\text{C-F}} = 34.9$, C-5); 123.4 (C Py); 123.7 (к, $^1J_{\text{C-F}} = 286.2$, CF_3); 129.5 (C), 138.4 (C Py); 146.2 (C-3); 151.1 (C), 152.5 (C Py); 169.1 (COPy). Найдено, %: C 46.39; H 3.05; N 16.17. $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: C 46.34; H 3.11; N 16.21.

(5-Гидрокси-5-трифторметил-4,5-дигидро-1H-пиразол-1-ил)(4-пиридил)кетон (3f). Выход 0.373 г (48%). Т. пл. 125–126 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): изомер **A**: 3.27 (1H, д, $J_{\text{AB}} = 19.8$) и 3.47 (1H, уш. д, $J_{\text{AB}} = 19.8$, 4- CH_2); 7.06 (1H, с, 3-CH); 7.80 (2H, д, $J = 5.1$, H-3,5 Py); 8.81 (2H, д, $J = 5.1$, H-2,6 Py) (сигнал OH не локализован). Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м. д. (J , Гц): изомер **A** (52%): 3.20 (1H,

д, $J_{AB} = 20.3$) и 3.53 (1H, д, $J_{AB} = 20.3$, 4-CH₂); 7.28 (1H, с, 3-CH); 7.57 (2H, д, $J = 5.8$, H-3,5 Py); 8.74 (2H, $J = 5.8$, H_{2,6} Py) (сигнал OH не локализован); изомер **B_E** (48%): 5.59 (1H, д, $J = 12.4$, =CHCO); 7.85 (2H, д, $J = 5.8$, H-3,5 Py); 8.02 (1H, д, $J = 12.4$, =CHNH); 8.82 (2H, д, $J = 5.8$, H-2,6 Py); 10.74 (1H, уш. с, NH); 11.47 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д. (J , Гц): изомер **A**: 45.3 (C-4); 91.4 (к, $^2J_{C-F} = 34.9$, C-5); 123.5 (к, $^1J_{C-F} = 287.2$, CF₃); 124.4 (2C), 142.6 (2C Py); 146.7 (C-3); 148.6 (C Py); 168.2 (CO₂Py). Найдено, %: C 46.32; H 3.09; N 16.11. C₁₀H₈F₃N₃O₂. Вычислено, %: C 46.34; H 3.11; N 16.21.

1,1,1-Трифтор-4-[4-(5-гидрокси-5-трифторметил-4,5-дигидро-1H-пиразол-1-карбонил)фениламино]бут-3-ен-2-он (3g). Раствор 1.008 г (6 ммоль) 1,1,1-трифтор-4-этоксипут-3-ен-2-она (**1**) в 10 мл абс. EtOH при перемешивании и охлаждении льдом смешивают с раствором 0.453 г (3 ммоль) гидразида 4-аминобензойной кислоты (**2g**) в 10 мл абс. EtOH. Перемешивают в течение 0.5 ч, постепенно повышая температуру реакционной смеси до комнатной. Смесь выдерживают при комнатной температуре в течение 4 сут. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают абс. EtOH и перекристаллизовывают из гексана. Выход 1.020 г (86%). Светло-жёлтые кристаллы. Т. пл. 239–241 °С. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ, м. д. (J , Гц): *E*-изомер (80%): 3.14 (1H, д, $J_{AB} = 19.8$) и 3.49 (1H, д, $J_{AB} = 19.8$, 4-CH₂); 5.70 (1H, д, $J = 12.5$, =CHCO); 7.35 (2H, д, $J = 8.6$, H Ar); 7.72 (2H, д, $J = 8.6$, H Ar); 7.97 (1H, уш. с, OH); 8.47 (1H, д, д, $J = 12.5$, $J = 13.4$, =CHNH); 11.17 (1H, д, $J = 13.4$, NH); *Z*-изомер (20%): 3.14 (1H, д, $J_{AB} = 19.8$) и 3.49 (1H, д, $J_{AB} = 19.8$, 4-CH₂); 5.68 (1H, д, $J = 7.6$, =CHCO); 7.53 (2H, д, $J = 8.6$, H Ar); 7.72 (2H, д, $J = 8.6$, H Ar); 7.94 (1H, уш. с, OH); 8.24 (1H, д, д, $J = 7.6$, $J = 13.4$, =CHNH); 12.04 (1H, д, $J = 13.4$, NH). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-d₆), δ, м. д.: 46.6 (C-4); 89.5 (CH=CHCO (*Z*)); 90.5 (к, $^2J_{C-F} = 33.8$, C-5); 94.0 (CH=CHCO (*E*)); 121.9 (к, $^1J_{C-F} = 287.2$, CF₃); 124.3 (к, $^1J_{C-F} = 292.1$, CF₃); 116.2 (*E*), 116.4 (*Z*), 117.3 (*Z*), 117.8 (*E*), 130.1 (*Z*), 131.8 (*E*), 132.1 (*E*), 142.1 (*Z*) (C Ar); 146.4 (C-3 (*E*)); 146.5 (C-3 (*Z*)); 149.9 (NHCH=CH (*Z*)); 152.5 (NHCH=CH (*E*)); 167.3 (COAr); 177.1 (к, $^2J_{C-F} = 33.3$, COCF₃). Найдено, %: C 45.47; H 2.71; N 10.72. C₁₅H₁₁F₆N₃O₃. Вычислено, %: C 45.58; H 2.81; N 10.63.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. С. И. Якимович, И. В. Зерова, К. Н. Зеленин, *Журн. орган. химии*, **33**, 418 (1997).
2. В. В. Пакальнис, И. В. Зерова, А. И. Плясунова, С. И. Якимович, *Вестн. СПбГУ, Сер. 4*, вып. 4, 79 (2009).
3. S. I. Yakimovich, I. V. Zerova, V. V. Pakal'nis, in *Modern Problem of Organic Chemistry*, St. Petersburg University Press, St. Petersburg, 2011, iss. 15, p. 205.
4. И. И. Герус, М. Г. Горбунова, С. И. Вдовенко, Ю. Л. Ягупольский, В. П. Кухарь, *Журн. орган. химии*, **26**, 1877 (1990).
5. С. И. Якимович, К. Н. Зеленин, *Журн. общ. химии*, **65**, 705 (1995).
6. M. Hojo, R. Masuda, Y. Kokuryo, H. Shioda, S. Matsuo, *Chem. Lett.*, 499 (1976).

¹ Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетский пр., 2, Санкт-Петербург 198504, Россия
e-mail: viktoriapakalnis@mail.ru

Поступило 30.04.2014

² Военно-медицинская академия им. С. М. Кирова,
ул. Академика Лебедева, 6, Санкт-Петербург 194044, Россия