

Посвящается памяти профессора А. А. Потехина

В. В. Пакальнис, И. В. Зерова, С. И. Якимович, В. В. Алексеев^а

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АРОИЛ- И ГЕТЕРОАРОИЛТРИФТОРАЦЕТОНОВ С ТИОБЕНЗОИЛГИДРАЗИНОМ

Взаимодействие ароил(гетероароил)трифторацетонов с тиобензоилгидразином может протекать по обеим карбонильным группам; реакции по трифторацетильной функции благоприятствуют терминальные заместители в 1,3-дикарбонильной части, способные к эффективному сопряжению со смежной связью C=O. Продукты конденсации по трифторацетильной функции – 2-[2-арил(гетероарил)-2-оксоэтил]-5-фенил-2-трифторметил-2,3-дигидро-1,3,4-тиадиазолы, по ароильной (гетероароильной) группе – 3-арил(гетероарил)-5-гидрокси-1-тиобензоил-5-трифторметил-4,5-дигидро-1Н-пиразолы, не проявляющие склонности к таутомерным переходам в растворах.

Ключевые слова: 5-гидрокси-2-пиразолин, 1,3,4-тиадиазолин, фторированные 1,3-дикетоны.

Ранее нами было показано, что взаимодействие ароилуксусных альдегидов и ароилацетонов с тиацилгидразинами протекает региоспецифично по формильной или ацетильной связи C=O [1, 2]. Продукты конденсации в кристаллическом состоянии имеют строение 1,3,4-тиадиазолинов, образующихся благодаря внутримолекулярной атаке атома серы по связи C=N промежуточно возникающих тиацилгидразонов 1,3-дикарбонильных соединений. В растворах производные ароилуксусных альдегидов сохраняют свою 1,3,4-тиадиазолиновую структуру, а производные ароилацетонов существуют как таутомерные смеси 1,3,4-тиадиазолиновой и 5-гидрокси-2-пиразолиновой форм; в основных диполярных растворителях, ДМСО и ДМФА, к ним присоединяется сопряженный энгидразинный таутомер. Это пример достаточно редкого равновесия, в котором участвуют гетероциклы существенно различной природы [1–6].

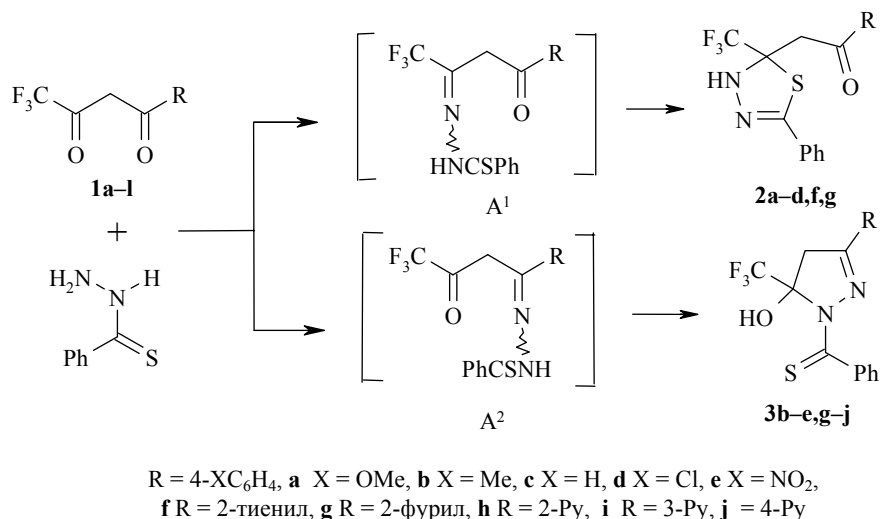
В продолжение упомянутых выше исследований было изучено взаимодействие тиобензоилгидразина с 1,3-дикетонами CF_3COCH_2COR **1a–j**, в которых один из терминальных заместителей – трифторметильная группа, второй – арильный или гетероарильный цикл (табл. 1).

Нас интересовало, как скажется наличие акцепторной трифторметильной группы на регионаправленность реакции, строение и способность продуктов конденсации к таутомерным превращениям.

Взаимодействие 1,3-дикетонов **1a–j** с тиобензоилгидразином осуществляли в мягких условиях: эквимольные количества реагентов в абсолютном метаноле при комнатной температуре, без применения кислотных катализаторов. Окончание реакции фиксировали ТСХ. Реакция протекала весьма медленно, полное исчезновение реагентов происходило через 15–20 дн. После удаления растворителя в вакууме при комнатной температуре продукты реакции без предварительной перекристаллизации

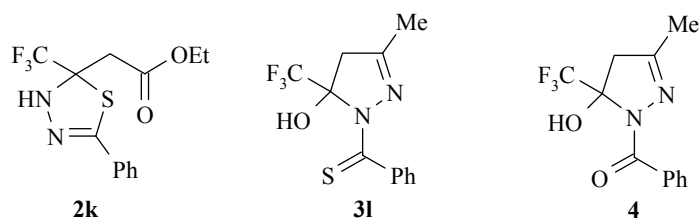
анализировали с помощью спектроскопии ЯМР. Это позволяло судить прежде всего о региоселективности реакции.

Оказалось, что в случае выбранных фторированных 1,3-дикетонов наличие концевой арильного или гетероарильного заместителя не гарантирует однозначного протекания реакции с тиобензоилгидразином. Остановимся подробнее на результатах взаимодействия тиобензоилгидразина с 1,3-дикетонами **1a** и **1e**, несущими сильные электронодонорный и электроноакцепторный заместители в ароматическом ядре.



В спектре ЯМР ^1H раствора в CDCl_3 кристаллической массы, выделенной после окончания реакции 1,3-дикетона **1a** с тиобензоилгидразином, наблюдается только один набор резонансных сигналов. Это, естественно, означает, что в данном случае реакция является региоспецифичной и приводит к продукту конденсации по одной из связей $\text{C}=\text{O}$. Наличие в спектре двух несимметричных дублетных сигналов интенсивностью один протон каждый при 3.65 и 3.86 м. д. с КССВ 17.0 Гц, образующих типичную систему АВ, указывает на циклическую структуру производного 1,3-дикетона **1a**. Только при кольчатом строении, будь ли это 1,3,4-тиадиазолин или 5-гидрокси-2-пиразолин, атомы водорода метиленовой группы будут диастереотопны благодаря наличию центра хиральности и соответственно обуславливать в спектре ЯМР ^1H появление системы АВ.

Выбор между циклическими структурами, 1,3,4-тиадиазолиновой и 5-гидрокси-2-пиразолиновой, был сделан при помощи спектроскопии ЯМР ^{13}C с привлечением надежных модельных соединений. В качестве таковых мы использовали продукты конденсации трифторацетоуксусного эфира с тиобензоилгидразином – **2k**, трифторацетилацетона с тиобензоилгидразином – **3l** и с бензоилгидразином – **4**.



Соединение **2k** обладает 1,3,4-тиадиазолиновым строением. В спектре ЯМР ^1H его раствора в CDCl_3 имеются два несимметричных дублетных сигнала при 3.10 и 3.19 м. д. с КССВ 15.3 Гц, обусловленные диастереотопными протонами метиленовой группы, примыкающей к циклу. Сигнал протона NH находится при δ 7.06 м. д., что соответствует спектральным свойствам производных 1,3-дикарбонильных соединений, имеющих 1,3,4-тиадиазолиновое строение [1, 4, 5].

В спектре ЯМР ^{13}C раствора соединения **2k** в CDCl_3 квадруплетный ($J = 30.9$ Гц) сигнал атома углерода в положении 2 находится при 82.53 м. д. Его мультиплетность обусловлена соседством трифторметильной группы.

Т а б л и ц а 1

Характеристики соединений **2a–c, f, g** и **3d, e, g–j**

| Соединение | Брутто-формула | Найдено, % Вычислено, % | | | Т. пл., °C | Выход, % |
|------------|--|----------------------------|-------------|--------------|---------------|----------|
| | | C | H | N | | |
| 2a | $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ | <u>56.72</u> | <u>3.89</u> | <u>7.25</u> | 98 | 31 |
| | | 56.84 | 3.97 | 7.36 | | |
| 2b | $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{N}_2\text{OS}$ | <u>59.26</u> | <u>4.13</u> | <u>7.56</u> | 118 | 42 |
| | | 59.33 | 4.15 | 7.69 | | |
| 2c | $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{N}_2\text{OS}$ | <u>58.06</u> | <u>3.68</u> | <u>7.89</u> | 104 | 26 |
| | | 58.28 | 3.74 | 8.00 | | |
| 2f | $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{N}_2\text{OS}_2$ | <u>50.46</u> | <u>3.06</u> | <u>7.78</u> | 135 | 33 |
| | | 50.55 | 3.11 | 7.86 | | |
| 2g | $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ | <u>52.81</u> | <u>3.21</u> | <u>8.13</u> | 142 | 32 |
| | | 52.94 | 3.26 | 8.23 | | |
| 3d | $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{F}_3\text{ClN}_2\text{OS}$ | <u>52.92</u> | <u>3.08</u> | <u>7.16</u> | 93 | 30 |
| | | 53.06 | 3.14 | 7.28 | | |
| 3e | $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ | <u>51.49</u> | <u>2.99</u> | <u>10.52</u> | 234 | 52 |
| | | 51.65 | 3.06 | 10.63 | | |
| 3g | $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ | <u>52.80</u> | <u>3.18</u> | <u>8.11</u> | 135 | 49 |
| | | 52.94 | 3.26 | 8.23 | | |
| 3h | $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{F}_3\text{N}_3\text{OS}$ | <u>54.55</u> | <u>3.34</u> | <u>11.83</u> | 142 | 53 |
| | | 54.70 | 3.44 | 11.96 | | |
| 3i | $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{F}_3\text{N}_3\text{OS}$ | <u>54.60</u> | <u>3.35</u> | <u>11.87</u> | 138 | 48 |
| | | 54.70 | 3.44 | 11.96 | | |
| 3j | $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{F}_3\text{N}_3\text{OS}$ | <u>54.58</u> | <u>3.41</u> | <u>11.83</u> | 136 | 51 |
| | | 54.70 | 3.44 | 11.96 | | |

Спектры ЯМР ^1H растворов соединений 2a–d,f,g и 3b–e,g–j

| Соединение* | Химические сдвиги, δ , м. д. (J , Гц) | |
|-------------|--|---|
| | CDCl_3 | DMCO-d_6 |
| 1 | 2 | 3 |
| 2a | 3.65 (1H, д, $J = 16.4$, $\text{CH}(\text{H})\text{CO}$); 3.86 (1H, д, $J = 16.4$, $\text{CH}(\text{H})\text{CO}$); 3.91 (3H, с, OCH_3); 6.98 (2H, д, $J_{\text{H}3',\text{H}2'} = 8.7$, H-3' 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$); 7.35 (1H, с, NH); 7.38–7.42 (3H, м, H-3',4' C_6H_5); 7.61 (2H, д, д, $J_{\text{H}2',\text{H}3'} = 7.3$, $J_{\text{H}2',\text{H}4'} = 1.4$, H-2' C_6H_5); 7.94 (2H, д, $J_{\text{H}2',\text{H}3'} = 8.7$, H-2' 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$) | 3.77 (1H, д, $J = 17.4$, $\text{CH}(\text{H})\text{CO}$); 3.85 (3H, с, OCH_3); 4.19 (1H, д, $J = 17.4$, $\text{CH}(\text{H})\text{CO}$); 7.07 (2H, д, $J_{\text{H}3',\text{H}2'} = 8.7$, H-3' 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$); 7.43–7.48 (3H, м, 2H-3',4' C_6H_5); 7.57 (2H, д, д, $J_{\text{H}2',\text{H}3'} = 8.7$, $J_{\text{H}2',\text{H}4'} = 1.4$, H-2' C_6H_5); 7.98 (2H, д, $J_{\text{H}2',\text{H}3'} = 8.7$, H-2' 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$); 8.75 (1H, с, NH) |
| 2b | 2.45 (3H, с, CH_3); 3.70 (1H, д, $J = 15.9$, $\text{CH}(\text{H})\text{CO}$); 3.90 (1H, д, $J = 15.9$, $\text{CH}(\text{H})\text{CO}$); 7.30 (1H, с, NH); 7.31 (2H, д, $J_{\text{H}3',\text{H}2'} = 8.0$, H-3' 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$); 7.37–7.41 (3H, м, H-3',4' C_6H_5); 7.62 (2H, уш д, $J_{\text{H}2',\text{H}3'} = 4.4$, C_6H_5); 7.87 (2H, д, $J_{\text{H}2',\text{H}3'} = 8.0$, H-2' 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) | 2.38 (3H, с, CH_3); 3.82 (1H, д, $J = 17.4$, $\text{CH}(\text{H})\text{CO}$); 4.22 (1H, д, $J = 17.4$, $\text{CH}(\text{H})\text{CO}$); 7.36–7.44 (3H, м, H-3',4' C_6H_5); 7.36 (2H, д, $J_{\text{H}3',\text{H}2'} = 8.0$, H-3' 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$); 7.56 (2H, д, $J_{\text{H}2',\text{H}3'} = 7.3$, H-2' C_6H_5); 7.89 (2H, д, $J_{\text{H}2',\text{H}3'} = 8.0$, H-2' 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$); 8.76 (1H, с, NH) |
| 2c | 3.74 (1H, д, $J = 16.0$, $\text{CH}(\text{H})\text{CO}$); 3.94 (1H, д, $J = 16.0$, $\text{CH}(\text{H})\text{CO}$); 7.31 (1H, с, NH); 7.38–7.41 (3H, м, H-3',4' C_6H_5); 7.50–7.54 (3H, м, H-3',4' C_6H_5); 7.63 (2H, д, д, $J_{\text{H}2',\text{H}3'} = 6.9$, $J_{\text{H}2',\text{H}4'} = 2.7$, H-2' C_6H_5); 7.97 (2H, д, $J_{\text{H}2',\text{H}3'} = 8.0$, H-2' C_6H_5) | 3.86 (1H, д, $J = 18.2$, $\text{CH}(\text{H})\text{CO}$); 4.21 (1H, д, $J = 18.2$, $\text{CH}(\text{H})\text{CO}$); 7.43–7.61 (8H, м, C_6H_5 , 2H-3', H-4' C_6H_5); 8.00 (2H, д, $J_{\text{H}2',\text{H}3'} = 8.0$, H-2' C_6H_5); 8.77 (1H, с, NH) |
| 2d | 3.67 (1H, д, $J = 16.5$, $\text{CH}(\text{H})\text{CO}$); 3.87 (1H, д, $J = 16.5$, $\text{CH}(\text{H})\text{CO}$); 7.23 (1H, с, NH); 7.37–7.44 (5H, м, C_6H_5); 7.50 (2H, д, $J_{\text{H}3',\text{H}2'} = 9.3$, H-3' 4- ClC_6H_4); 7.91 (2H, д, $J_{\text{H}2',\text{H}3'} = 9.3$, H-2' 4- ClC_6H_4) | 3.89 (1H, д, $J = 17.4$, $\text{CH}(\text{H})\text{CO}$); 4.23 (1H, д, $J = 17.4$, $\text{CH}(\text{H})\text{CO}$); 7.43–7.47 (3H, м, 2H-3', H-4' C_6H_5); 7.62 (2H, д, $J_{\text{H}2',\text{H}3'} = 8.0$, H-2' C_6H_5); 7.64 (2H, д, $J_{\text{H}3',\text{H}2'} = 8.7$, H-3' 4- ClC_6H_4); 8.01 (2H, д, $J_{\text{H}2',\text{H}3'} = 8.7$, H-2' 4- ClC_6H_4); 8.75 (1H, с, NH) |
| 2f | 3.64 (1H, д, $J = 16.0$, $\text{CH}(\text{H})\text{CO}$); 3.76 (1H, д, $J = 16.0$, $\text{CH}(\text{H})\text{CO}$); 7.20 (1H, т, $J_{\text{H}3',\text{H}2'} = J_{\text{H}3',\text{H}4'} = 4.4$, H-3' 2-тиенил); 7.31 (1H, с, NH); 7.39–7.41 (3H, м, H-2',4' 2-тиенил, H-4' C_6H_5); 7.62 (2H, т, $J_{\text{H}3',\text{H}2'} = J_{\text{H}3',\text{H}4'} = 4.4$, H-3' C_6H_5); 7.77 (2H, д, д, $J_{\text{H}2',\text{H}3'} = 4.4$, $J_{\text{H}2',\text{H}4'} = 1.45$, H-2' C_6H_5) | 3.69 (1H, д, $J = 16.4$, $\text{CH}(\text{H})\text{CO}$); 4.00 (1H, д, $J = 16.0$, $\text{CH}(\text{H})\text{CO}$); 7.22 (1H, д, д, $J_{\text{H}3',\text{H}2'} = 4.4$, $J_{\text{H}3',\text{H}2'} = 3.6$, H-3' 2-тиенил); 7.37–7.39 (3H, м, H-3',4' C_6H_5); 7.55 (2H, д, д, $J_{\text{H}2',\text{H}3'} = 6.9$, $J_{\text{H}2',\text{H}4'} = 2.2$, H-2' C_6H_5); 7.92 (1H, д, $J_{\text{H}2',\text{H}3'} = 4.4$, 2-тиенил); 7.95 (1H, д, $J_{\text{H}4',\text{H}3'} = 3.6$, 2-тиенил) |

| | | |
|-----------|--|--|
| 2g | 3.58 (1H, д, $J = 15.5$, $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}(\text{H})\text{CO}$); 3.76 (1H, д, $J = 15.5$, $\text{C}\underline{\text{H}}(\underline{\text{H}})\text{CO}$); 6.62 (1H, д-д, $J_{\text{H}3',\text{H}2'} = 3.65$, $J_{\text{H}3',\text{H}4'} = 1.8$, Н-3' 2-фурил); 7.23 (1H, с, NH); 7.32 (1H, д, $J_{\text{H}2',\text{H}3'} = 3.65$, Н-2' 2-фурил); 7.38–7.41 (3H, м, 2H-3', Н-4' C_6H_5); 7.61 (2H, д, д, $J_{\text{H}2',\text{H}3'} = 6.7$, $J_{\text{H}2',\text{H}4'} = 2.7$, Н-2' C_6H_5); 7.67 (1H, $J_{\text{H}4',\text{H}3'} = 1.8$, Н-4' 2-фурил) | 3.77 (1H, д, $J = 17.4$, $\text{C}\underline{\text{H}}(\underline{\text{H}})\text{CO}$); 3.85 (3H, с, OCH_3); 4.19 (1H, д, $J = 17.4$, $\text{C}\underline{\text{H}}(\underline{\text{H}})\text{CO}$); 6.77 (1H, д, д, $J_{\text{H}3',\text{H}2'} = 2.9$, $J_{\text{H}3',\text{H}4'} = 1.45$ Н-3' 2-фурил); 7.54–7.62 (5H, м, C_6H_5); 7.92 (1H, д, $J_{\text{H}2',\text{H}3'} = 2.9$, Н-2' 2-фурил); 8.02 (1H, д, $J_{\text{H}4',\text{H}3'} = 1.45$, Н-4' 2-фурил); 8.75 (1H, с, NH) |
| 3b | 2.39 (3H, с, CH_3); 3.68 (1H, д, $J_{\text{AB}} = 18.5$, $\text{H}_\text{A-4}$); 3.88 (1H, д, $J_{\text{AB}} = 18.5$, $\text{H}_\text{B-4}$); 7.21 (2H, д, $J_{\text{H}3',\text{H}2'} = 8.4$, Н-3' 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$); 7.49 (2H, д, $J_{\text{H}2',\text{H}3'} = 8.4$, Н-2' 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$); 7.60–7.63 (3H, м, Н-3',4' C_6H_5); 7.67 (2H, д, д, $J_{\text{H}2',\text{H}3'} = 8.4$, $J_{\text{H}2',\text{H}4'} = 1.7$, Н-2' C_6H_5); 8.32 (1H, с, OH) | 2.33 (3H, с, CH_3); 3.82 (1H, д, $J_{\text{AB}} = 19.3$, $\text{H}_\text{A-4}$); 4.17 (1H, д, $J_{\text{AB}} = 19.3$, $\text{H}_\text{B-4}$); 7.28 (2H, д, $J_{\text{H}3',\text{H}2'} = 7.9$, Н-3' 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$); 7.37–7.49 (5H, м, C_6H_5); 7.61 (2H, д, $J_{\text{H}2',\text{H}3'} = 7.9$, Н-2' 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$); 8.48 (1H, с, OH) |
| 3c | 3.67 (1H, д, $J_{\text{AB}} = 18.5$, $\text{H}_\text{A-4}$); 3.87 (1H, д, $J_{\text{AB}} = 18.5$, $\text{H}_\text{B-4}$); 7.40 (2H, т, $J_{\text{H}3',\text{H}2'} = J_{\text{H}2',\text{H}3'} = 8.4$, Н-3' C_6H_5); 7.41 (2H, т, $J_{\text{H}3',\text{H}2'} = J_{\text{H}3',\text{H}4'} = 7.6$, Н-3' C_6H_5); 7.47–7.55 (4H, м, 2H-2', Н-3',3' C_6H_5); 7.66 (2H, д, $J_{\text{H}2',\text{H}3'} = 7.6$, Н-2' C_6H_5); 8.25 (1H, с, OH) | 3.88 (1H, д, $J_{\text{AB}} = 19.6$, $\text{H}_\text{A-4}$); 4.26 (1H, д, $J_{\text{AB}} = 19.6$, $\text{H}_\text{B-4}$); 7.43–7.61 (8H, м, 5H C_6H_5 , 2H-3', Н-4' C_6H_5); 8.04 (2H, уш. д, $J = 4.4$, Н-2' C_6H_5); 8.54 (1H, уш. с, OH) |
| 3d | 3.67 (1H, д, $J_{\text{AB}} = 18.9$, $\text{H}_\text{A-4}$); 3.87 (1H, д, $J_{\text{AB}} = 18.9$, $\text{H}_\text{B-4}$); 7.38 (2H, т, $J_{\text{H}3',\text{H}2'} = J_{\text{H}3',\text{H}4'} = 8.0$, Н-3' C_6H_5); 7.42 (2H, д, $J_{\text{H}2',\text{H}3'} = 8.0$, Н-2' C_6H_5); 7.51–7.53 (3H, м, 2H-3' 4- ClC_6H_4 , Н-4' C_6H_5); 7.66 (2H, д, $J_{\text{H}2',\text{H}3'} = 8.0$, Н' 4- ClC_6H_4); 8.25 (1H, с, OH) | 3.84 (1H, д, $J_{\text{AB}} = 19.6$, $\text{H}_\text{A-4}$); 4.22 (1H, д, $J_{\text{AB}} = 19.6$, $\text{H}_\text{B-4}$); 7.37–7.49 (7H, м, 2H-3' 4- ClC_6H_4 , 5H C_6H_5); 8.06 (2H, д, $J_{\text{H}2',\text{H}3'} = 8.7$, Н-2' 4- ClC_6H_4); 8.54 (1H, уш. с, OH) |
| 3e | 3.73 (1H, д, $J_{\text{AB}} = 18.5$, $\text{H}_\text{A-4}$); 3.93 (1H, д, $J_{\text{AB}} = 18.5$, $\text{H}_\text{B-4}$); 7.43 (2H, т, $J_{\text{H}3',\text{H}2'} = J_{\text{H}3',\text{H}4'} = 7.6$, Н-3' C_6H_5); 7.53 (1H, т, $J_{\text{H}4',\text{H}3'} = 7.6$, Н-4' C_6H_5); 7.66 (2H, д, $J_{\text{H}2',\text{H}3'} = 7.6$, Н-2' C_6H_5); 7.76 (2H, д, $J_{\text{H}2',\text{H}3'} = 9.3$, Н-2' 4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$); 8.27 (2H, д, $J_{\text{H}3',\text{H}2'} = 9.3$, Н-3' 4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$); 8.12 (1H, с, OH) | 3.89 (1H, д, $J_{\text{AB}} = 19.6$, $\text{H}_\text{A-4}$); 4.30 (1H, д, $J_{\text{AB}} = 19.6$, $\text{H}_\text{B-4}$); 7.37–7.49 (5H, м, C_6H_5); 7.87 (2H, д, $J_{\text{H}2',\text{H}3'} = 8.7$, Н-2' 4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$); 8.29 (2H, д, $J_{\text{H}3',\text{H}2'} = 8.7$, Н-3' 4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$); 8.63 (1H, с, OH) |

| 1 | 2 | 3 |
|-----------|--|--|
| 3g | 3.71 (1H, д, $J_{AB} = 18.3$, H _A -4); 3.87 (1H, д, $J_{AB} = 18.3$, H _B -4); 6.53 (1H, д, д, $J_{H3',H2'} = 3.7$, $J_{H3',H4'} = 1.8$, Н-3' 2-фурил); 6.87 (1H, д, $J_{H2',H3'} = 3.7$, Н-2' 2-фурил); 7.37–7.45 (4H, м, Н-2',3' C ₆ H ₅); 7.57 (1H, м, Н-4' C ₆ H ₅); 7.66 (1H, д, $J_{H4',H3'} = 1.8$); 8.32 (1H, с, ОН) | 3.75 (1H, д, $J_{AB} = 18.9$, H _A -4); 4.09 (1H, д, $J_{AB} = 18.9$, H _B -4); 6.70 (1H, д, д, $J_{H3',H2'} = 2.9$, $J_{H3',H4'} = 1.45$, Н-3' 2-фурил), 7.21 (1H, д, $J_{H2',H3'} = 2.9$, Н-2' 2-фурил), 7.37–7.45 (5H, м, Н C ₆ H ₅), 7.90 (1H, д, $J_{H4',H3'} = 1.45$, Н-4' 2-фурил); 8.55 (1H, уш. с, ОН) |
| 3h | 3.72 (1H, д, $J_{AB} = 18.7$, H _A -4); 3.98 (1H, д, $J_{AB} = 18.7$, H _B -4); 7.42 (2H, т, $J_{H3',H2'} = J_{H3',H4'} = 7.3$, Н-3' C ₆ H ₅); 7.51 (1H, т, $J_{H4',H3'} = 7.3$, Н-4' C ₆ H ₅); 7.62 (2H, д, $J_{H2',H3'} = 7.3$, Н-2' C ₆ H ₅); 7.72 (1H, т, д, $J_{H5',H4'} = J_{H5',H6'} = 8.0$, $J_{H5',H3'} = 1.45$, Н-5' 2-пиридил); 7.34 (1H, д, д, $J_{H4',H5'} = 8.0$, $J_{H4',H3'} = 5.1$, Н-4' 2-пиридил); 7.93 (1H, д, $J_{H6',H5'} = 8.0$, Н-6' 2-пиридил); 8.33 (1H, с, ОН); 8.63 (1H, уш. д, $J = 5.0$, Н-3' 2-пиридил) | 3.90 (1H, д, $J_{AB} = 19.6$, H _A -4); 4.28 (1H, д, $J_{AB} = 19.6$, H _B -4); 7.39–7.49 (5H, м, C ₆ H ₅); 7.50 (1H, уш. с, Н-4' 2-пиридил); 7.77 (1H, уш. д, $J = 7.3$, Н-6' 2-пиридил); 7.88 (1H, т, $J_{H5',H4'} = J_{H5',H6'} = 8.0$, Н-5' 2-пиридил); 8.61 (1H, с, ОН); 8.65 (1H, д, $J_{H3',H4'} = 4.4$, Н-3' 2-пиридил) |
| 3i | 3.75 (1H, д, $J_{AB} = 18.6$, H _A -4); 3.95 (1H, д, $J_{AB} = 18.6$, H _B -4); 7.23 (2H, д, д, $J_{H3',H2'} = 8.0$, $J_{H3',H4'} = 7.3$, Н-3' C ₆ H ₅); 7.30 (1H, $J_{H4',H3'} = 7.3$, Н-4' C ₆ H ₅); 7.35 (1H, д, д, $J_{H5',H6'} = 7.6$, $J_{H5',H4'} = 4.2$, Н-5' 3-пиридил); 7.61 (2H, д, $J_{H2',H3'} = 8.0$, Н-2' C ₆ H ₅); 7.93 (1H, д, $J_{H6',H5'} = 7.6$, Н-6' 3-пиридил); 8.21 (1H, с, ОН); 8.72 (1H, д, $J_{H4',H5'} = 4.2$, Н-4' 3-пиридил); 8.85 (1H, уш. с, Н-2' 3-пиридил) | 3.88 (1H, д, $J_{AB} = 19.3$, H _A -4); 4.29 (1H, д, $J_{AB} = 19.3$, H _B -4); 7.40–7.47 (3H, м, Н-3' C ₆ H ₅ , Н-5' 3-пиридил); 7.48 (1H, т, $J_{H4',H3'} = 6.9$, Н-4' C ₆ H ₅); 7.59 (2H, д, $J_{H2',H3'} = 6.9$, Н-2' C ₆ H ₅); 8.25 (1H, д, д, $J_{H6',H5'} = 8.0$, $J_{H6',H4'} = 2.2$, $J_{H6',H2'} = 1.45$, Н-6' 3-пиридил); 8.56 (1H, с, ОН); 8.86 (1H, д, $J_{H4',H5'} = 3.6$, Н-4' 3-пиридил); 9.19 (1H, уш. с, Н-2' 3-пиридил) |
| 3j | 3.69 (1H, д, $J_{AB} = 18.9$, H _A -4); 3.90 (1H, д, $J_{AB} = 18.9$, H _B -4); 7.41 (2H, т, $J_{H3',H2'} = J_{H3',H4'} = 7.6$, Н-3' C ₆ H ₅); 7.52 (1H, т, $J_{H4',H3'} = 7.6$, Н-4' C ₆ H ₅); 7.50 (2H, уш. с, Н-2' 4-пиридил); 7.61 (2H, д, $J_{H2',H3'} = 7.6$, Н-2' C ₆ H ₅); 8.72 (2H, уш. с, Н-3' 4-пиридил); 8.20 (1H, с, ОН) | 3.87 (1H, д, $J_{AB} = 19.3$, H _A -4); 4.29 (1H, д, $J_{AB} = 19.3$, H _B -4); 7.35–7.45 (3H, м, Н-3',4' C ₆ H ₅); 7.57 (2H, д, $J_{H2',H3'} = 6.9$, Н-2' C ₆ H ₅); 7.60 (2H, д, $J_{H2',H3'} = 5.8$, Н-2' 4-пиридил); 8.67 (2H, уш. с, Н-3' 4-пиридил); 8.62 (1H, с, ОН) |

* Соотношение региоизомерных продуктов конденсации, %: **2b:3b**, 80:20; **2c:3c**, 34:66; **2d:3d**, 31:69; **2g:3g**, 68:32.

Спектры ЯМР ^{13}C соединений **2a–d,f,g** и **3b–e,g–j**

| Соединение | Химические сдвиги, CDCl_3 δ , м. д. (J , Гц) |
|------------|---|
| 2a | 40.86 (CH_2); 55.98 (OCH_3); 82.11 (к, $J = 30.4$, C-2); 114.53, 125.02 (к, $J = 284.2$, CF_3); 127.50, 129.02, 129.79, 130.53, 130.67, 131.33, 147.55 ($\text{C}_{(5)}$); 164.81, 193.90 ($\text{C}=\text{O}$) |
| 2b | 22.01 (CH_3); 41.26 (CH_2); 82.99 (к, $J = 30.4$, C-2); 124.25 (к, $J = 290.8$, CF_3); 127.50, 129.00, 130.02, 130.54, 130.66, 131.53, 134.30, 145.69, 147.47 (C-5); 195.07 ($\text{C}=\text{O}$) |
| 2c | 41.61 (CH_2); 82.88 (к, $J = 29.9$, C-2); 125.03 (к, $J = 284.7$, CF_3); 127.48, 127.85, 128.35, 128.84, 129.08, 129.60, 131.21, 132.19, 147.35 (C-5); 195.45 ($\text{C}=\text{O}$) |
| 2d | 41.65 (CH_2); 82.90 (к, $J = 30.4$, C-2); 125.04 (к, $J = 284.3$, CF_3); 127.56, 127.98, 128.23, 128.95, 129.16, 129.38, 130.56, 134.55, 147.38 (C-5); 195.64 ($\text{C}=\text{O}$) |
| 2f | 42.18 (CH_2); 82.16 (к, $J = 29.9$, C-2); 124.85 (к, $J = 284.2$, CF_3); 127.52, 128.98, 129.04, 130.55, 130.60, 133.88, 136.28, 144.00, 147.37 (C-5); 187.89 ($\text{C}=\text{O}$) |
| 2g | 40.98 (CH_2); 83.03 (к, $J = 30.9$, C-2); 113.50, 119.42, 124.83 (к, $J = 283.2$, CF_3); 127.51, 129.02, 130.47, 130.59, 147.52 (C-5); 148.02, 152.58, 183.83 ($\text{C}=\text{O}$) |
| 3b | 22.12 (CH_3); 44.50 (CH_2); 96.01 (к, $J = 33.2$, C-5); 128.10 (к, $J = 290.8$, CF_3); 126.82, 127.15, 128.35, 129.99, 130.86, 132.72, 133.38, 143.11, 154.76 (C-3); 200.53 ($\text{C}=\text{S}$) |
| 3c | 44.52 (CH_2); 96.51 (к, $J = 33.2$, C-5); 124.23 (к, $J = 290.3$, CF_3); 127.50, 128.29, 129.32, 130.37, 130.85, 131.59, 132.70, 133.10, 154.64 (C-3); 200.99 ($\text{C}=\text{S}$) |
| 3d | 44.44 (CH_2); 96.14 (к, $J = 33.7$, C-5); 124.15 (к, $J = 290.8$, CF_3); 127.47, 128.12, 129.06, 129.71, 130.24, 131.32, 138.39, 143.02, 153.40 (C-3); 201.24 ($\text{C}=\text{S}$) |
| 3e | 44.44 (CH_2); 96.40 (к, $J = 33.7$, C-5); 124.04 (к, $J = 290.8$, CF_3); 124.55, 128.04, 128.33, 129.11, 131.68, 135.54, 142.91, 149.72, 151.93 (C-3); 202.40 ($\text{C}=\text{S}$) |
| 3g | 44.26 (CH_2); 95.56 (к, $J = 33.9$, C-5); 112.91, 115.11, 126.78 (к, $J = 290.8$, CF_3); 127.91, 129.03, 131.26, 142.95, 146.13, 146.43 (C-3); 200.81 ($\text{C}=\text{S}$) |
| 3h | 44.59 (CH_2); 95.59 (к, $J = 33.9$, C-5); 123.93 (к, $J = 287.8$, CF_3); 121.70, 125.44, 128.29, 130.86, 132.45, 136.87, 149.79, 150.43, 155.53 (C-3); 201.61 ($\text{C}=\text{S}$) |
| 3i | 44.26 (CH_2); 95.32 (к, $J = 33.9$, C-5); 124.63 (к, $J = 290.8$, CF_3); 124.25, 126.62, 128.23, 129.61, 129.75, 134.45, 135.37, 148.19, 150.63, 151.53 (C-3); 202.02 ($\text{C}=\text{S}$) |
| 3j | 44.48 (CH_2); 95.42 (к, $J = 33.9$, C-5); 121.39, 124.09 (к, $J = 287.8$, CF_3); 128.86, 130.13, 132.31, 135.49, 138.17, 151.28, 151.33 (C-3); 201.42 ($\text{C}=\text{S}$) |

Реакция трифторацетилацетона с бензоилгидразином осуществляется по ацетильной функции; продукт конденсации, согласно ранее полученным данным ЯМР ^1H и ^{13}C и результатам РСА, имеет 5-гидрокси-2-пиразолиновое строение [7, 8]. В спектре ЯМР ^1H раствора соединения **4** в CDCl_3 сигналы протонов метиленовой группы имеют вид несимметричных дублетов при δ 3.09 и 3.27 с КССВ 19.0 Гц, сигнал протона группы OH проявляется при 6.70 м. д. В спектре ЯМР ^{13}C квартетный сигнал ($J = 34.0$ Гц) атома углерода в положении 5 находится при 92.89 м. д.

В спектре ЯМР ^1H раствора в CDCl_3 продукта конденсации тиобензоилгидразина с трифторацетилацетоном **3i** наблюдается синглетный сигнал интенсивностью в три протона при 1.90, два несимметричных дублета при 3.25 и 3.41 с КССВ 18.9 Гц и слабопольный сигнал при 8.23 м. д. Интенсивность последних трех сигналов – один протон каждый.

Все это согласуется с циклическим строением обсуждаемого производного трифторацетилацетона. Первый сигнал, естественно, принадле-

метильной группе, два последующих – диастереотопным протонам метиленовой группы, последний – протону, связанному с гетероатомом.

Вид спектра ЯМР ^{13}C раствора соединения **3i** в CDCl_3 полностью согласуется с циклическим строением, а наличие квартетного сигнала при δ 95.35 м. д. с КССВ 33.9 Гц после сопоставления со спектрами соединений **2k** и **4** окончательно убеждает, что продукт взаимодействия трифторацетилацетона с тиобензоилгидразином возникает при конденсации по ацетильной связи $\text{C}=\text{O}$ и имеет 5-гидрокси-2-пиразолиновое строение. Отметим, что сигнал атома углерода связи $\text{C}=\text{S}$ в спектре ЯМР ^{13}C соединения **3i** находится при 200.72 м. д.

Таким образом, сигнал четвертичного атома углерода в спектре ЯМР ^{13}C в положении 2 1,3,4-тиадиазолиновой структуры, где этот атом связан с трифторацетильной группой и атомами азота и серы, находится в существенно более сильных полях, чем сигнал атома углерода в положении 5 5-гидрокси-2-пиразолиновой структуры, где он связан с той же трифторметильной группой и атомами азота и кислорода. Это различие позволяет надежно идентифицировать кольчатые формы, в которых способны существовать продукты взаимодействия фторированных 1,3-дикетонов с тиобензоилгидразином.

В спектре ЯМР ^{13}C раствора в CDCl_3 соединения **2a** – продукта конденсации 1,3-дикетона **1a** с тиобензоилгидразином, имеющего по данным спектроскопии ЯМР ^1H циклическое строение, наблюдается квартетный сигнал при 82.11 м. д. с КССВ 30.4 Гц (табл. 3). Мультиплетность сигнала указывает на наличие соседней трифторметильной группы, а положение сигнала после сопоставления со спектрами модельных соединений **2k**, **3i** и **4** позволяет утверждать, что речь идет о 1,3,4-тиадиазолиновой форме, образующейся при внутримолекулярной циклизации промежуточного гидразона **A¹** по связи $\text{C}=\text{N}$.

Только продукт конденсации по трифторацетильной связи $\text{C}=\text{O}$, имеющий при этом 1,3,4-тиадиазолиновое строение **2f**, согласно аналогичному спектроскопическому изучению (табл. 2, 3), образуется при реакции тиобензоилгидразина с 1,3-дикетоном **1f**, где в качестве терминального заместителя выступает тиофеновый цикл.

Отметим, что спектры ЯМР ^1H и ^{13}C растворов соединений **2a** и **2f**, зарегистрированные непосредственно после растворения и после продолжительного выдерживания растворов, полностью совпадают, новые наборы сигналов не появляются. Следовательно, не происходит таутомерных переходов ни в потенциально возможные линейные гидразонную и сопряженную енгидразинную, ни в альтернативную циклическую 5-гидрокси-2-пиразолиновую формы.

В спектре ЯМР ^1H раствора кристаллической массы, выделенной после реакции тиобензоилгидразина с 1,3-дикетоном **1e**, также имеется один набор резонансных сигналов (табл. 2), и в этом случае возникает один продукт конденсации **3e** циклического строения. Вид спектра, наличие несимметричных дублетов при 3.73 и 3.93 м. д. с КССВ 18.9 Гц доказывает это однозначно.

В спектре ЯМР ^{13}C раствора соединения **3e** в CDCl_3 наблюдается квартетный сигнал при 96.40 м. д. ($J = 3.7$ Гц) (табл. 3). Сопоставление со спектрами ЯМР ^{13}C модельных соединений убеждает, что взаимодействие

1,3-дикетона **1e** с тиобензоилгидразином приводит к продукту конденсации по ароматической связи C=O, имеющему 5-гидрокси-2-пиразолиновое строение, благодаря циклизации гидразона A^2 по трифторацетильной функции.

При взаимодействии тиобензоилгидразина с 1,3-дикетонами **1h–j**, где терминальный заместитель – пиридиновое кольцо, согласно данным спектроскопии ЯМР 1H и ^{13}C (табл. 2, 3), также образуются продукты конденсации по гетероароматической связи C=O, обладающие 5-гидрокси-2-пиразолиновым строением.

Спектры ЯМР 1H и ^{13}C растворов в $CDCl_3$ и $DMCO-d_6$ соединений **3e,h–j** не меняются во времени, возможные таутомерные переходы не совершаются, 5-гидрокси-2-пиразолиновая форма полностью доминирует.

Взаимодействие тиобензоилгидразина с остальными 1,3-дикетонами **1b–d,g** приводит к смесям продуктов конденсации по обеим связям C=O. Соотношение региоизомерных производных 1,3-дикетонов приведено в табл. 2. В спектрах ЯМР 1H растворов кристаллических масс, выделенных после окончания реакции, имеется по два набора резонансных сигналов. Один соответствует 1,3,4-тиадиазолинам **2b–d,g**, образующимся при конденсации по трифторацетильной функции, второй – 5-гидрокси-2-пиразолинам **3b–d,g**, полученным при конденсации по связи C=O, соседней с арильным или гетарильным заместителем (табл. 2). Отнесение сигналов в спектрах ЯМР 1H и ^{13}C (табл. 2, 3) выполнено при сравнении со спектрами модельных соединений **2k**, **3l** и **4** и производных 1,3-дикетонов, для которых реакция протекает региоспецифично по трифторацетильной функции (**2a,f**) и по альтернативной гетероароматической связи C=O (**3e,h–j**). Отметим, что спектры ЯМР 1H и ^{13}C продуктов конденсации 1,3-дикетонов **1b–d,g** не меняются во времени, появление новых таутомерных форм не происходит ни для производных по трифторацетильной, ни по ароматической или гетероароматической связям C=O.

Полученные результаты показывают, что введение в ароматическое ядро 1,3-дикарбонильной составляющей электронодонорных заместителей, а также использование в качестве терминального заместителя гетероциклов, 2-фурильного и особенно 2-тиенильного, способных к эффективному сопряжению с соседней связью C=O, благоприятствует образованию продуктов конденсации по трифторацетильной функции. Введение сильного электроноакцепторного заместителя в ароматический цикл, а также привлечение 2-, 3- и 4-пиридильных циклов, усиливающих электрофильность атома углерода смежной связи C=O, может привести и приводит к полному преобладанию продуктов конденсации по ароматической или гетероароматической карбонильной группе.

Можно сказать, что региоселективность реакции тиобензоилгидразина с фторированными 1,3-дикетонами **1a–j** определяется электронными свойствами конечного заместителя 1,3-дикарбонильного компонента, строение же образующихся в конечном счете циклических соединений зависит от положения трифторметильной группы в структуре промежуточно образующихся гидразонов, внутримолекулярная циклизация осуществляется исключительно по кратной связи, соседней с трифторметильным радикалом.

Последовательной перекристаллизацией нам удалось выделить в индивидуальном виде 1,3,4-тиадиазолины **2b,c,g** и 5-гидрокси-2-пиразолины **3d,g**. Получить в индивидуальном виде оба циклических изомера для

каждого 1,3-дикетона не удается. В лучшем случае мы имеем дело со смесью продуктов конденсации по обоим направлениям с повышенным до 90–95% содержанием одного из изомеров, что, однако, позволяет надежно идентифицировать сигналы циклов в смеси. Оба региоизомера были получены для производного 1,3-дикетона **1g**, несущего в качестве концевой заместителя 2-фурильный цикл. Следует отметить, что соединения **2g** и **3g**, помещенные на длительное время в реакционные условия, не испытывают взаимных переходов. Это означает, что они возникают независимыми путями, а региоселективность реакции – результат кинетического контроля.

Проведенные исследования показывают, что фторированные 1,3-дикетоны **1a–j** занимают особое положение в реакциях с тиобензоилгидразином. Для них подбором терминального заместителя в 1,3-дикарбонильной составляющей можно направить реакцию к региоспецифичному образованию функционализированных производных 2,3-дигидро-1,3,4-тиадиазола или 4,5-дигидро-1H-пиразола. Трифторметильная группа фиксирует определенное циклическое построение, не допускает возможных таутомерных переходов. В этом отношении продукты конденсации фторированных 1,3-дикетонов с тиобензоилгидразином отличаются от производных родственных ароилацетонов [2], существующих в растворах как кольчато-кольчатые таутомерные смеси.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны на приборе Bruker DX-300 (300 и 75 МГц, соответственно) в CDCl_3 и DMCO-d_6 , внутренний стандарт ТМС.

Исходные 1,3-дикетоны получены сложноэфирной конденсацией метиларил- или метилгетарилкетонс с этиловым эфиром трифторуксусной кислоты, конденсирующей агент NaN .

Взаимодействие 1,3-дикетонов с тиобензоилгидразином. К раствору 3 ммоль 1,3-дикетона **1a–l** в 15 мл абсолютного метанола добавляют раствор 3 ммоль тиобензоилгидразина в 15 мл абсолютного метанола и выдерживают реакционную смесь при 20–25 °С. Контроль за ходом реакции осуществляют методом ТСХ на пластине Silufol UV-254 (элюент CHCl_3). По окончании реакции растворитель упаривают в вакууме. Выпавшие кристаллы перекристаллизовывают из гексана. По данной методике были получены в индивидуальном виде 2-[2-арил- (гетероарил)-2-оксоэтил]-5-фенил-2-трифторметил-2,3-дигидро-1,3,4-тиадиазолы **2a–c,f,g** и 3-арил(гетероарил)-5-гидрокси-1-тиобензоил-5-трифторметил-4,5-дигидро-1H-пиразолы **3d,e,g–j**.

Этиловый эфир 2-(2-трифторметил-5-фенил-2,3-дигидро-1,3,4-тиадиазол-2-ил)уксусной кислоты (2k). К раствору 0.552 г (3 ммоль) этилового эфира 4,4,4-трифторбутан-3-оной кислоты в 10 мл абсолютного метанола добавляют раствор 0.456 г (3 ммоль) тиобензоилгидразина в 10 мл абсолютного метанола. Смесь выдерживают 20 сут при ~20 °С, часть растворителя удаляют в вакууме. Выпавшие кристаллы перекристаллизовывают из спирта. Выход соединения **2k** 0.82 г (86%). Т. пл. 38–39 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.28 (3H, т, $J = 7.3$, OCH_2CH_3); 3.10 (1H, д, $J = 15.3$, $\text{CH}(\text{H})\text{CO}$); 3.19 (1H, д, $J = 15.3$, $\text{CH}(\text{H})\text{CO}$); 4.23 (2H, к, $J = 7.3$, OCH_2CH_3); 7.06 (1H, уш. с, NH); 7.40–7.42 (3H, м, H_{Ph}); 7.61–7.64 (2H, м, H_{Ph}). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 14.26 (OCH_2CH_3); 39.48 (CH_2); 62.20 (OCH_2CH_3); 82.53 (к, $J = 30.9$, C-2); 124.79 (к, $J = 283.2$, CF_3); 127.42, 129.07, 130.47, 130.63, 147.15 (C-5); 168.42 ($\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$). Найдено, %: С 48.89; Н 4.05;

N 8.69. C₁₃H₁₃F₃N₂O₂S. Вычислено, %: C 49.05; H 4.12; N 8.80.

5-Гидрокси-3-метил-1-тиобензоил-4,5-дигидро-1H-пиразол (3I). К раствору 0.456 г (3 ммоль) тиобензоилгидразина в 5 мл хлороформа добавляют 0.462 г (3 ммоль) 1,1,1-трифторбутан-2,4-диона, через 20 мин при ~20 °C растворитель упаривают в вакууме. Выход соединения **3I** 0.58 г (67%). Т. пл. 41 °C. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 2.86 (3H, с, CH₃); 3.25 (1H, д, J_{AB} = 18.9, H_A-4); 3.41 (1H, д, J_{AB} = 18.9, H_B-4); 7.27–7.50 (5H, м, C₆H₅); 8.23 (1H, с, OH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 43.34 (CH₂); 47.93 (CH₃); 95.35 (к, J = 33.9, C-5); 122.55 (к, J = 285.2, CF₃); 127.72, 128.21, 128.87, 129.49, 157.68 (C-3); 200.72 (C=S). Найдено, %: C 49.84; H 3.76; N 9.60. C₁₂H₁₁F₃N₂OS. Вычислено, %: C 50.00; H 3.85; N 9.72.

1-Бензоил-5-гидрокси-3-метил-5-трифторметил-4,5-дигидро-1H-пиразол (4). К раствору 1.48 г (9.6 ммоль) 1,1,1-трифторпентан-2,4-диона в 10 мл абсолютного метанола добавляют раствор 1.36 г (10 ммоль) бензоилгидразина в 10 мл абсолютного метанола, через 1 сут (~20 °C) часть растворителя удаляют в вакууме. Выпавшие кристаллы перекристаллизовывают из метанола. Выход соединения **4** 2.03 г (76%). Т. пл. 105–106 °C. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 2.06 (3H, с, CH₃); 3.09 (1H, д, J = 19.0, H_A-4); 3.27 (1H, д, J = 19.0, H_B-4); 6.70 (1H, с, OH); 7.42–7.57 (3H, м, C₆H₅), 7.93 (2H, д, J = 7.3, C₆H₅). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 16.09 (CH₃); 47.17 (C-4); 92.89 (к, J = 34.0, C-5); 123.86 (к, J = 286.9, CF₃); 128.23, 130.51, 132.53, 133.47, 155.08 (C-3); 171.56 (C=O). Найдено, %: C 52.78; H 4.10; N 10.32. C₁₂H₁₁F₃N₂O₂. Вычислено, %: C 52.94; H 4.04; N 10.29.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. С. И. Якимович, К. Н. Зеленин, В. Н. Николаев, Н. В. Кошмина, В. В. Алексеев, В. А. Хрусталеv, *ЖОрХ*, **19**, 1875 (1983).
2. С. И. Якимович, К. Н. Зеленин, *ЖОХ*, **65**, 705 (1995).
3. С. И. Якимович, И. В. Зерова, К. Н. Зеленин, *Рос. хим. журн.*, **43**, 115 (1999).
4. R. E. Valters, F. Fulop, D. Korbonits, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **64**, 251 (1995).
5. В. Н. Николаев, С. И. Якимович, Н. В. Кошмина, К. Н. Зеленин, В. В. Алексеев, В. А. Хрусталеv, *ХГС*, 1048 (1983). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **19**, 838 (1983)].
6. К. Н. Зеленин, В. В. Алексеев, В. А. Хрусталеv, С. И. Якимович, В. Н. Николаев, Н. В. Кошмина, *ЖОрХ*, **20**, 180 (1984).
7. М. Т. Тошев, X. Б. Дустов, С. О. Саидов, Б. Б. Умаров, Н. А. Парпиев, С. И. Якимович, И. В. Зерова, *Координац. химия*, **18**, 1184 (1992).
8. С. И. Якимович, И. В. Зерова, К. Н. Зеленин, В. В. Алексеев, Р. Р. Тугушева, *ЖОрХ*, **33**, 418 (1997).

Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург 198504, Россия
e-mail: viktoriaapakalnis@mail.ru

Поступило 09.04.2007

^aВоенно-медицинская академия им. С. М. Кирова,
Санкт-Петербург 194044, Россия
e-mail: alekseyevv.v@mail.ru