

УДК 547.818

ПЕРВЫЙ ПРИМЕР СИНТЕЗА ПРОИЗВОДНЫХ 2*H*-ТИОПИРАНО[3,4-*c*]ПИРАЗОЛ-7-ОНА КАК НОВОЙ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

© 2020 г. Т. И. Чабан^{а,*}, Ю. Э. Матийчук^а, В. С. Матийчук^б

^а Львовский национальный медицинский университет имени Д. Галицкого ул. Пекарская 69, Львов, 79010 Украина

^б Львовский национальный университет имени И. Франко, Львов, 79005 Украина

*e-mail: chabantaras@ukr.net

Поступило в Редакцию 20 февраля 2020 г.

После доработки 20 февраля 2020 г.

Принято к печати 27 февраля 2020 г.

Взаимодействием этил-4-формил-1-арил-1*H*-пиразол-3-карбоксилатов с роданином получена серия этил-4-[(*Z*)-(4-оксо-2-тиоксо-1,3-тиазолидин-5-илиден)метил]-1-арил-1*H*-пиразол-3-карбоксилатов. Последние рециклируются под действием NaOH с образованием 2-арил-7-оксо-2,7-дигидротиопирано[3,4-*c*]-пиразол-5-карбоновых кислот – первых представителей новой гетероциклической системы.

Ключевые слова: тиопирано[3,4-*c*]пиразол, пиразол, тиопиран, роданин

DOI: 10.31857/S0044460X20070197

Кумарины, изокумарины и их гетероциклические аналоги представляют собой перспективный класс органических соединений для поиска новых биологически активных веществ. Они обладают спектром разнообразной биологической активности, широко распространены среди природных веществ, а также входят в состав фармацевтических препаратов [1–3]. В то же время изотиокумарины (изотиохромен-1-оны), которые являются биоизостерами изокумаринов, изучены мало. Несмотря на то, что изотиокумарины являются простой гетероциклической системой, данные о методах их получения и биологической активности ограничены [4].

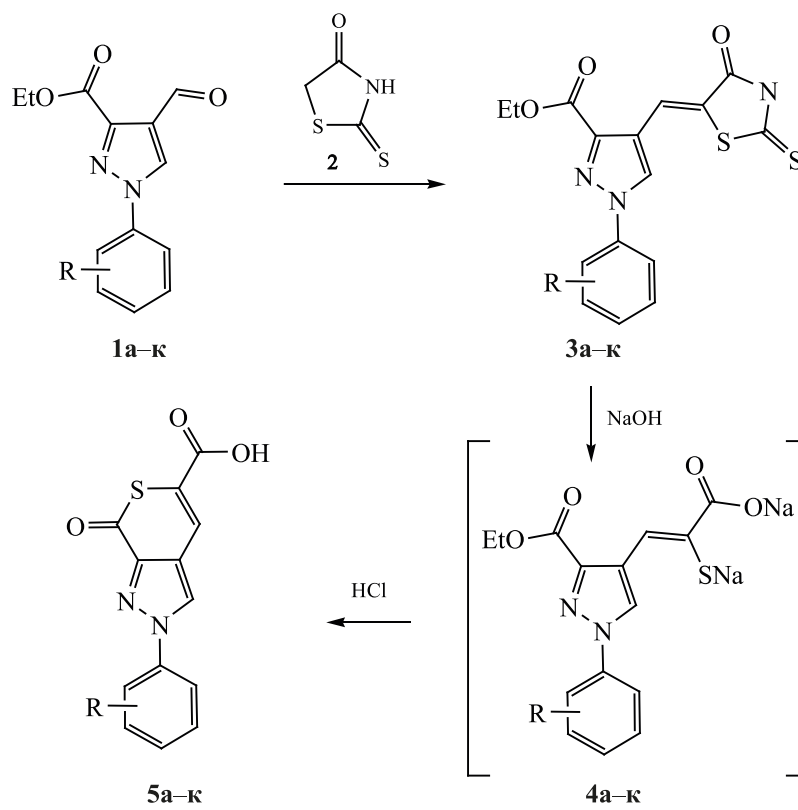
Один из простых методов синтеза производных кумарина основан на реакции рециклизации 5-*орто*-карбоксибензилиденроданинов в щелочных условиях [4–8]. Данный подход был успешно применен и к синтезу тиопирано[4,3-*c*]хинолинов [9].

В данной работе, которая является продолжением наших исследований по синтезу биологически важных гетероциклических соединений [9–15],

в частности некоторых тиопиранов [5, 9, 16–18], нами предложен метод синтеза производных тиопирано[3,4-*c*]пиразола. Следует отметить, что данная гетероциклическая система является новой, ранее в литературе она не описывалась.

Взаимодействие этил-4-формил-1-арил-1*H*-пиразол-3-карбоксилатов **1a–k** с роданином **2** приводит к образованию с высокими выходами этил-4-[(*Z*)-(4-оксо-2-тиоксо-1,3-тиазолидин-5-илиден)метил]-1-арил-1*H*-пиразол-3-карбоксилатов **3a–k** (схема 1). Реакцию проводили в среде кипящей уксусной кислоты в присутствии триэтиламина как основания. Известно, что роданиновое кольцо нестабильно в щелочных условиях и при воздействии гидроксидов активных металлов расщепляется [19]. Мы исследовали поведение соединений **3a–k** в присутствии гидроксида натрия. Установлено, что образующиеся в этих условиях соли **4a–k** при дальнейшем подкислении подвергаются тиолактонизации с образованием 2-арил-7-оксо-2,7-дигидротиопирано[3,4-*c*]пиразол-5-карбоновых кислот **5a–k** (схема 1). Выходы соединений **5a–k** составляют 71–86%. Такое преобразование является

Схема 1.



R = P (а), 3-Me (б), 4-Me (в), 3,4-Me₂ (г), 4-MeO (д), 3-Cl (е), 4-Cl (ж), 4-Br (з), 3-NO₂ (и), 4-NO₂ (к).

удобным способом конструирования неизвестной ранее тиопирано[3,4-с]пиразольной системы.

Полученные соединения **5а-к** – высокоплавкие вещества желтого цвета, хорошо растворимые при нагревании в ДМФА, ДМСО, уксусной кислоте, нерастворимы в неполярных растворителях и воде. Строение полученных производных **5а-к** доказано с помощью спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C.

Таким образом, разработан простой и эффективный метод синтеза 2-арил-7-оксо-2,7-дигидро-тиопирано[3,4-с]/пиразол-5-карбоновых кислот как первых представителей новой гетероциклической системы.

1-Арил-4-формил-1*H*-пиразол-3-карбоксилаты **1а-к** получали по методике, описанной в работе [15].

Общая методика получения этил-4-[(4-оксо-2-тиоксо-1,3-тиазолидин-5-илиден)метил]-1-арил-1*H*-пиразол-3-карбоксилатов 3а-к. Смесь 2.0 ммоль этил-1-арил-4-формил-1*H*-пиразол-3-карбоксилата **1а-к**, 2.0 ммоль роданина **2** и 5 мл уксусной кислоты нагревали до растворения твер-

дых компонентов, затем прибавляли 3 капли триэтиламина. Полученную смесь кипятили в течение 3 ч, затем охлаждали. Осадок отфильтровывали и перекристализовывали из ДМФА.

Этил-4-[(4-оксо-2-тиоксо-1,3-тиазолидин-5-илиден)метил]-1-фенил-1*H*-пиразол-3-карбоксилат (3а). Выход 81%, т. пл. 235°C. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ, м. д.: 1.34 т (3H, CH₃, *J* = 7.1 Гц), 4.35 к (2H, CH₂, *J* = 7.1 Гц), 7.43 т (1H, Ar, *J* = 7.8 Гц), 7.54 т (2H, Ar, *J* = 7.8 Гц), 7.95 д (2H, Ar, *J* = 7.8 Гц), 7.99 с (1H, CH=), 8.58 с (1H, пиразол). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆), δ_C, м. д.: 14.1, 61.2, 119.2, 120.0 (2C), 120.9, 126.4, 128.3, 128.8, 129.6 (2C), 138.3, 142.4, 161.3, 169.3, 195.1. Найдено, %: C 53.59; H 3.55; N 11.57. C₁₆H₁₃N₃O₃S₂. Вычислено, %: C 53.47; H 3.65; N 11.69.

Этил-1-(3-метилфенил)-4-[(4-оксо-2-тиоксо-1,3-тиазолидин-5-илиден)метил]-1*H*-пиразол-3-карбоксилат (3б). Выход 79%, т. пл. 243°C. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ, м. д.: 1.35 т (3H, CH₃, *J* = 7.1 Гц), 2.44 с (3H, CH₃), 4.37 к (2H, CH₂,

$J = 7.1$ Гц), 7.24 д (1H, Ar, $J = 8.0$ Гц), 7.39 т (1H, Ar, $J = 8.0$ Гц), 7.79 д (1H, Ar, $J = 8.0$ Гц), 7.82 с (1H, Ar), 8.02 с (1H, CH=), 8.62 с (1H, пиразол). Найдено, %: С 54.43; Н 4.01; N 11.39. $C_{17}H_{15}N_3O_3S_2$. Вычислено, %: С 54.67; Н 4.05; N 11.25.

Этил-1-(4-метилфенил)-4-[(4-оксо-2-тиоксо-1,3-тиазолидин-5-илиден)метил]-1H-пиразол-3-карбоксилат (Зв). Выход 72%, т. пл. 231°C. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 1.47 т (3H, $\underline{CH_3}CH_2$, $J = 7.1$ Гц), 2.43 с (3H, CH_3), 4.51 к (2H, $\underline{CH_3}CH_2$, $J = 7.1$ Гц), 7.32 д (2H, Ar, $J = 8.5$ Гц), 7.64 д (2H, Ar, $J = 8.5$ Гц), 8.04 с (1H, CH=), 8.35 с (1H, пиразол), 9.68 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C , м. д.: 14.3, 21.1, 61.8, 119.7, 120.3 (2C), 123.8, 125.2, 128.1, 130.3 (2C), 136.4, 139.0, 143.5, 161.6, 167.5, 191.3. Найдено, %: С 54.81; Н 4.12; N 11.14. $C_{17}H_{15}N_3O_3S_2$. Вычислено, %: С 54.67; Н 4.05; N 11.25.

Этил-1-(3,4-диметилфенил)-4-[(4-оксо-2-тиоксо-1,3-тиазолидин-5-илиден)метил]-1H-пиразол-3-карбоксилат (Зг). Выход 81%, т. пл. 228°C. Спектр ЯМР 1H ($DMCO-d_6$), δ , м. д.: 1.36 т (3H, $\underline{CH_3}CH_2$, $J = 7.1$ Гц), 2.27 с (3H, CH_3), 2.32 с (3H, CH_3), 4.38 к (2H, $\underline{CH_3}CH_2$, $J = 7.1$ Гц), 7.28 д (1H, Ar, $J = 8.2$ Гц), 7.67 д. д (1H, Ar, $J = 8.2$, $J = 2.3$ Гц), 7.76 д (1H, Ar, $J = 2.3$ Гц), 8.03 с (1H, CH=), 8.55 с (1H, пиразол), 13.78 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C ($DMCO-d_6$), δ_C , м. д.: 14.1, 19.0, 19.4, 61.1, 117.1, 119.0, 120.5, 121.2, 125.9, 128.4, 130.3, 133.2, 136.2, 137.9, 142.2, 161.3, 169.0, 195.0. Найдено, %: С 55.98; Н 4.35; N 10.71. $C_{18}H_{17}N_3O_3S_2$. Вычислено, %: С 55.80; Н 4.42; N 10.84.

Этил-1-(4-метоксифенил)-4-[(4-оксо-2-тиоксо-1,3-тиазолидин-5-илиден)метил]-1H-пиразол-3-карбоксилат (Зд). Выход 72%, т. пл. 238°C. Спектр ЯМР 1H ($DMCO-d_6$), δ , м. д.: 1.36 т (3H, $\underline{CH_3}CH_2$, $J = 7.1$ Гц), 3.89 с (3H, CH_3), 4.38 к (2H, $\underline{CH_3}CH_2$, $J = 7.1$ Гц), 7.01 д (2H, Ar, $J = 8.2$ Гц), 7.65 д (2H, Ar, $J = 8.2$ Гц), 8.01 с (1H, CH=), 8.52 с (1H, пиразол), 13.77 уш. с (1H, NH). Найдено, %: С 52.68; Н 3.74; N 10.53. $C_{17}H_{15}N_3O_4S_2$. Вычислено, %: С 52.43; Н 3.88; N 10.79.

Этил-4-[(4-оксо-2-тиоксо-1,3-тиазолидин-5-илиден)метил]-1-(3-хлорфенил)-1H-пиразол-3-карбоксилат (Зе). Выход 69%, т. пл. 245°C. Спектр ЯМР 1H ($DMCO-d_6$), δ , м. д.: 1.36 т (3H, $\underline{CH_3}CH_2$, $J = 7.1$ Гц), 4.38 к (2H, $\underline{CH_3}CH_2$, $J = 7.1$ Гц), 7.28 д (1H, Ar, $J = 8.2$ Гц), 7.67 д. д (1H, Ar, $J = 8.2$, $J = 2.3$ Гц), 7.76 д (2H, Ar, $J = 2.3$ Гц),

8.03 с (1H, CH=), 8.55 с (1H, пиразол), 13.78 уш. с (1H, NH). Найдено, %: С 48.56; Н 3.15; N 10.45. $C_{16}H_{12}ClN_3O_3S_2$. Вычислено, %: С 48.79; Н 3.07; N 10.67.

Этил-4-[(4-оксо-2-тиоксо-1,3-тиазолидин-5-илиден)метил]-1-(4-хлорфенил)-1H-пиразол-3-карбоксилат (Зж). Выход 74%, т. пл. 261°C. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 1.47 т (3H, $\underline{CH_3}CH_2$, $J = 7.1$ Гц), 4.51 к (2H, $\underline{CH_3}CH_2$, $J = 7.1$ Гц), 7.51 д (2H, Ar, $J = 8.9$ Гц), 7.74 д (2H, Ar, $J = 8.9$ Гц), 8.05 с (1H, CH=), 8.32 с (1H, пиразол), 9.67 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C , м. д.: 14.29, 61.98, 120.08, 121.50 (2C), 123.22, 125.72, 127.93, 129.95 (2C), 134.59, 137.17, 143.91, 161.38, 167.39, 191.08. Найдено, %: С 48.63; Н 3.01; N 10.53. $C_{16}H_{12}ClN_3O_3S_2$. Вычислено, %: С 48.79; Н 3.07; N 10.67.

Этил-1-(4-бромфенил)-4-[(4-оксо-2-тиоксо-1,3-тиазолидин-5-илиден)метил]-1H-пиразол-3-карбоксилат (Зз). Выход 79%, т. пл. 261°C. Спектр ЯМР 1H ($DMCO-d_6$), δ , м. д.: 1.36 т (3H, $\underline{CH_3}CH_2$, $J = 7.1$ Гц), 4.39 к (2H, $\underline{CH_3}CH_2$, $J = 7.1$ Гц), 7.77 д (2H, Ar, $J = 8.8$ Гц), 8.00 д (2H, Ar, $J = 8.8$ Гц), 8.05 с (1H, CH=), 8.73 с (1H, пиразол), 13.81 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C ($DMCO-d_6$), δ_C , м. д.: 14.1, 61.2, 119.4, 121.9 (2C), 122.1, 125.0, 129.1, 131.9, 132.5 (2C), 137.6, 143.4, 161.1, 169.2, 194.4. Найдено, %: С 43.69; Н 2.82; N 9.74. $C_{16}H_{12}BrN_3O_3S_2$. Вычислено, %: С 43.84; Н 2.76; N 9.59.

Этил-1-(3-нитрофенил)-4-[(4-оксо-2-тиоксо-1,3-тиазолидин-5-илиден)метил]-1H-пиразол-3-карбоксилат (Зи). Выход 68%, т. пл. 275°C. Спектр ЯМР 1H ($DMCO-d_6$), δ , м. д.: 1.38 т (3H, $\underline{CH_3}CH_2$, $J = 7.0$ Гц), 4.38 к (2H, $\underline{CH_3}CH_2$, $J = 7.0$ Гц), 7.78 т (1H, Ar, $J = 8.2$ Гц), 7.91 с (1H, Ar), 8.22 д (1H, Ar, $J = 8.2$ Гц), 8.43 д (1H, Ar, $J = 8.2$ Гц), 8.70 с (1H, CH=), 8.71 с (1H, пиразол), 13.76 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C ($DMCO-d_6$), δ_C , м. д.: 14.0, 61.3, 114.4, 119.5, 120.4, 122.6, 125.7, 126.6, 129.2, 131.1, 138.8, 142.8, 148.3, 160.9, 168.9, 195.0. Найдено, %: С 47.35; Н 3.06; N 13.67. $C_{16}H_{12}N_4O_5S_2$. Вычислено, %: С 47.52; Н 2.99; N 13.85.

Этил-1-(4-нитрофенил)-4-[(4-оксо-2-тиоксо-1,3-тиазолидин-5-илиден)метил]-1H-пиразол-3-карбоксилат (Зк). Выход 73%, т. пл. 284°C. Спектр ЯМР 1H ($DMCO-d_6$), δ , м. д.: 1.43 т (3H, $\underline{CH_3}CH_2$, $J = 7.1$ Гц), 4.42 к (2H, $\underline{CH_3}CH_2$, $J = 7.1$ Гц),

8.30 д (2H, Ar, $J = 9.2$ Гц), 8.34 д (2H, Ar, $J = 9.2$ Гц), 8.74 с (1H, CH=), 8.76 с (1H, пиразол), 13.79 уш. с (1H, NH). Найдено, %: С 47.74; Н 2.87; N 13.97. $C_{16}H_{12}N_4O_5S_2$. Вычислено, %: С 47.52; Н 2.99; N 13.85.

Общая методика получения 7-оксо-2-фенил-2,7-дигидротиопирано[3,4-с]пиразол-5-карбоновых кислот 5а–к. Смесь 1.0 ммоль этил-1-арил-4-[(4-оксо-2-тиоксо-1,3-тиазолидин-5-илиден)-метил]-1H-пиразол-3-карбоксилата **3а–к**, 3 мл тетрагидрофурана, 3 мл воды и 0.2 г (5 ммоль) NaOH кипятили в течение 3 ч. После охлаждения добавляли 10 мл 1 M. соляной кислоты. Осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из ДМФА.

7-Оксо-2-фенил-2,7-дигидротиопирано[3,4-с]пиразол-5-карбоновая кислота (5а). Выход 71%, т. пл. 239°C. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 7.48 т (1H, Ph, $J = 7.2$ Гц), 7.58 т (2H, Ph, $J = 7.2$ Гц), 7.94 д (2H, Ph, $J = 7.2$ Гц), 8.16 с (1H, тиопиран), 9.20 с (1H, пиразол). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ_C , м. д.: 120.3 (2C), 122.1, 124.7, 128.2, 129.0, 129.89 (2C), 129.91, 138.6, 143.0, 163.4, 179.3. Найдено, %: С 57.51; Н 2.85; N 10.37. $C_{13}H_8N_2O_3S$. Вычислено, %: С 57.35; Н 2.96; N 10.29.

2-(3-Метилфенил)-7-оксо-2,7-дигидротиопирано[3,4-с]пиразол-5-карбоновая кислота (5б). Выход 74%, т. пл. 255°C. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 2.45 с (3H, CH₃), 7.21 д (1H, Ar, $J = 8.1$ Гц), 7.42 т (1H, Ar, $J = 8.1$ Гц), 7.76 д (1H, Ar, $J = 8.1$ Гц), 7.82 с (1H, Ar), 8.19 с (1H, тиопиран), 9.24 с (1H, пиразол). Найдено, %: С 58.54; Н 3.41; N 9.95. $C_{14}H_{10}N_2O_3S$. Вычислено, %: С 58.73; Н 3.52; N 9.78.

2-(4-Метилфенил)-7-оксо-2,7-дигидротиопирано[3,4-с]пиразол-5-карбоновая кислота (5в). Выход 68%, т. пл. 273°C. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 2.48 с (3H, CH₃), 7.35 д (2H, Ar, $J = 8.5$ Гц), 7.66 д (2H, Ar, $J = 8.5$ Гц), 8.17 с (1H, тиопиран), 9.21 с (1H, пиразол). Найдено, %: С 58.97; Н 3.39; N 9.57. $C_{14}H_{10}N_2O_3S$. Вычислено, %: С 58.73; Н 3.52; N 9.78.

2-(3,4-Диметилфенил)-7-оксо-2,7-дигидротиопирано[3,4-с]пиразол-5-карбоновая кислота (5г). Выход 82%, т. пл. 261°C. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 2.31 с (3H, CH₃), 2.38 с (3H, CH₃), 7.21 д (1H, Ar, $J = 8.1$ Гц), 7.68 д. д (1H, Ar, $J = 8.1, J = 2.3$ Гц), 7.79 д (1H, Ar, $J = 2.3$ Гц), 8.21 с

(1H, тиопиран), 9.25 с (1H, пиразол). Найдено, %: С 60.14; Н 4.16; N 9.12. $C_{15}H_{12}N_2O_3S$. Вычислено, %: С 59.99; Н 4.03; N 9.33.

2-(4-Метоксифенил)-7-оксо-2,7-дигидротиопирано[3,4-с]пиразол-5-карбоновая кислота (5д). Выход 74%, т. пл. 271°C. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 3.93 с (3H, CH₃), 7.04 д (2H, Ar, $J = 8.2$ Гц), 7.61 д (2H, Ar, $J = 8.2$ Гц), 8.21 с (1H, тиопиран), 9.23 с (1H, пиразол). Найдено, %: С 55.43; Н 3.15; N 9.37. $C_{14}H_{10}N_2O_4S$. Вычислено, %: С 55.62; Н 3.33; N 9.27.

7-Оксо-2-(3-хлорфенил)-2,7-дигидротиопирано[3,4-с]пиразол-5-карбоновая кислота (5е). Выход 69%, т. пл. 281°C. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 7.34 д (1H, Ar, $J = 8.1$ Гц), 7.68 д. д (1H, Ar, $J = 8.1, J = 2.3$ Гц), 7.80 д (2H, Ar, $J = 2.3$ Гц), 8.21 с (1H, тиопиран), 9.18 с (1H, пиразол). Найдено, %: С 50.72; Н 2.43; N 11.69. $C_{13}H_7ClN_2O_3S$. Вычислено, %: С 50.91; Н 2.30; N 11.56.

7-Оксо-2-(4-хлорфенил)-2,7-дигидротиопирано[3,4-с]пиразол-5-карбоновая кислота (5ж). Выход 78%, т. пл. 289°C. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 7.61 д (2H, Ar, $J = 8.0$ Гц), 7.98 д (2H, Ar, $J = 8.0$ Гц), 8.19 с (1H, тиопиран), 9.24 с (1H, пиразол). Найдено, %: С 50.67; Н 2.14; N 11.41. $C_{13}H_7ClN_2O_3S$. Вычислено, %: С 50.91; Н 2.30; N 11.56.

2-(4-Бромфенил)-7-оксо-2,7-дигидротиопирано[3,4-с]пиразол-5-карбоновая кислота (5з). Выход 73%, т. пл. 291°C. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 7.75 д (2H, Ar, $J = 8.8$ Гц), 8.04 д (2H, Ar, $J = 8.8$ Гц), 8.14 с (1H, тиопиран), 9.21 с (1H, пиразол). Найдено, %: С 44.21; Н 2.14; N 7.76. $C_{13}H_7BrN_2O_3S$. Вычислено, %: С 44.46; Н 2.01; N 7.98.

2-(3-Нитрофенил)-7-оксо-2,7-дигидротиопирано[3,4-с]пиразол-5-карбоновая кислота (5и). Выход 81%, т. пл. 275°C. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 7.81 т (1H, Ar, $J = 8.2$ Гц), 7.94 с (1H, Ar), 8.15 с (1H, тиопиран), 8.20 д (1H, Ar, $J = 8.2$ Гц), 8.43 д (1H, Ar, $J = 8.2$ Гц), 9.23 с (1H, пиразол). Найдено, %: С 49.02; Н 2.34; N 13.45. $C_{13}H_7N_3O_5S$. Вычислено, %: С 49.21; Н 2.22; N 13.24.

2-(4-Нитрофенил)-7-оксо-2,7-дигидротиопирано[3,4-с]пиразол-5-карбоновая кислота (5к). Выход 71%, т. пл. 295°C. Спектр ЯМР 1H

(ДМСО- d_6), δ , м. д.: 8.19 с (1H, тиопиран), 8.31 д (2H, Ar, $J = 9.2$ Гц), 8.36 д (2H, Ar, $J = 9.2$ Гц), 9.21 с (1H, пиразол). Найдено, %: С 49.43; Н 2.04; N 13.11. $C_{13}H_7N_3O_5S$. Вычислено, %: С 49.21; Н 2.22; N 13.24.

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Varian Mercury VX-400 [400 (1H), 100 МГц (^{13}C)], внутренний стандарт – ТМС.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Borges F., Roleira F., Milhazes N., Santana L., Uriarte E.* // *Cur. Med. Chem.* 2005. Vol. 12. P. 887. doi 10.2174/0929867053507315
2. *Napolitano E.* // *Org. Prep. Proc. Int.* 1997. Vol. 29. P. 631. doi 10.1080/00304949709355245
3. *Hill R.A.* // *Forsch. Chem. Naturst.* 1986. Vol. 49. P. 1.
4. *Kaminsky D., Kryshchyshyn A., Nektegayev I., Vasylenko O., Grellier P., Lesyk R.* // *Eur. J. Med. Chem.* 2014. Vol. 75. P. 57. doi 10.1016/j.ejmech.2014.01.028
5. *Походьло Н.Т., Матийчук В.С., Обушак Н.Д.* // ХГС. 2010. № 2. С. 173; *Pokhodylo N.T., Matiychuk V.S., Obushak M.D.* // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2010. Vol. 46. P. 140. doi 10.1007/s10593-010-0484-3
6. *Brown J.J., Newbold G.T.* // *J. Chem. Soc.* 1952. P. 4397. doi 10.1039/JR9520004397
7. *Dijksman D.J., Newbold G.T.* // *J. Chem. Soc.* 1951. P. 1213. doi 10.1039/JR9510001213
8. *Kamal A., Robertson A., Tittensor E.* // *J. Chem. Soc.* 1950. P. 3375. doi 10.1039/JR9500003375
9. *Походьло Н.Т., Матийчук В.С., Обушак Н.Д.* // ХГС. 2008. № 1. С. 140; *Pokhodylo N.T., Matiychuk V.S., Obushak M.D.* // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2009. Vol. 45. P. 121. doi 10.1007/s10593-009-0238-2
10. *Obushak M.D., Matiychuk V.S., Turytsya V.V.* // *Tetrahedron Lett.* 2009. Vol. 50. N 45. P. 6112. doi 10.1016/j.tetlet.2009.08.024
11. *Zubkov F.I., Ershova J.D., Zaytsev V.P., Obushak M.D., Matiychuk V.S., Sokolova E.A., Khrustalev V.N., Varlamov A.V.* // *Tetrahedron Lett.* 2010. Vol. 51. N 52. P. 6822. doi 10.1016/j.tetlet.2010.10.046
12. *Pokhodylo N.T., Matiychuk V.S., Obushak M.D.* // *Tetrahedron.* 2009. Vol. 65. N 13. P. 2678. doi 10.1016/j.tet.2009.01.086
13. *Походьло Н.Т., Савка Р.Д., Матийчук В.С., Обушак Н.Д.* // ЖОХ. 2009. Т. 79. Вып. 2. С. 320; *Pokhodylo N.T., Savka R.D., Matiichuk V.S., Obushak N.D.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2009. Vol. 79. N 2. P. 309. doi 10.1134/S1070363209020248
14. *Chaban T.I., Ogurtsov V.V., Matiychuk V.S., Chaban I.G., Demchuk I.L., Nektegayev I.A.* // *Acta Chim. Slovenica.* 2019. Vol 66. N 1. P. 103. doi 10.17344/acsi.2018.4570
15. *Матийчук В.С., Потопнык М.А., Обушак Н.Д.* // ЖОрХ. 2008. Т. 44. № 9. С. 1368; *Matiichuk V.S., Potopnyk M.A., Obushak N.D.* // *Russ. J. Org. Chem.* 2008. Vol. 44. N 9. P. 1352. doi 10.1134/S1070428008090182
16. *Zelisko N., Atamanyuk D., Vasylenko O., Bryhas A., Matiychuk V., Gzella A., Lesyk R.* // *Tetrahedron.* 2014. Vol. 70. N 3. P. 720. doi 10.1016/j.tet.2013.11.083
17. *Bryhas A.O., Horak Y.I., Ostapiuk Y.V., Obushak M.D., Matiychuk V.S.* // *Tetrahedron Lett.* 2011. Vol. 52. N 18. P. 2324. doi 10.1016/j.tetlet.2011.02.081
18. *Zelisko N., Atamanyuk D., Ostapiuk Y., Bryhas A., Matiychuk V., Gzella A., Lesyk R.* // *Tetrahedron.* 2015. Vol. 71. N 50. P. 9501. doi 10.1016/j.tet.2015.10.019
19. *Inamoto K., Arai Y., Hiroya K., Doi T.* // *Chem. Commun.* 2008. N 43. P. 5529. doi.org/10.1039/B811362A

First Example of Synthesis of 2*H*-Thiopirano[3,4-*c*]-pyrazol-7-one Derivatives as a New Heterocyclic System

T. I. Chaban^{a,*}, Y. E. Matiichuk^a, and V. S. Matiychuk^b

^a Danylo Halytsky Lviv National Medical University, Lviv, 79010 Ukraine

^b Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, 79005, Ukraine

*e-mail: chabantaras@ukr.net

Received February 20, 2020; revised February 20, 2020; accepted February 27, 2020

A series of ethyl 4-[(*Z*)-(4-oxo-2-thioxo-1,3-thiazolidin-5-ylidene)methyl]-1-aryl-1*H*-pyrazole-3-carboxylates was obtained as a result of the reaction of ethyl 4-formyl-1-aryl-1*H*-pyrazole-3-carboxylates with rhodanine. Under the action of NaOH, the prepared pyrazole-3-carboxylates underwent recyclization to form 2-aryl-7-oxo-2,7-dihydrothiopirano[3,4-*c*]pyrazole-5-carboxylic acids – the first representatives of the new heterocyclic system.

Keywords: thiopirano[3,4-*c*]pyrazole, pyrazole, thiopyran, rhodanine