

НЕОЖИДАННЫЙ РЕЗУЛЬТАТ ТИОФОСФОРИЛИРОВАНИЯ ПРОИЗВОДНОГО 6-АМИНОПИРАНО[2,3-с]ПИРАЗОЛ-5-КАРБОНИТРИЛА

© 2019 г. В. В. Доценко^{a, b, *}, В. А. Душенко^a, Н. А. Аксенов^b, И. В. Аксенова^b, Е. Е. Нетребас^c

^a Кубанский государственный университет, ул. Ставропольская 149, Краснодар, 350040 Россия

*e-mail: victor_dotsenko_@mail.ru

^b Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, Россия

^c Таврическая академия Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского, Симферополь, Россия

Поступило в Редакцию 21 марта 2019 г.

После доработки 21 марта 2019 г.

Принято к печати 15 апреля 2019 г.

Реакция 6-амино-3-метил-4-(2,4-дихлорфенил)-2,4-дигидропирано[2,3-с]пиразол-5-карбонитрила с сульфидом фосфора в кипящем пиридине неожиданно приводит к образованию производного ранее не описанной гетероциклической системы – [1,2]оксафосфинино[6,5-с]пиразола. Строение полученного соединения доказано с привлечением методов спектроскопии 2D ЯМР и рентгеноструктурного анализа.

Ключевые слова: тиофосфорилирование, сульфид фосфора(V), пирано[2,3-с]пиразолы, 1,2-оксафосфинины

DOI: 10.1134/S0044460X1909004X

6-Амино-2,4-дигидропирано[2,3-с]пиразол-5-карбонитрилы **1**, обычно синтезируемые трехкомпонентной конденсацией альдегидов с малонитрилом и пиразол-5-онами (схема 1), привлекают постоянное внимание исследователей как объекты исследования в силу исключительной доступности и простоты получения, а также широких возможностей модификации их структуры. Данному классу соединений и их структурным аналогам 2-амино-3-циано-4*H*-пиранового и -хроменового рядов присущ интересный профиль биологической активности (см. обзоры [1–4]).

Однако, несмотря на доступность и препаративную легкость получения, химические превращения соединений **1** относительно мало изучены

[1]. Вместе с тем наличие енаминонитрильного фрагмента в 6-амино-2,4-дигидропирано[2,3-с]пиразол-5-карбонитрилах **1** делает этот класс соединений перспективным субстратом для дальнейших трансформаций. Известно, что тиофосфорилирование енаминонитрилов (*орто*-аминокарбонитрилов) с помощью P_4S_{10} или реагента Лоуссона в общем случае приводит к образованию производных 1,3,2λ⁵-диазафосфинана [5–11]. Для 2-амино-3-циано-4*H*-пиранов и -хроменов такие реакции были описаны лишь в нескольких недавних работах. Так, по имеющимся данным, в ходе подобного тиофосфорилирования образуются конденсированные с 4*H*-пирановым или 4*H*-хроменовым фрагментом производные 1,3,2λ⁵-диазафосфинана **2–4**

Схема 1.

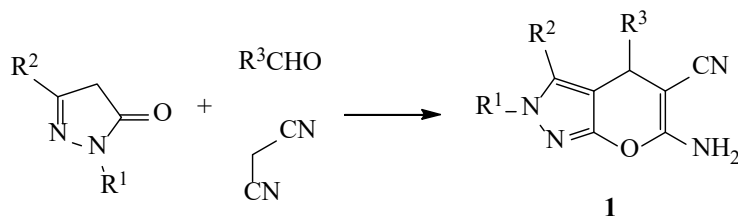
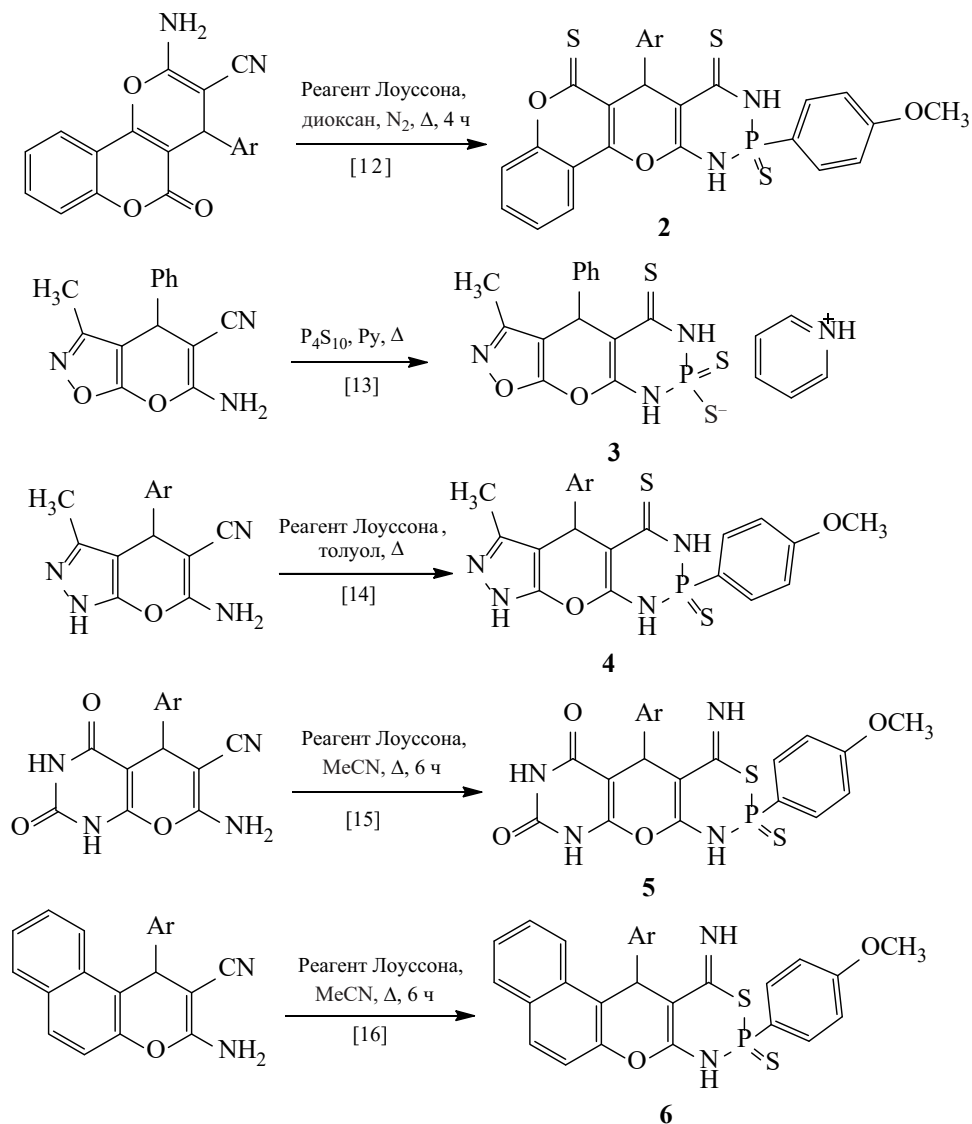


Схема 2.

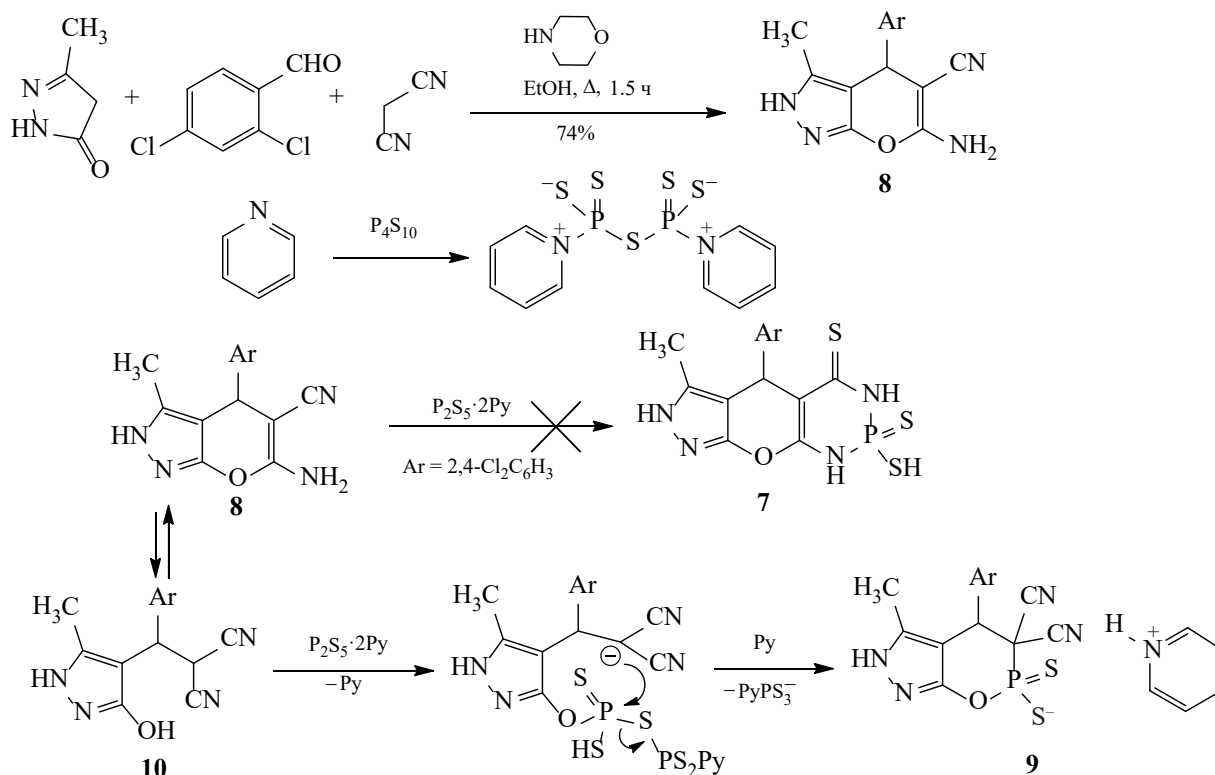


[12–14] или 1,3,2λ⁵-тиазафосфинана **5**, **6** [15, 16] (схема 2). На перспективность работ в данном направлении указывает тот факт, что соединения **6** обладают многообещающей фунгицидной активностью [16], а соединения **2** обладают противоопухолевым действием и являются ингибиторами тирозиназы [12].

Помимо этого, интерес к 1,3,2-диазафосфинанам и вообще к 1,3,2-дигетерофосфинанам обусловлен известными примерами высокоактивных противоопухолевых препаратов данного ряда [циклофосфан (циклофосфамид), иксотен, пергамид и др.] [17–19].

Продолжая исследования в области химии конденсированных производных диазафосфинана [20], мы решили изучить взаимодействие 6-амино-4-арил-3-метил-2,4-дигидропирано[2,3-с]пиразол-5-карбонитрилов с сульфидом фосфора в кипящем пиридине с целью получения производных новой полициклической системы – пиразоло[4',3':5,6]пирано[2,3-*d*][1,3,2]диазафосфинана **7** (схема 3). В качестве модельного соединения нами был выбран 6-амино-3-метил-4-(2,4-дихлорфенил)-2,4-дигидропирано[2,3-с]пиразол-5-карбонитрил **8**, который был синтезирован трехкомпонентной конденсацией 3-метилпиразол-5-она,

Схема 3.



2,4-дихлорбензальдегида и малононитрила. Сульфид фосфора предварительно вводили в реакцию с кипящим пиридином для образования аддукта $P_2S_5 \cdot 2C_5H_5N$ [21, 22]. К нашему удивлению, анализ полученного продукта реакции (ИК, ЯМР спектроскопия) обнаружил несоответствие с ожидаемой структурой **7**. Прежде всего, в ИК спектре полученного соединения отсутствовали полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям связей N–H и C=S, однако неожиданно обнаружилась полоса поглощения несопряженной нитрильной группы при 2237 см^{-1} . Детальный анализ спектров ЯМР, а также результаты РСА позволили однозначно приписать полученному соединению структуру 5-метил-2-тиоксо-4-(2,4-дихлорфенил)-3,3-дициано-3,4-дигидро[1,2]оксафосфинино[6,5-с]пиразол-2(6H)-тиолата пиридиния **9** (схема 3).

Предполагаемый механизм образования соединения **9**, вероятно, включает образование ациклического таутомера исходного пиранопиразола, динитрила **10**. Последний тиофосфорилируется по атому кислорода аддуктом $P_2S_5 \cdot 2C_5H_5N$. Последующая внутримолекулярная нуклеофиль-

ная атака дицианометильного аниона на атом фосфора приводит к замыканию 1,2-оксафосфининового цикла. Следует отметить, что 1,2-оксафосфинины представляют относительно малоизученную гетероциклическую систему (недавние примеры получения и использования см. [23–26]), а система [1,2]оксафосфинино[6,5-с]пиразола в литературе до настоящего времени не описана.

Соединение **9** представляет собой желтый порошок (после перекристаллизации из ацетона – бледно-желтые кристаллы), растворимый при нагревании в ацетоне, диоксане, пиридине. Строение соединения **9** как производного [1,2]оксафосфинино[6,5-с]пиразола подтверждается данными ИК, ЯМР спектроскопии на ядрах ^1H , ^{31}P и ^{13}C (DEPTQ) (схема 4), а также результатами 2D ЯМР экспериментов (^1H – ^{13}C HSQC, ^1H – ^{13}C HMBC, ^1H – ^{15}N HMBC). Полный набор гетероядерных корреляций ^1H – ^{13}C для структуры **9** представлен в табл. 1. Спектр ЯМР ^{31}P соединения **9** содержит единственный сигнал при 99.47 м. д. В спектре ЯМР ^1H оксафосфинино[6,5-с]пиразола **9** наблюдаются характерные сигналы протонов катиона

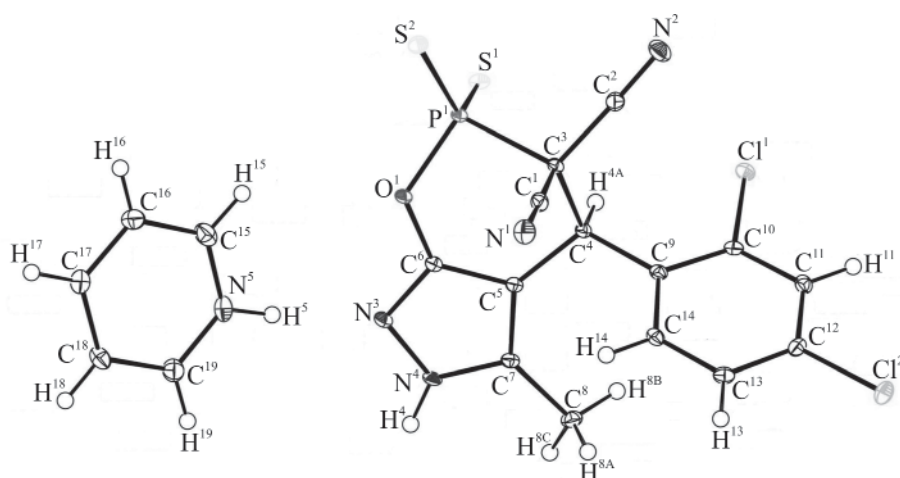


Рис. 1. Общий вид молекулы соединения **9** в представлении тепловыми эллипсоидами неводородных атомов 50%-ной вероятности.

5-метил-2-тиоксо-4-(2,4-дихлорфенил)-3,3-дициано-3,4-дигидро[1,2]оксафосфинино[6,5-*c*]пиразол-2(6*H*)-тиолата, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]^+ \cdot [\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_4\text{OPS}_2]^-$ (рис. 1). 1,2-Оксафосфининовый цикл органического аниона имеет конформацию, промежуточную между *ванной* и *креслом*, с торсионными углами: $\text{P}^1\text{C}^3\text{C}^4\text{C}^5$ $-52.5(1)$, $\text{C}^3\text{C}^4\text{C}^5\text{C}^6$ $24.5(2)$, $\text{C}^4\text{C}^5\text{C}^6\text{O}^1$ $-8.3(3)$, $\text{C}^5\text{C}^6\text{O}^1\text{P}^1$ $26.6(2)$, $\text{C}^6\text{O}^1\text{P}^1\text{C}^3$ $-48.0(1)$, $\text{C}^6\text{O}^1\text{P}^1\text{C}^3$ $-48.0(1)^\circ$. Полиэдр атома фосфора P^1 имеет форму тетраэдра с основанием $\text{C}^3\text{O}^1\text{S}^2$. Связи между атомом фосфора и атомами серы отличаются между собой и составляют $\text{P}^1\text{--S}^1$ $1.9521(6)$ и $\text{P}^1\text{--S}^2$ $1.9348(5)$ Å (табл. 2).

Длина связи $\text{P}^1\text{--S}^2$ отвечает двойной связи (среднее значение длины $\text{P}=\text{S}$ равно 1.94 Å [27]), а длина связи $\text{P}^1\text{--S}^1$ имеет промежуточное значение между одинарной (2.14 Å) и двойной (1.94 Å) [27]. Это предполагает, что отрицательный заряд органического аниона делокализован на фрагменте S--P--S . Длины связей в нитрильных фрагментах практически одинаковы: $\text{N}^2\equiv\text{C}^2$ $1.139(2)$ и $\text{N}^1\equiv\text{C}^1$ $1.149(2)$ Å, $\text{C}^3\text{--C}^2$ $1.475(2)$ и $\text{C}^3\text{--C}^1$ $1.471(2)$ Å, угол между ними составляет $109.6(1)^\circ$. Пиразольное кольцо в структуре **9** практически плоское. Все неводородные атомы лежат в плоскости $\text{C}^6\text{C}^5\text{C}^7\text{N}^4\text{N}^3$, отклонение составляет менее 0.001 Å. Атом углерода метильной группы C^8 также принадлежит плоскости пиразольного кольца, отклонение составляет менее 0.001 Å. Атомы хлора дихлорфенильного заместителя также находятся на плоско-

сти цикла $\text{C}^9\text{C}^{10}\text{C}^{11}\text{C}^{12}\text{C}^{13}\text{C}^{14}$, отклонение составляет менее 0.025 Å.

В катионе пиридиния все атомы цикла лежат в плоскости кольца $\text{C}^{15}\text{C}^{16}\text{C}^{17}\text{C}^{18}\text{C}^{19}\text{N}^5$, отклонение составляет менее 0.01 Å, кроме атома водорода H^5 , отклонение которого от плоскости составляет 0.072 Å. Это объясняется участием атома водорода H^5 в формировании водородной связи между атомом азота N^3 органического аниона и атомом азота N^5 пиридиниевого катиона.

Частицы в кристалле **9** объединены посредством межмолекулярных водородных связей. Структура стабилизируется взаимодействием межмолекулярных водородных связей катион-аниона $\text{N}^4\text{--H}^4\cdots\text{S}^1$ (табл. 3, рис. 2).

Таблица 2. Некоторые длины связей и валентные углы в молекуле соединения **9**

Угол	ω , град	Связь	d , Å
$\text{S}^2\text{P}^1\text{S}^1$	$123.26(3)$	$\text{S}^2\text{--P}^1$	$1.9348(5)$
$\text{O}^1\text{P}^1\text{S}^2$	$106.59(4)$	$\text{P}^1\text{--S}^1$	$1.9521(6)$
$\text{O}^1\text{P}^1\text{S}^1$	$110.94(5)$	$\text{P}^1\text{--O}^1$	$1.6486(11)$
$\text{O}^1\text{P}^1\text{C}^3$	$96.29(6)$	$\text{P}^1\text{--C}^3$	$1.9250(16)$
$\text{C}^3\text{P}^1\text{S}^2$	$110.00(5)$	$\text{N}^5\text{--H}^5$	$0.8800(3)$
$\text{C}^3\text{P}^1\text{S}^1$	$106.45(5)$		
$\text{C}^6\text{O}^1\text{P}^1$	$117.48(10)$		

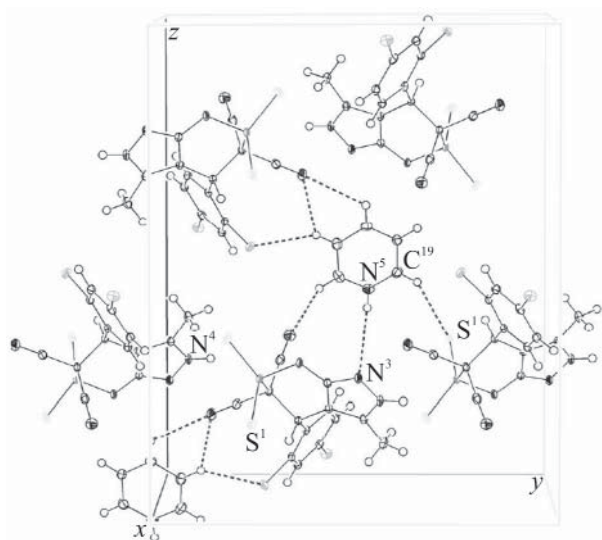


Рис. 2. Фрагмент кристаллической упаковки соединения **9** вдоль направления (100).

Таким образом, нами впервые обнаружено аномальное протекание реакции тиофосфорилирования производного 6-амино-5-цианопирано[2,3-с]-пиразола, приводящее к образованию производного ранее неизвестной гетероциклической системы — [1,2]оксафосфинино[6,5-с]пиразола. Разительный контраст полученного результата с данными других работ [12–16] по тиофосфорилированию 2-амино-3-циано-4*H*-пиранов, связан, по нашему мнению, со специфическим тиофосфорилирующим действием аддукта $P_2S_5 \cdot 2C_5H_5N$, отличным от P_4S_{10} и реагента Лоуссона, и со спецификой таутомерных превращений пиранопиразолов. Доказательство данного положения, исследование возможностей и ограничений новой реакции, оптимизация условий, а также изучение превращений продуктов реакции составляют предмет наших текущих исследований.

Таблица 3. Геометрические параметры водородных связей в молекуле соединения **9**^a

D–H $\cdots$ A	Расстояние, Å			Угол D–H $\cdots$ A, град
	D–H	H $\cdots$ A	D $\cdots$ A	
C ¹⁹ –H ¹⁹ $\cdots$ S ⁱ	0.93(3)	2.85(3)	3.6653(18)	147(2)
N ⁵ –H ⁵ $\cdots$ N ³ⁱⁱ	0.88(3)	1.89(3)	2.748(2)	165(2)
N ⁴ –H ⁴ $\cdots$ S ^{liii}	0.91(3)	2.42(3)	3.2469(14)	152(2)

^a Симметрично эквивалентные позиции: ⁱ $x, 0.5-y, 0.5+z$; ⁱⁱ $2-x, 1-y, 1-z$; ⁱⁱⁱ $2-x, 0.5+y, 0.5-z$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР регистрировали на приборе Bruker Avance III HD 400MHz [400 (¹H), 162 (³¹P), 101 МГц (¹³C)] в растворе ДМСО-*d*₆, в качестве стандарта использовали остаточные сигналы растворителя, в спектре ЯМР ³¹P – внешний стандарт, 85%-ную H₃PO₄. ИК спектры регистрировали на ИК Фурье-спектрометре Bruker Vertex 70 с приставкой НПВО на кристалле алмаза, спектральное разрешение ± 4 см^{–1}. Элементный анализ на С, Н, N проводили на приборе Carlo Erba 1106. Контроль за чистотой полученных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинах Сорбфил-А, элюент – ацетон–гексан (1:1), проявитель – пары иода, УФ детектор.

6-Амино-3-метил-4-(2,4-дихлорфенил)-2,4-дигидропирано[2,3-с]пиразол-5-карбонитрил (8). Смесь 1.79 г (0.01 моль) 2,4-дихлорбензальдегида, 0.66 г (0.01 моль) малононитрила, 0.98 г (0.01 моль) 3-метилпиразол-5-она, 15 мл EtOH и 2 капель морфолина кипятили при перемешивании 1.5 ч до образования осадка белого цвета. Осадок отфильтровывали, промывали EtOH и сушили при 80°C. Выход 2.44 г (74%), белый порошок. ИК спектр, ν , см^{–1}: 3483, 3248, 3111 (N–H), 2183 (C $\equiv$ N), 1639, 1587 (C=N, C=C). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 1.78 с (3H, CH₃), 5.05 с (1H, C⁴H), 7.02 уш. с (2H, NH₂), 7.21 д (1H, H⁶-Ar, ³*J* = 8.3 Гц), 7.39 д. д (1H, H⁵-Ar, ³*J* = 8.3, ⁴*J* = 2.0 Гц), 7.58 д (1H, H³-Ar, ⁴*J* = 2.0 Гц), 12.17 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C DEPTQ, δ_C , м. д.: 9.6* (CH₃), 33.1* (C⁴H), 55.2 (C⁵), 96.4 (C^{3a}), 120.4 (C $\equiv$ N), 128.1* (C⁵H-Ar), 128.9* (C⁶H-Ar), 132.15 (CCl, Ar), 132.17* (C³H, Ar), 132.8 (CCl, Ar), 135.5 (C¹Ar), 140.1 (C³), 154.9 (C^{7a}), 161.4 (C⁶). *Сигналы в противофазе. Найдено, %: С 52.40; Н 3.27; N 17.42. C₁₄H₁₀Cl₂N₄O. Вычислено, %: С 52.36; Н 3.14; N 17.45.

5-Метил-2-тиоксо-4-(2,4-дихлорфенил)-3,3-дициано-3,4-дигидро-[1,2]оксафосфинино[6,5-с]пиразол-2(6H)-тиолат пиридиния (9). Раствор P_4S_{10} (1.11 г, 2.5 ммоль) в абсолютном пиридине (20 мл) кипятили в течение 2 ч для образования аддукта $P_2S_5 \cdot 2C_5H_5N$. К полученному раствору аддукта добавляли раствор пирано[2,3-с]пиразола **8** (0.8 г, 2.5 ммоль) в 10 мл абсолютного пиридина. Смесь кипятили в течение 6 ч. После охлаждения реакционную смесь выливали в ледяную воду и аккуратно нейтрализовали 5%-ным раствором HCl до pH = 5. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой и перекристаллизовывали из абсолютного диоксана. Выход 11%, желтый порошок. Для проведения PCA бледно-желтые кристаллы получали перекристаллизацией из раствора в ацетоне путем медленного упаривания. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3417, 3202 (N–H), 2237 ($C \equiv N$), 1634, 1582 ($C=N$, $C=C$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.44 с (3H, CH_3), 4.56 д (1H, H^4 , $^3J_{PH} = 4.7$ Гц), 7.53 д (1H, H^6 -Ar, $^3J = 8.6$ Гц), 7.57 д. д (1H, H^5 -Ar, $^3J = 8.6$, $^4J = 1.7$ Гц), 7.83 д (1H, H^3 -Ar, $^4J = 1.7$ Гц), 8.00–8.04 м (2H, H^3 , H^5 , Py), 8.54 м (1H, H^4 , Py, АВ₂-система, $^3J = 7.7$ Гц), 8.90 д (2H, H^2 , H^6 , Py, $^3J = 5.6$ Гц), 12.19 уш. с (1H, NH). Сигнал протона NH^+ не проявляется, очевидно, вследствие дейтерообмена. Спектр ЯМР ^{13}C DEPTQ, δ_C , м. д.: 10.9* (CH_3), 41.5* уш. с (C^4H), 49.2 д (C^3 , $^1J_{PC} = 35.2$ Гц), 95.5 д (C^{4a} , $^3J_{PC} = 7.3$ Гц), 113.9 д ($C \equiv N$, $^2J_{PC} = 26.4$ Гц), 114.0 д ($C \equiv N$, $^2J_{PC} = 32.3$ Гц), 127.0* (C^3 , C^5 , Py), 128.1* (C^5 , Ar), 129.4* (C^3 , Ar), 132.2* (C^6 , Ar), 132.7 д (C^1 , Ar, $^3J_{PC} = 7.3$ Гц), 134.2 (C^2 , Ar), 134.9 (C^4 , Ar), 136.7 (C^5), 142.8* (C^2 , C^6 , Py), 145.6* (C^4 , Py), 155.0 д (C^{7a} , $^3J_{PC} = 5.9$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P : δ_P 99.47 м. д. Найдено, %: C 46.11; H 2.93; N 14.15. $C_{19}H_{14}Cl_2N_5OPS_2$. $M = 494.36$. Вычислено, %: C 46.16; H 2.85; N 14.17.

Рентгеноструктурный анализ выполняли на автоматическом четырехкружном дифрактометре Agilent Super Nova, Dual, Cu at zero, Atlas S2 при 99.9(3) К. Структура расшифрована прямым методом в комплексе программ Olex2 [28] и ShelXD [29] и уточнена с помощью пакета SHELXL [30]. Структура уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов по F^2 . Основные характеристики эксперимента и параметры элементарной ячейки **9**: габитус монокристалла призматический, размер кристалла

0.41×0.27×0.19 мм, моноклинная сингония, пространственная группа $P2_1/c$, $M = 494.34$; параметры элементарной ячейки: $a = 7.47020(10)$ Å, $b = 15.3486(2)$ Å, $c = 18.6525(3)$ Å, $\beta = 99.508(2)^\circ$, $V = 2109.26(5)$ Å³, $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 1.557$ г/см³, $\mu(CuK_\alpha) = 5.535$ мм⁻¹, $F(000) = 1008$; область углов съемки $\theta = 3.751$ – 76.150° , интервалы индексов отражений: $6 \leq h \leq -9$, $19 \leq k \leq -19$, $23 \leq l \leq -23$; число измеренных отражений – 21305, число независимых отражений – 4395 ($R_{\text{int}} = 0.0521$), число отражений с $I > 2\sigma(I)$ – 4138, число уточняемых параметров – 280, R -фактор [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0310$ ($wR_2 = 0.0835$), R -фактор по всем отражениям: $R_1 = 0.0327$ ($wR_2 = 0.0850$); GOOF по F^2 – 1.047; $\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}} = 0.475/-0.411$ eÅ⁻³. Некоторые длины связей и углы в структуре **9** представлены в табл. 2. Результаты PCA соединения **9** депонированы в Кембриджский банк структурных данных (CCDC 1861903).

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 4.5547.2017/8.9, В.В. Доценко и И.В. Аксенова), а также Президента РФ в рамках государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (грант № МК-3089.2018.3).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Myrboh B., Mecadon H., Rohman M.R., Rajbangshi M., Kharkongor I., Laloo B.M., Kharbangar I., Kshiar B. // Org. Prep. Proced. Int. 2013. Vol. 45. N 4. P. 253. doi 10.1080/00304948.2013.798566
2. Шаранин Ю.А., Гончаренко М.П., Литвинов В.П. // Усп. хим. 1998. Т. 67. № 5. С. 442; Sharanin Yu.A., Goncharenko M.P., Litvinov V.P. // Russ. Chem. Rev. 1998. Vol. 67. N 5. P. 393. doi 10.1070/RC1998v-067n05ABEH000371
3. Избранные методы синтеза и модификации гетероциклов / Под ред. В.Г. Карцева. М.: IBS PRESS, 2003. Т. 2. С. 534.
4. Advances in heterocyclic chemistry / Ed. A.R. Katritzky. Oxford: Academic Press, 2011. Vol. 103. P. 175.

5. Kozachenko A.P., Shablykin O.V., Gakh A.A., Rusanov E.B., Brovarets V.S. // *Heteroatom Chem.* 2010. Vol. 21. N 7. P. 492. doi 10.1002/hc.20638
6. Khalladi K., Touil S. // *J. Sulfur Chem.* 2012. Vol. 33. N 1. P. 27. doi 10.1080/17415993.2011.639021
7. Allouche F., Chabchoub F., Salem M., Kirsch, G. // *Synth. Commun.* 2011. Vol. 41. N 10. P. 1500. doi 10.1080/00397911.2010.486516
8. Нилов Д.Б., Кадушкин А.В., Соловьева Н.П., Шейнкер Ю.Н., Граник В.Г. // *ХГС.* 2004. № 1. С. 113; Nilov D.B., Kadushkin A.V., Solov'eva N.P., Sheinker Y.N., Granik V.G. // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2004. Vol. 40. N 1. P. 106. doi 10.1023/B:COHC.0000023777.35950.cd
9. Nilov D.B., Kadushkin A.V., Solov'eva N.P., Sedov A.L., Granik, V.G. // *Mendeleev Commun.* 1996. Vol. 6. N 5. P. 191. doi 10.1070/MC1996v006n05ABEH000640
10. Нилов Д.Б., Кадушкин А.В., Граник В.Г. // *Хим.-фарм. ж.* 2004. Т. 38. № 8. С. 42; Nilov D.B., Kadushkin A.V., Granik V.G. // *Pharm. Chem. J.* 2004. Vol. 38. N 8. P. 451. doi 10.1023/B:PHAC.0000048910.45523.b7
11. Elgazwy A.S.S.H., Soliman D.H. // *Open Conf. Proc. J.* 2013. Vol. 4. P.77. doi 10.2174/2210289201304010077
12. Gardelly M., Trimech B., Belkacem M.A., Harbach M., Abdelwahed S., Mosbah A., Bouajila J., Jannet H.B. // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2016. Vol. 26. N 10. P. 2450. doi 10.1016/j.bmcl.2016.03.108
13. Ali T.E., Assiri M.A., Abdel-Kariem S.M., Yahia I.S. // *J. Sulfur Chem.* 2018. doi 10.1080/17415993.2018.1455837
14. Mohamed N.R., Khaireldin N.Y., Fahmy A.F., El-Sayed A.A. // *J. Heterocycl. Chem.* 2013. Vol. 50. N 6. P. 1264. doi 10.1002/jhet.884
15. Younes S.H.H., Mohamed S.K., Albayati M.R. // *Arch. Pharm.* 2013. Vol. 346. N 10. P. 727. doi 10.1002/ardp.201300171
16. Younes S.H., Mohamed S.K., Abdelhamid A.A., Ghattas A.-B.A.G. // *Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res.* 2013. Vol. 23. N 2. P. 81.
17. Gholivand K., Ghaziani F., Shariatinia Z., Dorosti N., Mirshahi M., Sarikhani S. // *Med. Chem. Res.* 2012. Vol. 21. N 9. P. 2185. doi 10.1007/s00044-011-9737-7
18. Нифантьев Э.Е., Завалишина А.И. // *Усп. хим.* 1982. Т. 51. № 10. С. 1601; Nifant'ev E.E., Zavalishina A.I. // *Russ. Chem. Rev.* 1982. Vol. 51. N 10. P. 921. doi 10.1070/RC1982v051n10ABEH002932
19. Frank E., Wölfling J. // *Curr. Org. Chem.* 2007. Vol. 11. N 18. P. 1610. doi 10.2174/138527207783221228
20. Доценко В.В., Кривоколыско С.Г. // *ХГС.* 2012. № 12. С. 1987; Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G. // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2012. Vol. 48. N. 12. P. 1863. doi 10.1007/s10593-013-1220-6
21. Meisel M., Grunze H. // *Z. anorg. allg. Chem.* 1967. Bd 360. S. 277. doi 10.1002/zaac.19683600507
22. Bergman J., Pettersson B., Hasimbegovic V., Svensson P.H. // *J. Org. Chem.* 2011. Vol. 76. N 6. P. 1546. doi 10.1021/jo101865y
23. Maigali S.S., Abd-El-Maksoud M.A., Soliman F.M. // *Arch. Pharm.* 2011. Vol. 344. N 7. P. 442. doi 10.1002/ardp.201000341
24. Nasibullin I.O., Nemtarev A.V., Mironov V.F. // *Mendeleev Commun.* 2017. Vol. 27. N 2. P. 131. doi 10.1016/j.mencom.2017.03.007
25. Ávila-Zárraga J.G., Pérez I., Beristain E., Gavilan I., Romero M. // *Synth. Commun.* 2017. Vol. 47. N 4. P. 364. doi 10.1080/00397911.2016.1265651
26. Wawrzyniak P., Kindermann M.K., Thede G., Schulzke C., Jones P.G., Heinicke J.W. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017. Vol. 2017. N 29. P. 3580. doi 10.1002/ejic.201700770
27. Burgi H.-B., Dunitz J.D. *Structure correlation.* Weinheim: VCH, 1994. Vol. 2. P. 741.
28. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. // *J. Appl. Cryst.* 2009. Vol. 42. P. 339. doi 10.1107/S0021889808042726
29. Sheldrick G. M. // *Acta Crystallogr. (A).* 2008. Vol. 64. P. 112. doi 10.1107/S0108767307043930
30. Sheldrick G. M. // *Acta Crystallogr. (C).* 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218

Unexpected Result of Thiophosphorylation of 6-Aminopyrano[2,3-*c*]pyrazole-5-carbonitrile Derivative

V. V. Dotsenko^{a, b, *}, V. A. Dushenko^a, N. A. Aksenov^b, I. V. Aksenova^b, and E. E. Netreba^c

^a *Kuban State University, ul. Stavropolskaya 149, Krasnodar, 350040 Russia*

^{*}*e-mail: victor_dotsenko_@mail.ru*

^b *North Caucasian University, Stavropol, Russia*

^c *V.I. Vernadskii Taurida Academy of the Crimean Federal University, Simferopol, Russia*

Received March 21, 2019; revised March 21, 2019; accepted April 15, 2019

The reaction of 6-amino-3-methyl-4-(2,4-dichlorophenyl)-2,4-dihydropyrano[2,3-*c*]pyrazole-5-carbonitrile with phosphorus sulfide in boiling pyridine unexpectedly leads to the formation of a not previously described heterocyclic system – [1,2]oxaphosphinino[6,5-*c*]pyrazole derivative. Structure of the obtained compound was proved using 2D NMR spectroscopy and X-ray diffraction analysis.

Keywords: thiophosphorylation, phosphorus(V) sulfide, pyrano[2,3-*c*]pyrazoles, 1,2-oxaphosphinines