

УДК 547.741 + 543.51 + 543.54

МАСС-СПЕКТРЫ НОВЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ: XX.¹ ИССЛЕДОВАНИЕ 5-(ПРОП-2-ИН-1-ИЛСУЛЬФАНИЛ)- 1*H*-ПИРРОЛ-2-АМИНОВ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ ИОНИЗАЦИИ

© 2019 г. Л. В. Клыба*, Н. А. Недоля, Е. Р. Санжеева, О. А. Тарасова, В. А. Шагун

ФГБУН «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН», 664033, Россия, г. Иркутск, ул. Фаворского 1
*e-mail: klyba@irioch.irk.ru

Поступила в редакцию 23 мая 2019 г.

После доработки 23 октября 2019 г.

Принята к публикации 24 октября 2019 г.

Впервые изучены масс-спектры электронной (70 эВ) и химической (газ-реагент – метан) ионизации 1-[алкил, 2-(винилокси)этил]-5-(проп-2-ин-1-илсульфанил)-1*H*-пиррол-2-аминов. При ионизации электронами исследуемые соединения образуют устойчивые молекулярные ионы, распад которых протекает преимущественно по направлениям, характерным для распада M^{+} 7-[алкил, 2-(винилокси)этил]-2,7-дигидропиано[2,3-*b*]пиррол-6-аминов – продуктов их внутримолекулярной циклизации. В масс-спектрах присутствуют также пики ионов, образование которых возможно только при распаде неперегруппированного молекулярного иона. Основное направление фрагментации M^{+} обеих структур связано с разрывом связи $N_{\text{пирр}}-C_{\text{зам}}$ и образованием устойчивых ионов $[M - R^3]^+$ ($I_{\text{отн}}$ 85–100%) {за исключением *N,N*-диэтил- и *N,N*-дипропил-1-[2-(винилокси)этил]-5-(проп-2-ин-1-илсульфанил)-1*H*-пиррол-2-аминов}. Квантово-химические расчёты, выполненные с использованием метода B3LYP/6-311+G(d,p), согласуются с экспериментальными данными. При химической ионизации 5-(проп-2-ин-1-илсульфанил)-1*H*-пиррол-2-аминов в масс-спектрах доминируют пики M^{+} ($I_{\text{отн}}$ 65–100%) и протонированной молекулы $[M + H]^+$ ($I_{\text{отн}}$ 75–100%). Зарегистрированы масс-спектры химической ионизации 5-(проп-1-ин-1-илсульфанил)-1*H*-пиррол-2-аминов, образующихся в результате частичной (5–10%) термоиндуцируемой изомеризации 5-(проп-2-ин-1-илсульфанил)-1*H*-пиррол-2-аминов.

Ключевые слова: 1-[алкил, 2-(винилокси)этил]-5-(проп-2-ин-1-илсульфанил)-1*H*-пиррол-2-амины, электронная и химическая ионизация, масс-спектры, молекулярные ионы, внутримолекулярная циклизация, изомеризация, фрагментация, квантово-химические расчёты.

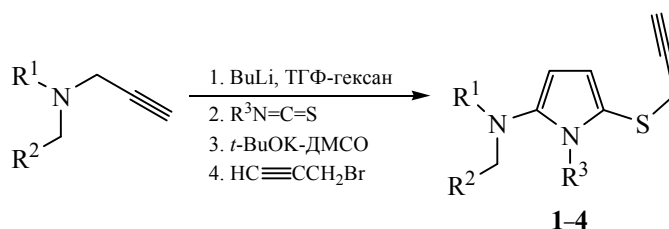
DOI: 10.1134/S0514749219120073

Пирролы и их производные – один из наиболее востребованных классов гетероциклических соединений, интерес к которым неуклонно растёт [2–6]. Широкий спектр биологической активности и разнообразное применение в различных областях (прежде всего в медицине, фармакологии, материаловедении, нелинейной оптике и супрамолекулярной химии) продолжают стимулировать поиск и разработку новых подходов и удобных общих методов синтеза пиррольных структур, и в первую очередь, новых полизамещённых пирролов с реакционноспособными и фармакофорными заместителями. Доказано, что введение в пиррольное ядро

гетероатомных заместителей (например, сульфанил- и аминогрупп) может кардинально изменять физические, химические и биологические свойства как самих пирролов, так и материалов на их основе [7–10]. Производные пирроламинов, как известно, обладают антибактериальной, противовирусной, противосудорожной, противовоспалительной, болеутоляющей, жаропонижающей и другими видами биологической активности [11, 12] и играют роль ключевых компонентов для конструирования разнообразных ДНК-связывающих лигандов, проявляющих антибиотические, противовирусные и онколитические свойства [13–16]. Однако отсутствие эффективных общих методов их синтеза значительно снижает их доступность и ассортимент [17, 18].

¹ Сообщение XIX см. [1].

Схема 1.



$R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{H}$; $R^3 = \text{Me}$ (**1a**), Et (**1b**), *i*-Pr (**1c**), *n*-Bu (**1d**), *s*-Bu (**1e**), $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{CH}_2$ (**1f**); $R^1 = \text{Et}$, $R^2 = \text{Me}$; $R^3 = \text{Et}$ (**2b**), *i*-Pr (**2c**), $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{CH}_2$ (**2f**); $R^1 = n\text{-Pr}$, $R^2 = \text{Et}$; $R^3 = \text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{CH}_2$ (**3f**); $R^1\text{-}R^2 = (\text{CH}_2)_4$; $R^3 = \text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{CH}_2$ (**4f**).

Насколько нам известно (кроме наших собственных работ [19, 20]), в литературе нет публикаций о пирролах, содержащих как амино-, так и алкилсульфанильные заместители, и, следовательно, об общих методах их синтеза. Открытый и систематически развиваемый нами концептуально новый общий подход к синтезу фундаментальных гетероциклов из доступных алленов или алкинов, изотиоцианатов и алкилирующих агентов [21–25] позволяет осуществлять быструю одnoreакторную сборку пиррольных структур с разнообразными, в том числе гетероатомными, заместителями в различных положениях пиррольного цикла [26–30]. Так, ранее неизвестные 1-[алкил, 2-(винилокси)этил]-5-(проп-2-ин-1-илсульфанил)-1*H*-пиррол-2-амины **1–4** – потенциальные субстанции лекарственных препаратов и/или их прекурсоры, мономеры и строительные блоки для многоцелевого органического синтеза – получены в одну препаративную стадию разработанной нами трёхкомпонентной реакцией литиированных пропаргиламинов, изотиоцианатов и пропаргилбромида (схема 1) [20].

В работе в продолжение систематических исследований масс-спектров новых классов функционализированных гетероциклов, включая пирролы [31–35], мы впервые изучили распад молекулярных ионов 1-[алкил, 2-(винилокси)этил]-5-(проп-2-ин-1-илсульфанил)-1*H*-пиррол-2-аминов **1–4** в условиях электронной (70 эВ) и химической (газ-реагент – метан) ионизации. Как оказалось, масс-спектры электронной ионизации соединений **1–3** в основном идентичны спектрам соответствующих 2,7-дигидротиопирано[2,3-*b*]пиррол-6-аминов **5** [1] – продуктов их термоиндуцируемой перегруппировки (схема 2) [20]. Следует отметить, что 3,6-дигидро-2*H*-тиено[2,3-*b*]пиррол-5-амины **6** и/или изомерные им 6*H*-тиено[2,3-*b*]пиррол-5-амины **6'**, образования которых также можно было ожидать, среди продуктов гетероциклизации не идентифицированы [20].

Общие пути фрагментации молекулярных ионов 5-(проп-2-ин-1-илсульфанил)-1*H*-пиррол-2-аминов (M^+) и 2,7-дигидротиопирано[2,3-*b*]пиррол-6-аминов (M_1^+) [1] и вероятные механизмы образования из них основных осколочных ионов представлены на схемах 3–5 и в табл. 1.

Схема 2.

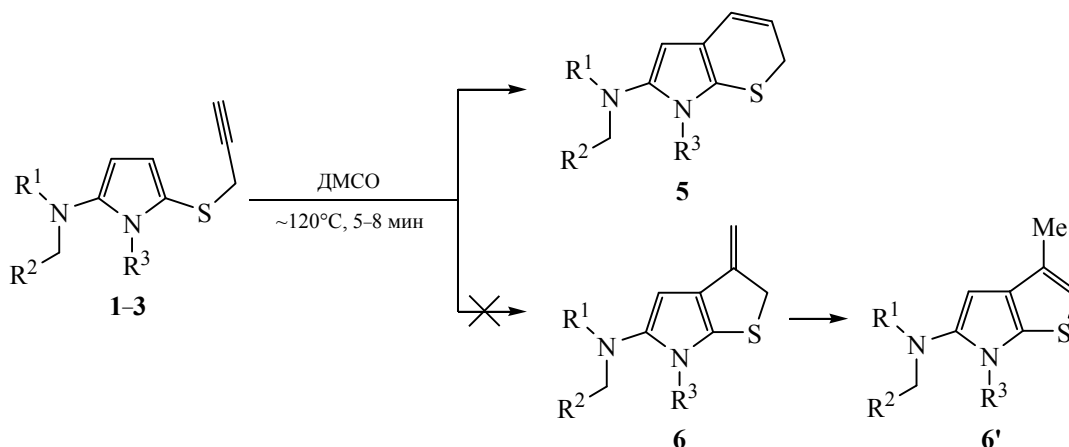
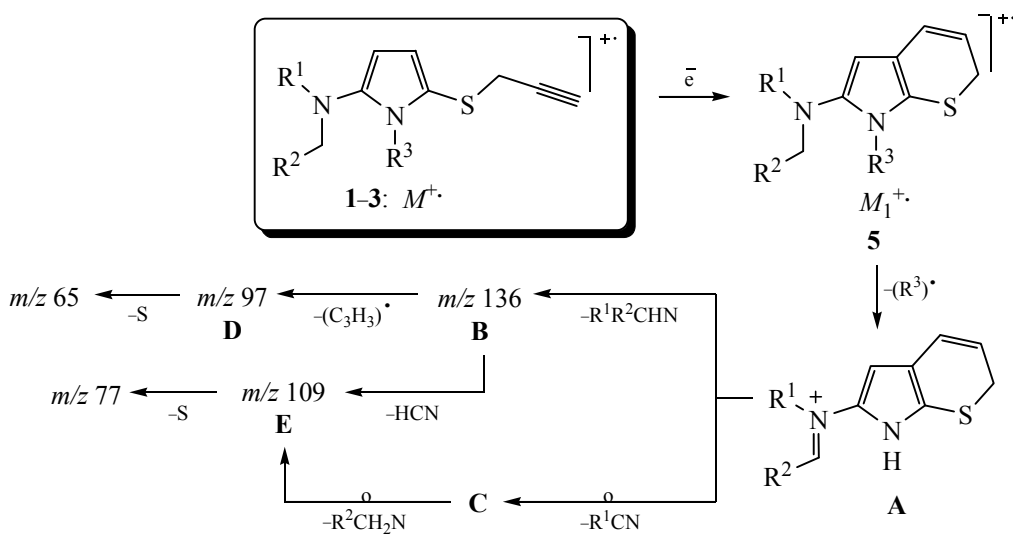


Схема 3.



Как и ранее описанные бициклические пиррол-6-амины **5** ($M_1^{+\bullet}$, $I_{\text{отн}}$ 27–100%) [1], исследуемые 1*H*-пиррол-2-амины **1–4** при ионизации электронами образуют устойчивые молекулярные ионы ($M^{+\bullet}$, $I_{\text{отн}}$ 41–100%), доминирующее направление фрагментации которых связано с разрывом связи N_{пирр}–C_{зам}, элиминированием заместителя R³ в виде радикала и образованием устойчивых ионов $[M - R^3]^+$ (ион **A**,

$I_{\text{отн}}$ 85–100%) {за исключением *N,N*-диэтил- и *N,N*-дипропил-1-[2-(винилокси)этил]-5-(проп-2-ин-1-илсульфанил)-1*H*-пиррол-2-аминов **2f** и **3f**}.

На примере соединения **1a** проведён квантово-химический анализ потенциальной возможности перегруппировки молекулярных ионов исследуемых 5-(проп-2-ин-1-илсульфанил)-1*H*-пиррол-

Схема 4.

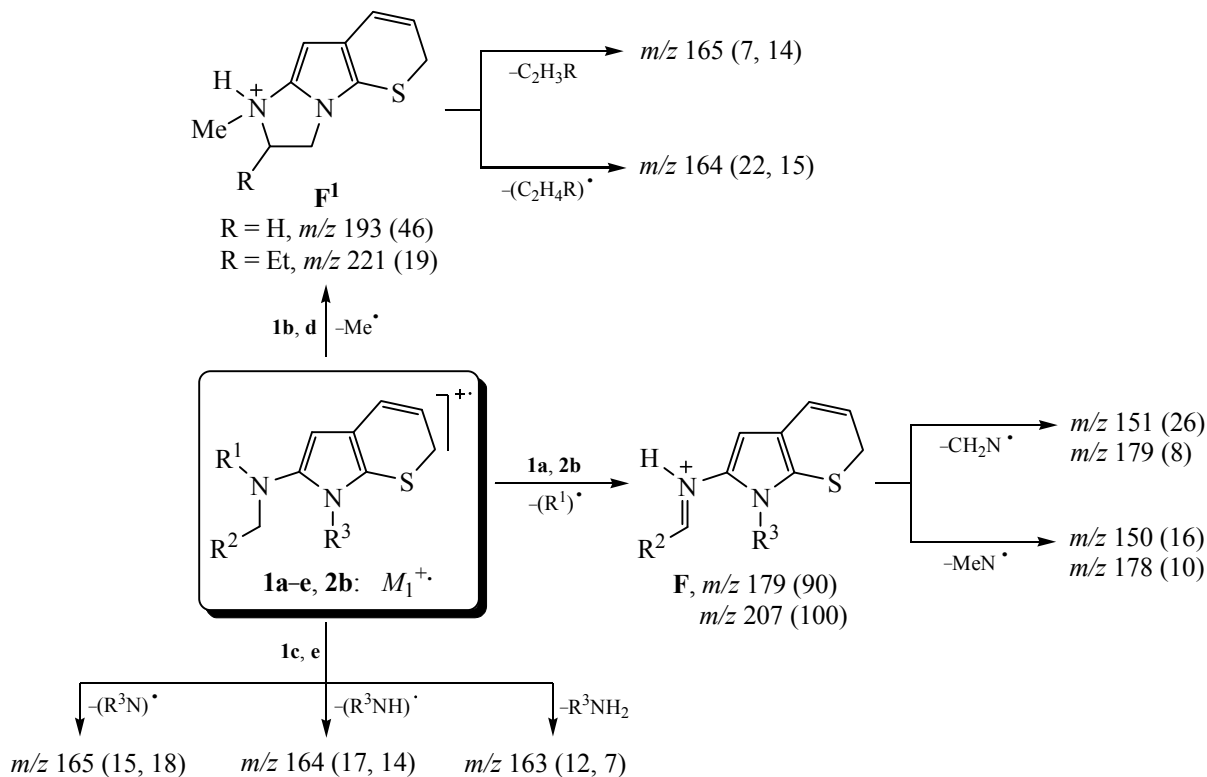
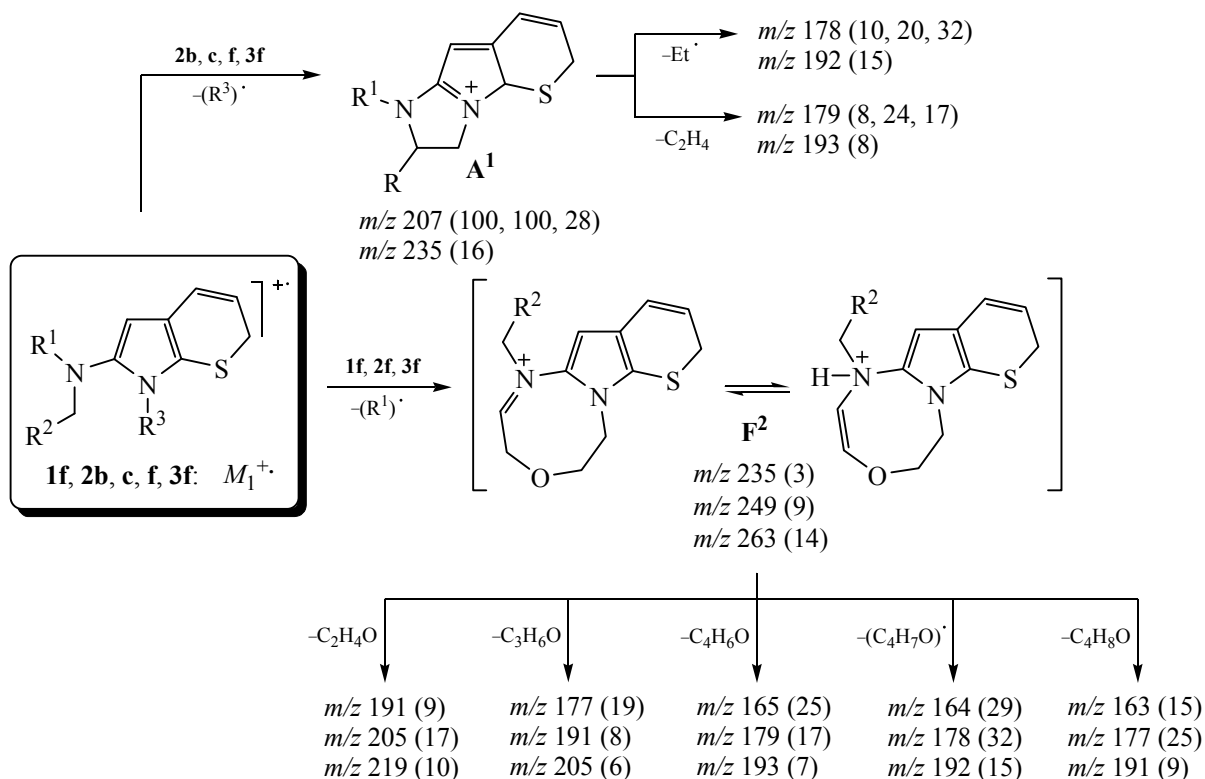


Схема 5.



2-аминов с образованием катион-радикалов 2,7-дигидротиопирано[2,3-*b*]пиррол-6-аминов **5** ($M_1^{+\bullet} \rightarrow M_1^{++}$) или 3,6-дигидро-2*H*-тиено[2,3-*b*]пиррол-5-аминов **6** ($M_1^{+\bullet} \rightarrow M_2^{++}$) (рис. 1) в условиях масс-

спектрометрического эксперимента. Исследование проводили с использованием метода ВЗЛР/6-311+G(d,p) [36]. Все расчёты выполнены в рамках программного комплекса GAUSSIAN-09 [37]. Ста-

Таблица 1. Общие характеристические ионы, генерируемые при фрагментации перегруппированного молекулярного иона $M_1^{+\bullet}$, в масс-спектрах 5-(проп-2-ин-1-илсульфанил)-1*H*-пиррол-2-аминов **1-3** (ионизация электронами, 70 эВ).

Ионы	<i>m/z</i> ($I_{\text{отн}}$, %)									
	1a	1b	1c	1d	1e	1f	2b	2c	2f	3f
$M_1^{+\bullet}$	194 (100)	208 (100)	222 (51)	236 (76)	236 (41)	250 (100)	236 (75)	250 (76)	278 (100)	306 (100)
$[M - R^3]^+$, A , A ¹	179 (90)	179 (92)	179 (100)	179 (100)	179 (100)	179 (85)	207 (100)	207 (100)	207 (28)	235 (16)
$[A - R^1R^2CHN]^+$, B , <i>m/z</i> 136	(20)	(51)	(45)	(38)	(36)	(59)	(5)	(9)	(35)	(23)
$[A - R^1CN]^+$, C	138 (49)	138 (44)	138 (42)	138 (37)	138 (34)	138 (37)	152 (29)	152 (11)	152 (24)	166 (7)
$[B - C_3H_3]^+$, D , <i>m/z</i> 97	(21)	(9)	(5)	(5)	(7)	(5)	(3)	(3)	(9)	(5)
$[B - HCN]^+$, E , <i>m/z</i> 109	(7)	(12)	(10)	(7)	(12)	(8)	(2)	(2)	(9)	(7)
$[E - S]^+$, <i>m/z</i> 77	(9)	(8)	(11)	(4)	(5)	(10)	(–)	(–)	(8)	(6)
$[D - S]^+$, <i>m/z</i> 65	(13)	(16)	(11)	(6)	(10)	(11)	(2)	(3)	(11)	(6)
$[M - R^1]^+$, F , F ¹ , F ²	179 (90) ^a	193 (46)	207 (2)	221 (19)	221 (–)	235 (3)	207 (100) ^a	221 (20)	249 (9)	263 (14) ^b

^a По массе совпадает с ионом **A**.

^b По массе совпадает с ионом $[M - C_2H_3O]^+$.

ционарные точки идентифицировали анализом матрицы Гессе. Поиск и локализацию переходных состояний проводили методом синхронного транзита QST [38]. Анализ частот колебаний в точке седла и соответствие критических точек градиентной линии, их соединяющей, проводили методом внутренней координаты реакции (IRC). Все полученные результаты относятся к газовой фазе.

Как показали расчёты, электронная ионизация соединения **1a** приводит к его структурной реорганизации, основным итогом которой является значительное уплощение скелета $M^{+\bullet}$ (рис. 1). Образующийся интермедиат молекулярного иона потенциально способен к термодинамически контролируемой внутримолекулярной циклизации, которую инициирует взаимодействие терминального или интернального атома углерода проп-2-ин-1-илсульфанильного фрагмента с пиррольным циклом. Экзотермичность процессов образования конденсированных молекулярных систем **5a** ($M^{+\bullet} \rightarrow M_1^{+\bullet}$) и **6a** ($M^{+\bullet} \rightarrow M_2^{+\bullet}$) (рис. 1) составляет соответственно 38.0 ккал/моль и 33.8 ккал/моль (табл. 2). Формирование шестичленного гетероцикла протекает через переходное состояние ПС1 (рис. 1) с преодолением барьера в 30.3 ккал/моль (табл. 2). Барьер альтернативного канала замыкания пятичленного цикла (ПС2, рис. 1) превышает значение ПС1 на 9.6 ккал/моль (табл. 2).

Таким образом, исходя из полученных термодинамических и кинетических характеристик, основным результатом инициируемой электронной ионизацией внутримолекулярной гетероциклизации 5-(проп-2-ин-1-илсульфанил)-1*H*-пиррол-2-амина (**1a**) должно быть образование интермедиата $M_1^{+\bullet}$, соответствующего катион-радикалу 2,7-дигидротиопирано[2,3-*b*]пиррол-6-амина (**5a**). Это согласуется с полученными экспериментальными данными.

В масс-спектрах 5-(проп-2-ин-1-илсульфанил)-1*H*-пиррол-2-аминов **1–4** также присутствуют пики

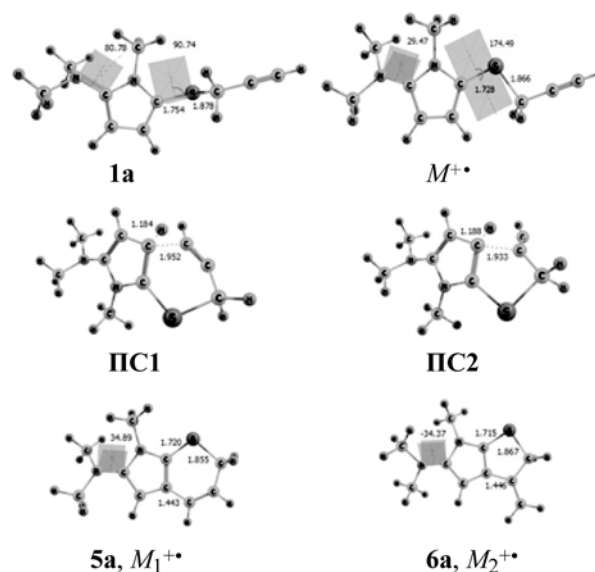
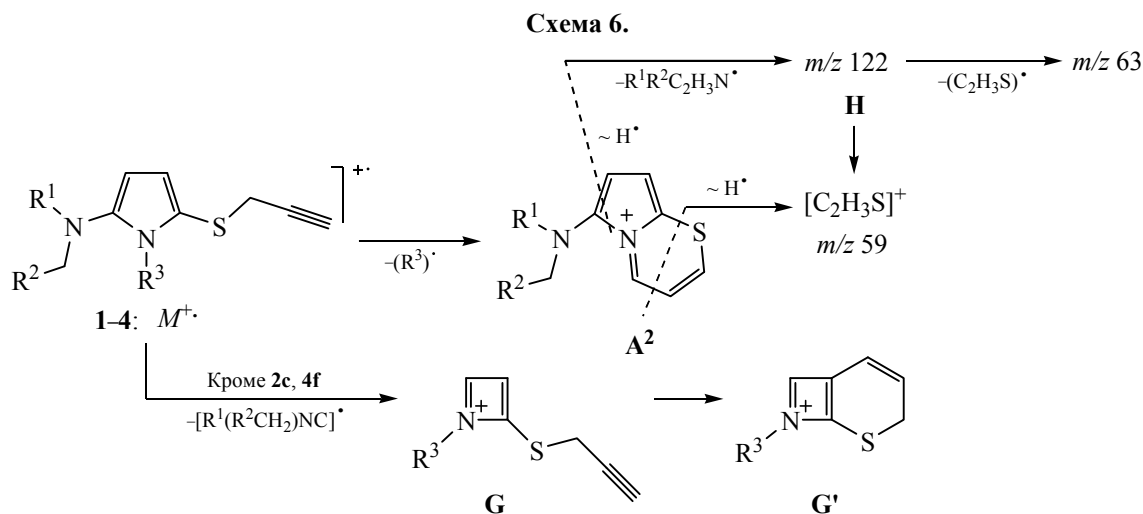


Рис. 1. Молекулярные структуры ключевых состояний процессов внутримолекулярной циклизации катион-радикала $M^{+\bullet}$ соединения **1a**, по данным метода В3LYP/6-311+G(d,p).

ионов, которые не наблюдались в спектрах 2,7-дигидротиопирано[2,3-*b*]пиррол-6-аминов **5** [1]. Их образование, вероятно, происходит из неперегруппированного молекулярного иона ($M^{+\bullet}$) соединений **1–4** (схема 6, табл. 3). В этом случае стабилизация иона $[M - R^3]^+$, возможно, происходит через образование 6-(амино)пирроло[2,1-*b*][1,3]тиазин-5-иевого иона **A**² (схема 6), дальнейшая фрагментация которого приводит к последовательному выбросу радикалов $R^1(R^2CH_2)NCH$ и C_2H_3S и появлению ионов с m/z 122 (ион **H**) и 63, пики которых отсутствуют в спектрах 2,7-дигидротиопирано[2,3-*b*]пиррол-6-аминов **5** [1]. Кроме того, для соединений **1–3** характерен выброс фрагмента $R^1(R^2CH_2)NC$ и образование иона $[M - R^1(R^2CH_2)NC]^+$, имеющего структуру азетицевого иона **G** (схема 6), пик которого также отсутствует в масс-спектрах соединений **5** [1]. Ион **G**, в свою очередь, может стабилизироваться в виде 2-тиа-8-азонийбицикло[4.2.0]-

Таблица 2. Относительная устойчивость (ΔG) и мнимые или наименьшие гармонические частоты ($i\omega/w_1$) ключевых состояний соединения **1a**, полученные в процессе формирования бициклических структур **5a** и **6a**, по данным расчёта методом В3LYP/6-311+G(d,p).

Структура	ΔG , ккал/моль	$i\omega/w_1$, cm^{-1}	Структура	ΔG , ккал/моль	$i\omega/w_1$, cm^{-1}
1a , $M^{+\bullet}$	0.0	28	ПС2	39.9	$-i696$
ПС1	30.3	$-i619$	6a , $M_2^{+\bullet}$	-33.8	59
5a , $M_1^{+\bullet}$	-38.0	65			



окта-1(8),4,6-триенового иона **G'** или иных гетероциклических структур. Для соединений **2f** и **3f** этот канал фрагментации молекулярного иона является основным ($I_{\text{отн}}$ 74 и 78% соответственно) (табл. 3).

Возможно, именно этим, т.е. доминированием конкурентного канала фрагментации неперегруппированного молекулярного иона, обусловлена низкая интенсивность пиков иона $[M - \text{R}^3]^+$, наблюдаемая в спектрах соединений **2f** ($I_{\text{отн}}$ 28%) и **3f** ($I_{\text{отн}}$ 16%) (табл. 3).

Поскольку предпринятая нами ранее попытка зациклизовать 2-(проп-2-ин-1-илсульфанил)-5-пирролидин-1-ил-1*H*-пиррол **4f** в соответствующий 2,7-дигидротиопирано[2,3-*b*]пиррол-6-амин **5** [20]

оказалась неудачной – был получен смолообразный продукт [20], то с большой долей вероятности можно предположить, что образование наблюдаемых в масс-спектре соединения **4f** ионов происходит из неперегруппированного молекулярного иона. При фрагментации M^+ соединения **4f** основной вклад в полный ионный ток вносят ионы, образующиеся при отрыве 2-(винилокси)-этильного (ион A^2) и пирролидинового (ион с m/z 206) радикалов, а также осколочные ионы, образующиеся при их дальнейшей деградации (схема 7).

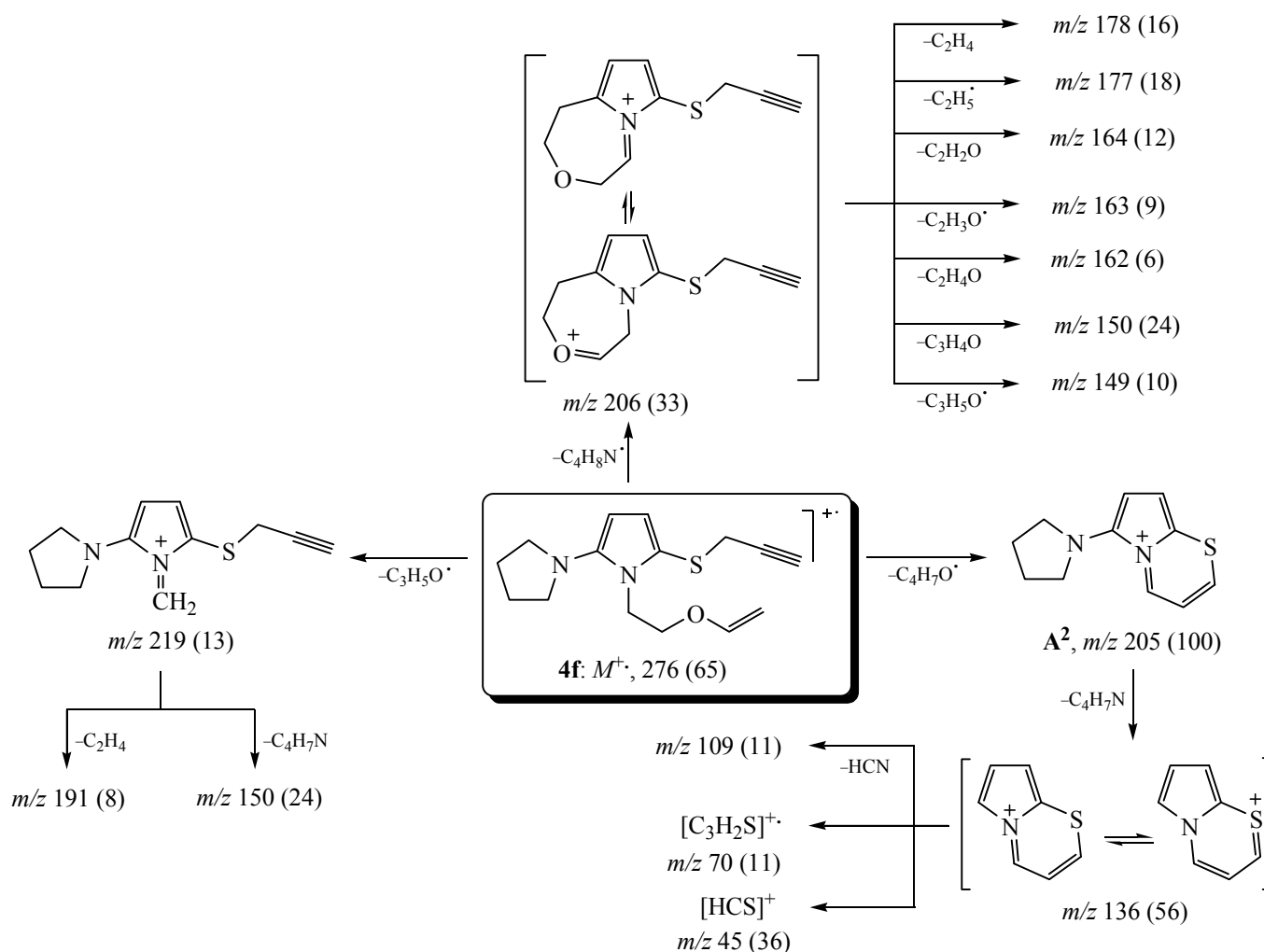
При электронной ионизации молекулярные ионы (M^+) исследуемых 5-(проп-2-ин-1-илсульфанил)-1*H*-пиррол-2-аминов (кроме соединения **4f**) перегруппировываются преимущественно в соответ-

Таблица 3. Основные характеристические ионы, генерируемые при фрагментации молекулярного иона M^+ , в масс-спектрах 5-(проп-2-ин-1-илсульфанил)-1*H*-пиррол-2-аминов **1–4** (ионизация электронами, 70 эВ).

Ионы	m/z ($I_{\text{отн}}$, %)										
	1a	1b	1c	1d	1e	1f	2b	2c	2f	3f ^a	4f
M^+	194 (100)	208 (100)	222 (51)	236 (76)	236 (41)	250 (100)	236 (75)	250 (76)	278 (100)	306 (100)	276 (75)
$[M - \text{R}^3]^+$, A^2	179 (90)	179 (92)	179 (100)	179 (100)	179 (100)	179 (85)	207 (100)	207 (100)	207 (28)	235 (16)	205 (100)
$[M - \text{R}^1(\text{R}^2\text{CH}_2)\text{NC}]^+$, G	138 (49)	152 (30)	166 (7)	180 (18)	180 (21)	194 (34)	152 (29)	166 (–)	194 (74)	194 (78)	194 (–)
$[\text{A}^2 - \text{R}^1(\text{R}^2\text{CH}_2)\text{NCH}]^+$, H , m/z 122	(15)	(29)	(18)	(14)	(14)	(26)	(7)	(7)	(17)	(8)	(12)
$[\text{C}_2\text{H}_3\text{S}]^+$, m/z 59	(26)	(22)	(8)	(9)	(9)	(21)	(5)	(4)	(17)	(14)	(13)
m/z 63	(22)	(18)	(8)	(7)	(6)	(13)	(4)	(4)	(7)	(5)	(7)

^a В спектре также присутствуют пики иона $[M - \text{C}_2\text{H}_5]^+$, m/z 277 ($I_{\text{отн}}$ 15%), и иона с m/z 247 ($I_{\text{отн}}$ 9%).

Схема 7.



вующие катион-радикалы ($M_1^{+\bullet}$) 2,7-дигидропиано[2,3-*b*]пиррол-6-аминов **5**. Основное направление распада обеих структур связано с разрывом связи $N_{\text{пирр}}-C_{\text{зам}}$ и образованием иона $[M - R^3]^+$ (ионы **A**, **A**¹ и **A**²).

При химической ионизации 5-(проп-2-ин-1-илсульфанил)-1*H*-пиррол-2-аминов **1–4** метаном, как и в случае 2,7-дигидропиано[2,3-*b*]пиррол-6-аминов **5** [1], в масс-спектрах доминируют пики M^+ ($I_{\text{отн}}$ 65–100%) и протонированного молекулярного иона $[M + H]^+$ ($I_{\text{отн}}$ 75–100%) (табл. 4). Наряду с ними в спектрах регистрируются ионы $[M + C_2H_5]^+$ ($I_{\text{отн}}$ 5–11%), образующиеся по механизму электрофильного присоединения, и ионы $[M - H]^+$ ($I_{\text{отн}}$ 8–25%), $[M - S]^+$ ($I_{\text{отн}}$ 5–15%) (для соединений **1b**, **c**, **f**), $[M - R^3]^+$ ($I_{\text{отн}}$ 3–13%) (для соединений **1a–d**, **2b**, **c**), $[(M + H) - (R^3 - H)]^+$ ($I_{\text{отн}}$ 4–13%) (для соединений **1c**, **f**, **2c**), $[(M + H) - R^3]^+$ ($I_{\text{отн}}$

3–9%) (для соединений **1a**, **c**, **f**, **2b**, **c**, **f**), $[(M + H) - CH_3]^+$ ($I_{\text{отн}}$ 4–7%) (для соединений **1a–f**), $[M - CH_3]^+$ ($I_{\text{отн}}$ 4–10%) (кроме **4f**), $[(M + H) - C_3H_3S]^+$ ($I_{\text{отн}}$ 5–10%) (для соединений **1f** и **2**), вклад которых, как видно из значений интенсивности их пиков, невелик. Кроме этого, в масс-спектрах 1-[(2-винилокси)-этил]замещённых соединений **1f** и **2f** наблюдаются ионы $[M - C_2H_3O]^+$ [m/z 207 ($I_{\text{отн}}$ 7%) и m/z 235 ($I_{\text{отн}}$ 6%)].

Спектры химической ионизации исследуемых 5-(проп-2-ин-1-илсульфанил)-1*H*-пиррол-2-аминов во многом совпадают со спектрами соответствующих 2,7-дигидропиано[2,3-*b*]пиррол-6-аминов **5** [1], за исключением отдельных моментов. Так, для некоторых соединений наблюдается отрыв радикала C_3H_3S . Для соединения **1a** – это ион $[(M + C_2H_5) - C_3H_3S]^+$, для соединений **1f**, **2** – ион $[(M + H) - C_3H_3S]^+$.

Таблица 4. Основные характеристические ионы в масс-спектрах 5-(проп-2-ин-1-илсульфанил)-1*H*-пиррол-2-аминов **1–4** (химическая ионизация, газ-реагент – метан).

Ионы	<i>m/z</i> (<i>I</i> _{отн} , %)									
	1a ^a	1b	1c	1d ^b	1f ^c	2b	2c ^d	2f	3f ^e	4f ^f
<i>M</i> ⁺	194 (98)	208 (100)	222 (100)	236 (87)	250 (65)	236 (98)	250 (98)	278 (77)	306 (82)	276 (81)
[<i>M</i> + H] ⁺	195 (100)	209 (98)	223 (75)	237 (100)	251 (100)	237 (100)	251 (100)	279 (100)	307 (100)	277 (100)
[<i>M</i> + C ₂ H ₅] ⁺	223 (11)	237 (7)	251 (5)	265 (8)	279 (8)	265 (8)	279 (8)	307 (6)	335 (10)	305 (8)
[<i>M</i> – H] ⁺	193 (16)	207 (18)	221 (11)	235 (24)	249 (8)	235 (24)	249 (25)	277 (21)	305 (16)	275 (16)
[<i>M</i> – CH ₃] ⁺	179 (5)	193 (5)	207 (4)	221 (4)	235 (5)	221 (6)	235 (10)	263 (5)	291 (5)	261 (–)
[<i>M</i> – S] ⁺	162 (–)	176 (5)	190 (14)	204 (–)	218 (15)	204 (–)	218 (–)	246 (–)	274 (–)	244 (–)
[<i>M</i> – R ³] ⁺	179 (5) ^g	179 (4)	179 (13)	179 (3)	179 (–)	207 (7)	207 (8)	207 (–)	235 (–)	205 (–)
[(<i>M</i> + H) – CH ₃] ⁺⁺	180 (6)	194 (7)	208 (7)	222 (5)	236 (4)	222 (–)	236 (–)	264 (–)	292 (–)	262 (–)
[(<i>M</i> + H) – R ³] ⁺⁺	180 (6) ^h	180 (–)	180 (3)	180 (–)	180 (6)	208 (9)	208 (5)	208 (5)	236 (–)	206 (–)
[(<i>M</i> + H) – (R ³ – H)] ⁺	181 (–)	181 (–)	181 (13)	181 (–)	181 (6)	209 (–)	209 (4)	209 (–)	237 (–)	207 (–)
[(<i>M</i> + H) – C ₃ H ₃ S] ⁺⁺	124 (–)	138 (–)	152 (–)	166 (–)	180 (6) ⁱ	166 (10)	180 (10)	208 (5) ⁱ	236 (–)	206 (–)

^a В спектре также присутствует пик иона [(*M* + C₂H₅) – C₃H₃S]⁺⁺, *m/z* 152 (*I*_{отн} 14%).

^b В спектре также присутствует пик иона [(*M* + H) – C₃H₇]⁺⁺, *m/z* 194 (*I*_{отн} 3%).

^c В спектре также присутствуют пики ионов [*M* – C₂H₃O]⁺, *m/z* 207 (*I*_{отн} 16%), и [*M* – C₃H₆O]⁺, *m/z* 192 (*I*_{отн} 6%).

^d В спектре также присутствует пик иона [(*M* + H) – C₂H₅]⁺⁺, *m/z* 222 (*I*_{отн} 10%).

^e По массе ион [*M* – C₂H₃O]⁺, *m/z* 263 (*I*_{отн} 10%), совпадает с ионом [*M* – C₃H₇]⁺, а ион [(*M* + H) – C₂H₃O]⁺⁺, *m/z* 264 (*I*_{отн} 5%), – с ионом [(*M* + H) – C₃H₇]⁺⁺.

^f В спектре также присутствуют пики ионов [*M* – C₂H₃O]⁺, *m/z* 233 (*I*_{отн} 11%), и [*M* – C₄H₇N]⁺, *m/z* 208 (*I*_{отн} 9%).

^g По массе совпадает с ионом [*M* – CH₃]⁺.

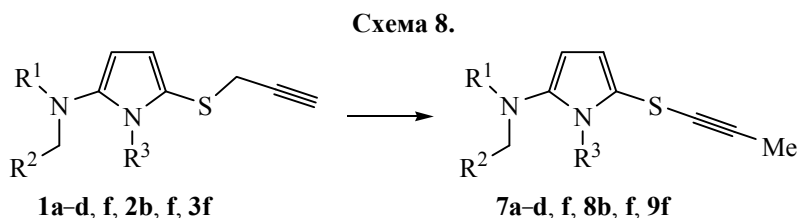
^h По массе совпадает с ионом [(*M* + H) – CH₃]⁺⁺.

ⁱ По массе совпадает с ионом [(*M* + H) – R³]⁺⁺.

Следует отметить, что при регистрации спектров химической ионизации 5-(проп-2-ин-1-илсульфанил)-1*H*-пиррол-2-аминов наблюдается их частичная (5–10%) термоиндуцируемая изомеризация в соответствующие 5-(проп-1-ин-1-илсульфанил)-1*H*-пиррол-2-амины **7a–d**, **f**, **8b**, **f**, **9f** (схема 8), для которых записаны индивидуальные масс-спектры.

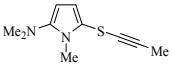
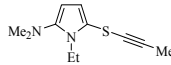
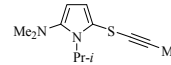
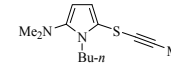
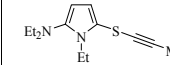
Основные характеристические ионы в масс-спектрах и общая картина образования осколочных ионов представлены в таблицах 5 и 6 и на схеме 9.

При химической ионизации 5-(проп-1-ин-1-илсульфанил)-1*H*-пиррол-2-аминов **7a–d**, **f**, **8b**, **f**, **9f** в масс-спектрах также доминируют пики *M*⁺ (*I*_{отн}



1, 7: R¹ = Me, R² = H; R³ = Me (**a**), Et (**b**), *i*-Pr (**c**), *n*-Bu (**d**), CH₂=CHOCH₂CH₂ (**f**); **2, 8:** R¹ = Et, R² = Me; R³ = Et (**b**), CH₂=CHOCH₂CH₂ (**f**); **3, 9:** R¹ = *n*-Pr, R² = Et; R³ = CH₂=CHOCH₂CH₂ (**f**).

Таблица 5. Основные характеристические ионы в масс-спектрах 5-(проп-1-ин-1-илсульфанил)-1*H*-пиррол-2-аминов **7a–d**, **8b** (химическая ионизация, газ-реагент – метан).

Ионы	<i>m/z</i> (<i>I</i> _{отн} , %)				
	 7a	 7b	 7c	 7d ^a	 8b ^b
<i>M</i> ⁺	194 (100)	208 (100)	222 (100)	236 (100)	236 (100)
[<i>M</i> + H] ⁺	195 (69)	209 (82)	223 (72)	237 (73)	237 (75)
[<i>M</i> + C ₂ H ₅] ⁺	223 (3)	237 (3)	251 (4)	265 (–)	265 (6)
[<i>M</i> – H] ⁺	193 (12)	207 (14)	221 (14)	235 (14)	235 (16)
[<i>M</i> – C ₃ H ₃] ⁺	155 (62)	169 (73)	183 (56)	197 (9)	197 (19)
[<i>M</i> – S] ⁺	162 (12)	176 (11)	190 (13)	204 (–)	204 (–)
[(<i>M</i> + H) – C ₃ H ₃] ⁺	156 (50)	170 (63)	184 (68)	198 (–)	198 (14)
[(<i>M</i> + H) – C ₃ H ₃ S] ⁺	124 (33)	138 (40)	152 (30)	166 (67)	166 (5)
[(<i>M</i> + H) – S] ⁺	163 (–)	177 (9)	191 (15)	205 (–)	205 (–)
[(<i>M</i> + C ₂ H ₅) – C ₃ H ₃] ⁺	184 (12)	198 (14)	212 (13)	226 (–)	226 (–)
[(<i>M</i> + C ₂ H ₅) – C ₃ H ₃ S] ⁺	152 (13)	166 (17)	180 (14)	194 (12)	194 (–)
[<i>M</i> – R ¹ (R ² CH ₂)N] ⁺	150 (10)	164 (7)	178 (–)	192 (–)	164 (11)

^a В спектре также присутствуют пики ионов [*M* – C₃H₇]⁺, *m/z* 193 (*I*_{отн} 8%), [(*M* + H) – C₄H₈]⁺, *m/z* 181 (*I*_{отн} 16%), и [*M* – R³]⁺, *m/z* 179 (*I*_{отн} 6%).

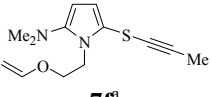
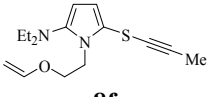
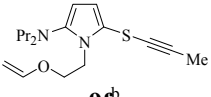
^b В спектре также присутствуют пики ионов [*M* – Me]⁺, *m/z* 221 (*I*_{отн} 9%), и [*M* – C₂H₄]⁺, *m/z* 208 (*I*_{отн} 15%).

78-100%) и протонированной молекулы [*M* + H]⁺ (*I*_{отн} 63–97%) (табл. 5 и 6). Наряду с ними в спектрах регистрируются пики ионов [*M* + C₂H₅]⁺ (*I*_{отн} 2–10%), образующихся по механизму электрофильного присоединения. Отличительной особенностью масс-спектров химической ионизации 5-(проп-1-ин-1-илсульфанил)-1*H*-пиррол-2-аминов является присутствие в них пиков ионов, обусловленных элиминированием радикала CH₃C≡C как из молекулярного иона (*I*_{отн} 9–73%), так и из ионов [*M* + H]⁺ (*I*_{отн} 14–68%) (кроме соединений **7e**, **f**, **8f**) и [*M* + C₂H₅]⁺ (*I*_{отн} 12–14%) (для соединений **7a–c**). Протекает также процесс отрыва аминного заместителя из молекулярного иона с образованием иона [*M* – R¹(R²CH₂)N]⁺ (*I*_{отн} 5–28%) (кроме соединений **7c**, **e**). Пики этих ионов отсутствуют в спектрах химической ионизации 5-(проп-2-ин-1-илсульфанил)-1*H*-пиррол-2-аминов и 2,7-дигидротиопирано[2,3-*b*]пиррол-6-аминов **5** [1]. В свою очередь, в спектрах 5-(проп-1-ин-1-илсульфанил)-1*H*-пиррол-2-аминов отсутствуют пики ионов [*M* – CH₃]⁺ и [*M* – R³]⁺, характерные для спектров 5-(проп-2-ин-1-илсульфанил)-1*H*-пиррол-2-аминов. Кроме того, для 1*H*-пиррол-2-аминов **7f**, **8f**, **9f** характерно образование

осколочных ионов [*M* – C₂H₃O]⁺ (*I*_{отн} 14–29%) и [(*M* + H) – C₂H₃O]⁺ (*I*_{отн} 11–28%), связанных с деструкцией 1-[2-(винилокси)этильного] заместителя, и ионов [(*M* + C₂H₅) – R³]⁺ (*I*_{отн} 10–28%), а также ионов [(*M* + H) – R³]⁺ (*I*_{отн} 100 и 100%) и [*M* – R³N]⁺ (*I*_{отн} 18 и 13%) – для соединений **7f**, **8f**.

Впервые записаны и проанализированы масс-спектры электронной и химической ионизации 5-(проп-2-ин-1-илсульфанил)-1*H*-пиррол-2-аминов **1–4**. В спектрах электронной ионизации присутствуют пики двух серий ионов, образование которых возможно при распаде молекулярных ионов исследуемых соединений **1–4** (*M*⁺) и 2,7-дигидротиопирано[2,3-*b*]пиррол-6-аминов **5** (*M*₁⁺) – продуктов их внутримолекулярной циклизации, инициируемой электронами, что согласуется с данными квантово-химических расчётов. Основное направление деградации обоих молекулярных ионов (*M*⁺ и *M*₁⁺) связано с разрывом связи N_{пирр}–C_{зам} и образованием иона [*M* – R³]⁺. Выброс радикала R³ катион-радикалом *M*₁⁺ приводит к *N*-алкил-*N*-метил-2,7-дигидротиопирано[2,3-*b*]пиррол-6-аминиевым ионам **A** (схема 3) и/или 2,3,4а,6-тетра-

Таблица 6. Основные характеристические ионы в масс-спектрах 5-(проп-1-ин-1-илсульфанил)-1-(2-(винилокси)этил)-1*H*-пиррол-2-аминов **7f**, **8f**, **9f** (химическая ионизация, газ-реагент – метан).

Ионы	<i>m/z</i> (<i>I</i> _{отн.} , %)		
	 7f^a	 8f	 9f^b
<i>M</i> ⁺	250 (100)	278 (78)	306 (100)
[<i>M</i> + H] ⁺	251 (63)	279 (68)	307 (97)
[<i>M</i> + C ₂ H ₅] ⁺	279 (2)	307 (8)	335 (10)
[<i>M</i> – H] ⁺	249 (11)	277 (6)	305 (18)
[<i>M</i> – C ₃ H ₃] ⁺	211 (11)	239 (11)	267 (14)
[<i>M</i> – C ₂ H ₃ O] ⁺	207 (29)	235 (22)	263 (14)
[<i>M</i> – R ¹ (R ² CH ₂)N] ⁺	206 (28)	206 (5)	206 (11)
[<i>M</i> – R ³ N] ⁺	165 (18)	193 (13)	221 (–)
[<i>M</i> H – C ₃ H ₃] ⁺⁺	212 (–)	240 (–)	268 (33)
[(<i>M</i> + H) – R ³] ⁺⁺	180 (100)	208 (100)	236 (–)
[(<i>M</i> + H) – C ₂ H ₃ O] ⁺⁺	208 (28)	236 (12)	264 (11)
[(<i>M</i> + C ₂ H ₅) – R ³] ⁺⁺	208 (28) ^c	236 (12) ^c	264 (11) ^c

^a В спектре также присутствует пик иона [(*M* + H) – C₃H₇O]⁺⁺, *m/z* 192 (*I*_{отн.} 18%).

^b В спектре также присутствуют пики ионов [(*M* + C₂H₅) – C₃H₆]⁺, *m/z* 293 (*I*_{отн.} 30%), и [(*M* + C₂H₅) – C₃H₇]⁺, *m/z* 292 (*I*_{отн.} 18%).

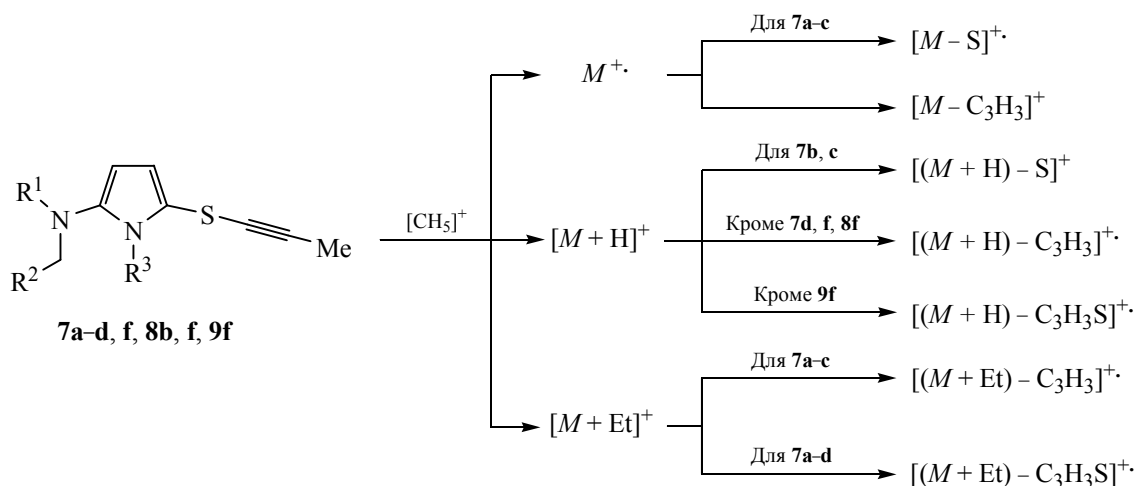
^c По массе совпадает с ионом [(*M* + H) – C₂H₃O]⁺⁺.

гидро-1*H*-тиопирано[3',2':4,5]пирроло[1,2-*a*]имидазол-4-иевым ионам **A¹** (схема 5). Стабилизация иона [*M* – R³]⁺, генерируемого из неперегруппированного молекулярного иона (*M*⁺), вероятно, происходит с образованием 6-(амино)пирроло[2,1-*b*]-[1,3]тиазин-5-иевого иона **A²** (схема 6). Для *M*⁺⁺

соединений **1–3** характерен также выброс радикала R¹(R²CH₂)NC.

Масс-спектры химической ионизации 5-(проп-2-ин-1-илсульфанил)-1*H*-пиррол-2-аминов **1–3** в основном также качественно схожи с масс-спект-

Схема 9.



рами соответствующих 2,7-дигидротиопирано[2,3-*b*]пиррол-6-аминов **5** [1]. В то же время химическая ионизация соединений **1–3** сопровождается частичной (5–10%) изомеризацией в соответствующие 5-(проп-1-ин-1-илсульфанил)-1*H*-пиррол-2-амины **7–9**.

Присутствие в спектрах электронной ионизации пиков ионов $[M - R^1(R^2CH_2)NC]^+$, ионов с *m/z* 63 и 59, а при химической ионизации метаном – образование 5-(проп-1-ин-1-илсульфанил)-1*H*-пиррол-2-аминов **7–9**, являются аналитическими признаками 5-(проп-2-ин-1-илсульфанил)-1*H*-пиррол-2-аминов **1–3**.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Масс-спектры положительных ионов электронной ионизации (70 эВ) исследуемых соединений зарегистрированы на приборе Shimadzu GCMS-QP5050A с системой прямого ввода образца DI-50 (масс-анализатор квадрупольный, диапазон детектируемых масс 34-650 Да). Температуру ионного источника и ввода образца подбирали так, чтобы обеспечить получение качественного масс-спектра, исключив при этом термическую деструкцию вещества.

Масс-спектры химической ионизации положительных ионов зарегистрированы на приборе Agilent 5975C, газ-реагент - метан. Ввод образцов осуществляли через хроматограф Agilent 6890N. Разделение осуществляли на хроматографической колонке HP-5MS (30 м×0.25 мм×0.25 мкм) при постоянной скорости потока, газ-носитель – гелий, режим программирования: от 60 до 180°C со скоростью 5 град/мин.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Клыба Л.В., Недоля Н.А., Санжеева Е.Р., Тарасова О.А. *ЖОрХ*. **2019**, 55, 930.
2. Sundberg R.J. *Compr. Heterocycl. Chem.* **1984**, 4, 313.

3. Gribble G.W. *Compr. Heterocycl. Chem. II*. **1996**, 2, 207.
4. d'Ischia M., Napolitano A., Pezzella A. *Compr. Heterocycl. Chem. III*. **2008**, 3, 353.
5. Joshi S.D., More U.A., Kulkarni V.H., Aminabhav T.M. *Curr. Org. Chem.* **2013**, 17, 2279. doi 10.2174/13852728113179990040
6. Baumann M., Baxendale I.R., Ley S.V., Nikbin N. *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, 7, 442. doi 10.3762/bjoc.7.57
7. Domingo V.M., Brillas E., Torrelles X., Rius J., Julia L. *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 8236. doi 10.1021/jo010514w
8. Rosa A., Ricciardi G., Baerends E.J., Zimin M., Rodgers M.A.J., Matsumoto S., Ono N. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 6609. doi 10.1021/ic050838t
9. Cirrincione G., Almerico A.M., Aiello E., Dattolo G. *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*. Ed. Taylor E.C. J. Wiley: New York, **1992**, 48, part 2, 299. doi 10.1002/9780470187340.ch3
10. Marcotte F.-A., Lubell W.D. *Org. Lett.* **2002**, 4, 2601. doi 10.1021/ol0262690
11. Unverferth K., Engel J., Höfgen N., Rostock A., Günther R., Lankau H.-J., Menzer M., Rolf A., Liebscher J., Müller B., Hofmann H. *J. Med. Chem.* **1998**, 41, 63. doi 10.1021/jm970327j
12. Iaroshenko V.O., Wang Y., Sevenard D.N., Volochnyuk D.M. *Synthesis*. **2009**, 1851. doi 10.1055/s-0029-1216640
13. Ong C.W., Yang Y.-T., Liu M.-C., Fox K.R., Liu P.H., Tung H.-W. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, 10, 1040. doi 10.1039/C1OB06803B
14. Pućkowska A., Midura-Nowaczek K., Bruzgo I. *Acta Polon. Pharmaceutica*. **2008**, 65, 213.
15. Baraldi P.G., Zaid A.N., Preti D., Fruttarolo F., Tabrizi M.A., Iaconinoto A., Pavani M.G., Carrion M.D., Cara C.L.L., Romagnoli R. *Arkivoc*. **2006**, vii, 20. doi 10.3998/ark.5550190.0007.704
16. Broyles S.S., Kremer M., Knutson B.A. *J. Virol.* **2004**, 78, 2137. doi 10.1128/JVI.78.4.2137-2141.2004
17. Chien T.-C., Meade E.A., Hinkley J.M., Townsend L.B. *Org. Lett.* **2004**, 6, 2857. doi 10.1021/ol049207d
18. Nair V., Vinod A.U., Rajesh C.A. *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 4427. doi 10.1021/jo001714v
19. Tarasova O.A., Nedolya N.A., Vvedensky V.Yu., Brandsma L., Trofimov B.A. *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 7241. doi 10.1016/S0040-4039(97)01680-8
20. Nedolya N.A., Tarasova O.A., Albanov A.I., Trofimov B.A. *Synthesis*. **2016**, 48, 4278. doi 10.1055/s-0035-1561492
21. Brandsma L., Nedolya N.A., Tarasova O.A., Trofimov B.A. *XTC*. **2000**, 1443. [Brandsma L., Nedolya N.A., Tarasova O.A., Trofimov B.A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2000**, 36, 1241.]
22. Brandsma L., Nedolya N.A. *Synthesis*. **2004**, 735. doi 10.1055/s-2004-816005

23. Недоля Н.А., Трофимов Б.А. *ХГС*. **2013**, 166. [Nedolya N.A., Trofimov B.A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2013**, 49, 152.] doi 10.1007/s10593-013-1236-y
24. Nedolya N.A., Tarasova O.A., Albanov A.I., Trofimov B.A. *J. Org. Chem.* **2017**, 82, 7519. doi 10.1021/acs.joc.7b01217
25. Nedolya N.A., Tarasova O.A., Albanov A.I., Trofimov B.A. *Synthesis*. **2018**, 50, 4313. doi 10.1055/s-0037-1609561
26. Nedolya N.A., Brandsma L., Tarasova O.A., Verkrujisse H.D., Trofimov B.A. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 2409. doi 10.1016/S0040-4039(98)00211-1
27. Brandsma L., Nedolya N.A., Trofimov B.A. *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2663. doi 10.1002/(SICI)1099-0690(199910)1999:10
28. Nedolya N.A., Tarasova O.A., Albanov A.I., Trofimov B.A. *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 5316. doi 10.1016/j.tetlet.2010.07.179
29. Недоля Н.А., Брандсма Л., Тарасова О.А., Албанов А.И., Трофимов Б.А. *ЖОрХ*. **2011**, 47, 658. [Nedolya N.A., Brandsma L., Tarasova O.A., Albanov A.I., Trofimov B.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2011**, 47, 659.] doi 10.1134/S1070428011050034
30. Tarasova O.A., Nedolya N.A., Albanov A.I., Trofimov B.A. *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 5961. doi 10.1002/ejoc.201800987
31. Клыба Л.В., Недоля Н.А., Тарасова О.А., Санжеева Е.Р. *ЖОрХ*. **2013**, 49, 398. [Klyba L.V., Nedolya N.A., Tarasova O.A., Sanzheeva E.R. *Russ. J. Org. Chem.* **2013**, 49, 384.] doi 10.1134/S1070428013030123
32. Клыба Л.В., Недоля Н.А., Тарасова О.А., Санжеева Е.Р. *ЖОрХ*. **2014**, 50, 43. [Klyba L.V., Nedolya N.A., Tarasova O.A., Sanzheeva E.R. *Russ. J. Org. Chem.* **2014**, 50, 35.] doi 10.1134/S1070428014010072
33. Клыба Л.В., Недоля Н.А., Тарасова О.А., Жанчипова Е.Р., Волостных О.Г. *ЖОрХ*. **2010**, 46, 1039. [Klyba L.V., Nedolya N.A., Tarasova O.A., Zhanchipova E.R., Volostnykh O.G. *Russ. J. Org. Chem.* **2010**, 46, 1038.] doi 10.1134/S1070428010070134
34. Клыба Л.В., Тарасова О.А., Недоля Н.А., Санжеева Е.Р. *ЖОрХ*. **2016**, 52, 1594. [Klyba L.V., Tarasova O.A., Nedolya N.A., Sanzheeva E.R. *Russ. J. Org. Chem.* **2016**, 52, 1587.] doi 10.1134/S1070428016110063
35. Клыба Л.В., Тарасова О.А., Недоля Н.А. *ЖОрХ*. **2016**, 52, 1782. [Klyba L.V., Tarasova O.A., Nedolya N.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2016**, 52, 1773.] doi 10.1134/S1070428016120101
36. Becke A.D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648. doi 10.1063/1.464913
37. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A. Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. *Gaussian 09*, revision A.01, Gaussian, Inc., Wallingford, **2009**.
38. Peng C., Schlegel H.B. *Israel J. Chem.* **1993**, 33, 449. doi 10.1002/ijch.199300051

Mass Spectra of New Heterocycles: XX. Study of 5-(Prop-2-yn-1-ylsulfanyl)-1*H*-pyrrol-2-amines by Election and Chemical Ionization

L. V. Klyba*, N. A. Nedolya, E. R. Sanzheeva, O. A. Tarasova, and V. A. Shagun

A.E. Favorskii Irkutsk Institute of Chemistry, SB, RAS, 664033, Russia, Irkutsk, ul. Favorskogo 1

**e-mail: klyba@irioch.irk.ru*

Received May 23, 2019; revised October 23, 2019; accepted October 24, 2019

The mass spectra of electron (70 eV) and chemical (reagent gas – methane) ionization of 1-[alkyl- and 2-(vinylloxy)ethyl]-5-(prop-2-yn-1-ylsulfanyl)-1*H*-pyrrol-2-amines were studied for the first time. Under the electron ionization, compounds under study form stable molecular ions, the decay of which proceeds mainly by directions, typical for the decay of M^{+} of 2,7-dihydrothiophene[2,3-*b*]pyrrol-6-amines, products of their intramolecular cyclization. In the mass spectra there are also ion peaks, the formation of which is possible only with the decay of a not rearrangement molecular ion. The main direction of the fragmentation of M^{+} of both structures related to the break of the $N_{\text{pyrr}}-C_{\text{subst}}$ bond and the formation of stable ions $[M - R^3]^+$ ($I_{\text{rel.}}$ 85–100%) {with the exception of *N,N*-diethyl- and *N,N*-dipropyl-1-[2-(vinylloxy)ethyl]-5-(prop-2-yn-1-ylsulfanyl)-1*H*-pyrrol-2-amine}. Quantum chemical calculations performed using the B3LYP/6-311+G(d,p) method are consistent with experimental data. Under chemical ionization of 5-(prop-2-yn-1-ylsulfanyl)-1*H*-pyrrol-2-amines, the mass spectra are dominated by peaks of M^{+} ($I_{\text{rel.}}$ 65–100%) and protonated molecule $[M + H]^+$ ($I_{\text{rel.}}$ 75–100%). The mass spectra of chemical ionization of 5-(prop-1-yn-1-ylsulfanyl)-1*H*-pyrrol-2-amines formed as a result of partial (5–10%) thermo-induced isomerization of 5-(prop-2-yn-1-ylsulfanyl)-1*H*-pyrrol-2-amines have been recorded.

Keywords: 1-[alkyl and 2-(vinylloxy)ethyl]-5-(prop-2-yn-1-ylsulfanyl)-1*H*-pyrrol-2-amines, electron ionization, chemical ionization, mass spectra, molecular ions, intramolecular cyclization, isomerization, fragmentation, quantum chemical calculations