УДК 547.73 + 543.51 + 543.54

МАСС-СПЕКТРЫ НОВЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ: XVIII.¹ ИССЛЕДОВАНИЕ АЛКИЛ-5-АМИНО-3-МЕТИЛ-4-(1*Н*-ПИРРОЛ-1-ИЛ)ТИОФЕН-2-КАРБОКСИЛАТОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ ИОНИЗАЦИИ

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

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 11 мая 2018 г. После доработки 10 февраля 2019 г. Принята к публикации 18 февраля 2019 г.

Впервые изучены масс-спектры электронной (70 эВ) и химической (газ-реагент – метан) ионизации алкил 5-амино-3-метил-4-(1*H*-пиррол-1-ил)тиофен-2-карбоксилатов. При ионизации электронами исследуемые соединения [за исключением трет-бутилтиофен-2-карбоксилата] образуют устойчивые молекулярные ионы, первичный распад которых протекает по двум направлениям и определяется локализацией заряда либо на сложноэфирном заместителе, либо на аминном атоме азота. Основное направление распада M^{++} связано с отрывом алкокси-радикала от сложноэфирной группы. Для химической ионизации алкил-5-амино-3-метил-4-(1*H*-пиррол-1-ил)тиофен-2-карбоксилатов характерны протонирование и электрофильное присоединение. Пик максимальной интенсивности принадлежит иону $[M + H]^+$.

Ключевые слова: алкил-5-амино-3-метил-4-(1*H*-пиррол-1-ил)тиофен-2-карбоксилаты, масс-спектры, электронная и химическая ионизация, фрагментация.

DOI: 10.1134/S0514749219040189

Производные пиррола [2–6] и тиофена [7–12] относятся к наиболее востребованным классам пятичленных аза- и тиагетероциклов. Особый интерес, прежде всего для материаловедения [13–19] и фармакологии [20–24], представляют структуры, включающие эти важнейшие гетероциклы, среди которых конденсированные [25–28], С–С- [29–32] и С–N-связанные [33–36] пиррол–тиофеновые ансамбли. Поэтому синтез и изучение свойств, в том числе методами масс-спектрометрии, новых классов функционально замещённых бициклических пиррол–тиофеновых структур приобретают всё большую актуальность.

Нами получены ранее неизвестные С-Nсвязанные пиррол-тиофеновые структуры, а именно, алкил-5-амино-3-метил-4-(1*H*-пиррол-1ил)тиофен-2-карбоксилаты **1а–і**, с использованием однореакторной сборки функционализированного тиофенового ядра из (1*H*-пиррол-1-ил)аллена, изотиоцианатов и алкил-2-бромацетатов [37] и изучены их масс-спектры.

Мы проанализировали и описали масс-спектры представительного ряда алкил-4-алкокси-5-амино-3-метилтиофен-2-карбоксилатов [38, 39], алкоксианалогов соединений 1, и установили, что при ионизации электронами первичный распад молекулярных ионов исследуемых структур протекает по трём направлениям. Основное направление распада M^+ связано с отрывом алкильного радикала из 4алкоксигруппы, второе – с отрывом алкоксигруппы из сложноэфирного заместителя, третье обусловлено деструкцией тиофенового цикла с выбросом в виде радикала фрагмента SCNHR.

В продолжение систематических исследований масс-спектров новых классов функционализи-

¹ Сообщение XVII см. [1].



Таблица 1. Общие характеристические ионы в масс-спектрах алкил-5-амино-3-метил-4-(1*H*-пиррол-1-ил)тиофен-2-карбоксилатов **1а–і** (ионизация электронами, 70 эВ).

Ионы	<i>m/z</i> (<i>I</i> _{отн} , %)									
	1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g	1h	1i	
$M^{+\bullet}$	250 (100)	278 (100)	292 (22)	326 (83)	278 (100)	292 (100)	312 (100)	356 (100)	360 (100)	
$[M - R^2]^+, A$	235 (11)	235 (52)	235 (33)	235 (6)	263 (10)	277 (3)	297 (12)	327 (10)	331 (14)	
$[M-\mathrm{R}^{2}\mathrm{O}]^{+},\mathbf{B}$	219 (30)	247 (22)	261 (14)	281 (26)	219 (34)	219 (19)	219 (20)	316 (16)	215 (23)	
$\left[M - (\mathbf{R}^2 - \mathbf{H})\mathbf{CO}_2\right]^{+\bullet}, \mathbf{C}$	192 (11)	220 (3)	234 (10)	254 (12)	192 (11)	192 (3)	192 (100)	284 (22)	288 (41)	
$[\mathbf{A} - \mathrm{HCN}]^+, \mathbf{D}$	208 (8)	208 ^a (13)	208" (7)	208 (2)	236 (13)	250 (14)	270 (1)	300 ^a (4)	304 ^a (8)	
$[\mathbf{A} - \mathrm{HCNR}^1]^{+}, m/z \ 193$	(2)	(8)	(4)	(15)	(1)	(1)	(1)	(1)	(4)	
$[\mathbf{A} - C_2 H_2 O_2]^+, \mathbf{E}$	177° (4)	177 ⁶ (9)	(4)	177° (14)	205 (22)	219 (3)	239 (2)	269 (6)	273 (2)	
$[\mathbf{B} - \mathrm{HCNR}^1]^{+}, m/z \ 177$	(4) ^в	(9) ^в	(4) ^в	(14) ^в	(6)	(4)	(-)	(-)	(6)	
$[C - HCNR^{1}]^{+}, m/z 150$	(15) ^r	(20) ^r	(12) ^r	(25) ^r	(7)	(9)	(16)	(15)	(33)	
$[\mathbf{D} - C_2 H_2 O_2]^+, \mathbf{F}$	150 ^д (15)	150 ^д (20)	150 ^д (12)	150 ^д (25)	178 (11)	192 (2)	212 (1)	242 (1)	246 (-)	
$[\mathbf{E} - \mathbf{R}^1 \mathbf{NCS}]^+, m/z \ 104$	(6)	(7)	(5)	(5)	(6)	(6)	(9)	(6)	(11)	
$[C_4H_3OS]^+, m/z 99$	(2)	(8)	(5)	(-)	(-)	(-)	(-)	(6)	(14)	
$[C_4H_3O_2]^+, m/z 83$	(9)	(12)	(7)	(10)	(5)	(7)	(9)	(10)	(21)	
$[C_4H_3O]^+, m/z 67$	(5)	(11)	(6)	(4)	(7)	(7)	(4)	(4)	(7)	

По массе совпадает с ионом: a [G – CO]^{+•} (схема 3); b [B – HCNR¹]^{+•} (схема 1); B E (схема 2); r F (схема 2); d [C – HCNR¹]⁺ (схема 1).





рованных гетероциклов, включая производные тиофена, генерируемые из алленовых или ацетиленовых карбанионов и изотиоцианатов, мы изучили распад молекулярных ионов алкил-5амино-3-метилтиофен-2-карбоксилатов **1а–i**, у которых в положении 4 тиофенового цикла вместо алкоксигруппы находится 1*H*-пиррол-1-ильный заместитель, в условиях электронной (70 эВ) и химической (газ-реагент – метан) ионизации.

В молекулярном ионе соединений **1а–і** имеются несколько потенциальных центров локализации заряда и неспаренного электрона. Это и гетероатомы (N и S), и/или π -системы пиррольного и тиофенового циклов, и/или гетероатомы (O и N) заместителей в положениях 2 и 5. Следовательно, распад M^{++} анализируемых соединений может подчиняться закономерностям, характерным как для производных тиофена и пиррола, так и для гетероароматических аминов и эфиров гетарилкарбоновых кислот, либо пойти по совершенно иному направлению.

В отличие от 4-алкоксианалогов [38], при ионизации соединений 1а-і электронами основные направления фрагментации молекулярного иона определяются локализацией заряда на ЛВVХ конкурирующих центрах – на сложноэфирной группе и на атоме азота заместителя в положении 5 гетероцикла. Эфиры ароматических карбоновых кислот и ароматические амины, как правило, характеризуются интенсивными пиками молекулярных ионов [40]. Действительно, в масс-спектрах всех исследуемых соединений, за исключением трет-бутилтиофен-2-карбоксилата 1c, пик молекулярного иона имеет максимальную или близкую к максимальной [для бензил-тиофен-2карбоксилата 1d, *M*⁺ 326 (*I*_{отн}, 83%)] интенсивность (табл. 1). Резкое понижение интенсивности пика молекулярного иона тиофена 1с $[M^{+} 292 (I_{\text{отн}},$ 22%)] скорее всего связано с высокой степенью разветвленности алкильного радикала ($R^2 = t$ -Bu), что заметно ослабляет прилегающие связи, облегчая их разрыв при ионизации электронами [41].

Общие пути распада всех исследуемых соединений связаны с разрывом связей С-О и С-С в сложноэфирном фрагменте R^2 -О-С(О)-С² и образованием ионов $[M - R^2]^+$ (ион A), $[M - R^2O]^+$ (ион B) и $[M - (R^2-H)CO_2]^+$ (ион C), наиболее стабильны из которых (за исключением отдельных представителей ионов A и C) – ионы B (схема 1, табл. 1).

Неожиданно высокая интенсивность пиков иона **A** в масс-спектрах соединений **1b**, **c** ($I_{\text{отн}}$, 52 и 33% соответственно), возможно, обусловлена меньшей прочностью связи С-О в изопропокси- и *трет*бутоксигруппах и соответственно большей лёгкостью её расщепления с элиминированием радикала R^2 (**1b**: $R^2 = i$ -Pr; **1c**: $R^2 = t$ -Bu).

Последующий распад ионов **A**–**C** протекает с деградацией тиофенового цикла и приводит к осколочным ионам, m/z 193, 177, 150, 99, 83 и 67 (схема 1). Кроме образования ионов, m/z 83 и 193, для иона **A** наблюдаются ещё два канала фрагментации – отщепление молекул HCN (с образованием иона **D**) и оксиран-2-она (с образованием иона **E**) (схема 2, табл. 1). Последние теряют молекулу оксиран-2-она и изотиоцианата, образуя ионы $[\mathbf{D} - C_2H_2O_2]^+$ (ион **F**) и $[\mathbf{E} - R^1NCS]^+$ (который, возможно, имеет структуру циклопроп-2-ен-1-илиден-1*H*-пирролия), m/z 104. К иону $[C_4H_3O_2]^+$, m/z 83, приводит также расщепление иона **D**.

Аномально высокую интенсивность пика катион-радикала, m/z 192 ($I_{\text{отн}}$, 100%), (ион C) в масс-спектре соединения **1g** (табл. 1) логично







связать с присутствием в его структуре в качестве заместителя в положении 5 анилиногруппы, которая, по-видимому, облегчает разрыв связи $O=C-C^2$ и/или стабилизирует образующийся ион. Аналогичным эффектом, наверное, можно объяснить и значительно более высокую (по сравнению с соединениями **1a–f**) интенсивность пиков иона **C** в масс-спектрах 5-(3-метоксианилино)- ($I_{\text{отн}}$, 22%) и 5-(4-хлоранилино)- ($I_{\text{отн}}$, 41%) замещённых тиофенов **1h**, **i** (табл. 1).

Увеличение длины и объёма алкильного радикала при переходе от метил- к этил- (1h, i), изопропил- (1b) и *трет*-бутил- (1c) карбоксилатам открывает дополнительный канал фрагментации M^{+*} , связанный с элиминированием алкена [41], что приводит к образованию нечетноэлектронных

ионов G, дальнейший распад которых представлен на схеме 3 [41]. Значительно меньшая по сравнению с соединением 1g интенсивность пика иона C в спектрах соединений 1h, i (табл. 1) скорее всего обусловлена конкурентным образованием ионов G.

Реализация второго конкурирующего направления распада $M^{\dagger \bullet}$, связанного с локализацией заряда на аминном атоме азота, наблюдалась для соединений **1a**, **e**–**i**. В масс-спектрах соединений **1a** ($\mathbb{R}^1 = \mathbb{M}e$) и **1f** ($\mathbb{R}^1 = \mathbb{B}u$) присутствует интенсивный пик иона, m/z 249 ($I_{\text{отн}}$, 19 и 73% соответственно), (ион **H**), образование которого обусловлено элиминированием радикалов H (от атома азота) и Pr (из Bu) соответственно (схема 4). Дальнейший распад иона **H** связан с последовательной



ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 55 № 4 2019





деградацией сложноэфирной группировки (ионы I и J). Молекулярный ион соединения 1g ($R^1 = Ph$) также выбрасывает радикал H из фрагмента NH с образованием иона K (схема 4).

Кроме этого, для соединений **1e**, **f** характерен отрыв радикала \mathbb{R}^1 от атома азота с образованием иона **L**, элиминирующего затем фрагменты SCNH и MeOCO и превращающегося в два изобарных иона, *m/z* 176 (схема 5).

Влияние природы заместителя у атома азота на фрагментацию молекулярных ионов соединений **1а-і**, как и в случае алкоксианалогов [38], наиболее сильно проявляется для *N*-арилзамещённых **1g-i**. Здесь также, наряду с вышерассмотренными общими направлениями распада M^{+} , увеличивается доля ионов с локализацией заряда на арильных фрагментах ([R¹]⁺ и [R¹NCH]⁺) (схема 6). Амины легко протонируются в газовой фазе. При химической ионизации 5-аминотиофенов 1а, 1е-і метаном максимальную интенсивность имеет пик протонированного молекулярного иона $[M + H]^+$ (табл. 2). Наряду с ним в спектрах проявляются достаточно интенсивные ($I_{\text{отн}}$, 31–50%) пики молекулярного иона, иона $[M + C_2H_5]^+$ ($I_{\text{отн}}$, 14–24%), образующегося по механизму электрофильного присоединения, и иона $[M - R^2O]^+$ низкой интенсивности ($I_{\text{отн}}$, 4–7%).

Таким образом, замена алкоксигруппы в положении 4 в алкил-5-амино-3-метилтиофен-2карбоксилатах [38] на пиррольный цикл стабилизирует и тиофеновый цикл, и молекулу в целом. В отличие от 4-алкоксианалогов, в массспектрах которых интенсивность пиков молекулярного иона составляет 26–67% [38], в массспектрах электронной ионизации исследуемых соединений (за исключением *трет*-бутилтиофен-

Таблица 2. Основные характеристические ионы в масс-спектрах алкил-5-амино-3-метил-4-(1*H*-пиррол-1-ил)тиофен-2-карбоксилатов 1а, е-і (химическая ионизация, газ-реагент – метан).

Ионы	<i>m/z</i> (І _{отн} , %)										
	1 a	1e	1f	1g	1h	1i					
$M^{+\bullet}$	250 (32)	278 (33)	292 (34)	312 (31)	356 (49)	360 (50)					
$\left[M+\mathrm{H} ight]^{+}$	251 (100)	279 (100)	293 (100)	313 (100)	357 (100)	361 (100)					
$\left[M + C_2 H_5\right]^+$	279 (18)	307 (14)	321 (19)	341 (16)	385 (24)	389 (17)					
$[M - R^2 O]^+$	219 (7)	247 (6)	261 (7)	281 (5)	311 (7)	315 (4)					

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 55 № 4 2019

2-карбоксилата 1с) регистрируются пики молекулярных ионов максимальной или близкой к максимальной (83% для бензилтиофен-2-карбоксилата 1d) интенсивности. Фрагментация молекулярного иона протекает по двум конкурирующим направлениям. обусловленным локализацией заряда или на сложноэфирной группе. или на экзоциклическом атоме азота. Природа и строение R^1 и R^2 в заместителях R^1 NH и R^2 OCO оказывают заметное влияние как на предпочтительное направление фрагментации М⁺, так и на стабильность образующихся ионов. Для изопропил- (1b) и *трет*-бутил- (1c) 5-(метиламино)-тиофен-2-карбоксилатов основное направление распада M^{+*} – выброс алкильного радикала R^2 с образованием иона A ($I_{\text{отн}}$, 52 и 33%) соответственно), тогда как для *N*-арилзамещённых алкил-5-аминотиофен-2-карбоксилатов 1g-i - расщепление связи R²O(C=O)-C² с образованием иона С (*I*_{отн}, 100, 22 и 41% соответственно). Распад *M*⁺ с участием аминогруппы протекает как с выбросом радикалов H, $[R^1 - CH_2]$ и R^1 (для соединений **1a**, **e**, **f**, **g**), так и **c** образованием ионов $[\mathbf{R}^1]^+$ и $[\mathbf{R}^1 \text{NCH}]^+$ (для соединений 1д-і).

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 массспектра, исключив при этом термическую деструкцию вещества.

Масс-спектры химической ионизации положительных ионов зарегистрированы на приборе Agilent 5975С, 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 190°С со скоростью 5 град/мин.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-03-00234а).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Клыба Л.В., Недоля Н.А., Санжеева Е.Р., Тарасова О.А. *ЖОрХ*. 2018, 54, 1173. [Klyba L.V., Nedolya N.A., Sanzheeva E.R., Tarasova O.A. *Russ. J. Org. Chem.* 2018, 54, 1184.] doi 10.1134/ S1070428018080110
- d'Ischia M., Napolitano A., Pezzella A. Compr. Heterocycl. Chem. III. 2008, 3, 353. doi 10.1016/B978-008044992-0.00304-7
- Leeper F.J., Kelly J.M. Org. Prep. Proced. Int. 2013, 45, 171. doi 10.1080/00304948.2013.786590
- Joshi S.D., More U.A., Kulkarni V.H., Aminabhavi T.M. Curr. Org. Chem. 2013, 17, 2279. doi 10.2174/ 13852728113179990040
- Trofimov B.A., Mikhaleva A.I., Schmidt E.Y., Sobenina L.N. *Chemistry of Pyrroles*, CRC Press, Boca Raton, FL, 2014. doi 10.1201/b17510
- Bhardwaj V., Gumber D., Abbot V., Dhiman S., Sharma P. RSC Adv. 2015, 5, 15233. doi 10.1039/C4RA15710A
- Schatz J., Brendgen T., Schühle D. Compr. Heterocycl. Chem. III. 2008, 3, 931. doi 10.1016/B978-008044992-0.00312-6
- Sperry J.B., Wright D.L. Curr. Opin. Drug Discovery Dev. 2005, 8, 723. doi 10.1002/chin.200615242
- 9. Puterová Z., Krutošíková A. *Heterocycl. Compd.* 2010, 1.
- Chaudhary A., Jha K.K., Kumar S. J. Adv. Sci. Res. 2012, 3, 3.
- 11. Mishra R., Sharma P.K., Verma P., Mishra I. *Eur. Chem. Bull.* **2016**, *5*, 399. doi 10.17628/ECB.2016.5.399
- Puterová Z., Krutošíková A., Végh D. Arkivoc. 2010, i, 209. doi 10.3998/ark.5550190.0011.105
- Nadeau J.M., Swager T.M. *Tetrahedron*. 2004, 60, 7141. doi 10.1016/j.tet.2004.06.016
- Raposo M.M.M., Sousa A.M.R.C., Kirsch G., Cardoso P., Belsley M., de Matos Gomes E., Fonseca A.M.C. Org. Lett. 2006, 8, 3681. doi 10.1021/01061277s
- Pozo-Gonzalo C., Pomposo J.A., Alduncin J.A., Salsamendi M., Mikhaleva A.I., Krivdin L.B., Trofimov B.A. *Electrochim. Acta.* 2007, *52*, 4784. doi 10.1016/j.electacta.2007.01.050

- Pozo-Gonzalo C., Salsamendi M., Pomposo J.A., Grande H.-J., Schmidt E.Yu., Rusakov Yu.Yu., Trofimov B.A. *Macromolecules*. 2008, 41, 6886. doi 10.1021/ma801190n
- Coelho P.J., Cidália M., Castro R., Maurício A., Fonseca C., Manuela M., Raposo M. *Dyes Pigm.* **2012**, *92*, 745. doi 10.1016/j.dyepig.2011.06.019
- Rasmussen S.C., Evenson S.J., McCausland C.B. Chem. Commun. 2015, 51, 4528. doi 10.1039/C4CC09206F
- 19. Sabnis R.W. *Color. Technol.* **2016**, *132*, 49. doi 10.1007/978-3-319-52287-6_9
- Ontoria J.M., Hernando J.I.M., Malancona S., Attenni B., Stansfield I., Conte I., Ercolani C., Habermann J., Ponzi S., Di Filippo M. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2006, *16*, 4026. doi 10.1016/j.bmcl.2006.05.012
- 21. Hunter G.A., McNab H., Withell K. Synthesis. 2010, 1707. doi 10.1055/s-0029-1218735
- Blair J.B., Marona-Lewicka D., Kanthasamy A., Lucaites V.L., Nelson D.L., Nichols D.E. J. Med. Chem. 1999, 42, 1106. doi 10.1021/jm980692q
- Romagnoli R., Baraldi P.G., Cruz-Lopez O., Tolomeo M., Di Cristina A., Pipitone R.M., Grimaudo S., Balzarini J., Brancale A., Hamel E. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2011, 21, 2746. doi 10.1016/j.bmcl.2010.11.083
- Zhang H., Bednarz M.S., Lim N.-K., Hernandez G., Wu W. Org. Lett. 2014, 16, 2522. doi 10.1021/ ol500895t
- 25. Sommen G., Comel A., Kirsch G. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 257. doi 10.1016/S0040-4039(01)02130-X
- Ilyin A.P., Dmitrieva I.G., Kustova V.A., Manaev A.V., Ivachtchenko A.V. J. Comb. Chem. 2007, 9, 96. doi 10.1021/cc060091h
- Lu Z., Dai P., Wang C., Liang M., Zong X., Sun Z., Xue S. *Tetrahedron*. 2016, 72, 3204. doi 10.1016/ j.tet.2016.04.044
- Malancona S., Hernando J.I.M., Attenni B., Ontoria J.M., Narjes F. *Tetrahedron Lett.* 2009, *50*, 1625. doi 10.1016/ j.tetlet.2009.01.109
- 29. Trofimov B.A. *Phosp., Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1994**, 95, 145. doi 10.1080/10426509408034207

- Abashev G.G., Bushueva A.Y., Shklyaeva E.V. Chem. Heterocycl. Compd. 2011, 47, 130. doi 10.1007/s10593-011-0735-y
- Davis R.A., Carroll A.R., Quinn R.J. Aust. J. Chem. 2002, 55, 789. doi 10.1071/CH02110
- Raposo M.M.M., Sousa A.M.R.C., Fonseca A.M.C., Kirsch G. *Tetrahedron* 2005, *61*, 8249. doi 10.1016/ j.tet.2005.06.039
- Josey A.D., Jenner E.L. J. Org. Chem. 1962, 27, 2466. doi 10.1021/jo01054a042
- Lisowski V., Léonce S., Kraus-Berthier L., Sopková-de Oliveira Santos J., Pierré A., Atassi G., Caignard D.-H., Renard P., Rault S. J. Med. Chem. 2004, 47, 1448. doi 10.1021/jm030961z
- Messaoud M.Y.A., Bentabed-Ababsa G., Hedidi M., Derdour A., Chevallier F., Halauko Y.S., Ivashkevich O.A., Matulis V. E., Picot L., Thiéry V., Roisnel T., Dorcet V., Mongin F. *Beilstein J. Org. Chem.* 2015, *11*, 1475. doi 10.3762/bjoc.11.160
- Kneeteman M.N., López Baena A.F., Della Rosa C., Mancini P.M.E. *Int. Res. J. Pure Appl. Chem.* 2015, *8*, 229 (Article no. IRJPAC.2015.088). doi 10.9734/ IRJPAC/2015/18867
- Nedolya N.A., Tarasova O.A., Albanov A.I., Trofimov B.A. *Eur. J. Org. Chem.* 2018, 1953. doi 10.1002/ ejoc.201800268
- Клыба Л.В., Недоля Н.А., Санжеева Е.Р., Тарасова О.А. *ЖОрХ*. 2017, *53*, 896. [Klyba L.V., Nedolya N.A., Sanzheeva E.R., Tarasova O.A. *Russ. J. Org. Chem.* 2017, *53*, 913.] doi 10.1134/S1070428017060161
- Nedolya N.A., Tarasova O.A., Albanov A.I., Trofimov B.A. J. Org. Chem. 2017, 82, 7519. doi 10.1021/acs.joc.7b01217
- Заикин В.Г., Варламов А.В., Микая А.И., Простаков Н.С. Основы масс-спектрометрии органических соединений. М.: МАИК «Наука/Интерпериодика», 2001, 152.
- Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И. Массспектрометрия органических соединений. М: Химия, 1986, 28.

Mass Spectra of New Heterocycles: XVIII. Study of Alkyl 5-Amino-3-methyl-4-(1*H*-pyrrol-1-yl)thiophene-2-carboxylates by Electron and Chemical Ionization

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

Federal State Budgetary Institution of Science A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, SB, RAS, 664033, Russia, Irkutsk, ul. Favorskogo 1 *e-mail: klvba@irioch.irk.ru

> Received May 11, 2018 Revised February 10, 2019 Accepted February 18, 2019

The mass spectra of electron (70 eV) and chemical (reagent gas – methane) ionization of alkyl 5-amino-3methyl-4-(1*H*-pyrrol-1-yl)thiophene-2-carboxylates were studied for the first time. At the electron ionization compounds under study [with the exception of *tert*-butylthiophene-2-carboxylate] form stable molecular ions, the primary decomposition of which occurs in two directions and is determined by the charge localization either on the ester substituent or on the amine nitrogen atom. The main pathway of the decomposition of M^{++} is associated with the cleavage of the alkoxy radical from the ester group. The mass spectra chemical ionization of the alkyl 5-amino-3-methyl-4-(1*H*-pyrrol-1-yl)thiophene-2-carboxylates are characterized by protonation and electrophilic addition processes. The peak of maximum intensity belongs to the ion $[M + H]^+$.

Keywords: alkyl 5-amino-3-methyl-4-(1*H*-pyrrol-1-yl)thiophene-2-carboxylates, mass spectra, electron ionization, chemical ionization, fragmentation