

УДК 547.741 + 543.51

МАСС-СПЕКТРЫ НОВЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ: XIX.¹ ИССЛЕДОВАНИЕ 2,7-ДИГИДРОТИОПИРАНО[2,3-*b*]- ПИРРОЛ-6-АМИНОВ МЕТОДАМИ 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 05 октября 2018 г.

После доработки 4 марта 2019 г.

Принята к публикации 15 марта 2019 г.

Впервые изучена фрагментация *N,N*-диалкил-7-[алкил и 2-(винилокси)этил]-2,7-дигидропирано[2,3-*b*]-пиррол-6-аминов в условиях электронной (70 эВ) и химической (газ-реагент – метан) ионизации. При ионизации электронами все исследуемые соединения образуют устойчивые молекулярные ионы, первичный распад которых протекает преимущественно по двум направлениям. Основное направление фрагментации M^{+} связано с разрывом связи N_{пирр.}–С_{зам.} и элиминированием заместителя в виде радикала. Минорный канал распада обусловлен отрывом алкильного радикала от аминного заместителя. Для химической ионизации 2,7-дигидропирано[2,3-*b*]пиррол-6-аминов характерны процессы протонирования и электрофильного присоединения. Пик максимальной интенсивности принадлежит иону $[M + H]^{+}$.

Ключевые слова: *N,N*-диалкил-7-[алкил и 2-(винилокси)этил]-2,7-дигидропирано[2,3-*b*]пиррол-6-амины, масс-спектры, электронная и химическая ионизация, фрагментация.

DOI: 10.1134/S0514749219060120

Азот- и серосодержащие гетероциклы, включая пирролы [2–4], тиопираны [5–7] и их конденсированные производные [8–14], составляют основу большинства лекарственных препаратов [15–20] и находят широкое применение в качестве многоцелевых строительных блоков и интермедиатов в органическом синтезе, фармакологии и материаловедении [21–24]. Среди аннелированных производных пиррола наибольшее внимание привлекают индолы как ключевые структурные фрагменты алкалоидов и фармацевтических препаратов [25–30]. Однако их тиоаналоги – тиопиран-аннелированные пирролы, от которых можно ожидать, как минимум, тех же, а, возможно, и более интересных и полезных свойств и областей применения, чем от каждого из образующих их гетероциклов в отдельности, остаются почти неизвестными [31–36]. Поэтому синтез и изучение свойств, в том числе методами масс-спектрометрии, новых классов функционально замещённых дигидропи-

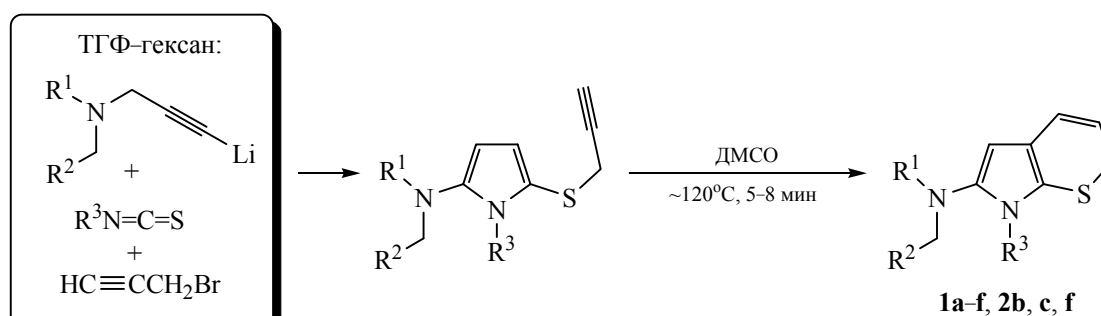
пирано/пиррольных бициклических структур приобретают всё большую актуальность.

До наших исследований [37, 38] были описаны только два представителя 2,7-дигидропирано[2,3-*b*]пирролов [36]. Недавно [38] нами разработан оригинальный подход к ранее неизвестным 2,7-дигидропирано[2,3-*b*]пиррол-6-аминам из легкодоступных исходных материалов (пропаргил-аминов, изотиоцианатов и пропаргилбромида). Методика основана на одnoreакторном синтезе и термически индуцируемой быстрой перегруппировке ранее неизвестных 5-(проп-2-инилсульфанил)-1*H*-пиррол-2-аминов в 2,7-дигидропирано[2,3-*b*]пиррол-6-амины **1** и **2** (схема 1) – потенциальные субстанции лекарственных препаратов и/или их прекурсоры, мономеры и строительные блоки для многоцелевого органического синтеза.

Производные пирроламинов обладают широким спектром биологической активности и, являясь составной частью цитотоксических средств типа нетропсин и дистамицин, играют роль ключевых компо-

¹ Сообщение XVIII см. [1].

Схема 1.



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

ментов для конструирования разнообразных ДНК-связывающих лигандов, проявляющих антибиотические, противовирусные и онколитические свойства [39, 40]. В свою очередь, соединения, содержащие тиопирановый цикл, применяют как антибактериальные [41], антигиперпластические [42], психотропные [43] и противоопухолевые [44, 45] терапевтические средства.

В настоящей работе в продолжение систематических исследований масс-спектров новых классов функционализированных гетероциклов, включая пирролы [46–50], генерируемых из алленовых или ацетиленовых карбанионов и изотиоцианатов, мы впервые изучили распад молекулярных ионов *N,N*-диалкил-7-[алкил и 2-(винилокси)этил]-2,7-дигидро-

тиопирано[2,3-*b*]пиррол-6-аминов **1a–f** и **2b, c, f** в условиях электронной (70 эВ) и химической (газ-реагент – метан) ионизации.

Как и ранее описанные 1-[2-(винилокси)этил]-5-(метилсульфанил)пиррол-2-амины ($[M]^+$, $I_{\text{отн}}$ 53–100%) [46], исследуемые бициклические пиррол-6-амины **1** и **2** при ионизации электронами образуют устойчивые молекулярные ионы ($I_{\text{отн}}$ 27–100%) (табл. 1). Максимальной интенсивностью обладает пик молекулярного иона в масс-спектре соединения **2f** ($R^3 = \text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{CH}_2$). Наименьшая интенсивность пиков M^+ наблюдается в спектрах соединений **1c** ($R^3 = i\text{-Pr}$, $I_{\text{отн}}$ 30%) и **1e** ($R^3 = s\text{-Bu}$, $I_{\text{отн}}$ 27%), что, очевидно, связано с присутствием в их структуре сильно разветвлённых алкильных

Таблица 1. Общие характеристические ионы в масс-спектрах 2,7-дигидропирано[2,3-*b*]пиррол-6-аминов **1** и **2** (ионизация электронами, 70 эВ).

Ионы	m/z ($I_{\text{отн}}$, %)								
	1a	1b	1c	1d	1e	1f	2b	2c	2f
M^+	194 (88)	208 (77)	222 (30)	236 (53)	236 (27)	250 (63)	236 (65)	250 (54)	278 (100)
$[M - R^3]^+$, A	179 (100)	179 (100)	179 (100)	179 (100)	179 (100)	179 (100)	207 (100)	207 (100)	207 (66)
$[A - R^1R^2\text{CHN}]^+$, B , m/z 136	(14)	(18)	(12)	(13)	(10)	(18)	(15)	(–)	(24)
$[A - R^1\text{CN}]^+$, C	138 (56)	138 (22)	138 (6)	138 (9)	138 (–)	138 (10)	152 (15)	152 (–)	152 (24)
$[B - \text{C}_3\text{H}_3]^+$, D , m/z 97	(68)	(23)	(–)	(11)	(–)	(18)	(10)	(6)	(52)
$[B - \text{HCN}]^+$, E , m/z 109	(10)	(8)	(5)	(7)	(3)	(8)	(5)	(–)	(17)
$[E - \text{S}]^+$, m/z 77	(12)	(11)	(6)	(7)	(5)	(10)	(–)	(–)	(19)
$[D - \text{S}]^+$, m/z 65	(26)	(17)	(11)	(10)	(7)	(19)	(5)	(5)	(39)
$[M - R^1]^+$, F, F', F''	179 (100) ^a	193 (28)	–	221 (15)	–	235 (5)	207 (100) ^a	221 (10)	249 (27)

^a По массе совпадает с ионом **A**.

Схема 2.

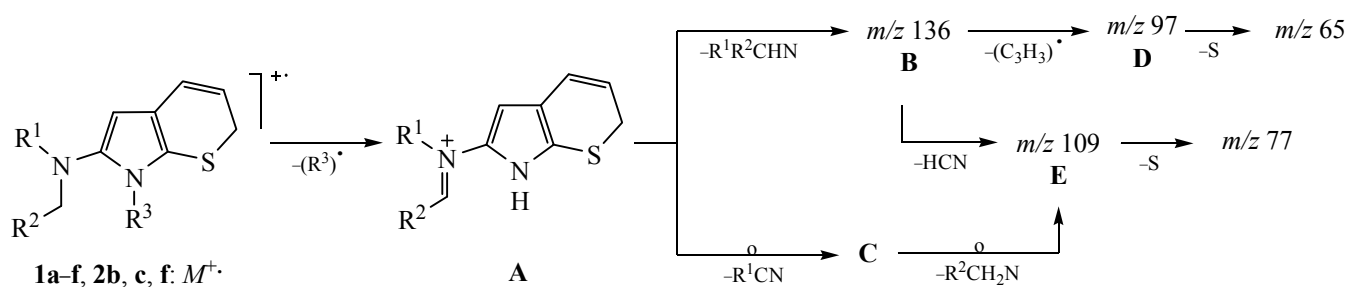
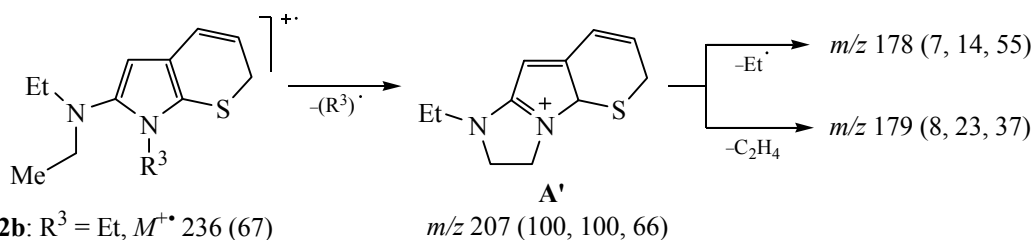


Схема 3.



2b: $R^3 = Et$, $M^{\bullet+}$ 236 (67)

2c: $R^3 = i\text{-Pr}$, $M^{\bullet+}$ 250 (52)

2f: $R^3 = CH_2CH_2OCH=CH_2$, $M^{\bullet+}$ 278 (100)

радикалов R^3 , облегчающих разрыв прилегающих связей при ионизации электронами [51]. Как и в случае пиррол-2-аминов [46], в структуре анализируемых соединений имеются несколько потенциальных центров локализации заряда и неспаренного электрона (гетероатомы и π -системы), определяющих характер фрагментации молекулярных ионов. Однако, в отличие от пиррол-2-аминов [46], распад молекулярных ионов которых протекает по трем основным направлениям с участием заместителей у атомов серы и пиррольного азота (это – элиминирование радикала EtS , отрыв метильного радикала от группы MeS и разрыв связи $C-N$ с отщеплением винилоксиэтильного радикала), не затрагивая аминного заместителя, первичный распад молекулярных ионов анализируемых бициклических пиррол-6-аминов **1** и **2** протекает преимущественно по двум направлениям с отрывом алкильных радикалов от заместителей у атомов азота – пиррольного (основное направление) и аминного (минорный канал распада). Серосодержащий заместитель, то есть тиопирановый цикл, в фрагментации $M^{\bullet+}$ не участвует.

Общие для всех исследуемых бициклических пиррол-6-аминов возможные направления фрагментации и характеристические ионы представлены на схеме 2 и в табл. 1. Доминирующее направление распада $M^{\bullet+}$ связано с разрывом связи $N_{\text{пирр.}}-C_{\text{зам.}}$ и образованием иона $[M - R^3]^+$ (ион **A**), пик которого в масс-спектрах обладает макси-

мальной интенсивностью [за исключением соединения **2f**, m/z 207 ($I_{\text{отн}}$ 66%)].

Дальнейший распад иона **A** протекает с выбросом молекулы имина, $R^1R^2C=NH$ или $R^1CH=NR^2$ (ион **B**), или нитрила, R^1CN (ион **C**).

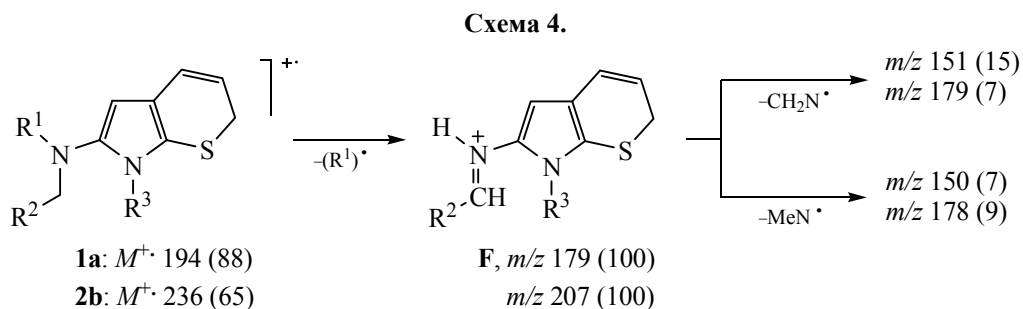
Для соединений **2** [где $R^1(R^2CH_2)N = Et_2N$] возможна изомеризация иона **A** с образованием трициклической структуры с локализацией заряда на пиррольном атоме азота (ион **A'**, схема 3).

Далее реализуется отрыв этильного заместителя в виде радикала (ион с m/z 178) или молекулы этена (ион с m/z 179).

Так как все исследуемые соединения **1** и **2** в своём составе содержат диалкиламинный заместитель, второе направление фрагментации молекулярного иона может протекать с потерей алкильной группы от атома азота в аминогруппе. Действительно, за исключением соединений **1c**, **e**, в масс-спектрах присутствуют пики ионов, образующихся в результате выброса алкильного радикала $[M - R^1]^+$ (табл. 1). Для бициклов **1a** и **2b** пик иона $[M - R^1]^+$ (ион **F**, m/z 179, 207) по массе налагается на пик иона **A** (схема 4).

Дальнейший распад иона **F** может быть связан с элиминированием радикалов CH_2N и MeN (ионы с m/z 151 и 150).

Для соединений **1b**, **d** ($R^3 = Et$, $n\text{-Bu}$, схема 5) и **1f**, **2f** ($R^3 = CH_2=CHOCH_2CH_2$, схема 6), отрыв



радикала R^1 может сопровождаться стабилизацией ионов $[M - R^1]^+$ путём внутримолекулярной циклизации заместителя R^3 по аминному атому азота с образованием трициклических ионов **F'** и **F''**, дальнейший распад которых связан с деструкцией образующихся в результате циклизации имидазольных и оксадиазооктановых циклов.

Сравнительно низкая интенсивность пиков молекулярных ионов соединений **1c**, **e** (30 и 27% соответственно), скорее всего, обусловлена относи-

тельно лёгкой деструкцией пиррольного цикла, инициируемой разветвлённым заместителем R^3 , о чём свидетельствует присутствие в масс-спектрах пиков ионов $[M - R^3N]^+$, $[M - R^3NH]^+$ и $[M - R^3NH_2]^+$ (схема 7). Распад M^+ с участием аминного заместителя для этих соединений не реализуется.

При химической ионизации 2,7-дигидропиано[2,3-*b*]пирроламинов **1** и **2** метаном в масс-спектрах доминируют пики M^+ ($I_{отн}$ 78–100%) и протонированного молекулярного иона $[M + H]^+$ ($I_{отн}$ 97–100%) (табл. 2). Наряду с ними в спектрах

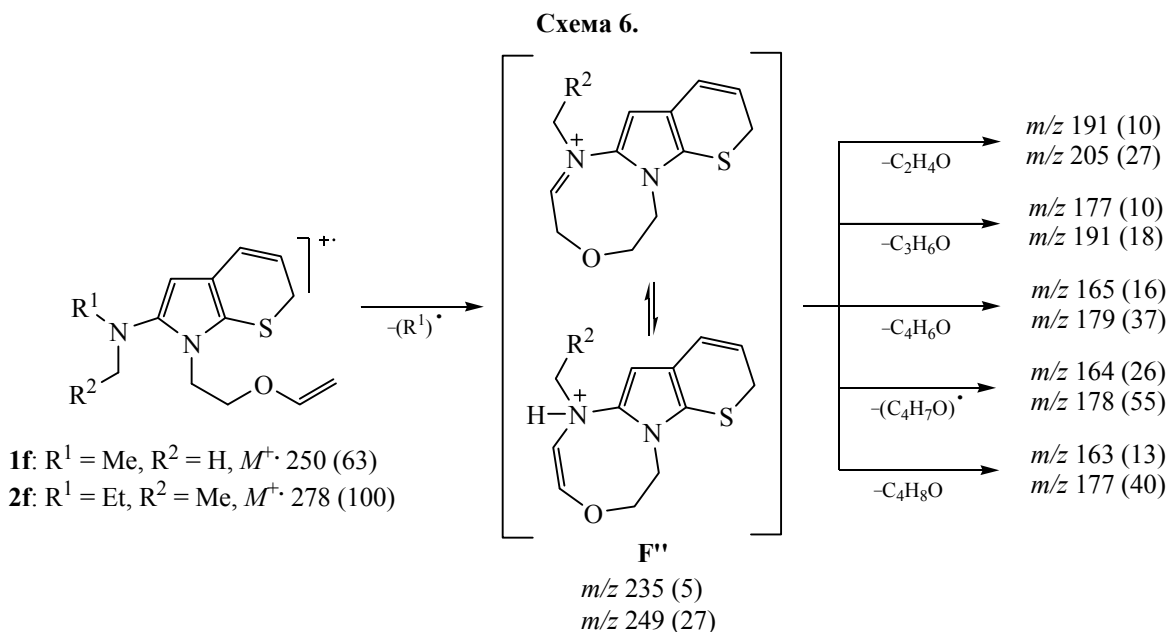
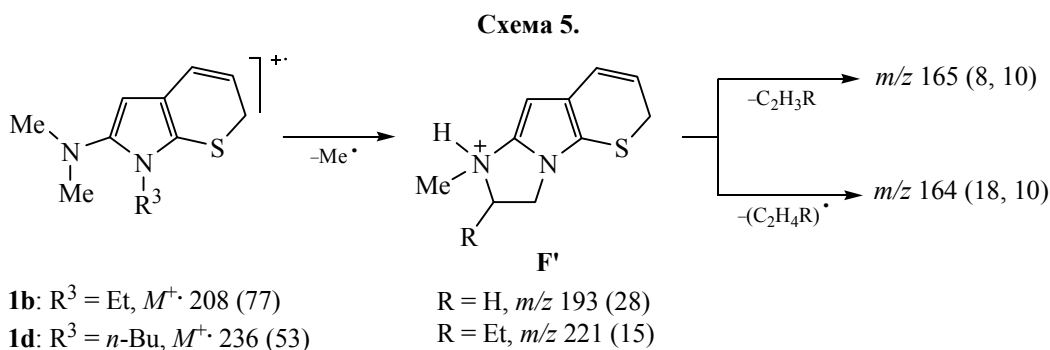
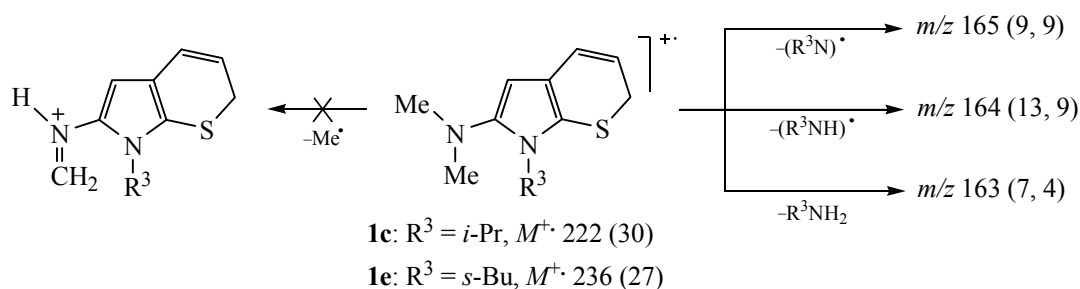


Схема 7.



регистрируются пики ионов $[M + \text{C}_2\text{H}_5]^+$ ($I_{\text{отн}}$ 6–10%), образующихся по механизму электрофильного присоединения, и ионов $[M - \text{H}]^+$ ($I_{\text{отн}}$ 8–18%), $[M - \text{S}]^{++}$ ($I_{\text{отн}}$ 6–10%) (для соединений **1b–e**, **2b**), $[M - \text{R}^3]^+$ ($I_{\text{отн}}$ 4–19%) (для соединений **1c–f**, **2c**) и $[(M + \text{H}) - (\text{R} - \text{H})]^+$ ($I_{\text{отн}}$ 5–15%) (для соединений **1c–e**), вклад которых, как видно из значений их интенсивности, невелик. Кроме этого, в масс-спектрах 1-[(2-винилокси)этил]замещённых соединений **1f** и **2f** наблюдаются ионы $[M - \text{C}_2\text{H}_5\text{O}]^+$ [m/z 207 ($I_{\text{отн}}$ 7%) и m/z 235 ($I_{\text{отн}}$ 6%)].

Таким образом, впервые изучен распад молекулярных ионов ранее неизвестных *N,N*-диалкил-7-[алкил и 2-(винилокси)этил]-2,7-дигидроthiopyrano[2,3-*b*]пиррол-6-аминов **1** и **2** в условиях электронной (70 эВ) и химической (газ-реагент – метан) ионизации. При электронной ионизации исследуемые соединения образуют устойчивые молекулярные ионы, доминирующее направление фрагментации которых обусловлено нехарактерным для 1-замещённых пирролов [47–50] разрывом связи $\text{N}_{\text{пирр.}}\text{---}\text{C}_{\text{зам.}}$ с образованием ионов $[M - \text{R}^3]^+$, пики

которых имеют максимальную интенсивность (за исключением соединения **2f**: M^+ , $I_{\text{отн}}$ 66%). Минорный процесс деградации M^{++} для всех соединений (кроме **1c**, **e**) связан с отрывом алкильного радикала (R^1) от аминогруппы. Образующиеся из соединений **1b**, **d**, **f** и **2f** осколочные ионы, вероятно, стабилизируются за счёт циклизации заместителя у пиррольного атома азота по аминному атому азота с образованием трициклических структур (ионы **F'** и **F''**). Для соединений **1c**, **e**, имеющих объёмный заместитель (R^3) у пиррольного атома азота, такой процесс затруднён. Для этих соединений минорное направление фрагментации M^{++} обусловлено деструкцией пиррольного цикла с образованием ионов $[M - \text{R}^3\text{N}]^+$, $[M - \text{R}^3\text{NH}]^+$ и $[M - \text{R}^3\text{NH}_2]^+$. Обращает на себя внимание факт, что при первичной фрагментации молекулярных ионов 2,7-дигидроthiopyrano[2,3-*b*]пиррол-6-аминов **1** и **2** перегруппировочные процессы, ведущие к иону $[M - \text{C}_n\text{H}_{2n}]^+$, не реализуются. Элиминирование молекул алкена наблюдалось лишь из осколочных ионов $[M - \text{R}^3]^+$, образующихся при распаде *N,N*-диэтилзамещённых соединений **2**, и

Таблица 2. Основные характеристические ионы в масс-спектрах 2,7-дигидроthiopyrano[2,3-*b*]пиррол-6-аминов **1** и **2** (химическая ионизация, газ-реагент – метан).

Ионы	m/z ($I_{\text{отн}}$, %)							
	1b	1c	1d	1e	1f	2b	2c	2f
$[M]^{++}$	208 (100)	222 (96)	236 (98)	236 (85)	250 (78)	236 (98)	250 (95)	278 (80)
$[M + \text{H}]^+$	209 (97)	223 (100)	237 (100)	237 (100)	251 (100)	237 (100)	251 (100)	279 (100)
$[M + \text{C}_2\text{H}_5]^+$	237 (6)	251 (10)	265 (8)	265 (9)	279 (9)	265 (8)	279 (6)	307 (7)
$[M - \text{H}]^+$	207 (8)	221 (18)	235 (16)	235 (12)	249 (12)	235 (15)	249 (17)	277 (8)
$[(M + \text{H}) - \text{Me}]^{++}$	194 (6)	208 (11)	222 (6)	222 (8)	–	–	–	263 (4)
$[M - \text{S}]^{++}$	176 (8)	190 (10)	204 (8)	204 (7)	–	204 (6)	–	–
$[M - \text{R}^3]^+$	–	179 (19)	179 (6)	179 (8)	179 (4)	–	207 (8)	–
$[(M + \text{H}) - (\text{R}^3 - \text{H})]^+$	–	181 (15)	181 (5)	181 (9)	–	–	–	–

$[M - R^1]^+$, образующихся из *N*-этил- и *N*-бутил-замещённых соединений **1b**, **d**. Очевидно, что в первом случае молекулу алкена выбрасывает *N,N*-диэтильный заместитель, во втором – заместитель у пиррольного атома азота. При ионизации метаном исследуемые соединения образуют значительно более стабильные, чем при ионизации электронами, молекулярные ионы, которые, к тому же, оказались менее чувствительными к строению заместителей. Лишь для соединения **2f** интенсивность пика M^{+} понизилась со 100 до 80%. В остальных случаях она возросла в 1.2–3.2 раза. Следует отметить, что дигидротиопирановый цикл в первичной фрагментации молекулярного иона под действием электронов не участвует, а в условиях химической ионизации он выбрасывает атом серы с образованием иона $[M - S]^+$ (для соединений **1b–e** и **2b**). При электронной ионизации элиминирование серы наблюдалось на более глубоких стадиях распада – из осколочных ионов **D** и **E** с образованием ионов с m/z 65 ($I_{\text{отн}}$ 5–39%) и m/z 77 ($I_{\text{отн}}$ 5–19%) соответственно.

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*, 518. [Klyba L.V., Nedolya N.A., Sanzheeva E.R., Tarasova O.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2019**, *55*, 620.] doi 10.1134/S1070428019040171
2. *Compr. Heterocyclic Chem. III*. Eds. Katritzky A.R., Ramsden Ch.A., Scriven E.F.V., Taylor R.J.K. Elsevier: Amsterdam, New York, **2008**, 3. doi 10.1016/B978-008044992-0.00312-6
3. Joshi S.D., More U.A., Kulkarni V.H., Aminabhavi T.M. *Curr. Org. Chem.* **2013**, *17*, 2279. doi 10.2174/13852728113179990040
4. Black D.St.C. *1H-Pyrroles, In Science of Synthesis, Heteroarenes and Related Ring Systems*. Vol. 9. Stuttgart: Thieme, **2001**, 441. doi 10.1055/sos-SD-015-00917
5. Ingall A.H. *Compr. Heterocyclic Chem. II*. Eds. Katritzky A.R., Rees C.W., Scriven E.F.V. Pergamon: New York, **1996**, 5, 501.
6. Hepworth J.D., Heron B.M. *Compr. Heterocyclic Chem. III*. Eds. Katritzky A.R., Ramsden Ch.A., Scriven E.F.V., Taylor R.J.K. Elsevier: Amsterdam, New York, **2008**, 7, 727.
7. Chowdhury S., Chanda T., Koley S., Ramulu B.J., Raghuvanshi K., Singh M.S. *Tetrahedron*. **2014**, *70*, 914. doi 10.1016/j.tet.2013.12.020
8. Adhikary N.D., Kwon S., Chung W.-J., Koo S. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 7693. doi 10.1021/acs.joc.5b01349
9. Forte B., Malgesini B., Piutti C., Quartieri F., Scolaro A., Papeo G. *Mar. Drugs*. **2009**, *7*, 705. doi 10.3390/md7040705
10. Fitzgerald M.A., Soltani O., Wei C., Skliar D., Zheng B., Li J., Albrecht J., Schmidt M., Mahoney M., Fox R.J., Tran K., Zhu K., Eastgate M.D. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 6001. doi 10.1021/acs.joc.5b00572
11. Wu L., Wang Y., Song H., Tang L., Zhou Z., Tang C. *Adv. Synth. Catal.* **2013**, 355, 1053. doi 10.1002/adsc.201300086
12. Singh B., Chandra A., Asthana M., Singh R.M. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 3242. doi 10.1016/j.tetlet.2012.04.032
13. Jha M., Shelke G.M., Cameron T.S., Kumar A. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 5272. doi 10.1021/jo5025943
14. Majumdar K.C., Ponra S., Ghosh T. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 1144. doi 10.1039/C1RA00655J
15. Baumann M., Baxendale I.R., Ley S.V., Ni N. *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 442. doi 10.3762/bjoc.7.57

16. Huffman J.W. Cannabimimetic Indoles, Pyrroles, and Indenes: Structure–Activity Relationships and Receptor Interactions, In *The Cannabinoid Receptors, The Receptors*. Ed. Reggio P.H. Humana Press, **2009**, 49. doi 10.1007/978-1-59745-503-9_3
17. Brachet E., Belmont P. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 7519. doi 10.1021/acs.joc.5b01093
18. Kappelle P.J.W.H., Dallinga-Thie G.M., Dullaart R.P.F. *Biochim. Biophys. Acta – Mol. Cell Biol. Lipids.* **2010**, *1801*, 89. doi 10.1016/j.bbalip.2009.09.021
19. La Regina G., Silvestri R., Artico M., Lavecchia A., Novellino E., Befani O., Turini P., Agostinelli E. *J. Med. Chem.* **2007**, *50*, 922. doi 10.1021/jm060882y
20. Gupton J. Pyrrole Natural Products with Antitumor Properties, In *Heterocyclic Antitumor Antibiotics: Topics in Heterocyclic Chemistry*. Vol. 2. Ed. Lee M. Springer: Berlin, Heidelberg, **2006**, 53. doi 10.1007/7081_019
21. Heinze J., Frontana-Urbe B.A., Ludwigs S. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4724. doi 10.1021/cr900226k
22. Loudet A., Burgess K. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4891. doi 10.1021/cr078381n
23. Li H., Lambert C., Stahl R. *Macromolecules.* **2006**, *39*, 2049. doi 10.1021/ma0601868
24. Berlin A., Pagani G.A., Schiavon G., Zotti G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* **1990**, 699. doi 10.1039/P29900000699
25. Kochanowska-Karamyan A.J., Hamann M.T. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4489. doi 10.1021/cr900211p
26. Yeung K.-S., Qiu Z., Xue Q., Fang H., Yang Z., Zadajura L., D'Arienzo C.J., Eggers B.J., Riccardi K., Shi P.-Y., Gong Y.-F., Browning M.R., Gao Q., Hansel S., Santone K., Lin P.-F., Meanwell N.A., Kadow J.F. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2013**, *23*, 198. doi 10.1016/j.bmcl.2012.10.115
27. Shiri M. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3508. doi 10.1021/cr2003954
28. Valentine R.A., Whyte A., Awaga K., Robertson N. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 657. doi 10.1016/j.tetlet.2011.11.124
29. Gaumont A.-C., Gulea M., Levillain J. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1371. doi 10.1021/cr800189z
30. Adams A., De Kimpe N. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2299. doi 10.1021/cr040097y
31. Takada S., Makisumi Y. *Chem. Pharm. Bull.* **1984**, *32*, 872. doi 10.1248/cpb.32.872
32. Gokou C.T., Pradère J.-P., Quiniou H., Toupet L. *J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 1.* **1985**, 1875. doi 10.1039/P19850001875
33. Gabbutt C.D., Hepworth J.D., Heron B.M. *J. Chem. Res. (S)*. **1997**, 102. doi 10.1039/a607607f
34. Majumdar K.C., Debnath P., Alam S., Maji P.K. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 7031. doi 10.1016/j.tetlet.2007.07.132
35. Shivendra S., Sampak S. *Chin. J. Chem.* **2015**, *33*, 1244. doi 10.1002/cjoc.201500572
36. Григорьева А.И., Лебедева Г.К., Снегирева Л.П., Квитко И.Я. *ЖОрХ.* **1978**, *14*, 637.
37. Trofimov B.A., Nedolya N.A., Tarasova O.A., Sobenina L.N., Petrova O.V., Sagitova E.F., Albanov A.I. *J. Sulfur Chem.* **2015**, *36*, 630. doi 10.1080/17415993.2015.1077842
38. Nedolya N.A., Tarasova O.A., Albanov A.I., Trofimov B.A. *Synthesis.* **2016**, *48*, 4278. doi 10.1055/s-0035-1561492
39. Marcotte F.-A., Lubell W.D. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2601. doi 10.1021/ol0262690
40. Montalbano A., Parrino B., Diana P., Barraja P., Carbone A., Spanò V., Cirrincione G. *Tetrahedron* **2013**, *69*, 2550. doi 10.1016/j.tet.2013.01.076
41. Brown M.J., Carter P.S., Fenwick A.E., Fosberry A.P., Hamprecht D.W., Hibbs M.J., Jarvest R.L., Mensah L., Milner P.H., O'Hanlon P.J., Pope A.J., Richardson C.M., West A., Witty D.R. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2002**, *12*, 3171. doi 10.1016/S0960-894X(02)00678-9
42. Quaglia W., Pignini M., Piergentili A., Giannella M., Gentili F., Marucci G., Carrieri A., Poggese E., Leonardi A., Melchiorre C.J. *J. Med. Chem.* **2002**, *45*, 1633. doi 10.1021/jm011066n
43. Van Vliet L.A., Rodenhuis N., Dijkstra D., Wikstrom H., Pugsley T.A., Serpa K.A., Meltzer L.T., Heffner T.G., Wise L.D., Lajiness M.E. *J. Med. Chem.* **2000**, *43*, 2871. doi 10.1021/jm0000113
44. Wang W., Li H., Wang J., Zu L.S. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10354. doi 10.1021/ja063328m
45. Sugita Y., Hosoya H., Terasawa K., Yokoe I., Fijisawa S., Sakagami H. *Anticancer Res.* **2001**, *21*, 2629.
46. 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
47. 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
48. 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
49. 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
50. 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

Mass Spectra of New Heterocycles: XIX. Study of 2,7-Dihydrothiopyrano[2,3-*b*]pyrrol-6-amines by Electron and Chemical Ionization

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

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

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

Received October 5, 2018; revised March 4, 2019; accepted March 15, 2019

The mass spectra of electron (70 eV) and chemical (reagent gas – methane) ionization of *N,N*-dialkyl-7-[alkyl and 2-(vinylloxy)ethyl]-2,7-dihydrothiopyrano[2,3-*b*]pyrrol-6-amines were studied for the first time. At the electron ionization all compounds under study form stable molecular ions, the primary decomposition of which occurs mainly in two directions. The main pathway of the decomposition of $M^{+\bullet}$ is associated with the cleavage of the N_{pyrr}–C_{subst} bond and elimination of the substituent as a radical. The minor channel of decomposition is due to the split-off of the alkyl radical from the amine substituent. The mass spectra chemical ionization of the 2,7-dihydrothiopyrano[2,3-*b*]pyrrol-6-amines are characterized by protonation and electrophilic addition processes. The peak of maximum intensity belongs to the ion $[M + H]^+$.

Keywords: 2,7-dihydrothiopyrano[2,3-*b*]pyrrol-6-amines, mass spectra, electron ionization, chemical ionization, fragmentation