

МАСС-СПЕКТРЫ НОВЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ: XXI.¹ ИССЛЕДОВАНИЕ АЛКИЛ[(5-АМИНО-1H-ПИРРОЛ- 2-ИЛ)СУЛЬФАНИЛ]АЦЕТАТОВ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ ИОНИЗАЦИИ

© 2020 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 21 января 2020 г.

После доработки 17 марта 2020 г.

Принята к публикации 19 марта 2020 г.

Впервые изучена фрагментация ранее недоступных алкил[(5-амино-1H-пиррол-2-ил)сульфанил]ацетатов в условиях электронной (70 эВ) и химической (газ-реагент – метан) ионизации. При ионизации электронами все исследуемые соединения образуют молекулярный ион ($I_{\text{отн}}$ 7–100%), основное направление первичной фрагментации которого связано с разрывом связи C–S в сульфанильной группе и элиминированием сложноэфирного фрагмента ($R^4\text{O}^-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2$) в виде радикала. Для химической ионизации алкил[(5-амино-1H-пиррол-2-ил)сульфанил]ацетатов характерны процессы протонирования, перезарядки и электрофильного присоединения. Пик максимальной интенсивности принадлежит иону $[M + H]^+$. Химическая ионизация сопровождается элиминированием радикала $R^4\text{O}^-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2$ из ионов $M^{+\bullet}$ и $[M + Et]^+$ и молекулы $R^4\text{O}^-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ из ионов $M^{+\bullet}$ и $[M + H]^+$.

Ключевые слова: алкил[(5-амино-1H-пиррол-2-ил)сульфанил]ацетаты, электронная и химическая ионизация, масс-спектры, молекулярные ионы, фрагментация.

DOI: 10.31857/S0514749220050079

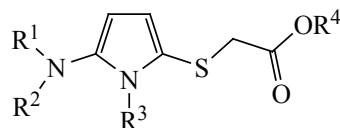
Сульфанилуксусные кислоты и их производные [2–10], особенно гетарил- (в том числе и пиррол-) замещённые сульфанилуксусные кислоты, представляют большой практический интерес как биологически активные соединения и синтетически привлекательные структурные блоки [11–20]. Однако до наших исследований [21, 22] в литературе были описаны лишь единичные 2-[(1H-пиррол-2-ил)сульфанил]ацетаты [23–29]. Последовательное развитие предложенного нами концептуально нового общего подхода к высоко-селективной одnoreакторной сборке фармакоориентированных пирролов с редкими и трудно-вводимыми функциональными заместителями из доступных линейных предшественников привело

к синтезу ранее неизвестных эфиров 2-[(5-(амино)-1H-пиррол-2-ил)сульфанил]уксусной кислоты из монолитиированных третичных пропаргиламинов, изотиоцианатов и алкилбромацетатов [22].

Распад молекулярных ионов 5-(проп-2-ин-1-ил-сульфанил)-1H-пиррол-2-аминов при электронной и химической ионизации описан нами ранее [1]. В настоящей работе в продолжение наших систематических исследований масс-спектров новых классов полизамещённых пиррольных структур с необычным сочетанием синтетически, биологически и фармакологически важных функциональных и гетероатомных заместителей [1, 30–34], получаемых из изотиоцианатов и алленовых или ацетиленовых карбанионов, впервые изучены свойства алкил[(5-амино-1H-пиррол-2-ил)сульфанил]аце-

¹ Сообщение XX см. [1].

Схема 1.

**1a-r**

$R^1 = R^2 = R^3 = \text{Me}$: $R^4 = \text{Me}$ (**a**), Et (**b**), *i*-Pr (**c**), *t*-Bu (**d**), *n*-Bu (**e**); $R^1 = R^2 = \text{Et}$, $R^4 = \text{Me}$: $R^3 = \text{Me}$ (**f**), Et (**g**), *i*-Pr (**h**), *n*-Bu (**i**), $(\text{CH}_2)_2\text{OCH}=\text{CH}_2$ (**j**); $R^1 = R^2 = \text{Et}$, $R^4 = t\text{-Bu}$: $R^3 = \text{Me}$ (**k**), Et (**l**), *i*-Pr (**m**), *n*-Bu (**n**); $R^3 = R^4 = \text{Me}$: $R^1 = R^2 = n\text{-Pr}$ (**o**), $R^1-R^2 = (\text{CH}_2)_4$ (**p**), $(\text{CH}_2)_5$ (**q**), $(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$ (**r**).

татов **1a-r** в условиях электронной (70 эВ) и химической (газ-реагент – метан) ионизации (схема 1).

При ионизации электронами все исследуемые соединения **1a-r** образуют молекулярный ион ($M^{+\bullet}$), интенсивность пиков которого находится в пределах 7–100% (преимущественно 7–27%). Максимально устойчивый молекулярный ион ($I_{\text{отн}}$ 100%) даёт пиррол **1a** ($R^1, R^2, R^3, R^4 = \text{Me}$). В отличие от (проп-2-ин-1-илсульфанил)замещённых 1*H*-пиррол-2-аминов, основное направление распада которых связано с разрывом связи $\text{N}_{\text{пирр}}-\text{C}_{\text{зам}}$ и образованием устойчивых ионов $[M - R^3]^+$ ($I_{\text{отн}}$ 85–100%) [1], доминирующее направление первичной фрагментации $M^{+\bullet}$ соединений **1a-r** не зависит от строения заместителей у атомов азота и, как и в случае 2-(алкилсульфанил)замещённых пирролов [30], связано с разрывом связи C–S в сульфанильной группе и выбросом в данном случае радикала R^4OCOCH_2 [ион **A** ($I_{\text{отн}}$ 47–100%), схема 2, табл. 1]. Главные пути распада молекулярных ионов алкил[(5-амино-1*H*-пиррол-2-ил)-сульфанил]ацетатов **1a-r** и вероятные механизмы образования из них основных осколочных ионов представлены на схемах 3–8 и в табл. 1.

Дальнейшая фрагментация иона **A** определяется строением и природой заместителей. Так, появ-

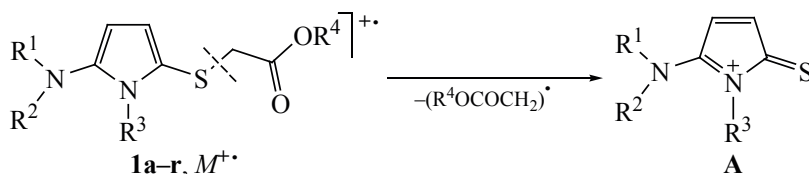
ление в масс-спектрах соединений **1a-e** пика с m/z 114 ($I_{\text{отн}}$ 7–29%) может быть сопряжено с изомеризацией иона **A** (5-амино-2-тиоксо-2*H*-пирролиевый ион) в структуру **A'** (5-амино-2-имино-2*H*-тиофениевый ион) и последующим элиминированием молекулы R^3CN с образованием 2-аминотиетиового иона **B** (схема 3, табл. 1).

Увеличение длины и/или объёма заместителей у атомов азота ($R^1, R^2, R^3 > \text{Me}$) стимулирует появление дополнительных каналов распада иона **A**, обусловленных разрывом связи N–C (преимущественно в заместителе у пиррольного атома азота, N– R^3) с синхронным переносом водорода, сопровождающимся элиминированием молекулы алкена C_nH_{2n} (ион **C**, схема 4, табл. 1).

Максимальную интенсивность ($I_{\text{отн}}$ 100%) пик иона **C** имеет в масс-спектрах *N,N*-диэтил-*N*-изопропил-1*H*-пиррол-2-аминов **1h** ($R^4 = \text{Me}$) и **1m** ($R^4 = t\text{-Bu}$), что свидетельствует о необычайно лёгком разрыве связи N– $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, сопровождающемся выбросом молекулы пропена из *N*-изопропильного заместителя.

Присутствие пика иона $[\text{A} - \text{C}_n\text{H}_{2n}]^+$ в спектрах *N*-метил-1*H*-пиррол-2-аминов **1f** ($\text{NR}^1\text{R}^2 = \text{NEt}_2$), **1o** ($\text{NR}^1\text{R}^2 = \text{NPr}_2$), **1p** [$\text{NR}^1\text{R}^2 = \text{N}(\text{CH}_2)_4$]

Схема 2.



$R^1 = R^2 = R^3 = \text{Me}$: $R^4 = \text{Me}$ (**a**), Et (**b**), *i*-Pr (**c**), *t*-Bu (**d**), *n*-Bu (**e**); $R^1 = R^2 = \text{Et}$, $R^4 = \text{Me}$: $R^3 = \text{Me}$ (**f**), Et (**g**), *i*-Pr (**h**), *n*-Bu (**i**), $(\text{CH}_2)_2\text{OCH}=\text{CH}_2$ (**j**); $R^1 = R^2 = \text{Et}$, $R^4 = t\text{-Bu}$: $R^3 = \text{Me}$ (**k**), Et (**l**), *i*-Pr (**m**), *n*-Bu (**n**); $R^3 = R^4 = \text{Me}$: $R^1 = R^2 = n\text{-Pr}$ (**o**), $R^1-R^2 = (\text{CH}_2)_4$ (**p**), $(\text{CH}_2)_5$ (**q**), $(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$ (**r**).

Таблица 1. Основные характеристические ионы в масс-спектрах алкил[(5-амино-1*H*-пиррол-2-ил)сульфанил]ацетатов **1a–r** (ионизация электронами, 70 эВ).

| Соединение | Брутто-формула | Ион, <i>m/z</i> (<i>I</i> _{отн} , %) | | | | | | |
|------------------------|---|--|--|-----------------------|-----------------------|---------------|---------------|---------------|
| | | <i>M</i> ⁺ | A ^a , A' , A'' , A''' | B ^b | C ^c | <i>m/z</i> 96 | <i>m/z</i> 93 | <i>m/z</i> 71 |
| 1a | C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₂ S | 228 (100) | 155 (100) | 114 (29) | (–) | (14) | (22) | (14) |
| 1b | C ₁₁ H ₁₈ N ₂ O ₂ S | 242 (14) | 155 (100) | 114 (15) | (–) | (6) | (10) | (6) |
| 1c | C ₁₂ H ₂₀ N ₂ O ₂ S | 256 (10) | 155 (100) | 114 (10) | (–) | (5) | (7) | (5) |
| 1d | C ₁₃ H ₂₂ N ₂ O ₂ S | 270 (7) | 155 (100) | 114 (7) | (–) | (–) | (6) | (–) |
| 1e | C ₁₆ H ₂₀ N ₂ O ₂ S | 304 (10) | 155 (100) | 114 (9) | (–) | (–) | (6) | (–) |
| 1f | C ₁₂ H ₂₀ N ₂ O ₂ S | 256 (14) | 183 (100) | 142 (4) | 155 (8) | (11) | (11) | (6) |
| 1g | C ₁₃ H ₂₂ N ₂ O ₂ S | 270 (13) | 197 (100) | (–) | 169 (19) | (7) | (–) | (–) |
| 1h | C ₁₄ H ₂₄ N ₂ O ₂ S | 284 (22) | 211 (47) | (–) | 169 (100) | (11) | (–) | (–) |
| 1i | C ₁₅ H ₂₆ N ₂ O ₂ S | 298 (14) | 225 (100) | (–) | 169 (33) | (–) | (–) | (–) |
| 1j | C ₁₅ H ₂₄ N ₂ O ₃ S | 312 (27) | 239 (76) | (–) | (–) | (10) | (–) | (–) |
| 1k | C ₁₅ H ₂₆ N ₂ O ₂ S | 298 (8) | 183 (100) | (–) | (–) | (–) | (–) | (–) |
| 1l | C ₁₆ H ₂₈ N ₂ O ₂ S | 312 (9) | 197 (100) | (–) | 169 (11) | (–) | (–) | (–) |
| 1m ^d | C ₁₇ H ₃₀ N ₂ O ₂ S | 326 (23) | 211 (76) | (–) | 169 (100) | (11) | (–) | (–) |
| 1n | C ₁₈ H ₃₂ N ₂ O ₂ S | 340 (11) | 225 (100) | (–) | 169 (18) | (–) | (–) | (–) |
| 1o ^e | C ₁₄ H ₂₄ N ₂ O ₂ S | 284 (24) | 211 (100) | (–) | 169 (23) | (9) | (10) | (–) |
| 1p | C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O ₂ S | 254 (21) | 181 (100) | (–) | 139 (20) | (14) | (9) | (12) |
| 1q | C ₁₃ H ₂₀ N ₂ O ₂ S | 268 (14) | 195 (100) | (–) | 139 (7) | (6) | (5) | (–) |
| 1r ^f | C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O ₃ S | 270 (13) | 197 (100) | (–) | (–) | (6) | (–) | (5) |

^a Ион [*M* – R⁴OCOCH₂]⁺.

^b Ион [**A** – R³CN]⁺.

^c Ион [**A** – C_{*n*}H_{2*n*}]⁺.

В спектре также присутствуют пики ионов:

^d [*M* – C₃H₇], *m/z* 283 (*I*_{отн} 16%).

^e [C – C₃H₆]⁺, *m/z* 127 (*I*_{отн} 17%).

^f [A – C₄H₇NO]⁺, *m/z* 112 (*I*_{отн} 6%) и [A – C₃H₆O]⁺, *m/z* 139 (*I*_{отн} 5%).

и **1q** [NR¹R² = N(CH₂)₅] возможно лишь в результате отщепления молекулы алкена (или циклоалкана) от аминогруппы, приводящего к ионам **C'** (для пирролов **1f** и **1o**) и **C''** (для пирролов **1p** и **1q**) (схема 4). Кроме того, в спектре пиррола **1o** присутствует пик иона [C' – C₃H₆]⁺ с *m/z* 127 (*I*_{отн} 17%), образующегося при отщеплении второй молекулы пропена от иона **C'**. Пик иона **C''** (R³ = Me) с *m/z* 139 (*I*_{отн} 5%) наблюдается и в спектре морфолинилзамещённого пиррола **1r**. В этом случае ион **A** выбрасывает молекулу оксетана.

Для иона **A**, генерируемого из пирролов **1f**, **o**, **p**, **q**, **r**, кроме элиминирования молекулы алкена или оксетана из аминного заместителя (NR¹R²), также характерен отрыв этого заместителя в виде радикала с образованием малоинтенсивных нечётноэлектронных ионов с *m/z* 111 (*I*_{отн} 6, 6, 8, 4 и 3%), возможно, имеющих структуру пиридин-2(1*H*)-тиона, и отрыв NR¹R², сопровождающийся миграцией атома водорода к гетероциклу [1-метил-2-тиоксо-2*H*-пирролиевый ион с *m/z* 112 (*I*_{отн} 6, 3, 9, 2 и 6%)] (схема 5).

Схема 3.

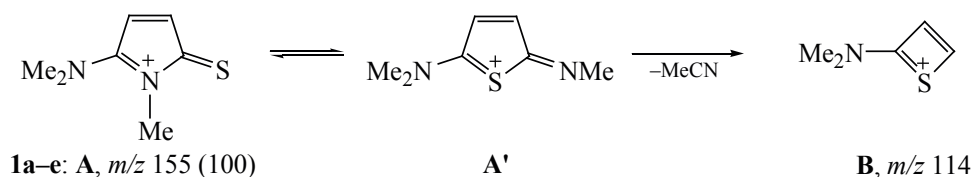
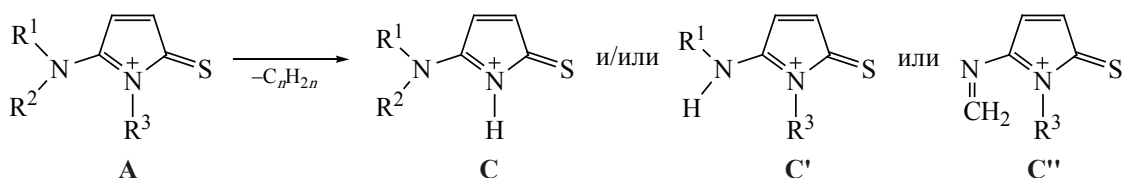


Схема 4.



Специфической особенностью фрагментации иона **A**, генерируемого из пиррола **1j**, является образование иона $[\text{A} - \text{CH}_2\text{S}]^+$ с m/z 193 ($I_{\text{отн}}$ 100%). Его появление, вероятно, связано со способностью *N*-(винилоксиэтильной) группы в 5-(сульфанил)замещённых пиррол-2-аминках к циклизации по атому серы с образованием бициклических катионов (возможные структуры **A''** и **A'''**) (схема 6).

Внутримолекулярные циклизации подобного типа постулировались при описании масс-спектров 5-(метилсульфанил)-1-[2-(винилокси)этил]-1*H*-пиррол-2-аминов [31].

Кроме пиков иона **A** и образующихся из него осколочных ионов (включая ион **C**), для пирролов **1h** ($R^4 = \text{Me}$) и **1m** ($R^4 = t\text{-Bu}$) характерен отрыв изопропильного радикала от молекулярного иона с последующим выбросом молекулы $R^4\text{OCHO}$ из

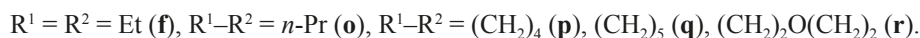
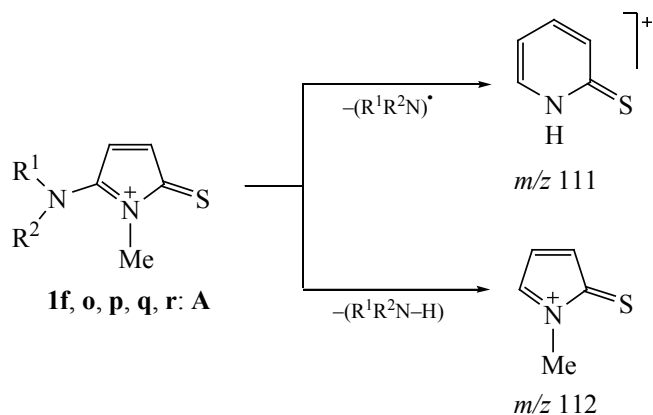
иона $[\text{M} - \text{CH}(\text{CH}_3)_2]^+$ (2*H*-пиррол-2-иминиевый ион) (схема 7).

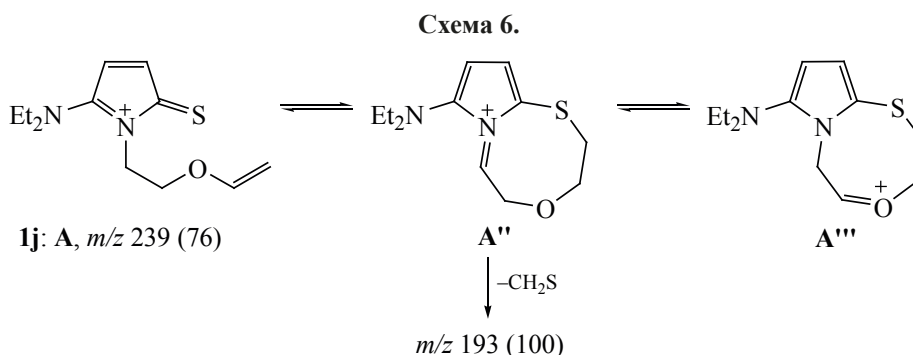
Дополнительный канал фрагментации молекулярного иона наблюдается и в масс-спектрах соединений **1f**, **o**, **p**, **q** и заключается в отщеплении молекулы 2-метоксиоксирена и образовании нечётноэлектронного иона $[\text{M} - \text{MeOCOCH}]^{+\bullet}$ (5-амино-*N*-метил-1*H*-пиррол-2-тиол) (схема 8).

В масс-спектрах химической ионизации метаном доминируют интенсивные пики протонированной молекулы $[\text{M} + \text{H}]^+$ ($I_{\text{отн}}$ 66–100%) (табл. 2). Кроме этого, протекают процессы перезарядки [ионы $\text{M}^{+\bullet}$ ($I_{\text{отн}}$ 36–88%)] и электрофильного присоединения {ионы $[\text{M} + \text{Et}]^+$ ($I_{\text{отн}}$ 5–17%)}

При химической, как и при электронной, ионизации фрагментация исследуемых соедине-

Схема 5.

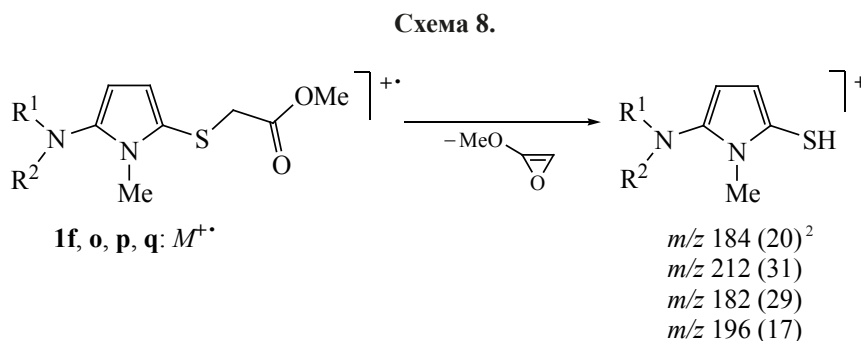
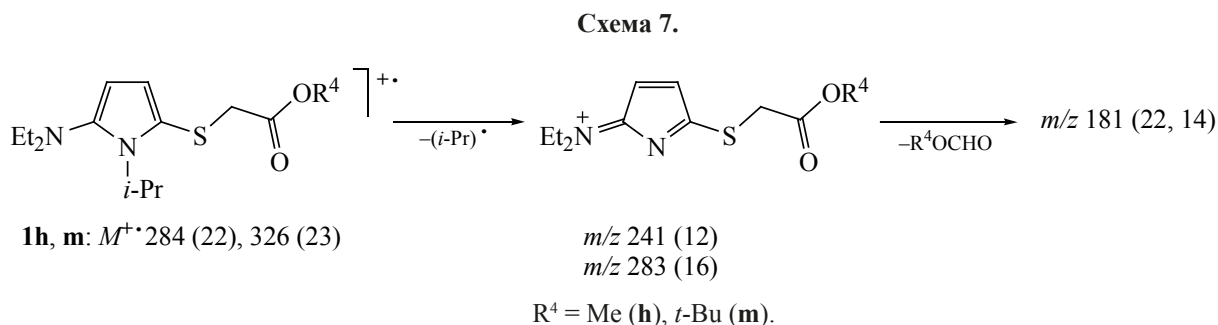




ний незначительна. Основные осколочные ионы проявляются лишь пиками ионов, обусловленных элиминированием радикала R^4OCOCH_2 из молекулярного иона [ион **A** ($I_{\text{отн}}$ 9–100%)] и иона $[\text{M} + \text{Et}]^+$ [ион **D** ($I_{\text{отн}}$ 5–12%)]. Дополнительно регистрируется новый процесс деградации, связанный с отрывом сульфанильного заместителя от молекулярного иона [ион **E** ($I_{\text{отн}}$ 5–27%)] и иона $[\text{M} + \text{H}]^+$ [ион **F** ($I_{\text{отн}}$ 5–25%)] (табл. 2).

Таким образом, при электронной и химической ионизации все исследуемые алкил[5-амино-1*H*-пиррол-2-ил]сульфанил]ацетаты образуют молекулярный ион значительной интенсивности. Основное направление распада $\text{M}^{+\bullet}$ не зависит

от природы и строения заместителей и от метода ионизации и обусловлено разрывом связи C–S в сульфанильной группе с образованием иона $[\text{M} - \text{R}^4\text{OCOCH}_2]^+$, пик которого имеет максимальную или близкую к максимальной интенсивность. Влияние строения заместителей при ионизации электронами проявляется на вторичных стадиях распада иона $[\text{M} - \text{R}^4\text{OCOCH}_2]^+$. При химической ионизации пик максимальной интенсивности принадлежит иону $[\text{M} + \text{H}]^+$. Наряду с ним, в спектрах проявляются пики молекулярных и кластерных ионов $[\text{M} + \text{Et}]^+$, образующихся по механизмам перезарядки и электрофильного присоединения. Химическая ионизация, в отличие от электронной, характеризуется процессами элиминирования мо-



$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Et}$ (**f**), *n*-Pr (**o**), $\text{R}^1\text{-R}^2 = (\text{CH}_2)_4$ (**p**), $(\text{CH}_2)_5$ (**q**),

² Приведена суммарная интенсивность: ($I_{\text{отн}}$ иона + $I_{\text{отн}}$ ¹³C иона A).

Таблица 2. Общие характеристические ионы в масс-спектрах соединений **1b**, **f-r** (химическая ионизация, газ-реагент – метан).

| Соединение | Ион, m/z ($I_{\text{отн}}$, %) | | | | | | |
|------------------------|------------------------------------|-------------|--------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | $M^{+\bullet}$ | $[M + H]^+$ | $[M + Et]^+$ | A ^a | D ^b | E ^c | F ^d |
| 1b | 242 (53) | 243 (100) | 271 (17) | 155 (98) | 184 (8) | 124 (10) | 125 (7) |
| 1f | 256 (58) | 257 (93) | 285 (6) | 183 (100) | 212 (9) | 152 (13) | 153 (5) |
| 1g | 270 (58) | 271 (100) | 299 (5) | 197 (88) | 226 (6) | 166 (9) | 167 (5) |
| 1h | 284 (55) | 285 (100) | 313 (5) | 211 (62) | 240 (5) | 180 (5) | 181 (–) |
| 1i | 298 (58) | 299 (100) | 327 (6) | 225 (79) | 254 (6) | 194 (5) | 195 (–) |
| 1j | 312 (41) | 313 (100) | 341 (6) | 239 (14) | 268 (5) | 208 (15) | 209 (6) |
| 1k | 298 (88) | 299 (97) | 327 (5) | 183 (100) | 212 (11) | 152 (16) | 153 (17) |
| 1l | 312 (50) | 313 (100) | 341 (6) | 197 (75) | 226 (6) | 166 (20) | 167 (25) |
| 1m ^e | 326 (36) | 327 (100) | 355 (12) | 211 (9) | 240 (–) | 180 (13) | 181 (16) |
| 1n | 340 (53) | 341 (100) | 369 (8) | 225 (66) | 254 (7) | 193 (–) | 194 (–) |
| 1o | 284 (56) | 285 (100) | 313 (9) | 211 (77) | 240 (12) | 180 (9) | 185 (5) |
| 1p ^f | 254 (50) | 255 (66) | 283 (5) | 181 (100) | 210 (8) | 150 (27) | 151 (24) |
| 1q | 268 (52) | 269 (100) | 297 (9) | 195 (78) | 224 (7) | 164 (10) | 165 (5) |
| 1r | 270 (38) | 271 (100) | 299 (10) | 197 (59) | 226 (6) | 166 (5) | 167 (6) |

^a Ион $[M - R^4\text{OCOCH}_2]^+$.^b Ион $[(M + Et) - R^4\text{OCOCH}_2]^+$.^c Ион $[M - R^4\text{OCOCHS}]^+$.^d Ион $[(M + H) - R^4\text{OCOCHS}]^+$.

В спектре также присутствуют пики ионов:

^e $[(M + Et) - C_4H_8]^+$, m/z 271 ($I_{\text{отн}}$ 17%), $[(M + Et) - C_5H_{10}]^+$, m/z 257 ($I_{\text{отн}}$ 19%), $[C_4H_9]^+$, m/z 57 ($I_{\text{отн}}$ 22%).^f $[(M + H) - C_4H_7N]^+$, m/z 186 ($I_{\text{отн}}$ 30%).

лекулы $R^4\text{OCOCHS}$ из ионов $M^{+\bullet}$ и $[M + H]^+$ и радикала $R^4\text{OCOCH}_2$ из иона $[M + Et]^+$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Алкил[(5-амино-1*H*-пиррол-2-ил)сульфанил]-ацетаты **1a-r** синтезированы по методикам [22].

Масс-спектры положительных ионов электронной ионизации (70 эВ) исследуемых соединений зарегистрированы на приборе Shimadzu GCMS-QP5050A (Япония) 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 (США), газ-реагент – метан. Ввод образцов осуществляли через хроматограф Agilent 6890N (США). Разделение осуществляли на хроматографической колонке HP-5MS (США) (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., Шагун В.А. *ЖОрХ*. **2019**, *55*, 12, 1857–1869. doi 10.1134/S0514749219120073 [Klyba L.V., Nedolya N.A., Sanzheeva E.R., Tarasova O.A., Shagun V.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2019**, *55*, 1853–1863.] doi 10.1134/S1070428019120078
2. Elnagdi M.H., Khalifa M.A.E., Ibraheim M.K.A., Elmoghayar M.R.H. *J. Heterocycl. Chem.* **1981**, *18*, 877–879. doi 10.1002/jhet.5570180505
3. Sugiyama K., Yokota S., Shimizu K., Tachikawa S., Myazawa T. Пат. 05320158 (**1993**). Яп. *С.А.* **1994**, *121*, 230783.
4. Brown P., Hunt E. Пат. 2004089886 (**2004**). Междунар. *С.А.* **2004**, *141*, 350298.
5. Cassayre J.Y., El Qacemi M., Luksch T., Renold P. Пат. 2012156400 (**2012**). Междунар. *С.А.* **2012**, *157*, 734364.
6. Rehman A., Fatima A., Abbas N., Abbasi M.A., Khan K.M., Ashraf M., Ahmad I., Ejaz S.A. *Pak. J. Pharm. Sci.* **2013**, *26*, 345–352.
7. Siddiqui S.Z., Rehman A., Abbasi M.A., Abbas N., Khan K.M., Ashraf M., Ejaz S.A. *Pak. J. Pharm. Sci.* **2013**, *26*, 455–463.
8. Cassayre J.Y., El Qacemi M. Пат. 2014079935 (**2014**). Междунар. *С.А.* **2014**, *161*, 8473.
9. Fadda A.A., Rabie R., Etman H.A. *J. Heterocycl. Chem.* **2017**, *54*, 1015–1023. doi 10.1002/jhet.2669
10. Cheng J.-G., Yu H.-J., Chen Y., Liu Y. *Bioorg. Med. Chem.* **2018**, *26*, 2287–2290. doi 10.1016/j.bmc.2018.03.013
11. Simons S.S., Jr., Johnson D.F. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2886–2891. doi 10.1021/jo00408a030
12. Parsons J.H. Пат. 1574430 (**1980**). Великобр. *С.А.* **1981**, *95*, 43124.
13. Shaker R.M. *Arkivoc.* **2006**, *ix*, 59–112. doi 10.3998/ark.5550190.0007.904
14. Hu G.-Q., Hou L.-L., Xie S.-Q., Huang W.-L. *Chin. J. Chem.* **2008**, *26*, 1145–1149. doi 10.1002/cjoc.200890205
15. Popiolek L., Kosikowska U., Dobosz M., Malm A. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2012**, *187*, 468–481. doi 10.1080/10426507.2011.625511
16. El-Emary T.I., Abd El-Mohsen S.A. *Molecules.* **2012**, *17*, 14464–14483. doi 10.3390/molecules171214464
17. Collins S.G., O'Sullivan O.C.M., Kellehera P.G., Maguire A.R. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 1706–1725. doi 10.1039/c3ob27061k
18. Nevade S.A., Lokapure S.G., Kalyane N.V. *J. Korean Chem. Soc.* **2013**, *57*, 755–760.
19. Ширяев А.К., Колесникова Н.Г., Кузнецова Н.М., Лашманова Е.А. *ХГС*. **2013**, *49*, 1812–1817. [Shiryayev A.K., Kolesnikova N.G., Kuznetsova N.M., Lashmanova E.A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2013**, *49*, 1681–1686]. doi 10.1007/s10593-014-1420-8
20. Остапюк Ю.В., Матийчук В.С., Обушак М.Д. *ЖОрХ*. **2017**, *53*, 468–469. [Ostapyuk Yu.V., Matii-chuk V.S., Obushak M.D. *Russ. J. Org. Chem.* **2017**, *53*, 479–480.] doi 10.1134/S1070428017030320
21. Tarasova O.A., Nedolya N.A., Albanov A.I., Trofimov V.A. *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 5961–5971. doi 10.1002/ejoc.201800987
22. Tarasova O.A., Nedolya N.A., Albanov A.I., Trofimov V.A. *Synthesis.* **2019**, *51*, 3697–3708. doi 10.1055/s-0037-1611883
23. Cheeseman G.W.H., Hawi A.A. *J. Heterocycl. Chem.* **1983**, *20*, 585–590. doi 10.1002/jhet.5570200317
24. Cheeseman G.W.H., Hawi A.A. *J. Heterocycl. Chem.* **1983**, *20*, 591–593. doi 10.1002/jhet.5570200318
25. Cheeseman G.W.H., Varvounis G. *J. Heterocycl. Chem.* **1987**, *24*, 1157–1161. doi 10.1002/jhet.5570240445
26. Boehm R., Pech R. *Pharmazie* **1990**, *45*, 187–188.
27. Левковская Г.Г., Рудякова Е.В., Мирскова А.Н. *ЖОрХ*. **2002**, *38*, 1697–1703. [Levkovskaya G.G., Rudyakova E.V., Mirskova A.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2002**, *38*, 1641–1646.] doi 10.1023/A:1022566202511
28. Yagupolskii L.M., Matsnev A.V., Kondratenko N.V. *J. Fluor. Chem.* **2003**, *119*, 59–63. doi 10.1016/S0022-1139(02)00250-6
29. Kimbaris A., Cobb J., Tsakonias G., Varvounis G. *Tetrahedron.* **2004**, *60*, 8807–8815. doi 10.1016/j.tet.2004.07.036
30. Клыба Л.В., Недоля Н.А., Тарасова О.А., Жанчипова Е.Р., Волостных О.Г. *ЖОрХ*. **2010**, *46*, 1039–1049. [Klyba L.V., Nedolya N.A., Tarasova O.A., Zhanchipova E.R., Volostnykh O.G. *Russ. J. Org. Chem.* **2010**, *46*, 1038–1048.] doi 10.1134/S1070428010070134
31. Клыба Л.В., Недоля Н.А., Тарасова О.А., Санжеева Е.Р. *ЖОрХ*. **2013**, *49*, 398–404. [Klyba L.V., Nedolya N.A., Tarasova O.A., Sanzheeva E.R. *Russ. J. Org. Chem.* **2013**, *49*, 384–390.] doi 10.1134/S1070428013030123
32. Клыба Л.В., Недоля Н.А., Тарасова О.А., Санжеева Е.Р. *ЖОрХ*. **2014**, *50*, 43–51. [Klyba L.V., Nedolya N.A., Tarasova O.A., Sanzheeva E.R.

- Russ. J. Org. Chem.* **2014**, *50*, 35–44.] doi 10.1134/S1070428014010072
33. Клыба Л.В., Тарасова О.А., Недоля Н.А. *ЖОрХ.* **2016**, *52*, 1782–1787. [Klyba L.V., Tarasova O.A., Nedolya N.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2016**, *52*, 1773–1778.] doi 10.1134/S1070428016120101
34. Клыба Л.В., Тарасова О.А., Недоля Н.А., Санжеева Е.Р. *ЖОрХ.* **2016**, *52*, 1594–1599. [Klyba L.V., Tarasova O.A., Nedolya N.A., Sanzheeva E.R. *Russ. J. Org. Chem.* **2016**, *52*, 1587–1592.] doi 10.1134/S1070428016110063

Mass Spectra of New Heterocycles: XXI. Study of Alkyl[(5-amino-1*H*-pyrrol-2-yl)sulfanyl]acetates by Electron and Chemical Ionization

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

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

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

Received January 21, 2020; revised March 17, 2020; accepted March 19, 2020

The fragmentation of previously inaccessible alkyl[(5-amino-1*H*-pyrrol-2-yl)sulfanyl]acetates under electron (70 eV) and chemical (reagent-methane) ionization conditions was studied for the first time. Under electron ionization, all the studied compounds form a molecular ion (I_{rel} 7–100%), the main direction of the primary fragmentation of which is associated with the breaking of the C–S bond in the sulfanyl group and elimination of the ester fragment (R^4OCOCH_2) in the form of a radical. The chemical ionization of alkyl[(5-amino-1*H*-pyrrol-2-yl)sulfanyl]acetates is characterized by protonation, recharging, and electrophilic addition. The peak of maximum intensity belongs to the ion $[M + \text{H}]^+$. Chemical ionization is accompanied by the elimination of the R^4OCOCH_2 radical from $M^{+\bullet}$ and $[M + \text{Et}]^+$ ions and the R^4OCOCHS molecule from $M^{+\bullet}$ and $[M + \text{H}]^+$ ions.

Keywords: alkyl[(5-amino-1*H*-pyrrol-2-yl)sulfanyl]acetates, electron and chemical ionization, mass spectra, molecular ions, fragmentation