ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 57, № 12, с. 1669–1683

УДК 547.73 + 543.51

МАСС-СПЕКТРЫ НОВЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ: XXIII.[1] ИССЛЕДОВАНИЕ 5-[(ЦИАНОМЕТИЛ- И 1,3-ДИОКСОЛАН-2-ИЛМЕТИЛ)СУЛЬФАНИЛ]-1*H*-ПИРРОЛ-2-АМИНОВ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ ИОНИЗАЦИИ

© 2021 г. Л. В. Клыба*, Н. А. Недоля, Е. Р. Санжеева, О. А. Тарасова

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

Поступила в редакцию 18.07.2021 г.
После доработки 11.08. 2021 г.
Принята к публикации 16.08.2021 г.

Впервые изучена фрагментация 5-[(цианометил- и 1,3-диоксолан-2-илметил)сульфанил]-1*H*-пиррол-2-аминов в условиях электронной (70 эВ) и химической (газ-реагент – метан) ионизации. При ионизации электронами 5-[(цианометил)сульфанил]замещенные пирролы образуют малоустойчивый молекулярный ион ($M^{+\bullet}$, $I_{отн}$ 4–22%), в отличие от 5-[(1,3-диоксолан-2-илметил)сульфанил]пирролов ($I_{отн}$ 16–69%), первичная фрагментация которого связана с расщеплением связи C–S и выбросом радикала CH_2R^4 из сульфанильного заместителя. Другие направления распада $M^{+\bullet}$ представлены ионами $[M – CHR^4]^{+\bullet}$ и продуктами деградации заместителей. Для масс-спектров 5-[(1,3-диоксолан-2-илметил)сульфанил]пирролов характерно наличие иона $[M – SCH_2R^4]^+$. При химической ионизации 5-[(цианометил)сульфанил]-замещенных пирролов в масс-спектрах доминируют пики $M^{+\bullet}$ ($I_{отн}$ 18–69%) и протонированной молекулы $[M + H]^+$ ($I_{отн}$ 34–100%). Основное направление фрагментации обеих структур связано с разрывом связей $C_{зам}$–S и $C_{пирр}$–S и образованием устойчивых ионов $[M – CH_2R^4]^+$ ($I_{отн}$ 92–100%), $[(M + H) – CH_2R^4]^{+\bullet}$ ($I_{отн}$ 22–75%) и $[(M + H) – SCH_2R^4]^{+\bullet}$ ($I_{отн}$ 6–25%).

Ключевые слова: 5-[(цианометил- и 1,3-диоксолан-2-илметил)сульфанил]-1*H*-пиррол-2-амины, электронная и химическая ионизация, масс-спектры, молекулярные ионы, фрагментация

DOI: 10.31857/S0514749221120028

ВВЕДЕНИЕ

Пирролы – один из наиболее востребованных классов пятичленных азотсодержащих гетероциклов, широко представленных в природе [2–4] и нашедших применение в фармакологии, медицине, материаловедении, синтезе [5–14], интерес к которым неуклонно растет, о чем свидетельствует огромное число публикаций. Одной из важнейших задач в химии пиррола является разработка простых и удобных методов синтеза новых семейств функционализированных пирролов [15–21], в том числе и за счет введения в пиррольное кольцо фармакофорных и высокореакционноспособных заместителей (включая аминные [22–24], сульфанильные [25–28], нитрильные [29], ацетальные [30] и другие [31, 32]), которые не только принципиально повышают синтетический потенциал пирролов и расширяют спектр их биологической активности, но и оказывают существенное влияние на практически важные свойства как самих пирролов, так и материалов на их основе. Однако селективная функционализация пиррольного ядра, особенно уже содержащего высокоактивные заместители, – непростая задача.

[1] Сообщение XXII см. [1].

Нами предложен и успешно развивается концептуально новый общий подход к однореакторному конструированию функционализированного пиррольного ядра из доступных алленов или алкинов, изотиоцианатов и алкилирующих агентов, открывающий доступ к новым семействам и новым классам перспективных для практического применения пиррольных структур с редкими или трудно вводимыми гетероатомными и функциональными заместителями [33–39].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

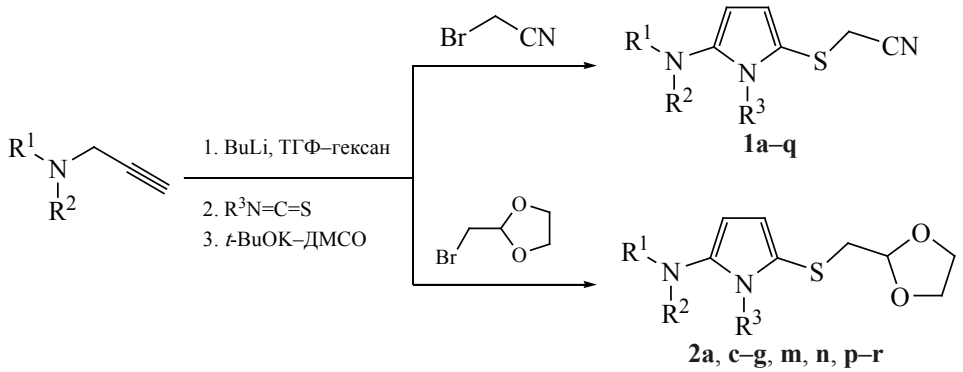
В настоящей работе в продолжение систематических исследований масс-спектров новых классов функционализированных пирролов [1, 40–43], получаемых из изотиоцианатов и ацетиленовых карбанионов, мы впервые изучили распад молекулярных ионов 2 групп сульфанилзамещенных 1*H*-пиррол-2-аминов, а именно, 5-[(цианометил)-сульфанил]-1*H*-пиррол-2-аминов **1a–q** и 5-[(1,3-диоксолан-2-илметил)сульфанил]-1*H*-пиррол-2-аминов **2a**, **c–g**, **m**, **n**, **p–r** в условиях электронной (70 эВ) и химической (газ-реагент – метан) ионизации. Соединения **1** и **2** синтезированы в 1 препаративную стадию из монолитиированных пропаргиламинов [*N*,*N*-диметил-, *N*,*N*-диэтил- и *N*,*N*-дипропилпроп-2-ин-1-аминов, 1-проп-2-ин-1-илпирролидина, 1-проп-2-ин-1-илпиперидина и 4-проп-2-ин-1-илморфолина], изотиоцианатов [метил-, этил-, изопропил-, *н*-бутил, *втор*-бутил, циклопентил-, циклогексил-, 2-(метокси)этил- и 2-(винилокси)этил] и алкилирующих агентов [бромацетонитрила и 2-(бромметил)-1,3-диоксолана] по разработанной нами методике (схема 1) [35, 38, 39].

Очевидно, что имеющиеся в структуре соединений **1** и **2** многочисленные гетероатомы (4 – в структуре **1** и 5 – в структуре **2**) и π-система – потенциальные центры локализации заряда и неспаренного электрона – могут оказывать существенное влияние на характер фрагментации молекулярного и осколочных ионов.

Как и в случае ранее изученных 5-сульфанил-1*H*-пиррол-2-аминов [1, 40–43], при распаде молекулярного иона 1-метилзамещенных 5-[(цианометил)сульфанил]-1*H*-пиррол-2-аминов **1a–e** в условиях ионизации электронами доминирует разрыв связи C–S в сульфанильном заместителе с образованием основного иона $[M - CH_2CN]^+$ (ион **A**), предположительно имеющего структуру иона 5-амино-2-тиоксо-2*H*-пирролия (ион $\mathbf{A^1}$) и/или изомерных ему ионов 5-тиоксо-1,5-дигидро-2*H*-пиррол-2-иминия (ион $\mathbf{A^2}$), 5-амино-2-имино-2*H*-тиофения (ион $\mathbf{A^3}$) и 5-иминотиофен-2(5*H*)-иминия (ион $\mathbf{A^4}$), пик которого обладает максимальной интенсивностью ($I_{отн}$ 100%) (схема 2, табл. 1). Минорный канал распада молекулярного иона пирролов **1a–e** связан с отрывом радикала R^1R^2NC и образованием иона 2-[(цианометил)сульфанил]-1-метилазетия [ион **B**, *m/z* 139 ($I_{отн}$ 6–28%)].

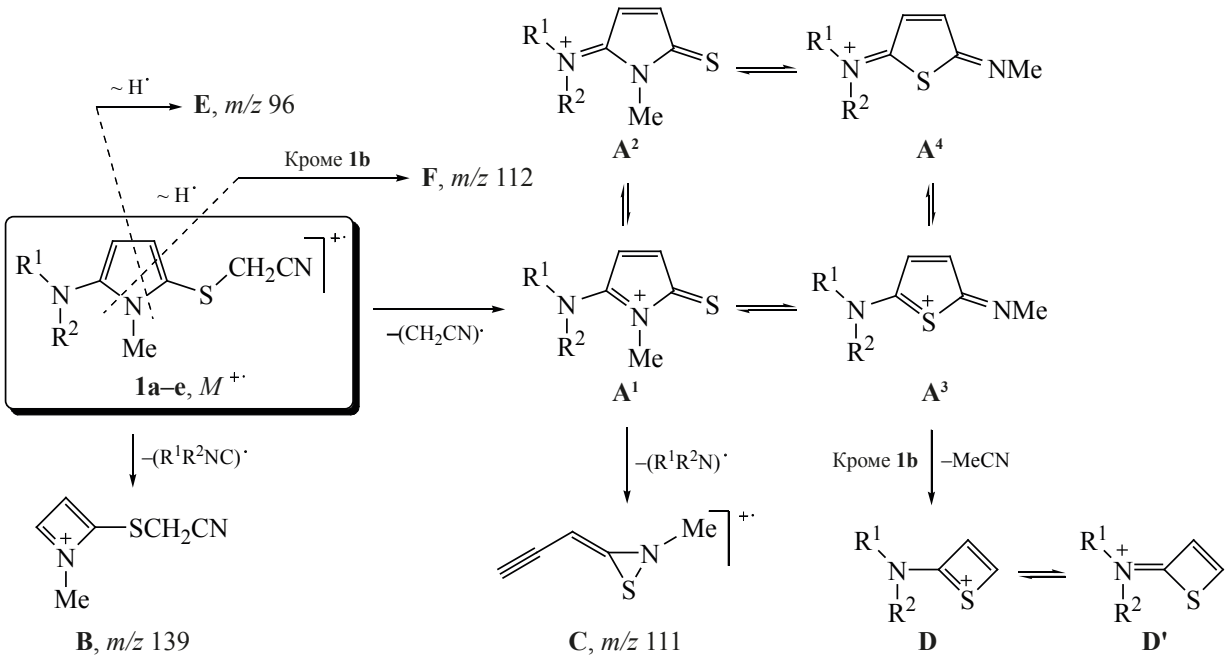
Дальнейшая фрагментация иона $[M - CH_2CN]^+$ включает конкурентный выброс радикала R^1R^2N

Схема 1



R^3 = Me: $R^1 = R^2$ = Me (**a**), Et (**b**), R^1–R^2 = $(CH_2)_4$ (**c**), $(CH_2)_5$ (**d**), $(CH_2)_2O(CH_2)_2$ (**e**); $R^1 = R^2$ = Et: R^3 = Et (**f**), *i*-Pr (**g**), *n*-Bu (**h**), **s**-Bu (**i**), *cyclo*-C_5H_9 (**j**), *cyclo*-C_6H_{11} (**k**), $(CH_2)_2OMe$ (**l**); $R^3 = (CH_2)_2OCH{=}CH_2$: $R^1 = R^2$ = Me (**m**), Et (**n**), *n*-Pr (**o**), R^1–R^2 = $(CH_2)_4$ (**p**), $(CH_2)_5$ (**q**), $(CH_2)_2O(CH_2)_2$ (**r**).

Схема 2



и молекулы MeCN с образованием соответственно нечетно-электронного иона 2-метил-3-(проп-2-инилиден)-1,2-тиазирана [ион **C**, *m/z* 111 ($I_{отн}$ 5–20%)] и ионов 2-аминотиетия и/или 2*H*-тиет-2-иминия [ионы **D** или **D'** ($I_{отн}$ 6–28%)]. Прекурсором иона **D**, наиболее вероятно, является не пиррольная (ион $\mathbf{A^1}$ и/или $\mathbf{A^2}$), а тиофеновая форма иона **A** (ион $\mathbf{A^3}$ и/или $\mathbf{A^4}$).

Еще одно направление распада молекулярного иона пирролов **1a–e** связано с деструкцией пиррольного цикла, сопровождающейся миграцией атома водорода и приводящей к ионам **E** [*m/z* 96 ($I_{отн}$ 11–28%)] и **F** [*m/z* 112 ($I_{отн}$ 5–18%)].

Основное направление распада молекулярного иона *N*,*N*-диэтил-5-[(цианометил)сульфанил]-1*H*-пиррол-2-аминов **1f–l** также связано с

Таблица 1. Основные характеристические ионы в масс-спектрах 1-метил-5-[(цианометил)сульфанил]-1*H*-пиррол-2-аминов **1a–e** (ионизация электронами, 70 эВ)

Ионы	*m/z* ($I_{отн}$, %)				
	1a	**1b**	**1c**	**1d**	**1e**
$M^{+\bullet}$	195 (14)	223 (3)	221 (6)	235 (13)	237 (11)
$[M - CH_2CN]^+$, **A**	155 (100)	183 (100)	181 (100)	195 (100)	197 (100)
$[M - R^1R^2NC]^+$, **B**, *m/z* 139	(7)	(6)	(13)	(28)	(13)
$[\mathbf{A} - R^1R^2N]^{+\bullet}$, **C**, *m/z* 111	(9)	(5)	(7)	(20)	(11)
$[\mathbf{A^3}, \mathbf{A^4} - MeCN]^+$, **D**, **D'**	114 (28)	–	140 (6)	154 (8)	156 (11)
$[C_4H_2NS]^+$, **E**, *m/z* 96	(23)	(11)	(13)	(28)	(24)
$[C_4H_4N_2S]^{+\bullet}$, **F**, *m/z* 112	(5)	(–)	(6)	(9)	(18)
m/z 71	(21)	(5)	(9)	(18)	(19)
m/z 69	(25)	(5)	(7)	(31)	(15)
$[HCS]^+$, *m/z* 45	(13)	(5)	(4)	(9)	(10)

образованием иона $[M - CH_2CN]^+$, последующая фрагментация которого характерна для всех ранее исследованных нами сульфанилзамещенных пирролов [40–45], включая 1*H*-пиррол-2-амины [1, 40–43], и осуществляется с миграцией заместителя от пиррольного атома азота в виде молекулы алкена (ионы **G** и/или **G'**, *m/z* 169) с последующим элиминированием частицы CS и радикала HS (ионы с *m/z* 125 и 136) (схема 3, табл. 2).

Диэтиламинный заместитель в соединениях **1f–l** стимулирует последовательное элиминирование молекулы этилена или этильного радикала (схема 3, ионы с *m/z* 141, 113 и *m/z* 140, 112). Основные характеристические ионы в масс-спектрах пирролов **1f–l** приведены в табл. 2.

Введение в молекулу 5-[(цианометил)сульфанил]-1*H*-пиррол-2-аминов **1** 1-[2-(винилокси)-этильного] заместителя не меняет основное направление распада молекулярного иона соединений **1m–q**, приводящее к иону $[M - CH_2CN]^+$ (схема 4).

В данном случае образующийся ион $\mathbf{A^1}$ (кроме изомерных ионов $\mathbf{A^2}$–$\mathbf{A^4}$) дополнительно стабилизируется за счет изомеризации в бициклическую структуру $\mathbf{A^5}$ (8-амино-2*H*,5*H*,6*H*-пирроло[2,1-*e*]-[1,4,6]оксатиазоцин-4-ий), которая легко элиминирует молекулу метантиона (CH_2=S) с образованием устойчивого иона **H** (6-амино-1*H*,4*H*-пирроло[2,1-*c*][1,4]оксазин-2-ния), интенсивность пика которого максимальна или близка к максимальной ($I_{отн}$ 81–100%) (табл. 3). Такой специфический процесс распада *N*-[2-(винилокси)этил]замещенных 1*H*-пиррол-2-аминов рассмотрен нами подробно ранее [40]. Элиминирование из иона $[M - CH_2CN]^+$ аминогруппы (R^1R^2N) в виде радикала приводит к нечетно-электронному бициклическому иону **C'** {4,5-дигидропирроло[1,2-*d*][1,4]-оксазепин-7(2*H*)-тиону} и генерируемым из него осколочным ионам с *m/z* 79, 96, 112 и 125 (схема 4, табл. 3). Следует отметить, что ионы $[\mathbf{A} - R^1R^2N]^{+\bullet}$ имеют разную структуру [ион **C** (схема 2) и ион **C'** (схема 4)], которая зависит от строения заместителей в положениях 1 и 2. Другие процессы фрагментации иона $[M - CH_2CN]^+$ связаны в основном с деградацией *N*-[2-(винилокси)этильного] заместителя (схема 4).

При электронной ионизации 5-[(1,3-диоксолан-2-илметил)сульфанил]-1*H*-пиррол-2-аминов **2** заряд и неспаренный электрон локализованы на атомах кислорода, что проявляется в резком увеличении интенсивности пиков их молекулярных ионов в масс-спектрах по сравнению с 5-[(цианометил)сульфанил]-1*H*-пиррол-2-аминами **1**. В то же время замена нитрильной группы на 1,3-диоксолановую практически не повлияла на общий характер фрагментации молекулярных и осколочных ионов пирролов **2**. Основное направление распада $M^{+\bullet}$ пирролов **2** также связано с разрывом связи $C_{зам}$–S с образованием иона $[M - CH_2R^4]^+$ (схема 5).

Распад молекулярного иона *N*-[2-(винилокси)-этил]замещенных 1*H*-пиррол-2-аминов **2m**, **n**, **p–r**, в целом, аналогичен распаду $M^{+\bullet}$ 5-[(цианометил)-сульфанильных] аналогов **1m–q** (табл. 3, 4). И в этом случае ион $[M - CH_2R^4]^+$ стабилизируется за счет изомеризации в бициклическую структуру $\mathbf{A^5}$, которая далее выбрасывает молекулу CH_2=S с образованием устойчивого иона **H**. Но, в отличие от пирролов **1m–q**, ион **H** отщепляет молекулу циклопропанона (C_2H_4CO) с образованием иона **I** (2*H*-пиррол-2-иминия) (схема 6, табл. 4), пик которого отсутствует в масс-спектрах *N*-[2-(винилокси)этил]-5-[(цианометил)сульфанил]-1*H*-пирролов **1m–q** (табл. 3). Вероятно, это связано с тем, что ион $[\mathbf{A^5} - CH_2S]^+$ в соединениях **1** и **2** реализуется в различных изомерных формах, например, в виде ионов **H** и **H'** (6-амино-1*H*,3*H*-пирроло[2,1-*c*]-[1,4]оксазин-5-ия] (схема 6).

В масс-спектрах 1-метилзамещенных пирролов **1c–e** и **2c**, **d**, содержащих в положении 2 пирролидиновый, пиперидиновый и морфолиновый заместитель, присутствуют пики ионов, обусловленные деградацией этих циклов в ионе $[M - CH_2R^4]^+$ (схема 7).

Интересной особенностью распада молекулярных ионов пирролов **1** и **2**, которая не наблюдалась нами ранее при изучении фрагментации 5-сульфанил-1*H*-пиррол-2-аминов с другими заместителями у атома серы (R^4 = H, Me, Ph, CH=CH_2, C≡CH, ROC=O) [1, 40–43], является элиминирование частицы CHR^4 (в виде молекулы 2,3-дидегидро-1*H*-азирена или 2,3-дигидро-1,4-диоксана для пирролов **1** и **2** соответственно) из сульфанильного

Схема 3

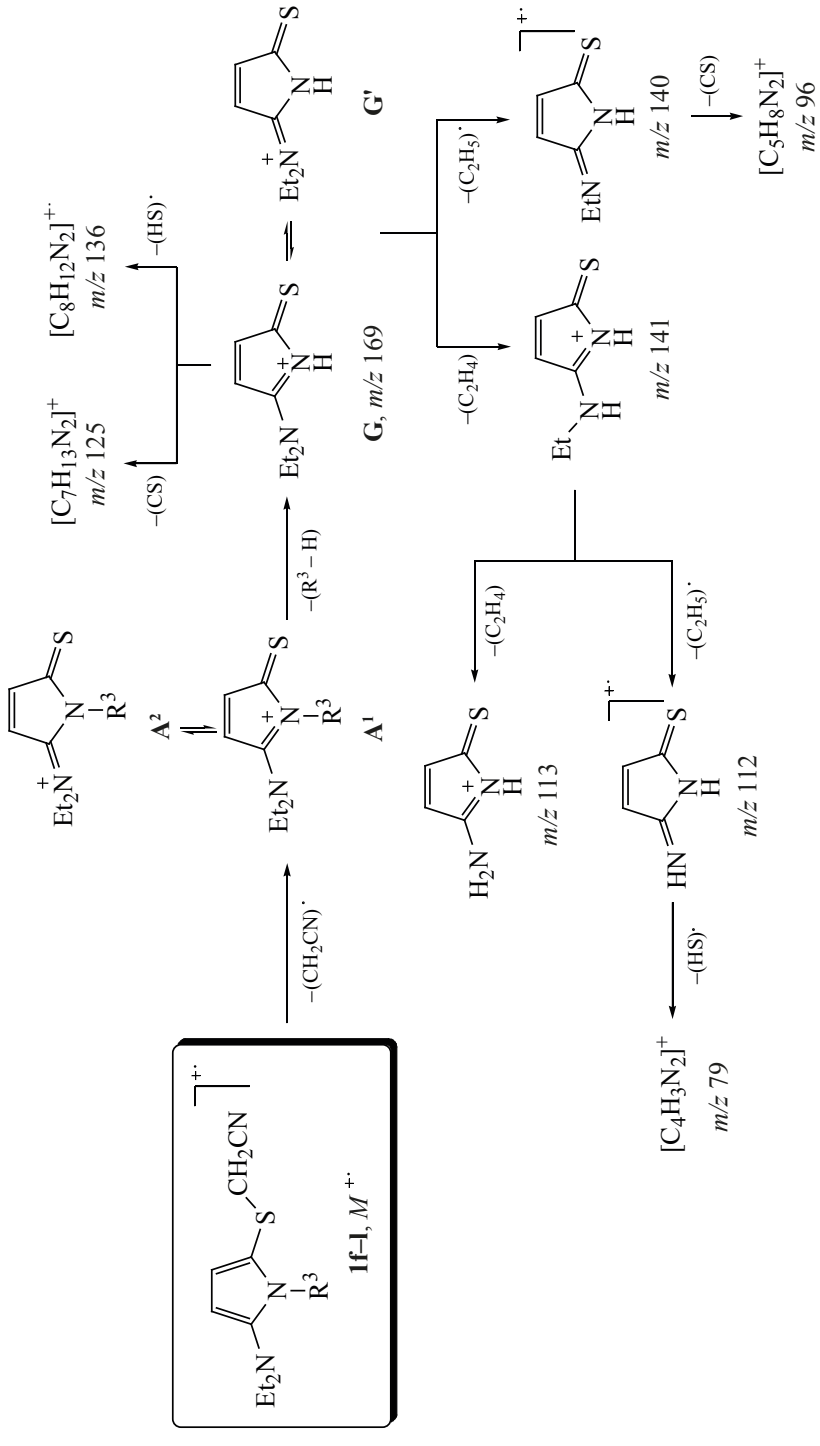

1f–l, M+·
–(CH2CN)·
A2
A1
–(R3 – H)
G, m/z 169
G'
–(CS)
[C7H13N2]+
m/z 125
–(HS)·
[C8H12N2]+·
m/z 136
–(C2H4)
–(C2H5)·
m/z 113
m/z 112
–(HS)·
[C4H3N2]+
m/z 79
m/z 141
m/z 140
–(CS)
[C5H8N2]+
m/z 96

Таблица 2. Основные характеристические ионы в масс-спектрах *N*,*N*-диэтил-5-[(цианометил)сульфанил]-1*H*-пиррол-2-аминов **1f–l** (ионизация электронами, 70 эВ)

Ионы	*m/z* ($I_{отн}$, %)						
	1f	**1g**	**1h**	**1i**	**1j**	**1k**	**1l**
$M^{+\bullet}$	237 (4)	251 (22)	265 (8)	265 (13)	277 (6)	291 (10)	267 (5)
$[M - CH_2CN]^+$, **A**	197 (100)	211 (83)	225 (100)	225 (76)	237 (48)	251 (77)	227 (100)
$[\mathbf{A} - (R^3 - H)]^+$, **G**, **G'**, *m/z* 169	(23)	(100)	(65)	(100)	(100)	(100)	(30)
$[\mathbf{G} - C_2H_4]^+$, *m/z* 141	(3)	(15)	(6)	(8)	(6)	(8)	(8)
$[\mathbf{G} - C_2H_5]^{+\bullet}$, *m/z* 140	(4)	(18)	(7)	(12)	(7)	(9)	(16)
$[\mathbf{G} - HS]^{+\bullet}$, *m/z* 136	(7)	(25)	(10)	(14)	(8)	(12)	(16)
$[\mathbf{G} - CS]^+$, *m/z* 125	(5)	(14)	(7)	(9)	(5)	(9)	(10)
$[C_2H_5N_2S]^+$, *m/z* 113	(3)	(13)	(6)	(8)	(4)	(8)	(6)
$[C_2H_4N_2S]^{+\bullet}$, *m/z* 112	(4)	(12)	(7)	(8)	(4)	(6)	(9)
$[C_5H_8N_2]^+$, *m/z* 96	(12)	(35)	(17)	(22)	(13)	(18)	(20)
$[C_4H_3N_2]^+$, *m/z* 79	(10)	(31)	(10)	(17)	(12)	(19)	(13)
$[HCS]^+$, *m/z* 45	(–)	(5)	(–)	(5)	(–)	(–)	(18)

Таблица 3. Основные характеристические ионы в масс-спектрах 1-[2-(винилокси)этил]-5-[(цианометил)сульфанил]-1*H*-пиррол-2-аминов **1m–q** (ионизация электронами, 70 эВ)

Ионы	*m/z* ($I_{отн}$, %)				
	1m	**1n**	**1o**	**1p**	**1q**
$M^{+\bullet}$	251 (7)	279 (7)	307 (6)	277 (5)	291 (4)
$[M - CH_2CN]^+$, **A**	211 (100)	239 (89)	267 (100)	237 (100)	251 (86)
$[\mathbf{A} - CH_2S]^+$, **H**	165 (81)	193 (100)	221 (98)	191 (93)	205 (100)
$[\mathbf{A} - C_4H_6O]^+$	141 (20)	169 (8)	197 (5)	167 (14)	181 (10)
$[\mathbf{A} - C_4H_7O]^{+\bullet}$	140 (11)	168 (9)	196 (4)	166 (12)	180 (8)
$[\mathbf{A} - C_4H_8O]^+$	139 (12)	167 (23)	195 (5)	165 (6)	179 (3)
$[\mathbf{A} - R^1R^2N]^+$, **C'**, *m/z* 167	(4)	(23)	(5)	(14)	(–)
m/z 149	(4)	(5)	(6)	(4)	(3)
m/z 139	(12)	(8)	(19)	(4)	(5)
m/z 138	(7)	(8)	(10)	(13)	(9)
$[\mathbf{C'} - C_2H_2O]^+$, *m/z* 125	(6)	(9)	(9)	(6)	(5)
$[\mathbf{C'} - C_3H_3O]^+$, *m/z* 112	(5)	(10)	(8)	(6)	(3)
$[(\mathbf{C'} - C_2H_2O) - C_2H_5]^+$, *m/z* 96	(14)	(18)	(20)	(14)	(15)
$[(\mathbf{C'} - C_3H_3O) - HS]^{+\bullet}$, *m/z* 79	(2)	(14)	(9)	(7)	(6)
m/z 71	(8)	(14)	(8)	(7)	(7)
m/z 69	(10)	(19)	(7)	(13)	(11)
$[HCS]^{+\bullet}$, *m/z* 45	(15)	(21)	(25)	(16)	(18)

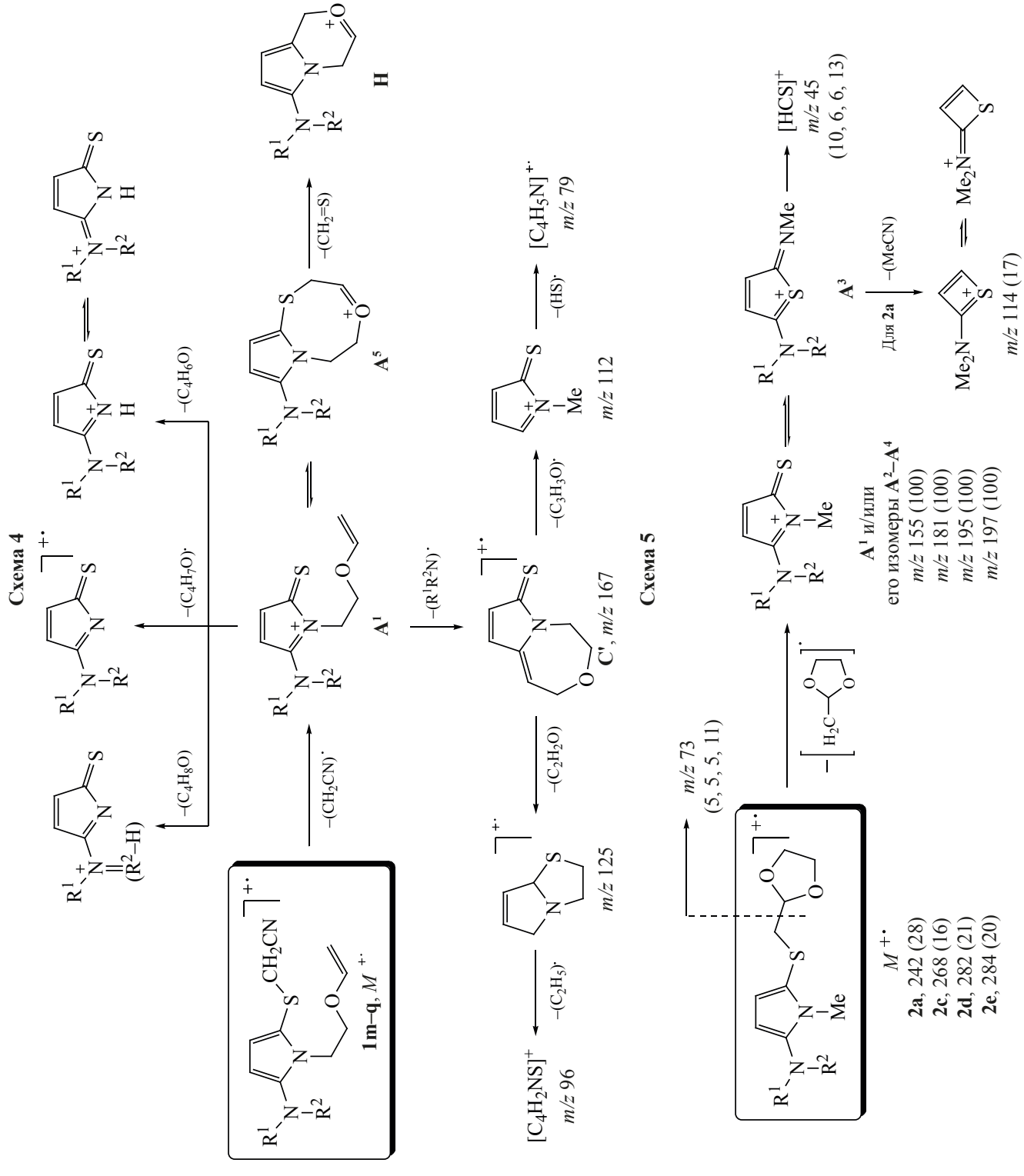


Схема 4
–(C4H6O)
–(C4H7O)·
–(C4H8O)
(R2–H)
–(CH2CN)·
1m–q, M+·
A1
A5
–(CH2=S)
H
–(R1R2N)·
C', m/z 167
–(C3H3O)·
–(HS)·
[C4H5N]+·
m/z 79
m/z 112
–(C2H2O)
m/z 125
–(C2H5)·
[C4H2NS]+
m/z 96
Схема 5
m/z 73
(5, 5, 5, 11)
M+·
2a, 242 (28)
2c, 268 (16)
2d, 282 (21)
2e, 284 (20)
A1 и/или
его изомеры A2–A4
m/z 155 (100)
m/z 181 (100)
m/z 195 (100)
m/z 197 (100)
A3
–(MeCN)
Для 2a
m/z 114 (17)
[HCS]+
m/z 45
(10, 6, 6, 13)

Схема 6

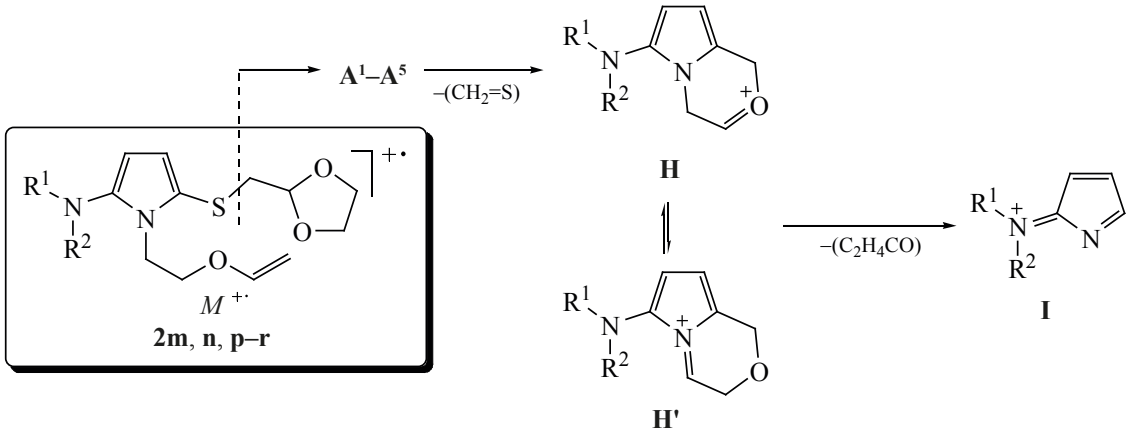
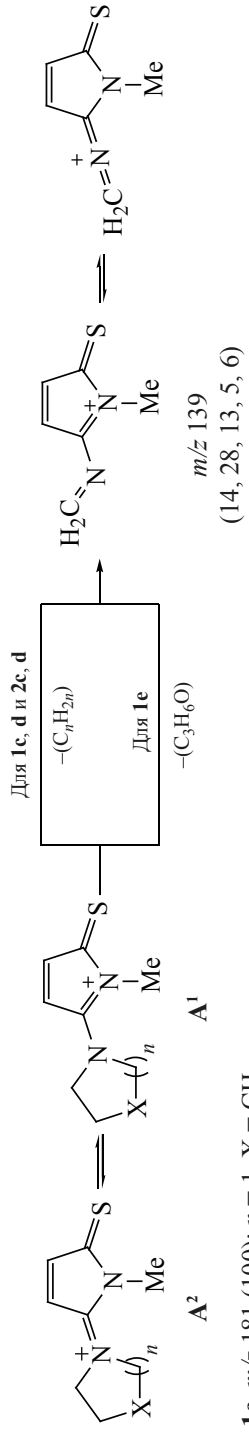


Таблица 4. Основные характеристические ионы в масс-спектрах 1-[2-(винилокси)этил]-5-[(1,3-диоксолан-2-илметил)сульфанил]-1*H*-пиррол-2-аминов **2m**, **n**, **p–r** (ионизация электронами, 70 эВ)

Ионы	*m/z* ($I_{отн}$, %)				
	2m	**2n**	**2p**	**2q**	**2r**
$M^{+\bullet}$	298 (52)	326 (59)	324 (57)	338 (69)	340 (65)
$[M – CH_2R^4]^+$, **A**	211 (48)	239 (57)	237 (78)	251 (84)	253 (61)
$[\mathbf{A} – CH_2S]^+$, **H**, **H'**	165 (100)	193 (100)	191 (100)	205 (100)	207 (100)
$[\mathbf{A} – C_4H_6O]^+$	141 (18)	169 (8)	167 (14)	181 (10)	183 (10)
$[\mathbf{A} – C_4H_7O]^{+\bullet}$	140 (17)	168 (9)	166 (15)	180 (10)	182 (9)
$[\mathbf{A} – C_4H_8O]^+$	139 (11)	167 (21)	165 (5)	179 (5)	181 (–)
$[\mathbf{A} – R^1R^2N]^{+\bullet}$, **C'**, *m/z* 167	(6)	(21)[a]	(14)[b]	(–)	(–)
m/z 139	(11)	(8)	(–)	(5)	(6)
m/z 138	(9)	(11)	(13)	(9)	(12)
$[\mathbf{C'} – C_2H_2O]^+$, *m/z* 125	(7)	(5)	(6)	(5)	(5)
$[\mathbf{C'} – C_3H_3O]^+$, *m/z* 112	(–)	(7)	(5)	–	(6)
$[(\mathbf{C'} – C_2H_2O) – C_2H_5]^+$, *m/z* 96	(9)	(10)	(11)	(10)	(14)
$[(\mathbf{C'} – C_3H_3O) – HS]^{+\bullet}$, *m/z* 79	(–)	(13)	(7)	(6)	(6)
m/z 73	(18)	(20)	(18)	(18)	(31)
m/z 71	(5)	(5)	(–)	(–)	(7)
$[\mathbf{H'} – C_2H_4CO]^+$, **I**	109 (21)	137 (19)	135 (16)	149 (17)	151 (23)
$[HCS]^+$, *m/z* 45	(31)	(33)	(33)	(31)	(51)

[a] По массе совпадает с ионом: $[\mathbf{A} – C_4H_8O]^+$
[b] По массе совпадает с ионом: $[\mathbf{A} – C_4H_6O]^+$

Схема 7



заместителя с образованием нечетно-электронного иона **J** (5-амино-1*H*-пиррол-2-тиола) (схема 8, табл. 5).

Кроме того, обращает на себя внимание факт, что наличие в структуре исследуемых пирролов лабильных 5-[(цианометил)сульфанильных] и 5-[(1,3-диоксолан-2-илметил)сульфанильных] групп подавляет все другие каналы распада молекулярного иона, характерные для 5-(алкил-, аллил-, бензил- и пропаргилсульфанил)-1*H*-пиррол-2-аминов [1, 42]. В частности, в масс-спектрах пирролов **1** и **2** отсутствуют пики ионов $[M - R^3]^+$, $[M - NR^3]^{+\bullet}$, $[M - (R^3 - H)]^{+\bullet}$, в образовании которых принимает участие заместитель у пиррольного атома азота. В отличие от (аллилсульфанил)-замещенных пирролов [1], образование иона $[M - H]^+$ также не наблюдается.

Следует отметить, что, кроме рассмотренных выше общих (с пирролами **1**) каналов распада $M^{+\bullet}$, у молекулярного иона 5-[(1,3-диоксолан-2-илметил)сульфанил]-1*H*-пиррол-2-аминов **2** дополнительно наблюдаются и специфические особенности фрагментации, связанные с разрывом связи C–S между пиррольным циклом и сульфанильным заместителем, который не характерен для соединений **1**, с образованием иона **K**, стабилизированного в виде спироциклического иона **K'** (1-азаспиро[2.2]пент-4-ен-2-иминия) (схема 9).

Для химической ионизации метаном 5-[(цианометил)сульфанил]-1*H*-пиррол-2-аминов **1** характерны процессы протонирования и перезарядки. В масс-спектрах доминируют пики $M^{+\bullet}$ ($I_{отн}$ 18–69%) и протонированной молекулы $[M + H]^+$ ($I_{отн}$ 34–100%). Основное направление фрагментации обеих структур связано с разрывом связей $C_{зам}$–S и $C_{пирр}$–S и образованием устойчивых ионов $[M - CH_2R^4]^+$ [ион **A** ($I_{отн}$ 92–100%)], $[(M + H) - CH_2R^4]^{+\bullet}$ [ион **J** ($I_{отн}$ 22–75%)] и $[(M + H) - SCH_2R^4]^{+\bullet}$ [ион **L** ($I_{отн}$ 6–25%)] (схемы 10 и 11, табл. 6).

Очевидно, что, как и при ионизации электронами, основной процесс распада 5-[(цианометил) сульфанил]-1*H*-пиррол-2-аминов **1** связан с образованием иона $\mathbf{A^1}$ (и/или его изомеров $\mathbf{A^2}$–$\mathbf{A^5}$). Образование иона **J** наблюдалось и при ионизации электронами, причем, как 5-[(цианометил)сульфа-

Схема 8

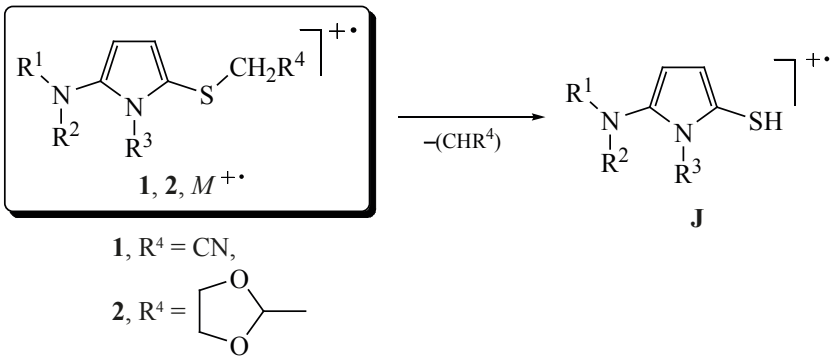


Таблица 5. Относительная интенсивность ($I_{отн}$, %) иона **J** в масс-спектрах исследуемых пирролов **1** и **2** (ионизация электронами, 70 эВ)

Соединение	Ион **J** *m/z* ($I_{отн}$, %)	Соединение	Ион **J** *m/z* ($I_{отн}$, %)	Соединение	Ион **J** *m/z* ($I_{отн}$, %)
1a	156 (16)	**1k**	252 (6)	**2e**	198 (11)
1b	184 (8)	**1l**	228 (14)	**2f**	198 (5)
1c	182 (11)	**1m**	212 (4)	**2g**	212 (5)
1d	196 (35)	**1n**	240 (7)	**2m**	212 (8)
1e	198 (21)	**1o**	268 (7)	**2n**	240 (6)
1f	198 (5)	**1p**	238 (–)	**2p**	238 (9)
1g	212 (16)	**1q**	252 (–)	**2q**	252 (5)
1h	226 (20)	**2a**	156 (24)	**2r**	254 (9)
1i	226 (8)	**2c**	182 (5)		
1j	238 (–)	**2d**	196 (8)		

нил]-1*H*-пиррол-2-аминов **1**, так и 5-[(1,3-диоксолан-2-илметил)сульфанил]-1*H*-пиррол-2-аминов **2**, но в результате другого процесса, а именно, выброса молекулярным ионом частицы CHR^4 (схема 8, табл. 5).

Кроме того, протекают процессы элиминирования молекул HCN, характерные для изонитрилов [46], с образованием ионов $[(M + H) - HCN]^+$ и $[(M + H) - HCN - S]^+$. В спектрах химической ионизации 5-[(цианометил)сульфанил]-1*H*-пиррол-2-

Схема 9

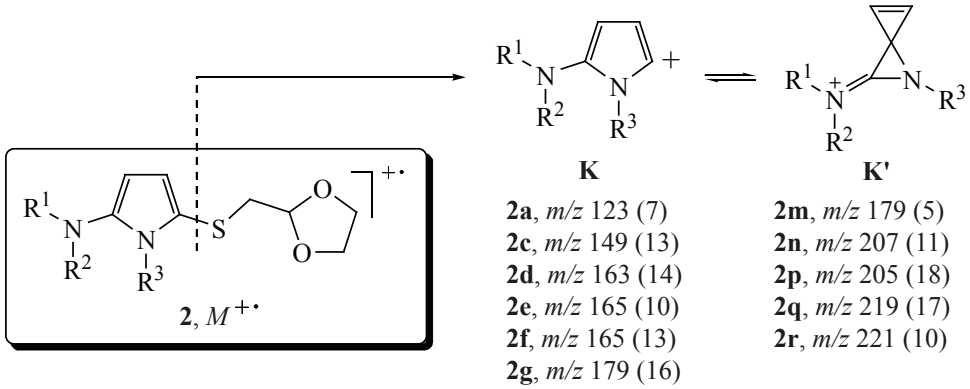
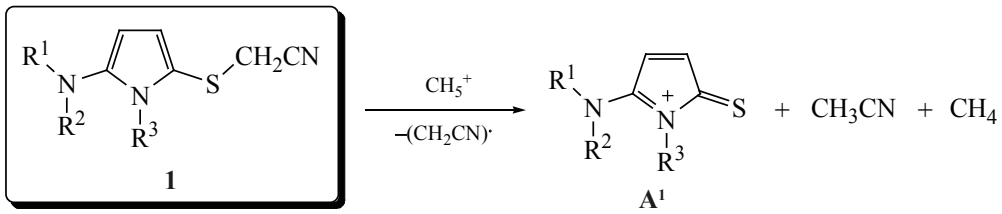


Схема 10



аминов **1** присутствуют также пики кластерных ионов $[M + C_2H_5]^+$, образующихся по механизму электрофильного присоединения, и фрагментные ионы $[(M + C_2H_5) – CH_2CN]^{+\bullet}$ (табл. 6).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения **1** и **2** (с чистотой > 98%) синтезированы по разработанной нами методике [35, 38, 39]. 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 (30 м×0.25 мм×0.25 мкм) (США) при постоянной скорости потока, газ-носитель – гелий, режим программирования: от 60 до 180°C со скоростью 5 град/мин.

ВЫВОДЫ

При электронной ионизации доминирующее направление фрагментации молекулярных ионов 5-сульфанил-1*H*-пиррол-2-аминов **1** и **2** связано с разрывом связи $C_{зам}$–S и элиминированием заместителя CH_2R^4 в виде радикала с образованием иона $[M – CH_2R^4]^+$. Распад последнего протекает как с отрывом аминного заместителя из положения 2, так и с выбросом алкена из заместителя у пиррольного атома азота (R^3 > Me). Для 1-[2-(винилокси)этильного] заместителя в структуре иона $[M – CH_2R^4]^+$ характерен процесс внутримолекулярной циклизации по атому серы с образованием бициклического иона с последующим выбросом молекулы CH_2=S. Природа заместителей не оказывает существенного влияния на общий характер фрагментации молекулярных ионов пирролов **1** и **2**, но способствует образованию специфических ионов. Для 5-[(цианометил)сульфанил]- (**1**) и 5-[(1,3-диоксолан-2-илметил)сульфанил]- (**2**) 1*H*-пиррол-2-аминов следует отметить появление принципиально нового иона $[M – CHR^4]^{+\bullet}$, обусловленного миграцией атома водорода при разрыве связи C–S в сульфанильном заместителе. Кроме этого, при ионизации пирролов **2** протекает процесс разрыва связи $C_{пирр}$–S с локали-

Схема 11

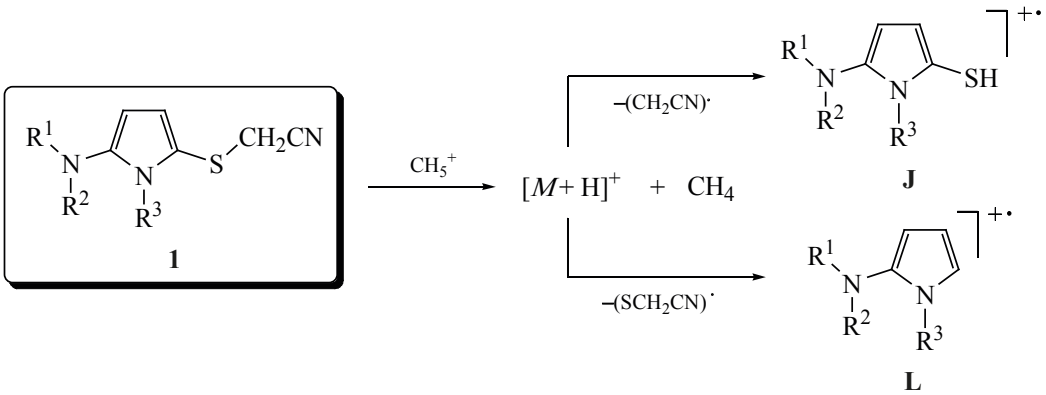


Таблица 6. Основные характеристические ионы в масс-спектрах 5-[(цианометил)сульфанил]-1*H*-пиррол-2-аминов **1a**, **b**, **d–o**, **q** (химическая ионизация, газ-реагент – метан)

Соединение	Ионы, *m/z* ($I_{отн}$, %)								
	$M^{+\bullet}$	$[M + H]^+$	$[M + C_2H_5]^+$	$[M - CH_2CN]^+$	$[(M + H) - CH_2CN]^{+\bullet}$	$[(M + C_2H_5) - CH_2CN]^{+\bullet}$	$[(M + H) - SCH_2CN]^{+\bullet}$	$[(M + H) - HCN]^+$	$[(M + H) - HCN - S]^+$
1a	195 (31)	196 (34)	224 (3)	155 (100)	156 (60)	184 (6)	124 (22)	169 (3)	137 (7)
1b	223 (28)	224 (47)	252 (4)	183 (100)	184 (70)	212 (6)	152 (19)	197 (2)	165 (5)
1d	235 (31)	236 (53)	264 (6)	195 (100)	196 (53)	224 (5)	164 (17)	209 (9)	177 (19)
1e	237 (29)	238 (83)	266 (10)	197 (100)	196 (50)	226 (4)	166 (17)	211 (10)	179 (14)
1f	237 (22)	238 (40)	266 (4)	197 (100)	198 (49)	226 (4)	166 (11)	211 (4)	179 (5)
1g	251 (26)	262 (53)	280 (5)	211 (100)	212 (45)	240 (4)	180 (8)	225 (3)	193 (3)
1h	265 (33)	266 (57)	267 (6)	225 (100)	226 (75)	254 (6)	194 (10)	239 (3)	207 (2)
1i	265 (39)	266 (73)	294 (8)	225 (100)	226 (63)	254 (7)	194 (9)	239 (5)	–
1j	277 (27)	278 (53)	306 (6)	237 (100)	238 (46)	266 (4)	206 (8)	251 (6)	219 (4)
1k	291 (22)	292 (35)	320 (4)	251 (100)	252 (42)	280 (3)	220 (6)	265 (3)	233 (3)
1l	267 (18)	268 (47)	296 (4)	227 (100)	228 (24)	256 (2)	196 (8)	241 (3)	209 (4)
1m	251 (34)	252 (100)	280 (9)	211 (92)	212 (27)	240 (7)	180 (14)	224 (3)	193 (3)
1n	279 (69)	280 (99)	308 (11)	239 (100)	240 (42)	268 (8)	208 (25)	253 (6)	–
1o	307 (35)	308 (90)	336 (6)	267 (100)	268 (23)	296 (3)	236 (9)	–	–
1q	291 (29)	292 (68)	320 (3)	251 (100)	252 (22)	280 (22)	220 (8)	265 (2)	–

зацией заряда на пирролсодержащем фрагменте. Дополнительно, в масс-спектрах пирролов **1** и **2** присутствуют пики, обусловленные деструкцией заместителей. Химическая ионизация пирролов **1** характеризуется протеканием процессов образования ионов $M^{+\bullet}$, $[M + H]^+$ и $[M + Et]^+$ и сопровождается элиминированием из них радикала CH_2CN. Кроме того, при химической ионизации пирролов **1** (как и при ионизации электронами пирролов **2**) наблюдается разрыв связи $C_{пирр}$–S, но не в молекулярном ионе, а в его протонированной форме с образованием нечетно-электронного иона $[(M + H) - SCH_2R^4]^{+\bullet}$.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Клыба Людмила Васильевна, ORCID: http://doi.org/0000-0002-5521-3201

Недоля Нина Алексеевна, ORCID: http://doi.org/0000-0003-2614-7265

Санжеева Елена Ринчиновна, ORCID: http://doi.org/0000-0002-9776-2794

Тарасова Ольга Анатольевна, ORCID: http://doi.org/0000-0003-4895-3217

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Клыба Л.В., Недоля Н.А., Санжеева Е.Р., Тарасова О.А. *ЖОрХ*. **2021**, *57*, 363–372. [Klyba L.V., Nedolya N.A., Sanzheeva E.R., Tarasova O.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2021**, *57*, 347–354.] doi 10.1134/S1070428021030040
2. Walsh C.T., Garneau-Tsodikova S., Howard-Jones A.R. *Nat. Prod. Rep*. **2006**, *23*, 517–531. doi 10.1039/b605245m
3. Forte B., Malgesini B., Piutti C., Quartieri F., Scolaro A., Papeo G. *Mar. Drugs*. **2009**, *7*, 705–753. doi 10.3390/md7040705
4. Russel J.S., Pelkey E.T., Yoon-Miller S.J.P. *Prog. Heterocycl. Chem*. **2011**, *22*, 143–180. doi 10.1016/S0959-6380(11)22006-3
5. Bellina F., Rossi R. *Tetrahedron*. **2006**, *62*, 7213–7256. doi 10.1016/j.tet.2006.05.024
6. Абель Е., Абель Р., Лукевиц Е. *ХГС*. **2004**, *40*, 3–19. [Abele E., Abele R., Lukevics E. *Chem. Heterocycl. Compd*. **2004**, *40*, 1–15.] doi 10.1023/B:COHC.0000023761.76443.34
7. Bhardwaj V., Gumber D., Abbot V., Dhiman S., Sharma P. *RSC Adv*. **2015**, *5*, 15233–15266. doi 10.1039/C4RA15710A
8. Montalbano A., Parrino B., Diana P., Barraja P., Carbone A., Spanò V., Cirrincione G. *Tetrahedron*. **2013**, *69*, 2550–2554. doi 10.1016/j.tet.2013.01.076
9. Joshi S.D., More U.A., Kulkarni V.H., Aminabhavi T.M. *Curr. Org. Chem*. **2013**, *17*, 2279–2304. doi 10.2174/13852728113179990040
10. Khajuria R., Dham S., Kapoor K.K. *RSC Adv*. **2016**, *6*, 37039–37066. doi 10.1039/c6ra03411j
11. Калинин А.А., Мамедов В.А. *ХГС*. **2010**, *46*, 1763–1787. [Kalinin A.A., Mamedov V.A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2011**, *46*, 1423–1442.] doi 10.1007/s10593-011-0688-1
12. Носова Е.В., Потеева А.Д., Липунова Г.Н., Слепухин П.А., Чарушин В.Н. *ЖОрХ*. **2019**, *55*, 446–450. [Nosova E.V., Poteeva A.D., Lipunova G.N., Slepukhin P.A., Charushin V.N. *Russ. J. Org. Chem*. **2019**, *55*, 384–387.] doi 10.1134/S0514749219030200
13. Хафизова Л.О., Шайбакова М.Г., Рихтер Н.А., Джемилев У.М. *ЖОрХ*. **2020**, *56*, 210–217. [Khafizova L.O., Shaibakova M.G., Richter N.A., Dzhemilev U.M. *Russ. J. Org. Chem*. **2020**, *56*, 218–224.] doi 10.31857/S051474922002007X
14. Lion D.C., Baudry R., Hedayatullah M., Da Conceiçlato L., Genard S., Maignan J. *J. Heterocycl. Chem*. **2002**, *39*, 125–130. doi 10.1002/jhet.5570390118
15. Ferreira V.F., de Souza M.C.B.V., Cunha A.C., Pereira L.O.R., Ferreira M.L.G. *Org. Prep. Proced. Int*. **2001**, *33*, 411–454. doi 10.1080/00304940109356613
16. Estévez V., Villacampa M., Menéndez J.C. *Chem. Soc. Rev*. **2010**, *39*, 4402–4421. doi 10.1039/b917644f
17. Patil N.T., Yamamoto Y. *Arkivoc*. **2007**, *x*, 121–141. doi 10.3998/ark.5550190.0008.a11
18. Leeper F.J., Kelly J.M. *Org. Prep. Proced. Int*. **2013**, *45*, 171–210. doi 10.1080/00304948.2013.786590
19. Misra N.C., Panda K., Ila H., Junjappa H. *J. Org. Chem*. **2007**, *72*, 1246–1251. doi 10.1021/jo062139j
20. Muzalevskiy V.M., Shastin A.V., Balenkova E.S., Haufe G., Nenajdenko V.G. *Synthesis*. **2009**, 3905–3929. doi 10.1055/s-0029-1217080
21. Saracoglu N. *Top. Heterocycl. Chem*. **2007**, *11*, 1–61. doi 10.1007/7081_2007_073
22. Xiao X.-Y., Zhou A.-H., Shu C., Pan F., Li T., Ye L.-W. *Chem. Asian J*. **2015**, *10*, 1854–1858. doi 10.1002/asia.201500447
23. Zeng Z., Jin H., Rudolph M., Rominger F., Hashmi A.S.K. *Angew. Chem. Int. Ed*. **2018**, *57*, 16549–16553. doi 10.1002/anie.201810369
24. Chen N., Lu Y., Gadamasetti K., Hurt C.R., Norman M.H., Fotsch C. *J. Org. Chem*. **2000**, *65*, 2603–2605. doi 10.1021/jo9917902
25. Gillis H.M., Greene L., Thompson A. *Synlett*. **2009**, *2009*, 112–116. doi 10.1055/s-0028-1087486
26. Domingo V.M., Brillas E., Torrelles X., Rius J., Julia L. *J. Org. Chem*. **2001**, *66*, 8236–8239.

27. Li H., Lambert C., Stahl R. *Macromolecules*. **2006**, *39*, 2049–2055.

28. Thamyongkit P., Bhise A.D., Taniguchi M., Lindsey J.S. *J. Org. Chem*. **2006**, *71*, 903–910.

29. Liu X., Nie Z., Shao J., ChenW., Yu Y. *New J. Chem*. **2018**, *42*, 2368–2371. doi 10.1039/c7nj04584k

30. Jasinski M., Watanabe T., Reissig H.-U. *Eur. J. Org. Chem*. **2013**, *2013*, 605–610.

31. Fürstner A. *Angew. Chem. Int. Ed*. **2003**, *42*, 3582–3603.

32. Bonauer C., Zabel M., König B. *Org. Lett*. **2004**, *6*, 1349–1352. doi 10.1021/ol049855x

33. Nedolya N.A. PhD Thesis, Utrecht University, The Netherlands, **1999**.

34. Brandsma L., Nedolya N.A. *Synthesis*. **2004**, 735–745. doi 10.1055/s-2004-816005

35. Tarasova O.A., Nedolya N.A., Vvedensky V.Yu., Brandsma L., Trofimov B.A. *Tetrahedron Lett*. **1997**, *38*, 7241–7242. doi 10.1016/S0040-4039(97)01680-8

36. Brandsma L., Nedolya N.A., Trofimov B.A. *Eur. J. Org. Chem*. **1999**, 2663–2664. doi 10.1002/(SICI)1099-0690(199910)1999:10

37. Nedolya N.A., Tarasova O.A., Albanov A.I., Trofimov B.A. *Tetrahedron Lett*. **2010**, *51*, 5316–5318. doi 10.1016/j.tetlet.2010.07.179

38. Tarasova O.A., Nedolya N.A., Albanov A.I., Trofimov B.A. *Synthesis*. **2019**, *51*, 3697–3708. doi 10.1055/s-0037-1611883

39. Tarasova O.A., Nedolya N.A., Albanov A.I., Trofimov B.A. *ChemistrySelect*. **2020**, *5*, 5726–5731. doi 10.1002/slct.202000577

40. 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

41. 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

42. Клыба Л.В., Недоля Н.А., Санжеева Е.Р., Тарасова О.А., Шагун В.А. *ЖОрХ*. **2019**, *55*, 1857–1869. [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

43. Клыба Л.В., Недоля Н.А., Санжеева Е.Р., Тарасова О.А. *ЖОрХ*. **2020**, *56*, 711–718. [Klyba L.V., Nedolya N.A., Sanzheeva E.R., Tarasova O.A. *Russ. J. Org. Chem*. **2020**, *56*, 768–774.] doi 10.1134/S1070428020050073

44. 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

45. 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

46. Лебедев А.Т. *Масс-спектрометрия в органической химии*. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, **2003**.

Mass-Spectra of New Heterocycles: XXIII. Electron Impact and Chemical Ionization Study of 5-[(Cyanomethyl- and 1,3-Dioxolan-2-ylmethyl)sulfanyl]-1*H*-pyrrol-2-amines

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

Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, ul. Favorskogo, 1, Irkutsk, 664033 Russia
**e-mail: klyba@irioch.irk.ru*

Received July 18, 2021; revised August 11, 2021; accepted August 16, 2021

The fragmentation of 5-[(cyanomethyl- and 1,3-dioxolan-2-ylmethyl)sulfanyl]-1*H*-pyrrol-2-amines under conditions of electron (70 eV) and chemical (methane as reactant gas) ionization was studied for the first time. Under the electron impact, 5-[(cyanomethyl)sulfanyl]-substituted 1*H*-pyrrol-2-amines form a molecular ion of a low stability ($M^{+\bullet}$, I_{rel} 4–22%), in contrast to 5-[1,3-dioxolan-2-ylmethyl)sulfanyl]-1*H*-pyrrol-2-amines (I_{rel} 16–69%), the primary fragmentation of which is associated with the cleavage of the C–S bond and the elimination of the CH_2R^4 radical from the sulfanyl substituent. Other directions of decay of $M^{+\bullet}$ are represented by ions $[M - CHR^4]^{+\bullet}$ and products of the substituents degradation. For the mass-spectra of 5-[1,3-dioxolan-2-ylmethyl)-sulfanyl]-1*H*-pyrrol-2-amines are characterized by the presence of the $[M - SCH_2R^4]^+$ ions. At the chemical ionization of 5-[(cyanomethyl)sulfanyl]-1*H*-pyrrol-2-amines, the peaks of $M^{+\bullet}$ (I_{rel} 18–69%) and the protonated molecule $[M + H]^+$ (I_{rel} 34–100%) dominate in the mass-spectra. The main direction of fragmentation of both structures is associated with the rupture of the C_{subst}–S and C_{pyrr}–S bonds and the formation of stable ions $[M - CH_2R^4]^+$ (I_{rel} 92–100%), $[(M + H) - CH_2R^4]^{+\bullet}$ (I_{rel} 22–75%), and $[(M + H) - SCH_2R^4]^{+\bullet}$ (I_{rel} 6–25%).

Keywords: 5-[(cyanomethyl- and 1,3-dioxolan-2-ylmethyl)sulfanyl]-1*H*-pyrrol-2-amines, electron and chemical ionization, mass spectra, molecular ions, fragmentation