

# МАСС-СПЕКТРЫ НОВЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ: XXVI.<sup>1</sup> ИССЛЕДОВАНИЕ *N*-(5-АМИНО-2-ТИЕНИЛ)- И *N*-[2-(МЕТИЛСУЛЬФАНИЛ)-1,3-ТИАЗОЛ-5-ИЛ]- ИЗОТИОМОЧЕВИН МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОЙ ИОНИЗАЦИИ

© 2023 г. Л. В. Клыба\*, Е. Р. Санжеева, Н. А. Недоля, 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 10.06.2022 г.  
После доработки 18.06.2022 г.  
Принята к публикации 19.06.2022 г.

Впервые изучены свойства ряда ранее неизвестных *N*-(5-амино-2-тиенил)- и *N*-[2-(метилсульфанил)-1,3-тиазол-5-ил]изотиомочевин при ионизации электронами (70 эВ). 2-Тиенилизотиомочевин образует достаточно устойчивый молекулярный ион ( $I_{\text{отн}}$  11–25%), тогда как в масс-спектрах 1,3-тиазолизотиомочевин пики молекулярных ионов отсутствуют. Общим направлением распада молекулярного иона 2-тиенил- и 1,3-тиазолизотиомочевин является разрыв связи C–N в изотиомочевинном фрагменте с локализацией заряда на иминном атоме азота и образованием иона  $[R^3SC\equiv NR^2]^+$  ( $I_{\text{отн}}$  34–100%), а для тиенилпроизводных ещё и иона  $[M - R^3SC=NR^2]^+$  (с локализацией заряда на аминном атоме азота). Причём последний ион является основным ( $I_{\text{отн}}$  91–100%). В спектрах 1,3-тиазолизотиомочевин идентифицированы также пики ионов  $[M - MeSCN]^+$  и  $[MeSCS]^+$ , появление которых связано с распадом тиазольного цикла в молекулярном ионе. Кроме того, в отличие от 2-тиенилизотиомочевин, для исследуемых 1,3-тиазолизотиомочевин наблюдается разрыв связи C<sub>тет</sub>–N с локализацией заряда на тиазолсодержащем фрагменте.

**Ключевые слова:** *N*-(5-амино-2-тиенил)- и *N*-[2-(метилсульфанил)-1,3-тиазол-5-ил]изотиомочевин, электронная ионизация, масс-спектры, молекулярные ионы, фрагментация

**DOI:** 10.31857/S0514749223070030, **EDN:** H5FRXX

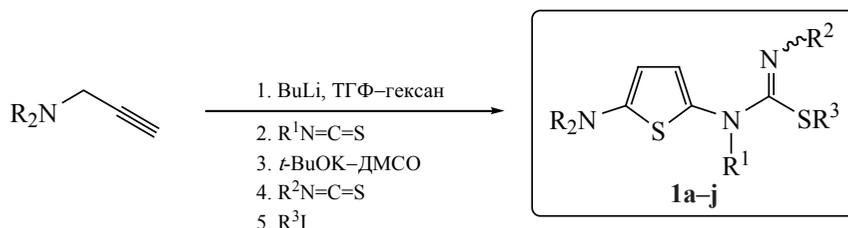
## ВВЕДЕНИЕ

Тиомочевин и их производные – изотиомочевин – представляют собой один из наиболее востребованных классов соединений, которые находят широкое и разнообразное применение в медицине, фармакологии, органической, координационной, аналитической и супрамолекулярной химии и материаловедении [2–16]. Очевидно, что введение в структуру изотиомочевин гетероциклов, например, таких как тиофены [17, 18] и

тиазолы [19, 20], которые в свою очередь относятся к привилегированным структурам с уникальным комплексом полезных свойств и, соответственно, областей применения, ведёт к соединениям, возможно, даже более интересным и перспективным прежде всего для фармакологии, материаловедения и органического синтеза. Однако ряд доступных тиенил- [21–23] и тиазолилтио- и -изотиомочевин [24, 25] относительно невелик, поэтому разработка простых и оригинальных методов их синтеза, в том числе обеспечивающих выход к функциональным производным с расширенными структурными возможностями и спектром био-

<sup>1</sup> Сообщение XXV см. [1].

Схема 1



**1**,  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Me}$ :  $\text{R}_2\text{N} = \text{Me}_2\text{N}$  (**a**), пирролидин-1-ил (**b**), пиперидин-1-ил (**c**), морфолин-4-ил (**d**);  $\text{R}_2\text{N} = \text{Me}_2\text{N}$ ,  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Me}$ :  $\text{R}^1 = \text{Et}$  (**e**),  $\text{R}^2 = i\text{-Pr}$  (**f**),  $n\text{-Bu}$  (**g**);  $\text{R}_2\text{N} = \text{Me}_2\text{N}$ :  $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Et}$  (**h**),  $\text{R}^1 = \text{Et}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^3 = n\text{-Pr}$  (**i**),  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Et}$ ,  $\text{R}^3 = \text{Me}$  (**j**).

логической активности, и изучение их свойств, по-прежнему остается актуальной задачей.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе в продолжение систематических исследований масс-спектров новых классов функционализированных гетероциклов, получаемых из доступных линейных предшественников – ацетиленовых или алленовых карбанионов и/или изотиоцианатов, мы впервые изучили распад ряда ранее неизвестных *N*-(5-амино-2-тиенил)- (**1a-j**) и *N*-[2-(метилсульфанил)-1,3-тиазол-5-ил]- (**2a-d**) изотиомочевин в условиях электронной ионизации (70 эВ).

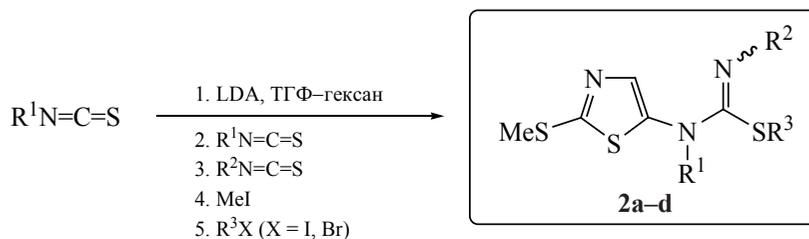
Соединения **1a-j** получены в одну препаративную стадию из литированных пропаргилламинов (*N,N*-диметилпроп-2-ин-1-амина, 1-проп-2-ин-1-илпирролидина, 1-проп-2-ин-1-илпиперидина и 4-проп-2-ин-1-илморфолина), изотиоцианатов (метил-, этил-, изопропил- и *n*-бутилизоцианатов) и алкилйодидов (метил- и пропилийодидов) по разработанной нами методике (схема 1) [26].

Функционализированные тиазолы **2a-d** синтезированы из изотиоцианатов (метил-, этил- и фенилизотиоцианатов) и алкилирующих соединений (метилйодида и бензилбромид) в одну препаративную стадию (схема 2) [27].

*N*-(5-Амино-2-тиенил)изотиомочевины **1a-j** при ионизации электронами образуют молекулярный ион, который четко определяется в масс-спектрах исследуемых соединений ( $I_{\text{отн}}$  11–25%) (табл. 1), что резко отличает их от *N*-[3-алкокси- и 3-(1*H*-пиррол-1-ил)-2-тиенил]изотиомочевин [28], интенсивность пиков молекулярного иона которых носит следовый характер ( $I_{\text{отн}}$  2–4%). Как и в случае вышеупомянутых изотиомочевин [28], основное направление распада молекулярного иона соединений **1a-j** связано с разрывом связи C–N в изотиомочевинном фрагменте, однако, в отличие от первых, заряд локализуется не только на иминном, но и на аминном атоме азота с образованием ионов  $[\text{R}^3\text{SC}\equiv\text{NR}^2]^+$  (ион **A**) и  $[\text{M} - \text{R}^3\text{SC}=\text{NR}^2]^+$  (ион **B**) (схема 3, табл. 1).

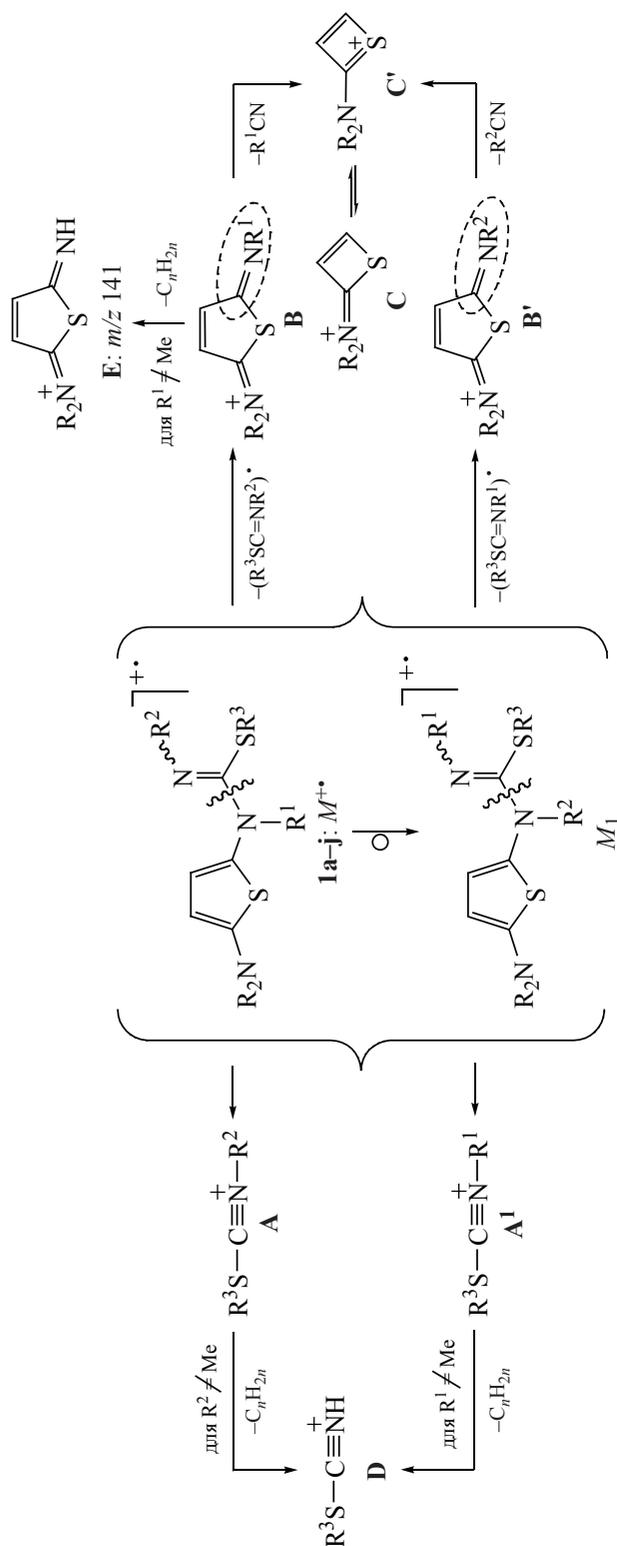
Как видно из табл. 1, для соединений **1a-j** процесс, ведущий к иону **B**, является доминирующим; пик иона **B** в спектрах обладает максимальной интенсивностью. Исключение составляют соединения **1f** [ $\text{R}^1 = i\text{-Pr}$ :  $m/z$  183 ( $I_{\text{отн}}$  53%)] и **1g** [ $\text{R}^1 = n\text{-Bu}$ :  $m/z$  197 ( $I_{\text{отн}}$  91%)], у которых имеется и реализуется возможность протекания процесса элиминирования из иона **B** молекулы алкена  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  с образованием иона **E** с  $m/z$  141 ( $I_{\text{отн}}$  100 и 59% соответственно) (табл. 1). Ион **E** идентифицирован и в спектрах соединений **1e, i, j** ( $\text{R}^1 = \text{Et}$ ), но ин-

Схема 2



**2**,  $\text{R}^1 = \text{Me}$ :  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Me}$  (**a**),  $\text{R}^2 = \text{Et}$ ,  $\text{R}^3 = \text{Me}$  (**b**),  $\text{R}^2 = \text{Ph}$ ,  $\text{R}^3 = \text{Me}$  (**c**),  $\text{R}^2 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^3 = \text{Bn}$  (**d**).

Схема 3



тенсивность его пика заметно ниже ( $I_{\text{отн}}$  13–18%) (табл. 1).

Ион **B** далее отщепляет молекулу  $\text{R}^1\text{CN}$ , превращаясь в ион **C**, интенсивность пика которого составляет 7–37% (за исключением соединения **1f**, в спектре которого этот ион отсутствует) (табл. 1). Ион **A**, образующийся при распаде  $M^{+\bullet}$  соединений **1h** и **j** ( $\text{R}^1 = \text{Et}$ ), далее выделяет молекулу этена, превращаясь в ион  $[\text{MeSC}\equiv\text{NH}]^+$  с  $m/z$  74 (ион **D**).

Кроме того, в спектрах всех исследованных изотиомочевин **1** присутствует ион с  $m/z$  96 ( $I_{\text{отн}}$  10–22%) с брутто-формулой  $[\text{C}_4\text{H}_2\text{NS}]^+$  (ион **F**) (табл. 1), возможно, имеющий структуру 5,6-дидегидро-1,3-тиазин-1-ия или *N*-(тиоксометилен)-проп-2-ин-1-иминия. К его появлению могут привести более глубокие структурные перестройки как молекулярного, так и осколочных ионов, связанные скорее всего с расширением или деструкцией тиофенового цикла.

В масс-спектрах соединений **1e–i** (где  $\text{R}^1 \neq \text{R}^2$ ) присутствуют также пики ионов, образование которых возможно только из перегруппированного иона  $M_1^{+\bullet}$  (схема 3, табл. 2).

Второе альтернативное направление распада молекулярного иона 2-тиенилизотиомочевин **1a–j** обусловлено элиминированием молекулы нитрила  $\text{R}^1\text{CN}$  или  $\text{R}^2\text{CN}$  в зависимости от размера алкильного радикала. Когда  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$  (для соединений **1a–d**) или  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Et}$  (для соединения **1j**), то отдать предпочтение какому-либо из 2 возможных направлений образования иона **G** или **G'** затруднительно (схема 4). Если  $\text{R}^1 > \text{R}^2$  (для соединений **1e–g, i**), то доминирует ион  $[M - \text{R}^1\text{CN}]^+$  (**G**) (табл. 3). И напротив, если  $\text{R}^2 > \text{R}^1$  (для соединения **1h**), то отщепляется молекула  $\text{R}^2\text{CN}$ . Такие процессы возможны при вероятной изомеризации молекулярного иона  $M^{+\bullet}$  в  $M_2^{+\bullet}$ . Образующийся ион  $[M_2 - \text{R}^1\text{CN}]^{+\bullet}$  (ион **G**) далее теряет радикал  $\text{SR}^3$  и превращается в ион **H** (схема 4).

Следует отметить, что, кроме представленных на схемах 3 и 4 и в табл. 1–3 ионов, образованных как из молекулярного, так и из осколочных ионов, в масс-спектре соединения **1i** (где  $\text{R}^3 = n\text{-Pr}$ ) идентифицирован ион  $[\text{HSC}\equiv\text{NR}^2]^+$  с  $m/z$  74 ( $I_{\text{отн}}$  90%), появление которого связано с элиминированием

**Таблица 1.** Молекулярные и основные характеристические ионы в масс-спектрах *N*-(5-амино-2-тиенил)изотиомочевин **1a–j** (ионизация электронами, 70 эВ)

Ион	<i>m/z</i> ( <i>I</i> <sub>отн</sub> , %)									
	<b>1a</b>	<b>1b</b>	<b>1c</b>	<b>1d</b>	<b>1e</b>	<b>1f</b>	<b>1g</b>	<b>1h</b>	<b>1i</b>	<b>1j</b>
<i>M</i> <sup>+</sup>	243 (25)	269 (13)	283 (11)	285 (16)	257 (17)	271 (13)	285 (15)	257 (14)	285 (15)	271 (12)
[R <sup>3</sup> SC≡NR <sup>2</sup> ] <sup>+</sup> , <b>A</b>	88 (43)	88 (34)	88 (35)	88 (100)	88 (71)	88 (79)	88 (100)	102 (50)	116 (40)	102 (48)
[M – R <sup>3</sup> SC=NR <sup>2</sup> ] <sup>+</sup> , <b>B</b>	155 (100)	181 (100)	195 (100)	197 (94)	169 (100)	183 (53)	197 (91)	155 (100)	169 (100)	169 (100)
[B – R <sup>1</sup> CN] <sup>+</sup> , <b>C</b>	114 (29)	140 (11)	154 (10)	156 (17)	114 (23)	114 (4)	114 (7)	114 (37)	114 (17)	114 (13)
[A – C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> ] <sup>+</sup> , <b>D</b>	74 (–)	74 (–)	74 (–)	74 (–)	74 (–)	74 (–)	74 (–)	74 (52)	102 (–)	74 (57)
[B – C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> ] <sup>+</sup> , <i>m/z</i> 141, <b>E</b>	(–)	(–)	(–)	(–)	(18)	(100)	(59)	(–)	(14)	(13)
[C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> NS] <sup>+</sup> , <i>m/z</i> 96, <b>F</b>	(12)	(10)	(10)	(15)	(19)	(17)	(22)	(14)	(17)	(16)

молекулы пропена из иона [PrSC≡NR<sup>2</sup>]<sup>+</sup> (ион **A**) (схема 5).

В масс-спектрах электронной ионизации *N*-[2-(метилсульфанил)-1,3-тиазол-5-ил]изотиомочевин **2a–d** пики молекулярных ионов отсутствуют. Основное направление фрагментации *M*<sup>+</sup> связано с разрывом связи C–N в изотиомочевинном фрагменте с локализацией заряда на иминном атоме азота, как это наблюдалось в масс-спектрах вышеописанных *N*-[5-амино-2-тиенил]изотиомочевин **1a–j** и ранее изученных *N*-[3-алкокси- и 3-(1*H*-пиррол-1-ил)-2-тиенил]изотиомочевин **3** [28]. Образующийся ион **A** обладает максимальной интенсивностью пиков в спектрах соединений **2a** и **c** (схема 6).

Исключение составляют ион **A**, образующийся из соединения **2b** (*I*<sub>отн</sub> 87%), который легко элиминирует молекулу этена, давая ион с *m/z* 74 (*I*<sub>отн</sub> 100%), и ион **A** из соединения **2d** (*I*<sub>отн</sub> 35%), локализуя заряд на бензильном фрагменте [ион с *m/z* 91 (*I*<sub>отн</sub> 100%)]. Появление в масс-спектре соединения **2c** пика иона с *m/z* 135 (*I*<sub>отн</sub> 27%) обусловлено отрывом метильного радикала от иона **A**. Кроме того, в спектре соединения **2c** присутствует пик иона с *m/z* 77 (*I*<sub>отн</sub> 35%), отвечающий фенильному катиону, образующемуся в результате элиминирования из иона **A** молекулы метилтиоцианата (схема 7).

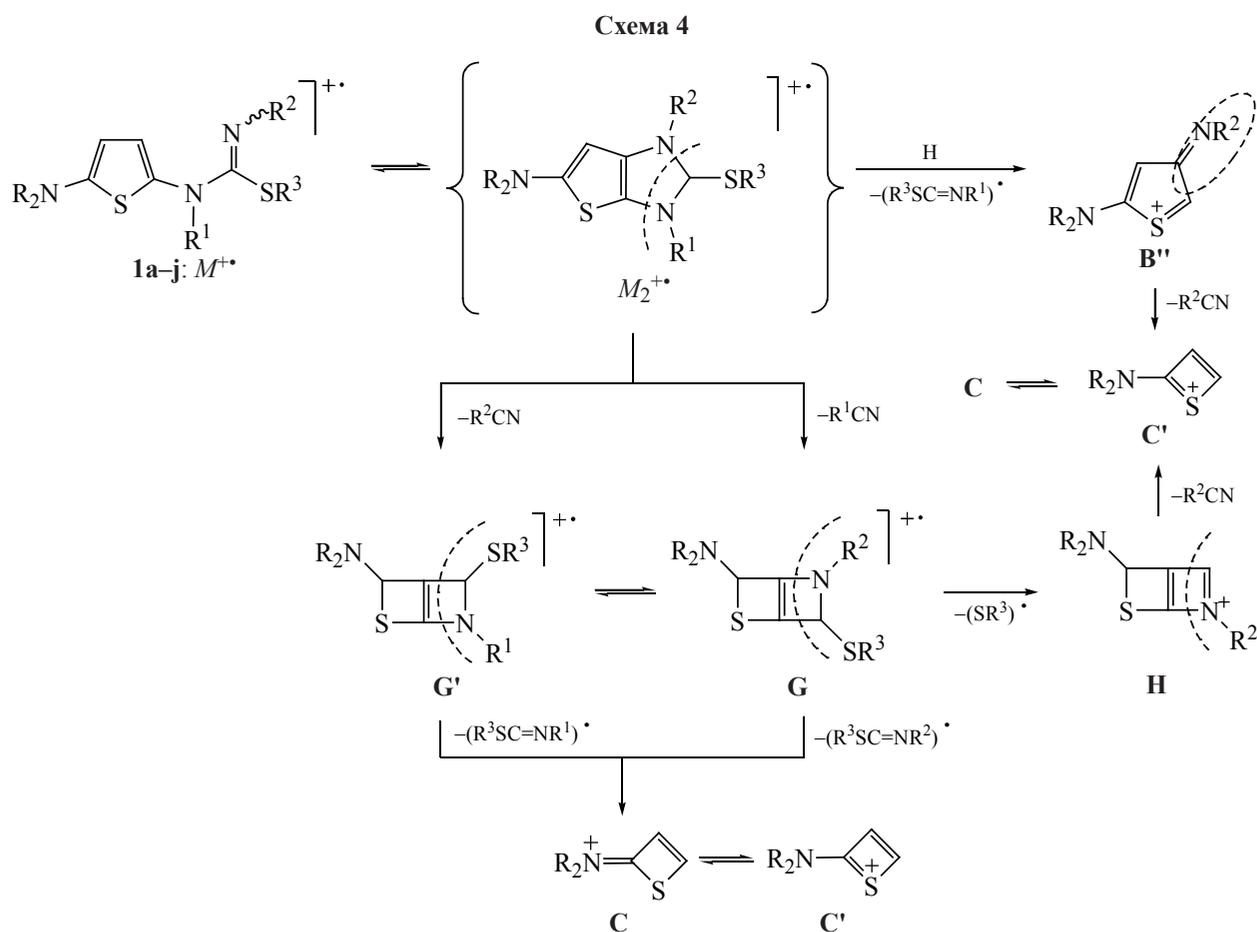
Замена тиофенового цикла на тиазольный служит причиной появления в спектрах исследуемых изотиомочевин **2** слабоинтенсивных пиков ионов

**Таблица 2.** Характеристические ионы в масс-спектрах *N*-(5-амино-2-тиенил)изотиомочевин **1e–i** (где R<sup>1</sup> ≠ R<sup>2</sup>), образованные из перегруппированного иона *M*<sub>1</sub><sup>+</sup> (ионизация электронами, 70 эВ)

Ион	<i>m/z</i> ( <i>I</i> <sub>отн</sub> , %)				
	<b>1e</b>	<b>1f</b>	<b>1g</b>	<b>1h</b>	<b>1i</b>
[R <sup>3</sup> SC≡NR <sup>1</sup> ] <sup>+</sup> , <b>A'</b>	102 (7)	116 (10)	130 (8)	88 (4)	130 (13)
[M <sub>1</sub> – R <sup>3</sup> SC=NR <sup>1</sup> ] <sup>+</sup> , <b>B'</b>	155 (21)	155 (21)	155 (26)	169 (7)	155 (10)
[B' – R <sup>2</sup> CN] <sup>+</sup> , <i>m/z</i> 114, <b>C</b>	(23) <sup>a</sup>	(4) <sup>a</sup>	(7) <sup>a</sup>	(37) <sup>a</sup>	(17) <sup>a</sup>
[A' – C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> ] <sup>+</sup> , <b>D'</b>	74 (5)	74 (10)	74 (9)	<sup>b</sup>	102 (–)

<sup>a</sup> По массе совпадают с ионом [B – R<sup>1</sup>CN]<sup>+</sup> (табл. 1)

<sup>b</sup> Пик иона с *m/z* 74 (*I*<sub>отн</sub> 52%) присутствует в спектре соединения **1h**, но его появление связано с элиминированием молекулы этена из иона **A** (табл. 1)



$[M - \text{MeSCN}]^{2+}$  ( $I_{\text{отн}}$  5–9%) и  $[\text{MeSCS}]^+$  [ион с  $m/z$  91 ( $I_{\text{отн}}$  7–14%)], образование которых связано с деструкцией тиазольного цикла. Поскольку для соединения **2d** ион  $[\text{MeSCS}]^+$  по массе совпадает с бензильным катионом, то оценить вклад этого иона в общий ионный ток затруднительно.

В отличие от спектров *N*-[5-амино-2-тиенил]-изоотиомочевин **1a–j** и ранее изученных *N*-[3-алкокси- и 3-(1*H*-пиррол-1-ил)-2-тиенил]изоотио-

мочевин **3** [28], в спектрах 1,3-тиазолилизотиомочевин **2a–d** наблюдается разрыв связи  $\text{C}_{\text{гет}}-\text{N}$  с локализацией заряда на тиазолсодержащем фрагменте с образованием иона с  $m/z$  130, который далее выделяет метильный радикал, давая ион с  $m/z$  115.

Следует отметить, что для 1,3-тиазолилизотиомочевин **2d** (по аналогии с соединениями **1**) заряд может локализоваться и на аминном атоме азота, давая ион  $[M - \text{BnSC}=\text{NMe}]^+$  с  $m/z$  159 с по-

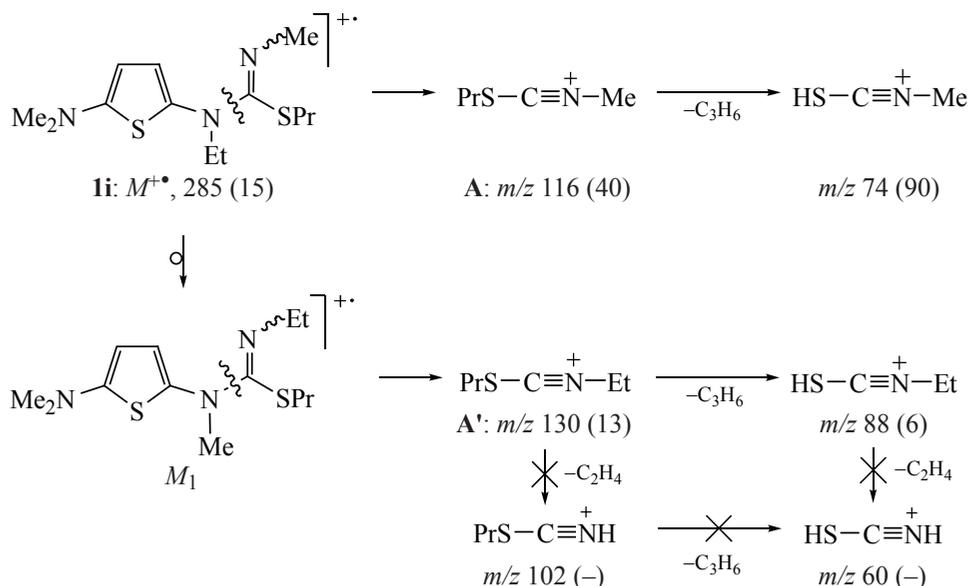
**Таблица 3.** Характеристические ионы в масс-спектрах *N*-(5-амино-2-тиенил)изоотиомочевин **1a–j**, образованные из перегруппированного иона  $M_2^{2+}$  (ионизация электронами, 70 эВ)

Ион	$m/z$ ( $I_{\text{отн}}$ , %)									
	<b>1a</b>	<b>1b</b>	<b>1c</b>	<b>1d</b>	<b>1e</b>	<b>1f</b>	<b>1g</b>	<b>1h</b>	<b>1i</b>	<b>1j</b>
$[M_2 - \text{R}^1\text{CN}]^+$ , <b>G</b>	202 (10)	228 (3)	242 (2)	244 (9)	202 (15)	202 (22)	202 (19)	216 (2)	230 (12)	216 (15)
$[M_2 - \text{R}^2\text{CN}]^+$ , <b>G'</b>	a	a	a	a	216 (4)	230 (2)	244 (2)	202 (16)	244 (4)	a
$[\text{G} - \text{SR}^3]^+$ , <b>H</b>	155 <sup>b</sup> (100)	181 <sup>b</sup> (100)	195 <sup>b</sup> (100)	197 <sup>b</sup> (94)	155 (21)	155 (21)	155 (26)	155 <sup>b</sup> (100)	155 (10)	169 <sup>b</sup> (100)

<sup>a</sup> По массе совпадают с ионом:  $[M_2 - \text{R}^1\text{CN}]^+$

<sup>b</sup> По массе совпадают с ионом:  $[M - \text{MeSC}=\text{NR}^2]^+$

Схема 5



следующим элиминированием молекулы нитрила и образованием иона с  $m/z$  118 ( $I_{\text{отн}}$  21%), который, возможно, имеет структуру 2-(метилсульфанил)-1,3-тиазет-1-ия (схема 8).

Таким образом, для всех исследованных (здесь и ранее [28]) гетарилизотиомочевин, независимо от природы гетероцикла и заместителей в нём, общим направлением фрагментации молекулярного иона при ионизации электронами является разрыв связи C–N в изотиомочевинном фрагменте с локализацией заряда на иминном атоме азота. Строение гетероцикла, природа и положение заместителей в нём оказывают влияние, в том числе принципиальное, на дополнительные направления распада молекулярного и фрагментных ионов.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые *N*-(5-амино-2-тиенил)- **1a–j** и *N*-[2-(метилсульфанил)-1,3-тиазол-5-ил]изотиомочевины **2a–d** синтезированы по разработанным нами методикам [26, 27]. 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.

Схема 6

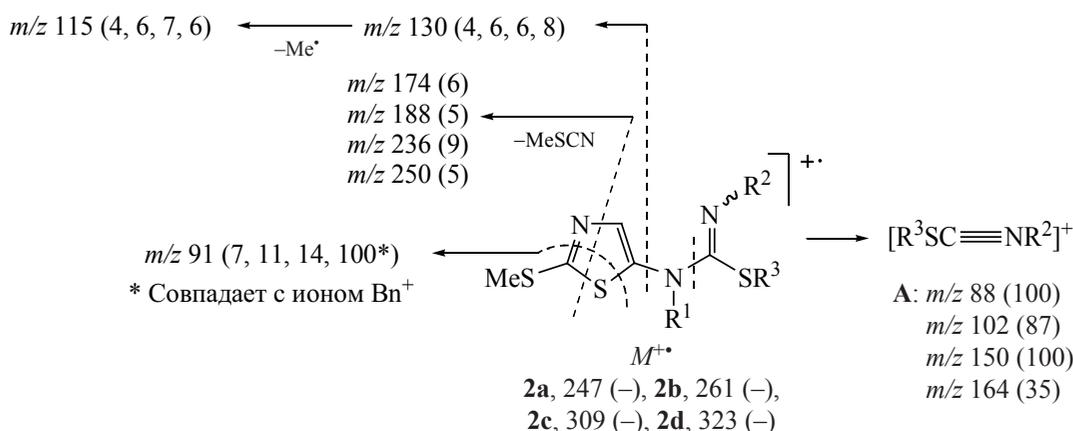


Схема 7

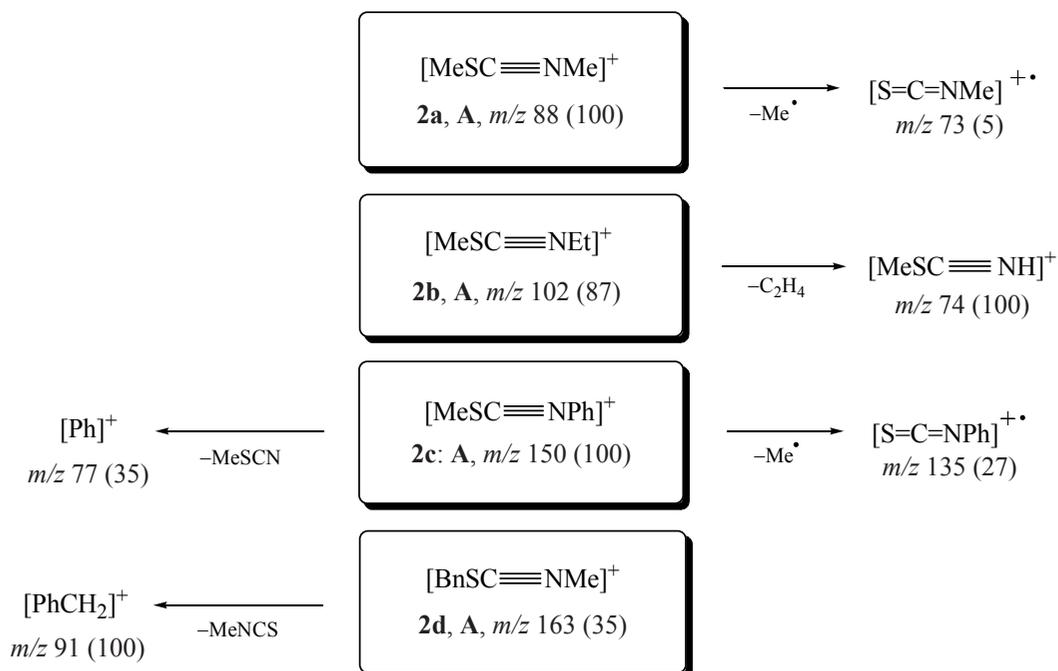
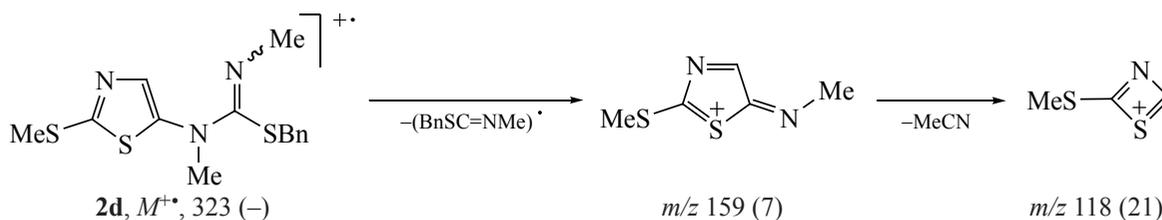


Схема 8



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При электронной ионизации (70 эВ) *N*-(5-амино-2-тиенил)изотиомочевина **1a–j** образуют достаточно устойчивый молекулярный ион ( $I_{\text{отн}}$  11–25%), который распадается по 2 конкурирующим направлениям. Основное направление связано с разрывом связи C–N в изотиомочевинном фрагменте с локализацией заряда как на иминном (по аналогии с 3-замещёнными 2-тиенилизотиомочевинами **3** [28]), так и на аминном атоме азота. Второе – минорное направление распада  $M^{+\bullet}$ , сопровождающееся элиминированием молекулы нитрила, связано с возможной изомеризацией молекулярного иона под действием ионизации.

Замена тиенильного цикла на тиазольный не оказывает принципиального влияния на общее для соединений **1** и **2** направление фрагментации молекулярного иона, связанное с разрывом связи C–N

в изотиомочевинном фрагменте с образованием иона  $[R^3SC\equiv NR^2]^+$ , пик которого имеет высокую интенсивность ( $I_{\text{отн}}$  35–100%). Дополнительно в масс-спектрах *N*-[2-(метилсульфанил)-1,3-тиазол-5-ил]изотиомочевин **2a–d** отмечается появление пиков ионов  $[M - \text{MeSCN}]^{+\bullet}$  и  $[\text{MeSCS}]^+$  незначительной интенсивности, образование которых связано с деструкцией тиазольного цикла по 2 направлениям – с разрывом связей  $N_3-C_4/S_1-C_2$  и  $N_3-C_2/S_1-C_5$  соответственно. Кроме того, в отличие от 2-тиенилизотиомочевин, для исследуемых 1,3-тиазолилзотиомочевин наблюдается разрыв связи  $C_{\text{гет}}-N$  с локализацией заряда на тиазолсодержащем фрагменте.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Клыба Людмила Васильевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5521-3201>

Санжеева Елена Ринчиновна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9776-2794>

Недоля Нина Алексеевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2614-7265>

Тарасова Ольга Анатольевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4895-3217>

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Клыба Л.В., Санжеева Е.Р., Недоля Н.А., Тарасова О.А. *ЖОрХ*. **2023**, 58, 596–602. [Klyba L.V., Sanzheeva E.R., Nedolya N.A., Tarasova O.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2023**, 58, 776–781.] doi 10.1134/S1070428023050056
- Steppeler F., Iwan D., Wojaczyńska E., Wojaczyński J. *Molecules*. **2020**, 25, 401. doi 10.3390/molecules25020401
- Shakeel A., Altaf A.A., Qureshi A.M., Badshah A. *J. Drug Des. Med. Chem.* **2016**, 2, 10–20. doi 10.11648/j.jddmc.20160201.12
- Khan E., Khan S., Gul Z., Muhammad M. *Critical Rev. Analyt. Chem.* **2021**, 51, 812–834. doi 10.1080/10408347.2020.1777523
- Saeed A., Mustafa M.N., Zain-Ul-Abideen M., Shabir G., Erben M.F., Flörke U. *J. Sulfur Chem.* **2019**, 40, 312–350. doi 10.1080/17415993.2018.1551488
- Goncalves I.L., de Azambuja G.O., Kawano D.F., Eifler-Lima V.L. *Mini. Rev. Org. Chem.* **2018**, 15, 28–35. doi 10.2174/157019314666170518125219
- Li J., Shi L.-L., Chen J., Gong J., Yang Z. *Synthesis*. **2014**, 46, 2007–2023. doi 10.1055/s-0034-1378209
- Biswas A., Mondal H., Maji M.S. *J. Heterocycl. Chem.* **2020**, 57, 3818–3844. doi 10.1002/jhet.4119
- McLaughlin C., Smith A.D. *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 1533–1555. doi 10.1002/chem.202002059
- Saeed A., Flörke U., Erben M.F. *J. Sulfur Chem.* **2014**, 35, 318–355. doi 10.1080/17415993.2013.834904
- Blažek Bregović V., Basarić N., Mlinarić-Majerski K. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 295, 80–124. doi 10.1016/j.ccr.2015.03.011
- Sulthana M.T., Alagarsamy V., Chitra K. *Med. Chem. (Sharjah, United Arab Emirates)*. **2021**, 17, 352–368. doi 10.2174/1573406416666200817153033
- Ma C., Wu A., Wu Y., Ren X., Cheng M. *Archiv Pharm. (Weinheim, Germany)*. **2013**, 346, 891–900. doi 10.1002/ardp.201300276
- Siddiqui N., Alam M.S., Sahu M., Naim M.J., Yar M.S., Alam O. *Bioorg. Chem.* **2017**, 71, 230–243. doi 10.1016/j.bioorg.2017.02.009
- Pucko E., Matyja E., Koronkiewicz M., Ostrowski R.P., Kazimierczuk Z. *Anticancer Res.* **2018**, 38, 2691–2705. doi 10.21873/anticancer.12511
- Narendhar B., Chitra K., Alagarsamy V. *Pharm. Chem. J.* **2021**, 55, 54–59. doi 10.1007/s11094-021-02371-7
- Sperry J.B., Wright D.L. *Curr. Opin. Drug Discov. Devel.* **2005**, 8, 723–740. doi 10.1002/chin.200615242
- Handbook of Oligo- and Polythiophenes*. Ed. D. Fichou. Weinheim: Wiley-VCH. **1999**.
- Gupta V., Kant V. *Sci. Int.* **2013**, 1, 253–260. doi 10.17311/sciintl.2013.253.260
- Siddiqui N., Arshad M.F., Ahsan W., Alam M.S. *Int. J. Pharm. Sci. Drug Res.* **2009**, 1, 136–143.
- Grehn L. *J. Heterocycl. Chem.* **1978**, 15, 81–87. doi 10.1002/jhet.5570150118
- McCarthy W.C., Foss L.E. *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 1508–1510. doi 10.1021/jo00429a004
- Al-Omran F., El-Khair A.A. *J. Heterocycl. Chem.* **2004**, 41, 909–914. doi 10.1002/jhet.5570410610
- Dolzhenko A.V. *Heterocycles*. **2011**, 83, 1489–1525. doi 10.3987/REV-11-701
- Venkatachalam T.K., Sudbeck E.A., Mao C., Uckun F.M. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2001**, 11, 523–528. doi 10.1016/S0960-894X(01)00011-7
- Tarasova O.A., Nedolya N.A., Albanov A.I., Trofimov B.A. *ChemistrySelect*. **2020**, 5, 5726–5731. doi 10.1002/slct.202000577
- Nedolya N.A. *Novel Chemistry Based on Isothiocyanates and Polar Organometallics*. PhD Thesis. Utrecht University, Netherlands, **1999**.
- Клыба Л.В., Санжеева Е.Р., Недоля Н.А., Тарасова О.А. *ЖОрХ*. **2023**, 59, 38–46. [Klyba L.V., Sanzheeva E.R., Nedolya N.A., Tarasova O.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2023**, 59, 62–72.] doi 10.1134/S1070428023010037

# Mass Spectra of New Heterocycles: XXVI. Electron Impact and Chemical Ionization Study of *N*-[5-Amino-2-thienyl]- and *N*-[2-(Methylsulfanyl)-1,3-thiazol-5-yl]isothioureas

L. V. Klyba\*, E. R. Sanzheeva, N. A. Nedolya, 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 June 10, 2022; revised June 18, 2022; accepted June 19, 2022

The behavior of a representative series of previously unknown *N*-(5-amino-2-thienyl)- and *N*-[2-(methylsulfanyl)-1,3-thiazol-5-yl]isothioureas under electron ionization (70 eV) has been studied for the first time. 2-Thienylisothioureas form a fairly stable molecular ion ( $I_{\text{rel}}$  11–25%), whereas there are no peaks of molecular ions in the mass spectra of 1,3-thiazolylisothioureas. The common direction of the decay of the molecular ion of 2-thienyl- and 1,3-thiazolylisothiourea is the breaking of the C–N bond in the isothiourea fragment with the localization of the charge on the imine nitrogen atom and the formation of the ion  $[\text{R}^3\text{SC}\equiv\text{NR}^2]^+$  ( $I_{\text{rel}}$  34–100%), and for thienyl derivatives also the ion  $[\text{M} - \text{R}^3\text{SC}=\text{NR}^2]^+$  (with the localization of the charge on the amine nitrogen atom). Moreover, the last ion is the main one ( $I_{\text{rel}}$  91–100%). Peaks of  $[\text{M} - \text{MeSCN}]^{++}$  and  $[\text{MeSCS}]^+$  ions have also been identified in the spectra of 1,3-thiazolylisothioureas, the appearance of which is associated with the decay of the thiazole cycle in a molecular ion. In addition, unlike 2-thienylisothioureas, for the studied 1,3-thiazolylisothioureas, there is a break in the  $\text{C}_{\text{het}}-\text{N}$  bond with the localization of the charge on the thiazole-containing fragment.

**Keywords:** *N*-(5-amino-2-thienyl)- and *N*-[2-(methylsulfanyl)-1,3-thiazol-5-yl]isothioureas, electron ionization, mass spectra, molecular ions, fragmentation