

МАСС-СПЕКТРЫ НОВЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ: XXIV.¹ ИССЛЕДОВАНИЕ *N*-[3-АЛКОКСИ- И 3-(1*H*-ПИРРОЛ-1-ИЛ)-2-ТИЕНИЛ]- ИМИДОТИОКАРБАМАТОВ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ 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 11.03.2022 г.

После доработки 28.03.2022 г.

Принята к публикации 01.04.2022 г.

Впервые изучены свойства широкого ряда ранее неизвестных *N*-(2-тиенил)имидотиокарбаматов, синтезированных в одну препаративную стадию из гетерозамещённых алленов (метокси-, 1-этоксизтокси- и 1*H*-пиррол-1-илалленов) и алифатических, циклоалифатических и ароматических изотиоцианатов, при электронной (70 эВ) и химической (газ-реагент – метан) ионизации. При ионизации электронами исследуемые соединения образуют неустойчивый молекулярный ион, основное направление фрагментации которого связано с разрывом связи С–N в имидоформамидном фрагменте с локализацией заряда на иминном атоме азота. Аналогичный канал распада молекулярного иона наблюдается и в масс-спектрах химической ионизации исследуемых соединений. При этом характеристические, но малоинтенсивные ионы в спектрах электронной ионизации *N*-(3-метокси-2-тиенил)имидотиокарбаматов становятся доминирующими в спектрах химической ионизации. В спектрах химической ионизации *N*-[3-(1*H*-пиррол-1-ил)-2-тиенил]имидотиокарбаматов пик максимальной интенсивности принадлежит иону $[M - SMe]^+$. Для *N*-[3-(1-этоксизтокси)-2-тиенил]имидотиокарбамата максимальную интенсивность имеет пик иона, образующегося при последовательном элиминировании из иона $[M + H]^+$ молекул этоксизетена и метантиола.

Ключевые слова: *N*-(3-метокси-2-тиенил)-, *N*-[3-(1-этоксизтокси)-2-тиенил]- и *N*-[3-(1*H*-пиррол-1-ил)-2-тиенил]имидотиокарбаматы, электронная и химическая ионизация, масс-спектры, молекулярные ионы, фрагментация

DOI: 10.31857/S0514749223010044, **EDN:** PFEXNU

ВВЕДЕНИЕ

Тиофены и их производные являются одним из наиболее важных классов в гетероциклической химии [2–4] и находят широкое применение в материаловедении [5–11], фармакологии [12–19], медицине [20, 21], органическом синтезе [22, 23] и других областях [24].

В свою очередь, тиомочевины и изотиомочевины (имидотиокарбаматы), в том числе арил- и ге-

тарилзамещённые [25–36], представляют большой практический интерес в качестве ценных интермедиатов в синтезе разнообразных гетероциклических структур, органических катализаторов, комплексообразователей, а также препаратов для лечения ВИЧ и родственных вирусных заболеваний, ингибиторов NO синтазы, агонистов и антагонистов гистаминных и NMDA рецепторов, противораковых, бактерицидных, гипотензивных и противовоспалительных препаратов, гербицидов, фунгицидов и др. [37–44].

¹ Сообщение XXIII см. [1].

Отсюда создание оригинальных методологий однореакторной сборки из простых и доступных реагентов новых семейств и новых классов функционализированных тиофенов, в том числе с имидотиокарбаматными заместителями, – перспективных субстанций и структурных блоков для дизайна лекарственных препаратов, катализаторов и функциональных материалов различного назначения, а также изучение их свойств – важная задача.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе в продолжение исследований масс-спектров новых классов функционализированных тиофенов [1, 45], получаемых из изотиоцианатов и ацетиленовых или алленовых карбанионов, мы впервые изучили распад ранее неизвестных метил-*N*-(3-метокси-2-тиенил)- **1a–n**, *N*-[3-(1-этоксизтокси)-2-тиенил]- (**2**) и *N*-[3-(1*H*-пиррол-1-ил)-2-тиенил]- **3a, b** имидотиокарбаматов в условиях электронной (70 эВ) и химической (газ-реагент – метан) ионизации. Соединения **1–3** синтезированы в одну препаративную стадию из α -литиированных метокси-, 1-этоксизтокси- и 1*H*-пиррол-1-илалленов и алифатических, циклоалифатических и ароматических изотиоцианатов [метил-, этил-, изопропил-, *n*-бутил, циклопентил-, фенил- и 4-фторфенилизотиоцианатов] по разработанной нами методике (схема 1) [46].

В структуре исследуемых соединений имеются многочисленные гетероатомы (5 – в структурах соединений **1** и **3**; 6 – в структуре соединения **2**), каждый из которых (наряду с π -системой) может стать потенциальным центром локализации заряда и неспаренного электрона и оказывать существен-

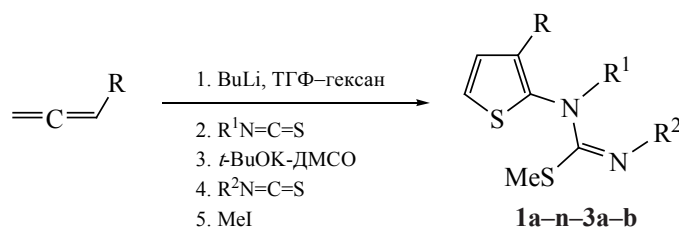
ное влияние на характер фрагментации молекулярного и осколочных ионов.

В отличие от ранее исследованных 2-тиениламинов [45], обладающих высокой устойчивостью к ионизации электронами, *N*-(3-метокси-2-тиенил)-имидотиокарбаматы **1a–n** образуют слабоинтенсивный молекулярный ион ($I_{\text{отн}}$ 1–4%), основное направление фрагментации которого связано с разрывом связи C–N в имидоформамидном фрагменте с локализацией заряда на иминном атоме азота (схема 2, табл. 1). Образующийся ион $[\text{MeSC}\equiv\text{NR}^2]^+$ (ион **A**) далее легко отщепляет молекулу алкена (C_nH_{2n}), превращаясь в ион $[\text{MeSC}\equiv\text{NH}]^+$ с m/z 74 (ион **B**).

Из данных табл. 1 видно, что интенсивность пиков ионов **A** и **B** зависит от стабильности иона **A**, которая, в свою очередь, определяется природой и строением заместителя R^2 . Так, максимальную интенсивность пик иона **A** имеет в спектрах соединений, в которых элиминирование молекулы алкена невозможно (когда $\text{R}^2 = \text{Me}$, Ph, 4- FC_6H_4) или энергетически менее выгодно ($\text{R}^2 = \text{Et}$) по сравнению с более объёмными алкильными заместителями. И напротив, когда $\text{R}^2 = i\text{-Pr}$, *n*-Bu и цикло- C_5H_9 , то есть выброс молекул алкена легко реализуется, интенсивность пика иона **A** снижается до 35–72%, а интенсивность пика иона **B** соответственно растёт и достигает 100%.

Несмотря на то, что расщепление связи C–N в имидоформамидном фрагменте молекулярного иона соединений **1** является доминирующим направлением фрагментации, в спектрах присутствуют также пики характеристических ионов небольшой интенсивности альтернативных каналов рас-

Схема 1



- 1**, $\text{R} = \text{OMe}$: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$ (**a**), $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = i\text{-Pr}$ (**b**), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Et}$ (**c**), $\text{R}^1 = \text{Et}$, $\text{R}^2 = n\text{-Bu}$ (**d**), $\text{R}^1 = i\text{-Pr}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$ (**e**), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = i\text{-Pr}$ (**f**), $\text{R}^1 = n\text{-Bu}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$ (**g**), $\text{R}^1 = n\text{-Bu}$, $\text{R}^2 = \text{Et}$ (**h**), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = n\text{-Bu}$ (**i**), $\text{R}^1 = \text{цикло-}\text{C}_5\text{H}_9$, $\text{R}^2 = \text{Me}$ (**j**), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{цикло-}\text{C}_5\text{H}_9$ (**k**), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}$ (**l**), $\text{R}^1 = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$, $\text{R}^2 = \text{Me}$ (**m**), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$ (**n**);
2, $\text{R} = \text{OCH}(\text{Me})\text{OEt}$, $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{Et}$; **3**, $\text{R} = 1H\text{-pyrrol-1-yl}$: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Et}$ (**a**), *n*-Bu (**b**).

Схема 2



пада $M^{+\bullet}$. Появление этих ионов объясняется как простым разрывом связи C–O (ион $[M - \text{OMe}]^+$), так и протеканием перегруппировочных процессов в молекулярном ионе в момент ионизации с образованием изомерного иона ($1'$, $M_1^{+\bullet}$) (схема 2,

табл. 2). Подтверждением этого предположения является присутствие в спектрах исследуемых соединений **1** (где $R^1 \neq R^2$) пиков иона $[\text{MeSC}\equiv\text{NR}^1]^+$ (ион A^1) (табл. 2), а также иона **B** с m/z 74 – в спектрах соединений **1e**, **g**, **j** (схема 2).

Таблица 1. Молекулярные и основные характеристические ионы в масс-спектрах *N*-(3-метокси-2-тиенил)имидотиокарбаматов **1a–n** (ионизация электронами, 70 эВ)

Соединение	R^1	R^2	Ион, m/z ($I_{\text{отн}}$, %)		
			$M^{+\bullet}$	$[\text{MeSC}\equiv\text{NR}^2]^+$, A	$[\text{MeSC}\equiv\text{NH}]^+$, B, m/z 74
1a	Me	Me	230 (1)	88 (100)	(–)
1b	Me	<i>i</i> -Pr	258 (2)	116 (72)	(100)
1c	Et	Et	258 (1)	102 (100)	(77)
1d	Et	<i>n</i> -Bu	286 (1)	130 (70)	(100)
1e	<i>i</i> -Pr	Me	258 (4)	88 (100)	(36)
1f	<i>i</i> -Pr	<i>i</i> -Pr	286 (1)	116 (35)	(100)
1g	<i>n</i> -Bu	Me	272 (1)	88 (100)	(8)
1h	<i>n</i> -Bu	Et	286 (1)	102 (100)	(86)
1i	<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Bu	314 (1)	130 (68)	(100)
1j	цикло- C_5H_9	Me	284 (1)	88 (100)	(17)
1k	цикло- C_5H_9	цикло- C_5H_9	338 (1)	142 (47)	(100)
1l	Ph	Ph	354 (1)	150 (100)	(–)
1m	4- FC_6H_4	Me	310 (1)	88 (100)	(–)
1n	4- FC_6H_4	4- FC_6H_4	390 (1)	168 (100)	(–)

Таблица 2. Перегруппировочные и минорные характеристические ионы в масс-спектрах *N*-(3-метокси-2-тиенил)-имидотиокарбаматов **1a–n** (ионизация электронами, 70 эВ)

Ион	m/z ($I_{\text{отн}}$, %)													
	1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g	1h	1i	1j	1k	1l	1m	1n
$[\text{MeSC}\equiv\text{NR}^1]^+$	88 ^a (100)	–	102 ^a (100)	102 (12)	116 (66)	116 ^a (35)	130 (25)	130 (18)	130 ^a (68)	142 (35)	142 ^a (47)	150 ^a (100)	168 (7)	168 ^a (100)
$[M - \text{OMe}]^+$	199 (10)	227 (5)	227 (7)	255 (7)	227 (16)	–	241 (11)	255 (9)	283 (5)	253 (5)	–	–	–	–

^a По массе совпадает с ионом $[\text{MeSC}\equiv\text{NR}^2]^+$, A

Кроме перечисленных в табл. 1 и 2 характеристических ионов, в спектрах соединений **1** присутствуют достаточно интенсивные пики и других осколочных ионов (табл. 3).

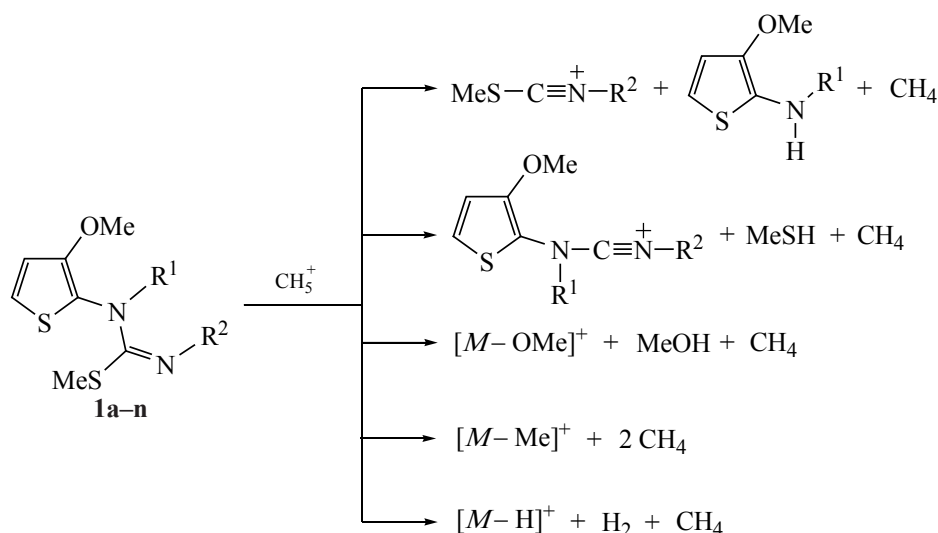
Замена в соединениях **1** метоксигруппы в положении 3 гетероцикла на ацетальную (**2**) или

пиррольный цикл **3a, b** не оказывает влияния на основное направление распада молекулярного иона (схема 3). Тем не менее природа заместителя определяет появление в спектрах этих соединений дополнительных серий ионов. Так, *N*-[3-(1-этоксиэтокси)-2-тиенил]имидотиокарбамат **2** при

Таблица 3. Осколочные ионы в масс-спектрах *N*-(3-метокси-2-тиенил)имидотиокарбаматов **1b–n** (ионизация электронами, 70 эВ)

Соединение	R ¹	R ²	Ионы, m/z ($I_{\text{отн}}$, %)
1b	Me	<i>i</i> -Pr	142 (10), 128 (12), 86 (14), 70 (19), 58 (15)
1c	Et	Et	139 (7), 86 (10), 57 (17)
1d	Et	<i>n</i> -Bu	86 (8), 57 (34), 56 (11)
1e	<i>i</i> -Pr	Me	156 (7), 153 (15), 128 (17), 67 (23), 58 (10)
1f	<i>i</i> -Pr	<i>i</i> -Pr	156 (11), 140 (5), 139 (10), 128 (10), 114 (12), 96 (9), 88 (13), 70 (16), 58 (8)
1g	<i>n</i> -Bu	Me	153 (7)
1i	<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Bu	57 (30)
1j	цикло-C ₅ H ₉	Me	153 (8), 128 (12), 114 (4), 67 (16)
1k	цикло-C ₅ H ₉	цикло-C ₅ H ₉	139 (6), 128 (4), 114 (5), 69 (14), 67 (9)
1l	Ph	Ph	135 (16), 104 (4), 86 (6), 77 (26), 58 (5)
1m	4-FC ₆ H ₄	Me	122 (4), 58 (11)
1n	4-FC ₆ H ₄	4-FC ₆ H ₄	153 (29), 122 (5), 95 (13), 86 (8), 58 (10)

Схема 4



В отличие от 3-метоксианалогов **1**, соединения **2** и **3** при ионизации метаном не вступают в реакцию перезарядки и в их спектрах отсутствуют пики молекулярных ионов. Пик максимальной ин-

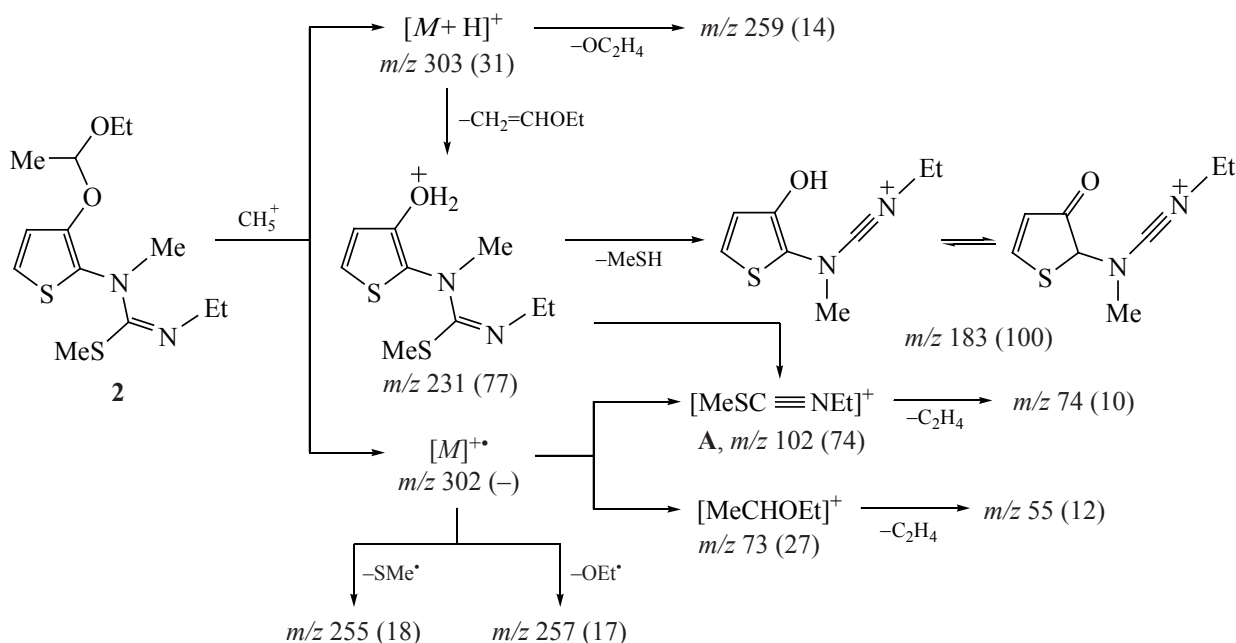
тенсивности в спектрах *N*-[3-(1*H*-пиррол-1-ил)-2-тиенил]имидотиокарбаматов **3** принадлежит иону $[M - \text{SMe}]^+$ (табл. 5). Для *N*-[3-(1-этоксизтокс)-2-тиенил]имидотиокарбамата **2** – это ион с m/z 183,

Таблица 4. Молекулярные и основные характеристические ионы в масс-спектрах химической ионизации *N*-(3-метокси-2-тиенил)имидотиокарбаматов **1a–n** (газ-реагент – метан)

Ион	m/z ($I_{\text{отн}}$, %)													
	1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g	1h	1i	1j	1k	1l	1m	1n
$M^{+\bullet}$	230 (12)	258 (30)	258 (15)	286 (16)	258 (14)	286 (8)	272 (15)	286 (16)	314 (14)	284 (16)	338 (13)	354 (16)	310 (31)	390 (31)
$[M + \text{H}]^+$	231 (57)	259 (100)	259 (73)	287 (87)	259 (64)	287 (52)	273 (91)	287 (91)	315 (75)	285 (89)	339 (73)	355 (70)	311 (81)	391 (70)
$[M - \text{H}]^+$	229 (23)	257 (38)	257 (23)	285 (33)	257 (31)	285 (15)	271 (35)	285 (31)	313 (33)	283 (31)	337 (29)	353 (–)	309 (10)	389 (–)
$[M - \text{OMe}]^+$	199 (25)	227 (15)	227 (31)	255 (19)	227 (14)	255 (5)	241 (26)	255 (22)	283 (17)	253 (10)	307 (–)	323 (7)	279 (13)	359 (5)
$[M - \text{SMe}]^+$	183 (100)	211 (100)	211 (93)	239 (88)	211 (100)	239 (61)	225 (100)	239 (93)	267 (73)	237 (97)	291 (60)	307 (83)	263 (60)	343 (70)
$[\text{MeSC}\equiv\text{NR}^2]^+$, A	88 (75)	116 (100)	102 (100)	130 (100)	88 (80)	116 (100)	88 (70)	102 (100)	130 (100)	88 (72)	142 (100)	150 (100)	88 (100)	168 (100)
$[\text{MeSC}\equiv\text{NR}^1]^+$, A¹	88 ^a (75)	–	102 ^a (100)	102 (5)	116 (38)	116 ^a (100)	130 (26)	130 (18)	130 ^a (100)	142 (77)	142 ^a (100)	150 ^a (100)	168 (7)	168 ^a (100)
$[M + \text{Et}]^+$	259 (12)	287 (15)	287 (10)	315 (8)	287 (5)	315 (5)	301 (13)	315 (9)	343 (7)	313 (6)	367 (3)	383 (7)	339 (9)	419 (15)
$[M - \text{Me}]^+$	–	243 (36)	243 (9)	271 (6)	–	271 (17)	–	271 (10)	299 (7)	–	–	–	–	–

^a По массе совпадает с ионом $[\text{R}^2\text{N}\equiv\text{CSMe}]^+$, **A**

Схема 5



образующийся при последовательном элиминировании из иона $[M + \text{H}]^+$ молекул этоксиэтена и метантиола (схема 5). Конкурирующим направлением распада соединений **2** и **3** остаётся разрыв связи C–N в имидоформаимидном фрагменте, ведущий к иону **A**, $[\text{MeSC} \equiv \text{NR}^2]^+$ ($I_{\text{отн}}$ 70–74%) (схема 5, табл. 5).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения **1–3** (с чистотой > 98%) синтезированы по разработанной нами методике [46]. 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 при-

Таблица 5. Молекулярные и основные характеристические ионы в масс-спектрах химической ионизации *N*-[3-(1*H*-пиррол-1-ил)-2-тиенил]имидотиокарбаматов **3a**, **b** (газ-реагент – метан)

Ион	m/z ($I_{\text{отн}}$, %)	
	3a	3b
$M^{\bullet+}$	293 (–)	349 (–)
$[M - \text{H}]^+$	292 (8)	348 (12)
$[M - \text{SMe}]^+$	246 (100)	302 (100)
$[M - \text{MeSC} \equiv \text{NR}^2]^+$	193 (13)	–
$[(M - \text{SMe}) - \text{R}^1]^{\bullet+}$	217 (5)	245 (15)
$[\text{MeSC} \equiv \text{NR}^2]^+$, A	102 (74)	130 (70)
$[\text{MeSC} \equiv \text{NH}]^+$, B , m/z 74	–	(5)
$[M + \text{H}]^+$	294 (96)	350 (68)
$[M + \text{Et}]^+$	322 (7)	378 (12)

боре 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) при постоянной скорости потока, газ-носитель – гелий, режим программирования: от 60 до 180°C со скоростью 5 град/мин.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При ионизации электронами исследуемые *N*-(2-тиенил)имидотиокарбаматы **1–3** образуют неустойчивый молекулярный ион ($I_{\text{отн}}$ 0–4%), доминирующим направлением фрагментации которого является разрыв связи C–N в имидоформамидном фрагменте с образованием иона $[\text{MeSC}\equiv\text{NR}^2]^+$, пик которого имеет высокую интенсивность ($I_{\text{отн}}$ 35–100%). Последний легко элиминирует молекулу алкена из заместителя R^2 (когда $\text{R}^2 \neq \text{Me}, \text{Ar}$) с образованием иона $[\text{MeSC}\equiv\text{NH}]^+$ с m/z 74 ($I_{\text{отн}}$ 77–100%). Природа заместителя (метокси-, 1-этоксизетокси- и 1*H*-пиррол-1-ил-группа) в положении 3 тиофенового цикла не оказывает существенно влияния на общий характер фрагментации молекулярных ионов при ионизации электронами. Одновременно в масс-спектре 1-этоксизетокси-замещённого *N*-(2-тиенил)имидотиокарбамата **2** наблюдается ещё один значимый канал фрагментации молекулярного иона, обусловленный элиминированием молекулы этоксизетена с образованием катион-радикала *N*-(3-оксо-2,3-дигидро-2-тиенил)имидотиокарбамата. При химической ионизации метаном соединения **1–3** вступают в реакции протонирования и электрофильного присоединения, а соединения **1** – ещё и в реакции перезарядки. Масс-спектры характеризуются интенсивными пиками значительного числа фрагментных ионов, в отличие от масс-спектров ионизации электронами. Это свидетельствует о протекании перегруппировочных процессов при фрагментации молекулярных ионов. Из полученных результатов очевидно, что масс-спектры химической ионизации выгодно отличаются от спектров электронной ионизации метил-*N*-(2-тиенил)имидотиокарбаматов **1–3** и позволяют надёжно определять не только молекулярную массу, но и структуру анализируемых соединений.

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

1. Клыба Л.В., Недоля Н.А., Санжеева Е.Р., Тарасова О.А. *ЖОрХ*. **2021**, 57, 1669–1683. [Klyba L.V., Nedolya N.A., Sanzheeva E.R., Tarasova O.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2021**, 57, 1901–1912.] doi 10.1134/S1070428021120022
2. Joule J.A. *Topics in Heterocyclic Chemistry*. Eds. B.U.W. Maes, J. Cossy, S. Polanc. Heidelberg, New York, Dordrecht, London: Springer Cham. **2015**, 39, 1–5. doi 10.1007/7081_2014_130
3. Besson T., Thiéry V. *Top. Heterocycl. Chem.* **2006**, 1, 59–78. doi 10.1007/7081_008
4. Mancuso R., Gabriele B. *Molecules*. **2014**, 19, 15687–15719. doi 10.3390/molecules191015687
5. Mishra A., Ma C.-Q., Bäuerle P. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 1141–1276. doi 10.1021/cr8004229
6. Klingstedt T., Nilsson K.P.R. *Biochem. Soc. Trans.* **2012**, 40, 704–710. doi 10.1042/BST20120009
7. Cheylan S., Fraleoni-Morgera A., Puigdollers J., Voz C., Setti L., Alcubilla R., Badenes G., Costa-Bizzarri P., Lanzi M. *Thin Solid Films*. **2006**, 497, 16–19. doi 10.1016/j.tsf.2005.09.177
8. Ong B.S., Wu Y., Li Y., Liu P., Pan H. *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 4766–4778. doi 10.1002/chem.200701717
9. Abd-El-Aziz A.S., Afifi T.H. *Dyes Pigm.* **2006**, 70, 8–17. doi 10.1016/j.dyepig.2005.03.004
10. Nassar H.S. *Int. J. Text. Sci.* **2015**, 4, 102–112. doi 10.5923/j.textile.20150405.02

11. Wu, L.-H., Wang Y.-C., Hsu C.-S. *Liq. Cryst.* **2001**, *27*, 1503–1513. doi 10.1080/026782900750018672
12. Mishra R., Jha K.K., Kumar S., Tomer I. *Pharma Chem.* **2011**, *3*, 38–54.
13. Chaudhary A., Jha K.K., Kumar S. *J. Adv. Sci. Res.* **2012**, *3*, 3–10.
14. Mabkhot Y.N., Kheder N.A., Barakat A., Choudhary M.I., Yousufe S., Frey W. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 63724–63729. doi 10.1039/C6RA09883E
15. Mishra R., Sharma P.K., Verma P., Mishra I. *Eur. Chem. Bull.* **2016**, *5*, 399–407. doi 10.17628/ECB.2016.5.399
16. Wilson R., Kumar P., Parashar V., Vilchère C., Veyron-Churlet R., Freundlich J.S., Barnes S.W., Walker J.R., Szymonifka M.J., Marchiano E., Shenai S., Colangelini R., Jacobs W.R., Jr, Neiditch M.B., Kremer L., Alland D. *Nat. Chem. Biol.* **2013**, *9*, 499–509. doi 10.1038/nchembio.1277
17. Lu X., Wan B., Franzblau S.G., You Q. *Eur. J. Med. Chem.* **2011**, *46*, 3551–3563. doi 10.1016/j.ejmech.2011.05.018
18. Puterová Z., Krutošiková A., Végh D. *Nova Biotechnol.* **2009**, *9*, 167–173. doi 10.36547/nbc.1274
19. Briel D., Rybak A., Kronbach C., Unverferth K. *Eur. J. Med. Chem.* **2010**, *45*, 69–77. doi 10.1016/j.ejmech.2009.09.025
20. Sperry J.B., Wright D.L. *Curr. Opin. Drug Discov. Dev.* **2005**, *8*, 723–740.
21. Corral C., Lissavetzky J., Manzanares I., Darias V., Exposito-Orta M.A., Martin Conde J.A., Sanchez-Mateo C. *Bioorg. Med. Chem.* **1999**, *7*, 1349–1359. doi 10.1016/S0968-0896(99)00070-X
22. Yang S.-M., Fang J.-M. *Tetrahedron.* **2007**, *63*, 1421–1428. doi 10.1016/j.tet.2006.11.080
23. Yang S.-M., Nandy S.K., Selvakumar A.R., Fang J.-M. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3719–3721. doi 10.1021/ol006628w
24. Schatz J., Brendgen T., Schühle D. *Compr. Heterocycl. Chem. III.* **2008**, *3*, 931–974.
25. Liu M., Zeng M.-T., Xu W., Chang C.-z., Liu X., Zhu H., Li Y.-s., Dong Z.B. *J. Chem. Res.* **2017**, *41*, 165–167. doi 10.3184/174751917X14878812592733
26. Ma C., Wu A., Wu Y., Ren X., Cheng M. *Archiv Pharm. (Weinheim, Germany).* **2013**, *346*, 891–900. doi 10.1002/ardp.201300276
27. Sulthana M.T., Alagarsamy V., Chitra K. *Med. Chem. (Sharjah, United Arab Emirates).* **2021**, *17*, 352–368. doi 10.2174/1573406416666200817153033
28. Lei X., Wang Y., Fan E., Sun Z. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 1484–1487. doi 10.1021/acs.orglett.9b00275
29. Padilla-Martinez I.I., Gonzalez-Encarnacion J.M., Garcia-Baez E.V., Cruz A., Ramos-Organillo A.A. *Molecules.* **2019**, *24*, 3391. doi 10.3390/molecules24183391
30. Sabolova D., Kristian P., Kozurkova M. *J. Appl. Toxicol.* **2018**, *38*, 1377–1387. doi 10.1002/jat.3622
31. 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
32. Tiratsuyan S.G., Hovhannisyan A.A., Karapetyan A.V., Gomktsyan T.A., Yengoyan A.P. *Russ. J. Plant Physiol.* **2016**, *63*, 656–662. doi 10.1134/S1021443716050125
33. Bandi N., Veerachamy A., Chitra K. *Drug Res.* **2020**, *70*, 348–355. doi 10.1055/a-0991-7617
34. Boddapati S.N.M., Kurmarayuni C.M., Mutchu B.R., Tamminana R., Bollikolla H.B. *Org. Biomol. Chem.* **2018**, *16*, 6889–6894. doi 10.1039/c8ob02018c
35. Cannito A., Perrissin M., Luu Duc C., Huguet F., Gaultier C., Narcisse G. *Eur. J. Med. Chem.* **1990**, *25*, 635–639. doi 10.1016/0223-5234(90)90128-P
36. Katritzky A.R., Witek R.M., Rodriguez-Garcia V., Mohapatra P.P., Rogers J.W., Cusido J., Abdel-Fattah A.A.A., Steel P.J. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 7866–7881. doi 10.1021/jo050670t
37. Biswas A., Mondal H., Maji M.S. *J. Heterocycl. Chem.* **2020**, *57*, 3818–3844. doi 10.1002/jhet.4119
38. Maiti R., Xu J., Yan J.-L., Mondal B., Yang X., Chai H., Hao L., Jin Z., Chi Y.R. *Org. Chem. Front.* **2021**, *8*, 743–747. doi 10.1039/d0qo01380c
39. Koronkiewicz M., Romiszewska A., Chilmonczyk Z., Kazimierczuk Z. *Med. Chem.* **2015**, *11*, 364–372. doi 10.2174/1573406410666141203124329
40. Pucko E., Matyja E., Koronkiewicz M., Ostrowski R.P., Kazimierczuk Z. *Anticancer Res.* **2018**, *38*, 2691–2705. doi 10.21873/anticancer.12511
41. Lambert W.T., Goldsmith M.E., Sparks T.C. *Pest Manage. Sci.* **2017**, *73*, 743–751. doi 10.1002/ps.4353
42. Narendhar B., Chitra K., Alagarsamy V. *Pharm. Chem. J.* **2021**, *55*, 54–59. doi 10.1007/s11094-021-02371-7
43. Narendhar B., Chitra K., Alagarsamy V. *Int. J. Res. Pharm. Sci.* **2019**, *10*, 2186–2193. doi 10.26452/ijrps.v10i3.1414
44. Uckun F.M., Tibbles H.E., Venkatachalam T.K., Erbeck D. *Arzneim.-Forsch.* **2007**, *57*, 483–496. doi 10.1055/s-0031-1296636
45. Клыба Л.В., Недоля Н.А., Санжеева Е.Р., Тарасова О.А. *ЖОрХ.* **2019**, *55*, 620–627. [Klyba L.V., Nedolya N.A. Sanzheeva E.R., Tarasova O.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2019**, *55*, 518–524.] doi 10.1134/S1070428019040171
46. Недоля Н.А., Тарасова О.А., Клыба Л.В., Дмитриева Г.В., Трофимов Б.А. *Сборник тезисов III Между-*

- народной конференции «Химия гетероциклических соединений», посвященной 95-летию со дня рождения профессора Алексея Николаевича Коста (18–21 октября 2010 г.), Москва, **2010**, 146.
47. Клыба Л.В., Недоля Н.А., Шляхтина Н.И., Жанчипова Е.Р. *ЖОрХ*. **2005**, *41*, 1576–1582. [Klyba L.V., Nedolya N.A., Shlyakhtina N.I., Zhanchipova E.R. *Russ. J. Org. Chem.* **2005**, *41*, 1544–1550.] doi 10.1007/s11178-005-0380-y
48. Клыба Л.В., Недоля Н.А., Тарасова О.А., Жанчипова Е.Р., Волостных О.Г. *ЖОрХ*. **2010**, *46*, 224–231. [Klyba L.V., Nedolya N.A., Tarasova O.A., Zhanchipova E.R., Volostnykh O.G. *Russ. J. Org. Chem.* **2010**, *46*, 218–225.] doi 10.1134/S107042801002013

Mass-Spectra of New Heterocycles:

XXIV. Electron Impact and Chemical Ionization Study of *N*-[3-Alkoxy- and 3-(1*H*-Pyrrol-1-yl)-2-thienyl]-imidothiocarbamates

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 March 11, 2022; revised March 28, 2022; accepted April 1, 2022

The behavior of a wide range of previously unknown *N*-(2-thienyl)imidothiocarbamates synthesized in a single preparative step from heterosubstituted allenes (methoxy-, 1-ethoxyethoxy- and 1*H*-pyrrol-1-ylallenes) and aliphatic, cycloaliphatic, and aromatic isothiocyanates was studied under conditions of electron (70 eV) and chemical (reagent gas – methane) ionization. Under the electron impact, the studied compounds form an unstable molecular ion, the main direction of fragmentation of which is associated with the breaking of the C–N bond in the imidoformamide fragment with charge localization at the imine nitrogen atom. A similar decay channel of a molecular ion is also observed in the chemical ionization mass spectra of the studied compounds. In this case, characteristic, but low-intensity ions in the electron ionization spectra of *N*-(3-methoxy-2-thienyl)-imidothiocarbamates become dominant in the chemical ionization spectra. In the chemical ionization spectra of *N*-[3-(1*H*-pyrrol-1-yl)-2-thienyl]imidothiocarbamates, the maximum intensity peak belongs to the $[M - SMe]^+$ ion. For *N*-[3-(1-ethoxyethoxy)-2-thienyl]imidothiocarbamate, the peak of the ion formed upon successive elimination of ethoxyethene and methanethiol molecules from the $[M + H]^+$ ion has the maximum intensity.

Keywords: *N*-(3-methoxy-2-thienyl)-, *N*-[3-(1-ethoxyethoxy)-2-thienyl]- and *N*-[3-(1*H*-pyrrol-1-yl)-2-thienyl]-imidothiocarbamates, electron and chemical ionization, mass spectra, molecular ions, fragmentation