

УДК 547.759.6

НОВЫЕ 4*R*-5-(1*H*-ПИРРОЛ-2-ИЛМЕТИЛ)-4*H*-ТИЕНО[3,2-*b*]ПИРРОЛЫ В РЕАКЦИЯХ С NBS

© 2019 г. С. А. Торосян, З. Ф. Нуриахметова, Ф. А. Гималова*, М. С. Мифтахов

ФГБУН «Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН»,
450054, Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, пр. Октября 71

*e-mail: fangim@anrb.ru

Поступила в редакцию 14 августа 2019 г.

После доработки 07 октября 2019 г.

Принята к публикации 19 ноября 2019 г.

Промотируемой Amberlyst 15 конденсацией *N*-замещенных (4*H*-тиено[3,2-*b*]пиррол-5-ил)метанолов с пирролом синтезированы соответствующие (4*H*-тиено[3,2-*b*]пиррол-5-ил)пиррометаны, которые при обработке NBS превращались в окрашенные темно-синий цвет нерастворимые в органических растворителях полимерные продукты.

Ключевые слова: (4*H*-тиено[3,2-*b*]пиррол-5-ил)метанолы, пиррол, конденсация, Amberlyst, (4*H*-тиено[3,2-*b*]пиррол-5-ил)пиррометаны, *N*-бромсукцинимид, полимеры.

DOI: 10.1134/S0514749219120164

Синтезу и изучению свойств производных 4*H*-тиено[3,2-*b*]пирролкарбоновых кислот посвящено значительное число публикаций [1–5]. Эти соединения представляют интерес потенциальными возможностями приложения в медицине [6] и в оптоэлектронике при конструировании π -сопряженных материалов [7].

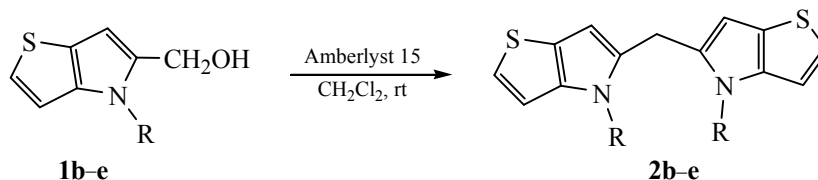
Ранее мы описали промотируемую Amberlyst 15 реакцию самоконденсации спиртов **1b–e**, полученных восстановлением *N*-производных метил 4*H*-тиено[3,2-*b*]пиррол-карбоксилата, приведшую с хорошими выходами к симметричным бис-тиенопиррометанам **2b–e** [8].

Полагая, что в переходе **1**→**2** реакции протекают с участием карбокатионных интермедиатов, генерируемых H^+ -катализируемым отщеплением воды из спиртов **1**, в данной работе мы решили реализовать перекрестный вариант этого превра-

щения, вводя в конденсацию со спиртами **1** незамещенный пиррол (схема 2). В условиях получения тиенопиррометанов **2b–e** спирты **1a–f** гладко реагировали с пирролом, приводя с выходами 60–90% к ожидаемым продуктам перекрестной конденсации **3a–f**.

Одним из вариантов использования соединений типа **3** является выход к донорного типа π -сопряженным материалам. Для превращения метиленразделенной системы π -связей тиенопиррометанов **3a–e** в сопряженную исследовали их реакции с NBS. Мы предположили, что под действием NBS произойдет бромирование активированной метиленовой группы соединений **3** и в образовавшихся бромидах **4** возможны перегруппировочные процессы с генерированием солеобразных интермедиатов типа **5** с единой сопряженной системой π -связей (схема 3).

Схема 1.



R = Me (**b**), allyl (**c**), propargyl (**d**), CH_2Ph (**e**).

Схема 2.

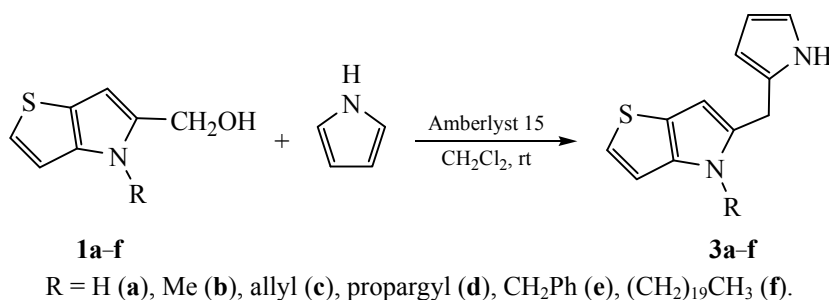
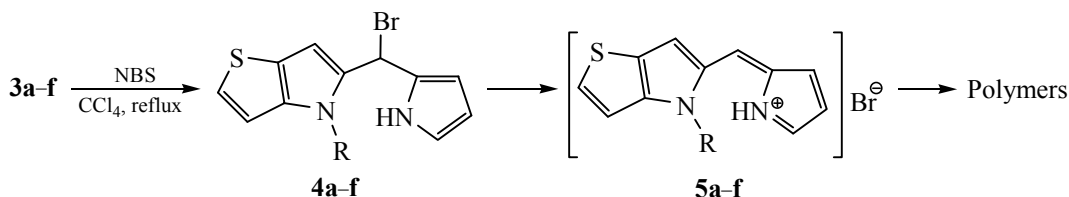


Схема 3.



Реакции эквимольных количеств соединений **3a–e** с NBS проводили в растворе CCl₄ или CH₂Cl₂ при комнатной температуре, контролируя ход реакции по ТСХ (3–5 ч). По мере израсходования исходного тиенопиррола реакционная масса окрашивалась в синий цвет и наблюдалось выпадение осадка. Осадок отфильтровали, промывали петролейным эфиром, CH₂Cl₂ и сушили на воздухе. В результате были получены кристаллические порошкообразные вещества глубокого темно-синего цвета с выходами 80–90%. Эти вещества не растворялись в органических растворителях, воде, кислотах (H₂SO₄, CF₃CO₂H) и водных растворах щелочей. Они не претерпевали изменений при действии NEt₃ и NaBH₄. Из-за плохой растворимости нам не удалось получить спектры ЯМР ¹H и ¹³C этих продуктов.

Как известно, один из приемов улучшения растворимости в органических растворителях это введение в структуру соединения длинных липофильных алкильных заместителей. С этой целью мы *N*-алкилированием арахидиновым спиртом в условиях реакции Мицунобу ранее описанного соединения **6** [1, 2] получили эфир **7f** (схема 4), который после восстановления в спирт **1f** дейст-

вием LiAlH₄ аналогично получению соединений **1a–e** [8] и конденсации с пирролом трансформировали в производное тиенопиррометана **3f** (схема 2).

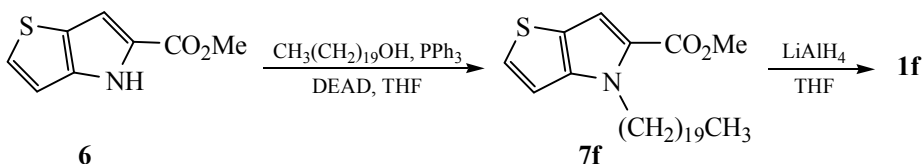
Реакция соединения **3f** с NBS также протекала гладко с окрашиванием реакционной массы в синефиолетовый цвет (схема 3). После обработки реакционной массы был получен темно-синего цвета осадок, который оказался также нерастворим в органических растворителях.

В литературных данных мы не смогли найти сходных примеров. Более близкий к полученным нами данным результат приведен в работах [9–11] на примере окислительной димеризации бромпроизводного бензотиофена и полимеризации пиррола и тиофена, а также его бромпроизводных в присутствии кислот Льюиса (FeCl₃, AlCl₃) и др. Эта ситуация непонятная и работы по установлению структуры продуктов **5** и полимеров нами будут продолжены.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры получены на спектрофотометре «IR Prestige-21 Shimadzu» для образцов в тонком слое. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C записаны на спектрометрах

Схема 4.



«Bruker AM-300» с рабочими частотами 300.13 и 75.47 МГц и «Bruker AVANCE-500» с рабочими частотами 500.13 и 125.77 МГц соответственно, внутренний стандарт – ТМС. Масс-спектры получены на масс-спектрометре LCMS-2010EV (Shimadzu) (шприцевой ввод, раствор образца в хлороформе–ацетонитриле при расходе 0.1 мл/мин, элюент – ацетонитрил–вода (95:5) в режиме регистрации положительных ионов при потенциале игольчатого ионизирующего электрода 4.5 кВ; температура капилляра интерфейса 250°C, напряжение на капилляре интерфейса 5В). Данные элементного анализа синтезированных соединений получены на CHNS-анализаторе Euro EA-2000. Ход реакции контролировали методом ТСХ на пластинках «Сорбфил» (Россия) с обнаружением веществ смачиванием пластинок раствором анисового альдегида и серной кислоты в этаноле с последующим нагреванием при 120–150°C. Продукты синтеза выделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле (30–60 г адсорбента на 1 г вещества).

Метил 4-эйкозил-4H-тиено[3,2-*b*]пиррол-5-карбоксилат (7f). К перемешиваемой смеси 0.1 г (0.55 ммоль) метил 4H-тиено[3,2-*b*]пиррол-5-карбоксилата (**6**), 0.2 г (0.77 ммоль) PPh₃ и 0.23 г (0.77 ммоль) 1-эйкозанола в 30 мл безводного ТГФ при 0°C в атмосфере аргона по каплям добавляют 0.13 г (0.77 ммоль) диэтилдiazодикарбоксилата в 5 мл ТГФ. Реакционную массу перемешивают 5 мин, затем температуру смеси доводят до комнатной и перемешивают 24 ч. Растворитель упаривают в вакууме, остаток очищают на колонке с SiO₂ (петролейный эфир–этилацетат, 7:1), получают 0.18 г (72%) соединения **7f** в виде бесцветных кристаллов, т.пл. 50–52°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2955, 2849, 1704, 1700, 1685, 1560, 1522, 1473, 1463, 1437, 1405, 1363, 1303, 1239, 1207, 1123, 1063, 988, 827, 759, 719. Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, CDCl₃), δ , м.д. (*J*, Гц): 0.88 т (3H, CH₃, *J* 5.2), 1.24–1.30 м (34H, CH₂), 1.79 т (2H, CH₂, *J* 7.0), 3.86 с (3H, OCH₃), 4.47 т (2H, NCH₂, *J* 7.3), 6.93 д (1H, H³, *J* 5.4), 7.21 с (1H, H⁶), 7.32 д (1H, H², *J* 5.4). Спектр ЯМР ¹³C (125 МГц, CDCl₃), δ , м.д.: 14.13 (CH₃), 22.71 (CH₂), 26.89 (CH₂), 29.34, 29.38, 29.55, 29.59, 29.65, 29.67, 29.72, 31.13, 31.94 (CH₂), 47.61 (NCH₂), 51.25 (OCH₃), 109.27 (C⁶), 110.36 (C³), 121.82 (C^{6a}), 125.80 (C⁵), 129.05 (C²), 145.20 (C^{3a}), 161.93 (CO₂). Масс-спектр (ХИ, 250°C), *m/z* (*I*_{отн.}, %): 462 (100) [*M* + H]⁺, 503 (18) [*M* + H + MeCN]⁺. Найдено, %: С 73.05; Н 10.43; N 3.17; S 6.66. C₂₈H₄₇N₂O₂S. Вычислено, %: С 72.83; Н 10.26; N 3.03; S 6.94.

5-(1H-Пиррол-2-илметил)-4H-тиено[3,2-*b*]пиррол (3a). К раствору 60 мг (0.392 ммоль) спирта **1a** [8] в 10 мл безводного CH₂Cl₂ добавляют 29 мг (0.43 ммоль) пиррола и 60 мг Amberlyst 15, реакционную массу перемешивают при комнатной температуре до израсходования исходного спирта (4–5 ч, контроль методом ТСХ). Реакционную смесь отфильтровывают, из фильтрата упаривают растворитель, продукт очищают колоночной хроматографией на SiO₂ (петролейный эфир–этилацетат, 5:1). Темно-желтое маслообразное вещество. Выход 65 мг (82%). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3390, 3084, 2923, 1650, 1617, 1577, 1560, 1508, 1341, 1136, 1114, 1089, 1025, 957, 829, 783, 711, 657. Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃), δ , м.д. (*J*, Гц): 4.07 с (2H, CH₂), 6.09 с (1H, H³_{пиррол}), 6.17 д.д. (1H, H⁴_{пиррол}, *J* 2.9, 5.8), 6.29 с (1H, H⁶), 6.67 д.д. (1H, H⁵_{пиррол}, *J* 2.5, 4.0), 6.85 д (1H, H³, *J* 5.1), 7.02 д (1H, H², *J* 5.2), 7.88 уш.с (2H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (125 МГц, CDCl₃), δ , м.д.: 27.36 (CH₂), 99.79 (C⁶), 106.64 (C³_{пиррол}), 108.46 (C⁴_{пиррол}), 111.08 (C³), 117.55 (C⁵_{пиррол}), 122.58 (C²), 123.80 (C^{6a}), 128.47 (C⁵), 134.68 (C²_{пиррол}), 138.19 (C^{3a}). Масс-спектр (ХИ, 250°C), *m/z* (*I*_{отн.}, %): 203 (100) [*M* + H]⁺, 136 (23) [*M* + H + C₃H₄N₂]⁺, 244 (14) [*M* + H + CH₃CN]⁺. Найдено, %: С 65.58; Н 5.13; N 13.64; S 15.51. C₁₄H₁₀N₂S. Вычислено, %: С 65.32; Н 4.98; N 13.85; S 15.85.

4-Метил-5-(1H-пиррол-2-илметил)-4H-тиено[3,2-*b*]пиррол (3b) получают аналогично соединению **3a** из 60 мг (0.36 ммоль) соединения **1b** и 29 мг (0.43 ммоль) пиррола. Маслообразное вещество желтого цвета. Выход 70 мг (90%). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3398, 3101, 2925, 2853, 1650, 1617, 1577, 1560, 1508, 1396, 1342, 1302, 1132, 1114, 1081, 1025, 1003, 957, 842, 788, 768, 709, 652. Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃), δ , м.д. (*J*, Гц): 3.56 с (3H, CH₃), 4.08 с (2H, CH₂), 6.04 с (1H, H³_{пиррол}), 6.15 д.д. (1H, H⁴_{пиррол}, *J* 2.9, 5.8), 6.28 с (1H, H⁶), 6.65 д.д. (1H, H⁵_{пиррол}, *J* 2.4, 4.0), 6.89 д (1H, H³, *J* 5.2), 7.04 д (1H, H², *J* 5.3), 7.89 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (125 МГц, CDCl₃), δ , м.д.: 26.33 (CH₃), 31.90 (CH₂), 99.89 (C⁶), 105.94 (C³_{пиррол}), 108.47 (C⁴_{пиррол}), 110.02 (C³), 117.00 (C⁵_{пиррол}), 121.53 (C^{6a}), 122.14 (C²), 128.26 (C⁵), 135.23 (C²_{пиррол}), 141.21 (C^{3a}). Масс-спектр (ХИ, 250°C), *m/z* (*I*_{отн.}, %): 217 (100) [*M* + H]⁺.

4-Проп-2-ен-1-ил-5-[(1H-пиррол-2-ил)метил]-4H-тиено[3,2-*b*]пиррол (3c) получают аналогично **3a** из 65 мг (0.337 ммоль) соединения **1c** и 24.8 мг (0.37 ммоль) пиррола. Выход 73 мг (89%). Маслообразное вещество желтого цвета. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3406, 3099, 2969, 2921, 1517, 1419, 1399, 1343,

1302, 1286, 1085, 1026, 992, 923, 776, 712, 654, 546. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3), δ , м.д. (J , Гц): 4.06 с (2H, CH_2), 4.51 д (2H, NCH_2 , J 5.1), 4.94 д.д (1H, $=\text{CH}_2$, J 1.4, 17.1), 5.11 д.д (1H, $=\text{CH}_2$, J 1.3, 10.3), 5.69–5.84 м (1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.03 с (1H, $\text{H}^3_{\text{пиррол}}$), 6.14 д.д (1H, $\text{H}^4_{\text{пиррол}}$, J 2.8, 5.5), 6.29 с (1H, H^6), 6.64 д (1H, $\text{H}^5_{\text{пиррол}}$, J 1.5), 6.86 д (1H, H^3 , J 5.3), 7.03 д (1H, H^2 , J 5.3), 7.89 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 26.27 (CH_2), 47.83 (NCH_2), 100.30 (C^6), 105.97 ($\text{C}^3_{\text{пиррол}}$), 108.50 ($\text{C}^4_{\text{пиррол}}$), 110.43 (C^3), 116.61 ($=\text{CH}_2$), 116.99 ($\text{C}^5_{\text{пиррол}}$), 122.06 (C^{6a}), 122.20 (C^2), 128.33 (C^5), 133.55 ($=\text{CH}$), 134.96 ($\text{C}^2_{\text{пиррол}}$), 140.63 (C^{3a}). Масс-спектр (ХИ, 250°C), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 243 (100) $[M + \text{H}]^+$, 176 (18) $[M - \text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2]^+$, 283 (19) $[M + \text{CH}_3\text{CN}]^+$. Найдено, %: С 69.68; Н 5.63; N 11.74; S 13.50. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 69.39; Н 5.82; N 11.56; S 13.23.

4-Проп-2-ин-1-ил-5-(1H-пиррол-2-илметил)-4H-тиено[3,2-*b*]пиррол (3d) получают аналогично **3a** из 30 мг (0.157 ммоль) соединения **1d** и 12 мг (0.18 ммоль) пиррола. Маслообразное вещество темно-желтого цвета. Выход 33 мг (88%). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3403, 1517, 1430, 1420, 1338, 1294, 1086, 774, 711, 654. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3), δ , м.д. (J , Гц): 2.31 т (1H, $\equiv\text{CH}$, J 2.5), 4.16 с (2H, CH_2), 4.66 д (2H, NCH_2 , J 2.4), 6.08 с (1H, $\text{H}^3_{\text{пиррол}}$), 6.16 д.д (1H, $\text{H}^4_{\text{пиррол}}$, J 2.8, 5.8), 6.31 с (1H, H^6), 6.64 д (1H, $\text{H}^5_{\text{пиррол}}$, J 2.4), 6.99 д (1H, H^3 , J 5.3), 7.08 д (1H, H^2 , J 5.3), 7.91 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 26.22 (CH_2), 34.69 (NCH_2), 72.76 ($\equiv\text{CH}$), 78.08 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 101.04 (C^6), 106.20 ($\text{C}^3_{\text{пиррол}}$), 108.53 ($\text{C}^4_{\text{пиррол}}$), 110.28 (C^3), 117.23 ($\text{C}^5_{\text{пиррол}}$), 122.52 (C^{6a}), 122.67 (C^2), 127.87 (C^5), 134.70 ($\text{C}^2_{\text{пиррол}}$), 140.30 (C^{3a}). Масс-спектр (ХИ, 250°C), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 241 (100) $[M + \text{H}]^+$, 174 (7) $[M - \text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2]^+$.

4-Бензил-5-(1H-пиррол-2-илметил)-4H-тиено[3,2-*b*]пиррол (3e) получают аналогично **3a** из 40 мг (0.164 ммоль) соединения **1e** и 12 мг (0.18 ммоль) пиррола. Маслообразное вещество желтого цвета. Выход 40 мг (88%). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3415, 3064, 3031, 2825, 2871, 1605, 1565, 1517, 1496, 1454, 1398, 1343, 1300, 1285, 1133, 1084, 1026, 971, 909, 823, 781, 734, 710, 655. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3), δ , м.д. (J , Гц): 3.99 с (2H, CH_2), 5.11 с (2H, NCH_2), 6.01 с (1H, $\text{H}^3_{\text{пиррол}}$), 6.15 д (1H, $\text{H}^4_{\text{пиррол}}$, J 2.1), 6.35 с (1H, H^6), 6.65 с (1H, $\text{H}^5_{\text{пиррол}}$), 6.77 д (1H, H^3 , J 5.2), 6.97 д (2H_{аром}, J 7.1), 7.01 д (1H, H^2 , J 5.2), 7.28 т (3H_{аром}, J 7.4), 7.86 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 26.37 (CH_2), 48.93 (CH_2), 100.64 (C^6), 106.06 ($\text{C}^3_{\text{пиррол}}$), 108.48 ($\text{C}^4_{\text{пиррол}}$), 110.48 (C^3), 117.05 ($\text{C}^5_{\text{пиррол}}$), 122.13 (C^{6a}), 122.32

(C^2), 126.42 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 127.15 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 127.46 (C^5), 128.35 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 128.75 (C^5), 135.25 ($\text{C}^2_{\text{пиррол}}$), 137.63 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 141.06 (C^{3a}). Масс-спектр (ХИ, 250°C), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 293 (100) $[M + \text{H}]^+$, 226 (30) $[M - \text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2]^+$. Найдено, %: С 73.65; Н 5.43; N 9.77; S 11.28. $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 73.94; Н 5.52; N 9.58; S 10.97.

4-Эйкозил-5-(1H-пиррол-2-илметил)-4H-тиено[3,2-*b*]пиррол (3f). К перемешиваемой суспензии 12 мг (0.32 ммоль) LiAlH_4 в безводном ТГФ в атмосфере аргона прибавляли по каплям раствор 0.125 г (0.27 ммоль) соединения **7f** в мл безводного ТГФ. Реакционную массу перемешивали до полного израсходования исходного (контроль методом ТСХ), затем разлагали добавлением раствора NH_4Cl . ТГФ упарили, продукт реакции экстрагировали CH_2Cl_2 (3×10 мл). Объединенные органические слои промывали насыщенным раствором NaCl , сушили MgSO_4 , упарили и получили 94 мг (80%) спирта **1f** в виде маслообразного вещества. Полученный спирт **1f** (94 мг, 0.22 ммоль) без очистки вводят в реакцию с 15 мг (0.22 ммоль) пиррола. После обработки реакционной массы и хроматографической очистки, аналогично получению **3a**, выделили 52 мг (59%) соединения **3f**. Маслообразное вещество бледно-желтого цвета. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3384, 3255, 2915, 2850, 1543, 1472, 1403, 1381, 1339, 1261, 1122, 1087, 1024, 779, 713, 661. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3), δ , м.д. (J , Гц): 0.89 т (3H, CH_3 , J 7.0), 1.22–1.32 м (34H, CH_2), 1.51 т (2H, CH_2 , J 6.8), 3.87 т (2H, NCH_2 , J 7.4), 4.07 с (2H, CH_2), 6.03 с (1H, $\text{H}^3_{\text{пиррол}}$), 6.13 д.д (1H, $\text{H}^4_{\text{пиррол}}$, J 2.8, 5.4), 6.26 с (1H, H^6), 6.63 д (1H, $\text{H}^5_{\text{пиррол}}$, J 1.1), 6.88 д (1H, H^3 , J 5.2), 7.02 д (1H, H^2 , J 5.2), 7.88 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 14.13 (CH_3), 22.70 (CH_2), 26.43 (CH_2), 26.90, 29.27, 29.37, 29.47, 29.57, 29.63, 29.67, 29.71, 30.53, 31.94 (CH_2), 45.68 (NCH_2), 99.87 (C^6), 105.84 ($\text{C}^3_{\text{пиррол}}$), 108.54 ($\text{C}^4_{\text{пиррол}}$), 110.40 (C^3), 116.89 ($\text{C}^5_{\text{пиррол}}$), 121.80 (C^{6a}), 122.00 (C^2), 128.43 (C^5), 134.79 ($\text{C}^2_{\text{пиррол}}$), 140.51 (C^{3a}). Масс-спектр (ХИ, 250°C), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 483 (100) $[M + \text{H}]^+$, 416 (33) $[M - \text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2]^+$. Найдено, %: С 77.48; Н 10.53; N 5.66; S 6.38. $\text{C}_{31}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 77.12; Н 10.44; N 5.80; S 6.64.

Взаимодействие пиррометанов 3a–f с NBS. К раствору 30–40 мг соединений **3a–f** в 5 мл CCl_4 (или CH_2Cl_2) добавляли порциями эквимольное количество NBS, массу перемешивали до израсходования исходного пиррометана (контроль по ТСХ, петролейный эфир–этилацетат, 5:1). Выпавший осадок ярко-синего цвета отфильтровали, промывали 6–8 раз органическими растворителями (петролей-

ный эфир, этилацетат, хлороформ, ацетон, CH₂Cl₂ и др.). Осадок сушили в вакууме, получали порошки ярко-синего или темно-синего цвета.

Полимер из 3с получен из 30 мг (0.124 ммоль) соединения **3с** и 20 мг (0.124 ммоль) NBS. Выход 20 мг. Порошок ярко-синего цвета. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1710, 1565, 1377, 1367, 1283, 1160, 1114, 969, 919, 779, 722. Найдено, %: С 59.30; Н 3.46; N 7.40; S 14.38; Br 9.84.

БЛАГОДАРНОСТИ

Анализы выполнены на оборудовании ЦКП «Химия» УФИХ УФИЦ РАН и РЦКП «Агидель» УФИЦ РАН.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена по теме АААА-А17-117011910032-4 госзадания Министерства высшего образования и науки и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-33-90113).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hemetsberger H., Knittel D. *Monatsh. Chem.* **1972**, *103*, 194. doi 10.1007/BF00912944
2. Яровенко В.Н., Семенов С.Л., Заварзин И.В., Игнатенко А.В., Краюшкин М.М. *Изв. АН, Сер. хим.*

- 2003, *52*, 431. [Yarovenko V.N., Semenov S.L., Zavarzin I.V., Ignatenko A.V., Krayushkin M.M. *Russ. Chem. Bull.* **2003**, *52*, 451]. doi 10.1023/A:1023435605723
3. Ashok D., Gold P., Sravan, D., Rajach J., Sarasja M., Bhaskar K. *Ind. J. Het. Chem.* **2012**, *20*, 81.
4. Ilyin A.P., Dmitrieva I.G., Kustova V.A., Manaev A.V., Ivachtchenko A.V. *J. Combin. Chem.* **2007**, *9*, 96. doi 10.1021/cc060091h
5. Sartori L., Mercurio C., Amigoni F., Cappa A., Faga G., Fattori R., Legnaghi E., Ciossani G., Mattevi A., Meroni G., Moretti L., Cecatiello V., Pasqualato S., Romussi A., Thaler F., Trifiro P., Villa M., Vultaggio S., Botrugno O.A., Dessanti P., Minucci S., Zagari E., Caretoni D., Iuzzolino L., Varasi M., Vianello P. *J. Med. Chem.* **2017**, *60*, 1673. doi 10.1021/acs.jmedchem.6b01018
6. Ching K.-Ch., Tran T.N.Q., Amrun S.N., Kam Y.-W., Ng L.F.P., Chai Ch.L.L. *J. Med. Chem.* **2017**, *60*, 3165. doi 10.1021/acs.jmedchem.7b00180
7. Jones C., Boudinet D., Xia Y., Denti M., Das A., Facchetti A., Driver T.G. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 5938. doi 10.1002/chem.201304914
8. Torosyan S.A., Zagitov V.V., Gimalova F.A., Biglova R.Z., Miftakhov M.S. *Mendeleev Commun.* **2018**, *28*, 192. doi 10.1016/j.mencom.2018.03.028
9. Oechsle P., Paradies J. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 4086. doi 10.1021/ol501752f
10. Nakanishi H., Sumi N., Aso Y., Otsubo T. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8632. doi 10.1021/jo981541y
11. Yamamoto T., Morita A., Miyazaki Y., Maruyama T., Wakayama H., Zhou Z. H., Nakamura Y., Kanbara T., Sasaki S., Kubota K. *Macromolecules.* **1992**, *25*, 1214. doi 10.1021/ma00030a003

New 4R-5-(1H-Pyrrol-2-ylmethyl)-4H-thieno[3,2-b]pyrroles in Reactions with NBS

S. A. Torosyan, Z. F. Nuriakhmetova, F. A. Gimalova*, and M. S. Miftakhov

Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences, 450054, Russia, Republic of Bashkortostan, Ufa, pr. Oktyabrya 69
*e-mail: fangim@anrb.ru

Received August 14, 2019; revised October 7, 2019; accepted November 19, 2019

The Amberlyst-15 promoted condensation of *N*-substituted (4*H*-thieno[3,2-*b*]pyrrol-5-yl)-methanols with pyrrole leads to the corresponding (4*H*-thieno[3,2-*b*]pyrrol-5-yl)pyrromethanes, which by NBS treatment formed the insoluble in organic solvents dark blue polymer products.

Keywords: (4*H*-thieno[3,2-*b*]pyrrol-5-yl)methanols, pyrrole, condensation, Amberlyst, (4*H*-thieno[3,2-*b*]pyrrol-5-yl)pyrromethanes, *N*-bromosuccinimide, polymers