

*Посвящается Борису Александровичу Трофимову
в связи с его 70-летием*

Л. И. Беленький, Г. П. Громова, В. И. Смирнов^а

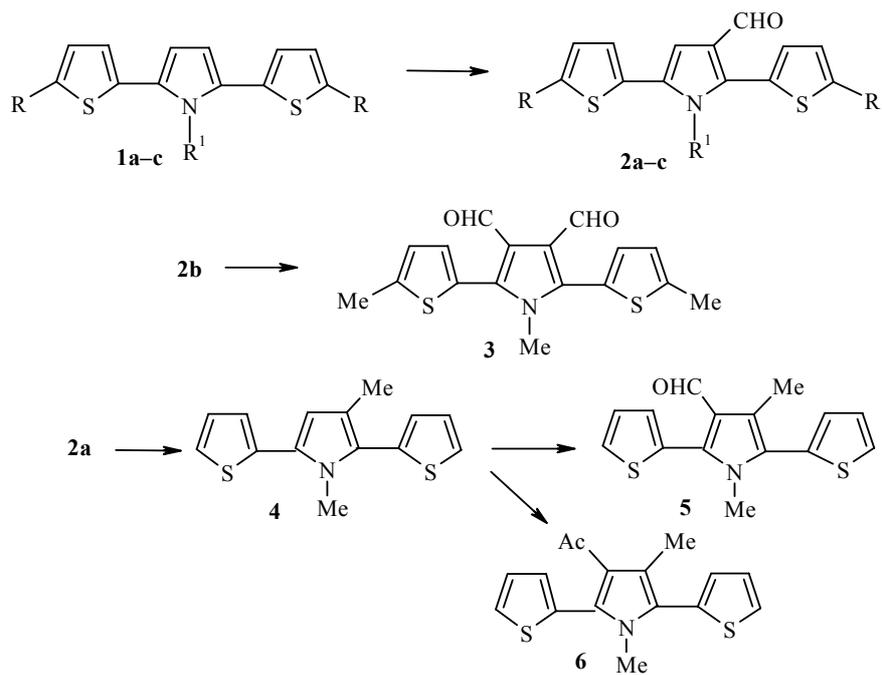
РЕАКЦИИ 2,5-ДИ(2-ТИЕНИЛ)ПИРРОЛОВ

Изучены возможности модификации 2,5-ди(тиенил)пирролов с целью получения соединений, которые могут служить предшественниками полимеров и мономеров, проявляющих электрическую проводимость и специфические фотохимические свойства.

Ключевые слова: 3-ацетил-2,5-ди(тиенил)пирролы, 3-гидроксиметил-2,5-ди(тиенил)пирролы, 2,5-ди(тиенил)пиррол-3-карбальдегиды, 2,5-ди(тиенил)пирролы, О-алкилирование, ацетилирование, восстановление, межмолекулярное С-алкилирование, формилирование.

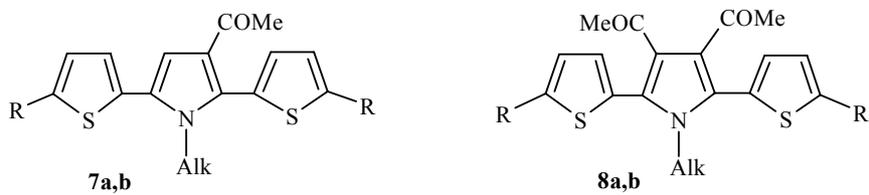
2,5-Ди(2-тиенил)пирролы – ансамбли тиофеновых и пиррольных циклов, связанных между собой α -положениями – представляют несомненный интерес для получения на их основе электропроводящих материалов ("органических металлов"), в частности, как компоненты органических светоизлучающих диодов (см., например, обзоры [1–6]). Чрезвычайно высокая реакционная способность пиррольной системы создает возможность введения заместителей в β -положения пиррольного кольца даже при свободных α -положениях тиофеновых циклов, что позволяет в дальнейшем модифицировать свойства, в частности, растворимость получаемых из дитиенилпирролов олигомеров и полимеров, а также проводить "сшивку" по β -положениям тиофеновых и пиррольного колец, получая конденсированные полигетероциклические соединения с развитой сопряженной системой связей $C=C$, которые перспективны не только благодаря их электропроводящим свойствам, но и как структурные фрагменты фотохромных дигетарилэтенев. Цель настоящей работы – изучение некоторых реакций электрофильного замещения 2,5-ди(2-тиенил)пирролов **1a–c** и последующих превращений полученных продуктов.

Формилированием по Вильсмайеру соединений **1a–c** с высокими выходами (82–97%) получены альдегиды **2a–c**. Формилирование по Рихе альдегида **2b** привело к образованию пиррол-3,4-диальдегида **3** (69% на вступивший в реакцию альдегид **2b**). Продуктом восстановления альдегида **2a** по Кижнеру является соответствующий метилпиррол **4**, который формилируется по Вильсмайеру и ацетируется по Фриделю–Крафтсу в единственное незамещенное положение пиррольного кольца с образованием альдегида **5** (90%) и кетона **6** (59%) соответственно.



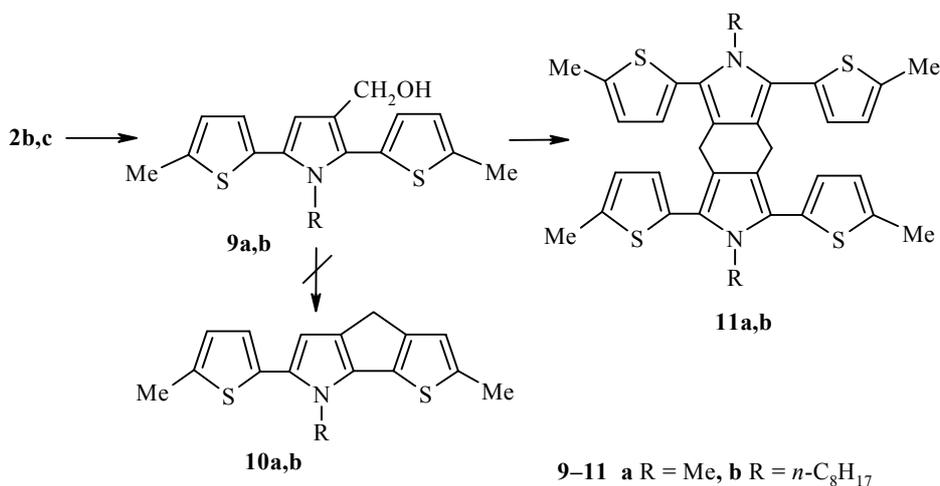
1, 2 a R = H, R¹ = Me; b R = R¹ = Me; c R = Me, R¹ = *n*-C₈H₁₇

Изучено также ацилирование N-алкил-2,5-ди(2-тиенил)пирролов **1a-c** различными агентами. Действием ацетилхлорида на соединение **1a** в присутствии SnCl₄ в бензоле (4 ч) с низким выходом (10%) было получено моноацетилпроизводное **7a** и при этом имело место заметное смолообразование. Длительное выдерживание того же пиррола **1a** со смешанным ангидридом уксусной и трифторуксусной кислот позволило избежать смолообразования, но практически не увеличило выход продукта **7a** (14.6%). Более успешным было ацетилирование диметилацетамидом в присутствии POCl₃, которое привело к целевому кетону **7a** с выходом 47%. Действием на дитиенилпиррол **1b** избытка ацетилхлорида в присутствии SnCl₄ (25 мин) получено диацетилпроизводное **8a** (25%). В тех же условиях за 15 мин из соединения **1c** с выходом 22% получен лишь монокетон **7b**. При увеличении продолжительности реакции до 2 ч образовалась смесь монокетона **7b** (19%) и дикетона **8a** (35%), разделенная колоночной хроматографией. Монокетон **7b** был получен с выходом 48% ацилированием пиррола **1c** уксусным ангидридом в присутствии SnCl₄.

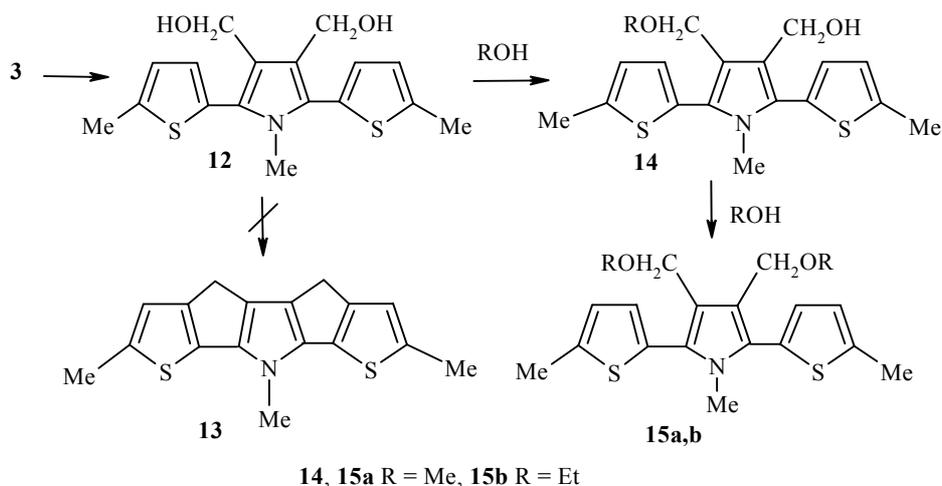


7 a R = H, b R = Me; 8 a, b R = Me; 7, 8 a Alk = Me, b Alk = *n*-C₈H₁₇

На примерах моноальдегидов **2b,c** и диальдегида **3** было изучено восстановление боргидридом натрия в метаноле или этаноле. Предполагалось, что образующиеся из моноальдегидов карбинолы **9** удастся превратить в продукты внутримолекулярного алкилирования типа **10**. Оказалось, однако, что карбинолы **9a,b** (образующиеся с выходами 100 и 51% соответственно) достаточно стабильны в условиях реакции, а в присутствии HCl претерпевают межмолекулярную циклизацию с образованием 6-членного цикла, приводящую к соединениям **11a,b**.

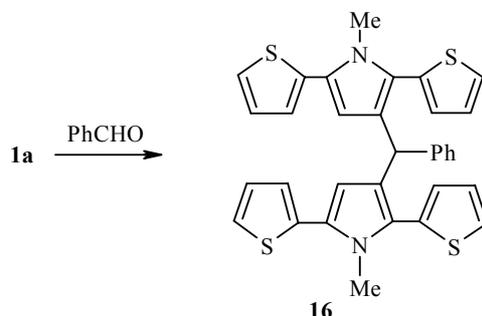


Поскольку для бискарбинола **12** – продукта восстановления диальдегида **3** – подобное межмолекулярное алкилирование невозможно, предполагалось, что из него в результате двойного внутримолекулярного алкилирования образуется пентациклический продукт **13**. Однако соединение **12** (полученное с выходом 16%) оказалось устойчивым в условиях боргидридного восстановления и лишь частично превращалось под действием метилового или этилового спиртов, в которых проводилась реакция, в продукты O-алкилирования **14**, **15** соответственно.



Попытки провести катализируемое HCl и ZnCl₂ гидроксиметилро-

вание соединений **1a,b** или их "сшивку" с образованием соответствующих дигетарилметанов действием параформа приводили лишь к их частичному или полному осмолению. В то же время при действии бензальдегида в аналогичных условиях удалось из пиррола **1a** получить дигетарилфенилметан **16** с выходом 87%.



Состав и строение полученных продуктов подтверждены результатами элементного анализа, данными ИК спектров, спектров ЯМР ^1H и ^{13}C , а также масс-спектров. Таким образом, изучены некоторые превращения 2,5-ди(2-тиенил)пирролов и выявлены возможности оптимизации отдельных реакций, приводящих к соединениям, которые могут представлять интерес для получения электропроводящих материалов и служить компонентами органических светоизлучающих диодов. Дальнейшая разработка на основе полученных продуктов конденсированных полигетероциклических систем позволит выйти к соединениям, перспективным как структурные фрагменты фотохромных дигетарилэтанов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H снимали на радиоспектрометрах Bruker AM-300 (300 МГц), Bruker DPX-300 (300 МГц) и Bruker AC-200 (200 МГц), спектры ЯМР ^{13}C – на приборе Bruker DPX-300 (75 МГц) в CDCl_3 с использованием остаточного сигнала недепротонированного растворителя в качестве внутреннего эталона. Масс-спектры (ЭУ) регистрировали на приборе Kratos (70 эВ). Контроль хода реакции проводили с помощью ТСХ на пластинках Merck Kieselgel 60 F_{254} (элюент петролейный эфир–этилацетат, 2,5 : 1). Препаративное выделение продуктов осуществляли на колонках с силикагелем Merck $\text{SiO}_2\text{-60}$ (0.060–0.200 мм), используя в качестве элюентов следующие растворители или их смеси: гексан (ГК), диэтиловый эфир (ДЭ), петролейный эфир (ПЭ), хлористый метилен (ХМ), этилацетат (ЭА).

1,4-Ди-(2-тиенил)бутан-1,4-дион получают ацилированием тиофена дихлорангидридом янтарной кислоты в CH_2Cl_2 в присутствии хлорида алюминия по методу [7].

1,4-Бис(5-метил-2-тиенил)бутан-1,4-дион получают аналогично из 2-метилтиофена, т. пл. 170–171 °С (из ЭА) (176 °С [8]).

1-Метил-2,5-бис(2-тиенил)-1H-пиррол (1a) синтезируют реакцией 1,4-ди(2-тиенил)бутан-1,4-диона с метиламином в бензольном растворе в присутствии уксусной кислоты с азеотропной отгонкой воды [9].

1-Метил-2,5-бис(5-метил-2-тиенил)-1H-пиррол (1b) получают аналогично из 1,4-бис(5-метил-2-тиенил)бутан-1,4-диона [10].

2,5-Бис(5-метил-2-тиенил)-1-октил-1H-пиррол (1c). Раствор 1 г (3.6 ммоль)

1,4-бис(5-метил-2-тиенил)бутан-1,4-диона, 0.51 г (0.65 мл, 4 ммоль) *n*-октиламина и 0.5 мл пропионовой кислоты в 15 мл бензола кипятят в колбе с насадкой Дина–Старка 20 ч 30 мин (контроль с помощью ТСХ). Смесь охлаждают, частично упаривают бензол, к остатку добавляют 5 мл насыщенного раствора NaHCO₃, 15 мл воды и экстрагируют CH₂Cl₂. Экстракт последовательно промывают водой, разбавленным раствором HCl, водой, сушат над MgSO₄ и упаривают досуха. Из остатка колоночной хроматографией (ПЭ) выделяют 1.12 г (84.5%) продукта **1c** в виде густого масла. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 6.88 (2H, д, *J* ≈ 4, H тиофен); 6.73 (2H, д, *J* ≈ 4, H тиофен); 6.30 (2H, с, H пиррол); 4.14 (3H, кв, *J* ≈ 7, NCH₂); 2.53 (6H, с, 2HetCH₃); 1.20 (2H, м, NCH₂CH₂); 1.35–1.15 (10H, м, 5CH₂); 0.92 (3H, т, *J* ≈ 7, CH₂CH₃). Масс-спектр, *m/z*: 278 [M]⁺. Найдено, %: С 71.01; Н 8.21; S 17.02. C₂₂H₂₉NS₂. Вычислено, %: С 71.11; Н 7.87; S 17.25.

1-Метил-2,5-ди(2-тиенил)-1H-пиррол-3-карбальдегид (2a). К охлажденному (10–12 °С) раствору 0.223 г (1.454 ммоль) POCl₃ в 2 мл сухого CH₂Cl₂ прибавляют 0.106 г (1.454 ммоль) ДМФА, кипятят 30 мин, далее охлаждают в ледяной бане и добавляют 0.27 г (1.1 ммоль) пиррола **1a**. Реакционную смесь кипятят при перемешивании 1 ч 30 мин, охлаждают и выливают в раствор 1.7 г (1.454 ммоль) MeCOONa·2H₂O в 10 мл воды. Полученную эмульсию кипятят 1 ч, охлаждают, отделяют органический слой, водный слой экстрагируют дважды CH₂Cl₂. Объединенный экстракт промывают небольшим количеством воды, сушат над MgSO₄, фильтруют, упаривают на роторном испарителе досуха, остаток растирают в небольшом объеме гексана. Выпавшие кристаллы продукта **2a** отфильтровывают, сушат. Выход 0.217 г (90.5%), т. пл. 110–112 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 9.70 (1H, с, CH=O); 7.56 (1H, д, ³*J* = 4.2, ⁴*J* = 2.2, H тиофен); 7.38 (1H, д, ³*J* = 5.0, ⁴*J* = 1.2, H тиофен); 7.20 (2H, м, H тиофен); 7.13 (2H, м, H тиофен); 6.92 (1H, с, H-4 пиррол); 3.63 (3H, с, NCH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 33.29 (NCH₃); 108.9 (C-4 пиррол); 126.29, 126.99, 127.49, 128.68, 130.82; 186.01 (CH=O). Найдено, %: С 61.49; Н 4.3; N 5.14. C₁₄H₁₁NOS₂. Вычислено, %: С 61.51; Н 4.06; N 5.12.

1-Метил-2,5-бис(5-метил-2-тиенил)-1H-пиррол-3-карбальдегид (2b) получают аналогично альдегиду **2a** из 0.45 г (1.65 ммоль) пиррола **1b**, 0.334 г (2.1 ммоль) POCl₃ и 0.154 г (2.1 ммоль) ДМФА в 2 мл сухого CH₂Cl₂ с очисткой продукта на колонке с силикагелем (ПЭ–ЭА, 10 : 1). Выход 0.48 г (96.7%), т. пл. 90 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 9.70 (1H, с, CHO); 6.92 (1H, д, *J* ≈ 4, H тиофен); 6.87 (1H, д, *J* ≈ 4, H тиофен); 6.80 (1H, уш. с, H тиофен); 6.73 (1H, с, H-4 пиррол); 6.71 (1H, уш. с, H тиофен); 3.60 (3H, с, NCH₃); 2.55 (3H, с, CCH₃); 2.50 (3H, с, CCH₃). Найдено, %: С 63.78; Н 5.00; N 4.67; S 20.81. C₁₆H₁₃NOS₂. Вычислено, %: С 63.76; Н 5.02; N 4.65; S 21.27.

2,5-Бис(5-метил-2-тиенил)-1-октил-1H-пиррол-3-карбальдегид (2c) получают и очищают аналогично альдегиду **2b** из 0.33 г (0.083 ммоль) пиррола **1c**, 0.19 г (1.2 ммоль) POCl₃ и 0.09 г (1.2 ммоль) ДМФА в 7 мл сухого CH₂Cl₂. Выход 0.29 г (82%), густое масло. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 9.63 (1H, с, CHO); 6.95 (1H, уш. с, H тиофен); 6.90 (1H, уш. с, H тиофен); 6.80 (1H, уш. с, H тиофен); 6.76 (1H, с, H-4 пиррол); 6.71 (1H, уш. с, H тиофен); 4.00 (2H, т, *J* ≈ 7, NCH₂); 2.55 (3H, с, CCH₃); 2.50 (3H, с, CCH₃); 1.50–1.10 (12H, м, 6CH₂); 0.85 (3H, т, *J* ≈ 7, CH₂CH₃). Найдено, %: С 69.48; Н 7.38; N 3.47; S 15.80. C₂₃H₂₉NOS₂. Вычислено, %: С 69.13; Н 7.31; N 5.50; S 16.05.

1-Метил-2,5-бис(5-метил-2-тиенил)-1H-пиррол-3,4-дикарбальдегид (3). К раствору 0.663 г (3.5 ммоль) TiCl₄ в 1.5 мл сухого CH₂Cl₂ при перемешивании и охлаждении (10–12 °С) прибавляют в течение 10 мин одновременно 0.3 г (1.0 ммоль) альдегида **2b** в 3 мл CH₂Cl₂ и раствор Cl₂CHOEt, полученный из 0.315 г (1.5 ммоль) PCl₅ и 0.125 г (1.69 ммоль) этилформиата в 3 мл сухого CH₂Cl₂. Смесь

выдерживают 35 мин при 10–12 °С, далее выливают на лед с HCl и полученную массу перемешивают 20 мин. Водный слой отделяют, экстрагируют CH₂Cl₂, объединенный экстракт промывают водой, сушат над MgSO₄, фильтруют и упаривают досуха. Получают 0.4 г остатка, из которого колоночной хроматографией (ПЭ–ЭА, 10:1) выделяют 0.1 г альдегида **2b** и 0.15 г диальдегида **3** (45.7% на взятый или 68.5% на вступивший в реакцию **2b**). После перекристаллизации из гексана продукта **3** получают аналитический образец с т. пл. 132 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 10.15 (2H, с, 2CHO); 7.02 (2H, уш. с, Н тиофен); 6.85 (2H, уш. с, Н тиофен); 3.47 (3H, с, NCH₃); 2.55 (6H, с, CCH₃). Найдено, %: С 61.96; Н 4.56; N 4.21; S 19.59. C₁₇H₁₅NO₂S₂. Вычислено, %: С 61.98; Н 4.59; N 4.25; S 19.46.

1,3-Диметил-2,5-ди(2-тиенил)-1H-пиррол (4). Раствор 0.2 г (0.7316 ммоль) альдегида **2a**, 0.071 г (2.21 ммоль) гидразингидрата и 0.2 г (3.57 ммоль) КОН в 40 мл триэтиленгликоля выдерживают 3 ч при 200–240 °С, далее 1 ч при 190–200 °С и охлаждают. Реакционную смесь разбавляют 50 мл воды, экстрагируют трижды бензолом, объединенный экстракт дважды промывают водой, сушат над CaCl₂, фильтруют и упаривают. Из остатка флэш-хроматографией (ЭА–ГК, 1 : 10) выделяют 0.178 г (93.8%) продукта **4** в виде желтого масла. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 7.40 (1H, д. д., ³*J* = 5.0, ⁴*J* = 1.2, Н-5 тиофен); 7.27 (1H, д. д., ³*J* = 5.0, ⁴*J* = 1.5, Н-5' тиофен); 7.13 (1H, д. д., ³*J* = 5.2, ³*J* = 3.5, Н-4 тиофен); 7.05 (3H, м, Н-4' тиофен); 6.27 (1H, д, *J* = 0.4, Н пиррол); 3.60 (3H, с, NCH₃); 2.13 (1H, с, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 13.32 (CH₃); (34.81 NCH₃); 112.2 (С-4 пиррол); 120.81 (С-3 пиррол); 126.06, 126.57, 126.99, 127.53, 128.43, 128.71, 129.09, 129.49, 134.98, 136.45. Найдено, %: С 64.93; Н 5.15; N 5.91. C₁₄H₁₃NS₂. Вычислено, %: С 64.82; Н 5.05; N 5.40.

1,4-Диметил-2,5-ди(2-тиенил)-1H-пиррол-3-карбальдегид (5). К охлажденному раствору 0.223 г (1.45 ммоль) POCl₃ в 2 мл сухого CH₂Cl₂ прибавляют 0.106 г (1.45 ммоль) ДМФА, смесь кипятят 30 мин, затем охлаждают в ледяной бане и добавляют 0.270 г (1.1 ммоль) пиррола **4**. Реакционную массу кипятят с перемешиванием 90 мин, охлаждают и выливают в раствор 1.7 г (1.454 ммоль) MeCOONa·2H₂O в 10 мл воды. Полученную эмульсию кипятят 1 ч, охлаждают, отделяют органический слой, водный слой дважды экстрагируют CH₂Cl₂. Объединенный экстракт промывают небольшим количеством воды, сушат над MgSO₄, фильтруют, упаривают на роторном испарителе досуха, остаток растирают в небольшом объеме гексана. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, сушат, получают 0.217 г (90.5%) продукта **5**. Т. пл. 128–130 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 9.75 (1H, с, CH=O); 7.54 (1H, д. д., ³*J* = 4.2, ⁴*J* = 2.2, Н тиофен); 7.47 (1H, д. д., ³*J* = 5.2, ⁴*J* = 1.2, Н тиофен); 7.17 (3H, м, Н тиофен); 7.06 (1H, д. д., ³*J* = 3.5, ⁴*J* = 1.2, Н тиофен); 3.44 (3H, с, NCH₃); 2.33 (3H, с, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 11.94 (CCH₃ пиррол); 33.74 (NCH₃); 121.58, 123.76, 128.02, 128.12, 128.22, 129.20, 130.33; 131.61, 131.84, 188.07 (CH=O). Найдено, %: С 62.80; Н 4.56; N 4.88. C₁₅H₁₃NOS₂. Вычислено, %: С 62.69; Н 4.56; N 4.87.

3-Ацетил-1,4-диметил-2,5-ди(2-тиенил)-1H-пиррол (6). К охлажденному раствору 0.071 г (0.696 ммоль) уксусного ангидрида и 0.158 г (0.6091 ммоль) пиррола **4** в 30 мл сухого бензола прибавляют раствор 0.042 г (0.69 ммоль) SnCl₄ в 1 мл сухого бензола. Реакционную смесь перемешивают 4 ч при комнатной температуре, затем выливают в ледяной раствор 1 мл конц. HCl в 50 мл воды и смесь энергично встряхивают в делительной воронке. Органический слой отделяют, водный слой трижды экстрагируют бензолом. Объединенный экстракт промывают сильно разбавленным раствором HCl, водой, раствором NaHCO₃, сушат над CaCl₂, упаривают на роторном испарителе. Из остатка колоночной хроматографией (ЭА–ГК, 1 : 10) выделяют 0.109 г (59.2%) кетона **6**, т. пл. 129–131 °С и 0.042 г (26.5%) исходного соединения **4**. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 7.53

(1H, д. д., $^3J = 5.1$, $^4J = 1.2$, Н-5 тиофен); 7.45 (1H, д. д., $^3J = 5.1$, $^4J = 1.2$, Н-5' тиофен); 7.13 (4H, м, 3H тиофен + 1H пиррол); 7.04 (1H, д. д., $^3J = 3.49$, $^4J = 1.14$, Н-4 тиофен); 3.29 (3H, с, NCH₃); 2.26 (3H, с, COCH₃); 2.01 (3H, с, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 13.32 (CH₃); 34.81 (NCH₃); 112.2 (C-4 пиррол); 120.81 (C-3 пиррол); 126.06, 126.57, 126.99, 127.53, 128.43, 128.71, 129.09, 129.49, 134.98, 136.45. Для продукта **6**. Найдено, %: С 64.93; Н 5.15; N 5.91. C₁₄H₁₃NS₂. Вычислено, %: С 64.82; Н 5.05; N 5.40.

3-Ацетил-1-метил-2,5-ди(2-тиенил)-1H-пиррол (7a). А. Из 0.055 г (0.70 ммоль) AcCl и 0.165 г (0.71 ммоль) пиррола **1a** (в 5 мл сухого бензола) и 0.182 г (0.69 ммоль) SnCl₄ (в 1 мл сухого бензола) по методике синтеза соединения **6** после упаривания высушенного над MgSO₄ объединенного экстракта хроматографией на колонке (ЭА–ГК, 1 : 8) выделяют 0.0196 г (10.1%) кетона **7a**, т. пл. 124–125 °С (из спирта). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 7.54 (1H, д. д., $^3J = 4.9$, $^4J = 1.2$, Н-5 тиофен); 7.45 (1H, д. д., $^3J = 5.2$, $^4J = 1.1$, Н-5' тиофен); 7.17 (2H, м, Н тиофен); 7.10 (2H, м, Н тиофен); 6.84 (1H, с, Н пиррол); 3.48 (3H, с, NCH₃); 2.15 (3H, с, COCH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 27.4 (COCH₃); 32.07 (NCH₃); 110.11 (C-4 пиррол); 124.93, 125.63, 126.27, 126.41, 127.48, 129.55, 130.97, 192.67 (COCH₃). Найдено, %: С 62.74; Н 4.58; N 4.64. C₁₄H₁₁NOS₂. Вычислено, %: С 62.69; Н 4.56; N 4.87.

Б. Раствор 0.168 г (1.64 ммоль) уксусного ангидрида, 0.414 г (3.6 ммоль) CF₃COOH и 0.134 г (0.548 ммоль) пиррола **1a** в 4 мл сухого CH₂Cl₂ перемешивают 15 ч, выливают в насыщенный раствор NaHCO₃, перемешивают 20 мин, водный слой отделяют и трижды экстрагируют CH₂Cl₂. Объединенный экстракт промывают водой, затем раствором NaHCO₃, сушат над MgSO₄ и упаривают. Из остатка колоночной хроматографией (ГК–ХМ–ЭА, 14 : 4 : 1) выделяют 0.023 г (14.6%) кетона **7a**.

В. К 1 мл POCl₃ при охлаждении (ледяная баня) прибавляют 1 мл N,N-диметилацетамида, полученную смесь выдерживают на кипящей водяной бане 1 ч, затем охлаждают до 0 °С и прибавляют 0.2 г (0.815 ммоль) пиррола **1a**. Реакционную массу выдерживают на кипящей водяной бане 3 ч, охлаждают, выливают в раствор 15 г AcONa·2H₂O в 75 мл воды, добавляют 10 мл CH₂Cl₂ и кипятят при интенсивном перемешивании 1 ч. После охлаждения отделяют органический слой, водный слой трижды экстрагируют CH₂Cl₂. Объединенный экстракт дважды промывают водой, затем раствором NaHCO₃ и раствором CaCl₂, сушат над Na₂SO₄ и упаривают. Из остатка хроматографией на колонке (ЭА–ГК, 1 : 8) выделяют 0.11 г (47%) продукта **7a**.

Образцы кетона **7a**, полученные по методикам А–В, идентичны (ТСХ).

3,4-Диацетил-1-метил-2,5-бис(5-метил-2-тиенил)-1H-пиррол (8a). К смеси 0.2 г (0.733 ммоль) соединения **1b** и 0.12 г (1.47 ммоль) ацетилхлорида при температуре ≤5 °С прибавляют по каплям 0.191 г (0.733 ммоль) SnCl₄ в 4 мл бензола. Образовавшийся темно-красный раствор выдерживают 25 мин и выливают на лед в присутствии HCl. Водный слой отделяют, дважды экстрагируют хлороформом, объединенный экстракт промывают водой, сушат над MgSO₄. После упаривания растворителя получают 0.28 г остатка, из которого хроматографией на колонке (ПЭ–ЭА, 10 : 1 и далее 5 : 1) выделяют 0.06 г (25%) продукта **8a**, т. пл. 138 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 6.92 (2H, уш. с, Н тиофен); 6.78 (2H, д, *J* ≈ 4, Н тиофен); 3.32 (3H, с, NCH₃); 2.52 (6H, с, 2CCH₃); 2.20 (6H, с, 2COCH₃). Найдено, %: С 63.99; Н 5.29; N 4.05. C₁₉H₁₉NO₂S₂. Вычислено, %: С 63.84; Н 5.36; N 3.92.

3-Ацетил-2,5-бис(5-метил-2-тиенил)-1-октил-1H-пиррол (7b) и 3,4-ди-ацетил-2,5-бис(5-метил-2-тиенил)-1-октил-1H-пиррол (8b). А. К раствору 0.2 г (0.54 ммоль) соединения **1c** в 3.5 мл сухого бензола при 10 °С прибавляют 0.085 г

(1.08 ммоль) ацетилхлорида, затем каплю SnCl₄ в 0.5 мл бензола. Образовавшийся

1362

темно-красный раствор выдерживают 15 мин и выливают на лед в присутствии HCl. Через 15 мин светлый органический слой отделяют, водный дважды экстрагируют хлороформом, объединенный экстракт промывают водой, сушат над MgSO₄. После упаривания растворителя получают 0.28 г остатка (масло), из которого колоночной хроматографией (ПЭ–ЭА, 10 : 1) выделяют 0.15 г (75%) исходного **1c** и 0.05 г (22%) продукта **7b** в виде масла. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 6.91 (1H, д, *J* ≈ 4, Н тиофен); 6.88 (1H, д, *J* ≈ 4, Н тиофен); 6.78 (1H, д, *J* ≈ 4, Н тиофен); 6.75 (1H, с, Н пиррол); 6.72 (1H, д, *J* ≈ 4, Н тиофен); 3.88 (2H, т, *J* ≈ 7, NCH₂); 2.57 (3H, с, CCH₃); 2.52 (3H, с, CCH₃); 2.16 (3H, с, CH₃CO); 1.60–1.10 (12H, м, 6CH₂); 0.88 (3H, т, *J* ≈ 7, CH₂CH₃). Найдено, %: С 71.20; Н 7.60; S 15.22. C₂₄H₃₁NOS₂. Вычислено, %: С 69.69; Н 7.55; S 15.50.

Б. По описанной выше методике, но при выдерживании реакционной смеси в течение 2 ч выделяют 0.014 г (7%) исходного **1c**, 0.043 г (19%) продукта моноацилирования **7b** и 0.086 г (35%) продукта диацилирования **8b**, масло. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 6.92 (2H, д, *J* ≈ 4, Н тиофен); 6.78 (2H, д, *J* ≈ 4, Н тиофен); 3.76 (2H, т, *J* ≈ 7, NCH₂); 2.55 (6H, с, 2CCH₃); 2.16 (6H, с, 2CH₃CO); 1.60–1.00 (12H, м, 6CH₂); 0.88 (3H, т, *J* ≈ 7, CH₂CH₃). Найдено, %: С 68.40; Н 7.58; S 13.52. C₂₆H₃₃NO₂S₂. Вычислено, %: С 68.53; Н 7.30; S 14.07.

В. К раствору 0.15 г (0.4 ммоль) соединения **1c** в 20 мл сухого бензола прибавляют 0.05 г (0.5 ммоль) уксусного ангидрида при 10 °С, а затем по каплям раствор 0.027 г (0.45 ммоль) SnCl₄ в 1 мл бензола. Образовавшийся темно-фиолетовый раствор выдерживают 3 ч при комнатной температуре и выливают в ледяную воду. При встряхивании смесь приобретает светло-сиреневую окраску. Органический слой отделяют, промывают разбавленной HCl, водой и сушат над MgSO₄. После упаривания растворителя получают 0.2 г масла, из которого колоночной хроматографией (ПЭ–ЭА, 10 : 1) выделяют 0.04 г (27%) исходного **1c** и 0.08 г (48%) продукта **7b**, идентичного образцу, полученному по методике А (ТСХ).

3-Гидроксиметил-1-метил-2,5-бис(5-метил-2-тиенил)-1Н-пиррол (9a). Раствор 0.1 г (2.66 ммоль) NaBH₄ в 1.5 мл абсолютного этанола прибавляют при ~20 °С к суспензии 0.2 г (0.66 ммоль) альдегида **2b** в 3.5 мл метанола. Через 15 мин образуется раствор, который выдерживают 2 ч при комнатной температуре, затем добавляют к нему 1.5 мл воды, насыщают поташом и экстрагируют эфиром. После упаривания растворителя получают ~0.2 г (выход количественный) белого кристаллического устойчивого при хранении продукта **9a**, т. пл. 88–91 °С, который промывают гексаном и получают аналитический образец с т. пл. 95 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 6.88 (1H, д, *J* ≈ 4, Н тиофен); 6.85 (1H, д, *J* ≈ 4, Н тиофен); 6.80 (1H, уш. с, Н тиофен); 6.73 (1H, уш. с, Н тиофен); 6.39 (1H, с, Н пиррол); 4.52 (2H, уш. с, CH₂); 3.60 (3H, с, NCH₃); 2.55 (3H, с, CCH₃); 2.53 (3H, с, CCH₃); сигнал ОН не наблюдается из-за обмена с водой, присутствующей в CDCl₃. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 303 [M]⁺ (100), 286 [M–OH]⁺ (30). Найдено, %: С 63.55; Н 5.87; N 4.60. C₁₆H₁₇NOS₂. Вычислено, %: С 63.32; Н 5.65; N 4.63.

2,6-Диметил-1,3,5,7-тетраakis(5-метил-2-тиенил)-4,8-дигидропирроло[3,4-*e*]-бензо[*b*]пиррол (11a). Карбинол **9a** при хранении его растворов в хлороформе или метилхлориде, содержащих следы HCl, постепенно превращается в соединение **11a** с т. пл. 240–250 °С. Аналитический образец, полученный после очистки на колонке (ПЭ–ЭА, 10 : 1) имеет т. пл. 255 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 6.62 (4H, уш. с, Н тиофен); 6.48 (4H, д, *J* ≈ 4, Н тиофен), 3.68 (4H, с, 2CH₂); 3.31 (6H, с, 2NCH₃); 2.49 (12H, с, 4CCH₃). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 570 [M]⁺ (100), 303 (72). Найдено, %: С 67.43; Н 5.43; N 4.56. C₃₂H₃₀N₂S₄. Вычислено, %: С 67.32; Н 5.30; N 4.93.

3-Гидроксиметил-2,5-бис(5-метил-2-тиенил)-1-октил-1Н-пиррол (9b) и 1,3,5,7-тетраakis(5-метил-2-тиенил)-2,6-диоктил-4,8-дигидропирроло[3,4-*e*]-бензо[*b*]пиррол (11b). Суспензию 0.29 г (0.73 ммоль) альдегида **2c** в растворе

0.125 г (3.32 ммоль) NaBH_4 в 7 мл MeOH перемешивают 3 ч при температуре $\leq 20^\circ\text{C}$, затем прибавляют к образовавшемуся раствору 1.5 мл насыщенного раствора K_2CO_3 и экстрагируют эфиром. Экстракт высушивают, упаривают, из остатка хроматографией на колонке (ПЭ–ЭА, 20:1) выделяют 0.08 г (27%) продукта **11b** и 0.17 г (51%) продукта **9b** (оба в виде масла).

Соединение 11b. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 653 $[\text{M}-\text{C}_8\text{H}_{17}]^+$ (56), 540 $[\text{M}-\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{C}_8\text{H}_{17}]^+$ (21), 384 $[\text{M}/2+\text{H}]^+$ (36), 149 (75), 59 (100). Найдено, %: С 71.35; Н 7.85; N 3.31. $\text{C}_{46}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{S}_4$. Вычислено, %: С 72.01; Н 7.62; N 3.65.

Соединение 9b. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 6.86 (1H, д, $J \approx 4$, Н тиофен); 6.85 (1H, д, $J \approx 4$, Н тиофен); 6.78 (1H, д, $J \approx 4$, Н тиофен); 6.73 (1H, д, $J \approx 4$, Н тиофен); 6.40 (1H, с, Н пиррол); 4.50 (2H, уш. с, OCH_2); 4.00 (2H, т, $J \approx 7$, NCH_2); 2.55 (3H, с, SCH_3); 2.52 (3H, с, SCH_3); 1.50–1.10 (12H, м, 6CH_2); 0.88 (3H, т, $J \approx 7$, CH_3); сигнал OH не наблюдается из-за обмена с водой, присутствующей в CDCl_3 . Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 401 $[\text{M}]^+$ (100), 385 (44), 288 (13), 272 (31), 258 (29). Найдено, %: С 69.61; Н 7.48; N 3.37. $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{NOS}_2$. Вычислено, %: С 68.78; Н 7.8; N 3.49.

3,4-Бис(гидроксиметил)-1-метил-2,5-бис(5-метил-2-тиенил)-1H-пиррол (12), 3-гидроксиметил-1-метил-4-метоксиметил-2,5-бис(5-метил-2-тиенил)-1H-пиррол (14), 1-метил-3,4-бис(метоксиметил)-2,5-бис(5-метил-2-тиенил)-1H-пиррол (15a). Раствор 0.034 г (0.91 ммоль) NaBH_4 в 0.7 мл абсолютного метанола прибавляют при температуре $\leq 20^\circ\text{C}$ к суспензии 0.06 г (0.182 ммоль) диальдегида **3** в 1 мл метанола. Полученную смесь выдерживают 2 ч при комнатной температуре, затем добавляют к ней 1.5 мл воды, насыщают K_2CO_3 и экстрагируют эфиром. Из остатка после упаривания экстракта хроматографией на колонке (сначала ПЭ–ЭА, 10 : 1) получают 2 фракции по 0.02 г (каждая в виде густого масла). Первая содержит продукт **15a**. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 361 $[\text{M}]^+$ (42), 301 (100). Вторая фракция содержит продукт **14**. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 347 $[\text{M}]^+$ (59), 316 (58), 301 (36), 285 (40), 57 (100). Затем с колонки элюируют (ДЭ) 0.01 г (16%) продукта **12**, который промывают горячим гексаном и получают образец для анализа с т. пл. $145\text{--}146^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 6.88 (2H, уш. с, Н тиофен); 6.79 (2H, уш. с, Н тиофен); 4.60 (4H, с, 2CH_2); 3.47 (3H, с, NCH_3); 2.53 (6H, с, 2SCH_3); сигналы OH не наблюдаются из-за обмена с водой, присутствующей в CDCl_3 . Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 333 $[\text{M}]^+$ (100), 315 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$ (41), 256 (86), 140 (84). Найдено, %: С 61.01; Н 5.76; N 4.32; S 18.46. $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: С 61.23; Н 5.74; N 4.20; S 19.23.

При восстановлении 0.06 г (0.182 ммоль) диальдегида **3** действием 0.05 г (1.34 ммоль) NaBH_4 в 2.5 мл MeOH ($\sim 20^\circ\text{C}$, 1 ч с последующей обработкой смеси 1 мл насыщенного водного раствора поташа) продукт **12** получают с выходом 85% с т. пл. 125°C (без очистки), идентичный описанному выше образцу (ТСХ, ГК–ЭА, 2.5 : 1).

3,4-Бис(этоксиметил)-1-метил-2,5-бис(5-метил-2-тиенил)-1H-пиррол (15b). К суспензии 0.1 г (0.3 ммоль) диальдегида **3** в 3 мл этанола при охлаждении ($\leq 20^\circ\text{C}$) прибавляют раствор 0.056 г (1.5 ммоль) NaBH_4 в 0.7 мл абсолютного метанола. Смесь выдерживают 1 ч 30 мин при $\sim 20^\circ\text{C}$, затем добавляют к ней 1 мл воды, насыщают поташом и экстрагируют эфиром. Экстракт промывают водой, сушат над MgSO_4 и упаривают. Получают 0.065 г остатка (масло), содержащего смесь трех соединений (ТСХ, ГК–ЭА, 2.5 : 1), из которого экстракцией гексаном и последующей хроматографией экстракта на колонке (ПЭ–ЭА, 10 : 1) выделяют 0.025 г (21%) продукта **15b**. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 6.90 (2H, уш. с, Н тиофен); 6.76 (2H, уш. с, Н тиофен); 4.42 (4H, с, 2CH_2); 3.53 (4H, кв, $J \approx 7$, $2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 3.45 (3H, с, NCH_3); 2.55 (6H, с, 2SCH_3); 1.22 (6H, т, $J \approx 7$, $2\text{CH}_2\text{CH}_3$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 389 $[\text{M}]^+$ (45), 314 (30), 300 (100), 286 (39).

Бис[1-метил-2,5-(2-тиенил)-1Н-пиррол-3-ил]фенилметан (16). Смесь 0.105 г (0.95 ммоль) бензальдегида и 0.25 г (0.102 ммоль) ди(2-тиенил)-1Н-пиррола **1a** в 50 мл этанола кипятят в присутствии каталитических количеств 30% раствора HCl (1–2 капли) и ZnCl₂ (1 кристаллик) в течение 14 ч. Охлаждают, выпавшие кристаллы отфильтровывают, сушат, очищают флэш-хроматографией (ЭА–ГК, 8 : 1), получают 0.257 г (87%) бледно-зеленых кристаллов продукта **16**, т. пл. 154–156 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 7.30 (2H, д. д, ³J = 5.2, ⁴J = 1.1, H-5 тиофен); 7.12 (1H, м, *p*-H фенил); 7.05 (4H, м, H фенил); 6.94 (2H, д. д, ³J = 3.5, ³J = 5.2, H-4 тиофен); 6.70 (2H, д. д, ³J = 3.5, ⁴J = 1.1, H-3 тиофен); 6.36 (2H, с, H пиррол), 5.22 (1H, с, СНС₆H₅); 3.57 (6H, с, NCH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 34.11 (NCH₃); 40.67 (Het₂PhC); 111.10 (C-4 пиррол); 125.20, 125.89, 126.07, 127.17, 127.41, 127.93, 128.40, 128.58, 128.77, 129.02, 129.57, 133.59, 135.98, 147.06 (*p*-C фенил) Найдено, %: C 67.78; H 4.96; N 4.75. C₃₃H₂₆N₂S₄. Вычислено, %: C 68.47; H 4.53; N 4.84.

Работа выполнена при поддержке Президиума РАН (Программа № 8 "Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов").

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J. Roncali, *Chem. Rev.*, **97**, 173 (1997).
2. P. Novak, K. Muller, K. S. V. Saathanan, O. Haas, *Chem. Rev.*, **97**, 207 (1997).
3. R. E. Martin, F. Diederich, *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.*, **38**, 1350 (1999).
4. Т. В. Верницкая, О. Н. Ефимов, *Успехи химии*, **66**, 489 (1997).
5. В. В. Арсланов, *Успехи химии*, **69**, 963 (2000).
6. H. E. Katz, Z. Rao, S. L. Gilat, *Acc. Chem. Res.*, **34**, 359 (2001).
7. A. Merz, F. Ellinger, *Synthesis*, 462 (1991).
8. P. E. Just, K. I. Chahe-Ching, P. C. Lacaze, *Tetrahedron*, **58**, 3467 (2002).
9. R. Nizlurski-Mann, M. P. Cava, *Adv. Mater.*, **5**, 547 (1993).
10. R. E. Nizlurski-Mann, Ch. Scordilia-Kelley, T.-L. Liu, M. P. Cava, R. T. Carlin, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 887 (1993).

*Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва 119991
e-mail: libel@ioc.ac.ru*

Поступило 17.05.2008

*^aМосковская государственная академия
тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова,
Москва 119571, Россия
e-mail: mitht406@mail.ru*