ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ, 2024, том 94, № 2, с. 203–208

УДК 547.759.6

КЛЮЧЕВЫЕ БЛОКИ ДЛЯ КОНСТРУИРОВАНИЯ π-СОПРЯЖЕННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ТИЕНО[3,2-*b*]ПИРРОЛОВ

© 2024 г. С. А. Торосян[1], З. Ф. Нуриахметова[1], А. Н. Лобов[1], Ф. А. Гималова[1,*]

[1]Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, Уфа, 450054 Россия
**e-mail: fangim@anrb.ru*

Поступило в редакцию 15 марта 2024 г.
После доработки 24 апреля 2024 г.
Принято к печати 26 апреля 2024 г.

На основе дибромидов метиловых эфиров 4-метил- и 4-бензил-4*H*-тиено[3,2-*b*]пиррол-5-карбоновых кислот по реакции Хека получены продукты кросс-сочетания с изобутилакрилатом.

Ключевые слова: метил 4-метил(бензил)-4*H*-тиено[3,2-*b*]пиррол-5-карбоксилаты, дибромиды, изобутилакрилат, реакции кросс-сочетания

DOI: 10.31857/S0044460X24020058, **EDN:** GVKDJN

ВВЕДЕНИЕ

Производные метиловых и этиловых эфиров 4*H*-тиено[3,2-*b*]пиррол-5-карбоновой кислоты применяются для создания различных биоактивных структур [1, 2]. Малые молекулы и олигомеры на основе тиено[3,2-*b*]пирролов и их производных представляют интерес как базисные матрицы в синтезе π-сопряженных конденсированных систем для оптоэлектроники (сенсоры, фотоэлектрические элементы, органические светоизлучающие диоды, органические полевые транзисторы и др.) [3, 4], а также для получения полимеров донорного типа, которые в сочетании с акцепторными блоками могут быть использованы при конструировании D-A-D систем [5, 6].

Для дальнейшей функционализации тиенопирролов успешно применяются реакции галогенирования по тиофеновому и пиррольному фрагментам. Полученные галогенпроизводные далее вводят в реакции кросс-сочетания (реакции Сузуки–Миауры, Стилле, Соногаширы и др.) с бор- и оловоорганическими соединениями, олефинами, алкинами с выходом к новым производным [4, 7]. В этом ряду реакция Хека (или Мизороки–Хека), заключающаяся в катализируемом комплексами палладия сочетании алкил- и арилгалогенидов с алкенами, активно используется в синтезе подобных гетероциклических соединений благодаря мягким условиям реакции и толерантности к функциональным группам [8–10].

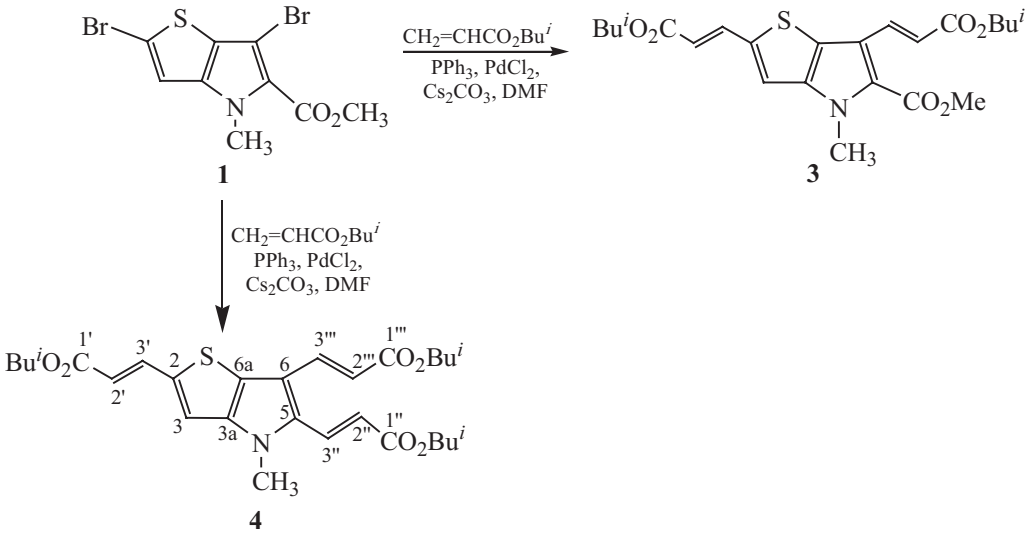
Ранее нами с участием производных тиено[3,2-*b*]-пирролов были разработаны оригинальные подходы к новым материалам для оптоэлектроники [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе на основе ранее синтезированных дибромидов **1**, **2** [11] и метиловых эфиров 4-метил- и 4-бензил-4*H*-тиено[3,2-*b*]пиррол-5-карбоновой кислот [12] получены новые кросс-сопряженные продукты по реакции Хека применением изобутилового эфира акриловой кислоты. Реакцию проводили с избытком изобутилакрилата в присутствии системы $PdCl_2$–PPh_3–Cs_2CO_3 в кипящем ДМФА, контролируя ход реакции методом ТСХ.

Из дибромида **1** предполагалось получение продукта двойного кросс-сочетания **3**. Однако в данном случае после обработки реакционной смеси выделен

Схема 1.



продукт тройного замещения – соединение **4** (схема 1), т. е. кроме атомов брома произошло замещение метоксикарбонильной группы изобутилакрилатом. Примеров замещения алкоксикарбонильной группы в реакции Хека нами не обнаружено, хотя в литературе известны примеры замещения хлорангидридной и ангидридной групп в ароматических соединениях на акрилатную, при этом считается, что реакция протекает через стадию декарбонилирования [8, 13, 14].

Структура соединения **4** установлена по данными спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{13}C с привлечением двумерных ^{1}H–^{13}C и ^{1}H–^{15}N HSQC, HMBC, ^{1}H–^{1}H COSY-DQF и NOESY спектров высокого разрешения, а также данными масс-спектра, где имеется пик молекулярного иона при 516. Согласно данным ЯМР, в спектрах наблюдаются сигналы трех изобутилакрилатных заместителей с *транс*-ориентацией протонов двойных связей, что подтверждается дублетными сигналами с величиной КССВ, равной 15.6–16.0 Гц, а спиновые партнеры протонов двойных связей однозначно установлены с помощью спектроскопии COSY-DQF. Замещение изобутилакрилатными группами в положениях C^2, C^5 и C^6 в 4*H*-тиено[3,2-*b*]пирроле установлено на основании корреляций в спектре ^{1}H–^{13}C HMBC. Так, для протонов в положениях 2 акрилатных остатков (δ_H 6.30,

Схема 2.

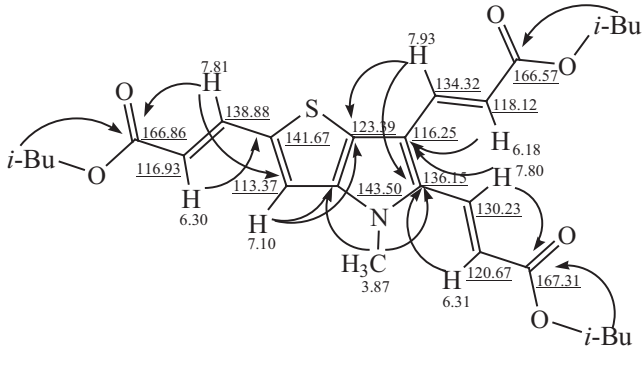
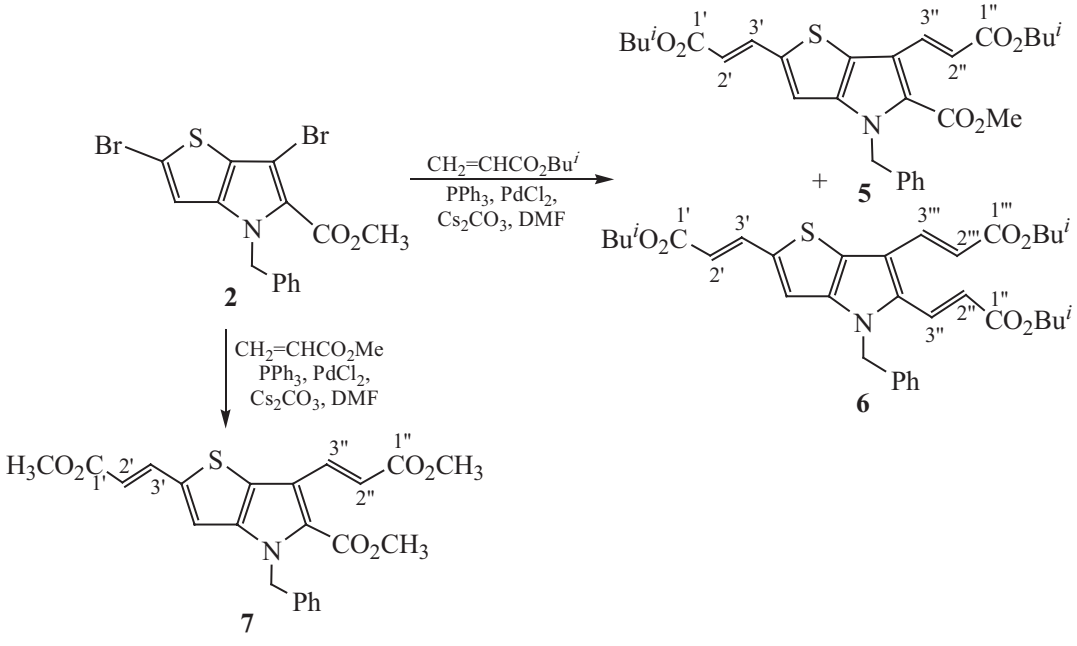


Схема 3.



6.31 и 6.18 м. д.) наблюдаются HMBC кросс-пики с позициями замещения C^2 (δ_C 141.67), C^5 (δ_C 136.15) и C6 (δ_C 116.25 м. д.) соответственно. Кроме того, для протонов в положениях 3 акрилатных остатков (δ_H 7.81, 7.80 и 7.93 м. д.) наблюдаются HMBC-корреляции через три связи с соседними положениями к позициям замещения C^3 (δ_C 113.37 м. д.), C^6 (δ_C 116.25 м. д.) и C^{6a} (δ_C 123.39 м. д.) соответственно. Также для этих протонов наблюдаются кросс-пики с карбоксильными функциями акрилатов, с которыми, в свою очередь, коррелируют метиленовые протоны для трех изобутилакрилатных заместителей (схема 2).

В результате реакции дибромида N-бензилпроизводного **2** с изобутилакрилатом в указанных условиях выделена смесь дизамещенного продукта **5** с сохранением метоксикарбонильной группы у атома C^5 и тризамещенного продукта **6** в соотношении ~2:1 (схема 3), из которой повторной колоночной хроматографией выделено индивидуальное соединение **5**. Структура соединений **5** и **6** подтверждена также данными спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{13}C. В масс-спектре соединения **5** имеется сигнал молекулярного иона $[M + H]^+$ с m/z = 524. Меньшая активность N-бензилпроизводного тиенопиррола в реакции с изобутилакрилатом, по-видимому, связана пространственными факторами.

Реакция дибромида **2** с метилакрилатом протекала очень медленно, после обработки реакционной массы выделен с низким выходом только индивидуальный продукт двойного кросс-сочетания – соединение **7** наряду с непрореагировавшим исходным соединением **2**. Структура соединения **7** также однозначно доказана данными ЯМР ^{1}H и ^{13}C и масс-спектрометрии.

Такая инертность метилакрилата по сравнению с изобутиловым эфиром не совсем понятна, по литературным данным, метилакрилат наряду с бутилакрилатами часто используется в реакции Хека, и подобных особенностей не отмечено.

ВЫВОДЫ

Таким образом, получены новые бис- и трисизобутилакрилатные производные метиловых эфиров 4-метил- и 4-бензил-4*H*-тиено[3,2-*b*]пиррол-5-карбоновой кислот, представляющие интерес для создания материалов для оптоэлектроники.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры зарегистрированы на спектрофотометре IR Prestige-21 Shimadzu в тонком слое. Спектры ЯМР ^{1}H и ^{13}C зарегистрированы на спектрометрах Bruker AM-300 (300 МГц) и Bruker Avance-500 (500

и 125 МГц соответственно), внутренний стандарт – ТМС. Масс-спектры (ХИ, вода) зарегистрированы на масс-спектрометре Shimadzu LCMS-2010EV (шприцевой ввод раствора образца в $CHCl_3$–MeCN при расходе 0.1 мл/мин, элюент MeCN–H_2O, 95:5, в режиме регистрации положительных и отрицательных ионов при потенциале игольчатого ионизирующего электрода 4.5 кВ, температура капилляра интерфейса – 250°C, напряжение на капилляре интерфейса – 5 В). Элементный анализ выполнен на CHNS-анализаторе Euro EA3100. Контроль за ходом реакций осуществлен методом ТСХ на пластинах Сорбфил (Россия), проявление раствором анисового альдегида и серной кислоты в этаноле с последующим нагреванием при 120–150°C. Продукты реакции выделены методом колоночной хроматографии на силикагеле Macherey-Nagel (30–60 г адсорбента на 1 г вещества).

Изобутил-(2*E*,2′′*E*,2′′*E*)-3,3′,3′′-(4-метил-4*H*-тиено[3,2-*b*]пиррол-2,5,6-триил)трисакрилат (4). К раствору 60 мг (0.17 ммоль) дибромида **1** и 60 мг (0.50 ммоль) изобутилакрилата в 10 мл ДМФА добавляли по 5 мг $PdCl_2$, PPh_3 и Cs_2CO_3, реакционную массу кипятили до израсходования исходного дибромида (контроль ТСХ). Затем смесь охлаждали до комнатной температуры, разбавляли 10 мл метил-*трет*-бутилового эфира, промывали водой (5×5 мл). Органический слой сушили $MgSO_4$, растворитель упаривали, остаток очищали колоночной хроматографией на SiO_2 (элюент – петролейный эфир–этилацетат, 4:1). Выход 43 мг (50%), желтое маслообразное вещество. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 2961, 2874, 1709, 1618, 1533, 1468, 1449, 1369, 1314, 1261, 1246, 1018, 964, 910, 733. Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц, $CDCl_3$), δ, м. д.: 0.98 д (6H, CH_3, *J* 6.6 Гц), 0.99 д (6H, CH_3, *J* 6.5 Гц), 1.00 д (6H, CH_3, *J* 6.7 Гц), 1.99–2.04 м (3H, CH), 3.86 с (3H, NCH_3), 3.98 д (2H, OCH_2, *J* 6.7 Гц), 4.01 д (2H, OCH_2, *J* 6.8 Гц), 4.02 д (2H, OCH_2, *J* 6.8 Гц), 6.17 д (1H, =C$^{2'''}$H, *J* 15.5 Гц), 6.30 д (1H, =C$^{2'}$H, *J* 15.5 Гц), 6.31 д (1H, =C$^{2''}$H, *J* 16.0 Гц), 7.10 с (1H, H^3), 7.79 д (1H, =C$^{3''}$H, *J* 16.1 Гц), 7.80 д (1H, =C$^{3'}$H, *J* 15.6 Гц), 7.93 д (1H, =C$^{3'''}$H, *J* 15.5 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, $CDCl_3$), δ_C, м. д.: 19.20 (CH_3), 19.22 (CH_3), 19.27 (CH_3), 27.88 (CH), 27.90 (CH), 27.93 (CH), 34.05 (NCH_3), 70.70 (OCH_2), 70.81 (OCH_2), 71.14 (OCH_2), 113.37 (C^3), 116.26 (C^6), 116.93 (=C$^{2'}$H), 118.12 (=C$^{2'''}$H), 120.68 (=C$^{2''}$H), 123.40 (C^{6a}), 130.25 (=C$^{3''}$H), 134.34 (=C$^{3'''}$H), 138.88 (=C$^{3'}$H), 136.15 (C^5), 141.67 (C^2), 143.50 (C^{3a}), 166.57 (C$^{1'''}$), 166.86 (C$^{1'}$) и 167.31 (C$^{1''}$). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 516 (30) [*M* + H]$^+$, 442 (100) [*M* – OBu^i]$^+$. Найдено, %: C 65.58; H 7.35; N 2.98; S 6.43. $C_{28}H_{37}NO_6S$. Вычислено, %: C 65.22; H 7.23; N 2.72; S 6.22.

Метил-4-бензил-2,6-бис[(1*E*)-3-изобутокси-3-оксопроп-1-ен-1-ил)-4*H*-тиено[3,2-*b*]пиррол-5-карбоксилат (5) получали аналогично из 110 мг (0.26 ммоль) соединения **2** и 83 мг (0.65 ммоль) изобутилакрилата. После аналогичной для соединения **4** обработки и хроматографической очистки на колонке с SiO_2 (элюент – петролейный эфир–этилацетат, 4:1) получили 62 мг смеси соединений **5** и **6** (~2:1) в виде желтого маслообразного вещества. Из этой смеси повторной колоночной хроматографией выделили 54 мг (40%) соединения **5**. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 2961, 2874, 1705, 1619, 1533, 1497, 1467, 1437, 1377, 1310, 1249, 1168, 1133, 1022, 957. Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц, $CDCl_3$), δ, м. д.: 0.95 д (6H, CH_3, *J* 6.7 Гц), 1.03 д (6H, CH_3, *J* 6.7 Гц), 1.98–2.09 м (2H, CH), 3.95 с (3H, OCH_3), 3.99 д (2H, OCH_2, *J* 6.7 Гц), 4.05 д (2H, OCH_2, *J* 6.6 Гц), 5.76 с (C$\underline{H}_2$Ph), 6.28 д (1H, =C$^{2''}$H, *J* 15.8 Гц), 6.33 д (1H, =C$^{2'}$H, *J* 15.4 Гц), 7.08 с (1H, H^3), 7.10–7.13 м (2H, Ph), 7.29–7.38 м (3H, Ph), 7.76 д (1H, C$^{3'}$H=, *J* 15.6 Гц), 8.47 д (1H, C$^{3''}$H=, *J* 16.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, $CDCl_3$), δ_C, м. д.: 19.16 (CH_3), 19.19 (CH_3), 27.82 (CH), 27.88 (CH), 51.27 (NCH_3), 52.01 (OCH_3), 70.62 (OCH_2), 70.80 (OCH_2), 114.08 (C^3), 116.92 (C^6), 117.98 (=C$^{2'}$H), 119.87 (C$^{2''}$H=), 122.66 (C^{6a}), 126.54 (C$_{Ph}$), 127.82 (C$_{Ph}$), 128.84 (C$_{Ph}$), 130.12 (C^5), 134.49 (C$_{Ph}$), 136.39 (=C$^{3''}$H), 137.49 (=C$^{3'}$H), 141.71 (C^2), 143.50 (C^{3a}), 161.39 (C$\underline{O}_2$Me), 166.54 (C$^{1''}$) и 167.16 (C$^{1'}$). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 524 (100) [*M* + H]$^+$, 450 (15) [*M* – OBu^i]$^+$.

Изобутил-(2*E*,2′*E*,2′′*E*)-3,3′,3′′-(4-бензил-4*H*-тиено[3,2-*b*]пиррол-2,5,6-триил)-трисакрилат (6) охарактеризован из смеси с соединением **5**. Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц, $CDCl_3$), δ, м. д.: 0.91 д (6H, CH_3, *J* 6.6 Гц), 1.00 д (6H, CH_3, *J* 6.7 Гц), 1.04 д (6H, CH_3, *J* 6.7 Гц), 1.96–2.07 м (3H, CH), 3.99 д (2H, OCH_2, *J* 6.7 Гц), 4.00 д (2H, OCH_2, *J* 6.6 Гц), 4.02 д (2H, OCH_2, *J* 6.7 Гц), 5.39 с (C$\underline{H}_2$Ph), 6.24 д (1H, =C$^{2'''}$H, *J* 15.8 Гц), 6.25 д (1H, =C$^{2'}$H, *J* 15.8 Гц), 6.30 д (1H, =C$^{2''}$H, *J* 15.3 Гц), 6.97 с (1H, H^3), 7.10–7.13 м (2H, Ph), 7.29–7.38 м (3H, Ph), 7.75 д (1H, C$^{3''}$H=, *J* 15.6 Гц), 7.77 д (1H, C$^{3'''}$H=, *J* 16.0 Гц), 7.98 д (1H, C$^{3'}$H=,

J 15.5 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, $CDCl_3$), δ_C, м. д.: 19.12 (CH_3), 19.19 (CH_3), 27.76 (CH), 27.82 (CH), 50.19 (OCH_3), 52.01 (NCH_2), 70.64 (OCH_2), 70.72 (OCH_2), 71.01 (OCH_2), 113.74 (C^3), 116.10 (C^6), 118.40 (=$C^{2'}$H), 119.50 (=$C^{2'''}$H), 121.86 (=$C^{2''}$H), 124.06 (C^{6a}), 126.31 (C_{Ph}), 128.30 (C_{Ph}), 129.20 (C_{Ph}), 133.0 (C^5), 135.55 (C_{Ph}), 136.89 (=$C^{3''}$H), 137.49 (=$C^{3'}$H), 137.73 (=$C^{3'''}$H), 141.71 (C^2), 143.67 (C^{3a}), 164.80, 166.54 и 166.38 ($\underline{C}O_2Bu^i$).

Метил-4-бензил-2,6-бис[(1*E*)-3-метокси-3-оксопроп-1-ен-1-ил)-4*H*-тиено[3,2-*b*]пиррол-5-карбоксилат (7) получали аналогично соединению **4** из 100 мг (0.232 ммоль) соединения **2** и 30 мг (0.370 ммоль) метилакрилата. Выделили 60 мг исходного соединения **2** и 18 мг (18%) продукта **7** в виде светло-желтого маслообразного вещества. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3180, 3014, 2951, 2920, 2875, 1710, 1621, 1444, 1467, 1437, 1311, 1274, 1195, 1036. Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц, $CDCl_3$), δ, м. д.: 3.79 с (3H, OCH_3), 3.83 с (3H, OCH_3), 3.94 с (3H, OCH_3), 5.73 с ($C\underline{H}_2Ph$), 6.25 д (1H, =$C^{2''}$H, *J* 15.9 Гц), 6.27 д (1H, =$C^{2'}$H, *J* 15.5 Гц), 7.02 с (1H, H^3), 7.07–7.11 м (2H, Ph), 7.27–7.31 м (3H, Ph), 7.74 д (1H, =$C^{3''}$H, *J* 15.7 Гц), 8.43 д (1H, =$C^{3'}$H, *J* 15.9 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, $CDCl_3$), δ_C, м. д.: 51.33 (OCH_3), 51.75 (OCH_3), 51.85 (OCH_3), 52.14 (NCH_2), 114.27 (C^3), 117.42 (C^6), 119.44 (=$C^{3'}$H), 122.6 (C^{6a}), 126.28 (=$C^{3''}$H), 126.58 (C_{Ph}), 127.87 (C_{Ph}), 128.87 (C_{Ph}), 136.20 (C^5), 136.64 (=$C^{2''}$H), 136.85 (C_{Ph}), 137.81 (=$C^{2'}$H), 139.10 (C), 143.33 (C^{3a}), 161.37 ($\underline{C}O_2Me$), 166.94 ($C^{1'}$), 167.57 ($C^{1''}$). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 440 (100) $[M + H]^+$, 408 (41) $[M - OCH_3]^+$.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Торосян Седа Арамовна, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-9555-7228

Нуриахметова Зоя Фазлиахметовна, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7628-3452

Лобов Александр Николаевич, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-9223-508X

Гималова Фануза Арслановна, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5176-1227

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Химия» Уфимского института химии и Регионального центра коллективного пользования «Агидель» Уфимского федерального исследовательского центра РАН.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания (тема № 122031400261-4 «Дизайн и синтез биоактивных природных и неприродных циклопентаноидов, гетероциклов, эпотилонов и аналогов»).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ching K.-Ch., Kam Y.-W., Merits A., Ng L.F.P., Chai C.L.L.* // J. Med. Chem. 2015. Vol. 58. P. 9196. doi 10.1021/acs.jmedchem.5b01047
2. *Hernando M.J.I., Ontoria J.M., Malancona S., Attenni B., Fiore F., Bonelli F., Koch U., Di Marco S., Colarusso S., Ponzi S., Gennari N., Vignetti S.E., Rico Ferreira M.d.R., Habermann J., Rowley M., Narjes F.* // ChemMedChem. 2009. Vol. 4. N 10. P. 1695. doi 10.1002/cmdc.200900184
3. *Jones C., Boudinet D., Xia Y., Denti M., Das A., Facchetti A. Driver T.G.* // Chem. Eur. J. 2014**.** Vol. 20. N 20. P. 5938. doi 10.1002/chem.201304914
4. *Gunawardhana R., Bulumulla C., Gamage P.L., Timmerman A.J., Udamulle Gedara C.M., Biewer M.C., Stefan M.C.* // ACS Omega. 2019. Vol. 4. N 22. P. 19676. doi 10.1021/acsomega.9b02274
5. *Arias A.C., MacKenzie J.D., McCulloch I., Rivnay J., Salleo A.* // Chem. Rev. 2010. Vol. 110. P. 3. doi 10.1021/cr900150b
6. *Gamage P.L., Udamulle Gedara C.M., Gunawardhana R., Bulumulla C., Ma Z., Shrivastava A.,* Biewer M.C., *Stefan* M.C. // Appl. Sci. 2022. Vol. 12. 3150. doi 10.3390/app12063150
7. *Honsho Y., Saeki A., Seki Sh.* // Int. J. Spectrosc. 2012. Vol. 2012. 983523. doi 10.1155/2012/983523
8. *Beletskaya I.P., Cheprakov A.V.* // Chem. Rev. 2000. Vol. 100. P. 3009. doi 10.1021/cr9903048
9. *Biffis A., Centomo P., Del Zotto A., Zecca M.* // Chem. Rev. 2018. Vol. 118. P. 2249. doi 10.1021/acs.chemrev.7b00443
10. *Corbet J.P., Mignani G.* // Chem. Rev. 2006. Vol. 106. P. 2651. doi 10.1021/cr0505268
11. *Miftakhov M.S., Torosyan S.A., Gimalova F.A., Khursan S.L., Nuriakhmetova Z.F., Shchurik E.V., Kraevaya O.A., Shestakov A.F., Troshin P.A.* // Polymer Chem. 2023. Vol. 14. P. 4986. doi 10.1039/d3py00893b.

12. *Торосян С.А., Загитов В.В., Гималова Ф.А., Ерастов А.С., Мифтахов М.С.* // ЖОрХ. 2018. Т. 54. С. 909; *Torosyan S.A., Gimalova F.A., Zagitov V.V., Erastov A.S., Miftakhov M.S.* // Russ. J. Org. Chem. 2018. Vol. 54. P. 912. doi 10.1134/S1070428018060131
13. *Spencer A.* // J. Organometal. Chem. 1984. Vol. 265. P. 323. doi 10.1016/0022-328X(84)80097-2
14. *Stephan M.S., Teunissen A.J.J.M., Verzijl G.K.M., De Vries J.G.* // Angew. Chem. Int. Ed. 1998. Vol. 37. P. 662. doi 10.1002/(SICI)1521-3773(19980316)37:5<662::AID-ANIE662>3.0.CO;2-0

Key Blocks for Constructing π-Conjugated Systems Based on Thieno[3,2-*b*]pyrroles

S. A. Torosyan[a], Z. F. Nuriakhmetova[a], A. N. Lobov[a], and F. A. Gimalova[a,*]

[a] *Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences, Ufa, 450054 Russia*
**e-mail: fangim@anrb.ru*

Received March 15, 2024; revised April 24, 2024; accepted April 26, 2024

Cross-coupling products with isobutyl acrylate were obtained by the Heck reaction based on dibromides of methyl esters of 4-methyl- and 4-benzyl-4*H*-thieno[3,2-*b*]pyrrole-5-carboxylic acids.

Keywords: methyl 4-methyl(benzyl)-4*H*-thieno[3,2-*b*]pyrrole-5-carboxylates, dibromides, *i*-butyl acrylate, cross-coupling reactions