

Thio-1 chromannones 5,8-disubstituées  
et synthèses dans la série du thiéno[4,3,2-*de*]thiochromanne

*Adolfo Ricci, Dante Balucani et Giuliano Grandolini*

Istituto di chimica farmaceutica e tossicologica-Universita degli Studi  
Perugia-Italie

Reçu le 4 Septembre 1973

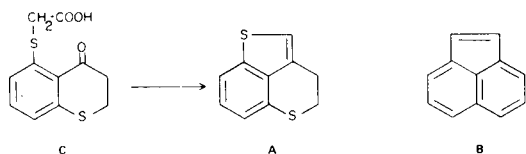
Dans le but d'accéder à la structure thiéno[4,3,2-*de*]thiochromanne nous avons synthétisé divers dérivés disubstitués en 5,8 de la thio-1 chromannone-4. Les produits ainsi obtenus et les intermédiaires de synthèse ont été examinés en résonance magnétique nucléaire. Les structures ont été confirmées soit par cette voie, soit par voie chimique pour aboutir à des composés déjà décrits.

Depuis longtemps nous nous sommes intéressés à la préparation de nouveaux systèmes hétérocycliques soufrés et, plus précisément, à la synthèse de certains dérivés dans lesquels le cycle thiophénique est lié directement et de diverses façons au cycle thiopyrane.

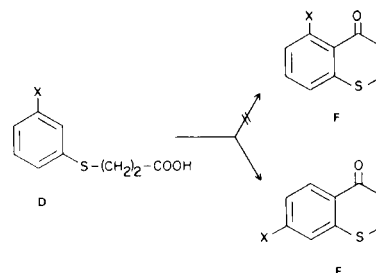
Nous avons décrit des dérivés de la thiéno[3,4-*b*]thiopyrannone-4 (1), du thiéno[2,3-*b*]thiochromanne et de son isomère le thiéno[3,4-*b*]thiochromanne (2) et enfin du thiéno[3,2-*c*]thiochromanne et du thiéno[3,2-*b*]isothiochromanne (3).

Dans ce travail, nous rapportons les résultats obtenus pour la synthèse de dérivés thiophéniques du thiochromanne de type **A**, où le cycle pentagonal est lié aux 2 carbones voisins des 2 cycles hexagonaux; ce nouveau système peut être considéré comme un analogue soufré de l'acénaphthène **B**.

Nous décrivons les thio-1 chromannones, disubstituées dans les positions 5 et 8, qui sont les matières premières nécessaires pour réaliser cette synthèse. En effet, pour aboutir au thiéno[4,3,2-*de*]thiochromanne cherché, il était indispensable d'obtenir une thio-1 chromannone du type **C**, possédant en position 5 une chaîne thioglycolique: la formation de l'anneau thiophénique pouvant se faire par déshydratation entre les atomes d'hydrogène du méthylène de cette chaîne et l'oxygène du carbonyle du cycle thiopyranique, selon une technique que nous avons largement expérimentée (4).



Cependant, la synthèse d'un acide du type **C** est longue et difficile à réaliser car la cyclisation d'un acide arylthiopropionique de type **D**, quelle que soit la nature du substituant X, conduit, presque exclusivement, à une thiochromannone substituée en 7 du type **E**, au lieu de l'isomère substitué en 5 de type **F**.



Pour ces raisons, nous avons préféré recourir à la préparation d'un intermédiaire qui permettait un type univoque de cyclisation, possédant par rapport à X, un second substituant "en para".

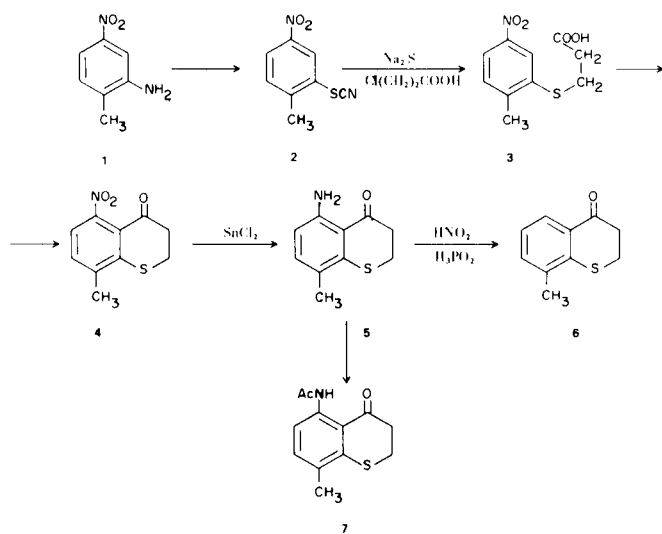
La méthyl-2 nitro-5 aniline (1) par réaction de Sandmeyer avec le sulfocyanure de cuivre conduit au méthyl-2 nitro-5 thiocyanatobenzène (2). La préparation de ce dernier composé, déjà connu (5), a nécessité certaines modifications techniques qui ont rendu plus facile la réaction et ont beaucoup augmenté les rendements.

Le dérivé thiocyanato **2** a été réduit par le mono-sulfure de sodium à chaud et la solution obtenue a été condensée en milieu aqueux alcalin avec l'acide  $\beta$ -chloro propionique: on obtient, ainsi, avec d'excellents rendements l'acide méthyl-2 nitro-5 phénylthiopropionique (3), lequel, par cyclisation à l'aide de l'acide polyphosphorique à température contrôlée, nous a fourni la nitro-5 méthyl-8 thio-1 chromannone-4 (4).

La structure de ce composé a été examinée à l'aide de ses spectres IR et RMN: le premier laisse apparaître distinctement la bande du carbonyle à  $1710\text{ cm}^{-1}$ , le second relevé dans le deutériochloroforme montre d'une part un multiplet à  $\delta$  2,90-3,40 (système  $A_2B_2$  de l'enchaînement  $S-CH_2-CH_2$ ) et un doublet à  $\delta$  2,35 ( $J_{CH_3, H_8} = 0,7$  cps) et d'autre part un doublet et un quadruplet, l'ensemble étant centré à 7,25, correspondant au système AB formé par les deux protons aromatiques  $H_6$  et  $H_7$  ( $\delta_{H_6} = 7,18 - \delta_{H_7} = 7,31 - J_{6,7} = 8$  cps -  $J_{H_8, CH_3} = 0,7$  cps). Le fait que le proton en ortho du groupement  $NO_2$  soit davantage blindé que celui en ortho du méthyle nous a conduit à ne pas admettre le spectre de RMN comme une preuve de structure suffisante.

En effet, la cyclisation aurait pu éventuellement s'accompagner de la migration du groupement  $CH_3$  pour conduire par exemple à une thiochromanone substituée en 5,6 qui aurait pu donner un spectre du même type.

Afin de prouver chimiquement la structure, la supposée nitro-5 méthyl-8 thiochromanone (**4**) a donc été réduite par le chlorure stanneux en l'amine **5**, et cette dernière désaminée en décomposant son sel de diazonium avec l'acide hypophosphoreux. On aboutit de cette façon avec de très bons rendements, à une cétone, qui, compte tenu de son point de fusion ( $65^\circ$ ), celui de sa semicarbazone ( $245^\circ$ ), et de son spectre RMN se révèle être le méthyl-8 thiochromanone (**6**), déjà connue (6). Le spectre de **6** montre en effet, très clairement les signaux de trois protons aromatiques vicinaux apparaissant comme un système ABX; on peut distinguer parmi ceux-ci, celui qui est en "peri" du CO à  $\delta$  8,00 et les deux autres entre  $\delta$  6,95 et 7,35; le méthyle est régulièrement situé à  $\delta$  2,30 et la chaîne  $S-CH_2-CH_2$  a  $\delta$  2,80-3,30.

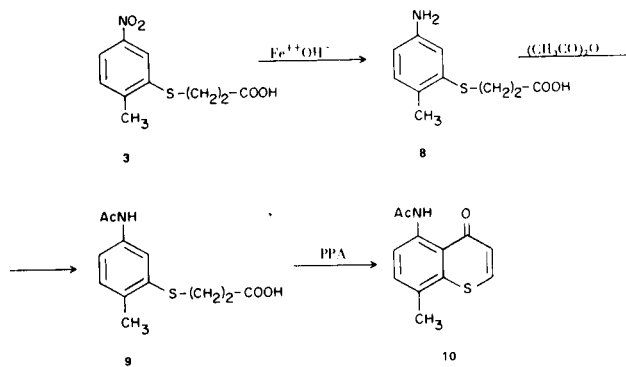


Les rendements de la cyclisation de **3** en **4** n'étant pas très élevés, nous avons suivi une voie différente, visant à

obtenir directement l'amine **5**: le nitro-acide **3** a donc été réduit en aminoacide **8**, le groupement  $NH_2$  a été acétylé et on a tenté la cyclisation avec le PPA sur l'acétylamino-acide **9**. En effet la cyclisation peut être considérée comme une réaction électrophile et donc, un tel type de réaction sur la position 6, aurait dû être beaucoup favorisé par la présence en 5 d'un groupement donneur d'électrons, tel que le groupement  $NHCOCH_3$ .

Mais par cyclisation de **9** avec le PPA, on a obtenu avec des rendements de 20-30%, le dérivé **10** qui se montre différent du composé **7** provenant de l'acétylation de **5**: l'analyse élémentaire et surtout, les spectres RMN des deux acétylamino **7** et **10** montrent que **10** est le dérivé deshydrogéné en 2,3.

Le spectre de **7** présente, en effet, les signaux:  $\delta$  2,20-2,25 ( $CH_3$  et  $COCH_3$ ), deux doublets à  $\delta$  7,21 et  $\delta$  8,37 (quadruplet AB,  $J = 8,5$ ) attribuables à deux protons aromatiques et à  $\delta$  2,90-3,30 un massif de 4H caractéristique de la chaîne  $CH_2-CH_2$ . Le spectre du composé **10** par contre, quoique présentant les mêmes signaux  $CH_3$  et  $COCH_3$ , et deux protons aromatiques, (bien qu'un peu déplacés vers les champs faibles) ne présente aucun signal attribuable à la chaîne  $-CH_2-CH_2-$ ; il montre, par contre, deux doublets à  $\delta$  6,92 et 7,78 (quadruplet 2 AB) attribuables à deux autres protons aromatiques, qui correspondent évidemment, à la chaîne  $-S-CH=CH-C-$ .



Pour ces raisons nous avons employé l'aminothiochromanone **5**, pour la synthèse du thiéno[4,3,2-*de*]-thiochromanne: ce composé, par réaction de Sandmeyer avec le sulfocyanure de cuivre nous a fourni la thio-cyanato-5 méthyl-8 thiochromanone (**11**), avec des rendements de 45-50%.

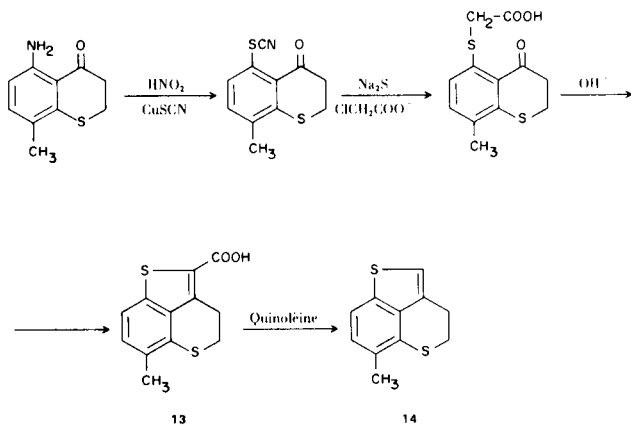
Les rendements de la réaction suivante, qui était la réduction par le monosulfure de sodium du groupement thiocyanate en thiol et condensation de la solution avec le chloroacétate de sodium ont été beaucoup plus bas, en effet le dérivé thioglycolique **12** se forme à partir de **11** avec des rendements de l'ordre de 15 à 20%.

Par bref chauffage au bain marie de **12** avec une solution concentrée de potasse, on obtient l'acide **13**, qui a été purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice. Cette réaction se solde aussi par de mauvais rendements: ceci est évidemment imputable aux positions défavorables à l'élimination d'eau entre le méthylène du groupement  $-S-CH_2-COOH$  et le carbonyle de l'anneau thiopyranique. Dans notre cas, en effet, le carbonyle est presque perpendiculaire au noyau benzénique et donc, l'anion  $-S-CH_2-COO^-$  a peu de possibilités de réaliser la déshydratation nécessaire à la formation du cycle thiophénique.

Le spectre RMN de l'acide **13** correspond à la structure présumée: il montre un système  $A_2 B_2$ ,  $\delta$  3.05 et 3.71 ( $J = 6.00$ ), attribuable au groupement  $S-CH_2-CH_2$ , un système AB,  $\delta_A$  7.16 et  $\delta_B$  7.51 ( $J = 8.50$  cps), référable à deux protons aromatiques et le signal du  $CH_3$  fixé au cycle aromatique à  $\delta$  2.29.

La décarboxylation de l'acide **13** par chauffage avec la quinoléine et le chromite de cuivre, nous a fourni, encore avec de mauvais rendements, le thiéno[4,3,2-*de*]thiochromanne **14**, dont la structure a été confirmée par l'analyse élémentaire et le spectre RMN qui montre en effet, un aspect franchement différent de celui de l'acide **13**, par la présence d'un proton aromatique à plus de  $\delta$  7.00.

La cyclisation de l'acide **12** a été aussi essayée par brève ébullition avec l'anhydride acétique; dans ce cas, cependant on obtient, toujours avec de mauvais rendements (10% environ), un mélange que nous n'avons pas pu séparer, qui contient le composé **14** et un autre produit, qui doit être, probablement le dérivé deshydrogéné sur les positions 2,3; le spectre RMN montre en effet une multiplicité de signaux complexes dans la région comprise entre  $\delta$  6.90 et  $\delta$  7.25.



## PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN ont été mesurés sur un appareil Varian HA 100 MHz. Les déplacements chimiques sont exprimés en  $\delta$  ppm par rapport au tétraméthylsilane, utilisé comme référence interne.

### Méthyl-2 nitro-5 thiocyanato benzène (2).

On diazote à  $0^\circ$  une solution de 20 g. de méthyl-2 nitro-5 aniline (**1**) (7) dans 200 ml d'acide sulfurique dilué (1:5) en ajoutant goutte à goutte, la solution aqueuse de 10 g de nitrite de sodium.

La solution du sel de diazonium est alors ajoutée à une solution aqueuse, très concentrée, de 16 g de sulfocyanure de cuivre et de 20 g de sulfocyanure de potassium. On laisse à la température ambiante pour une nuit, on chauffe au bain mair, dilue à l'eau et après refroidissement, on essore, on sèche à l'air et on extrait par le chloroforme. La solution est séchée et le solvant est chassé sous vide. Le résidu ( $F = 70^\circ$ ) est suffisamment pur pour les opérations ultérieures.

### Acide méthyl-2 nitro-5 phénylthiopropionique (3).

A la solution chaude de 20 g de **2** dans l'éthanol, on ajoute par portions, une solution aqueuse, concentrée, de 30 g, de sulfure de sodium. Le mélange est chauffé à l'ébullition 3-4 heures. On chasse l'alcool, dilue à l'eau et la solution limpide (si elle n'est pas limpide on extrait les impuretés à l'éther) est décolorée. On ajoute alors la solution aqueuse de 12 g d'acide chloropropionique et 18 g de bicarbonate de sodium. On chauffe au reflux une heure, on décolore encore la solution, et, après refroidissement, on acidifie avec de l'acide chlorhydrique dilué. On essore, lave à l'eau et on dissout le précipité dans une solution chaude de bicarbonate de sodium; la solution limpide et décolorée est enfin acidifiée. On essore et cristallise dans le méthanol: aiguilles jaunes  $F = 135^\circ$ .

Analyse  $C_{10}H_{11}NO_4S$ : Calc. %: C 49.79; H 4.60; N 5.81; S 13.30. Tr. %: C 49.68; H 4.45; N 5.73; S 13.34.

### Nitro-5 méthyl-8 thiochromanone-4 (4).

On chauffe à  $70-80^\circ$  80 g d'acide polyphosphorique Fluka et on ajoute peu à peu en fine poudre 10 g d'acide **3**. On agite jusqu'à dissolution et le mélange rouge foncé est alors chauffé lentement jusqu'à  $90^\circ$ . On laisse une nuit à la température ambiante et on décompose sur de la glace. On essore, lave à l'ammoniaque et ensuite à l'eau et on cristallise dans l'éthanol. Aiguilles jaunes  $F = 98^\circ$ . Spectre IR: bande CO à  $1710\text{ cm}^{-1}$ ; Spectre RMN:  $CH_3 = 2.35$  ppm (d);  $H_6 = 7.18$  ppm (d);  $H_7 = 7.31$  ppm (d).

Analyse  $C_{10}H_9NO_3S$ : Calc. %: C 53.81; H 4.06; N 6.28; S 14.36. Tr. %: C 53.54; H 4.07; N 6.20; S 14.45.

### Amino-5 méthyl-8 thiochromanone-4 (5).

A la solution de 30 g de chlorure d'étain dans 50 ml d'acide chlorhydrique, on ajoute peu à peu 10 g de nitrothiochromanone **4** en fine poudre, en chauffant le mélange au bain marie à  $70-80^\circ$ . On a rapidement une solution totalement rouge-brun, qui est concentrée à demi-volume et refroidie; le sel d'étain de l'amine cristallisé, est essoré et dissout dans l'eau; la solution décolorée par le charbon est alors alcalinisée à froid par la soude à 20%. On essore le produit cristallin jaune, lave et recristallise dans le méthanol: prismes orange  $F = 88^\circ$ .

Analyse:  $C_{10}H_{11}NOS$ : Calc. %: C 62.16; H 5.74; N 7.25; S 16.61. Tr. %: C 61.94; H 5.72; N 7.18; S 16.70.

L'acétamino-5 méthyl-8 thiochromannone-4 (**7**) obtenu par action de l'anhydride acétique (1 ml pour 1 g de **5**) cristallise dans l'éthanol en aiguilles jaune clair  $F = 166^\circ$ ; Spectre RMN (deutérochloroforme):  $\text{CH}_3 = 2.20$  ou  $2.25$  ppm;  $\text{COCH}_3 = 2.25$  ou  $2.20$  ppm (s);  $\text{H}_6 = 8.37$  ppm (d);  $\text{H}_7 = 7.21$  ppm (d);  $\text{NH} = 12.00$  (large singulet chélate avec le carbonyle en 4);  $\text{CH}_2\text{-CH}_2 = 2.90$ ;  $3.30$  ppm (m).

Analyse:  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}$ : Calc. %: C 61.27; H 5.57; N 5.96; S 13.64. Tr. %: C 61.45; H 5.61; N 5.87; S 13.80.

#### Méthyl-8 thiochromannone-4 (**6**).

La solution de 2 g d'amine **5** dans une solution aqueuse diluée de 3 ml d'acide chlorhydrique concentré, est diazotée à  $0^\circ$  par 0.8 g de nitrite de sodium dissous dans un peu d'eau. La solution du sel de diazonium ainsi obtenue est décomposée en une nuit avec 2 ml d'acide hypophosphoreux à 50%. On chauffe à  $60\text{-}70^\circ$ , on refroidit, essore, lave et cristallise dans le méthanol aqueux: paillettes jaune-or  $F = 65^\circ$  (**6**).

La semicarbazone cristallise dans l'éthanol en prismes incolores.  $F = 245^\circ$  (**6**); Spectre RMN (deutérochloroforme):  $\text{H}_5 = 8.00$ ;  $\text{H}_6, \text{H}_7 = 6.95\text{-}7.35$  ppm (m);  $\text{CH}_3 = 2.30$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2 = 2.80\text{-}3.30$  ppm (m).

#### Acide méthyl-5 amino-5 phénylthiopropionique (**8**).

A la solution de 10 g du nitroacide **3** dans l'ammoniaque on ajoute, peu à peu une solution aqueuse de 81 g de sulfate ferreux cristallisé, en ayant soin de rester en milieu très alcalin. On laisse le mélange noir trois heures à la température ambiante, essore concentré sous vide la solution, décolore et amène à pH 6 avec de l'acide acétique: le précipité cristallin est essoré et lavé avec un peu d'eau, puis cristallisé dans l'eau bouillante. Aiguilles jaune clair  $F = 138^\circ$ .

Analyse  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}$ : Calc. %: C 56.86; H 6.20; N 6.63; S 15.20. Tr. %: C 56.80; H 6.17; N 6.60; S 15.07.

L'acétylamino **9** cristallise dans le méthanol aqueux. Aiguilles incolores  $F = 157^\circ$ . Spectre RMN (diméthylsulfoxyde-déutérié):  $\text{COCH}_3 = 2.05$  ppm (s);  $\text{CH}_3 = 2.24$  ppm (s)  $\text{CH}_2\text{-CH}_2 = 2.50\text{-}3.20$  ppm (m);  $\text{H}_3 = 7.04$  ppm (d)  $\text{H}_4 = 7.35$  ppm double doublet;  $\text{H}_6 = 7.56$  ppm (d) (système ABX,  $J_{AB} = 8.50$  cps;  $J_{AX}$  et  $J_{BX} = 2.00$  cps);  $\text{NH} = 9.74$  ppm (s).

Analyse  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{S}$ : Calc. %: C 56.91; H 5.97; N 5.53; S 12.68. Tr. %: C 57.03; H 6.05; N 5.40; S 12.56.

#### Acétylamino-5 méthyl-8 thiochromannone-4 (**10**).

La deshydratation de l'acétylaminoacide **9** est faite avec le PPA dans les mêmes conditions que celles décrites pour **4**.

Le composé **10** cristallise dans l'éthanol: aiguilles jaunes  $F = 164^\circ$ . Spectre RMN (deutérochloroforme):  $\text{COCH}_3 = 2.22$  ou  $2.41$  ppm (s)  $\text{CH}_3 = 2.41$  ou  $2.22$  ppm (s);  $\text{H}_6 = 8.77$  ppm (d);  $\text{H}_7 = 7.40$  ppm (d);  $\text{H}_2 = 6.92$  ppm (d);  $\text{H}_3 = 7.78$  ppm (d).

Analyse  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}$ : Calc. %: C 61.80; H 4.75; N 6.01; S 13.72. Tr. %: C 61.87; H 4.78; N 5.78; S 13.69.

#### Thiocyanato-5 méthyl-8 thiochromannone-4 (**11**).

Une solution chlorhydrique de 10 g de l'amine **5** est diazotée à  $0^\circ$  avec 3.8 g de nitrite de sodium, et ensuite, décomposée avec 6.5 g de sulfocyanure de cuivre dissout dans la solution aqueuse, très concentrée, de 12 g de sulfocyanure de potassium. On abandonne le mélange réactionnel pour quelques heures, chauffe au bain marie essore à froid et on extrait trois fois avec l'éthanol bouillant. Les solutions éthanologiques sont réunies, décolorées et concentrées et le produit obtenu est purifié encore par cristallisation dans l'éthanol. Aiguilles jaune clair  $F = 126^\circ$ .

Analyse  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NOS}_2$ : Calc. %: C 56.17; H 3.86; N 5.96; S 27.29. Tr. %: C 55.98; H 3.84; N 5.89; S 27.39.

#### Acide [(méthyl-8 oxo-4 thiochromannyl-5)thio]acétique (**12**).

A la solution éthanologique chaude de 10 g du thiocyanato **11** on ajoute par portions, 30 g de monosulfure de sodium dissous dans un peu d'eau. On fait bouillir pendant deux heures, on chasse l'éthanol sous vide et à la solution aqueuse résiduelle décolorée on ajoute une solution aqueuse de 4 g d'acide chloracétique et de 7 g de bicarbonate de sodium. On chauffe à ébullition pendant une demi-heure. Après refroidissement on décolore (si la solution n'est pas limpide on extrait à l'éther les traces d'impuretés) et, enfin, on acidifie avec de l'acide chlorhydrique dilué. Le produit brut est repris par une solution de bicarbonate de sodium, la solution est décolorée et, après refroidissement, acidifiée. L'acide **12** cristallise dans le méthanol aqueux: fines aiguilles jaune clair  $F = 171^\circ$ .

Analyse  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}_2$ : Calc. %: C 53.73; H 4.51; S 23.93. Tr. %: C 53.60; H 4.43; S 23.94.

#### Acide méthyl-6 thiéno[4,3,2-*de*]thiochromanne-carboxylique-2 (**13**).

Le mélange de 5 g d'acide **12** et 6.8 ml de solution à 40% de potasse est chauffé à  $80\text{-}90^\circ$  pendant 15-20 minutes; on refroidit essore le sel de potassium de l'acide **13**, le suspend dans un peu d'eau et d'acide chlorhydrique dilué. Le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice en éluant avec un mélange chloroforme-méthanol (96:4). On cristallise dans le méthanol: prismes jaune  $F = 242^\circ$ . Spectre RMN (pyridine- $d_5$ ):  $\text{CH}_2\text{-CH}_2 = 2.95\text{-}3.80$  ppm (m);  $\text{CH}_3 = 2.29$  ppm (s);  $\text{H}_7 = 7.16$  ppm (d);  $\text{H}_8 = 7.51$  ppm (d).

Analyse  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2$ : Calc. %: C 57.60; H 4.03; S 25.65. Tr. %: C 57.42; H 4.06; S 25.27.

#### Méthyl-6 thiéno[4,3,2-*de*]thiochromanne (**14**).

On chauffe à ébullition pendant quelques heures dans la quinoléine l'acide **13** avec une petite quantité de chromite de cuivre; on chasse les 2/3 du solvant et on verse sur de l'acide chlorhydrique. On essore, lave à l'eau, à l'ammoniaque, encore à l'eau, sèche et cristallise plusieurs fois dans l'éther de pétrole léger. Prismes jaune pale.  $F = 65^\circ$ . Spectre RMN (deutérochloroforme):  $\text{CH}_3 = 2.37$  ppm (s),  $\text{CH}_2\text{-CH}_2 = 3.00\text{-}3.30$  ppm (m);  $\text{H}_2 = 7.00$  ppm (triplet élargi à cause du couplage allylique avec le  $\text{CH}_2$  en trois);  $\text{H}_7 = 7.19$  ppm (d);  $\text{H}_8 = 7.46$  ppm (d).

Analyse  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{S}_2$ : Calc. %: C 64.07; H 4.89; S 31.04. Tr. %: C 63.72; H 5.12; S 31.21.

Ce travail a été fait grâce à l'aide financière du CNR - Rome.

#### BIBLIOGRAPHIE

- (1) A. Ricci, N. P. Buu-Hoi, P. Jacquignon, et A. Croisy, *J. Chem. Soc. (C)*, 45 (1968).
- (2) A. Ricci, A. Fravolini et D. Balucani, *Ann. Chim. (Rome)*, 58, 1238 (1968).
- (3) A. Ricci, D. Balucani, C. Rossi et A. Croisy, *Bull. Sci. Fac. Chim. Ind. (Bologna)*, 27, 279 (1969).
- (4) A. Ricci et Alii, *Ann. Chim. (Rome)*, 43, 323 (1953); *ibid.*, 45, 172 (1957).
- (5) F. Challenger et A. T. Peters, *J. Chem. Soc.*, 1364 (1928).
- (6) P. Cagniant et D. Cagniant, *Compt. Rend.*, 253, 1702 (1961).
- (7) O. L. Brady et P. N. Williams, *J. Chem. Soc.*, 117, 1138 (1920).

English Summary.

With the aim of obtaining the thieno[4,3,2-*de*]thiochromane structure, various 5,8-disubstituted derivatives of [1]thiochromanone have been synthesized. The structures of the compounds thus obtained and of the intermediates used in their syntheses were confirmed by nmr spectroscopy or by chemical procedures.