

P. Netchitailo, Bernard Decroix, Jean Morel et Paul Pastour

Institut Scientifique de Haute-Normandie, Laboratoire de Chimie Organique Hétérocyclique,
76130 Mont-Saint-Aignan, France

Reçu le 18 Février 1977

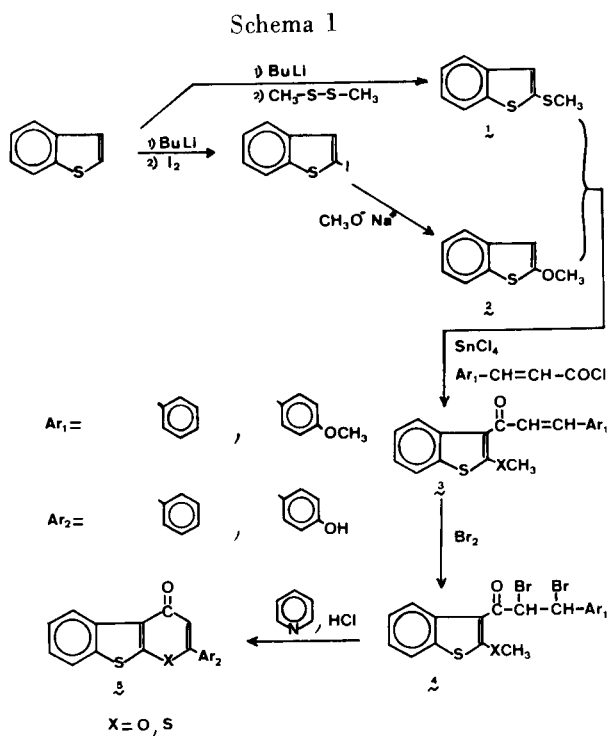
Nous décrivons les premières synthèses d'aryl-2 benzo[4,5]thiéo[2,3-*b*]pyrannone-4 et d'aryl-2 benzo[4,5]thiéo[3,2-*b*]pyrannone-4 à partir du benzo[4,5]thiophène, et étendons ces cyclisations pour obtenir des hétérologues des xanthones.

J. Heterocyclic Chem., 15, 337 (1978)

Dans un précédent travail (1), nous avons synthétisé des composés du type flavone, xanthone en série thiophénique; nous avons étendu ces réactions en utilisant comme agent de cyclisation le chlorhydrate de pyridinium anhydre.

A partir de l'iodo-2 benzo[4,5]thiophène sont obtenus, soit le thiométhyl-2 benzo[4,5]thiophène (1), par action du butyllithium et du diméthyl disulfure, soit le méthoxy-2 benzo[4,5]thiophène (2) résultant de l'action du méthylate de sodium.

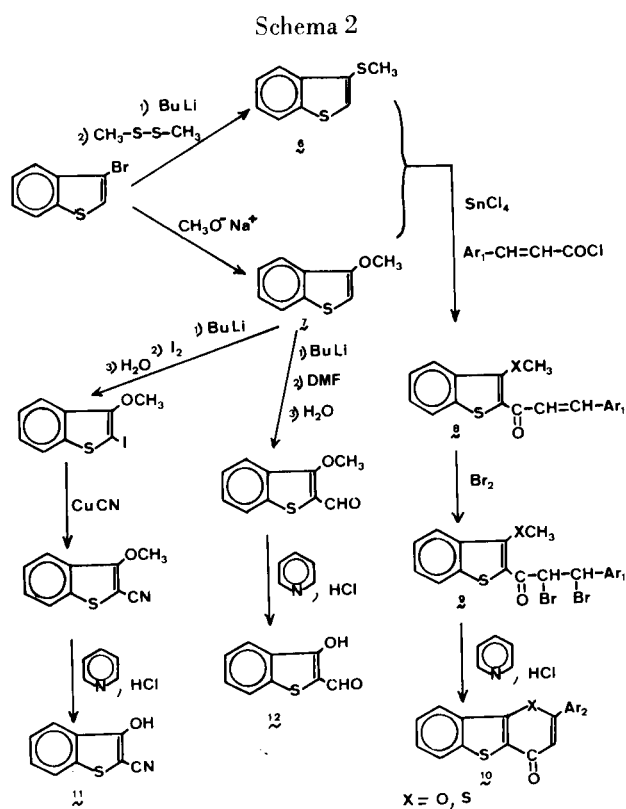
Nous obtenons par réaction de chlorures d'acides sur les composés (1) et (2) les chalcones (3) qui, bromées, donnent les composés (4), ceux-ci traités par le chlorhydrate de pyridinium conduisent aux pseudo flavones.



Les thiopyrannones ont été synthétisés avec des rendements proches de ceux enregistrés dans le cas des pyrannones. Le méthoxy-3 benzo[4,5]thiophène (7) est le résultat de l'action du méthylate de sodium sur le bromo-3 benzo[4,5]thiophène, sur ce dernier, la réaction du butyllithium suivie de celle du diméthyl disulfure conduit au thiométhyl-3-benzo[4,5]thiophène (6).

D'une manière analogue, nous obtenons comme pré-

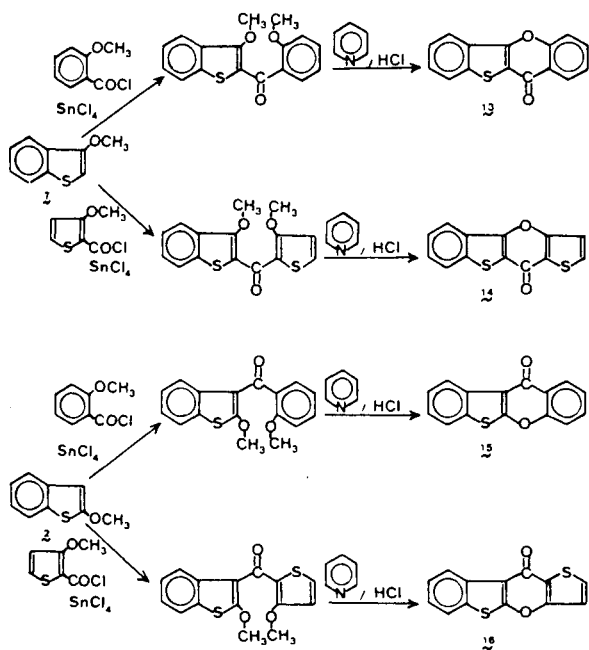
cédemment les aryl-2 benzo[4,5]thiéo[3,2-*b*]pyrannones-4 (10) à partir des chalcones (8).



Les rendements dans les deux séries sont comparables bien que la réaction de Friedel et Crafts ait lieu plus facilement en position -3 qu'en position -2. Pour préparer des coumarines dans cette série, nous avons synthétisé les cyano-2 hydroxy-3 et formyl-2 hydroxy-3 benzo[4,5]thiophènes (11) et (12). Le formyl-2 hydroxy-3 benzo[4,5]thiophène (12) semble n'être obtenu à ce jour que par conversion microbienne de produits pétroliers (3).

Une extension des synthèses déjà décrites nous a amené à synthétiser des composés du type "xanthone". Par action de chlorures d'acides orthométhoxylés sur la position α du méthoxy-3 benzo[4,5]thiophène (7) ou sur la position β du méthoxy-2 benzo[4,5]thiophène (2) en présence de chlorure stannique, nous obtenons les cétones correspondantes. Grâce à ses propriétés désalkylantes et deshydratantes le chlorure de pyridinium nous a permis

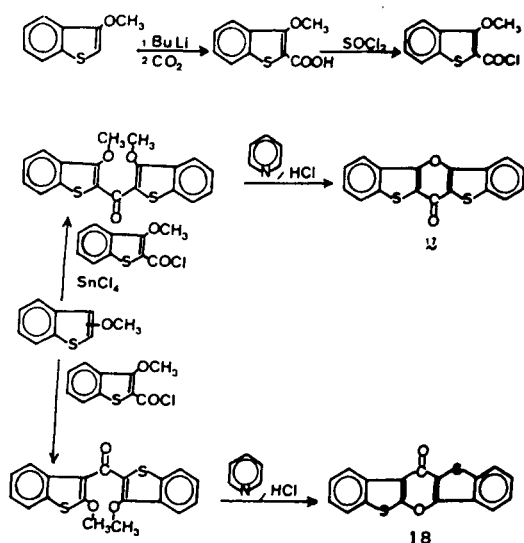
Schema 3



de réaliser la cyclisation en "xanthones" correspondantes. Les rendements de ces séquences sont toujours supérieurs à 50%.

Afin de compléter cette étude, nous avons été amenés à synthétiser l'acide méthoxy-3 benzo[4,5]thiophène carboxylique-2 et son chlorure. L'acide est obtenu par action du butyllithium puis de l'anhydride carbonique sur le méthoxy-3 benzo[4,5]thiophène (7). L'action d'un excès de chlorure de thionyle sur l'acide de méthoxy-3 benzo[4,5]thiophène carboxylique-2 conduit au chlorure d'acide. L'action de ce composé puis celle du chlorure de pyridinium conduit comme précédemment aux composés de type xanthone.

Schema 4



PARTIE EXPERIMENTALE

Méthylthio-2 benzo[4,5]thiophène (1).

L'action du butyllithium, puis du diméthyl disulfure à -70° sur le benzothiophène dans l'éther anhydre fournit le composé recherché. Ce composé a été obtenu avec un rendement de 65%, Eb = 147° (1 mm Hg); rnm (deutériochloroforme) δ ppm: 2,50 (singlet).

Méthoxy-2 benzo[4,5]thiophène (2).

L'action du butyllithium puis de l'iode à -70° sur le benzothiophène permet d'obtenir l'iodo-2 benzothiophène, qui traité par une solution de méthylate dans le méthanol dans l'éthanol à l'ébullition pendant 48 heures fournit le dérivé méthoxylé. Ce composé est obtenu avec un rendement de 75%, Eb = 115° (1 mm Hg); rnm (deutériochloroforme) δ ppm: 3,90 (singlet), 6,3 (singlet).

Synthèse de [méthylthio-2' benzo[4,5]thiényl-3']-1 aryl-3 propène-2 one-1 (3).

Le méthoxy-2 ou le méthylthio-2 benzothiophène (0,012 mole) et 0,012 mole de chlorure d'acide sont dissous dans 30 cm³ de benzène anhydre. Chlorure stannique (0,012 mole) est ajouté goutte à goutte. On observe un dégagement de chaleur ainsi que l'apparition d'un précipité rouge foncé. L'agitation est maintenue 1 heure. Le mélange est jeté dans 200 cm³ d'eau et est repris par du chloroforme additionné d'un peu d'acétone. La phase organique est lavée avec une solution d'acide chlorhydrique 2N, puis de soude 2N et enfin à l'eau jusqu'à neutralité. Ces composés sont recristallisés dans un mélange benzène-hexane.

[Méthoxy-2' benzo[4,5]thiényl-3']-1 phényl-3 propène-2 one-1.

Ce composé est obtenu avec un rendement de 3,2 g (90%); F = 103° ; ir (bromure de potassium) ν cm⁻¹: 3050 (=CH), 1650 (C=O), 1520 (OCH₃); rnm (deutériochloroforme) δ ppm: 4,00 (singlet), 7,35 (massif), 7,70 (singlet, 2 protons).

Anal. Calculé pour C₁₇H₁₄O₂S: C, 73,4; H, 4,8. Trouvé: C, 73,1; H, 5,0.

[Méthoxy-2' benzo[4,5]thiényl-3']-1 [méthoxy-4'' phényl]-3 propène-2 one-1.

Ce composé est obtenu avec un rendement de 3,15 g (85%), F = 105° ; ir (bromure de potassium) ν cm⁻¹: 3060 (CH=CH), 1645 (C=O), 1520 (OCH₃); rnm (deutériochloroforme) δ ppm: 3,75 et 4,05 (singlet), 6,35 (doublet J = 9 Hz), 7,55 (doublet J = 9 Hz), 7,70 (singlet, 2 protons).

Anal. Calculé pour C₁₈H₁₆O₃S: C, 70,3; H, 5,0. Trouvé: C, 69,9; H, 5,2.

[Méthylthio-2' benzo[4,5]thiényl-3']-1 phényl-3 propène-2 one-1.

Ce composé est obtenu avec un rendement de 3,1 g (75%), F = 96° ; ir (bromure de potassium) ν cm⁻¹: 1650 (C=O), 1400 (S-CH₃); rnm (deutériochloroforme) δ ppm: 2,6 (singlet), 7,35 (doublet J = 15,3 Hz), 7,35 (massif, 5 protons), 7,80 (doublet J = 15,3 Hz), 8,05 (singlet).

Anal. Calculé pour C₁₇H₁₄OS₂: C, 69,7; H, 4,6. Trouvé: C, 69,4; H, 4,8.

[Méthylthio-2' benzo[4,5]thiényl-3']-1 [méthoxy-4'' phényl]-3 propène-2 one-1.

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 2,5 g (61%), F = 115° ; ir (bromure de potassium) ν cm⁻¹: 1645 (C=O), 1515 (OCH₃), 1400 (SCH₃); rnm (deutériochloroforme) δ ppm: 2,55 et 3,75 (singlets), 6,85 (doublet J = 9 Hz), 7,35 (doublet J = 15,0 Hz), 7,5 (doublet J = 9 Hz), 7,80 doublet J = 15,0 Hz), 7,95 (singlet).

Anal. Calculé pour C₁₈H₁₆O₂S₂: C, 67,0; H, 4,7. Trouvé: C, 66,6; H, 5,0.

Synthèse de [méthoxy-2' benzo[4,5]thiényl-3']-1 aryl-3 dibromo-2,3 propanone-1 (4).

On dissout 0,005 mole de chalcone dans 50 cm³ d'acide acétique. Sont ajoutés dans 10 cm³ d'acide acétique 0,005 mole de brome. L'agitation est maintenue pendant 1 heure. Le mélange réactionnel est jeté sur 150 cm³ d'eau. Le précipité qui apparaît est filtré et séché. Ces dérivés bromés sont recristallisés dans un mélange benzène-hexane.

[Méthoxy-2' benzo[4,5]thiényl-3']-1 phényl-3 dibromo-2,3 propanone-1.

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 1,9 g (85%); $F = 142^\circ$; ir (bromure de potassium) ν cm⁻¹: 1650 (C=O), 1510 (OCH₃); rmn (deutériochloroforme) δ ppm: 4,25 (singulet), 5,50 (doublet $J = 12$ Hz), 6,2 (doublet $J = 12$ Hz), 7,35 (massif, 9 protons).

Anal. Calculé pour C₁₇H₁₄Br₂O₃S: C, 47,6; H, 3,1. Trouvé: C, 47,9; H, 3,4.

[Méthoxy-2' benzo[4,5]thiényl-3']-1 [méthoxy-4'' phényl]-3 dibromo-2,3 propanone-1.

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 2,2 g (95%), $F = 163^\circ$; ir (bromure de potassium) ν cm⁻¹: 1645 (C=O), 1510 (OCH₃); rmn (deutériochloroforme) δ ppm: 3,80 et 4,34 (singulet), 5,60 (doublet $J = 11,5$ Hz), 6,30 (doublet $J = 11,5$ Hz), 6,90 (doublet $J = 9$ Hz), 7,45 (doublet $J = 9$ Hz).

Anal. Calculé pour C₁₈H₁₆Br₂O₃S: C, 47,1; H, 3,30. Trouvé: C, 47,4; H, 3,7.

[Méthylthio-2' benzo[4,5]thiényl-3']-1 phényl-3 dibromo-2,3 propanone-1.

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 2,5 g (90%); $F = 139^\circ$; ir (bromure de potassium) ν cm⁻¹: 1640 (C=O), 1400 (SCH₃); rmn (deutériochloroforme) δ ppm: 2,65 (singulet), 5,70 (doublet $J = 11,2$ Hz), 6,05 (doublet $J = 11,2$ Hz), 7,4 (massif), 8,15 (singulet).

Anal. Calculé pour C₁₇H₁₄Br₂O₂S₂: C, 45,9; H, 3,0. Trouvé: C, 45,7; H, 2,9.

[Méthylthio-2' benzo[4,5]thiényl-3']-1 [méthoxy-4'' phényl]-3 dibromo-2,3 propanone-1.

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 2,6 g (90%); $F = 139^\circ$; ir (bromure de potassium) ν cm⁻¹: 1640 (C=O), 1520 (OCH₃), 1400 (SCH₃); rmn (deutériochloroforme) δ ppm: 2,7 et 3,85 (singulets), 5,70 (doublet $J = 11$ Hz), 6,05 (doublet $J = 11$ Hz), 6,9 (doublet $J = 9$ Hz), 7,4 (doublet $J = 9$ Hz), 8,2 (singulet).

Anal. Calculé pour C₁₈H₁₆Br₂O₂S₂: C, 45,6; H, 3,2. Trouvé: C, 45,4; H, 3,4.

Aryl-2, benzo[4,5]thiéno[2,3-*b*]pyrannone-4 (5).

Par chauffage de 0,002 mole de dérivé dibromé à douce ébullition avec 50 g de chlorure de pyridinium anhydre pendant 20 mn. Après refroidissement partiel le mélange est jeté sur 200 g de glace. Après extraction et traitement convenable les pyrannones sont recristallisées dans un mélange benzène-hexane ou dans un mélange diméthylformamide-eau.

Phényl-2, benzo[4,5]thiéno[2,3-*b*]pyrannone-4.

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 200 mg (50%); $F = 182^\circ$; ir (bromure de potassium) ν cm⁻¹: 1650 (C=O); rmn (deutériochloroforme) δ ppm: 6,85 (singulet), 7,5 et 7,75 (massifs, 9 protons).

Anal. Calculé pour C₁₇H₁₀O₂S: C, 73,4; H, 3,6. Trouvé: C, 73,1; H, 3,4.

[Hydroxy-4' phényl]-2 benzo[4,5]thiéno[2,3-*b*]pyrannone-4.

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 100 mg (25%); $F = 165^\circ$ (décomposition); ir (bromure de potassium) ν cm⁻¹: 3400 (OH), 1605 (C=O); rmn (DMSO-d₆) δ ppm: 6,85 (singulet), 6,90 (doublet $J = 8,7$ Hz), 7,50 (doublet $J = 8,7$ Hz), 10,15 (massif, 1 proton).

Anal. Calculé pour C₁₇H₁₀O₃S: C, 69,4; H, 3,4. Trouvé: C, 69,0; H, 3,5.

Phén-1,2 benzo[4,5]thiéno[2,3-*b*]thiopyrannone-4.

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 400 mg (60%); $F = 172^\circ$; ir (bromure de potassium) ν cm⁻¹: 1610 (C=O); rmn (deutériochloroforme) δ ppm: 7,25 (singulet), 7,50 (massif, 5 protons), 8,70 (massif, 4 protons).

Anal. Calculé pour C₁₇H₁₀O₂S₂: C, 69,4; H, 3,4. Trouvé: C, 69,2; H, 3,8.

[Hydroxy-4' phényl]-2 benzo[4,5]thiéno[2,3-*b*]thiopyrannone-4.

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 350 mg (50%); $F = 265^\circ$; ir (bromure de potassium) ν cm⁻¹: 3400 (OH), 1610 (C=O); rmn (DMSO-d₆) δ ppm: 6,85 (doublet $J = 8,6$ Hz), 7,1 (singulet), 7,55 (doublet $J = 8,6$ Hz), 8,8 (massif, 4 protons), 10,15 (massif, 1 proton).

Anal. Calculé pour C₁₇H₁₀O₂S₂: C, 65,8; H, 3,3. Trouvé: C, 65,5; H, 3,6.

Méthylthio-3 benzo[4,5]thiophène (6).

Le méthylthio-3 benzo[4,5]thiophène est synthétisé à partir du bromo-3 benzo[4,5]thiophène (4), par action du butyllithium suivi de celle du diméthyl disulfure à -70° dans l'éther anhydre. Ce composé a été obtenu avec un rendement de 65%; Eb/1 mm Hg: 151°; ir ν cm⁻¹: 2960 (CH₃), 1420 (SCH₃); rmn (deutériochloroforme) δ ppm: 2,5 (singulet), 7,35 (singulet).

Méthoxy-3 benzo[4,5]thiophène (7).

Le méthoxy-3 benzo[4,5]thiophène est obtenu à partir du bromo-3 benzo[4,5]thiophène par chauffage à reflux pendant 3 jours, dans une solution de méthylate de sodium dans le méthanol anhydre. Ce composé a été obtenu avec un rendement de 75%; Eb/0,8 mm Hg: 118°; [ir (Lames de chlorure de sodium) ν cm⁻¹: 2970 (CH₃), 1540 (OCH₃); rmn (deutériochloroforme) δ ppm: 3,85 (singulet), 7,25 (singulet).

[Méthoxy-3' benzo[4,5]thiényl-2']-1 aryl-3 propène-2 one-1 (8).

Le mode opératoire utilisé pour ces synthèses est identique à celui utilisé pour obtenir les composés (3).

[Méthoxy-3' benzo[4,5]thiényl-2']-1 phényl-3 propène-2 one-1.

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 2,4 g (84%); $F = 101^\circ$; ir (bromure de potassium) ν cm⁻¹: 1645 (C=O), 1520 (OCH₃), 760 (phényl); rmn (deutériochloroforme) δ ppm: 4,0 (singulet), 7,35 (massif), 7,70 (singulet, 2 protons).

Anal. Calculé pour C₁₈H₁₄O₂S: C, 73,5; H, 4,8. Trouvé: C, 73,2; H, 5,1.

[Méthoxy-3' benzo[4,5]thiényl-2']-1 [méthoxy-4'' phényl]-3 propène-2 one-1.

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 2,2 g (75%); $F = 94^\circ$; ir (bromure de potassium) ν cm⁻¹: 1645 (C=O), 1520 (OCH₃); rmn (deutériochloroforme) δ ppm: 3,75 et 4,05 (singulets), 6,85 (doublet $J = 9$ Hz), 7,55 (doublet $J = 9$ Hz), 7,70 (singulet, 2 protons).

Anal. Calculé pour C₁₉H₁₆O₃S: C, 70,4; H, 5,0. Trouvé: C, 70,7; H, 5,1.

[Méthylthio-3' benzo[4,5]thiényl-2']-1 phényl-3 propène-2 one-1.

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 2 g (60%); $F = 74^\circ$; ir (bromure de potassium) ν cm^{-1} : 1645 (C=O), 1595 (C=C), 760 (phényl); rnm (deutériochloroforme) δ ppm: 2,45 (singulet), 7,45 (doublet $J = 15,8$ Hz), 7,45 (massif aromatique), 8,20 (doublet $J = 15,8$ Hz).

Anal. Calculé pour $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{OS}_2$: C, 69,7; H, 4,6. Trouvé: C, 69,6; H, 4,9.

[Méthylthio-3' benzo[4,5]thiényl-2']-1 [méthoxy-4'' phényl]-3 propène-2 one-1.

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 2,7 g (90%); $F = 109^\circ$; ir (bromure de potassium) ν cm^{-1} : 1640 (C=O), 1595 (C=C), 1520 (OCH_3), 1420 (SCH_3); rnm (deutériochloroforme) δ ppm: 2,45 (singulet), 3,80 (singulet), 6,90 (doublet $J = 9$ Hz), 7,60 (doublet $J = 9$ Hz), 7,70 (doublet $J = 15,6$ Hz), 8,05 (doublet $J = 15,6$ Hz).

Anal. Calculé pour $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_2$: C, 67,1; H, 4,7. Trouvé: C, 67,0; H, 5,1.

[Méthoxy-3' benzo[4,5]thiényl-2']-1 aryl-3 dibromo-2,3 propanone-1 (9).

Ces composés ont été obtenus avec le même mode opératoire que pour la synthèse des [méthoxy-2' benzo[4,5]thiényl-3']-1 aryl-3 dibromo-2,3 propanone-1 (4).

[Méthoxy-3' benzo[4,5]thiényl-2']-1 phényl-3 dibromo-2,3 propanone-1.

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 2,4 g (92%); $F = 132^\circ$; ir (bromure de potassium) ν cm^{-1} : 1655 (C=O), 1515 (OCH_3), 760 (phényl); rnm (deutériochloroforme) δ ppm: 4,25 (singulet), 5,50 (doublet $J = 12$ Hz), 6,20 (doublet $J = 12$ Hz), 7,35 (massif aromatique).

Anal. Calculé pour $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{O}_2\text{S}$: C, 47,6; H, 3,1. Trouvé: C, 47,8; H, 3,5.

[Méthoxy-3' benzo[4,5]thiényl-2']-1 [méthoxy-4'' phényl]-3 dibromo-2,3 propanone-1.

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 2,3 g (85%); $F = 150^\circ$; ir (bromure de potassium) ν cm^{-1} : 1655 (C=O), 1515 (OCH_3); rnm (deutériochloroforme) δ ppm: 3,80 et 4,35 (singulets), 5,60 (doublet $J = 11,5$ Hz), 6,30 (doublet $J = 11,5$ Hz), 6,90 (doublet $J = 9$ Hz), 7,45 (doublet $J = 9$ Hz).

Anal. Calculé pour $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}_3\text{S}$: C, 47,1; H, 3,3. Trouvé: C, 47,4; H, 3,7.

[Méthylthio-3' benzo[4,5]thiényl-2']-1 phényl-3 dibromo-2,3 propanone-1.

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 2,4 g (85%); $F = 128^\circ$; ir (bromure de potassium) ν cm^{-1} : 1655 (C=O), 1415 (SCH_3), 760 (phényl); rnm (deutériochloroforme) δ ppm: 2,6 (singulet), 5,65 (doublet $J = 11,3$ Hz), 7,10 (doublet $J = 11,3$ Hz), 7,45 (massif aromatique).

Anal. Calculé pour $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{OS}_2$: C, 45,9; H, 3,0. Trouvé: C, 45,6; H, 3,4.

[Méthylthio-3' benzo[4,5]thiényl-2']-1 [méthoxy-4'' phényl]-3 dibromo-2,3 propanone-1.

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 2,4 g (85%); $F = 140^\circ$; ir (bromure de potassium) ν cm^{-1} : 1660 (C=O), 1510 (OCH_3), 1420 (SCH_3); rnm (deutériochloroforme) δ ppm: 2,6 (singulet), 3,85 (singulet), 5,70 (doublet $J = 11,5$ Hz), 6,90 (doublet $J = 8,6$ Hz), 7,10 (doublet $J = 11,5$ Hz), 7,50 (doublet $J = 8,6$ Hz).

Anal. Calculé pour $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_2$: C, 45,6; H, 3,2. Trouvé: C, 45,8; H, 3,7.

Aryl-2 benzo[4,5]thiéno[3,2-*b*]pyrannone-4 (10).

Ces composés ont été obtenus suivant le même mode opératoire que pour les aryl-2 benzo[4,5]thiéno[2,3-*b*]pyrannone-4 (5).

[Phényl-2 benzo[4,5]thiéno[3,2-*b*]pyrannone-4.

Ce composé a été préparé avec un rendement de 200 mg (55%); $F = 184^\circ$; ir (bromure de potassium) ν cm^{-1} : 1630 (C=O), 760 (phényl); rnm (deutériochloroforme) δ ppm: 6,85 (singulet), 7,5 (massif, 5 protons), 7,75 (massif, 4 protons).

Anal. Calculé pour $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$: C, 73,4; H, 3,6. Trouvé: C, 73,0; H, 3,9.

[Hydroxy-4' phényl]-2 benzo[4,5]thiéno[3,2-*b*]pyrannone-4.

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 150 mg (45%); $F = 290^\circ$; ir (bromure de potassium) ν cm^{-1} : 3400 (OH), 1635 (C=O), 760 (phényl); rnm (DMSO- d_6) δ ppm: 6,85 (singulet), 6,90 (doublet $J = 8,7$ Hz), 7,50 (doublet $J = 8,7$ Hz), 10,15 (massif).

Anal. Calculé pour $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S}$: C, 69,4; H, 3,4. Trouvé: C, 69,1; H, 3,5.

Phényl-2 benzo[4,5]thiéno[3,2-*b*]thiopyrannone-4.

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 200 mg (53%); $F = 177^\circ$; ir (bromure de potassium) ν cm^{-1} : 1610 (C=O), 755 (phényl); rnm (deutériochloroforme) δ ppm: 7,15 (singulet), 7,50 (massif aromatique).

Anal. Calculé pour $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{OS}_2$: C, 69,4; H, 3,4. Trouvé: C, 69,3; H, 3,2.

[Hydroxy-4' phényl]-2 benzo[4,5]thiéno[3,2-*b*]thiopyrannone-4.

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 250 mg (60%); $F = 270^\circ$; ir (bromure de potassium) ν cm^{-1} : 3400 (OH), 1590 (C=O), 760 (phényl); rnm (DMSO- d_6) δ ppm: 6,90 (doublet $J = 8,7$ Hz), 7,15 (singulet), 7,65 (doublet $J = 8,7$ Hz), 10,15 (massif).

Anal. Calculé pour $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2$: C, 65,8; H, 3,3. Trouvé: C, 65,6; H, 3,5.

Cyano-2 méthoxy-3 benzo[4,5]thiophène.

L'action du butyllithium puis de l'iode dans l'éther anhydre, sur le méthoxy-3 benzo[4,5]thiophène permet d'accéder à l'iodo-2 méthoxy-3 benzo[4,5]thiophène. Celui-ci est employé aussitôt, mis en solution dans de la pyridine à laquelle on ajoute 2 fois la quantité stoechiométrique de cyanure cuivrique. Le mélange est porté à ébullition pendant 4 heures; puis est jeté sur de la glace et acidifié. Après extraction et lavage des couches organiques puis évaporation, recristallisation dans un mélange benzène-hexane. Ce composé a été préparé avec un rendement de 60%; $F = 73^\circ$; ir (bromure de potassium) ν cm^{-1} : 2200 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1530 (OCH_3); rnm (deutériochloroforme) δ ppm: 4,25 (singulet), 7,55 ppm (massif, 4 protons).

Anal. Calculé pour $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OSN}$: C, 63,5; H, 3,7; N, 7,4. Trouvé: C, 63,3; H, 3,8; N, 7,7.

Cyano-2 hydroxy-3 benzo[4,5]thiophène (11).

Cinq cents mg de cyano-2 méthoxy-3 benzo[4,5]thiophène sont chauffés à douce ébullition dans 30 g de chlorure de pyridinium pendant 3 minutes. Le mélange partiellement refroidi est jeté dans 100 g de glace. Après extraction et traitement convenable le composé (11) est recristallisé dans un mélange benzène-hexane. Ce composé a été obtenu avec un rendement de 250 mg (55%); $F = 166^\circ$; ir (bromure de potassium) ν cm^{-1} : 3400 (OH), 2200 ($\text{C}\equiv\text{N}$); rnm (deutériochloroforme) δ ppm: 7,65 (massif, 4 protons), 12 (massif, 1 proton).

Anal. Calculé pour $\text{C}_9\text{H}_5\text{OSN}$: C, 61,7; H, 2,9; N, 8,0. Trouvé: C, 62,1; H, 3,2; N, 8,3.

Formyl-2 méthoxy-3 benzo[4,5]thiophène.

A 0,02 mole de méthoxy-3 benzo[4,5]thiophène dissous dans de l'éther anhydre on ajoute 0,02 mole de butyllithium. Après avoir agité 3 heures, 0,022 mole de diméthylformamide est ajouté au mélange. Après hydrolyse, extraction et traitement usuel on recueille le formyl-2 méthoxy-3 benzo[4,5]thiophène qui cristallise. La purification se fait par recristallisation dans un mélange benzène-hexane. Ce composé a été préparé avec un rendement de 2,8 g (70%); $F = 81^\circ$; ν (bromure de potassium) ν cm^{-1} : 1640 (C=O), 1530 (OCH₃); rnm (deutériochloroforme) δ ppm: 4,25 (singulet), 7,75 (massif, 4 protons).

Anal. Calculé pour C₁₀H₈O₂S: C, 59,1; H, 3,9. Trouvé: C, 59,3; H, 3,7.

Formyl-2 hydroxy-3 benzo[4,5]thiophène (12).

Le mode opératoire utilisé est identique à celui utilisé pour la synthèse du composé (11). Ce composé a été obtenu avec un rendement de 300 mg (63%); $F = 110^\circ$; ν (bromure de potassium) ν cm^{-1} : 3420 (OH), 1610 (C=O); rnm (deutériochloroforme) δ ppm: 7,75 (massif, 4 protons) 9,60 (singulet), 9,85 (massif, 1 proton).

Anal. Calculé pour C₉H₆O₂S: C, 60,7; H, 3,4. Trouvé: C, 60,3; H, 3,8.

Synthèse des cétone diméthoxylées.

Ces composés ont été obtenus suivant un mode opératoire identique à celui utilisé pour la synthèse des composés (3) et (8). [Méthoxy-3 benzo[4,5]thienyl-2][méthoxy-2 phényl] cétone.

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 2,4 g (71%); $F = 74^\circ$; ν (bromure de potassium) ν cm^{-1} : 2960 (CH₃), 1630 (C=O), 1510 (OCH₃); rnm (deutériochloroforme) δ ppm: 3,75 (singulet, 6 protons), 7,40 (massif, 8 protons).

Anal. Calculé pour C₁₇H₁₄O₃S: C, 68,5; H, 4,7. Trouvé: C, 68,2; H, 5,0.

[Méthoxy-3 benzo[4,5]thienyl-2] [méthoxy-3 thienyl-2] cétone.

Ce composé difficilement purifiable a été traité directement au chlorhydrate de pyridinium; ν cm^{-1} : 2960 (CH₃), 1605 (C=O), 1520 (OCH₃); rnm (deutériochloroforme) δ ppm: 3,80 (singulet, 2 protons), 6,80 (doublet $J = 6$ Hz), 7,50 (doublet $J = 6$ Hz).

[Méthoxy-2 benzo[4,5]thienyl-3] [méthoxy-2 phényl] cétone.

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 2,5 g (75%); $F = 121^\circ$; ν (bromure de potassium) ν cm^{-1} : 2980 (CH₃), 1620 (C=O), 1525 (OCH₃); rnm (deutériochloroforme) δ ppm: 3,65 et 3,75 (singulets), 7,40 (massif, 7 protons), 8,3 (massif, 1 proton).

Anal. Calculé pour C₁₇H₁₄O₃S: C, 68,5; H, 4,7. Trouvé: C, 68,1; H, 4,8.

[Méthoxy-2 benzo[4,5]thienyl-3] [méthoxy-3 thienyl-2] cétone.

Ce composé instable à la purification a été traité directement au chlorhydrate de pyridinium; ν cm^{-1} : 2920 (CH₃), 1585 (C=O), 1520 (OCH₃); rnm (deutériochloroforme) δ ppm: 3,80 et 3,80 (singulets), 6,85 (doublet, $J = 5,7$ Hz), 7,45 (doublet $J = 5,7$ Hz), 8,35 (massif, 1 proton).

Synthèse de composés du type "Xanthone",

La cétone, 0,003 mole, est traité par le chlorhydrate de pyridinium suivant le mode opératoire déjà décrit pour la synthèse des pyranones. Ces composés sont recristallisés dans un mélange benzène-hexane.

Benzo[4,5]thieno[3,2-*b*]chromenone-10 (13).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 600 mg (76%); $F = 205^\circ$; ν (bromure de potassium) ν cm^{-1} : 3060 (=CH), 1650 (C=O); rnm (DMSO-*d*₆) δ ppm: 7,75 (massif, 7 protons), 8,45 (massif, 1 proton).

Anal. Calculé pour C₁₅H₈O₂S: C, 71,4; H, 3,2. Trouvé: C, 71,5; H, 3,6.

Benzo[4,5]thieno[3,2-*d*]thieno[3,2-*b*]pyranone-10 (14).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 500 mg (65%); $F = 170^\circ$; ν (bromure de potassium) ν cm^{-1} : 1640 (C=O); rnm (DMSO-*d*₆) δ ppm: 7,15 (doublet $J = 5,7$ Hz), 7,5 (massif, 4 protons), 7,8 (doublet $J = 5,7$ Hz).

Anal. Calculé pour C₁₃H₆O₂S₂: C, 60,5; H, 2,3. Trouvé: C, 60,9; H, 2,1.

Benzo[4,5]thieno[2,3-*b*]chromenone-11 (15).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 550 mg (70%); $F = 190^\circ$; ν (bromure de potassium) ν cm^{-1} : 1655 (C=O); rnm (DMSO-*d*₆) δ ppm: 7,40 (massif, 6 protons), 8,25 (massif, 1 proton) 8,60 (massif, 1 proton).

Anal. Calculé pour C₁₅H₈O₂S: C, 71,4; H, 3,2. Trouvé: C, 71,2; H, 3,7.

Benzo[4,5]thieno[2,3-*b*]thieno[3,2-*b*]pyranone-10 (16).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 400 mg (50%); $F = 209^\circ$; ν (bromure de potassium) ν cm^{-1} : 1620 (C=O); rnm (DMSO-*d*₆) δ ppm: 7,15 (doublet $J = 5,7$ Hz), 7,65 (doublet $J = 5,7$ Hz), 8,75 (massif, 1 proton).

Anal. Calculé pour C₁₃H₆S₂O₂: C, 60,5; H, 2,3. Trouvé: C, 60,6; H, 2,7.

Synthèse des composés du type "xanthone" (17) et (18).

L'acide méthoxy-3 benzo[4,5]thiophène carboxylique a été préparé par l'action du butyllithium sur le méthoxy-3 benzo[4,5]thiophène dans l'éther anhydre à température ambiante, puis en faisant barbotter un courant d'anhydride carbonique pendant quelques minutes. L'hydrolyse de la solution puis son acidification fournit l'acide recherché.

Le chlorure d'acide correspondant a été synthétisé par l'action d'un excès de chlorure de thionyle sur l'acide méthoxy-3 benzo[4,5]thiophène carboxylique-2. La distillation de l'excès de chlorure de thionyle fournit le chlorure d'acide recherché.

Di[méthoxy-3 benzo[4,5]thienyl-2] cétone.

Ce composé n'a pu être purifié. Il a été traité directement au chlorhydrate de pyridinium; ν cm^{-1} : 1625 (C=O), 1520 (OCH₃); rnm (deutériochloroforme) δ ppm: 3,75 (singulet); 7,65 (massif, 8 protons).

[Méthoxy-2 benzo[4,5]thienyl-3] [méthoxy-3 benzo[4,5]thienyl-2] cétone.

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 2,9 g (70%); $F = 108^\circ$; ν (bromure de potassium) ν cm^{-1} : 2940 (CH₃), 1620 (C=O), 1525 (OCH₃); rnm (deutériochloroforme) δ ppm: 3,80 et 3,90 (singulets), 7,60 (massif, 7 protons), 8,05 (massif, 1 proton).

Anal. Calculé pour C₁₉H₁₄O₃S: C, 70,8; H, 4,4. Trouvé: C, 70,6; H, 4,5.

Di[benzo[4,5]thieno[3,2-*b*]]pyranone-11 (17).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 500 mg (55%); $F = 261^\circ$; ν (bromure de potassium) ν cm^{-1} : 1630 (C=O); rnm (DMSO-*d*₆) δ ppm: 7,65 (massif, 4, protons), 8,30 (massif, 4 protons).

Anal. Calculé pour C₁₇H₈O₂S₂: C, 66,2; H, 2,6. Trouvé: C, 66,4; H, 3,0.

[Benzo[4,5]thiéo[3,2-*b*] [benzo[4,5]thiéo[2,3-*b*]pyrannone -11 (18).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 550 mg (60%); $F = 248^\circ$; ν (bromure de potassium) cm^{-1} : 1635 (C=O). Ce composé n'a pu être solubilisé en quantité suffisante dans les solvants utilisés en rmn.

Anal. Calculé pour $\text{C}_{17}\text{H}_8\text{O}_2\text{S}_2$: C, 66,2; H, 2,6. Trouvé: C, 66,0; H, 3,0.

BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

(1) G. Henrio et J. Morel, *Tetrahedron Letters*, 2167 (1974).

(2) R. Royer, P. Demersman, G. Colin et A. Cheutin, *Bull. Soc. Chim. France*, 4090 (1968).

(3) K. Koki, N. Shigeru et U. Kazuyoshi, *Agri. Biol. Chem.*, **34**, 1320 (1970).

(4) J. Szmuszkovicz et E. J. Modest, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 571 (1950).

English Summary.

We describe the first synthesis of 2-arylbenzo[4,5]thieno[2,3-*b*]pyran-4-one and of 2-arylbenzo[4,5]thieno[3,2-*b*]pyran-4-one, from benzo[4,5]thiophene and we have extended these cyclizations to obtain the heterocyclic analogs of the xanthenes.