

Pierre Netchitaïlo, Bernard Decroix et Jean Morel\*

Laboratoire de Chimie Organique Hétérocycles,  
Institut de Haute Normandie, I.N.S.C.I.R.,  
76130 Mont Saint Aignan, France  
Reçu le 10 Juin 1980

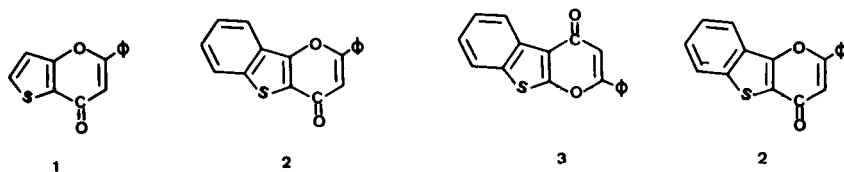
Nous étudions la réactivité de la phényl-5 thiéno[3,2-*b*]pyrannone-7 et de la phényl-2 benzo[*b*]thiéno[3,2-*b*]pyrannone-4 vis à vis de réactifs nucléophiles et la comparons à celle des benzopyrannones.

*J. Heterocyclic Chem.*, **19**, 327 (1982).

Les travaux relatifs à l'action des réactifs nucléophiles tels que l'hydroxylamine, l'hydrazine, les guanidines sur les benzopyrannones se sont multipliés ces dernières années (1 à 5). Les auteurs ont montré notamment que l'attaque de l'hydroxylamine et des hydrazines pouvait avoir lieu suivant les conditions opératoires sur les positions -2 ou -4 du cycle pyrannone.

La structure du cycle accolé à la  $\gamma$ -pyrone exerce une influence sur la réactivité de celle-ci (5), et comme à notre connaissance, aucune étude n'existe en série thiophénique il nous a semblé intéressant d'explorer la réactivité des phényl-5 thiéno[3,2-*b*]pyrannone-7 (**1**) et phényl-2 benzo[3,2-*b*]pyrannone-4 (**2**) synthétisées dans notre laboratoire (6), (7). La phényl-2 benzo[*b*]thiéno[2,3-*b*]pyrannone 4 (**3**) n'a pu être étudiée. En effet, celle-ci semble réagir aussi bien avec l'éthylate de sodium qu'avec une base telle que l'éthylamine, mais la réaction d'ouverture du cycle s'accompagne vraisemblablement de la formation d'un oxo-2 thiophène qui se dégrade et se polymérise rapidement.

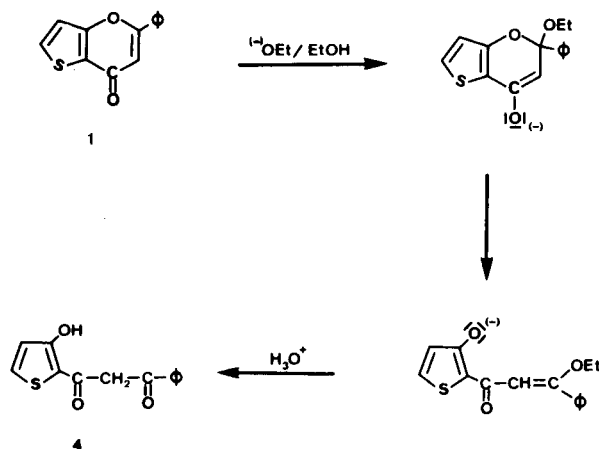
Schéma 1



### I.1. Réactions avec l'éthylate de sodium.

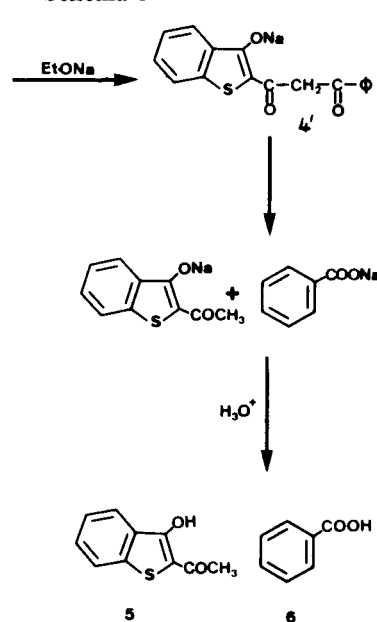
En série benzénique (**3**) seule la guanidine libre est capable d'attaquer, en l'absence d'autre base, la position-2 du cycle pyrannone. La thiourée, l'acétamide, et l'urée sont utilisés avec un excès d'éthylate de sodium. Les expériences de ce type réalisées avec les composés **1** et **2** nous ont conduits à étudier l'action de l'éthylate de sodium sur ces molécules puisque la guanidine en solution dans l'alcool est sans action sur **1** et **2**. L'action de l'éthylate de sodium en milieu alcoolique sur **1** conduit à un composé  $\beta$  dicétonique **4** qui traité par le chlorhydrate de pyridinium redonne la pyrannone **1**. Dans le cas des benzopyrannones (**8**), ce réactif conduit, suivant les conditions opératoires, à divers composés de dégradation.

Schéma 2



Avec la pyrannone **2**, l'éthylate de sodium conduit à un mélange d'hydroxy-3 acétyl-2 benzo[*b*]thiophène (**5**) et d'acide benzoïque (**6**). Néanmoins, il est hautement probable que **4** ou son précurseur soit formé dans le milieu réactionnel.

Schéma 3



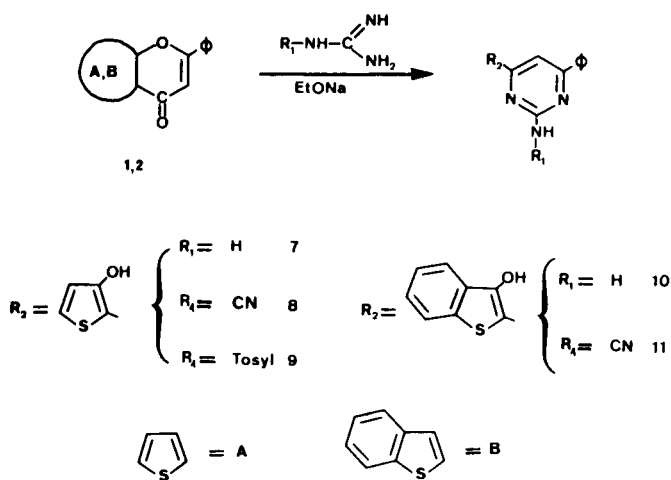
L'éthylate de sodium se trouve donc être un excellent agent d'ouverture des thiéno-pyrannone ou benzothiéno-pyrannone **1** et **2**. Celles-ci résistent mieux à ce traitement que les benzopyrannones analogues (8). L'obtention de **4**, dont l'analogie n'a pu être isolé en série benzénique est à cet égard révélateur.

Remarque: Le traitement par la soude en milieu alcoolique du composé **2** conduit après acidification à un mélange d'acide benzoïque et d'acide hydroxy-3 benzo-[b]thiophène carboxylique-2 avec un très faible rendement, alors que seul l'acide benzoïque a pu être caractérisé après un traitement identique du composé **1**. C'est pourquoi nous avons préféré l'éthylate de sodium à la soude comme agent d'ouverture du cycle pyrannone.

I.2. Action des guanidines, thiourée et parahydroxybenzamidine.

En présence d'éthylate de sodium diverses guanidines réagissent sur les composés **1** et **2** pour donner les pyrimidines correspondantes **7** à **11**.

Schéma 4

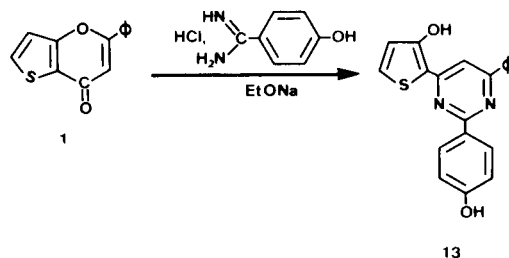
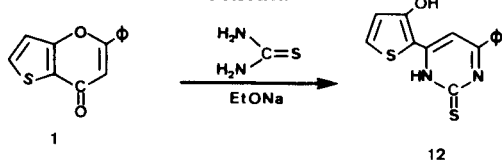


Notons que la nature, donc les effets électroniques du substituant aryle du cycle pyrannone, joue un rôle important dans l'attaque nucléophile puisque lorsque celui-ci est un groupement *p*-hydroxy phényle, l'attaque n'a pas lieu. Ce résultat est à rapprocher de celui observé dans le cas de la quercétine (9).

L'action de la thiourée et de la *p*-hydroxybenzamidine constitue une extension des réactions décrites précédemment.

Seul le composé **1** utilisé en présence d'éthylate de sodium est sensible à ces deux bases. Nous obtenons les pyrimidines **12** et **13**.

Schéma 5



Dans ces conditions, le composé **2** ne forme pas les pyrimidines attendues. Nous n'obtenons que les composés **5** et **6** issus de l'action de l'éthylate de sodium.

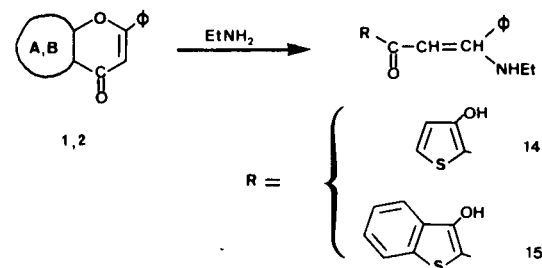
De plus, l'urée et l'acétamide, couramment utilisées pour obtenir des pyrimidines à partir de benzopyrannones (9), (10), sont sans action sur les composés **1** et **2**. Ce résultat confirme la nécessité d'utiliser avec ces composés **1** et **2** des nucléophiles forts pour obtenir des pyrimidines, constatation que nous avons déjà faite dans le cas de l'action des guanidines sur les thiéno-pyrannones.

II - Action des amines et hydrazines.

II.1. Amines aliphatiques.

Les amines primaires aliphatiques réagissent à froid sur **1** et **2** pour donner les énamino-cétones **14** et **15**, de la même façon que sur les benzopyrannones (11). L'ammoniac et les amines aromatiques qui agissent sur les benzopyrannones sont sans action sur **1** et **2**.

Schéma 6



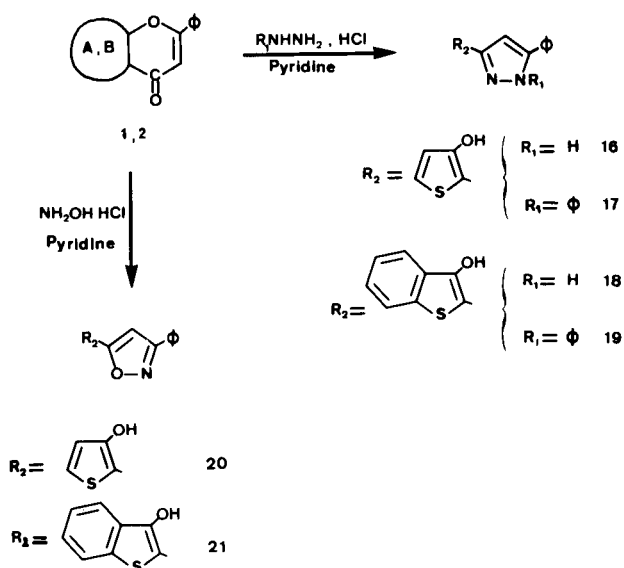
II.2. Hydrazines et hydroxylamine.

Les hydrazines et l'hydroxylamine peuvent réagir de deux façons sur le cycle  $\gamma$ -pyrone des benzopyrannones (4), (5). Suivant les conditions opératoires et la nature du cycle accolé, les auteurs obtiennent des oximes ou isoxazoles par action de l'hydroxylamine, des hydrazones ou des pyrazoles par action d'hydrazines.

Nous nous sommes tout d'abord attachés à synthétiser les dérivés pyrazoliques et isoxazoliques. Diverses techniques sont employées pour réaliser ces synthèses (5), (12); néanmoins, l'excès d'un réactif nucléophile dans l'éthanol est la méthode la plus couramment utilisée. Cette technique s'est avérée inefficace sur les composés **1** et **2**. Lors de l'action de l'hydrazine nous observons l'ouverture du cycle thiophénique, avec dépôt de soufre et décomposition de la molécule. Le chlorhydrate d'hydroxylamine en

milieu alcoolique anhydre qui agit sur les benzopyrannones (5) pour donner des oximes, est sans action sur les composés **1** et **2**. Nous avons utilisé le chlorhydrate d'hydrazine et le chlorhydrate d'hydroxylamine en présence de pyridine. Dans ces conditions, nous isolons les pyrazoles **16** à **19** et les isoxazoles **20** et **21**.

Schéma 7



La structure des composés **20** et **21** a pu être déterminée par spectrographie de masse et par analogie avec les travaux effectués sur la structure des isoxazoles diversément substitués (4), (12) et (13).

Les caractéristiques physiques des composés **16** à **19** nous permettent de leur attribuer une structure pyrazolique. Par contre, nous n'avons pas pu déterminer quel isomère était obtenu.

Notons qu'en série benzénique, certains auteurs ne peuvent non plus choisir entre les deux isomères qu'ils peuvent obtenir à partir des pyrannones (14). D'autres auteurs leur attribuent une structure en supposant une attaque nucléophile préférentielle sur la position 1-2 du cycle pyrannone (15).

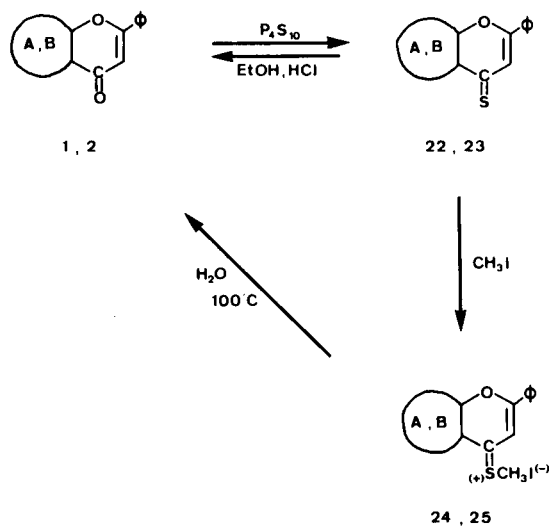
### III - Synthèse et réactivité des pyrannes-thiones.

Toutes les attaques nucléophiles décrites jusqu'à présent ont sur la position-2 du cycle pyrannone. Toutefois on peut envisager la formation cinétique de dérivés résultant de l'attaque du carbone-4 du cycle pyrannone qui serait suivie d'un réarrangement pour donner les composés obtenus jusqu'à présent.

Pour contrôler cette hypothèse, nous avons synthétisé de manière univoque les dérivés issus de l'attaque nucléophile du carbone-4 du cycle pyrannone des composés **1** et **2** de façon à tenter de les réarranger thermiquement. La méthode directe récemment décrite (5), dans laquelle les bases agissent sous forme de leur chlorhydrate sur les

chromones, diméthylpyronne, flavones et khelline est sans effet sur nos composés **1** et **2**. Nous avons donc utilisé une voie indirecte: les thiocétone préparées à partir des pyrannones (16) nous ont permis la synthèse des dérivés recherchés. De cette façon, nous avons obtenu les benzo-thiéno et thiéno-pyranne-thiones **22** et **23** par action de  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  sur les composés **1** et **2** selon la méthode utilisée pour la synthèse de dérivés soufrés de benzopyrannones (16).

Schéma 8



Les dérivés soufrés **22** et **23** se transforment en présence d'iodure de méthyle (14) en sels extrêmement réactifs **24** et **25**, qui sont rapidement hydrolysés à chaud par l'eau.

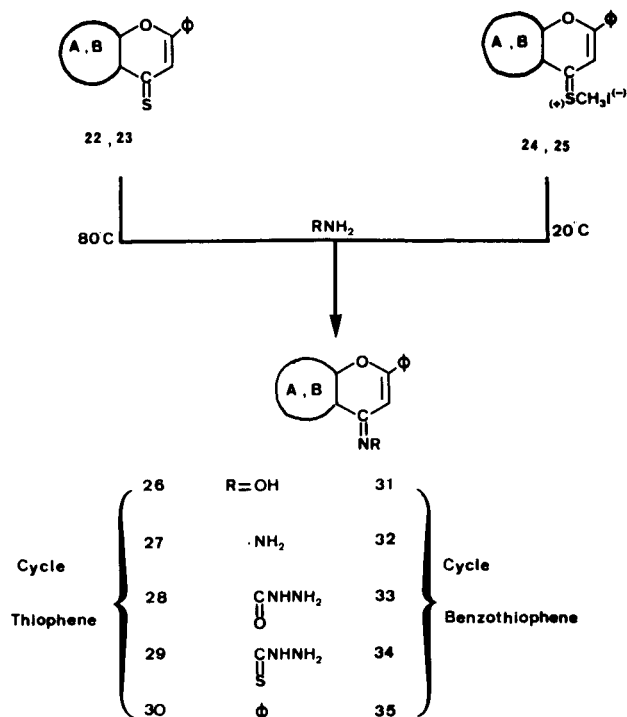
Ces ions peuvent exister sous plusieurs formes mésomères très proches de la forme hydroxypyryllium décrite comme étant très favorable aux substitutions nucléophiles sur le sommet 4 du cycle pyrannone (5).

Les thiopyrannones **22** et **23** réagissent à chaud avec l'hydroxylamine, l'hydrazine, la phénylhydrazine, la semicarbazide, la thiosemicarbazide et l'aniline alors que les sels **24** et **25** sont transformés à froid par ces mêmes réactifs.

Toutes ces réactions ont lieu avec d'excellents rendements. La microanalyse et les spectres de masse des composés **27** à **32** montrent bien que ce sont des hydrazones, alors que des azines sont obtenues par action du chlorhydrate d'hydrazine sur des benzopyrannones (5).

Afin de vérifier si les oximes et hydrazones **26**, **31** et **27**, **32** obtenues à partir des thiocétone n'étaient pas des produits cinétiques de réaction, nous les avons chauffées en tube scellé, conditions opératoires optimales révélées en série benzénique pour une isomérisation en isoxazole ou pyrazole (11). Nos composés se sont révélés stables à la chaleur. Ceux-ci ont également été traités dans des conditions opératoires similaires à celles utilisées pour la synthèse de pyrazoles et isoxazoles (pyridine additionnée

Schéma 9



d'acide chlorhydrique). Ils demeurent inchangés dans ces conditions.

Nous avons examiné la réactivité de phényl-2 pyranones, possédant un hétérocycle soufré accolé, vis à vis d'agents d'attaque nucléophile et avons comparé cette réactivité à celle de leurs analogues benzéniques. D'une manière générale, la présence d'un hétérocycle soufré diminue la réactivité du cycle pyranone. Seules les guanidines, les amidines et les amines les plus nucléophiles réagissent sur les composés **1** et **2**, contrairement à ce qui est observé avec les phényl-2 benzopyranones (**8**). De plus, l'hydroxylamine et l'hydrazine sont sans action sur les pyranones **1** et **2** alors qu'elles réagissent avec les analogues benzéniques.

Nous remarquons que le remplacement de la fonction carbonyle du cycle pyranone par la fonction thiocétone accroît considérablement la réactivité du cycle pyranone et que dans ce cas, la réactivité de nos composés dérivés de **1** et **2** est la même que celle de leurs analogues benzéniques.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

##### [Hydroxy-3' thiényl-2']-1 phényl-3 dipropanone-1-3 (**4**).

Le composé **1** ( $2 \times 10^{-3}$  mole) et  $6 \times 10^{-3}$  atome gramme de sodium sont dissous dans 15 cm<sup>3</sup> d'éthanol anhydre. Le mélange est porté à reflux 24 heures. Après évaporation de l'alcool le résidu est repris par 10 cm<sup>3</sup> d'eau et acidifié par une solution d'acide chlorhydrique 2N. Le précipité est filtré et séché. La recristallisation est effectuée dans un

mélange eau-éthanol. Ce composé a été obtenu avec un rendement de 280 mg (68%), F = 50°; ir (bromure de potassium):  $\nu$  cm<sup>-1</sup> 3100 (OH), 1625 (C=O), 775 (cycle benzénique monosubstitué); rmn (deuteriochloroforme):  $\delta$  ppm 6,25 (singulet), 6,85 (doublet J = 5,50 Hz), 7,55 (doublet J = 5,50 Hz), 11,40 (singulet, 1 proton).

*Anal.* Calculé pour C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S: C, 63,4; H, 4,1. Trouvé: C, 63,6; H, 4,0.

##### Acétyl-2 hydroxy-3 benzo[b]thiophène (**5**).

Le composé **2** ( $2 \times 10^{-3}$  mole) et  $6 \times 10^{-3}$  atome gramme de sodium sont dissous dans 15 cm<sup>3</sup> d'éthanol anhydre. Le mélange est porté à reflux pendant 24 heures. L'éthanol est évaporé et le résidu repris par l'eau. Le mélange est filtré. Le filtrat est acidifié puis extrait plusieurs fois à l'éther. Les phases étherées réunies sont lavées par une solution de bicarbonate de sodium à 10%, séchées et concentrées. L'acétyl-2 hydroxy-3 benzo[b]thiophène est séparé de l'acide benzoïque par chromatographie sur florilisil par élution avec un mélange benzène-hexane (8/2). Ce composé a été obtenu avec un rendement de 30 mg (20%), F = 103°; ir (bromure de potassium):  $\nu$  cm<sup>-1</sup> 3420 (OH), 1630 (C=O), 755 (noyau benzénique monosubstitué); rmn (deuteriochloroforme):  $\delta$  ppm 2,30 (singulet), 7,50 (massif, 2 protons), 7,80 (massif, 2 protons).

*Anal.* Calculé pour C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>S: C, 62,5; H, 4,2. Trouvé: C, 62,7; H, 4,3.

Synthèse d'hydroxy-3 thiényl-2 et hydroxy-3 benzo[b]thiényl-2 pyrimidines (**7** à **13**).

Ces pyrimidines ont été obtenues suivant le même mode opératoire.

Une solution composée de  $3 \times 10^{-3}$  atome gramme de sodium dans 15 ml d'éthanol anhydre, de  $10^{-3}$  mole de pyranone et de  $2 \times 10^{-3}$  mole de thiourée ou du chlorhydrate de la guanidine ou de l'amidine est portée à reflux pendant 24 heures. L'alcool est évaporé et le résidu repris par 10 ml d'eau. La phase aqueuse est acidifiée jusqu'à pH = 1 par une solution d'acide chlorhydrique. La pyrimidine qui précipite est filtrée puis recristallisée.

##### Amino-2[hydroxy-3' thiényl-2']-4 phényl-6 pyrimidine (**7**).

Ce composé recristallisé dans un mélange benzène-hexane a été obtenu avec un rendement de 200 mg (74%), F = 168°; ir (bromure de potassium):  $\nu$  cm<sup>-1</sup> 3480 et 3370 (NH<sub>2</sub>); 1650 (C=N); 770 et 700 (cycle benzénique monosubstitué); rmn (deuteriochloroforme):  $\delta$  ppm 5,20 (singulet), 6,70 (doublet J = 5,40 Hz), 6,85 (singulet), 7,40 (massif), 7,50 (doublet J = 5,40 Hz), 7,90 (massif), 12,0 (singulet).

*Anal.* Calculé pour C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>OS: C, 62,9; H, 4,1; N, 15,6. Trouvé: C, 62,9; H, 4,4; N, 15,8.

##### Cyanamino-2[hydroxy-3' thiényl-2']-4 phényl-6 pyrimidine (**8**).

Ce composé purifié par chromatographie sur colonne garnie au florilisil en éluant au chloroforme puis recristallisé dans l'éthanol a été obtenu avec un rendement de 130 mg (44%) F = 200°; ir (bromure de potassium):  $\nu$  cm<sup>-1</sup> 3080 (OH); 2160 (C≡N); 765 et 700 (noyau aromatique monosubstitué); rmn (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  ppm: 6,80 (doublet J = 5,40 Hz), 7,10 (singulet) 7,40 et 7,50 (massif, 5 protons), 7,55 (doublet J = 5,40 Hz), 11,5 (singulet).

*Anal.* Calculé pour C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>OS: C, 61,2; H, 3,4; N, 19,0. Trouvé: C, 61,0; H, 3,7; N, 18,7.

##### Sulfanylamido-2[hydroxy-3' thiényl-2']-4 phényl-6 pyrimidine (**9**).

Ce composé recristallisé dans un mélange eau-diméthylformamide a été obtenu avec un rendement de 270 mg (63%), F = 270°; ir (bromure de potassium):  $\nu$  cm<sup>-1</sup> 3460 et 3360 (NH<sub>2</sub>); 3240 (NH valence), 3080 (OH), 1670 (C=N), 1140 (SO<sub>2</sub>); rmn (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  ppm 5,00 (singulet), 6,80 (doublet J = 5,40 Hz), 7,10 (singulet), 7,50 (doublet J = 5,40 Hz), 8,00 (massif, 9 protons), 11,3 (singulet).

*Anal.* Calculé pour C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>: C, 56,6; H, 3,8; N, 13,2. Trouvé: C, 57,0; H, 4,2; N, 13,1.

##### Amino-2[hydroxy-3' benzo[b]thiényl-2']-4 phényl-6 pyrimidine (**10**).

Ce composé recristallisé dans un mélange eau-diméthylformamide a été obtenu avec un rendement de 200 mg (60%), F = 252°; ir (bromure de potassium)  $\nu$  cm<sup>-1</sup> 3360 (NH<sub>2</sub>), 3060 (OH), 760 et 700 (noyau benzéni-

que monosubstitué); rmn (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  ppm 4,80 (singulet), 7,05 (singulet), 7,50 (massif, 2 protons), 8,00 (massif, 3 protons), 11,9 (singulet).

*Anal.* Calculé pour  $C_{16}H_{13}N_3OS$ : C, 67,7; H, 4,1; N, 13,2. Trouvé: C, 67,8; H, 4,3; N, 12,8.

Cyanamino-2[hydroxy-3' benzo[b]thiényl-2']-4 phényl-6 pyrimidine (**11**).

Ce composé recristallisé dans un mélange eau-diméthylformamide a été obtenu avec un rendement de 200 mg (58%),  $F = 230^\circ$ ; ir (bromure de potassium):  $\nu$   $cm^{-1}$  3060 (OH), 2170 (C $\equiv$ N), 1630 (C=N), 760 et 700 (cycle benzénique monosubstitué); rmn (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  ppm 7,15 (singulet), 7,50 et 8,05 (massifs, 5 protons), 9,2 (singulet), 11,6 (singulet).

*Anal.* Calculé pour  $C_{19}H_{12}N_4OS$ : C, 66,3; H, 3,5; N, 16,9. Trouvé: C, 66,6; H, 3,8; N, 16,6.

Thioxo-2[hydroxy-3' thiényl-2']-4 phényl-6 pyrimidine (**12**).

Ce composé recristallisé dans un mélange benzène-hexane a été obtenu avec un rendement de 35 mg (16%),  $F = 205^\circ$ ; ir (bromure de potassium):  $\nu$   $cm^{-1}$  3060 (OH), 1590 (C=O), 755 et 700 (cycle benzénique monosubstitué); rmn (deuteriochloroforme):  $\delta$  ppm 6,80 (doublet  $J = 5,80$  Hz), 7,00 (singulet), 7,50 (doublet  $J = 5,40$  Hz), 7,60 (massif, 5 protons).

*Anal.* Calculé pour  $C_{14}H_{10}N_2OS_2$ : C, 58,7; H, 3,5; N, 9,8. Trouvé: C, 58,4; H, 4,0; N, 9,5.

[Hydroxy 4' phényl]-2 [hydroxy-3' thiényl-2']-4 phényl-6 pyrimidine (**13**).

Ce composé recristallisé dans l'éthanol a été obtenu avec un rendement de 150 mg (43%),  $F = >300^\circ$ ; ir (bromure de potassium):  $\nu$   $cm^{-1}$  3060 et 3040 (OH), 1610 (C=N), 770 et 700 (noyau benzénique); rmn (deuteriochloroforme):  $\delta$  ppm 6,70 (doublet  $J = 5,40$  Hz), 6,80 (singulet), 7,60 (doublet  $J = 5,40$  Hz), 7,50 et 8,25 (massifs, 9 protons), 11,45 (singulet).

*Anal.* Calculé pour  $C_{20}H_{14}N_2O_2S$ : C, 69,4; H, 4,1; N, 8,1. Trouvé: C, 69,6; H, 4,3; N, 7,9.

[Hydroxy-3' thiényl-2']-1 *N*-éthylamino-3 phényl-3 propène-2 one-1 (**14**).

A une solution composée de 200 mg du composé **1** et de 15  $cm^3$  d'éthanol anhydre sont ajoutés 2 g d'éthylamine. Le mélange est laissé à température ambiante pendant 12 heures. L'éthanol est évaporé et le solide brut obtenu est recristallisé dans un mélange eau-éthanol. Ce composé a été obtenu avec un rendement de 160 mg (66%),  $F = 88^\circ$ ; ir (bromure de potassium):  $\nu$   $cm^{-1}$  3075 (OH), 1635 (C=O), 1600 (NH), 1500 (C=C), 770 et 710 (noyau benzénique monosubstitué); rmn (deuteriochloroforme):  $\delta$  ppm 1,15 (triplet  $J = 7,00$  Hz), 3,20 (quadruplet  $J = 8,50$  Hz), 5,10 (singulet), 6,70 (doublet  $J = 5,30$  Hz), 7,15 (doublet  $J = 5,30$  Hz), 7,35 (massif, 5 protons), 10,45 (singulet), 12,35 (singulet).

*Anal.* Calculé pour  $C_{15}H_{15}NO_2S$ : C, 65,9; H, 5,5; N, 5,1. Trouvé: C, 65,9; H, 5,8; N, 5,3.

[Hydroxy-3' benzo[b]thiényl-2']-1 *N*-éthylamino-3 phényl-3 propène-2 one-1 (**15**).

On utilise le même mode opératoire que pour le dérivé aminé **14**. Ce composé a été obtenu avec un rendement de 125 mg (54%),  $F = 102^\circ$ ; ir (bromure de potassium):  $\nu$   $cm^{-1}$  3200 (NH, valence), 3110 (OH), 1610 (C=O), 770 et 705 (noyau benzénique monosubstitué); rmn (deuteriochloroforme):  $\delta$  ppm 1,15 (triplet  $J = 7,00$  Hz), 3,15 (quadruplet  $J = 8,50$  Hz), 5,15 (singulet), 7,40 (massif, 2 protons), 7,90 (massif, 2 protons), 10,60 (singulet), 12,90 (singulet).

*Anal.* Calculé pour  $C_{16}H_{17}NO_2S$ : C, 69,4; H, 5,5; N, 4,5. Trouvé: C, 69,8; H, 5,2; N, 4,0.

[Hydroxy-3' thiényl-2']-3 (-5) phényl-5 (-3) pyrazole (**16**).

A un mélange composé de 10 ml de pyridine et de 3 ml d'eau sont ajoutés 450 mg ( $2 \times 10^{-3}$  mole) du composé **1** et 275 mg ( $4 \times 10^{-3}$  mole) de chlorhydrate d'hydrazine. La solution obtenue est portée à reflux pendant 36 heures. Le mélange refroidi est jeté dans une solution composée de 100 g de glace et de 20  $cm^3$  d'acide acétique. La phase aqueuse est extraite plusieurs fois au chloroforme. Les couches organiques rassemblées sont lavées avec une solution d'acide chlorhydrique 2*N* puis plusieurs

fois avec de petits volumes de soude diluée. Les eaux de lavage alcalines sont réunies et acidifiées. Le pyrazole qui précipite est filtré, séché puis recristallisé deux fois dans un mélange benzène-hexane. Ce composé a été obtenu avec un rendement de 270 mg (57%),  $F = 147^\circ$ ; ir (bromure de potassium):  $\nu$   $cm^{-1}$  3100 (OH), 1615 (C=N), 755 (cycle benzénique monosubstitué); rmn (deuteriochloroforme):  $\delta$  ppm 6,95 (doublet  $J = 5,30$  Hz), 7,20 (singulet), 7,40 (doublet  $J = 5,30$  Hz), 7,50 (massif, 5 protons), 8,30 (singulet), 11,05 (singulet); spectre de masse:  $m/e$  (abondance relative) 242 (100,  $M^+$ ), 225 (10), 213 (21), 153 (12), 77 (15).

*Anal.* Calculé pour  $C_{13}H_{10}N_2OS$ : C, 64,4; H, 4,2; N, 11,5. Trouvé: C, 64,0; H, 4,6; N, 11,5.

[Hydroxy-3' benzo[b]thiényl-2']-3 (-5) phényl-5 (-3) pyrazole (**18**).

Ce composé a été obtenu suivant le même mode opératoire que précédemment avec un rendement de 275 mg (48%),  $F = 157^\circ$ ; ir (bromure de potassium):  $\nu$   $cm^{-1}$  3290 (NH, valence), 3065 (OH), 595 (C=N), 760 (cycle benzénique monosubstitué); rmn (deuteriochloroforme):  $\delta$  ppm 7,25 (singulet), 7,50 et 7,90 (massifs, 9 protons), 8,45 (singulet), 11,20 (singulet); spectre de masse  $m/e$  (abondance relative) 292 (100,  $M^+$ ), 263 (15), 234 (8), 187 (9), 146 (11), 115 (13), 77 (17).

*Anal.* Calculé pour  $C_{17}H_{12}N_2OS$ : C, 69,4; H, 4,4; N, 9,3. Trouvé: C, 69,3; H, 4,6; N, 9,1.

[Hydroxy-3' thiényl-2']-3 (-5) diphenyl-1,5 (-1,3) pyrazole (**17**).

A une solution composée de 10 ml de pyridine et de 3 ml d'eau sont ajoutés 450 mg ( $2 \times 10^{-3}$  mole) de thiényopyrannone (**1**) et 730 mg ( $6 \times 10^{-3}$  mole) de chlorhydrate de phénylhydrazine. Le mélange est porté à reflux pendant 48 heures. Après refroidissement, la solution est jetée dans 100 g de glace et 15  $cm^3$  d'acide acétique. La solution aqueuse est extraite plusieurs fois au chloroforme et les couches organiques, rassemblées sont lavées à l'eau, séchées sur sulfate de magnésium et concentrées. Le résidu est chromatographié sur une colonne garnie de florasil en éluant au benzène. Le pyrazole obtenu est recristallisé dans un mélange benzène-hexane. Ce composé a été obtenu avec un rendement de 310 mg (50%),  $F = 198^\circ$ ; ir (bromure de potassium):  $\nu$   $cm^{-1}$  3070 (OH), 1595 (C=N), 755 et 710 (cycle benzénique monosubstitué); rmn (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  ppm 7,00 (doublet  $J = 5,30$  Hz), 7,15 (singulet), 7,45 (doublet  $J = 5,30$  Hz), 7,50 et 7,90 (massifs, 9 protons) 11,10 (singulet), spectre de masse:  $m/e$  (abondance relative) 318 (100,  $M^+$ ), 301 (6), 232 (23), 150 (21), 108 (30), 77 (25).

*Anal.* Calculé pour  $C_{19}H_{14}N_2OS$ : C, 71,7; H, 4,4; N, 8,8. Trouvé: C, 71,9; H, 5,0; N, 8,7.

[Hydroxy-3' benzo[b]thiényl-2']-3 (-5) diphenyl-1,5 (-1,3) pyrazole (**19**).

Nous avons utilisé le même mode opératoire que pour le composé **17**. Le résidu obtenu est chromatographié sur une colonne garnie de florasil en éluant avec un mélange benzène-hexane (9:1). Le pyrazole est recristallisé dans un mélange benzène-hexane. Ce composé a été obtenu avec un rendement de 330 mg (44%),  $F = 207^\circ$ ; ir (bromure de potassium):  $\nu$   $cm^{-1}$  3060 (OH), 1595 (C=N), 750 et 715 (cycle benzénique monosubstitué); rmn (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  ppm 7,35 (singulet), 7,45 et 7,85 (massifs, 9 protons), 11,20 (singulet).

*Anal.* Calculé pour  $C_{23}H_{16}N_2OS$ : C, 74,6; H, 4,9; N, 7,5. Trouvé: C, 74,7; H, 5,0; N, 7,0.

Synthèse d'isoxazoles (**20**) et (**21**).

A un mélange composé de  $2 \times 10^{-3}$  mole de thiéno ou de benzo[b]thiényopyrannone (**1**) ou (**2**) dans 10 ml de pyridine sont ajoutés  $6 \times 10^{-3}$  mole de chlorhydrate d'hydroxylamine dissous dans 5 ml d'eau. La solution est portée à reflux pendant 24 heures, puis refroidie et versée dans 100 g de glace auxquels on ajoute 20  $cm^3$  d'acide acétique. L'isoxazole qui précipite est filtré, séché puis recristallisé dans le benzène ou un mélange éthanol-eau.

[Hydroxy-3' thiényl-2']-3 phényl-5 isoxazole (**20**).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 300 mg (62%),  $F = 200^\circ$  (sublimation); ir (bromure de potassium):  $\nu$   $cm^{-1}$  3100 (OH), 1605

(C=N), 1410 (cycle isoxazole), 760 et 715 (cycle benzénique monosubstitué); rmn (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  ppm 6,90 (doublet  $J = 5,30$  Hz), 7,00 (singulet), 7,25 (doublet  $J = 5,30$  Hz), 7,80 (massif, 5 protons), 10,10 (singulet); spectre de masse: m/e (abondance relative) 243 (100,  $M^+$ ), 144 (25), 127 (36), 117 (17), 77 (30).

*Anal.* Calculé pour  $C_{13}H_9NO_2S$ : C, 64,2; H, 3,7; N, 5,8. Trouvé: C, 63,9; H, 4,2; N, 5,7.

[Hydroxy-3' benzo[b]thiényl-2']-3 phényl-5 isoxazole (**21**).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 250 mg (43%),  $F = 242^\circ$ ; ir (bromure de potassium):  $\nu$   $cm^{-1}$  3150 (OH), 1605 (C=N), 1410 (cycle isoxazole), 760 (cycle benzénique monosubstitué); rmn (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  ppm: 7,10 (singulet), 7,40 (massif, 2 protons), 7,65 (massif, 5 protons), 8,05 (massif, 2 protons), 9,85 (singulet), spectre de masse m/e (abondance relative) 293 (100,  $M^+$ ), 292 (25), 194 (18), 177 (25), 77 (33).

*Anal.* Calculé pour  $C_{17}H_{11}NO_2S$ : C, 69,6; H, 3,8; N, 4,8. Trouvé: C, 69,2; H, 4,3; N, 4,4.

Thiéno[3,2-*b*]pyranne thione-7 (**22**).

Dans 160  $cm^3$  de xylène sont ajoutés 950 mg du composé **1** et 6 g de pentasulfure de phosphore. Le mélange est porté à reflux pendant 4 heures puis refroidi. L'excès de pentasulfure de phosphore est filtré et le solvant est évaporé. Le résidu est chromatographié sur une colonne garnie de florisis en éluant avec un mélange chloroforme-hexane (1:1). Le solide obtenu est recristallisé dans un mélange méthanol-eau. Ce composé a été obtenu avec un rendement de 800 mg (79%),  $F = 106^\circ$ ; ir (bromure de potassium):  $\nu$   $cm^{-1}$  1590 (C=C), 770 et 740 (cycle benzénique monosubstitué); rmn (deuteriochloroforme):  $\delta$  ppm 7,20 (doublet  $J = 5,30$  Hz), 7,50 (singulet), 7,50 (massif, 5 protons), 7,75 (doublet  $J = 5,30$  Hz).

*Anal.* Calculé pour  $C_{13}H_8OS_2$ : C, 63,9; H, 3,2. Trouvé: C, 63,5; H, 3,1.

Benzo[b]thiéno[3,2-*b*]pyranne thione-4 (**23**).

Le mode opératoire utilisé est identique à celui décrit ci-dessus. Ce composé a été obtenu avec un rendement de 920 mg (75%),  $F = 169^\circ$ ; ir (bromure de potassium):  $\nu$   $cm^{-1}$  1600 (C=C), 760 (cycle benzénique monosubstitué); rmn (deuteriochloroforme):  $\delta$  ppm 7,45 (massif, 2 protons), 7,50 (massif, 5 protons), 7,55 (singulet), 7,90 (massif, 2 protons).

*Anal.* Calculé pour  $C_{17}H_{10}OS_2$ : C, 69,4; H, 3,4. Trouvé: C, 69,5; H, 3,7.

Iodométhylate de la thiéno[3,2-*b*]pyranne thione-7 (**24**).

Une solution composée de 400 mg de **22**, de 5  $cm^3$  d'iodure de méthyle et 20  $cm^3$  de chloroforme est laissée au repos à température ambiante pendant 18 heures. Les cristaux formés sont filtrés puis lavés à l'acétone puis à l'éther. Ce composé a été obtenu avec un rendement de 620 mg (98%),  $F = 211^\circ$ ; ir (bromure de potassium):  $\nu$   $cm^{-1}$  2940 ( $CH_3$ ), 775 et 740 (cycle benzénique monosubstitué). Ce composé est insoluble dans les solvants utilisés en rmn.

*Anal.* Calculé pour  $C_{14}H_{11}IOS_2$ : C, 43,5; H, 2,9. Trouvé: C, 43,6; H, 2,7.

Iodométhylate de la benzo[b]thiéno[3,2-*b*]pyranne thione-4 (**25**).

Une solution composée de 700 mg de **23**, de 10  $cm^3$  d'iodure de méthyle et 30  $cm^3$  de chloroforme est laissée au repos à température ambiante pendant 20 heures. Les cristaux obtenus sont filtrés, lavés à l'acétone, à l'éther, puis séchés. Ce composé a été obtenu avec un rendement de 1020 mg (98%),  $F = 212^\circ$ ; ir (bromure de potassium):  $\nu$   $cm^{-1}$  2945 ( $CH_3$ ), 770 et 735 (cycle benzénique monosubstitué). Ce composé n'a pu être solubilisé en quantité suffisante dans les solvants utilisés en rmn.

*Anal.* Calculé pour  $C_{18}H_{13}IOS_2$ : C, 49,5; H, 3,0. Trouvé: C, 49,7; H, 3,3.

Hydrolyse des composés **24** et **25**.

Un mélange composé de 120 mg de **24** ou **25** et de 10  $cm^3$  d'eau est porté à reflux pendant 1 heure. Après refroidissement, le composé est recristallisé dans un mélange benzène-hexane.

Phényl-5 thiéno[3,2-*b*]pyranne-7 (**1**).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 65 mg (92%),  $F =$

132°; ir (bromure de potassium):  $\nu$   $cm^{-1}$  3100 (CH=CH), 1650 (C=O), 770 et 725 (noyau benzénique monosubstitué); rmn (deuteriochloroforme):  $\delta$  ppm 6,75 (singulet), 7,20 (doublet  $J = 5,50$  Hz), 7,45 (massif, 2 protons), 7,70 (doublet  $J = 5,50$  Hz), 7,80 (massif, 3 protons).

*Anal.* Calculé pour  $C_{13}H_8O_2S$ : C, 68,4; H, 3,5. Trouvé: C, 68,2; H, 3,5.

Phényl-2 benzo[b]thiéno[3,2-*b*]pyranne-4 (**2**).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 70 mg (93%),  $F = 184^\circ$ ; ir (bromure de potassium):  $\nu$   $cm^{-1}$  1630 (C=O), 760 (noyau benzénique monosubstitué); rmn (deuteriochloroforme):  $\delta$  ppm 6,85 (singulet), 7,50 (massif, 5 protons), 7,75 (massif, 4 protons).

*Anal.* Calculé pour  $C_{17}H_{10}O_2S$ : C, 73,4; H, 3,6. Trouvé: C, 73,6; H, 3,3.

Synthèse d'oximes.

Un mélange composé de 220 mg de **22** ou **23**, de 220 mg de chlorhydrate d'hydroxylamine et de 10  $cm^3$  de pyridine est porté à reflux pendant 2 heures. Après refroidissement, la solution est jetée dans l'eau. Le solide qui précipite est filtré, séché puis recristallisé dans le méthanol.

Phényl-5 thiéno[3,2-*b*]pyranne-7 one oxime (**26**).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 180 mg (83%);  $F = 192^\circ$ ; ir (bromure de potassium):  $\nu$   $cm^{-1}$  3120 (OH), 1640 (C=N), 770 et 735 (cycle benzénique monosubstitué); rmn (deuteriochloroforme):  $\delta$  ppm 6,60 (singulet), 7,15 (doublet  $J = 5,60$  Hz), 7,40 (massif, 5 protons), 7,75 (doublet  $J = 5,60$  Hz), 10,90 (singulet); spectre de masse: m/e (abondance relative) 243 (50,  $M^+$ ) 237 (100), 125 (82), 77 (63).

*Anal.* Calculé pour  $C_{13}H_8NO_2S$ : C, 64,2; H, 3,7; N, 5,8. Trouvé: C, 63,8; H, 3,8; N, 5,7.

Phényl-2 benzo[b]thiéno[3,2-*b*]pyranne-4 one oxime (**31**).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 165 mg (75%),  $F = 184^\circ$ ; ir (bromure de potassium):  $\nu$   $cm^{-1}$  3080 (OH), 1640 (C=N), 770 et 725 (noyau benzénique monosubstitué); rmn (deuteriochloroforme):  $\delta$  ppm 6,70 (singulet), 7,40 (massif, 2 protons), 7,45 (massif, 5 protons), 7,95 (massif, 2 protons), 10,90 (singulet).

*Anal.* Calculé pour  $C_{17}H_{11}NO_2S$ : C, 69,6; H, 3,8; N, 4,8. Trouvé: C, 69,8; H, 4,1; N, 5,0.

Synthèse des hydrazones **27** et **32**.

A une solution composée de 200 mg de **22** ou **23** et de 10  $cm^3$  d'éthanol portée à ébullition, est ajouté 0,5 ml d'hydrazine hydratée. Le mélange est porté à reflux 1 heure, refroidi puis jeté dans 50  $cm^3$  d'eau glacée. Le précipité formé est recristallisé dans un mélange méthanol-eau.

Phényl-5 thiéno[3,2-*b*]pyranne-7 hydrazone (**27**).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 150 mg (76%),  $F = 128^\circ$ ; ir (bromure de potassium):  $\nu$   $cm^{-1}$  3340 ( $NH_2$ ), 1635 (C=N), 765 et 725 (cycle benzénique monosubstitué); rmn (deuteriochloroforme):  $\delta$  ppm 4,40 (singulet), 7,05 (singulet), 7,20 (doublet  $J = 5,60$  Hz), 7,50 (massif, 5 protons), 7,70 (doublet  $J = 5,60$  Hz).

*Anal.* Calculé pour  $C_{13}H_{10}N_2OS$ : C, 64,4; H, 4,2; N, 11,6. Trouvé: C, 64,3; H, 4,3; N, 11,2.

Phényl-2 benzo[b]thiéno[2,3-*b*]pyranne-4 hydrazone (**32**).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 150 mg (76%),  $F = 168^\circ$ ; ir (bromure de potassium):  $\nu$   $cm^{-1}$  3330 ( $NH_2$ ), 1630 (C=N), 770 et 725 (cycle benzénique monosubstitué); rmn (deuteriochloroforme):  $\delta$  ppm 4,55 (singulet), 7,05 (singulet), 7,40 (massif, 2 protons), 7,45 (massif, 5 protons), 7,95 (massif, 2 protons); spectre de masse: m/e (abondance relative) 293 (100,  $M + 1$ ), 263 (10), 234 (8), 146 (11), 77 (10).

*Anal.* Calculé pour  $C_{17}H_{12}N_2OS$ : C, 69,8; H, 4,1; N, 9,6. Trouvé: C, 69,4; H, 4,6; N, 9,2.

Synthèse des semicarbazones **28** et **33**.

Une solution aqueuse de 1 g de chlorhydrate de semicarbazine et de 1 g d'acétate de sodium est ajoutée à 200 mg de **22** ou **23** dissous dans 10  $cm^3$  d'éthanol. Le mélange est chauffé à reflux pendant 1 heure puis l'éthanol est éliminé sous vide. Après refroidissement, le précipité est filtré, séché puis recristallisé dans un mélange éthanol-eau.

Phényl-5 thiéno[3,2-*b*]pyrannone-7 semicarbazone (**28**).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 110 mg (47%), F = 166°; ir (bromure de potassium):  $\nu$  cm<sup>-1</sup> 3470 et 3320 (NH<sub>2</sub>), 3200 (NH), 1730 (C=O), 765 et 720 (noyau benzénique monosubstitué); rmn (deuteriochloroforme):  $\delta$  ppm 4,30 (singulet), 7,00 (singulet), 7,10 (doublet J = 5,60 Hz), 7,45 (massif, 5 protons), 7,75 (doublet J = 5,60 Hz).

*Anal.* Calculé pour C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S: C, 58,9; H, 3,9; N, 14,7. Trouvé: C, 59,1; H, 4,0; N, 14,8.

Phényl-2 benzo[*b*]thiéno[3,2-*b*]pyrannone-4 semicarbazone (**33**).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 190 mg (83%), F = 188°; ir (bromure de potassium):  $\nu$  cm<sup>-1</sup> 3480 et 3325 (NH<sub>2</sub>), 3200 (NH), 1730 (C=O), 770 et 725 (cycle benzénique monosubstitué); rmn (deuteriochloroforme):  $\delta$  ppm 4,20 (singulet), 7,05 (singulet), 7,40 (massif, 5 protons), 7,45 (massif, 2 protons), 7,80 (massif, 2 protons).

*Anal.* Calculé pour C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S: C, 64,5; H, 3,9; N, 12,5. Trouvé: C, 64,8; H, 4,4; N, 12,7.

Synthèse des thiosemicarbazones **29** et **34**.

Une solution composée de 300 mg de thiosemicarbazine, de 250 mg de **22** ou **23**, de 10 cm<sup>3</sup> d'éthanol et 8 cm<sup>3</sup> d'eau est chauffée à ébullition pendant 1 heure. Après refroidissement, le précipité est filtré, séché puis recristallisé dans l'éthanol.

Phényl-5 thiéno[3,2-*b*]pyrannone-7 thiosemicarbazone (**29**).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 205 mg (67%), F = 220°; ir (bromure de potassium):  $\nu$  cm<sup>-1</sup> 3430 et 3300 (NH<sub>2</sub>), 3155 (NH), 1630 (C=N), 1600 (C=C), 770 et 720 (cycle benzénique monosubstitué); rmn (deuteriochloroforme):  $\delta$  ppm 4,15 (singulet), 7,15 (doublet J = 5,60 Hz), 7,40 (singulet), 7,50 (massif, 5 protons), 7,70 (doublet J = 5,60 Hz), 10,50 (singulet).

*Anal.* Calculé pour C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>OS<sub>2</sub>: C, 55,8; H, 3,7; N, 13,9. Trouvé: C, 56,0; H, 3,3; N, 13,7.

Phényl-2 benzo[*b*]thiéno[3,2-*b*]pyrannone-4 thiosemicarbazone (**34**).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 185 mg (62%), F = 260° (décomposition); ir (bromure de potassium):  $\nu$  cm<sup>-1</sup> 3430 et 3310 (NH<sub>2</sub>), 3150 (NH), 1620 (C=N), 1595 (C=C), 765 et 720 (noyau benzénique monosubstitué); rmn (deuteriochloroforme):  $\delta$  ppm 4,20 (singulet), 7,35 (singulet), 7,55 (massif, 2 protons), 7,65 (massif, 5 protons), 8,00 (massif, 2 protons), 10,65 (singulet).

*Anal.* Calculé pour C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>OS<sub>2</sub>: C, 61,5; H, 3,7; N, 12,0. Trouvé: C, 61,1; H, 4,1; N, 11,6.

Synthèse des imides **30** et **35**.

Une solution composée de 250 mg de **22** ou **23**, et de 1 cm<sup>3</sup> d'aniline dans 15 cm<sup>3</sup> d'éthanol est chauffée à ébullition pendant 1 heure. Après refroidissement, le précipité est filtré, séché puis recristallisé dans l'éthanol.

Phényl-5 thiéno[3,2-*b*]pyrannone-7 *N*-phénylimide (**30**).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 220 mg (71%), F =

200°; ir (bromure de potassium):  $\nu$  cm<sup>-1</sup> 1635 (C=N), 770 et 725 (noyau benzénique monosubstitué); rmn (deuteriochloroforme):  $\delta$  ppm 6,70 (singulet), 7,15 (doublet J = 5,60 Hz), 7,50 (massif, 10 protons), 7,70 (doublet J = 5,60 Hz).

*Anal.* Calculé pour C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>NOS: C, 75,3; H, 4,6; N, 4,6. Trouvé: C, 75,5; H, 4,8; N, 4,4.

Phényl-2 benzo[*b*]thiéno[3,2-*b*]pyrannone-4 *N*-phénylimide (**35**).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 195 mg (65%), F = 181°; ir (bromure de potassium):  $\nu$  cm<sup>-1</sup> 1635 (C=N), 1590 (C=C), 775 et 730 (noyau benzénique monosubstitué); rmn (deuteriochloroforme):  $\delta$  ppm 6,70 (singulet), 7,50 (massif, 12 protons), 8,00 (massif, 2 protons).

*Anal.* Calculé pour C<sub>23</sub>H<sub>15</sub>NOS: C, 78,2; H, 4,3; N, 4,0. Trouvé: C, 77,9; H, 4,0; N, 4,2.

## BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- (1) F. Kallay, G. Janzso et I. Koczor, *Tetrahedron Letters*, 3853 (1968).
- (2) V. Szabo, J. Borda et F. Thersz, *Magy Kem. Foly*, **84**, 134 (1978); *Chem. Abstr.*, **89**, 43017r (1978).
- (3) M. Hubert-Habart, K. Takagi et R. Royer, *Chim. Ther.*, **3**, 197 (1967).
- (4) R. Beugelmans et C. Morin, *J. Org. Chem.*, **42**, 1356 (1977).
- (5) C. Morin et R. Beugelmans, *Tetrahedron*, **33**, 3183 (1977).
- (6) G. Henrio, J. Morel et P. Pastour, *Tetrahedron*, **33**, 191 (1977).
- (7) P. Netchitaïlo, B. Decroix, J. Morel et P. Pastour, *J. Heterocyclic Chem.*, **15**, 337 (1978).
- (8) G. Menichi, C. Pene, P. Hubert-Habart, N. Platzter, A. Cheutin et R. Royer, *Chim. Ther.*, **6**, 422 (1970).
- (9) M. Hubert-Habart, G. Menichi, K. Tagaki, A. Cheutin, M. L. Devoye et R. Royer, *ibid.*, **4**, 280 (1968).
- (10) W. Lowe, *Ann. Chem.*, 1050 (1977).
- (11) M. A. F. Elkaschef, M. H. Nosseir et A. W. Kader, *J. Chem. Soc.*, 440 (1963).
- (12) W. Basinsky et Z. Jermanowska, *Rocz. Chem.*, **48**, 989 (1974).
- (13) A. D. Mitchell et D. C. Nonhebel, *Tetrahedron*, **32**, 2437 (1976).
- (14) W. Baker, J. B. Harbone et W. D. Ollis, *J. Chem. Soc.*, 1303 (1952).
- (15) P. Crabbe, L. Maldonado et I. Sanchez, *Tetrahedron*, **27**, 711 (1971).
- (16) A. Schonberg et S. Nickel, *Ber.*, **64**, 2323 (1931).

## English Summary.

Reactions of 5-phenylthieno[3,2-*b*]pyran-7-one, 2-phenylbenzo[*b*]thieno[3,2-*b*]pyran-4-one and the corresponding thiones with sodium ethylate, guanidines, hydrazines and amines are described and compared to those observed with benzopyranones.