

SYNTHÈSE DANS LE DOMAINE
DE LA METHYL-2 [1] BENZOTHIENO [3,4-bc] THIINNE ET DE LA
BENZO [e] METHYL-2 [1] BENZOTHIENO [3,4-bc] THIINNE

J.F. Muller, D. Cagniant et P. Cagniant

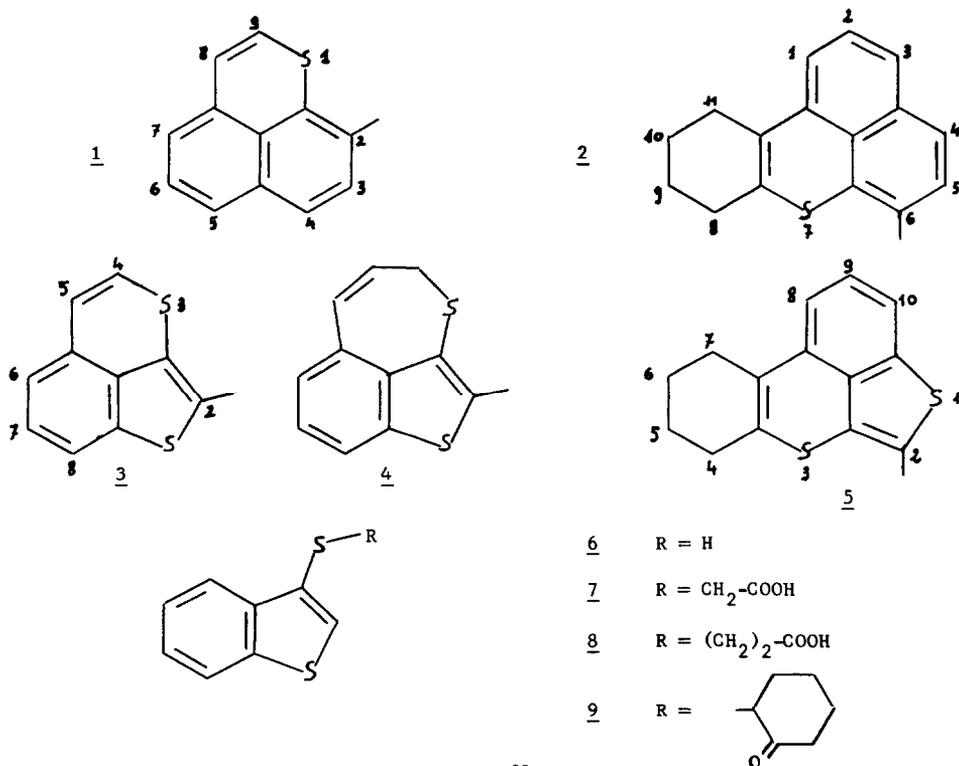
Laboratoire de Chimie Organique-Faculté des Sciences-METZ-FRANCE

(Received in France 30 November 1971; received in UK for publication 6 December 1971)

Nous avons entrepris l'étude comparative de la réactivité du carbone en péri du naphthalène et du benzo [b] thiophène.

A ce propos, nous avons précédemment décrit (1,2) la synthèse de quelques dérivés de la méthyl-2 naphtho [1,8-bc] thiinne 1 et celle de la méthyl-6 tétrahydro-8,9,10,11 benzo [e] naphtho [1,8-bc] thiinne 2.

Ces recherches ont été poursuivies par la synthèse des hétérocycles suivants: la méthyl-2 [1]benzothiéno [3,4-bc] thiinne 3 (isologue de 1) et son homologue, la 4H-méthyl-2 [1]benzothiéno [3,4-bc] thiépinne 4, la méthyl-2 tétrahydro-4,5,6,7 benzo [e] [1]benzothiéno [3,4-bc] thiinne 5 (isologue de 2).

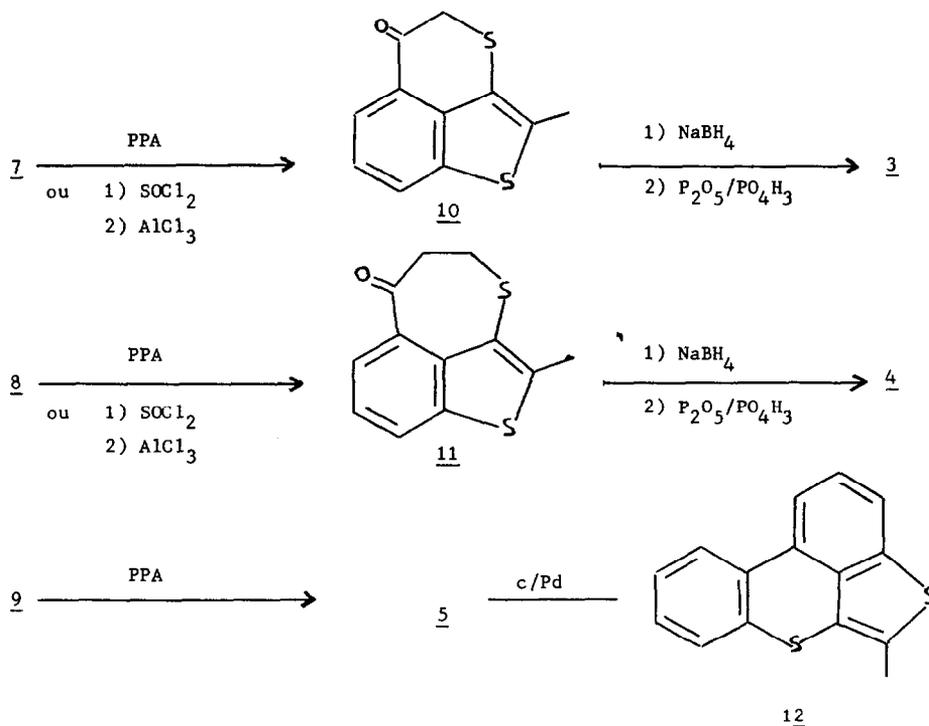


Les composés 3, 4, 5 ont été synthétisés à partir du méthyl-2 benzothiophène thiol-3 6 (préparé par action du soufre sur le bromure de méthyl-2 benzothiényl magnésium-3 (3,4)).

Le thiol 6 a été successivement condensé avec les acides bromacétique, β -bromopropionique et avec la chloro-2 cyclohexanone. On obtient ainsi respectivement les acides 7 et 8* et la cétone 9 attendus.

La cyclisation des acides 7 et 8 par action de l'acide polyphosphorique (PPA) à 90°, ou celle de leurs chlorures par AlCl_3 dans le sulfure de carbone ou le chlorure de méthylène (4), a conduit aux cétones 10 et 11. Après réduction par NaBH_4 et déshydratation des alcools correspondants, nous avons isolé les composés hétérocycliques 3 (cristaux jaunes $F = 70^\circ$) et 4 (cristaux incolores $F = 75^\circ, 5$).

La cyclodéshydratation de la cétone 9 a été effectuée au moyen du PPA et a conduit au composé 5 (cristaux jaunes $F = 85^\circ$). La déshydrogénation de 5 (charbon palladié à 5 %, désactivé par BaCO_3) conduit à la benzo [e] méthyl-2 benzothiéno [3,4-bc] thienne 12 (paillettes jaune d'or $F = 115^\circ 5$).



*Les acides 7 et 8 ont été également synthétisés par action sur le méthyl-2 thioindoxyle des acides thioglycolique et β -mercaptopropionique (recherches inédites en cours dans ce laboratoire).

Le rendement des cyclisations dépend beaucoup de la qualité de l'agent utilisé, du temps de la réaction et de la température. Dans certains cas, en particulier pour les réactions de cyclodéshydratation, il convient de ne pas dépasser une température donnée au delà de laquelle, le rendement est considérablement diminué par suite de résinification.

A titre d'exemple nous indiquons les résultats obtenus en utilisant le PPA comme agent de cyclisation.

TABLEAU I

Cyclisation des Acides

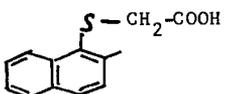
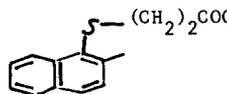
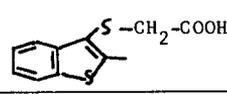
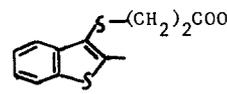
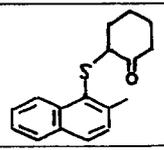
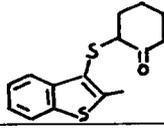
| Acides de Départ | Agent | durée mn | temp.°C | Rendement |
|---|-------|----------|---------|-----------|
|  | PPA | 45 | 90° | 5% |
|  | PPA | 55 | 90° | 16 -17% |
|  | PPA | 30 | 90° | 10 % |
|  | PPA | 30 | 90° | 20 % |

TABLEAU II

Cyclodéshydratation des cétones

| Cétones de départ | Agent | durée mn | temp.°C | Rendement % |
|---|-----------------------|----------|---------|-------------|
|  | PPA sous 0,5mm Hg | 4 - 5 | 140-150 | 30 - 34 % |
| | | 1 | 140-150 | 5 % |
|  | PPA sous 0,5 mm Hg | 4 | 130-140 | 5 % |
| | | 1 | 130-140 | 27 - 30 % |

L'analyse de ces quelques résultats, notamment en ce qui concerne les réactions de cyclodéshydratation, semble montrer que dans ces conditions la position péri du benzo [b] thiophène est légèrement plus réactive que celle du naphthalène.

D'autre part, la présence de l'hétéroatome dans la chaîne carboxyalcoylée rend la molécule plus sensible à l'action du PPA, si nous comparons les rendements obtenus par cyclisation de l'acide 8 (20 %) à ceux signalés aux dépens de l'acide méthyl-2 benzo [b] thiényl-3 butyrique (PPA 105°, rendement 66 % (5)).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J.F. Muller et P. Cagniant, C.R. Acad. Sc. Paris, (1967), 264, 455.
- (2) J.F. Muller et P. Cagniant, C.R. Acad. Sc. Paris, (1968), 266, 1072.
- (3) D. Schirley et M. Cameron, J. Amer. Chem. Soc., (1951), 74, 664.
- (4) D.H. Hawthorne et Q.N. Porter, Austral. J. Chem., (1966), 19, 1901.
- (5) R. Royer, P. Demerseman, J.P. Lechartier et A. Cheutin, Bull. Soc. Chim., (1962) p.1711.