

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

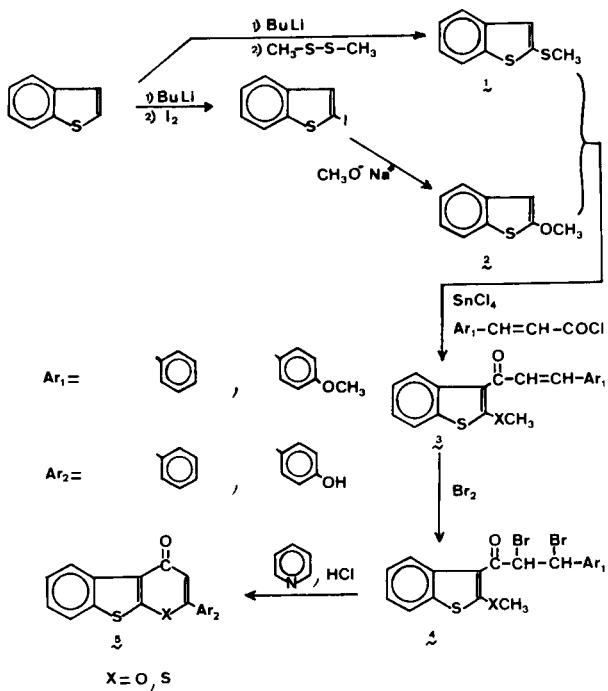
*J. Heterocyclic Chem.*, 15, 337 (1978)

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 benzothiophène 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.

Schema 1

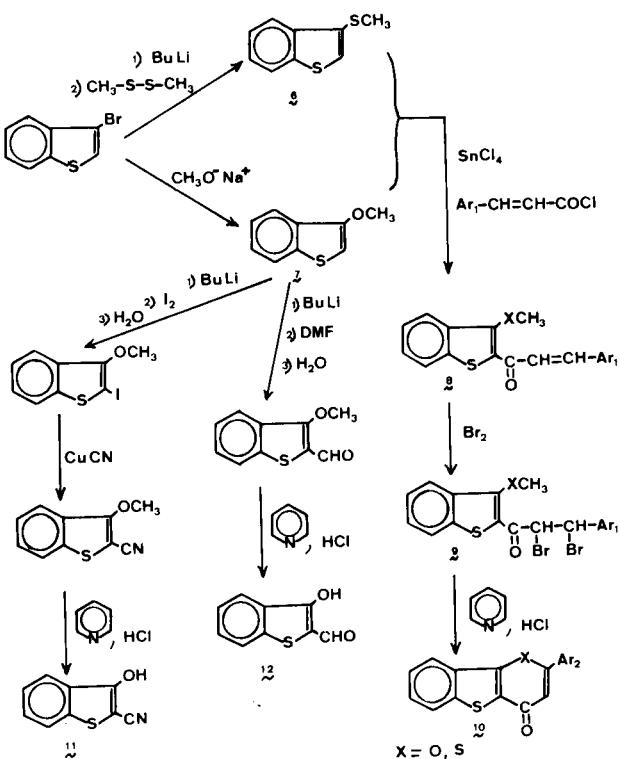


Les thiopyranones ont été synthétisés avec des rendements proches de ceux enregistrés dans le cas des pyranones. Le méthoxy-3 benzothiophène (**7**) est le résultat de l'action du méthylate de sodium sur le bromo-3 benzo[4,5]thiophène, sur ce dernier, la réaction du butyllithium suivie de celle du diméthyl 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]thiéno[3,2-*b*]pyrannones-4 (**10**) à partir des chalcones (**8**).

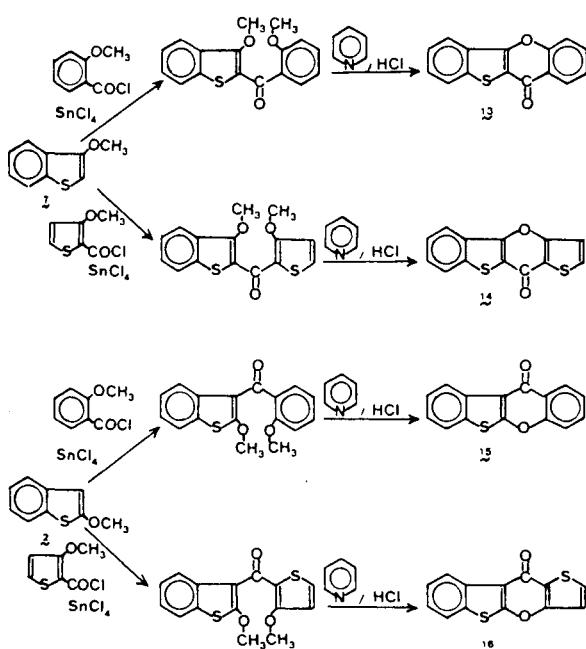
Schema 2



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  $\alpha$  du méthoxy-3 benzo[4,5]thiophène (**7**) ou sur la position  $\beta$  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



## 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); rmn (deutériochloroform) δ ppm: 2,50 (singulet).

## 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); rmn (deutériochloroform) δ ppm: 3,90 (singulet), 6,3 (singulet).

## Synthèse de [méthylthio-2' benzo[4,5]thienyl-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 cm<sup>3</sup> 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 cm<sup>3</sup> 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 2*N*, puis de soude 2*N* et enfin à l'eau jusqu'à neutralité. Ces composés sont recristallisés dans un mélange benzène-hexane.

## [Méthoxy-2' benzo[4,5]thienyl-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<sup>-1</sup>: 3050 (=CH), 1650 (C=O), 1520 (OCH<sub>3</sub>); rmn (deutériochloroform) δ ppm: 4,00 (singulet), 7,35 (massif), 7,70 (singulet, 2 protons).

*Anal.* Calculé pour C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S: C, 73,4; H, 4,8. Trouvé: C, 73,1; H, 5,0.

## [Méthoxy-2' benzo[4,5]thienyl-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<sup>-1</sup>: 3060 (CH=CH), 1645 (C=O), 1520 (OCH<sub>3</sub>); rmn (deutériochloroform) δ ppm: 3,75 et 4,05 (singulet), 6,35 (doublet J = 9 Hz), 7,55 (doublet J = 9 Hz) 7,70 (singulet, 2 protons).

*Anal.* Calculé pour C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>S: C, 70,3; H, 5,0. Trouvé: C, 69,9; H, 5,2.

## [Méthylthio-2' benzo[4,5]thienyl-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<sup>-1</sup>: 1650 (C=O), 1400 (S-CH<sub>3</sub>); rmn (deutériochloroform) δ ppm: 2,6 (singulet), 7,35 (doublet J = 15,3 Hz), 7,35 (massif, 5 protons), 7,80 (doublet J = 15,3 Hz), 8,05 (singulet).

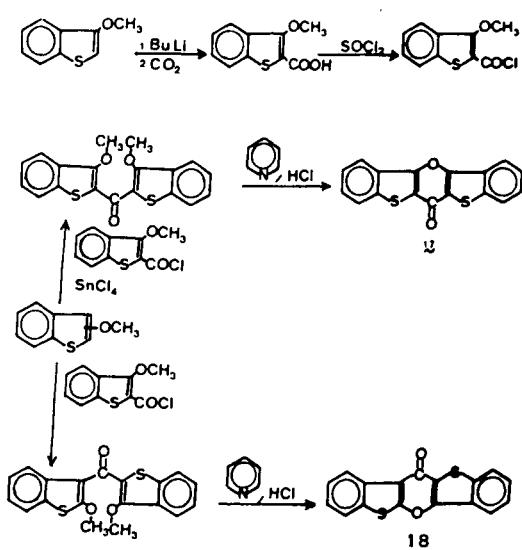
*Anal.* Calculé pour C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>OS<sub>2</sub>: C, 69,7; H, 4,6. Trouvé: C, 69,4; H, 4,8.

## [Méthylthio-2' benzo[4,5]thienyl-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<sup>-1</sup>: 1645 (C=O), 1515 (OCH<sub>3</sub>), 1400 (SCH<sub>3</sub>); rmn (deutériochloroform) δ ppm: 2,55 et 3,75 (singulets), 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 (singulet).

*Anal.* Calculé pour C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>: C, 67,0; H, 4,7. Trouvé: C, 66,6; H, 5,0.

Schema 4



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 cm<sup>3</sup> d'acide acétique. Sont ajoutés dans 10 cm<sup>3</sup> d'acide acétique 0,005 mole de brome. L'agitation est maintenue pendant 1 heure. Le mélange réactionnel est jeté sur 150 cm<sup>3</sup> 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°; ir (bromure de potassium) ν cm<sup>-1</sup>: 1650 (C=O), 1510 (OCH<sub>3</sub>); 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 C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S: 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°; ir (bromure de potassium) ν cm<sup>-1</sup>: 1645 (C=O), 1510 (OCH<sub>3</sub>); rmn (deutériochloroforme) δ ppm: 3,80 et 4,34 (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 C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S: C, 47,1; H, 3,3. 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°; ir (bromure de potassium) ν cm<sup>-1</sup>: 1640 (C=O), 1400 (SCH<sub>3</sub>); 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 C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>2</sub>OS<sub>2</sub>: 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°; ir (bromure de potassium) ν cm<sup>-1</sup>: 1640 (C=O), 1520 (OCH<sub>3</sub>), 1400 (SCH<sub>3</sub>); 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 C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>: 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 dimethylformamide-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°; ir (bromure de potassium) ν cm<sup>-1</sup>: 1650 (C=O); rmn (deutériochloroforme) δ ppm: 6,85 (singulet), 7,5 et 7,75 (massifs, 9 protons).

*Anal.* Calculé pour C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S: 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° (décomposition); ir (bromure de potassium) ν cm<sup>-1</sup>: 3400 (OH), 1605 (C=O); rmn (DMSO-d<sub>6</sub>) 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 C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>S: C, 69,4; H, 3,4. Trouvé: C, 69,0; H, 3,5.

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

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

*Anal.* Calculé pour C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>OS<sub>2</sub>: 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°; ir (bromure de potassium) ν cm<sup>-1</sup>: 3400 (OH), 1610 (C=O); rmn (DMSO-d<sub>6</sub>) 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 C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>: 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<sup>-1</sup>: 2960 (CH<sub>3</sub>), 1420 (SCH<sub>3</sub>); 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<sup>-1</sup>: 2970 (CH<sub>3</sub>), 1540 (OCH<sub>3</sub>); 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°; ir (bromure de potassium) ν cm<sup>-1</sup>: 1645 (C=O), 1520 (OCH<sub>3</sub>), 760 (phényl); rmn (deutériochloroforme) δ ppm: 4,0 (singulet), 7,35 (massif), 7,70 (singulet, 2 protons).

*Anal.* Calculé pour C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S: 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°; ir (bromure de potassium) ν cm<sup>-1</sup>: 1645 (C=O), 1520 (OCH<sub>3</sub>); 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 C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>S: 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°; ir (bromure de potassium)  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 1645 (C=O), 1595 (C=C), 760 (phénol); rmn (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 C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>OS<sub>2</sub>: C, 69,7; H, 4,6. Trouvé: C, 69,6; H, 4,9.

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

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 2,7 g (90%); F = 109°; ir (bromure de potassium)  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 1640 (C=O), 1595 (C=C), 1520 (OCH<sub>3</sub>), 1420 (SCH<sub>3</sub>); rmn (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 C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>: C, 67,1; H, 4,7. Trouvé: C, 67,0; H, 5,1.

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

[Méthoxy-3' benzo[4,5]thiénil-2'-1 phénol-3 dibromo-2,3 propanone-1.

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 2,4 g (92%); F = 132°; ir (bromure de potassium)  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 1655 (C=O), 1515 (OCH<sub>3</sub>), 760 (phénol); rmn (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 C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S: C, 47,6; H, 3,1. Trouvé: C, 47,8; H, 3,5.

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

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 2,3 g (85%); F = 150°; ir (bromure de potassium)  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 1655 (C=O), 1515 (OCH<sub>3</sub>); rmn (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 C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S: C, 47,1; H, 3,3. Trouvé: C, 47,4; H, 3,7.

[Méthylthio-3' benzo[4,5]thiénil-2'-1 phénol-3 dibromo-2,3 propanone-1.

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 2,4 g (85%); F = 128°; ir (bromure de potassium)  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 1655 (C=O), 1415 (SCH<sub>3</sub>), 760 (phénol); rmn (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 C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>2</sub>OS<sub>2</sub>: C, 45,9; H, 3,0. Trouvé: C, 45,6; H, 3,4.

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

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 2,4 g (85%); F = 140°; ir (bromure de potassium)  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 1660 (C=O), 1510 (OCH<sub>3</sub>), 1420 (SCH<sub>3</sub>); rmn (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 C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>: C, 45,6; H, 3,2. Trouvé: C, 45,8; H, 3,7.

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

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

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

Ce composé a été préparé avec un rendement de 200 mg (55%); F = 184°; ir (bromure de potassium)  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 1630 (C=O), 760 (phénol); rmn (deutériochloroforme) δ ppm: 6,85 (singulet), 7,5 (massif, 5 protons), 7,75 (massif, 4 protons).

*Anal.* Calculé pour C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S: C, 73,4; H, 3,6. Trouvé: C, 73,0; H, 3,9.

[Hydroxy-4' phénol]-2 benzo[4,5]thiénil-3,2-b pyrannone-4.

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 150 mg (45%); F = 290°; ir (bromure de potassium)  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 3400 (OH), 1635 (C=O), 760 (phénol); rmn (DMSO-d<sub>6</sub>) 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 C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>S: C, 69,4; H, 3,4. Trouvé: C, 69,1; H, 3,5.

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

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 200 mg (53%); F = 177°; ir (bromure de potassium)  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 1610 (C=O), 755 (phénol); rmn (deutériochloroforme) δ ppm: 7,15 (singulet), 7,50 (massif aromatique).

*Anal.* Calculé pour C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>OS<sub>2</sub>: C, 69,4; H, 3,4. Trouvé: C, 69,3; H, 3,2.

[Hydroxy-4' phénol]-2 benzo[4,5]thiénil-3,2-b thiopyrannone-4.

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 250 mg (60%); F = 270°; ir (bromure de potassium)  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 3400 (OH), 1590 (C=O), 760 (phénol); rmn (DMSO-d<sub>6</sub>) 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 C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>: 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 cuivreux. 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°; ir (bromure de potassium)  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 2200 (C≡N), 1530 (OCH<sub>3</sub>); rmn (deutériochloroforme) δ ppm: 4,25 (singulet), 7,55 ppm (massif, 4 protons).

*Anal.* Calculé pour C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>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°; ir (bromure de potassium)  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 3400 (OH), 2200 (C≡N); rmn (deutériochloroforme) δ ppm: 7,65 (massif, 4 protons), 12 (massif, 1 proton).

*Anal.* Calculé pour C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>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°; ir (bromure de potassium)  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 1640 (C=O), 1530 (OCH<sub>3</sub>); rmn (deutériochloroforme) δ ppm: 4,25 (singulet), 7,75 (massif, 4 protons).

*Anal.* Calculé pour C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>S: 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°; ir (bromure de potassium)  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 3420 (OH), 1610 (C=O); rmn (deutériochloroforme) δ ppm: 7,75 (massif, 4 protons) 9,60 (singulet), 9,85 (massif, 1 proton).

*Anal.* Calculé pour C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>S: C, 60,7; H, 3,4. Trouvé: C, 60,3; H, 3,8.

**Synthèse des cétones 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°; ir (bromure de potassium)  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 2960 (CH<sub>3</sub>), 1630 (C=O), 1510 (OCH<sub>3</sub>); rmn (deutériochloroforme) δ ppm: 3,75 (singulet, 6 protons), 7,40 (massif, 8 protons).

*Anal.* Calculé pour C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>S: C, 68,5; H, 4,7. Trouvé: C, 68,2; H, 5,0.

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

Ce composé difficilement purifiable a été traité directement au chlorhydrate de pyridinium; ir  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 2960 (CH<sub>3</sub>), 1605 (C=O), 1520 (OCH<sub>3</sub>); rmn (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°; ir (bromure de potassium)  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 2980 (CH<sub>3</sub>), 1620 (C=O), 1525 (OCH<sub>3</sub>); rmn (deutériochloroforme) δ ppm: 3,65 et 3,75 (singulets), 7,40 (massif, 7 protons), 8,3 (massif, 1 proton).

*Anal.* Calculé pour C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>S: C, 68,5; H, 4,7. Trouvé: C, 68,1; H, 4,8.

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

Ce composé instable à la purification a été traité directement au chlorhydrate de pyridinium; ir  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 2920 (CH<sub>3</sub>), 1585 (C=O), 1520 (OCH<sub>3</sub>); rmn (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 pyrannones. 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°; ir (bromure de potassium)  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 3060 (=CH), 1650 (C=O); rmn (DMSO-d<sub>6</sub>) δ ppm: 7,75 (massif, 7 protons), 8,45 (massif, 1 proton).

*Anal.* Calculé pour C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>S: C, 71,4; H, 3,2. Trouvé: C, 71,5; H, 3,6.

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

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 500 mg (65%); F = 170°; ir (bromure de potassium)  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 1640 (C=O); rmn (DMSO-d<sub>6</sub>) δ ppm: 7,15 (doublet J = 5,7 Hz), 7,5 (massif, 4 protons), 7,8 (doublet J = 5,7 Hz).

*Anal.* Calculé pour C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>: 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°; ir (bromure de potassium)  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 1655 (C=O); rmn (DMSO-d<sub>6</sub>) δ ppm: 7,40 (massif, 6 protons), 8,25 (massif, 1 proton) 8,60 (massif, 1 proton).

*Anal.* Calculé pour C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>S: C, 71,4; H, 3,2. Trouvé: C, 71,2; H, 3,7.

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

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 400 mg (50%); F = 209°; ir (bromure de potassium)  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 1620 (C=O); rmn (DMSO-d<sub>6</sub>) δ ppm: 7,15 (doublet, J = 5,7 Hz), 7,65 (doublet J = 5,7 Hz), 8,75 (massif, 1 proton).

*Anal.* Calculé pour C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 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'anhydre 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; ir  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 1625 (C=O), 1520 (OCH<sub>3</sub>); rmn (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°; ir (bromure de potassium)  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 2940 (CH<sub>3</sub>), 1620 (C=O), 1525 (OCH<sub>3</sub>); rmn (deutériochloroforme) δ ppm: 3,80 et 3,90 (singulets), 7,60 (massif, 7 protons), 8,05 (massif, 1 proton).

*Anal.* Calculé pour C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>S: C, 70,8; H, 4,4. Trouvé: C, 70,6; H, 4,5.

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

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 500 mg (55%); F = 261°; ir (bromure de potassium)  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 1630 (C=O); rmn (DMSO-d<sub>6</sub>) δ ppm: 7,65 (massif, 4, protons), 8,30 (massif, 4 protons).

*Anal.* Calculé pour C<sub>17</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>: C, 66,2; H, 2,6. Trouvé: C, 66,4; H, 3,0.

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

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 550 mg (60%); F = 248°; ir (bromure de potassium) cm<sup>-1</sup>: 1635 (C=O). Ce composé n'a pu être solubilisé en quantité suffisante dans les solvants utilisés en rmn.

*Anal.* Calculé pour C<sub>17</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>: 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 xanthones.