

P. Meunier

Laboratoire de Polarographie Organique associé au C.N.R.S. (LA 33),

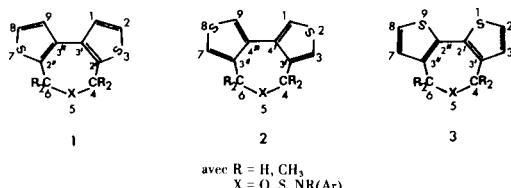
Université de Dijon, 21000 Dijon, France

Reçu le 26 Juillet 1977

La réduction du carbonyle de dérivés des bithiényles porteurs sur chacun des cycles thiophéniques, d'un groupe formyle lié à l'atome de carbone voisin de la jonction intercyclique, conduit aux dialcools primaires attendus. Ces dialcools peuvent donner naissance aux bithiényles bis-halogénométhylés correspondants. Par deshydratation des alcools et par action du sulfure de sodium ou d'amines sur les halogénures obtenus, on accède respectivement à des dihydrotithiéno[*c,e*]oxépinnes, thiépinnes et azépinnes. Les dérivés tétraméthylés des "oxépinnes" précédentes ont été obtenus à partir de bithiényles diacétylés.

J. Heterocyclic Chem., 15, 593 (1978)

Dans le cadre d'une étude conformationnelle (1) de systèmes comportant deux cycles thiophéniques, nous avons cherché à disposer de composés des types 1, 2 et 3:

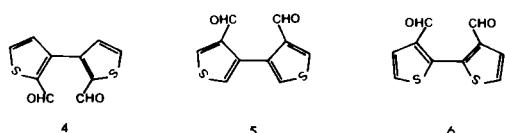


les structures retenues étant susceptibles, a priori, de permettre de préciser l'influence - de la nature de l'hétéroatome du cycle à sept chaînons, - des positions relatives de cet hétéroatome et des deux atomes de soufre, - de la présence de substituants en α et α' de cet hétéroatome sur les conformations des différents systèmes polycycliques envisagés.

Parmi les composés que nous souhaitions étudier, l'oxépine de type 2 (2) et l'azépine *N*-phénylée de type 3 (3) ont déjà été synthétisées. De plus, quelques dérivés de substitution sur les cycles thiophéniques des oxépinnes et thiépinnes des types 1 et 2 ont été signalés (4 à 8).

I. Dihydrotithiéno[*c,e*]oxépinnes, thiépinnes et azépinnes ($R = H$).

Ces composés ont été obtenus à partir des bithiényle dicarbaldéhydes 4 (9), 5 (2) et 6 (10). Les transformations



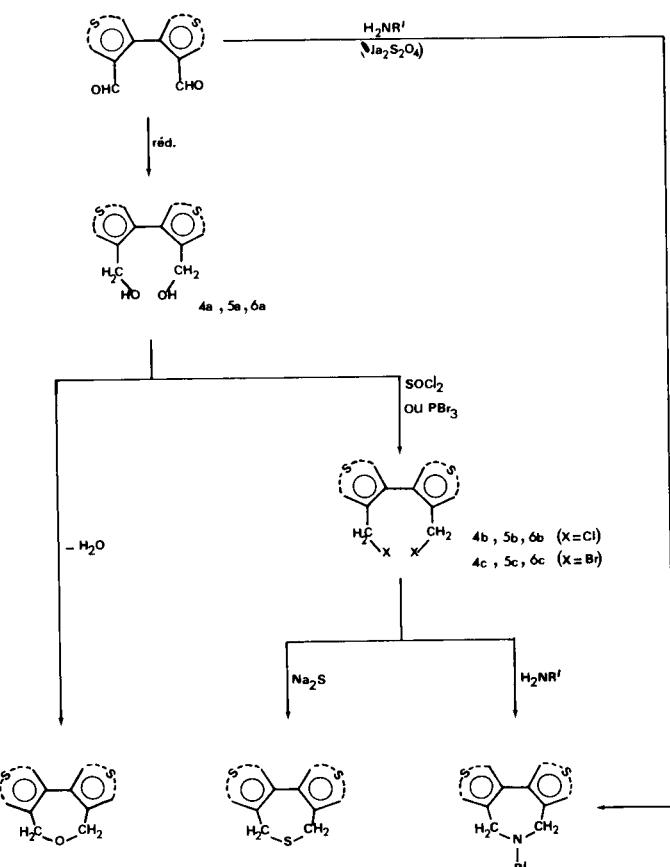
réalisées sont schématisées dans le tableau I.

1. Dihydrotithiéno[*c,e*]oxépinnes.

La réduction par l'hydroborure de sodium des aldéhydes 4, 5 et 6 conduit presque quantitativement aux dialcools 4a, 5a et 6a correspondants. Par deshydratation cyclisante, les dialcools donnent naissance aux dihydrotithiéno

Tableau I

Synthèse de dihydrotithiéno[*c,e*]oxépinnes, thiépinnes et azépinnes

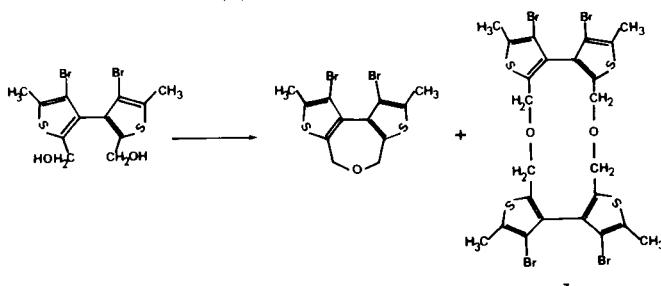


oxépinnes. Deux méthodes ont été mises en oeuvre pour effectuer cette deshydratation. L'action d'une quantité catalytique d'acide paratoluène sulfonique (méthode 1) sur le dialcool 4a en solution dans le toluène bouillant conduit avec un bon rendement (75%) à l'oxépine correspondante. Le dialcool 5a, traité dans les mêmes conditions, n'est que très partiellement transformé (30% environ) en oxépine 2. Quant au dialcool 6a, il reste

totalement inaltéré. La facilité de déshydratation des dialcools décroît donc dans l'ordre **4a** > **5a** > **6a**.

En revanche, l'action de l'acide bromhydrique à reflux (méthode 2) conduit, dans tous les cas avec un bon rendement, à l'oxépinne attendue.

Remarquons par ailleurs que, quelles qu'aient été les modalités opératoires utilisées, la déshydratation conduit exclusivement à la formation du système dithiénooxépinne, et il ne nous a pas été possible de mettre en évidence des dérivés de type **7**, contrairement à ce qui a été observé par Hakansson et coll. (4).



L'absence d'un composé de type **7** est sans doute attribuable à la différence d'encombrement stérique existant au niveau du squelette bithiényle pour les deux dialcools de départ.

2. Dihydrodithieno[*c,e*]thiépinnes.

L'action du chlorure de thionyle ou du tribromure de phosphore sur les dialcools **4a**, **5a** et **6a** permet d'accéder avec un bon rendement (70% environ) aux dérivés chlorométhylés **4b**, **5b** et **6b** ou aux dérivés bromométhylés **4c**, **5c** et **6c**. Par action du sulfure de sodium sur ces dihalogénures, on réalise une cyclisation incluant un atome de soufre et l'on obtient avec un rendement voisin de 75% des dihydrotiethienothiépinnes.

3. Dihydrotiethieno[*c,e*]azépines.

Opposée aux dérivés dihalogénés **4b**, **5b** et **6b** d'une part, **4c**, **5c** et **6c** d'autre part, l'éthylamine conduit aux dihydrotiethieno azépines *N*-éthylées, le rendement étant meilleur au départ des dérivés dibromés (70%) qu'au départ des dérivés dichlorés (60%). Les mêmes composés peuvent également être obtenus par action directe de l'amine sur les dialdéhydes **4**, **5** et **6** mais le rendement est alors un peu plus faible (50%). En revanche, cette méthode est excellente lorsque l'aniline est mise en oeuvre. On accède avec un rendement voisin de 80% aux dihydrotiethienoazépines *N*-phénylées des types **1**, **2** et **3**.

Essais d'obtention de dihydrotiethienoazépines *N*-hydrogénées.

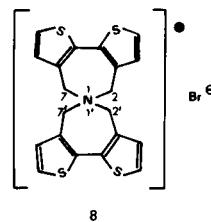
La dihydrotiethieno[*c,e*]azépine *N*-hydrogénée a été obtenue selon trois voies: - par action de l'ammoniac en solution aqueuse sur le dialdéhyde biphenyle convenable (11), - par réduction de la monooxime du même

dialdéhyde (11), - enfin, par action de l'ammoniac gazeux sur le bishalogénométhyle biphenyle dérivé du dialdéhyde précédent (12).

Les deux premières voies conduisent au dérivé recherché avec un bon rendement (80%). En revanche, dans le dernier cas, le rendement est très faible, le produit principal de la réaction étant un composé à structure spirannique (12).

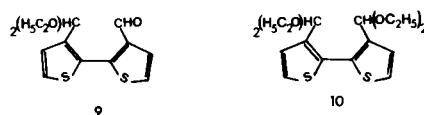
Nous avons tenté d'utiliser ces différentes méthodes en série du bithiényle. Appliquées au dialdéhyde **6**, les deux premières méthodes ne nous ont permis d'isoler aucun composé défini. Opposé au dihalogénure **6c**, en solution benzénique, l'ammoniac gazeux conduit exclusivement à un produit de formule brute $C_{20}H_{16}BrNS_4$. Le spectre de masse de ce composé montre entre autres: - le pic moléculaire à 477 (avec un pic d'égale intensité à 479), - un pic assez intense à 398 correspondant vraisemblablement au fragment $[M - Br]^+$, - enfin, un groupe de quatre pics intenses à 191, 192, 206 et 207 qui pourraient correspondre respectivement aux fragments $[C_{10}H_7S_2]^+$, $[C_{10}H_8S_2]^+$, $[C_{10}H_8S_2N]^+$ et $[C_{10}H_9S_2N]^+$.

Il semble donc raisonnable, et par analogie avec ce qui a été proposé en série benzénique (12) d'attribuer à ce produit la structure **8**.



Ce composé est obtenu avec un rendement de 25% par rapport au dihalogénure mis en jeu (dont environ 70% restent inaltérés). Le rendement devient pratiquement quantitatif lorsque la réaction est conduite en tube scellé.

Parallèlement aux essais précédents, nous avons tenté d'utiliser la méthode permettant de préparer des dihydrotiethienoazépines *N*-phénylées (3). L'action de l'ammoniac sur le dialdéhyde **6** en solution hydroalcoolique ne nous a conduit qu'à un mélange sensiblement équimoléculaire des mono et diacétals diéthyliques **9** (huile) et **10** ($F: 53-54^\circ$. pentane).



Les différentes méthodes utilisées nous ayant conduit à des résultats négatifs, l'étude n'a pas été étendue aux dialdéhydes **4** et **5**.

II. Dérivés tétraméthylés des dithiénooxépinnes synthétisées ($R = CH_3$).

Tableau II
Caractéristiques des réactions conduisant aux produits **4**, **5**, **6** (a,b,c) et **11**, **12**, **13** (a).
Caractéristiques des composés synthétisés.

Composé	Eluant de chromatographie	Solvant de recristallisation	Rendement (%)	Point de fusion (°C)	Caractéristiques rmn (δ en ppm/TMS)		Protons hydroxyliques
					Protons méthéniques	Protons méthyliques	
4a (1)	E-F 1/1	E-F 1/1	92	124	d, 2H: 7,46 d, 2H: 6,98 J = 5,1 Hz	d, 4H: 4,50 J = 5,5 Hz	t, 2H: 5,43 J = 5,5 Hz
5a (1)	E-F 2/1	E-F 2/1	89	137 (a)	m, 4H: 7,43	m, 4H: 4,33 J = 5,0 Hz	t, 2H: 4,86 J = 5,0 Hz
6a (1)	E-F 1/1	E-F 1/1	96	168	d, 2H: 7,55 d, 2H: 7,15 J = 5,0 Hz	d, 4H: 4,30 J = 5,0 Hz	t, 2H: 5,09 J = 5,0 Hz
4b (2)	G-H 1/9	G-I 1/2	63	53	d, 2H: 7,59 d, 2H: 7,07 J = 5,0 Hz	s, 4H: 4,78	
5b (2)	G-H 1/2	D-H 1/2	72	76-77	m, 2H: 7,75 d, 2H: 7,53 J = 3,1 Hz	m, 4H: 4,60	
6b (2)	G-H 1/4	G-I 1/1	74	57-58	d, 2H: 7,58 d, 2H: 7,23 J = 5,1 Hz	s, 4H: 4,57	
4c (2)	G-H 1/9	G-I 1/2	69	80-82	d, 2H: 7,65 d, 2H: 7,12 J = 5,2 Hz	s, 4H: 4,72	
5c (2)	G-H 1/9	G-H 1/1	72	75	m, 2H: 7,74 d, 2H: 7,53 J = 3,0 Hz	m, 4H: 4,50	
6c (2)	G-H 1/9	G-I 1/2	66	85	d, 2H: 7,58 d, 2H: 7,20 J = 5,1 Hz	s, 4H: 4,48	
11a (1)	G-H 1/2	G-I 1/2	43	118	d, 2H: 7,23 d, 2H: 6,73 J = 5,3 Hz	s, 12H: 1,30	s, 2H: 5,44
12a (1)	A-C-H 1/2/3	D-H 1/1	47	156	d, 2H: 7,33 d, 2H: 7,17 J = 3,1 Hz	s, 12H: 1,29	s, 2H: 5,18
13a (1)	A-C 1/2	D-I 1/1	67	90	d, 2H: 7,43 d, 2H: 7,12 J = 5,3 Hz	s, 6H: 1,40 s, 6H: 1,32	s, 2H: 5,08

A: acétone; B: benzène; C: chloroforme; D: chlorure de méthylène; E: eau; F: éthanol; G: éther; H: éther de pétrole 40-65°; I: pentane. s: singulet; d: doublet; t: triplet; m: multiplet. (a) Litt. (2), F: 136-137° rmn (DMSO-d₆); m, 4H: 7,30; d, 4H: 4,25 J = 5,0 Hz; t, 2H: 4,97 J = 5,0 Hz. (1) Solvant utilisé en rmn: DMSO-d₆. (2) Solvant utilisé en rmn: deutérioacétone.

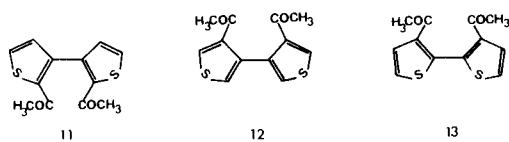
Tableau III

Caractéristiques des réactions conduisant aux composés **1**, **2**, **3**. Caractéristiques de ces composés.

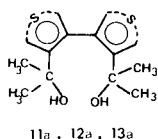
Type	Nature de X	Eluant de chromatographie	Solvant de recrystallisation	Rendement (%)	Point de fusion (°C)	Caractéristiques rmn (1) (δ en ppm/TMS)			
						Protos thiophéniques	Protos méthyléniques	Protos méthyliques	
1	0	G-H 1/1	G-I 1/1	77	62	s, 4H; 7,38		s, 4H; 5,03	
2	0	G-H 1/1	G-H 1/2	68	111 (e)	d, 2H; 7,75 m, 2H; 7,34 $J = 3,1$ Hz	m, 4H; 4,83		
3	0	A-C-H 1/3/8	G-H 1/1	82	70	d, 2H; 7,26 d, 2H; 6,88 $J = 5,2$ Hz	s, 4H; 4,93		
1	S	G-H 1/1	G-I 1/2	69	91	d, 2H; 7,33 d, 2H; 7,24 $J = 4,9$ Hz	s, 4H; 3,97		
2	S	G-H 1/1	E-F 2/1	73	160	s, 4H; 7,45	s, 4H; 3,62		
3	S	G-H 1/5	G-H 1/2	66	58	86	d, 2H; 7,32 d, 2H; 7,02 $J = 5,0$ Hz	s, 4H; 3,92	
1	NC ₆ H ₅	B-C 1/1	D-H 1/2	83	141 (f)	d, 2H; 7,35 d, 2H; 7,23 $J = 5,3$ Hz	s, 4H; 5,10	m, 5H; 6,50-7,15	
2	NC ₆ H ₅	B-C-H 1/1/1	G-H 1/1	71	167	d, 2H; 7,70 m, 2H; 7,40 $J = 3,0$ Hz	m, 4H; 4,87	m, 5H; 6,50-7,20	
3	NC ₆ H ₅	G-H 1/5	G-H 1/1	85	136	d, 2H; 7,21 d, 2H; 7,03 $J = 5,2$ Hz	s, 4H; 4,92	m, 5H; 6,45-7,00	
1	NC ₂ H ₅	A-B-C 2/9/9	G-I 1/2	59	63	d, 2H; 7,42 d, 2H; 7,25 $J = 5,2$ Hz	s, 4H; 4,33	q, 2H; 2,55 t, 3H; 1,03 $J = 6,8$ Hz	
2	NC ₂ H ₅	A-H 2/1	61	57	huile	d, 2H; 7,53 m, 2H; 7,18 $J = 3,0$ Hz	m, 4H; 3,27	q, 2H; 2,50 t, 3H; 1,05 $J = 6,5$ Hz	
3	NC ₂ H ₅	A-H 1/1	1	61	50	48	d, 2H; 7,13 d, 2H; 6,77 $J = 5,1$ Hz	s, 4H; 4,13	q, 2H; 2,48 t, 3H; 0,99 $J = 6,4$ Hz
1	O	G-H 1/2	G-H 1/2	72	69	d, 2H; 7,38 d, 2H; 7,25 $J = 5,2$ Hz		s, 12H; 1,53	
R = CH ₃									
2	O	G-H 1/4	G-I 1/1	70	110	d, 2H; 7,43 d, 2H; 7,25 $J = 3,0$ Hz		s, 12H; 1,37	
R = CH ₃									
3	O	G-H 1/4	G-I 1/1	59	121	d, 2H; 7,23 d, 2H; 6,97 $J = 5,0$ Hz		s, 12H; 1,55	

(1) Solvant utilisé en rmn: deutérioacétone, s: singule; d: doublet; t: triplet; q: quadruplet; m: multiplet. (a) au départ d'un bisbromométhyl. (b) au départ d'un bisbromométhyl. (c) au départ d'un dicarbaldéhyde. (e) Litt. (2) F: 108-109° rmn (sulfure de carbone): d/2H: 7,30; d/2I: 7,00; J = 3,0 Hz; s/4H: 4,64. (f) Litt. (3) F: 142-143° rmn (tetra-chlorure de carbone): m/9H: 6,55-7,27; s/4H: 4,90.

Ces composés ont été obtenus au départ des bithiényles diacétyles **11**, **12** et **13** préparés selon Bourgogne (13).



Soumises à l'action de l'iode de méthylmagnésium, puis traitées par l'eau, les dicétones **11**, **12** et **13** donnent naissance aux dialcools tertiaires correspondants **11a**, **12a** et **13a**.



Par déshydratation en milieu acide, ces dialcools conduisent aux dithiénooxépinnes des types **1**, **2** et **3** ($R = \text{CH}_3$). Comme dans le cas des dialcools primaires **4a**, **5a** et **6a**, la facilité de déshydratation décroît dans l'ordre **11a** > **12a** > **13a**. En effet, l'action, à température ambiante, d'une solution diluée d'acide chlorhydrique conduit aux composés **1** (rendement: 60%), **2** (rendement: 30%) et **3** (rendement: 10%). En revanche, un rendement acceptable est obtenu (65% environ) si les dialcools sont traités par une solution concentrée d'acide bromhydrique.

La structure de tous les composés synthétisés découle de leur mode d'obtention et est confirmée par analyse de leurs spectres en rmn. Les valeurs obtenues figurent aux tableaux II et III. L'examen de ces tableaux semble appeler les remarques suivantes:

- Contrairement à ce qui est observé pour les dihydrodibenzooxépinnes, thiépinnes ou azépinnes isostères de **1**, **2** ou **3** (14, 15) ou pour les dérivés **1** ou **2** fortement encombrés stériquement (4 à 8), les composés étudiés ne semblent pas présenter, à température ambiante, une non équivalence magnétique des protons des groupes méthyléniques. Il semble en effet vraisemblable d'attribuer les signaux mal résolus (à 60 MHz) observés dans le cas des composés **2** à un couplage à longue distance avec les protons thiophéniques résonnant à champ fort.

- Dans le cas des composés **5a**, **5b** et **5c**, les protons thiophéniques résonnant à champ faible seraient couplés avec les protons méthyléniques.

- Les composés **1** ($X = \text{O}$) et **2** ($X = \text{S}$) présentent, dans le solvant utilisé, une équivalence accidentelle de tous les protons thiophéniques. Cette équivalence disparaît si les composés sont mis en solution dans un autre solvant (par exemple le sulfure de carbone).

- Le produit **13a** présente une non équivalence magnétique des groupes méthyles. Il est vraisemblable que, pour ce composé plus que pour les produits **11a** et **12a**, existe un encombrement stérique très important qui se traduirait

par une dissymétrie des substituants autour du substrat bithiényle.

Un examen plus détaillé des spectres en rmn (^1H et ^{13}C) fera l'objet d'une prochaine publication.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les diformyl et diacétyl bithiényles utilisés ont été préparés selon les méthodes de la littérature citées en référence: bithiényle-2,2' dicarbaldéhyde-3,3': F. 154° (Litt. (10): 155-157°); bithiényle-3,3' dicarbaldéhyde-2,2' (9): F. 139°; bithiényle-3,3' dicarbaldéhyde-4,4': F. 168° (Litt. (2): 167-168°); diacétyl-3,3' bithiényle-2,2': F. 93° (Litt. (13): 92°); diacétyl-2,2' bithiényle-3,3': F. 132° (Litt. (13): 132°); diacétyl-4,4' bithiényle-3,3': F. 208° (Litt. (13): 211°).

Bis-hydroxyméthylbithiényles **4a**, **5a**, **6a**.

A une suspension de 15,3 g (0,4 mole) de borohydrure de sodium dans 1 l d'éthanol absolu refroidi à 0° sont ajoutés par petites fractions (1 heure environ) 25,5 g (0,12 mole) de dialdéhyde. Lorsque l'addition est terminée, on agite encore 1 heure à 0° puis 12 heures à température ambiante. Le milieu est alors traité avec précaution par 80 cm³ d'acide chlorhydrique 5 N puis extrait par quatre fois 200 cm³ de chloroforme. Le solvant est éliminé et le résidu solide obtenu peut être soit utilisé sans purification supplémentaire, soit recristallisé dans le mélange éthanol-eau.

Anal. Calculé pour C₁₀H₁₀O₂S₂: C, 53,07; H, 4,45; O, 14,14; S, 28,34. Trouvé: **4a**: C, 53,1; H, 4,5; O, 14,4; S, 28,5. **6a**: C, 53,1; H, 4,6; O, 14,3; S, 28,1.

Bis-chlorométhylbithényles **4b**, **5b**, **6b**.

Le dialcool brut (12 g soit 0,05 mole) est traité à l'ébullition par 120 cm³ de chlorure de thionyle dans 1 l d'éther anhydre. Après 3 heures, l'éther et l'excès de chlorure de thionyle sont chassés sous vide. Le résidu solide obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice puis recristallisé.

Le composé **4b** est instable à température ambiante. Il peut être conservé quelques jours à -10°. Toutefois, il ne nous a pas été possible d'en obtenir une analyse correcte.

Anal. Calculé pour C₁₀H₈Cl₂S₂: C, 45,63; H, 3,06; S, 24,37; Cl, 26,94. Trouvé: **5b**: C, 45,7; H, 3,1; S, 24,4; Cl, 26,7. **6b**: C, 45,8; H, 3,1; S, 24,2; Cl, 27,0.

Bis-bromométhylbithényles **4c**, **5c**, **6c**.

A 9,9 g (0,045 mole) de dialcool en solution dans 450 ml de benzène anhydre sont ajoutés goutte à goutte 25,6 g (0,094 mole) de tribromure de phosphore et le milieu réactionnel est porté à reflux durant 3 heures. Après refroidissement, le mélange est traité par 100 cm³ d'eau, la phase aqueuse est extraite à l'éther et les phases organiques rassemblées sont lavées à l'eau jusqu'à neutralité. Après séchage et évaporation du solvant, le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice puis recristallisé.

Anal. Calculé pour C₁₀H₈Br₂S₂: C, 34,11; H, 2,29; S, 18,21; Br, 45,39. Trouvé: **4c** même remarque que pour **4b**, **5c**; C, 34,2; H, 2,1; S, 18,5; Br, 45,2. **6c**: C, 34,3; H, 2,1; S, 18,4; Br, 45,5.

Dihydrodithiéno[*c,e*]oxépinnes.

Ces composés ont été obtenus par l'une ou l'autre des deux méthodes suivantes décrites chacune dans un cas particulier.

Méthode 1.

Dans un ballon muni d'un appareil de Dean et Stark sont placés 3,4 g (0,015 mole) de dialcool **4a** et 200 mg d'acide paratoluène-

sulfonique en solution dans 1,5 l de toluène anhydre. Après 4 heures de reflux, le toluène est évaporé et le résidu, après purification par chromatographie sur gel de silice est recristallisé. On obtient 2,15 g (rendement: 69%) de dithiénô[2',3'-c:3'',2''-e]-4H,6H-oxépinne.

Méthode 2.

Le dialcool **6a** (8 g soit 0,036 mole) est chauffé au bain marie bouillant pendant 1 heure en présence de 300 ml d'acide bromhydrique à 12%. Après refroidissement, le milieu est extrait à l'éther, les phases éthéreées sont lavées à l'eau jusqu'à neutralité, puis séchées et le solvant évaporé. Après purification, on isole 5,9 g (81%) de dithiénô[3',4'-c:4'',3''-e]-4H,6H-oxépinne.

Anal. Calculé pour $C_{10}H_8OS_2$: C, 57,66; H, 3,87; O, 7,68; S, 30,79. Trouvé: **1**; C, 57,7; H, 3,9; O, 7,8; S, 31,0. **3**; C, 57,6; H, 3,9; O, 7,5; S, 31,0.

Dihydrotithiénô[c,e]thiépinnes.

La méthode utilisée est décrite dans le cas particulier du composé **3**.

Le dihalogénure **6c** (9,1 g soit 0,026 mole) est dissous dans l'éthanol (1,2l). On ajoute 38,4 g (0,16 mole) de sulfure de sodium nonahydrate et chauffe à reflux 5 heures. La majeure partie de l'alcool est alors évaporée et le résidu traité par 200 cm³ d'eau, puis extrait par trois fois 100 cm³ de chloroforme. Après évaporation du solvant, le solide est purifié par chromatographie sur gel de silice puis recristallisé. On isole 3,4 g (rendement: 58%) de dithiénô[3',2'-c:2'',3''-e]-4H,6H-thiépinne.

Anal. Calculé pour $C_{10}H_8S_3$: C, 53,53; H, 3,59; S, 42,88. Trouvé: **1**; C, 53,4; H, 3,6; S, 43,0. **2**; C, 53,4; H, 3,5; S, 42,6; **3**; C, 53,5; H, 3,6; S, 42,9.

Dihydrotithiénô[c,e]azépinnes.

Les composés ont été synthétisés par l'une ou l'autre des deux méthodes ci-dessous décrites chacune dans un cas particulier.

Méthode 1.

A 5 cm³ d'éthylamine en solution dans 5 cm³ de benzène anhydre refroidi au bain glace-eau est ajoutée goutte à goutte une solution de 1 g (0,003 mole) de dihalogénure **6c** dans 20 cm³ de benzène. L'addition terminée (1 heure environ), le mélange est agité 12 heures à température ambiante, le bromure d'éthylammonium est éliminé par filtration et le solvant évapore. Le solide est purifié par chromatographie sur gel de silice puis recristallisation. On isole 530 mg (75%) de dithiénô[3',2'-c:2'',3''-e]-4H,6H,N-éthylazépine.

Méthode 2.

A 2,6 g (0,012 mole) de dialdéhyde **5** dissous dans 800 cm³ d'éthanol sont ajoutés à température ambiante 2,2 g (0,024 mole) d'aniline. On introduit alors en une fois une solution de 15,3 g (0,088 mole) d'hydroxulfite de sodium dans 600 cm³ d'eau. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation 24 heures puis versé sur 1000 cm³ d'eau et extrait par quatre fois 200 cm³ de chloroforme. La phase organique est lavée à l'eau, puis séchée et évaporée et le solide obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice, puis recristallisé. On obtient 2,4 g (71%) de dithiénô[3',4'-c:4'',3''-e]-4H,6H,N-phénylazépine.

Anal. Calculé pour composés avec X = NC₆H₅; C₁₆H₁₃NS₂; C, 67,81; H, 4,62; N, 4,94; S, 22,63. Trouvé: **2**; C, 67,9; H, 4,5; N, 4,9; S, 22,6. **3**; C, 67,8; H, 4,7; N, 4,8; S, 22,4.

Anal. Calculé pour composés avec X = NC₂H₅; C₁₂H₁₃NS₂; C, 61,23; H, 5,56; N, 5,95; S, 27,25. Trouvé: **1**; C, 61,0; H, 5,6; N, 6,0; S, 27,1. **2**; C, 61,1; H, 5,5; N, 6,0; S, 27,1. **3**; C, 61,4; H, 5,6; N, 5,9; S, 27,1.

Bromure de spirobi-1,1' dithiénô[c,e]-2H,7H-azépinium.

On refroidit au bain glace-eau 10 cm³ de benzène saturé d'ammoniac. Une solution de 1 g de bis-bromométhylbithiényle dans 10 cm³ de benzène anhydre est ajoutée goutte à goutte. Après 12 heures d'agitation à température ambiante et 1 heure de reflux, le solide est recueilli et lavé à l'éther. On obtient 0,25 g (rendement: 20%) de composé **8**. La solution contient le produit de départ non transformé.

Le composé **8** est également obtenu (rendement: 90%) lorsqu'on traite le dérivé **6c** par l'ammoniac en tube scellé à 90° pendant 2 heures.

Le produit **8** est insoluble dans tous les solvants usuels F dec. ≥300°; spectre de masse: m/e (abondance relative) 477 (1, M⁺), 479 (1, M⁺ + 2), 398 (48), 207 (94), 206 (33), 192 (100), 191 (76).

Anal. Calculé pour $C_{20}H_{16}BrNS_4$: C, 50,20; H, 3,37; N, 2,92; S, 26,80; Br, 16,70. Trouvé: C, 49,7; H, 3,5; N, 3,0; S, 26,2; Br, 16,8.

Dérivés tétraméthylés **11a**, **12a**, **13a**.

A une solution d'iodure de méthylmagnésium préparée au départ de 1,5 g de magnésium et 9 g d'iodure de méthyle dans 35 cm³ d'éther anhydre sont ajoutés goutte à goutte 2,5 g de bithiényle diacétyle en solution dans 30 cm³ de tétrahydrofurane anhydre. On porte à reflux pendant 2 heures. Après refroidissement, le milieu est traité par 50 cm³ d'eau et extrait par trois fois 100 cm³ de chloroforme. L'évaporation du solvant permet d'obtenir environ 3 g d'une huile qui est purifiée par chromatographie sur gel de silice.

Anal. Calculé pour $C_{14}H_{18}O_2S_2$: C, 59,54; H, 6,42; O, 11,32; S, 22,71. Trouvé: **11a**; C, 59,4; H, 6,4; O, 11,5; S, 22,5. **12a**; C, 59,3; H, 6,3; O, 11,3; S, 22,6. **13a**; C, 59,6; H, 6,3; O, 11,4; S, 22,9.

Dérivés tétraméthylés **1**, **2**, **3** (X = O, R = CH₃).

On chauffe 5 mn au bain marie bouillant 2 g de dialcool précédent avec 50 cm³ d'acide bromhydrique à 12%. Après refroidissement le solide est extrait à l'éther, les phases éthéreées sont lavées à l'eau jusqu'à neutralité puis l'éther éliminé. Le solide est purifié comme précédemment.

Anal. Calculé pour $C_{14}H_{16}OS_2$: C, 63,59; H, 6,10; O, 6,05; S, 24,25. Trouvé: **1**; C, 63,4; H, 6,1; O, 6,2; S, 24,2. **2**; C, 63,4; H, 6,1; O, 5,9; S, 24,0. **3**; C, 63,3; H, 6,1; O, 6,1; S, 24,1.

Les caractéristiques des réactions et celles des divers produits synthétisés sont rassemblées dans les tableaux II et III.

Conditions expérimentales.

Les spectres en rmn ont été tracés à l'aide d'un appareil Perkin-Elmer R 24. Les échantillons (30 mg environ) étaient dissous dans 0,3 cm³ de solvant deutérié contenant du tétraméthylsilane comme référence interne.

Remerciements.

L'auteur remercie Monsieur le Professeur P. Fournari pour ses fructueux conseils durant la réalisation de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

(1) P. Meunier, M. Coustalé, C. Guimon et G. Pfister-Guillouzo, *J. Mol. Struct.*, **36**, 233 (1977).

(2) D. W. H. Mc Dowell et M. H. Maxwell, *J. Org. Chem.*, **35**, 799 (1970).

(3) H. Wynberg et M. Cabell, *ibid.*, **38**, 2814 (1973).

(4) R. Hakansson, A. Ask et A. Almquist, *Chem. Scr.*, **2**, 72

- (1972).
- (5) R. Hakansson, *ibid.*, **3**, 177 (1973).
- (6) E. Wiklund et R. Hakansson, *ibid.*, **6**, 76 (1974).
- (7) E. Wiklund et R. Hakansson, *ibid.*, **6**, 137 (1974).
- (8) E. Wiklund et R. Hakansson, *ibid.*, **6**, 174 (1974).
- (9) H. Wynberg et H. J. Sinnige, *Rec. Trav. Chim.*, **88**, 1244 (1969).
- (10) S. Gronowitz, J. E. Skramstad et B. Eriksson, *Ark. Kemi*, **28**, 99 (1967).
- (11) J. D. Hawthorne, E. I. Mihelic, M. S. Morgan et M. H. Wilt, *J. Org. Chem.*, **28**, 2831 (1963).
- (12) W. Wenner, *ibid.*, **17**, 1451 (1952).
- (13) J. P. Bourgogne, communication privée.
- (14) I. O. Sutherland et M. V. J. Ramsay, *Tetrahedron*, **21**, 3401 (1965).
- (15) K. Mislow, M. A. W. Glass, H. B. Hopps, E. Simon et G. H. Wahl Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1710 (1964).

English Summary.

The reduction of the carbonyl group of bithienyls carrying on each thiophene ring a formyl group bonded to the carbon atom next to the intercyclic bond leads to the expected primary dialcohols. These dialcohols can give the corresponding bis-halogeno-methylated bithienyls. The dehydration of the alcohols and the action of sodium sulfide or amines upon the obtained halides leads respectively to the dihydrodithieno[*c,e*]oxepines, thiepines and azepines. The tetramethyl derivatives of the previous oxepines have been obtained from diacetyl bithienyls.