

Thiényl- et sélénienylthiocyanates et sélénocyanates. 4.
Synthèses de thiéno[2,3-d]thiazoles, de thiéno[2,3-e]thiazines
et de quelques analogues sélénophéniques

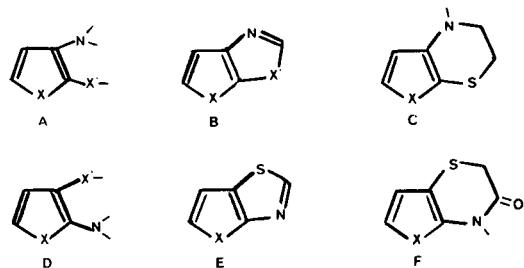
Claude Paulmier* et Francis Outurquin

laboratoire des Composés Organiques Séléniés, U. E. R. Sciences et Techniques,
76130 Mont-Saint-Aignan, France
Reçu le 20 Juillet 1981

Différents processus sont envisagés afin d'accéder à des thiophènes et des sélénophènes *ortho*-disubstitués possédant une fonction aminée en position α et un reste sulfuré ou sélénifié en position β . La substitution nucléophile de l'ion bromure des bromo-3 nitro-2 thiophène et sélénophène par les ions thiocyanate et sélénocyanate, dans le diméthylsulfoxyde, est une excellente voie d'accès à ces composés. La réduction du groupe nitré fournit des amines protégées par acylation. Des réactions de cyclisation réalisées sur certains thioethers et thiolestes conduisent à des thiéno[2,3-d]thiazoles et sélénolo[2,3-d]thiazoles ainsi qu'à la 4*H*-dihydro-2,3-oxo-3 thiéno[2,3-e]thiazines-1,4 et à son analogue sélénophénique.

J. Heterocyclic Chem., **20**, 113 (1983).

Dans deux mémoires précédents (1,2) l'un de nous a décrit la synthèse de thiophènes et de sélénophènes porteurs d'une fonction azotée en position β et d'un reste soufré ou sélénifié en α conduisant à certains hétérocycles thiazoliques, sélénazoliques et thiaziniques (structures A, B, C). La stratégie de synthèse consistait en substitutions électrophiles exclusivement en position 2 sur des thiényl-3 et sélénienyl-3 acétamides et formamides.



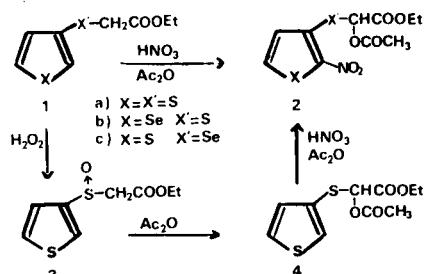
Nous décrivons, maintenant, les voies d'accès aux dérivés disubstitués de type D permettant la formation de thiazoles (E) et de thiazinones (F).

Deux possibilités sont envisageables, à priori: 1) Fixer l'atome S (ou Se) en position β sous forme d'esters thio-(ou sélénio) glycoliques puis nitrer les composés formés. (Les groupes soufrés ou sélénifiés orientant en *ortho*).

Les esters 1, inconnus, sont préparés selon les indications de la littérature (3) (Métallation des dérivés bromés correspondants par butyllithium à -70°, action du soufre ou du sélénium puis addition de bromacétate d'éthyle).

La nitration est réalisée dans l'anhydride acétique par l'acide nitrique ($d = 1,33$). On observe, outre la substitution électrophile (en position 2 exclusivement), l'oxydation du soufre de la chaîne, suivie d'une transposition de Pummerer. Il est surprenant que celle-ci ait lieu à température ambiante. Nous vérifions qu'il est possible de préparer le composé 2 par l'intermédiaire du sulfoxyde 3 et du produit de transposition 4. Le rendement de cette double réaction est moyen pour le thiophène 1a (40%) et très fai-

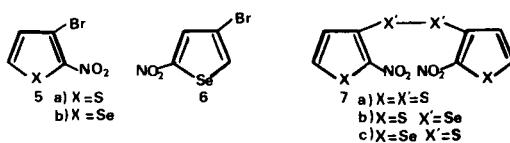
ble pour 1b (5%). Le sélénium 1c ne permet pas l'accès à un produit défini. Le sélénoxyde doit se former facilement mais doit être, aussi, très instable (4).



Schema

2) Une autre méthode généralisable, est d'envisager les substitutions nucléophiles de l'halogène des bromo-3 nitro-2 thiophène et sélénophène 5.

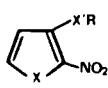
Le dérivé nitré 5b, inconnu à ce jour, est préparé par nitration dans le dichlorométhane du bromo-3 sélénophène. Si le bromo-3 thiophène fournit exclusivement 5a (5), le caractère très nucléophile du cycle sélénophénique conduit à un mélange des deux isomères 5a et 6 (dans des proportions identiques) avec un rendement global de 50%. La séparation est effectuée par chromatographie sur gel de silice.



Nous avons d'abord pensé à la substitution par les disulfures et diséléniums de sodium pour accéder aux disulfures et diséléniums 7a et 7b, par un processus déjà décrit pour 7a (6). Pour obtenir 7b, on utilise une solution aqueuse de disélénium de sodium préparée selon Klayman et Griffin (7).

On opère, ensuite la réduction du disulfure 7a en ions

sulfures par le sulfure de sodium. L'alcoylation par l'acide chloracétique fournit l'acide thioglycolique **8a** avec un bon rendement. En traitant **7b**, de la même manière, on observe une substitution du sélénium par le soufre au niveau de l'ion sélénium intermédiaire. L'alcoylation mène également à l'acide thioglycolique **8a**.



8	R = CH ₂ COOH	a) S	X
9	CN	b) S	S
10	CH ₂ COOEt	c) Se	S
11	COCH ₃	d) Se	Se

Cette voie des disulfures et diséléniums n'étant pas exploitable, nous avons étudié les substitutions nucléophiles par les ions thiocyanate et sélénocyanate; le nitro-2 thiényl-3 thiocyanate **9a** ayant déjà été préparé par cette voie (8). Les auteurs russes indiquent un rendement de 57% en opérant dans l'éther au reflux. Les essais que nous avons effectués dans l'alcool ou l'acétone, avec des temps de réaction de plusieurs heures aboutissent à des mélanges de dérivé bromé **3** et de thiocyanate **9** dans des proportions équivalentes. L'addition de Kryptofix 2,2,2 abaisse, de façon surprenante, le rendement à 10%. En opérant dans le diméthylsulfoxyde, à des températures comprises entre 50 et 65°, nous synthétisons les quatre thiocyanates et sélénocyanates **9** avec de très bons rendements, sans traces de dérivé bromé de départ.

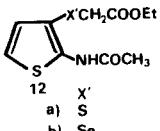
Nous avons déjà préparé **9a** et **9b** (Rdt = 40 à 50%) par action des ions thiocyanates et sélénocyanates sur les sels de diazonium de l'amino-3 nitro-2 thiophène (9).

La réduction de ces composés nitrés **9** par le borohydrure de sodium en solution alcoolique, suivie de l'addition de bromacétate d'éthyle, fournit les esters glycoliques **10**. Lors de la synthèse des thioéthers **9a** et **9c**, on observe la formation d'une quantité non négligeable (10 à 20%) de disulfure **7a** et **7c** respectivement.

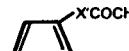
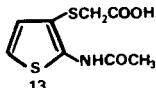
L'hydrolyse de ces esters par une solution d'acide chlorhydrique libère les acides thioglycoliques **8** de manière presque quantitative.

L'action de l'anhydride acétique sur les solutions de sulfure et de sélénium, issues de la réduction de **9a** et de **9b**, conduit au thioester **11a** et au sélénolester **11b** en mélange avec le disulfure **7a** et le disélénium **7b** respectivement. Nous n'obtenons que le disulfure **7c** en effectuant la réaction sur le thiocyanate **9c**. En partant de **9d**, nous n'isolons pas de produits définis.

L'accès à des dérivés des α-amino thiophènes et séléno-phènes est réalisé par réduction du groupe nitré des esters **10a** et **10b** (Fer-Acide acétique).



- a) S
b) Se



- 14 (a,b) R = COCH₃, R' = H
15 a R = R' = COCH₃
16 a R = CHO, R = H
a) X' = S b) X' = Se

En opérant en présence d'anhydride acétique, on prépare les acétamides **12a** et **12b** avec des rendements moyens.

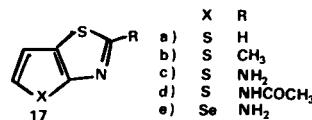
L'action d'une solution alcoolique d'éthylate de sodium sur l'amide **12a**, suivie de l'acidification, mène à l'acide thioglycolique correspondant **13**.

Le groupe nitré du thioester **11a** et du sélénolester **11b** est également réduit en présence d'anhydride acétique à 50°. On isole ainsi les amides **14a** et **14b** qui sont acétylés par traitement à l'ébullition de l'anhydride acétique et conduisent à **15a** et **15b**. Notons que ces dérivés diacétylés sont obtenus en mélange avec les amides **14** lorsqu'on opère la réduction à plus haute température.

La réduction de l'ester **11a** par le couple fer-acide formique en présence d'anhydride mixte formique-acétique fournit la formamide **16a** avec un rendement de 55%.

Avec ces différents dérivés disubstitués azotés, sulfurés ou sélénierés de structure D, nous pouvons envisager les cyclisations conduisant aux hétérocycles des types E et F.

Des auteurs russes (7) ont montré que la réduction du groupe nitré de **9a**, en milieu acide (acide chlorhydrique, étain), conduisait, après cyclisation, à l'amino-2 thiéno[2,3-d]thiazole **17c** (Rdt = 30%).



- 17 a) S H
b) S CH₃
c) S NH₂
d) S NHCOCH₃
e) Se NH₂

Nous observons que, par la même voie, la préparation de ce thiazole peut être améliorée (Rdt = 55%) et qu'il peut être également synthétisé (Rdt = 40%) par réduction en milieu basique (sulfate ferreux, ammoniaque). La fonction amine de **17c** est acylée quantitativement par l'anhydride acétique et donne l'amide **17d**. Le thiocyanate sélénophénique **9c**, mène, par réduction en milieu basique au thiazole **17e** avec un rendement assez faible.

Aucun des essais effectués sur le sélénocyanate **9b** ne nous a permis d'isoler un produit défini. Il semble que la réduction affecte également le substituant sélénier.

Le méthyl-2 thiéno[2,3-d]thiazole **17b** ainsi que son homologue sélénophénique ont déjà été synthétisés avec des rendements faibles, par cyclisation de *N*-thiényl- et de *N*-sélénienylthioacétamides (10,11). Le mercapto-2 thiéno[2,3-d]thiazole est préparé à partir du disulfure **7a** (6). Enfin, d'autres dérivés de substitution sur le cycle thiophénique ont été signalés dans la littérature (12,13).

La réduction par l'acide hypophosphoreux du sel de diazonium de l'amine **17c** est une voie d'accès à l'hétérocycle fondamental **17a**, inconnu à ce jour mais qui n'a pu être isolé à un degré de pureté analytique.

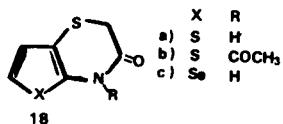
Ce même thiazole **17a** est également synthétisé avec un rendement assez faible par cyclisation thermique de l'éthanethioate de *S*-formylamino-2 thiényle-3 **16a**. La réactivité de ce thiophène de structure D est identique à

celle de son isomère (structure A) conduisant au thiéno-[3,2-*d*]thiazole (structure B).

Nous avons précédemment montré que la cyclisation thermique de l'éthanethioate de *S*-diacétylamino-3 thiényle-2 fournissait le méthyl-2 thiéno[3,2-*d*]thiazole (2). De même, nous observons que son isomère 15a conduit au méthyl-2 thiéno[2,3-*d*]thiazole 17b (10). Le thiénosélénezole correspondant n'a pu être isolé à partir du sélénol-ester 15b.

L'acide thioglycolique nitré 8a est réduit par le fer dans l'acide acétique. L'acide aminé intermédiaire ne peut être isolé et se cyclise en 4*H*-dihydro-2,3 oxo-3 thiéno[2,3-*d*]thiazine-1,4 18a. En opérant en présence d'anhydride acétique, l'amide correspondant ne se forme pas et on obtient un mélange de 18a et 18b. Ce dernier est synthétisé par action de l'anhydride acétique sur 18a. L'homologue sélénophénique 18c est préparé avec un rendement plus faible en partant de 8c.

L'hydrolyse de l'ester 12a fournit de façon médiocre, après cyclisation, la thiazinone 18a.



PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de rmn ¹H ont été tracés sur Perkin-Elmer R12 (référence interne: tétraméthylsilane). Sauf indication contraire, le solvant est le deutériochloroforme. Ceux de rmn ¹³C sont réalisés sur Brucker WP80 aux Services Communs de l'Université de Haute-Normandie, 76130 Mont-Saint-Aignan.

Thiényl-3 thioglycolate d'éthyle (1a).

On ajoute lentement, sous atmosphère d'azote, une solution de butyllithium (1,6 M) dans l'hexane (120 ml) au bromo-3 thiophène (24,5 g, 0,15 mole) dissous dans l'éther anhydre (150 ml) à -70°. Après un quart d'heure d'agitation à la même température, le mélange reçoit du soufre (5,3 g) puis, au bout de deux heures à -10°, une solution de bromacétate d'éthyle (27 g) dans l'éther anhydre (50 ml). L'ensemble est encore agité une heure à 0° puis additionné d'une solution de chlorure d'ammonium à 25% (400 ml). Après décantation, la zone aqueuse est extraite par l'éther. Les phases organiques rassemblées sont lavées à l'eau, séchées, filtrées et concentrées. Le résidu huileux est distillé sous vide ($E_2 = 120\text{-}130^\circ$, Rdt = 60%); rmn: 1,20 et 4,10 (éthyle), 3,46 (s, CH₂), 6,98 (q, H₄), 7,23 (m, H₂ et H₃).

Anal. Calculé pour C₈H₁₀O₂S₂: C, 47,52; H, 4,87. Trouvé: C, 47,8; H, 5,1.

Séléniényl-3 thioglycolate d'éthyle (1b).

Cet ester est préparé comme 1a ($E_2 = 125\text{-}135^\circ$, Rdt = 45%); rmn: 1,20 et 4,13 (éthyle), 3,51 (s, CH₂), 7,30 (q, H₄), 7,94 (m, H₂ et H₃), J_{2,4} = 1,2 Hz, J_{4,5} = 5,8 Hz.

Anal. Calculé pour C₈H₁₀O₂SSe: C, 38,55; H, 4,09. Trouvé: C, 38,5; H, 4,3.

Thiényl-3 sélénoglycolate d'éthyle (1c).

Ce composé est préparé selon le mode opératoire décrit pour l'ester méthylique correspondant (3), c'est-à-dire par métallation du bromo-3 thiophène (butyllithium), addition de sélénium, puis de bromacétate

d'éthyle ($E_1 = 103\text{-}105^\circ$, Rdt = 40%); rmn: 1,20 et 4,12 (éthyle), 3,40 (s, CH₂), 7,10 et 7,50 (m, H₄ et H₃).

Anal. Calculé pour C₈H₁₀O₂SSe: C, 38,55; H, 4,09. Trouvé: C, 38,8; H, 4,3.

Thiényl-3 sulfinylacétate d'éthyle (3).

Le thioglycolate 1a (5 g, 25 mmoles) dissous dans l'acide acétique glacial (6 ml) reçoit, sous agitation et à 40° du perhydrôle (4,5 g), goutte à goutte, de façon que la température ne dépasse pas 50°. L'agitation est poursuivie pendant quatre heures. Le mélange réactionnel est, ensuite versé dans l'eau (100 ml) et la solution est rendue basique par le bicarbonate de sodium puis extraite plusieurs fois par l'éther. La phase organique lavée trois fois à l'eau, séchée, filtrée, concentrée, fournit une huile qui ne peut être distillée même sous vide poussé. On observe, en effet, la désoxygénéation du sulfoxyde et la régénération du thioglycolate de départ (spectre de rmn ¹H).

Ce composé obtenu avec un rendement voisin de 50% est utilisé brut dans l'étape suivante; rmn: 1,22 et 4,16 (éthyle), 3,72 et 4,02 (2d, CH₂ avec $2J_{\alpha,\alpha'} = 20$ Hz), 7,84 (q, H₂), 7,32 (q, H₄), 7,53 (q, H₃) avec $J_{2,5} = 2,5$ Hz, J_{2,4} = 1,1 Hz et J_{4,5} = 5,5 Hz.

On observe la non-équivalence magnétique des deux protons méthéniques due à la présence du groupe sulfoxyde.

α-Acétoxythiényl-3 thioglycolate d'éthyle (4).

Une solution du sulfoxyde 3 (1 g) dans l'anhydride acétique (2 ml) est portée au reflux pendant une heure. Après élimination de l'anhydride, l'huile résiduelle est distillée sous vide ($E_1 = 144\text{-}146^\circ$, Rdt = 65%); ir: 1745 cm⁻¹ (C=O); rmn: 1,23 et 4,13 (éthyle), 2,17 (s, CH₃), 6,09 (s, CH), 7,50 (q, H₂), 7,30 (q, H₄), 7,12 (q, H₃) avec les constantes de couplage habituelles J_{2,4}, J_{2,5} et J_{4,5} du cycle thiophénique.

Anal. Calculé pour C₁₀H₁₂O₄S₂: C, 46,15; H, 4,61. Trouvé: C, 46,1; H, 4,8.

α-Acétoxy(nitro-2 thiényl-3) thioglycolate d'éthyle (2a).

a) Une solution d'acide nitrique (d = 1,33, 8 ml) dans l'acide acétique glacial (20 ml) est ajoutée goutte à goutte, sous agitation et à 0°, au thioglycolate 1a (6 g, 31 mmoles) dissous dans l'anhydride acétique. L'agitation est poursuivie deux heures à température ambiante. L'ensemble est versé dans l'eau glacée (500 ml) neutralisé par une solution de bicarbonate de sodium. Une partie du produit de la réaction précipite. Il est essoré et la zone aqueuse est extraite par l'éther. La phase organique lavée à l'eau, séchée, filtrée, concentrée, fournit 2a sous forme d'huile qui cristallise au réfrigérateur. La recristallisation est répétée trois fois dans l'hexane (F = 106°, Rdt = 40%); ir: 1750 cm⁻¹ (C=O); spectre de masse (M⁺ = 305); rmn: 1,25 et 4,22 (éthyle), 2,18 (s, CH₃), 6,41 (s, CH), 7,22 (d, H₂), 7,52 (d, H₃) avec $J_{4,5} = 5,5$ Hz.

Anal. Calculé pour C₁₀H₁₁NO₂S₂: C, 39,34; H, 3,93; N, 4,59. Trouvé: C, 39,2; H, 3,8; N, 4,8.

b) L'α-acétoxy(thiényl-3) thioglycolate d'éthyle 4 traité de la même manière, conduit également au dérivé nitré 2a avec le même rendement.

α-Acétoxy(nitro-2 séléniényl-3) thioglycolate d'éthyle (2b).

Par le processus décrit en a) pour l'ester 2a, on isole après extraction par l'éther, chromatographie sur gel de silice avec élution par un mélange benzène-éther de pétrole 80/20, une huile rouge qui cristallise lentement.

Plusieurs recristallisations dans l'hexane sont nécessaires pour obtenir un produit analytiquement pur, (F = 105-106°, Rdt = 5%); ir: 1740 cm⁻¹ (C=O); rmn: 1,28 et 4,26 (éthyle), 2,22 (s, CH₃), 6,46 (s, CH), 7,52 (d, H₄), 8,23 (d, H₃), avec $J_{4,5} \approx 6,0$ Hz.

Anal. Calculé pour C₁₀H₁₁NO₂SSe: C, 34,09; H, 3,12; N, 3,97. Trouvé: C, 34,4; H, 3,5; N, 4,1.

Bromo-3 nitro-2 séléniophène (5b); bromo-4 nitro-2 séléniophène (6).

Le bromo-3 séléniophène (2,1 g, 10 mmoles) dissous dans le dichlorométhane (15 ml) reçoit, goutte à goutte, sous agitation et à 0°, une solution d'acide nitrique (d = 1,5, 1 ml) et d'anhydride acétique (2 ml) dans

le même solvant (10 ml). L'agitation est maintenue une demi-heure puis le mélange est jeté sur glace. Après neutralisation par le bicarbonate de sodium on sépare la phase organique et extrait la zone aqueuse par le dichlorométhane. Les solutions organiques rassemblées sont lavées à l'eau plusieurs fois, séchées, filtrées, concentrées sous vide. L'huile résiduelle cristallise au réfrigérateur. La séparation des deux isomères est réalisée par chromatographie sur gel de silice. En éluant par un mélange éther de pétrole-benzène 95/5 on isole, dans les mêmes proportions, le bromo-4-nitro-2 sélénophène **6** puis le bromo-3 nitro-2 sélénophène **5b** en enrichissant l'éluant au benzène, (Rdt global = 50%), dérivé nitré **6** ($F = 70\text{-}72\%$; rmn: 8,05 et 8,14 (2d, H₄ et H₅) avec J₃₋₅ ≈ 1,5 Hz.

Anal. Calculé pour C₆H₄BrNO₂Se: C, 18,82; H, 0,78; N, 5,49. Trouvé: C, 18,9; H, 1,0; N, 5,6.

Dérivé nitré **5b** a ($F = 75\text{-}76\%$); rmn: 7,30 (d, H₄), 8,14 (d, H₅) avec J₄₋₅ = 6,0 Hz.

Anal. Calculé pour C₆H₄BrNO₂Se: C, 18,82; H, 0,78; N, 5,49. Trouvé: C, 18,6; H, 1,0; N, 5,7.

Bis(nitro-2 thiényl-3)disulfure (7a) (6).

Ce composé est préparé selon la méthode décrite par Abramenko et Coll. (6), c'est-à-dire par action du disulfure de sodium sur le bromo-3 nitro-2 thiophène (5) ($F = 210\text{-}212\%$).

Bis(nitro-2 thiényl-3) disélénium (7b).

Une solution aqueuse de disélénium de sodium est préparé selon le processus décrit dans la littérature (7) à partir de borohydride de sodium (1,5 g) et de sélénium (3 g). Elle est ajoutée à un mélange, sous agitation de bromo-3 nitro-2 thiophène (4,16 g, 20 mmoles) dans l'alcool éthylique (40 ml) porté à 50°.

Après addition lente, on porte deux heures au reflux. La solution est, ensuite, refroidie. Le solide formé est essoré, lavé à l'eau puis séché. On obtient ainsi une poudre noire. La recristallisation partielle de ce produit, par un mélange benzène-acétone fournit des cristaux bruns ($F = 198\text{-}200\%$). Ce disélénium, préparé avec un rendement de 50%, est utilisé brut pour l'essai de transformation en acide nitro-2 thiényl-3 sélénoglycolique **8b**; rmn: (diméthylsulfoxyde d₆): 7,30 (d, H₄), 8,00 (d, H₅), avec J₄₋₅ ≈ 5,5 Hz.

Anal. Calculé pour C₆H₄N₂O₂S₂Se₂: C, 23,18; H, 0,96; N, 6,76. Trouvé: C, 23,1; H, 1,1; N, 7,0.

Nitro-2 thiényl-3 thiocyanate **9a** (8,9).

Une solution de bromo-3 nitro-2 thiophène **5a** (1,03 g, 5 mmoles) et de thiocyanate de potassium (1,5 g, 15 mmoles) dans le diméthylsulfoxyde (20 ml), est agitée à 65° pendant 48 heures. Après refroidissement et addition d'eau (100 ml), le solide formé est essoré puis dissous dans le chloroforme. La solution est filtrée puis concentrée. Le solide formé est recristallisé par un mélange chloroforme-hexane 20/80 (Rdt = 80%, $F = 87\text{-}88\%$, Litt (8) 90-91%.

En opérant dans l'alcool méthylique, ou dans l'acétone, au reflux pendant plusieurs heures, on n'observe qu'une substitution partielle. Dans l'alcool méthylique, en présence de kryptate-2,2,2 il ne se forme que 10% de thiocyanate au bout de 7 heures de reflux.

Nitro-2 sélénienyl-3 thiocyanate (9c).

Ce thiocyanate est préparé selon le processus décrit pour **9a** ($F = 132\%$, Rdt = 60%); ir: 2160 cm⁻¹ (C≡N); rmn: 7,65 (d, H₄), 8,44 (d, H₅) avec J₄₋₅ = 6,0 Hz.

Anal. Calculé pour C₆H₄N₂O₂SSe: C, 25,75; H, 0,85; N, 12,01. Trouvé: C, 26,1; H, 0,9; N, 11,7.

Nitro-2 thiényl-3 sélénocyanate (9b) (9).

Une solution dans le diméthylsulfoxyde (20 ml) de bromo-3 nitro-2 thiophène (1,03 g, 5 mmoles) et de sélénocyanate de potassium (1,44 g, 10 mmoles) est portée à 50°, sous agitation pendant 48 heures. On opère, ensuite, comme pour **9a**; le produit isolé est recristallisé par l'hexane; ($F = 90\text{-}92\%$, Rdt = 85%).

Anal. Calculé pour C₆H₄N₂O₂SSe: C, 25,75; H, 0,85; N, 12,01. Trouvé:

C, 26,2; H, 1,1; N, 11,8.

Nitro-2 sélénienyl-3 sélénocyanate (9d).

Ce sélénocyanate est obtenu comme l'homologue thiophénique **9b**. La recristallisation est effectuée dans un mélange chloroforme-hexane 20/80, ($F = 133\text{-}135\%$, Rdt = 70%); ir: 2160 cm⁻¹ (C≡N); rmn: 7,68 (d, H₄), 8,44 (d, H₅) avec J₄₋₅ = 6,0 Hz.

Anal. Calculé pour C₆H₄N₂O₂Se₂: C, 21,43; H, 0,71; N, 10,00. Trouvé: C, 21,0; H, 1,0; N, 9,5.

Nitro-2 thiényl-3 thioglycolate d'éthyle (10a).

Le thiocyanate **9a** (0,93 g, 5 mmoles) est mis en suspension dans l'éthanol (20 ml). En refroidissant sur bain de glace, sous agitation et atmosphère d'azote, on ajoute le borohydride de sodium (0,25 g). Au bout d'une heure à température ambiante, le mélange reçoit du bromacétate d'éthyle (0,9 g). La solution est maintenue sous agitation pendant cinq heures, puis versée dans l'eau glacée (150 ml). Le solide jaune qui apparaît lentement est essoré puis recristallisé dans un mélange chloroforme-hexane 20/80. Le résidu de recristallisation est constitué de disulfure **7a**, ($F = 88\text{-}89\%$, Rdt = 60%); ir: 1715 cm⁻¹ (C=O); rmn: 1,29 et 4,21 (éthyle), 3,75 (s, CH₃), 7,07 (d, H₄), 7,51 (d, H₅) avec J₄₋₅ = 5,6 Hz.

Anal. Calculé pour C₈H₁₀NO₂S₂: C, 38,81; H, 3,64; N, 5,66. Trouvé: C, 38,7; H, 3,7; N, 5,4.

Nitro-2 thiényl-3 sélénoglycolate d'éthyle (10b).

En utilisant le mode opératoire décrit pour la préparation de **10a** et en extrayant par l'éther, on isole un solide jaune dont le spectre de rmn montre l'existence de deux formes (Rdt global = 60%). La forme majoritaire A (65%) que l'on peut obtenir pure par recristallisations répétées dans l'hexane ($F = 57\text{-}58\%$) présente un spectre de rmn dont les signaux des protons thiophéniques apparaissent à champs légèrement plus forts. Une étude plus détaillée (rmn ¹³C et ⁷⁷Se) est en cours; ir: 1715 cm⁻¹ (C=O); rmn (forme A) 1,25 et 4,17 (éthyle), 3,66 (s, CH₃), 7,22 (d, H₄), 7,56 (d, H₅) avec J₄₋₅ = 5,8 Hz; (forme B): 1,30 et 4,20 (éthyle), 3,77 (s, CH₃), 7,27 (d, H₄), 7,59 (d, H₅) avec J₄₋₅ = 5,8 Hz.

Anal. Calculé pour C₈H₁₀NO₂SSe: C, 32,65; H, 3,06; N, 4,76. Trouvé: C, 32,4; H, 2,8; N, 4,9.

Nitro-2 sélénienyl-3 thioglycolate d'éthyle (10c).

Cet ester est préparé comme son homologue thiophénique **10a**, ($F = 88\text{-}90\%$, Rdt = 40%); ir: 1715 cm⁻¹ (C=O); rmn: 1,26 et 4,21 (éthyle), 3,80 (s, CH₃), 7,39 (d, H₄), 8,23 (d, H₅) avec J₄₋₅ = 6,0 Hz.

Anal. Calculé pour C₈H₁₀NO₂SSe: C, 32,65; H, 3,06; N, 4,76. Trouvé: C, 33,0; H, 3,4; N, 4,6.

Le résidu de recristallisation est constitué principalement de Bis(nitro-2 sélénienyl-3) disulfure **7c** recristallisé dans un mélange acétone-chloroforme 50/50 ($F = 227\text{-}229\%$, Rdt = 15%); rmn (diméthylsulfoxyde d₆): 7,22 (d, H₄), 8,55 (d, H₅), avec J₄₋₅ ≈ 6,0 Hz.

Anal. Calculé pour C₈H₁₀NO₂S₂: C, 23,18; H, 0,96; N, 6,76. Trouvé: C, 22,7; H, 1,1; N, 6,6.

Nitro-2 sélénienyl-3 sélénoglycolate d'éthyle (10d).

Ce sélénoglycolate est également préparé par le mode opératoire décrit pour **10a** après extraction par l'éther. L'huile brute cristallise. Le spectre de rmn ne révèle pas la présence de deux formes comme celui de **10b**. La recristallisation est effectuée par l'hexane ($F = 55\text{-}56\%$, Rdt = 40%); ir: 1710 cm⁻¹ (C=O); rmn: 1,27 et 4,21 (éthyle), 3,70 (s, CH₃), 7,54 (d, H₄), 8,26 (d, H₅) avec J₄₋₅ = 6,0 Hz.

Anal. Calculé pour C₈H₁₀NO₂Se₂: C, 28,15; H, 2,63; N, 4,10. Trouvé: C, 28,0; H, 2,9; N, 4,5.

Acide nitro-2 thiényl-3 thioglycolique (8a).

a) Une suspension de Bis(nitro-2 thiényl-3) disulfure **7a** (2,6 g, 10 mmoles) dans l'alcool éthylique (10 ml) est portée au reflux, sous agitation. Elle reçoit, goutte à goutte, une solution de sulfure de sodium (1,2 g, 5 mmoles), et de soude (0,8 g, 20 mmoles) dans l'eau (5 ml).

Une coloration brune apparaît aussitôt. On maintient l'ébullition pen-

dant une demi-heure, puis ajoute de l'eau chaude (50 ml). Après quelques minutes d'agitation, la solution est refroidie puis filtrée. Le filtrat reçoit de l'acide chloracétique (1,9 g, 20 mmoles) et du carbonate de sodium (1,1 g, 10^{-2} mole) dissous dans l'eau (10 ml). Le mélange est porté au bain marie pendant une heure puis refroidi et acidifié par l'acide sulfurique dilué. On essore un solide noir qui est lavé par l'eau, puis recristallisé plusieurs fois par le chloroforme ($F = 194\text{--}196^\circ$, Rdt = 65%). Cet acide est utilisé brut pour la synthèse de la thiazinone **18a**; ir: 1700 cm^{-1} ($C=O$); rmn (acétone-d₆): 4,06 (s, CH₃), 7,8 (OH), 7,27 (d, H₄), 7,84 (d, H₅) avec J₄₋₅ = 5,6 Hz.

Anal. Calculé pour C₆H₅NO₄S₂: C, 32,87; H, 2,28; N, 6,39. Trouvé: C, 33,1; H, 2,5; N, 6,6.

b) Le nitro-2 thiényl-3 thioglycolate d'éthyle **10a** (0,25 g, 1 mmole) est traité, pendant trois heures, par l'acide chlorhydrique au demi (20 ml) au reflux. Après refroidissement, l'acide formé est essoré, puis recristallisé comme précédemment ($F = 195\text{--}196^\circ$, Rdt = 90%).

Acide nitro-2 sélénienyl-3 thioglycolique (**8c**).

Cet acide est préparé comme son homologue thiophénique à partir de l'ester **10c** (voie b) ($F = 193\text{--}195^\circ$, Rdt = 90%); ir: 1690 cm^{-1} ($C=O$); rmn (acetone-d₆): 4,10 (s, CH₃), 7,8 (OH), 7,58 (d, H₄), 8,58 (d, H₅), avec J₄₋₅ = 6,0 Hz.

Anal. Calculé pour C₆H₅NO₄SSe: C, 27,06; H, 1,88; N, 5,26. Trouvé: C, 27,3; H, 2,1; N, 5,6.

Acide nitro-2 thiényl-3 selenoglycolique (**8b**).

Cet acide est également préparé à partir de son ester **10b**. La recristallisation est réalisée dans le chloroforme, ($F = 148\text{--}149^\circ$, Rdt = 75%); ir: 1695 cm^{-1} ($C=O$); rmn (acétone-d₆): 3,95 (s, CH₃), 8-10 (OH), 7,43 (d, H₄), 7,99 (d, H₅), avec J₄₋₅ = 5,8 Hz.

Anal. Calculé pour C₆H₅NO₄SSe: C, 27,06; H, 1,88; N, 5,26. Trouvé: C, 26,7; H, 1,9; N, 5,5.

Acide nitro-2 sélénienyl selenoglycolique (**8d**).

Obtenu à partir de son ester **10d** et recristallisé dans le chloroforme ($F = 163\text{--}165^\circ$, Rdt = 70%); ir: 1690 cm^{-1} ($C=O$); rmn (acétone-d₆): 3,94 (s, CH₃), 4-5 (OH), 7,65 (d, H₄), 8,60 (d, H₅) avec J₄₋₅ = 6,0 Hz.

Anal. Calculé pour C₆H₅NO₄Se₂: C, 23,0; H, 1,59; N, 4,47. Trouvé: C, 22,7; H, 1,8; N, 4,9.

Ethanethioate de S-nitro-2 thiényle-3 (**11a**).

Le thiocyanate **9a** (0,94 g, 5 mmoles) est mis en suspension dans l'alcool éthylique (20 ml). En refroidissant sur bain de glace et sous atmosphère d'azote, on ajoute, par portions, le borohydrure de sodium (0,4 g). Après deux heures d'agitation à la même température, la solution reçoit l'anhydride acétique (2 g). L'agitation est maintenue deux heures à température ambiante et le mélange réactionnel est versé dans l'eau glacée.

Il se forme lentement un précipité jaune qui est essoré au bout d'une heure. Deux recristallisations successives dans un mélange hexane-chloroforme 80/20 fournissent le thioester **11a** ($F = 65\text{--}66^\circ$, Rdt = 45%); ir: 1705 cm^{-1} ($C=O$); rmn: 2,50 (s, CH₃), 7,57 (s, H₄, H₅), (acétone-d₆): 2,52 (s, CH₃), 7,55 (d, H₄), 7,98 (d, H₅) avec J₄₋₅ = 5,6 Hz.

Anal. Calculé pour C₆H₅NO₃S₂: C, 35,46; H, 2,46; N, 6,89. Trouvé: C, 35,1; H, 2,8; N, 6,9.

Le résidu de recristallisation est constitué principalement de Bis-(nitro-2 thiényle-3) disulfure **7a** (Rdt = 20%). La zone aqueuse laisse apparaître au bout de 24 heures un faible précipité de disulfure.

Ethanesélénoate de Se-nitro-2 thiényl-3 (**11b**).

En partant de **9b** et par le processus décrit pour **11a**, on isole un solide jaune orangé dont la dissolution à chaud dans un mélange chloroforme-hexane 50/50, fournit par refroidissement le disélénienure **7b** ($F = 196\text{--}198^\circ$, Rdt = 30%).

Le sélénolester **11b**, issu du filtrat, est recristallisé par l'hexane ($F = 86^\circ$, Rdt = 45%); ir: 1720 cm^{-1} ($C=O$); rmn: 2,54 (s, CH₃), 7,57 (d, H₅), 7,85 (d, H₄) avec J₄₋₅ = 5,6 Hz; (acétone-d₆): 2,62 (s, CH₃), 8,07 (d, H₅), 7,85 (d, H₄).

Anal. Calculé pour C₆H₅NO₃SSe: C, 28,80; H, 2,00; N, 5,60. Trouvé: C,

28,4; H, 2,3; N, 5,4.

N-Acétylamino-2 thiényl-3 thioglycolate d'éthyle (**12a**).

Le dérivé nitré **10a** (0,62 g, 2,5 mmoles) est dissous dans l'acide acétique (12,5 ml) et l'anhydride acétique (5 ml). La solution agitée reçoit, par petites quantités, du fer en poudre (1,0 g) en maintenant la température entre 30 et 40°, puis est portée à 70° pendant 18 heures.

Après addition d'eau (50 ml), le mélange est encore agité un quart d'heure puis extrait plusieurs fois par l'éther. La phase organique est lavée à l'eau, séchée, filtrée, concentrée. L'huile résiduelle cristallise lentement au réfrigérateur au bout de plusieurs jours. La recristallisation est effectuée dans l'hexane ($F = 42^\circ$, Rdt = 65%); ir: 3380 cm^{-1} (NH) 1700 et 1665 cm⁻¹ ($C=O$ ester et amide); rmn 1,23 et 4,14 (éthyle), 3,39 (s, CH₃), 2,29 (s, CH₃), 9,8 (NH) et 6,85 (s, H₄ et H₅).

Nous n'observons pas le dédoublement du signal commun à H₄ et H₅ en opérant dans un autre solvant, (acétone d₆): 6,91 (s, H₄ et H₅).

Anal. Calculé pour C₁₀H₁₃NO₃S₂: C, 46,33; H, 5,01; N, 5,40. Trouvé: C, 46,7; H, 5,4; N, 5,6.

N-Acétylamino-2 thiényl-3 selenoglycolate d'éthyle (**12b**).

Par le mode opératoire décrit pour le thioglycolate **12a** l'huile brune obtenue est extraite par l'hexane à l'ébullition. Par refroidissement, la solution laisse apparaître des cristaux blancs d'amide **12b** ($F = 79^\circ$, Rdt = 50%); ir: 3360 cm^{-1} (NH) 1700 et 1670 cm⁻¹ ($C=O$ ester et amide); rmn: 1,21 et 4,13 (éthyle), 3,33 (s, CH₃), 2,29 (s, CH₃), 9,5 (NH), 6,90 (s, H₄ et H₅).

Ici encore H₄ et H₅ présentent un signal unique.

Anal. Calculé pour C₁₀H₁₃NO₃SSe: C, 39,21; H, 4,24; N, 4,57. Trouvé: C, 38,8; H, 4,6; N, 4,8.

Acide N-acétylamino-2 thiényl-3 thioglycolique (**13**).

L'ester **12a** (0,227 g, 1 mmole) dissous dans l'éthanol (10 ml) reçoit une solution d'éthylate de sodium dans l'éthanol (5 ml, 0,5 M). Le mélange est porté à reflux une heure puis versé dans l'eau glacée. Après extraction par l'éther, la zone aqueuse est acidifiée par une solution d'acide chlorhydrique dilué, puis extraite à nouveau par l'éther, plusieurs fois. Ces derniers extraits rassemblés sont lavés à l'eau, séchés, filtrés, concentrés.

L'huile résiduelle cristallise par addition de quelques gouttes de chloroforme. La recristallisation s'effectue dans un mélange chloroforme-hexane 80/20 ($F = 128^\circ$, Rdt = 90%); ir: 3220 cm^{-1} (NH) 1690 et 1630 cm⁻¹ ($C=O$ acide et amide); rmn (acétone-d₆): 3,52 (s, CH₃), 2,20 (s, CH₃), 8 (NH, COOH), 6,88 (s, H₄ et H₅), H₄ et H₅ présentent un signal unique.

Anal. Calculé pour C₈H₉NO₃S₂: C, 41,55; H, 3,89; N, 6,06. Trouvé: C, 41,7; H, 4,0; N, 6,1.

Ethanethioate de S-acétylamino-2 thiényle-3 (**14a**).

Le dérivé nitré **11a** (0,61 g, 3 mmoles) est dissous dans un mélange acide acétique (15 ml), anhydride acétique (4 ml), et reçoit, sous agitation, du fer en poudre (1 g), de telle manière que la température du milieu se maintienne entre 40 et 45°. L'agitation est poursuivie 18 heures à 50-55°. Le mélange refroidi est additionné d'eau (50 ml), agité encore un quart d'heure, puis extrait plusieurs fois par l'éther. La phase organique traitée de façon habituelle laisse apparaître une huile qui cristallise lentement. L'amide **14a** est recristallisé dans un mélange chloroforme-hexane 50/50 ($F = 194\text{--}195^\circ$, Rdt = 50%). En opérant à 70°, on observe l'acétylation partielle en **15a**; ir: 3240 cm^{-1} (NH) 1700 et 1645 cm⁻¹ ($C=O$ ester et amide); rmn: 2,24 (s, CH₃ amide), 2,41 (s, CH₃ ester), 8,02 (s, NH), 6,82 et 7,01 (2d, H₄ et H₅) avec J₄₋₅ = 5,6 Hz; (diméthylsulfoxyde d₆): 2,17 (s, CH₃ amide), 2,39 (s, CH₃ ester), 10,5 (NH), 6,86 et 7,18 (2d, H₄ et H₅).

L'attribution des signaux relatifs à H₄ et H₅ ne peut être faite avec certitude.

Anal. Calculé pour C₈H₉NO₃S₂: C, 44,65; H, 4,18; N, 6,51. Trouvé: C, 44,2; H, 4,2; N, 6,3.

Ethanethioate de S-diacétylamino-2 thiényle-3 (15a).

La solution de l'amide **14a** dans l'anhydride acétique est portée au reflux pendant deux heures, puis versée dans l'eau après refroidissement. L'ensemble est agité une heure puis extrait plusieurs fois par l'éther. Après traitement habituel, la phase organique libère le dérivé diacétyle **15a**, recristallisé par l'hexane ($F = 100\text{--}102^\circ$, Rdt = 90%); ir: 1700 et 1715 cm^{-1} (C=O ester et amide); rmn: 2,33 (s, CH_3 amide), 2,40 (s, CH_3 ester), 7,09 (d, H_4), 7,46 (d, H_5) avec $J_{4-5} = 5,6 \text{ Hz}$.

Anal. Calculé pour $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_3\text{S}_2$: C, 46,69; H, 4,28; N, 5,44. Trouvé: C, 46,8; H, 4,6; N, 5,6.

Ethanesélénate de Se-acétylamino-2 thiényle-3 (14b).

Par le mode opératoire décrit pour le thiolester **14a**, on isole l'homologue sélénié **14b** ($F = 155\text{--}156^\circ$, Rdt = 50%). Ici, encore, on peut observer la formation partielle de **15b**, par élévation de température; ir: 3250 cm^{-1} (NH) 1720 et 1655 cm^{-1} (C=O ester et amide); rmn: 2,23 (s, CH_3 amide), 2,41 (s, CH_3 ester), 8,25 (NH), 6,87 et 7,02 (2d, H_4 et H_5) avec $J_{4-5} = 5,6 \text{ Hz}$.

Anal. Calculé pour $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_3\text{SSe}$: C, 36,64; H, 3,43; N, 5,34. Trouvé: C, 36,5; H, 3,5; N, 5,4.

Ethanesélénate de Se-diacétylamino-2 thiényle-3 (15b).

L'acétylation de **14b** est réalisée comme lors de la préparation de **15a** ($F = 112\text{--}114^\circ$, Rdt = 90%); rmn: 2,32 (s, CH_3 amide), 2,44 (s, CH_3 ester), 7,12 (d, H_4), 7,47 (d, H_5) avec $J_{4-5} = 5,8 \text{ Hz}$.

Anal. Calculé pour $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_3\text{SSe}$: C, 39,47; H, 3,61; N, 4,60. Trouvé: C, 39,8; H, 3,9; N, 5,1.

Ethanethioate de S-formylamino-2 thiényle-3 (16a).

Le thiolester **11a** (0,810 g, 4 mmoles) est dissous dans un mélange d'acide formique (15 ml) et d'anhydride acétique (35 ml) préalablement porté à 40° pendant un quart d'heure. Le fer en poudre (3 g) est ajouté par portions de telle façon que la température ne dépasse pas 45°. L'ensemble est agité à cette température pendant 18 heures puis versé sur de l'eau glacée (200 ml). L'extraction par l'éther, suivie du traitement habituel de la phase organique fournit une huile essentiellement constituée du formamide **16a** (forme Z) (spectre de rmn ^1H). Il est précipité par addition d'hexane à la solution chloroformique, puis recristallisé dans l'hexane ($F = 117\text{--}119^\circ$ Rdt = 55%); ir: 3200 cm^{-1} (NH) 1705, 1685, 1655 cm^{-1} (C=O ester et amide); rmn: 2,38 (s, CH_3 ester), 6,80 et 7,02 (d, H_4 et H_5) avec $J_{4-5} \approx 6,1 \text{ Hz}$, 8,42 (d, H formamide) avec $J_{\text{HaldH}} = 1,5 \text{ Hz}$ et 8,9 (NH).

Anal. Calculé pour $\text{C}_7\text{H}_8\text{NO}_2\text{S}_2$: C, 41,79; H, 3,48; N, 6,96. Trouvé: C, 41,4; H, 3,8; N, 6,8.

Amino-2 thiéno[2,3-d]thiazole (17c) (8).

Méthode A: Le nitro-2 thiényl-3 thiocyanate **9a** (1,9 g, 10 mmoles) est ajouté à une solution de sulfate ferreux (20 ml) dans l'eau (50 ml). La suspension est agitée et portée au bain marie, puis reçoit de l'ammoniaque à 10% (35 ml). L'ensemble est maintenu à 70° pendant 5 heures. Après addition d'eau (70 ml), le solide formé est lavé à l'eau chaude. Les phases aqueuses rassemblées sont extraites plusieurs fois par l'éther. La zone organique est lavée à l'eau, séchée, filtrée, concentrée. L'huile résiduelle cristallise rapidement. L'aminothiazole **17c** est recristallisé dans un mélange chloroforme-hexane 20/80 ($F = 103\text{--}104^\circ$, Rdt = 40%); ir: 3260 et 3390 cm^{-1} (NH); rmn: 5,1 (NH), 7,02 (s, H_4 et H_5).

Quelque soit le solvant employé, les protons hétérocycliques ne présentent qu'un seul signal; rmn ^{13}C : 120 (C_5) avec $J_{\text{C}_5\text{-H}} = 190 \text{ Hz}$ et 113,4 (C_6) avec $J_{\text{C}_6\text{-H}} = 175 \text{ Hz}$.

Méthode B: Nous modifions le mode opératoire décrit dans la littérature (8). La réduction est réalisée en milieu acide. A une suspension de thiocyanate **9a** (1,9 g, 10 mmoles) dans l'acide chlorhydrique concentré (50 ml), on ajoute, en agitant et en maintenant la température réactionnelle à 50°, l'étain en poudre par petites portions (4,75 g). Le mélange est agité 5 heures à 60°, laissé une nuit à température ambiante puis neutralisé par une solution de soude à 20%, sous refroidissement. On extrait

plusieurs fois par l'éther et observe, qu'après 24 heures, la solution libère encore de l'amine **17c**. En rassemblant les extraits organiques, traités comme précédemment, on isole l'aminothiazole avec un rendement de 55% (lit (8) 30%).

Amino-2 sélénolo[2,3-d]thiazole (17e).

Ce thiazole est préparé à partir de **9c** selon la méthode A décrite pour **17c** ($F = 115\text{--}116^\circ$, Rdt = 20%); ir: 3250 et 3390 cm^{-1} (NH); rmn: 7,8 (NH), 7,21 (d, H_4), 7,65 (d, H_5) avec $J_{5-6} = 5,8 \text{ Hz}$.

Anal. Calculé pour $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{SSe}$: C, 29,55; H, 1,97; N, 13,80. Trouvé: C, 29,8; H, 2,3; N, 13,4.

Thiénolo[2,3-d]thiazole (17a).

a) Une solution agitée d'amino-2 thiéno[2,3-d]thiazole **17c** (0,93 g, 6 mmoles) dans l'acide sulfurique à 50% (40 ml) est traitée à 0° et par portions par le nitrite de sodium (0,5 g). L'agitation est poursuivie à cette température pendant une demi-heure puis le mélange reçoit l'acide hypophosphoreux à 50% (60 ml).

Après agitation à température ambiante pendant deux heures et plusieurs extractions par l'éther, la phase organique est lavée plusieurs fois par l'eau, séchée, concentrée sans chauffage. Elle laisse apparaître une huile qui se dégrade partiellement à l'air. Le spectre rmn montre la présence du thienothiazole fondamental qui ne peut cependant pas être distillé même sous vide poussé; rmn (deutériochloroforme): 8,84, (d, H_4), 7,46 (q, H_5), 7,24 (d, H_5) avec $J_{5-6} = 5,6 \text{ Hz}$, $J_{2-5} = 1,2 \text{ Hz}$ (acetone); 9,11 (d, H_2), 7,65 (q, H_5), 7,42 (d, H_5); ^{13}C (deutériochloroforme): 154,9 (C_2) $J_{\text{C}-\text{H}} = 214 \text{ Hz}$, 127,7 (C_5) $J_{\text{C}-\text{H}} = 186 \text{ Hz}$ et 117,2 (C_6) $J_{\text{C}-\text{H}} = 174 \text{ Hz}$ et $J_{\text{C}_5\text{-H}_6} = 5 \text{ Hz}$.

Acétylamo-2 thiéno[2,3-d]thiazole (17d).

b) L'aminothiazole **17c** (0,156 g, 1 mmole) est dissous dans l'anhydride acétique (5 ml). La solution est portée au reflux pendant deux heures puis versée dans l'eau (50 ml). Le solide blanc formé est essoré, lavé à l'eau et séché au dessicateur ($F = 272^\circ$, Rdt = 90%); ir: 3270 et 3190 cm^{-1} (NH) 1685 cm^{-1} (C=O); rmn (diméthylsulfoxyde d_6): 2,19 (s, CH_3), 7,32 et 7,46 (2d, H_5 et H_6) avec $J_{5-6} = 5,5 \text{ Hz}$.

Anal. Calculé pour $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{OS}_2$: C, 42,42; H, 3,03; N, 14,14. Trouvé: C, 42,2; H, 3,4; N, 13,8.

Méthyl-2 thiéno[2,3-d]thiazole (17b) (10).

La solution, obtenue par dissolution du thiolester **14a** (0,65 g, 3 mmoles) est portée à l'ébullition pendant deux heures, en présence de poudre de zinc (1 g). Après filtration et concentration, l'huile résiduelle est distillée sous vide partiel et fournit le méthylthiazole **17b** ($F = 78^\circ$, Rdt = 40%) déjà préparé par cyclisation du *N*-thiényl-2 thioacétamide (10); rmn: 2,79 (s, CH_3), 7,16 et 7,35 (2d, H_5 et H_6) avec $J_{5-6} = 5,8 \text{ Hz}$.

4H-Dihydro-2,3 oxo-3 thiéno[2,3-e]thiazine-1,4 (18a).

Une solution, d'acide nitro-2 thiényl-3 thioglycolique **8a** (2,14 g, 10 mmoles) dans l'acide acétique, est portée à 80-90°, sous agitation, en présence de fer réduit (3 g) pendant 18 heures. Elle est diluée, après refroidissement et extrait plusieurs fois par l'éther. Après traitement habituel, la phase organique fournit un solide qui est recristallisé dans un mélange chloroforme-hexane 50/50 ($F = 170\text{--}172^\circ$, Rdt = 50%); ir: 3200 cm^{-1} (NH) 1675 cm^{-1} (C=O); spectre de masse: $M^+ = 171$; rmn: 3,42 (s, CH_2), 9 (NH), 6,70 et 6,85 (2d, H_6 et H_7) avec $J_{6-7} = 5,6 \text{ Hz}$; (acétone d_6): 3,40 (s, CH_2), 10 (NH), 6,75 (d, H_7), 6,98 (d, H_6) avec $J_{6-7} = 5,6 \text{ Hz}$.

Anal. Calculé pour $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\text{S}_2$: C, 42,10; H, 3,15; N, 8,18. Trouvé: C, 42,3; H, 3,0; N, 7,8.

4H-Dihydro-2,3 oxo-3 sélénolo[2,3-e]thiazine-1,4 (18c).

Cette thiazinone est préparée comme son homologue thiophénique **18a** ($F = 163\text{--}165^\circ$, Rdt = 25%); ir: 3190 cm^{-1} (NH) 1680 cm^{-1} (C=O); rmn: (acétone- d_6): 3,41 (s, CH_2), 10 (NH), 6,95 (d, H_7), 7,59 (d, H_6) avec $J_{6-7} = 6,0 \text{ Hz}$.

Anal. Calculé pour $\text{C}_6\text{H}_5\text{NOSSe}$: C, 33,02; H, 2,29; N, 6,42. Trouvé: C, 33,2; H, 2,6; N, 6,0.

Acétyl-4 dihydro-2,3 oxo-3 thiéno[2,3-e]thiazine-1,4 (**18b**).

Une solution de la thiazinone **18a** (0,171 g, 1 mmole) dans l'anhydride acétique (5 ml) est portée au reflux pendant deux heures puis versée dans l'eau (50 ml). Le mélange est agité une demi-heure puis extrait plusieurs fois par l'éther.

Après traitement habituel, la phase organique fournit un solide recristallisé par l'éther de pétrole ($F = 68\text{-}70^\circ$, Rdt = 95%); ir: 1690 et 1725 cm^{-1} (C=O); rmn: 2,71 (s, CH_3), 3,52 (s, CH_2), 6,81 et 7,09 (2d, H_6 et H_7), avec $J_{6-7} = 5,5$ Hz; (acétone-d₆): 2,64 (s, CH_3), 3,66 (s, CH_2), 6,84 (d, H_7), 7,23 (d, H_6) avec $J_{6-7} = 5,5$ Hz.

Anal. Calculé pour $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}_2$: C, 45,07; H, 3,28; N, 6,57. Trouvé: C, 45,1; H, 3,4; N, 6,6.

Ce dérivé acétylé est obtenu en mélange avec la thiazinone **18a** lorsqu'on effectue la réduction de l'acide **8a** en présence d'anhydride acétique. La séparation est réalisée par traitement de la phase éthérée par une solution de soude diluée. La zone organique libère **18b** alors que la solution aqueuse acidifiée fournit **18a**.

BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- (1) C. Paulmier, *Bull. Soc. Chim. France*, II, 592 (1979).
- (2) C. Paulmier, *ibid.*, II, 151 (1980).
- (3) V. P. Litvinov, Y. L. Goldfarb, V. S. Bogdanov, I. P. Konyaeva et A. N. Sukasyan, *J. Prakt. Chem.*, **315**, 850 (1973).

(4a) D. L. J. Clive, *Tetrahedron*, **34**, 1049 (1978); (b) H. J. Reich, *Acc. Chem. Res.*, **12**, 22 (1979).

(5) W. Steinkopf, H. Jacob et H. Penz, *Ann. Chem.*, **512**, 136 (1934).

(6) N. I. Astrakhantseva, V. G. Zhiryakov et P. I. Abramenco, *Khim. Geterosikl. Soedin.*, 1355 (1976).

(7) D. L. Klayman et T. S. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 197 (1973).

(8) N. I. Astrakhantseva, V. G. Zhiryakov et P. I. Abramenco, *Zh. Vses. Khim. O-Va*, **21**, 219 (1976).

(9) C. Paulmier, *Bull. Soc. Chim. France*, II, 237 (1979).

(10) V. G. Zhiryakov et I. I. Levkoev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **120**, 1035 (1968).

(11) P. I. Abramenco et V. G. Zhiryakov, *Khim. Geterosikl. Soedin.*, 1495 (1977).

(12) K. Gewald, M. Hentschel et R. Heikel, *J. Prakt. Chem.*, **315**, 539 (1973).

(13) V. I. Shvedov, I. A. Kharizomenova et A. N. Grinev, *Khim. Geterosikl. Soedin.*, 1204 (1974).

English Summary.

Nucleophilic aromatic substitution of 3-bromo-2-nitrothiophene and selenophene by thiocyanate and selenocyanate ions in dimethylsulfoxide yields 3-thienyl- and 3-selenienylthiocyanates and -selenocyanates. After reduction of the nitro group, the amino derivatives undergo cyclization to thiено[2,3-d]thiazoles and seleno[2,3-d]thiazoles. Also, 4*H*-2,3-dihydro-3-oxothieno[2,3-e]-1,4-thiazine and its selenophene analog have been obtained.