

Etudes infrarouge et NMR d'aryl-2 dihydro-1,2 (4H) thiéno[2,3-c]benzo[e]pyrannones-4

J. F. ROBERT, J. E. OMBETTA, A. XICLUNA et J. J. PANOUSE

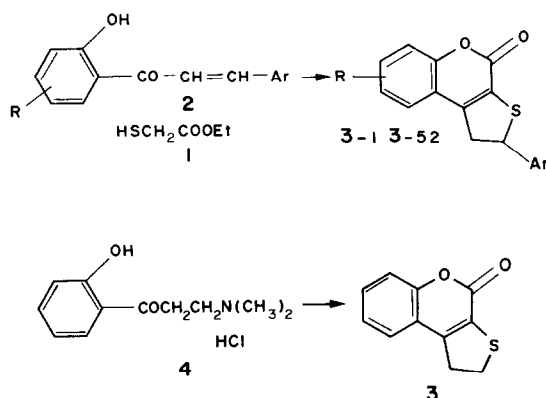
Laboratoire de Chimie Pharmaceutique, UER des Sciences Médicales et Pharmaceutiques, Place St Jacques, 25030 Besançon, Cedex, France

(Received 18 December 1981)

Abstract—The spectroscopic properties (i.r., NMR) of 2-aryl-1,2-dihydro (4H) thiéno[2,3-c]benzo[e]pyrane-4-ones have been studied. Chemical shifts and coupling constants of dihydrothienylic protons are affected by substitutions on the aryl ring and on homocycle 2', 8 and 9 positions to give a conformational approach of these new compounds. The crystal structure of 2-phenyl dihydrothiénocoumarine agrees the results of the spectroscopic study.

INTRODUCTION

La condensation du thioglycolate d'éthyle 1 sur des chalcones hydroxylées 2-1 à 2-52 donne naissance, dans la plupart des cas, aux aryl-2 dihydro-1,2 (4H) thiéno[2,3-c]benzo[e]pyrannones-4 3-1 à 3-52 [1, 2]. Par action de 1 sur le chlorhydrate de diméthylamino-3(hydroxy-2-phényl)-1 propanone-1 4 en présence de pipéridine, on isole la dihydro-1,2 (4H) thiéno[2,3-c]benzo[e]pyrannone-4 3 [3]. Il nous a paru intéressant de comparer les données i.r. et NMR de la dihydrothiénocoumarine 3 et des aryl-2 dihydrothiénocoumarines 3-1 à 3-52 afin d'approcher la conformation de ces composés dont certains présentent d'importantes propriétés antalgiques non antiinflammatoires [2]. Les dérivés obtenus sont reportés dans le Tableau 1.



SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Nous avons rassemblé dans le Tableau 2 les différentes caractéristiques spectrales relevées pour chacune des dihydrothiénocoumarines synthétisées.

Les valeurs obtenus pour les quatre vibrations sont dans l'ensemble voisines mais évoluent de façon anarchique de telle manière qu'il n'est pas possible de dresser des corrélations de type Hammett entre les effets électroniques des substituants introduits et les longueurs d'ondes.

Néanmoins, on observe un effet hypsochrome, essentiellement sur $\nu\text{C=O}$ (1750 cm^{-1}) et $\nu\text{C-S}$ (765 cm^{-1}), lorsqu'en 8 se trouve un groupement nitro (3-43, 3-44). Cette position présente un caractère particulier puisque, si l'on introduit un groupement donneur d'électrons tel que CH_3 (3-23, 3-24, 3-31, 3-32, 3-33 et 3-34), on observe un effet bathochrome assez net pour $\nu\text{C=O}$ (1705 à 1710 cm^{-1}) et $\nu\text{C-S}$ (750 à 755 cm^{-1}).

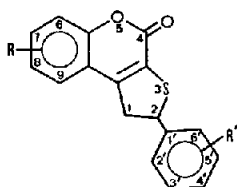
Ces observations militent en faveur de la planéité du système coumarinique afin de propager par conjugaison les effets électroniques du sommet 8 à l'ensemble lactonique.

SPECTROSCOPIE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE PROTONIQUE

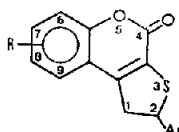
Nous avons rassemblé dans le Tableau 3 les valeurs des déplacements chimiques et dans le Tableau 5 celles des constantes de couplage.

Si l'on tient compte des données NMR des seuls protons appartenant au cycle dihydrothiénylique, on observe une importante modification entre la dihydrothiénocoumarine 3 et ses produits de substitution en 2. En effet, les quatre protons dihydrothiényliques en 1 et 2 présentent un déplacement identique à 3.55 ppm. Ceci est quelque peu surprenant car il était logique d'attendre un signal sous forme d'un système AA'BB' ou A₂B₂ tel qu'on l'observe pour des protons imidazoliniques [4, 5] ou pyrazoliniques [6]. Cette dégénérescence observée dans le deutérochloroforme peut être levée par effet de solvant. Ainsi, dans le deutérobenzène le signal de ces quatre protons apparaît sous forme de système A₂B₂. Quoiqu'il en soit, l'existence d'un groupement aryle en 2 modifie considérablement le signal des protons dihydrothiényliques puisque l'on observe dans tous les cas l'existence d'un système ABX. Le proton géminé au reste aromatique que nous nommons H₂ est très fortement déplacé vers les champs faibles. Les deux protons vicinaux subissent des déplacements variables. En tenant compte du courant de cycle exercé par le groupement

Tableau 1. Dihydrothiénocoumarine synthétisées. Les composés 3, 22 (R = H, R' = 2, 4, 6 OCH₃), 3, 26 (R = 7 OCH₃, R' = 4 OCH₃) 3, 28 (R = 7 OCH₃, R' = 2, 4, 5 OCH₃), 3, 29 (R = 7 OCH₃, R' = 2, 3, 4 OCH₃), 3, 30 (R = 7 OCH₃, R' = 2, 4, 6 OCH₃) n'ont pu être synthétisés à partir des chalcones correspondantes [3]



	R	R'	P.F. °		R	R'	P.F. °
3-1	H	H	166	3-23	8 CH ₃	H	158
3-2	H	2 CH ₃	132	3-24	8 CH ₃	4 CH ₃	168
3-3	H	3 CH ₃	142	3-25	7 OCH ₃	H	160
3-4	H	4 CH ₃	154	3-27	7 OCH ₃	3,4,5 OCH ₃	204
3-5	H	2 OCH ₃	210	3-31	7,8 CH ₃	H	164
3-6	H	3 OCH ₃	131	3-32	7,8 CH ₃	2 CH ₃	170
3-7	H	4 OCH ₃	132	3-33	7,8 CH ₃	3 CH ₃	172
3-8	H	3 OH	170	3-34	7,8 CH ₃	4 CH ₃	192
3-9	H	4 NHCOCH ₃	212	3-35	7,9 CH ₃	H	165
3-10	H	4 N(CH ₃) ₂	168	3-36	7,9 CH ₃	2 CH ₃	155
3-11	H	2 Cl	164	3-37	7,9 CH ₃	3 CH ₃	160
3-12	H	3 Cl	180	3-38	7,9 CH ₃	4 CH ₃	202
3-13	H	4 Cl	170	3-39	7,9 CH ₃	2 OCH ₃	180
3-14	H	2 NO ₂	244	3-40	7,9 CH ₃	3 OCH ₃	188
3-15	H	3 NO ₂	212	3-41	7,9 CH ₃	4 OCH ₃	190
3-16	H	4 NO ₂	186	3-42	7,9 CH ₃	3,4,5 OCH ₃	202
3-17	H	2,4 Cl	207	3-43	8 NO ₂	H	216
3-18	H	2,6 Cl	200	3-44	8 NO ₂	4 NHCOCH ₃	220
3-19	H	3,4,5 OCH ₃	194				
3-20	H	2,4,5 OCH ₃	200				
3-21	H	2,3,4 OCH ₃	202				



	Ar	R	P.F. °		Ar	R	P.F. °
3-45	furyl-2	H	139	3-49	pyridyl-3	H	140
3-46	thienyl-2	H	136	3-50	pyridyl-4	H	152
3-47	pyrryl-2	H	170	3-51	pyridyl-2	8 Cl	182
3-48	pyridyl-2	H	144	3-52	pyridyl-2	8 NHCOCH ₃	255

aryle en 2, on peut affirmer que le proton qui présente le plus faible déplacement est situé en cis (H₁), alors que l'autre est en trans (H_{1'}).

Toutefois, l'ordre de grandeur des déplacements chimiques et des constantes de couplage varie nettement selon la nature et la position des substituants introduits. Afin d'en étudier l'influence il est nécessaire de distinguer trois types de composés 3: ceux substitués sur le reste aromatique en 2, ceux substitués sur l'homocycle et ceux substitués sur les deux.

INFLUENCE SUR LES DEPLACEMENTS CHIMIQUES

Premier cas

L'effet des substituants introduits en ortho du cycle en 2 est, de loin, le plus net. On observe un

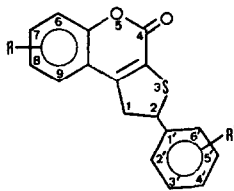
déblindage systématique de H₂ qui est d'autant plus intense que le groupement est électroattracteur (NO₂, Cl). Ce même phénomène existe lorsqu'en 2 existe un hétéroatome lié par le sommet en α de l'hétéroatome (3-45, 3-46, 3-47, 3-48, 3-51 et 3-52). L'effet est moins important sur les protons vicinaux H₁ et H_{1'}.

Les positions méta et para provoquent des variations de déplacement chimique en accord avec les effets électroniques, ce qui se traduit par d'assez bons coefficients de corrélations de type Hammett ($r = 0.93$ pour H₂, $r = 0.91$ pour H₁ et $r = 0.97$ pour H_{1'}).

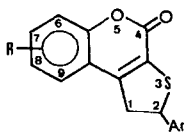
Deuxième cas

Lorsque les substituants sont uniquement situés

Tableau 2. Spectres i.r.



	R	R'	νC=O	νC-O	νC-S	νC=C	Autres
3-1	H	H	1720	1005	760	1610	
3-2	H	2 CH ₃	1710	1020	760	1610	
3-3	H	3 CH ₃	1720	1010	760	1610	
3-4	H	4 CH ₃	1725	1015	755	1615	
3-5	H	2 OCH ₃	1710	1015	750	1610	
3-6	H	3 OCH ₃	1715	1010	755	1610	
3-7	H	4 OCH ₃	1715	1010	760	1610	
3-8	H	3 OH	1700	1040	760	1605	
3-9	H	4 NHCOCH ₃	1720	1020	760	1615	1685 ν(C=O) 3370 ν(NH)
3-10	H	4 N(CH ₃) ₂	1705	1010	755	1610	
3-11	H	2 Cl	1720	1005	750	1610	740-770 ν(C-Cl)
3-12	H	3 Cl	1720	1015	750	1610	750-775 ν(C-Cl)
3-13	H	4 Cl	1720	1015	755	1610	745-775 ν(C-Cl)
3-14	H	2 NO ₂	1710	1015	760	1605	1530-1362 ν(C-NO ₂)
3-15	H	3 NO ₂	1730	1020	760	1610	1540-1365 ν(C-NO ₂)
3-16	H	4 NO ₂	1720	1015	760	1615	1535-1365 ν(C-NO ₂)
3-17	H	2,4 Cl	1705	1010	750	1605	780-810 ν(C-Cl)
3-18	H	2,6 Cl	1715	1020	760	1615	780-790 ν(C-Cl)
3-19	H	3,4,5 OCH ₃	1720	1010	760	1610	
3-20	H	2,4,5 OCH ₃	1715	1005	750	1610	
3-21	H	2,3,4 OCH ₃	1720	1010	760	1610	
3-23	8 CH ₃	H	1710	1010	750	1605	
3-24	8 CH ₃	4 CH ₃	1710	1010	755	1605	
3-25	7 OCH ₃	H	1705	1010	760	1605	
3-27	7 OCH ₃	3,4,5 OCH ₃	1705	1010	760	1610	
3-31	7,8 CH ₃	H	1705	1005	750	1605	
3-32	7,8 CH ₃	2 CH ₃	1705	1010	750	1610	
3-33	7,8 CH ₃	3 CH ₃	1710	1010	750	1605	
3-34	7,8 CH ₃	4 CH ₃	1710	1010	755	1605	
3-35	7,9 CH ₃	H	1710	1015	750	1610	
3-36	7,9 CH ₃	2 CH ₃	1715	1020	760	1620	
3-37	7,9 CH ₃	3 CH ₃	1720	1010	740	1610	
3-38	7,9 CH ₃	4 CH ₃	1720	1005	750	1610	
3-39	7,9 CH ₃	2 OCH ₃	1705	1020	755	1610	
3-40	7,9 CH ₃	3 OCH ₃	1700	1020	760	1610	
3-41	7,9 CH ₃	4 OCH ₃	1710	1020	770	1610	
3-42	7,9 CH ₃	3,4,5 OCH ₃	1705	1020	755	1610	
3-43	8 NO ₂	H	1750	1005	765	1610	1540-1360 ν(C-NO ₂)
3-44	8 NO ₂	4 NHCOCH ₃	1750	1010	765	1610	1540-1360 ν(C-NO ₂) 1685 ν(C=O) 3370 ν(NH)



	Ar	R	νC=O	νC-O	νC-S	νC=C	Autres
3-45	furyl-2	H	1725	1015	755	1610	
3-46	thienyl-2	H	1705	1010	755	1610	
3-47	pyreryl-2	H	1705	1010	760	1610	3370 ν(NH)
3-48	pyridyl-2	H	1720	1010	755	1610	
3-49	pyridyl-3	H	1725	1010	755	1600	
3-50	pyridyl-4	H	1720	1010	755	1605	
3-51	pyridyl-2	8 Cl	1720	1020	755	1600	715-780 ν(C-Cl)
3-52	pyridyl-2	8 NHCOCH ₃	1715	1020	755	1605	1695 ν(C=O) 3275 ν(NH)

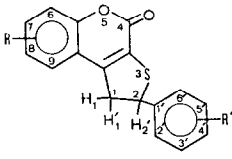
sur le reste benzo, on observe généralement un déblindage des trois protons thiényliques lors de l'introduction d'un groupement NO₂ (3-43) et un blindage de ces mêmes protons lors de l'introduction de groupements méthoxylés (3-23 et 3-31). Par contre, lorsqu'en 9 existe un reste méthyle, H₁ et H_{1'} sont déplacés vers les champs faibles. Ce déblindage est d'ailleurs constant pour l'ensemble des dérivés présentant un méthyle en 9. D'autre part, le sommet 8 est également influent puisque les variations des déplacements chimiques sont cor-

réliées avec les effets électroniques, ce qui milite, là encore, en faveur de la planéité de l'ensemble coumarinique.

Troisième cas

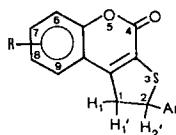
Afin de visualiser l'ensemble des effets nous avons reporté dans le Tableau 4 les différentes variations des déplacements chimiques en représentant par → celles inférieures à 0.10 ppm, par ⇄ celles comprises entre 0.10 et 0.20 ppm et par ⇈ celles supérieures à 0.20 ppm.

Tableau 3. Spectres NMR. Déplacements chimique



	R	δR'	δH ₂	δH ₁	δH _{1'}	δAr	δbenzo	δCH ₃
3-1	H	H	5,19	3,88	3,61	m. 7,40		
3-2	H	2 CH ₃	5,43	3,84	3,61	m. 7,27		s. 2,40
3-3	H	3 CH ₃	5,20	3,88	3,62	m. 7,28		s. 2,34
3-4	H	4 CH ₃	5,18	3,84	3,62	m. 7,30		s. 2,33
3-5	H	2 OCH ₃	5,53	3,83	3,81	m. 6,90 (3H)	m. 7,35	s. 3,85
3-6	H	3 OCH ₃	5,18	3,88	3,63	m. 7,30 (2H)	m. 7,30	s. 3,77
3-7	H	4 OCH ₃	5,15	3,83	3,57	d. 6,80 d. 7,30	J=9Hz m. 7,28	s. 3,75
3-8	H	3 OH	5,18	3,90	3,63	m. 7,13	m. 7,38	
3-9	H	4 NHCOCH ₃	5,24	3,95	3,63	d. 7,32 d. 7,61	J=9Hz m. 7,41	s. 2,07
3-10	H	4 N(CH ₃) ₂	5,12	3,77	3,55	d. 6,58 d. 7,33	J=9Hz m. 7,32	s. 2,90
3-11	H	2 Cl	5,57	3,94	3,56	m. 7,30		
3-12	H	3 Cl	5,20	3,93	3,63	m. 7,38		
3-13	H	4 Cl	5,21	3,92	3,62	m. 7,33		
3-14	H	2 NO ₂	5,71	4,16	3,64	m. 7,70		
3-15	H	3 NO ₂	5,28	4,00	3,67	m. 7,88		
3-16	H	4 NO ₂	5,28	4,01	3,65	d. 7,63 d. 8,26	J=9Hz m. 7,37	
3-17	H	2,4 Cl	5,48	3,92	3,48	m. 7,35		
3-18	H	2,6 Cl	6,30	3,93	3,93	m. 7,35		
3-19	H	3,4,5 OCH ₃	5,21	3,98	3,62	d. 6,73	m. 7,36	s. 3,83
3-20	H	2,4,5 OCH ₃	5,53	3,99	3,70	d. 6,70	m. 7,36	s. 3,80 s. 3,83 s. 3,80
3-21	H	2,3,4 OCH ₃	5,45	3,83	3,57	d. 6,83	m. 7,36	s. 3,83 s. 3,91
3-23	8 CH ₃	H	5,11	3,80	3,56	m. 7,28 (5H)	m. 7,16	s. 2,33
3-24	8 CH ₃	4 CH ₃	5,08	3,78	3,51	m. 7,18		s. 2,26 s. 2,35
3-25	7 OCH ₃	H	5,15	3,82	3,57	m. 7,35	m. 7,00	s. 3,83
3-27	7 OCH ₃	3,4,5 OCH ₃	5,15	3,82	3,52	m. 7,00		s. 3,83
3-31	7,8 CH ₃	H	5,15	3,85	3,59	m. 7,38	s. 7,08 s. 7,13	s. 2,28 s. 2,33
3-32	7,8 CH ₃	2 CH ₃	5,38	3,75	3,60	m. 7,18	s. 7,08 s. 7,12	s. 2,25 s. 2,33 (6H)
3-33	7,8 CH ₃	3 CH ₃	5,10	3,76	3,57	m. 7,17	s. 7,00 s. 7,07	s. 2,28 s. 2,33 (4H)
3-34	7,8 CH ₃	4 CH ₃	5,08	3,75	3,50	m. 7,18	s. 6,98 s. 7,12	s. 2,25 s. 2,31 (6H)
3-35	1,9 CH ₃	H	5,07	4,12	3,78	m. 7,32	m. 6,87	s. 2,33 s. 2,52
3-36	7,9 CH ₃	2 CH ₃	5,30	4,09	3,86	m. 7,15	m. 6,90	s. 2,33 s. 2,40 s. 2,56
3-37	7,9 CH ₃	3 CH ₃	5,08	4,12	3,77	m. 7,23	m. 6,90	s. 2,33 (6H) s. 2,53 (3H)
3-38	7,9 CH ₃	4 CH ₃	5,08	4,09	3,77	m. 7,20	m. 6,90	s. 2,31 (6H) s. 2,53 (3H)
3-39	7,9 CH ₃	2 OCH ₃	5,45	4,07	3,83	m. 7,33	m. 6,95	s. 3,85 s. 2,33 s. 2,55
3-40	7,9 CH ₃	3 OCH ₃	5,07	4,12	3,76	m. 7,30	m. 6,90	s. 3,76 s. 2,33 s. 2,52
3-41	7,9 CH ₃	4 OCH ₃	5,06	4,06	3,81	d. 7,00 d. 7,30	J=9Hz m. 6,95	s. 3,75 s. 2,17 s. 2,52
3-42	7,9 CH ₃	3,4,5 OCH ₃	5,13	4,17	3,80	s. 6,75 (2H)	m. 6,86 m. 7,00	s. 3,83 (9H) s. 2,51 s. 2,51
3-43	8 NO ₂	H	5,33	4,10	3,77	m. 7,43		m. 7,53
3-44	8 NO ₂	4 NHCOCH ₃	5,32	4,11	3,76	m. 7,00		m. 8,33 m. 8,33

Tableau 3. (Contd.)

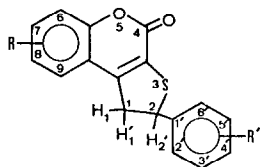


Ar	R	$\delta H_{2'}$	$\delta H_{1'}$	δH_1	δAr	$\delta benzo$	δCH_3
3-45 furyl-2	H	5,23	3,78	3,78	{m. 6,30 (2H) m. 7,37 (1H)}	m. 7,37	
3-46 thiényl-2	H	5,45	3,96	3,63	{m. 7,10 m. 6,17 (2H) m. 6,80 (1H)}	m. 7,35	
3-47 pyrrol-2	H	5,33	3,86	3,76	{m. 7,33 (3H) m. 8,57 (1H)}	m. 7,37	
3-48 pyridyl-2	H	5,32	4,08	3,88	{m. 7,37 (1H) m. 7,83 (1H) m. 8,63 (2H)}	m. 7,35	
3-49 pyridyl-3	H	5,20	3,95	3,62	{m. 7,33 (2H) m. 8,60 (2H)}	m. 7,35	
3-50 pyridyl-4	H	5,13	3,92	3,58	{m. 7,37 (1H) m. 7,50 (2H) m. 8,60 (1H)}	m. 7,33	
3-51 pyridyl-2	8 Cl	5,33	3,95	3,62	{m. 7,70 (3H) m. 8,73 (1H)}	m. 7,37	
3-52 pyridyl-2	8 NHCOCH ₃	5,57	3,95	3,73		m. 7,70 s. 2,13	

Il ressort des variations reportées dans ce tableau que les effets sont cumulatifs comparativement à ceux que nous avons décrits dans les deux premiers cas. Ainsi, un groupement donneur d'électrons en 3', 4' et 8 provoque un blindage des trois protons (3-24, 3-33 et 3-34).

Les substituants en 2' exercent toujours un intense déblindage de H_{2'} qu'ils soient la nature et la position des autres substituants. Toutefois, le fait le plus remarquable est le déplacement systématique vers les champs faibles de H_{1'} et, à un degré moindre, de H₁ lorsqu'il existe un méthyle en 9. Cette observation est comparable à ce que l'on connaît sous le nom d'effet péri. Ceci est le reflet de contraintes stériques importantes entre les sommets 1 et 9 telles qu'on les rencontre en série benzofurannique[7].

Tableau 4. Intensités des variations des déplacement chimiques



	R	R'	H _{2'}	H _{1'}	H ₁
3-24	8 CH ₃	4 CH ₃	↗	↗	↗
3-27	7 OCH ₃	3,4,5 OCH ₃	↗	↗	↗
3-32	7,8 CH ₃	2 CH ₃	↗	↗	↗
3-33	7,8 CH ₃	3 CH ₃	↗	↗	↗
3-34	7,8 CH ₃	4 CH ₃	↗	↗	↗
3-36	7,9 CH ₃	2 CH ₃	↗	↗	↗
3-37	7,9 CH ₃	3 CH ₃	↗	↗	↗
3-38	7,9 CH ₃	4 CH ₃	↗	↗	↗
3-39	7,9 CH ₃	2 OCH ₃	↗	↗	↗
3-40	7,9 CH ₃	3 OCH ₃	↗	↗	↗
3-41	7,9 CH ₃	4 OCH ₃	↗	↗	↗
3-42	7,9 CH ₃	3,4,5 OCH ₃	↗	↗	↗
3-44	8 NO ₂	4 NHCOCH ₃	↗	↗	↗
3-51	8 Cl	pyridyl-2	↗	↗	↗
3-52	8 NHCOCH ₃	pyridyl-2	↗	↗	↗

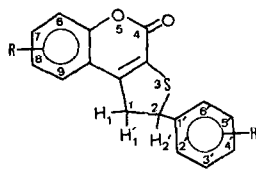
INFLUENCE SUR LES CONSTANTES DE COUPLAGE

L'effet des substitutions sur les variations des valeurs des constantes de couplage est apparemment plus simple (cf. Tableau 5). 2J H₁H_{1'} n'est pratiquement pas modifié (17 à 17.66 Hz), 3J H₁H_{2'} et 3J H_{1'}H_{2'} sont le plus souvent identiques ou très voisins, sauf lorsqu'il existe un groupement en ortho du phényle en 2 ou un reste pyridyl-2. En revanche, les substitutions en 8 et 9, qui provoquent d'importantes variations des déplacements chimiques, n'entraînent pratiquement pas de modifications des constantes de couplage.

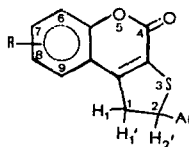
APPROCHE CONFORMATIONNELLE

Les relations de Karplus entre les valeurs des constantes de couplage 3J et les variations des angles dièdres permettent les conclusions suivantes. Lorsque 3J H₁H_{2'} = 3J H_{1'}H_{2'} = 8.5 Hz, H₁ et H_{2'} font entre eux un angle voisin de 140°, tandis que H_{1'} et H_{2'} font un angle voisin de 0°. Ces valeurs sont en accord avec celles que l'on observe pour des protons appartenant à un hétérocycle pentaatomique non plan [8 à 10]. En effet, si l'accolement du reste dihydrothiényle au cycle coumarinique entraîne la quasi planéité au niveau de l'ensemble constitué par S, C_{3a}, C_{9b}, et C₁, C₂ doit se trouver légèrement en dehors de ce plan. L'introduction de substituants en ortho du phényle en 2 ou l'existence d'un hétérocycle pyridyl-2 entraîne une contrainte stérique qui modifie les angles dièdres C₁-H₁-C₂-H_{2'} et C₁-H_{1'}-C₂-H_{2'}. Le groupement aryle, plus encombré, tend à passer d'une position pseudo équatoriale à une position équatoriale plus dégagée. Ceci se traduit par l'accentuation de la forme enveloppe du cycle dihydrothiényle avec le carbone C₂ pour sommet, provoquant ainsi une modification de 3J H₁H_{2'}, qui augmente et approche de 10-12 Hz (correspondant à un angle de 180°). H₁ et H_{2'}, de ce fait, deviennent pratiquement trans diaxiaux. Corrélativement 3J H_{1'}H_{2'} diminue pour atteindre 5-6 Hz (correspondant à un angle voisin de 50°). Ces

Tableau 5. Spectres NMR. Constantes de couplage



	R	R'	$J_{H_1, H_2'}$	J_{H_1, H_2}	$J_{H_1, H_1'}$
3-1	H	H	8,50	8,50	17
3-2	H	2 CH ₃	8,33	8,33	17,33
3-3	H	3 CH ₃	8,66	8,66	17,33
3-4	H	4 CH ₃	8,66	8,66	17,33
3-5	H	2 OCH ₃	6,05	9,30	17
3-6	H	3 OCH ₃	8,50	8,50	17
3-7	H	4 OCH ₃	8,66	8,66	17,33
3-8	H	3 OH	8,50	8,50	17
3-9	H	4 NHCOCH ₃	8,50	8,50	17
3-10	H	4 N(CH ₃) ₂	8,15	8,15	17
3-11	H	2 Cl	5,68	9,65	17,33
3-12	H	3 Cl	8,20	9,13	17,33
3-13	H	4 Cl	8,50	8,50	17,33
3-14	H	2 NO ₂	5,70	10,30	17,33
3-15	H	3 NO ₂	8,40	9,26	17,33
3-16	H	4 NO ₂	7,20	9,80	17,33
3-17	H	2,4 Cl	5,60	10,40	17,33
3-18	H	2,6 Cl	10,15	10,15	17,33
3-19	H	3,4,5 OCH ₃	9,70	10,96	17
3-20	H	2,4,5 OCH ₃	4,80	12,00	17,33
3-21	H	2,3,4 OCH ₃	4,75	12,25	17,33
3-23	8 CH ₃	H	8,35	8,65	17,33
3-24	8 CH ₃	4 CH ₃	8,20	8,80	17,33
3-25	7 OCH ₃	H	8,50	8,50	17
3-27	7 OCH ₃	3,4,5 OCH ₃	9,00	9,00	17
3-31	7,8 CH ₃	H	8,50	8,50	17
3-32	7,8 CH ₃	2 CH ₃	8,50	8,50	17
3-33	7,8 CH ₃	3 CH ₃	8,50	8,50	17
3-34	7,8 CH ₃	4 CH ₃	8,50	8,50	17
3-35	7,9 CH ₃	H	8,66	8,66	17,66
3-36	7,9 CH ₃	2 CH ₃	8,50	8,50	17,66
3-37	7,9 CH ₃	3 CH ₃	8,66	8,66	17,66
3-38	7,9 CH ₃	4 CH ₃	8,85	8,85	17,33
3-39	7,9 CH ₃	2 OCH ₃	9,00	10,00	17,33
3-40	7,9 CH ₃	3 OCH ₃	8,60	8,60	17,33
3-41	7,9 CH ₃	4 OCH ₃	9,00	9,00	17,66
3-42	7,9 CH ₃	3,4,5 OCH ₃	9,33	9,33	17,33
3-43	8 NO ₂	H	8,33	8,33	17
3-44	8 NO ₂	4 NHCOCH ₃	8,50	8,50	17



	Ar	R	$J_{H_1, H_2'}$	J_{H_1, H_2}	$J_{H_1, H_1'}$
3-45	furyl-2	H	8,25	8,25	17
3-46	thiényl-2	H	8,33	8,33	17
3-47	pyrryl-2	H	8,50	8,50	17,33
3-48	pyridyl-2	H	5,75	10,25	17,33
3-49	pyridyl-3	H	7,45	9,20	17,33
3-50	pyridyl-4	H	7,35	9,30	17,33
3-51	pyridyl-2	8 Cl	5,90	10,25	17,33
3-52	pyridyl-2	8 NHCOCH ₃	5,50	9,50	17,33

modifications conformationnelles peuvent être illustrées par le Schéma 2.

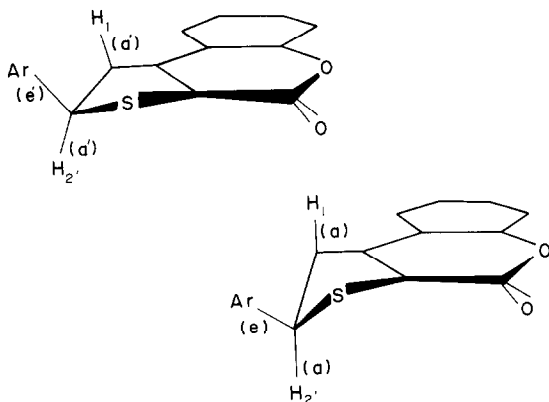


Schéma 2.

D'autre part, afin de rendre compte des variations des déplacements chimiques observées, le groupement aromatique en 2 doit occuper une position de moindre encombrement stérique. Celle-ci est réalisée lorsque ce dernier se trouve dans le plan déterminé par les liaisons $C_2Ar-C_2H_2$, c'est à dire dans un plan pratiquement perpendiculaire à celui du système tricyclique. Une confirmation de notre approche conformationnelle est donnée par une étude radiocristallographique de 3-1[11]. Le système tricyclique est pratiquement plan à l'exception du carbone C_2 qui se situe à 0.62 Å. Le cycle dihydrothiényle présente donc une forme enveloppe. Le plan du phényle en 2 fait un angle de 72° avec celui du tricycle, valeur assez voisine de celle que nous proposons à l'aide des seules données NMR. D'autre part, la distance H_2H_1 est faible: elle est de 2.16 Å, c'est à dire inférieure à celle correspondant à la somme des rayons de Van der Waals de chaque atome (2.68 Å). On comprend ainsi les déplacements chimiques observés pour H_1 lorsque l'on introduit un méthyle en 9.

Ces résultats illustrent, une fois de plus, le maintien des conformations de molécules lorsque l'on passe de l'état solide à l'état dissous.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion instantanés sont déterminés au banc de Köfler. Les spectres i.r. sont enregistrés sur un appareil Philips-Unicam SP 1100 après compression en pastilles de bromure de potassium à une concentration de 5%. Les spectres NMR ont été réalisés en solution à 10% dans le deutérochloroforme sur un spectrographe Perkin-Elmer R24A. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au TMS utilisé comme étalon interne. La composition centésimale des com-

posés obtenus correspond aux normes habituellement admises ($\pm 0.30\%$ de la valeur théorique).

Dihydro-1,2 (4H) thiéno[2,3-c]benzo[e]pyrannone-4 3

Dans un ballon tricol muni d'un agitateur, d'un réfrigérant et d'un tube relié à une trompe à eau, on introduit 7 cm³ de benzène, 7 cm³ de nitrobenzène et 5.36 g d'ortho-hydroxyacétophénone (4/100 moles). On ajoute ensuite 3.2 g de chlorhydrate de diméthylamine et 1.3 g de paraformaldéhyde. On porte à reflux pendant 20 min et on élimine l'eau à l'aide de la trompe à eau. On ajoute 20 cm³ de benzène au mélange réactionnel puis 2 cm³ de thioglycolate d'éthyle et 2 cm³ de pipéridine. On porte 6 h à reflux. Après refroidissement, la solution est lavée à l'acide chlorhydrique dilué au demi puis à l'eau jusqu'à neutralité des eaux de lavage. La phase organique, séchée sur sulfate de sodium anhydre, est concentrée sous pression réduite. Le résidu, repris par de l'éthanol, abandonne des cristaux. Rdt 30%, F 180°C. Analyse $C_{11}H_8O_2S$; i.r.: 1730 cm⁻¹ ($\nu-C=O$); 1610 cm⁻¹ ($\nu-C=C$); 1010 cm⁻¹ ($\nu-C-O$); 750 cm⁻¹ ($\nu-C-S$); NMR (deutérochloroforme): 3.55 ppm: s. (4H thiényliques); 7.40 ppm: m. (4H phényliques)-(deutérobenzène): 2.43 ppm et 2.55 ppm: 2d J = 5 Hz (4H thiényliques); 6.70 ppm: m. (4H phényliques).

Aryl-2 dihydro-1,2 (4H) thiéno[2,3-c]benzo[e]pyrannone-4 3-1 à 3-52

On porte à ébullition à reflux pendant 6 heures dans 50 cm³ de benzène 0.01 mole d'orthohydroxychalcone 2, 1 cm³ (0.01 mole) de thioglycolate d'éthyle 1 et 1 cm³ (0.01 mole) de pipéridine. Après refroidissement la solution est lavée par de l'acide chlorhydrique dilué au demi puis par de l'eau jusqu'à neutralité des eaux de lavage. La phase benzénique après séchage sur du sulfate de sodium anhydre est concentrée sous pression réduite. Le résidu, repris par de l'éthanol bouillant, abandonne des cristaux.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. XICLUNA, C. GUINCHARD, J. F. ROBERT et J. J. PANOUSE, *C. R. Acad. Sci. C* **280**, 287 (1975).
- [2] A. XICLUNA, J. E. OMBETTA, J. NAVARRO, J. F. ROBERT et J. J. PANOUSE, *Eur. J. Med. Chem.* **14**, 523 (1979).
- [3] J. E. OMBETTA, Thèse de Doctorat en Chimie (Mention Chimie Structurale) Besançon, 11 juin 1981.
- [4] J. F. ROBERT, J. J. PANOUSE et S. COMBRISON, *Tetrahedron* **31**, 725 (1975).
- [5] J. F. ROBERT et J. J. PANOUSE, *J. Heterocycl. Chem.* **16**, 1201 (1979).
- [6] D. LAUDE et LE QUOC KHANH, *Spectrochim. Acta* **31A**, 1121 (1975).
- [7] J. BELLENEY, Thèse de Doctorat en Chimie (Mention Chimie Structurale) Besançon, 27 juin 1979.
- [8] J. F. ROBERT, J. KOCH et J. J. PANOUSE, *Spectrochim. Acta* **35A**, 131 (1979).
- [9] J. F. ROBERT, J. KOCH, A. XICLUNA et J. J. PANOUSE, *Spectrochim. Acta* **36A**, 535 (1980).
- [10] A. GAUDEMER, *Determination of Configurations by Spectrometric Methods* (édité par H. B. KAGAN). Publisher, Stuttgart (1977).
- [11] S. TOURE, Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Abidjan (1979).