

Jacques Perronnet et Laurent Taliani

Centre de Recherches Roussel-Uclaf, 102 route de Noisy, 93230 Romainville, France

Reçu le 1 Mars 1978, Nouvelle version le 11 Septembre 1979

L'action des isocyanates sur les benzisothiazol-2,1 ones-3 (1H) et sur les thiadiazol-1,2,4 ones-5 a été étudiée. En présence de quantité stoechiométrique de base organique elle conduit, dans les deux cas, à l'incorporation de deux atomes de l'isocyanate dans l'hétérocycle, avec extrusion simultanée de l'atome de soufre.

J. Heterocyclic Chem., 17, 673 (1980).

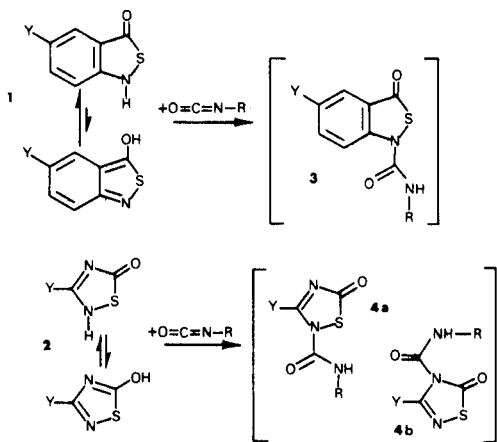
Dans un précédent mémoire relatif à l'action des réactifs électrophiles sur les thiadiazol-1,2,4 ones-3, tautomérisables en thiadiazol-1,2,4 ols-3 (1) nous avons montré que les chlorures d'acides fournissent des dérivés des thiadiazol-1,2,4 yles-3 tandis que les isocyanates conduisent à des oxo-3 thiadiazol-1,2,4 carboxamides-2 (3H). Le but initial du présent travail était l'étude de l'action des isocyanates sur des dérivés apparentés aux isothiazol-ones-5:

- les benzisothiazol-2,1 ones-3 (H) (1), isomérisables en benzisothiazol-2,1 ols-3 (2),

- les thiadiazol-1,2,4 ones-5 (2), isomérisables en thiadiazol-1,2,4 ols-5 (3).

Nous pensions obtenir, comme précédemment (1), les dérivés résultant de la carbamoylation de l'atome d'azote, 3 et 4, mais ceux-ci n'ont jamais pu être isolés (Schéma 1). A leur place nous avons retrouvé des composés ayant perdu leur atome de soufre et subi un agrandissement de cycle. Ces réarrangements se sont produits dans des conditions très douces et avec des rendements de transformation très satisfaisants.

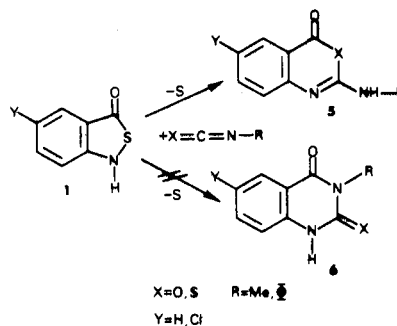
Schéma 1



Action des isocyanates sur les benzisothiazol-2,1 ones-3 (1H) (1).

Les produits que nous avons isolés après réaction des isocyanates et isothiocyanates sur les benzisothiazol-2,1 ones-3 (1H) (1) sont du type 4H benzoxazin-3,1 ones-4, (5, X = O), et 4H benzothiazin-3,1 ones-4 (5, X = S) (Schéma 2). La disparition d'un atome de soufre, indiquée par l'analyse élémentaire (Tableau 4), a immédiatement exclu la structure initialement attendue 3.

Schéma 2



L'emplacement de l'unique bande carbonyle vers 1760 cm⁻¹ dans le spectre ir s'accorde bien avec la structure 4H benzoxazin-3,1 one-4 (5) et permet d'écarter la structure (1H,3H)-quinazoline dione-2,4 (6). Le fait que, chez les dérivés N-méthylés 5a et 5d, le signal rnm du méthyle apparaisse sous forme d'un doublet traduit la présence de l'enchaînement -NH-CH₃, et conduit à la même conclusion.

En outre, l'un des composés, 5b, a été identifié avec l'anilino-2 4H benzoxazin-3,1 one-4, produit connu (4) accessible par une voie totalement différente. Ajoutons que, d'autre part, plusieurs (1H,3H)-quinazolinediones-2,4, 6, sont décrites (5) et que leurs caractéristiques spectrales les différencient nettement des composés 5.

Hypothèse sur le mécanisme du réarrangement.

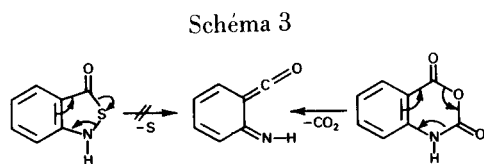
Deux mémoires très récents, dont nous avons eu connaissance après la fin de la partie expérimentale de ce travail, concernent la chimie des benzisothiazol-2,1 ones-3 (1H). L'un (6) indique que la N-alkylation peut être effectuée par les halogénures d'alkyle en présence de car-

Tableau I
Composés 5

	Y	R	X	C=X		ir (cm ⁻¹) (chloroforme) C=N conjugué		NH	CH ₃	rmn (ppm) (deuteriochloroforme) aromatiques	
5a	H	CH ₃	O	1 757	1 643	1 610	1 478	3 456	3,05 (d, J = 5)	~4,8	7,1 à 8,1
5b (a)	H	C ₆ H ₅	O	1 760	1 642	1 611	1 598	1 500	3 417	10,3 (b)	7,0 à 8,1 (b)
5c	H	C ₆ H ₅	S	1 657	1 603	1 583	1 498	3 405			7,0 à 7,6 8,0 à 8,1 (8H) (1H)
5d	Cl	CH ₃	O	1 765	1 640	1 610	1 474	3 450	3,04 (d, J = 3)	~5,2	7,22 7,57 7,98 (d, J = 9)(d, d, J = 9, J = 2)(d, J = 2)

(a) Identifié avec le produit préparé par une autre voie (4). (b) Rmn dans DMSO-d₆.

bonate alcalin dans l'acétone au reflux sans qu'aucun réarrangement se produise. La structure **1** est donc stable lorsque l'atome d'azote est lié à un hydrogène ou à un reste alkyle. Elle n'a aucune tendance à engendrer, par perte de son atome de soufre, le composé α -imino cétène accessible à partir de l'anhydride isatoïque et évoqué comme intermédiaire de réarrangements (7) (Schéma 3).



L'autre mémoire (8) traite de l'acylation des benzisothiazol-2,1 ones-3 (1H), et trois points sont à souligner:

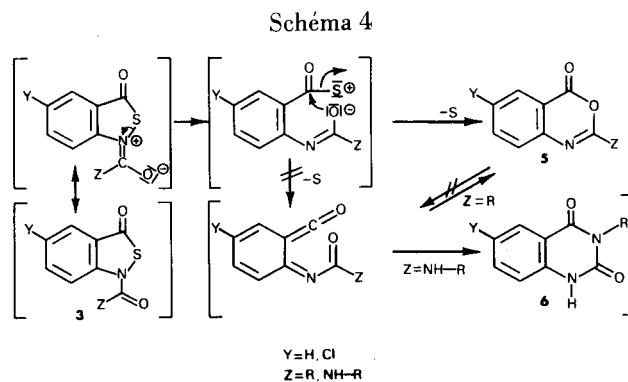
1. L'acylation se fait sur l'hydroxyle de la forme benzisothiazol-2,1 ol-3. Cette réaction sur l'atome d'oxygène par les acides considérés comme "durs" semble donc générale puisque nous avons observé la même orientation de réaction dans le cas des thiadiazol-1,2,4 ones-3 (1).

2. Les dérivés acyloxy-3 benzisothiazoles-2,1 peuvent être isolés; mais si on les abandonne à température ambiante dans la pyridine ils perdent spontanément leur atome de soufre et se transforment en 4H benzoxazin-3,1 ones-4. Il s'agit donc d'une transformation similaire à celle que nous avons observée.

3. Les auteurs pensent que le réarrangement est précédé par la transposition du reste acyle de l'atome d'oxygène à l'atome d'azote. Le dérivé *N*-acylé intermédiaire, du type **3**, très instable, perdrait son atome de soufre et se réarrangerait spontanément (8).

Cette hypothèse nous incite à penser que, dans notre cas, les isocyanates conduisent bien comme prévu aux dérivés *N*-carbamoylés **3**, et que ceux-ci, comme les dérivés *N*-acylés, sont instables, perdent leur atome de soufre et se réarrangent. Avec les réserves qui s'imposent, nous suggérons le schéma suivant (Schéma 4) pour rendre compte de ces transformations. Il exclut la participation

d'un intermédiaire du type α -imino cétène qui, dans le cas des dérivés *N*-carbamoylés (Z = NHR), devrait logiquement conduire aux (1H,3H)-quinazolinediones-2,4 (**6**).



Action des isocyanates sur les thiadiazol-1,2,4 ones-5 (2).

Les thiadiazol-1,2,4 ones-5 (**2**) renferment le même enchaînement -CO-S-N- que les benzisothiazol-2,1 ones-3 (1H) (**1**), et sont également susceptibles de tautomérisation. La méthode de préparation consistant à faire réagir le chlorure de chlorocarbonyl sulfenyle sur des amidines (**3**) a été étendue à des isourées et des isothiourées, et nous a conduits à des composés **2** nouveaux (Tableau 5).

Comme dans le cas des benzisothiazol-2,1 ones-3 (1H), l'action des isocyanates provoque l'extrusion de l'atome de soufre. Cependant la réaction suit un cours légèrement différent: les produits de réarrangement ont la structure triazine-1,3,5 diones-2,4-(1H,3H) (**8**), et non la structure amino-6 oxadiazin-1,3,5 ones-2 (**7**) qu'auraient laissé prévoir les résultats précédents (Schéma 5).

Le spectre ir des produits de réarrangement renferme deux bandes carbonyles, ce qui écarte la structure oxadiazin-1,3,5 one-2 (**7**) (Tableau 2). La forme singulet des signaux rmn des dérivés *N*-méthylés, **8a**₁ à **8f**₁, corrobore ce résultat; pour les composés **7** chez lesquels le reste R est un méthyle, le groupe -NH-CH₃ se serait manifesté par un

Tableau 2

Triazine-1,3,5 diones-2,4 (8)

n° (12)	Y	R	A	ir (cm ⁻¹)		uv		rmn (ppm)			
				[nujol (A) ou chloroforme (B)]	C=O	(ethanol + soude 0.1 N)	max (nm)	ε	[DMSO _d (C) ou deutériochloroforme (D)]	NCH ₃ (s)	Y
8a ₁	CH ₃	CH ₃	A	1 748	1 668	250	8 400	C	3,17	2,23 (s)	
8a ₂	CH ₃	C ₆ H ₅	A	1 760	1 680	253	9 000	D		2,37 (s)	9,9
8b ₁	<i>t</i> -C ₄ H ₉	CH ₃	B	1 747	1 685	252	7 800	D	3,37		10,1
8c ₁	C ₆ H ₅	CH ₃	A	1 727	1 665	251	19 800	C	3,22	6,6 à 7,8 8,0 à 8,2	
8d ₁	CH ₃ O	CH ₃	A	1 763	1 737	231	7 800	C	3,07	3,83 (s)	
8e ₁	C ₂ H ₅ O	CH ₃	B	1 750	1 694	231	7 800	D	3,34	1,42 (t, J = 7) 4,56 (q, J = 7)	10,2
8e ₂	C ₂ H ₅ O	C ₆ H ₅	B	1 745	1 685	235	9 800	D		7,2 à 7,6 1,25 (t, J = 7) 4,60 (q, J = 7)	
8f ₁	CH ₃ S	CH ₃	B	1 748	1 728	243	18 800	D	3,35	2,62 (s)	9,5

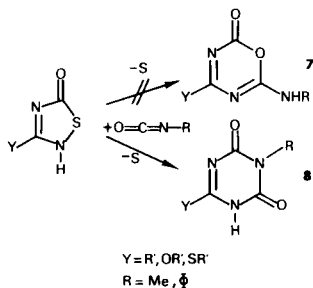
Tableau 3

Carbamoyloxy-5 thiadiazoles-1,2,4 (9)

n° (12)	Y	R	ir (cm ⁻¹)		rmn (ppm)			
			(chloroforme)	C=O	NH	CH ₃	NH	Y
9e ₁	C ₂ H ₅ O	H		1755	3325 associé	2,96 (d, J = 5)	7,6	1,45 (t, J = 7) 4,49 (q, J = 7)
9e ₃	C ₂ H ₅ O	CH ₃		1751		3,10-3,17		1,43 (t, J = 7) 4,42 (q, J = 7)
9f ₁	CH ₃ S	H		1740	3310 associé	2,96 (d, J = 5)	8,5	2,48 (s)

doublet. En outre, les spectres uv de ces produits sont bien similaires à ceux des triazine-1,3,5 diones-2,4 déjà connues (9).

Schéma 5

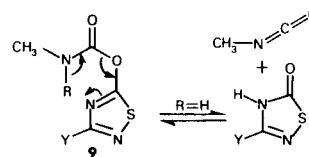


Hypothèse sur le mécanisme du réarrangement.

Nous avons la conviction que, dans les cas où se sont formés les produits de réarrangement **8**, l'isocyanate a réagi préalablement sur l'atome d'azote des thiadiazol-1,2,4 ones-5 (**2**) pour donner comme intermédiaires les produits attendus **4** et sous l'unique forme **4a**. En effet en opérant selon des conditions particulières (quantité catalytique de triéthylamine) nous avons pu préparer des

dérivés du type carbamoyloxy-5 thiadiazols-1,2,4, **9e** et **9f** (Tableau 3). Ceux-ci sont peu stables; ils régénèrent facilement le dérivé **2** dont il sont issus, mais en aucun cas ils ne conduisent aux triazine-1,3,5 diones-2,4- (1H,3H) **8** (Schéma 6).

Schéma 6

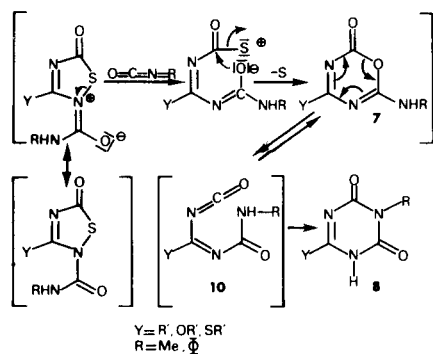


L'action du chlorure de diméthyl carbamoyle, comme il était prévisible (1), conduit aussi à un dérivé du type **9** (Tableau 3) qui est stable et que nous n'avons pu transformer en composé du type **7**.

On peut donc supposer que, dans les conditions normales d'action des isocyanates (quantité stoechiométrique de triéthylamine), ce sont les dérivés *N*-carbamoylés **4**, logiquement attendus, qui se forment en premier lieu. Comme ils renferment l'enchaînement -CO-S-N-CO-, ils

sont très instables, perdent leur atome de soufre et se réarrangent spontanément. Un schéma de transformations (Schéma 7), parallèle à celui proposé pour le cas des benzisothiazol-2,1 ones-3 (1H) (Schéma 4) peut être établi. Il conduit à la structure oxadiazine-1,3,5 one-2 (7), mais celle-ci ne serait qu'un intermédiaire. Il a en effet été montré par ailleurs que l'enchaînement cyclique carbamoyloxy peut être en équilibre avec la forme isomère ouverte isocyanate (10). La réaction intramoléculaire de la fonction isocyanate avec l'atome d'azote du reste carbamoyle expliquerait la cyclisation en triazine-1,3,5 diones-2,4- (1H,3H) (8). Un travail récent (11) vient étayer cette hypothèse; il décrit l'addition de l'isocyanate de phényle sur une *N*-(diméthyl-2,2 isocyanato-1 propylidène)arylimine fournissant l'aryl-1 phényl-3 *ter*butyl-6 triazine-1,3,5 dione-2,4(1H,3H).

Schéma 7



Conclusions.

Sauf conditions particulières, les isocyanates, réactifs électrophiles à comportement d'«acides mous», réagissent vraisemblablement sur l'atome d'azote des benzisothiazol-2,1 ones-3 (1H) (1) et des thiadiazol-1,2,4 ones-5 (2). Les dérivés *N*-carbamoylés issus de cette addition renferment l'enchaînement -CO-S-N-CO- et sont très instables. Ils se réarrangent spontanément en perdant l'atome de soufre et en incorporant à sa place, dans le cycle qui se

trouve agrandi, deux éléments du reste carbamoyle.

Le cycle réarrangé dans le composé final a une structure différente suivant que le produit de départ est une benzisothiazol-2,1 one-3 (1H) (1), ou une thiadiazol-1,2,4 one-5 (2). Dans le premier cas l'atome d'azote du reste carbamoyle n'est pas intégré dans le cycle agrandi: c'est une amino-2 (4H) benzoxazin-3,1 one-4 (5) qui se forme. Dans le second cas, par contre, cet atome d'azote est incorporé pour donner une triazine-1,3,5 dione-2,4 (1H,3H) (8).

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres ir ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Grubb and Parsons (Spectromaster) dans le chloroforme, les spectres uv sur un spectrophotomètre Cary, modèle 11 ou 14 dans l'éthanol sauf indications contraires, les spectres de rmn sur appareil Varian A 60 ou T 60 dans le deutériochloroforme, les spectres de masse sur appareil à double focalisation CEC - 110C (potentiel d'ionisation 70 eV).

Les positions des maxima d'absorption sont données en cm^{-1} pour l'ir et en nm pour l'uv. En rmn les déplacements chimiques δ sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane utilisé comme étalon interne et les constantes de couplage J en hertz. Les abréviations s, d, t, q, m, et l correspondent à singulet, doublet, triplet, quadruplet, multiplet et large. En sm les masses nominales des pics les plus intenses ou les plus significatifs sont citées.

Nous remercions vivement Messieurs V. Delaroff, R. Smolik, B. Kemis, D. Jovanovic, Madame N. Dupuy et Mademoiselle J. Fabian pour leur participation dans la réalisation et l'interprétation des spectres.

Les benzisothiazol-2,1 ones-3 (1H) (1) ont été préparées suivant la référence (6).

4H Benzoxazin-3,1 ones-4 et 4H benzothiazin-3,1 ones-4 (5) (Tableau 4). Méthylamino-2 4H benzoxazin-3,1 one-4 (5a).

On dissout sous agitation 23 g de benzisothiazol-2,1 one-3 (1H) (1a) (0,152 mole) dans 800 cm^3 d'acétate d'éthyle, ajoute 3 cm^3 de triéthylamine et 15,2 cm^3 (14,59 g, 0,255 mole) d'isocyanate de méthyle. Après 5 heures d'agitation à température ambiante on essore le précipité, le lave à l'éther isopropylique et obtient 22,5 g d'un mélange de soufre et du produit cherché. On lave au benzène, recristallise dans 950 cm^3 de benzène et recueille après séchage 11,3 g (42%) de 5a, cristaux blancs, $F = 208^\circ$ ($R_f = 0,5$; silice; cyclohexane-1 acétate d'éthyle-1).

Phénylamino-2 4H benzoxazin-3,1 one-4 (5b).

On dissout sous agitation 30,23 g (0,2 mole) de benzisothiazol-2,1 one-3 (1H) (1a) dans 500 cm^3 de tétrahydrofurane anhydre, ajoute 4 cm^3 de triéthylamine et 21,84 cm^3 (23,8 g, 0,2 mole) d'isocyanate de phényle.

Tableau 4

Composés 5

n° (12)	Y	R	X	Formule Brute	Rdt %	F°C	C% Calculé Trouvé	H% Calculé Trouvé	N% Calculé Trouvé
5a	H	CH ₃	O	C ₉ H ₈ N ₂ O ₂	42	208	61,4 61,4	4,6 4,7	15,9 15,9
5b (a)	H	C ₆ H ₅	O	C ₁₄ H ₁₀ N ₂ O ₂	70	191	70,6 70,6	4,2 4,2	11,8 11,6
5c	H	C ₆ H ₅	S	C ₁₄ H ₁₀ N ₂ OS	28	161	66,1 66,3	4,0 4,1	11,0 11,0
5d	Cl	CH ₃	O	C ₉ H ₇ ClN ₂ O ₂	15	195	51,3 51,5	3,4 3,6	13,3 13,4

(a) Identifié avec le produit préparé selon (4).

Après 20 heures d'agitation on évapore le tétrahydrofurane et obtient 50 g d'un produit cristallin jaune, mélange du produit cherché et de soufre. On lave au benzène et recrystallise dans 2,5 l de benzène et recueille 33 g (70%) de **5b**, cristaux crème, $F = 191^\circ$ ($R_f = 0,55$; silice; cyclohexane-1 acétate d'éthyle-1).

Phénylamino-2 4H benzothiazin-3,1 one-4 (5c).

On suit le mode opératoire précédent mais en utilisant 27,2 g (0,18 mole) de benzisothiazole-2,1 one-3 (1H) (**1a**) et 23,95 cm³ (27,03 g, 0,2 mole) d'isothiocyanate de phényle. Après 48 heures d'agitation à température ambiante on obtient 50 g de cristaux jaunes qu'on lave au benzène et recrystallise dans 200 cm³ de benzène. On recueille 13 g (28%) de **5c**, cristaux jaunes, $F = 161^\circ$ ($R_f = 0,5$; silice; cyclohexane-7 acétate d'éthyle-3).

Chloro-6 méthylamino-2 4H benzoxazin-3,1 one-4 (5d).

On porte sous agitation à température ambiante pendant 24 heures 3,7 g (0,02 mole) de chloro-5 benzisothiazol-2,1 one-3 (1H) (**1d**), 2 cm³ de triéthylamine, 1,6 g (0,03 mole) d'isocyanate de méthyle et 100 cm³ de tétrahydrofurane. On concentre et chromatographie le solide obtenu sur 140 g de silice en utilisant le mélange cyclohexane-1 chloroforme-1 acétone-1. On recueille les fractions de $R_f = 0,65$ et obtient 0,6 g (15%) de **5d**, solide jaune pâle, $F = 195^\circ$.

Thiadiazol-1,2,4 ones-5 (4H) ou thiadiazol-1,2,4 ols-5 (2) (Tableau 5).

Méthyl-3 thiadiazol-1,2,4 ol-5 (2a).

On dissout dans 1,5 l de chlorure de méthylène 94,54 g (1 mole) de chlorhydrate d'acétamidine et 131 g (1 mole) de chlorure de chloro-carbonylsulfényle. On ajoute ensuite sous violente agitation en 1 heure, en maintenant la température à 20° par un bain de glace, 300 cm³ de soude 10N (3 moles). On décante la phase organique. On acidifie à pH 5 la phase aqueuse qu'on extrait à l'acétate d'éthyle. On sèche sur sulfate de magnésium et traite au noir de carbone les solutions organiques qu'on concentre. Le solide obtenu lavé à l'éther de pétrole fournit 52,6 g (45%) de **2a**, cristaux jaunes, $F = 105^\circ$ ($R_f = 0,5$; silice; cyclohexane-1 chloroforme-1 acétone-1).

Thiadiazol-1,2,4 ols-5 (2b,2d,2e).

On dissout dans 100 cm³ de chlorure de méthylène 0,1 mole de chlorhydrate d'amidine ou d'isourée, ajoute sous agitation 0,4 mole de carbonate de sodium dissous dans 300 cm³ d'eau et 0,1 mole de chlorure de chloro-carbonylsulfényle en solution dans 60 cm³ de chlorure de méthylène en maintenant la température à 20°. Après 16 heures d'agitation on décante, acidifie la solution aqueuse par addition d'acide chlorhydrique et essore le précipité formé.

Méthylthio-3 thiadiazol 1,2,4 ol-5 (2f).

On prépare dans un premier temps une solution de sulfate acide de S-méthylisothiuronium en mélangeant dans 1 litre d'eau, 49 g (0,5 mole) d'acide sulfurique concentré et 140 g (0,5 mole) de sulfate de S-méthylisothiuronium en maintenant la température à 20°. On l'ajoute à une solution de 100 g de carbonate de sodium dans deux litres d'eau, et agite 5 mn à 20°. On ajoute ensuite à ce mélange 130 g (1 mole) de chlorure de chloro-carbonyl sulfényle en solution dans 1 litre de chlorure de méthylène. Après 30 mn d'agitation on ajoute 100 cm³ de soude 10N, agite encore 30 mn et élimine par essorage le bicarbonate de sodium formé. On décante le filtrat et recueille la phase aqueuse qu'on acidifie avec 300 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. Le précipité essoré, lavé à l'eau et séché sous vide, fournit 123 g (83%) de **2f**, cristaux blancs, $F = 140^\circ$.

Le produit **2c** a été obtenu par la méthode décrite dans la littérature (3).

Triazine-1,3,5 diones-2,4 (1H,3H) (8).

Diméthyl-3,6 triazine-1,3,5 dione-2,4 (1H,3H) (8a).

On porte sous agitation pendant 6 jours la solution de 9 g (0,0775 mole) de méthyl-3 thiadiazol-1,2,4 ol-5, (**2a**), 9 cm³ de triéthylamine, 9 cm³ d'isocyanate de méthyle dans 60 cm³ de tétrahydrofurane et 150 cm³ d'éther isopropylique. On essore le précipité formé qu'on lave au benzène et recrystallise dans 150 cm³ d'éthanol. On recueille 5 g (45%) de **8a**, $F = 226^\circ$.

En utilisant un mode opératoire analogue nous avons préparé **8a**₂ (solvant de recrystallisation: éthanol); **8b**₁ (chromatographie sur silice, mélange éluant cyclohexane-1 acétone-1 chloroforme-1, $R_f = 0,35$); **8c**₁ (solvant de recrystallisation: acide acétique, chromatographie sur silice, mélange éluant chloroforme 1 acétone 1, $R_f = 0,35$); **8d**₁ (solvant de recrystallisation: dioxanne); **8e**₁ (solvant de recrystallisation: propanol-2); **8e**₂ (on utilise un excès de 10% d'isocyanate de phényle); **8f**₁ (après 48 heures on concentre la solution de tétrahydrofurane, reprend à l'acétone, élimine le soufre peu soluble et chromatographie sur silice en utilisant comme solvant l'acétone, $R_f = 0,3$).

N-méthyl (et N,N-diméthyl) thiadiazole-1,2,4 carboxamides-5 (9).

Ethoxy-3 N-méthyl thiadiazole-1,2,4 carboxamide-5 (9e) N-méthyl méthylthio-3 thiadiazole-1,2,4 carboxamide-5 (9f).

On porte sous agitation pendant 3 heures la solution de 0,1 mole de thiadiazol-1,2,4 ol-5, (**2e**) ou (**2f**) 1 cm³ de triéthylamine, 0,15 mole d'iso-

Tableau 5

Thiadiazol-1,2,4 ols-5 (2)

n° (12)	Y	Formule Brute	Rdt %	F°C	C%	H%	N%	S%	ir (cm ⁻¹) (chloroforme) OH, NH	Spectre de masse M +
					Calculé Trouvé	Calculé Trouvé	Calculé Trouvé	Calculé Trouvé		
2a	CH ₃	C ₃ H ₄ N ₂ OS	45	105	31,0 31,3	3,5 3,7	24,1 24,3	27,6 27,9	3 400	116, 73
2b	t-C ₄ H ₉	C ₆ H ₁₀ N ₂ OS	84	128	45,6 45,9	6,3 6,1	17,7 17,9	20,2 20,8	3 415	158, 143, 115, 57
2c	C ₆ H ₅	C ₈ H ₆ N ₂ OS	(3)	206					(3)	
2d	CH ₃ O	C ₃ H ₄ N ₂ O ₂ S	40	117	27,3 27,8	3,1 2,9	21,2 20,7	24,3 24,6	3 425	132, 89, 74
2e	C ₂ H ₅ O	C ₄ H ₆ N ₂ O ₂ S	71	122	32,9 32,8	4,1 4,2	19,2 19,1	22,0 22,1	3 417	146, 118, 103, 88
2f	CH ₃ S	C ₃ H ₄ N ₂ OS ₂	83	140	24,4 24,6	2,7 2,5	18,9 19,1	43,2 43,8	3 390	148, 105, 90

Tableau 6
Triazine-1,3,5 diones-2,4 (1*H*, 3*H*) (8)

n° (12)	Y	R	Formule Brute	F°C	Durée réaction (heures)	Rdt %	C% Calculé Trouvé	H% Calculé Trouvé	N% Calculé Trouvé
8a ₁	CH ₃	CH ₃	C ₅ H ₇ N ₃ O ₂	226	140	45	42,6 42,5	5,0 5,2	29,8 29,8
8a ₂	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₁₀ H ₉ N ₃ O ₂	255	24	32	59,1 58,9	4,5 4,6	20,7 20,6
8b ₁	<i>t</i> -C ₄ H ₉	CH ₃	C ₈ H ₁₃ N ₃ O ₂	216	200	47	52,1 52,3	7,2 7,2	22,9 22,8
8c ₁	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₁₀ H ₉ N ₃ O ₂	270	48	80	59,1 59,0	4,5 4,3	20,7 20,6
8d ₁	CH ₃ O	CH ₃	C ₅ H ₇ N ₃ O ₃	240	4	89	38,2 38,3	4,5 4,6	26,1 26,6
8e ₁	C ₂ H ₅ O	CH ₃	C ₆ H ₉ N ₃ O ₃	215	18	77	42,1 42,1	5,3 5,6	24,6 24,6
8e ₂	C ₂ H ₅ O	C ₆ H ₅	C ₁₁ H ₁₁ N ₃ O ₃	260	6	90	56,7 56,5	4,7 4,9	18,1 18,0
8f ₁	CH ₃ S	CH ₃	C ₅ H ₇ N ₃ O ₂ S	256	48	70	34,7 34,7	4,1 4,1	24,3 24,2

Tableau 7
Thiadiazoles-1,2,4 carboxamides-5 (9)

n° (12)	Y	R	Formule Brute	F°C	Rdt %	C% Calculé Trouvé	H% Calculé Trouvé	N% Calculé Trouvé	S% Calculé Trouvé
9e ₁	C ₂ H ₅ O	H	C ₆ H ₉ N ₃ O ₃ S	86	83	35,5 35,5	4,5 4,6	20,7 20,8	15,8 15,8
9e ₃	C ₂ H ₅ O	CH ₃	C ₇ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	68	98	38,7 38,2	5,1 5,1	19,3 19,3	14,8 14,8
9f ₁	CH ₃ S	H	C ₅ H ₇ N ₃ O ₂ S ₂	124	88	29,3 29,3	3,4 3,5	20,5 20,4	31,4 31,2

cyanate de méthyle et 150 cm³ d'éther éthylique. La température du mélange réactionnel croît jusqu'à 35°. On essore le précipité, le lave à l'éther et le sèche sous vide. Les dérivés **9e** et **9f** préparés ainsi sont instables et ne peuvent être purifiés; ils se dégradent sur silice. Les autres produits du même type, **9a**, **9b** et **9d** n'ont pu être obtenus. Si on utilise des quantités de triéthylamine supérieures à la quantité indiquée, on obtient les composés **8**.

N,N-diméthyl thiadiazole-1,2,4 carboxamide-5 (**9e₃**).

On porte sous agitation pendant 18 heures à température ambiante 22 g (0,15 mole) d'éthoxy-3 thiadiazol-1,2,4 ol-5 (**2e**) 17 g (0,15 mole) de diazabicyclo-2,2,2 octane et 15 cm³ (0,15 mole) de chlorure de diméthyle carbamoylé dans 250 cm³ d'acétate d'éthyle.

On élimine par essorage le précipité de chlorhydrate, et distille sous vide l'acétate d'éthyle. Le résidu est dissous dans 500 cm³ d'éther, la solution est lavée à l'eau, à la soude diluée, à l'acide chlorhydrique dilué, séchée sur sulfate de magnésium et concentrée. Le solide obtenu, délité dans du pentane et essoré, fournit 32 g (98%) de **9e₃** qui est chromatographié sur silice (Rf = 0,7; chlorure de méthylène-8 acétate d'éthyle-2) Ce produit est relativement stable, porté en solution dans des solvants divers, en milieu basique, plusieurs heures à l'ébullition, il reste inaltéré.

English Summary.

The reaction of isocyanates with 2,1-benzisothiazol-3(1*H*)ones and on 1,2,4-thiadiazol-5(4*H*)ones was investigated. With a stoichiometric amount of organic base the reaction resulted, in both cases, in the incorporation of two atoms of the isocyanate into the heterocycle and concomitant extrusion of the sulphur atom.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) L. Taliani et J. Perronnet, *J. Heterocyclic Chem.*, **16**, 961 (1979).
- (2) M. Davis, L. W. Deady, E. Homfeld et S. Pogany, *Aust. J. Chem.*, **28**, 129 (1975).
- (3) J. Goerdeler, H. Groschopp et U. Sommerlad, *Chem. Ber.*, **90**, 184 (1957).
- (4) K. Lempert et G. Doleschall, *Monatsch. Chem.*, **95**, 958 (1964).
- (5) H. Culbertson, J. C. Decius et B. E. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4834 (1952).
- (6) A. H. Albert, D. E. O'Brien et R. K. Robins, *J. Heterocyclic Chem.*, **15**, 529 (1978).
- (7) T. Kametani, T. Higa, C. V. Loc, M. Ihara, M. Koizumi et K. Fukumoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 6186 (1976).
- (8) M. Davis et S. P. Pogany, *J. Heterocyclic Chem.*, **14**, 267 (1977).
- (9) J. Jonas, M. Horak, A. Piskala et J. Gut, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **27**, 2754 (1962).
- (10) R. Gompper et F. Towae, *Synthesis*, 522 (1975); P. W. Manley, R. C. Storr, A. E. Baydar et G. W. Boyd, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **20**, 902 (1978).
- (11) J. Goerdeler et R. Richter, *Synthesis*, 760 (1978).
- (12) Les composés ont été numérotés selon la convention suivante: le grand chiffre indique le type de structure; la lettre qui suit précise la nature du subsituant Y; le petit chiffre en indice se rapporte à la nature du réactif électrophile fixé sur la molécule.