

Emile Bisagni, Jean-Marc Lhoste et Nguyen Chi Hung

Laboratoire de Synthèse Organique, Institut Curie-Biologie Bâtiment 110, 91405 Orsay, France

Reçu le 15 Septembre 1980

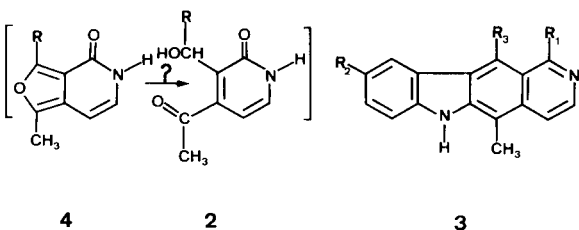
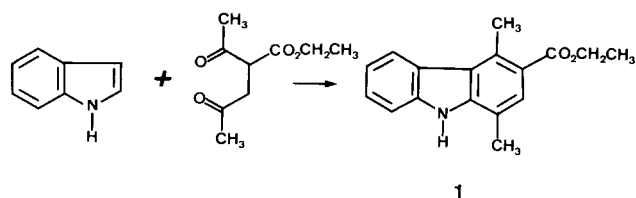
Par chauffage à 240° dans le diphényléther, les β -(méthyl-2 furyl)-3 acryloylazides ne conduisent pas aux furo[3,4-c]pyridones attendues suivant la réaction d'Eloy et Deryckere mais à des pyrimidines-diones-2,4 résultant de la dimérisation des vinyloxyanates formés intermédiairement.

J. Heterocyclic Chem., **18**, 755 (1981).

Au cours d'un travail récent concernant la synthèse d'analogues azotés de l'ellipticine, nous avons montré que la carbéthoxy-3 hexane dione-2,5 réagit avec l'indole pour donner le diméthyl-1,4 carbéthoxy-3 carbazole (**1**) en une seule étape (1) (Schéma I).

Suivant le même principe, l'hydroxyméthyl-3 acétyl-oxo-2 dihydro-1,2 pyridine (**2**, R = H) et le dérivé hydroxéthylé correspondant (**2**, R = CH₃) pourraient constituer des synthons intéressants pour accéder à des pyrido[4,3-b]carbazoles fonctionnalisés en 1 (**3**, R₁ = OH; NHR; R₂ = H ou OCH₃; R₃ = H ou CH₃) par une voie originale, commode et rapide.

SCHEMA I



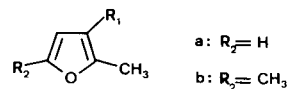
Compte tenu de l'activité antitumorale des ellipticines substituées en 1 par une chaîne dialkylaminoalkylaminée (**3**, R₁ = NH-(CH₂)_n-N⁺(R)₂; R₂ = OCH₃, R₃ = CH₃) (2,3), il

était donc attrayant de chercher à préparer puis à étudier de tels intermédiaires théoriquement accessibles par hydrolyse acide des furo [3,4-c]pyridones (**4**) (R = H ou CH₃). En effet, l'hydrolyse acide des méso-diols dérivés des diphényl-1,3 naphto[2,3-c]furannes conduit bien à des diacétylnaphthalènes utilisables pour différentes synthèses (**4**).

Dans ce mémoire, nous décrivons les résultats enregistrés en cherchant à préparer les oxo-2 dihydro-1,2 furo[3,4-c]pyridones (**4**) (R = H et CH₃) par application de la réaction d'Eloy et Deryckere (**5**) aux β -(méthyl-2 furyl)-3 acryloylazides.

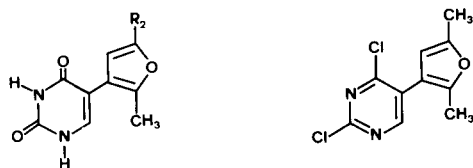
Suivant la méthode décrite par Reichstein et Zschokke pour la préparation du diméthyl-2,4 formyl-3 furanne (**6**), les acides méthyl-2 furoïques-3 (**5a** et **5b**) (7,8) fournissent successivement les chlorures correspondants **6**, leurs anilides **7** puis les iminoclorures **8** que le chlorure stanneux en présence d'acide chlorhydrique sec réduit en méthyl-2 formyl-3 furannes (**9a** et **9b**). Ces derniers réagissent normalement avec l'acide malonique en donnant les acides trans- β -furyl-3-acryliques (**10**) qui, opposés à l'azoture de sodium suivant la technique des anhydrides mixtes (**9**) engendrent les trans- β -(méthyl-2 furyl)-3 acryloylazides (**11a** et **11b**).

SCHEMA II

a: R₂ = Hb: R₂ = CH₃**5** : R₁ = COOH**6** : R₁ = COCl**7** : R₁ = CONHC₆H₅**8** : R₁ = C(=N-C₆H₅)Cl**9** : R₁ = CHO**10** : R₁ = CH=CH-COOH**11** : R₁ = CH=CH-CO N₃**12** : R₁ = CH=CH-N=C=O

Nous avons donc étudié ces deux azides en essayant de les transformer dans le diphényl éther à 240° suivant la méthode d'Eloy et Deryckere (**5**). Toutefois, si **11a** et **11b** doivent bien engendrer intermédiairement les furyl-3 vinyloxyanates correspondants (**12a**) et (**12b**) que nous n'avons pas isolés, ceux-ci ne conduisent pas aux furo[3,4-c]pyridones **4** normalement attendues. Dans ces conditions, en effet, les seuls composés que nous avons réussi

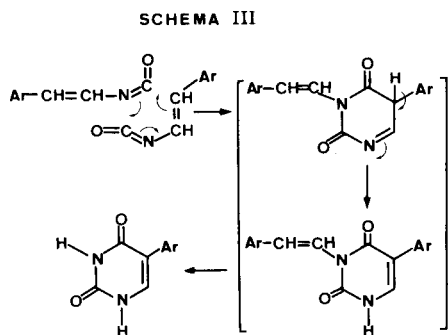
à caractériser en partant de **11a** et **11b** sont les (furyl-3')-5 pyrimidine diones-2,4 (**13a**) et (**13b**) d'ailleurs obtenues en faibles rendements. La structure de ces dernières est déduite avec certitude de leurs propriétés spectrographiques et de celles de leurs analogues. La transformation de **13b** (obtenu en quantité suffisante) en dichloro-2,4 [(diméthyl-2',5'furyl)-3']-5 pyrimidine (**14**) confirme nos attributions.



13a : R₂ = H

13b : R₂ = CH₃

La formation de ces pyrimidines inattendues s'explique par la dimérisation des furyl-3 vinyl isocyanate (**12**) suivant le schéma III ci-dessous qui implique l'élimination de l'un des groupes arylvinyle.



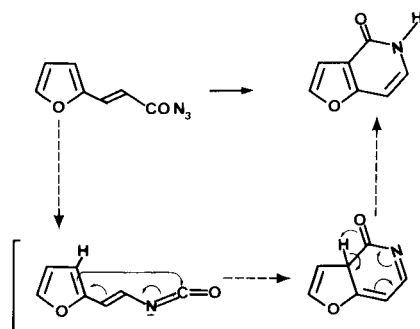
La dimérisation des arylisocyanates (en présence de chlorure d'aluminium à 160°) qui engendre des aryl-3 quinazolones (10) est à rapprocher de cette duplication.

Cependant, il reste à expliquer pourquoi les furyl-3 vinylisocyanates **12** ne subissent pas la cyclisation thermique suivant Eloy et Deryckere (5). En effet, sachant que les furyl-2 vinylisocyanates donnent l'oxo-4 dihydro-4,5 furo[3,2-c]pyridine en rendement supérieur à 80% (11), ce que nous avons d'ailleurs vérifié, l'absence de réactivité de la position β-furannique ne saurait être invoquée pour expliquer le résultat enregistré avec **12**.

En réalité, le caractère diénique du noyau furannique est bien connu et la localisation partielle de ses doubles liaisons en 2,3 et 4,5 limite le caractère π de la liaison -3,4-. Cela pourrait rendre compte de la différence de comportement des furyl-2 vinylisocyanates, qui se cyclisent normalement à 240°, par rapport à celui des (méthyl-2 furyl)-3 vinylisocyanates (**12**) qui ne donnent pas lieu à l'annélation attendue.

A moins que les furo[3,2-c]pyridines soient instables à 240°, le faible indice de liaison π en -3,4 expliquerait ainsi pourquoi les isocyanates **12** ne subissent par la transformation thermique habituelle. Au contraire, un transfert concerté de doublets suivant le schéma IV, dans lequel intervient le doublet π disponible en 2,3, explique logiquement la cyclisation aisée et quasi quantitative au départ des furyl-2 vinylisocyanates.

SCHEMA IV



La réaction d'Eloy et Deryckere, généralement pratiquée au départ de dérivés acryliques trans, implique d'ailleurs une isomérisation en composés intermédiaires présentant une stéréochimie cis dont aucune explication ne semble avoir été proposée. Le mécanisme schématisé ci-dessus, avancé à titre d'hypothèse, pourrait expliquer à la fois l'échec déjà mentionné et les transformations trans - cis qui interviennent obligatoirement lorsque la cyclisation thermique s'effectue.

Conclusion.

Nous n'avons pas réussi à préparer les furo[3,4-c]pyridones pour l'obtention desquelles ce travail avait été entrepris. Cependant, la structure des produits obtenus a mis en évidence un nouveau mode de formation de pyrimidines substituées en 5, ce qui pourrait s'avérer utile pour l'identification des éventuels sous-produits susceptibles d'apparaître au cours de la réaction d'Eloy et Deryckere. Enfin, l'interprétation des résultats enregistrés permet de proposer un mécanisme plausible expliquant la cyclisation thermique des arylvinylisocyanates au départ des dérivés arylacryliques trans.

PARTIE EXPERIMENTALE

Remarques générales.

Les points de fusion ont été pris au microscope à platine chauffante et ne sont pas corrigés. Les spectres ir ont été enregistrés sur un appareil Perkin Elmer double faisceau modèle 21 sur des échantillons de 1 mg des substances pastillées dans 600 mg de bromure de potassium. Ceux de rnm l'ont été soit sur un appareil Itachi-Perkin-Elmer à 60 MHz, avec le tétraméthylsilane comme référence interne par Mme Mathieu que nous remercions pour ce travail, soit sur un appareil Varian XL 100, lorsqu'indiqué. Les déplacements chimiques sont mentionnés en ppm. Les spec-

tres de masse ont été obtenus par Mr. M. C. Bosso, CERMAV, Grenoble, que nous remercions, avec un appareil MS30 AEI CRATOS double focalisation couplé avec un ordinateur VARIAN 100 MS; les valeurs entre parenthèses indiquent le % par rapport au pic de base. Enfin, les rendements mentionnés sont toujours calculés en produit pur.

Méthyl-2 *N*-phényl carboxamido-3 furanne (7a).

Le chlorure de méthyl-2 furoyle-3 (12) (28,9 g, 0,2 mole) est dissous dans l'éther diéthylique sec et la solution résultante est ajoutée goutte à goutte, sous agitation, à l'aniline fraîchement rectifiée (55,8 g, 0,6 mole) en solution dans l'éther sec (255 ml). Après 2 heures d'agitation à la température ambiante, le mélange est versé dans 300 ml d'eau, décanté, lavé à l'acide chlorhydrique *N* et de nouveau à l'eau. Le résidu obtenu après évaporation du solvant recristallise dans le cyclohexane pour donner des aiguilles incolores (40 g, Rdt quantitatif) $F = 110^\circ$; ir: ν C=O: 1640 cm^{-1} ; ν NH = 3315 cm^{-1} .

Anal. Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_2$: C, 71.62; H, 5.51; N, 6.96. Trouvé: C, 71.39; H, 5.52; N, 6.91.

Diméthyl-2,5 *N*-phénylcarboxamido-3 furanne (7b).

Obtenu dans les mêmes conditions que le composé précédent (Rdt 94,5%) à partir du chlorure de diméthyl-2,5 furoyle-3, ce composé recristallise dans le cyclohexane en aiguilles incolores, $F = 95-96^\circ$; ir: ν C=O 1645 cm^{-1} ; ν NH 3310 cm^{-1} .

Anal. Calculé pour $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_2$: C, 72.54; H, 6.09; N, 6.51. Trouvé: C, 72.38; H, 6.36; N, 6.62.

Méthyl-2 formyl-3 furanne (9a).

Le composé 7a (40,2 g, 0,2 mole) est dissous dans le toluène chauffé à 35-40° (220 ml) et le pentachlorure de phosphore (42,4 g, 0,2 mole) qui se dissout progressivement avec dégagement d'acide chlorhydrique, est ajouté par petites portions. Le mélange devenu homogène est agité à la température ambiante pendant 1 heure, le toluène et l'oxychlorure de phosphore formé sont éliminés au rotavapor sous pression réduite et le résidu est distillé à $E_{b,7}$, mm = 140-145° pour donner 22 g (50%) d'un composé visqueux correspondant à l'iminochlorure 8a que l'on dissout dans l'éther diéthylique sec (40 ml) pour former la solution A.

Dans un tricol protégé de l'humidité, la solution B est préparée en saturant par l'acide chlorhydrique sec, sous agitation, une suspension de chlorure stanneux anhydre (57 g, 0,3 mole) dans l'éther diéthylique sec (300 ml). La solution A est ajoutée goutte à goutte à la solution B maintenue à 20° et le mélange est laissé sous agitation pendant 18 heures. L'éther est évaporé, le résidu est chauffé au bain-marie bouillant pendant 10 minutes, versé dans 300 ml d'acide sulfurique 2*N* sous violente agitation et le mélange résultant est soumis à l'entraînement à la vapeur. Le distillat est extrait à l'éther, la phase organique séchée sur sulfate de sodium anhydre est évaporée à 60° sous pression normale et le résidu fournit 7,2 g (65%) d'un liquide ambré $E_{b,12}$ = 62-64° correspondant à l'aldéhyde 9a; ir: ν C=O, 1710 cm^{-1} ; rnm (deuteriochloroforme): 2.6 (3H, s, CH_3); 6.82 (1H, d, H-4); 7.33 (1H, d, H-5); 9.9 (1H, s, CHO).

Dinitro-2,4 phénylhydrazone: microcristaux rouges, $F = 234^\circ$.

Anal. Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5$: C, 49.66; H, 3.47; N, 19.31. Trouvé: C, 49.36; H, 3.53; N, 19.23.

NB: le même méthyl-2 formyl-3 furanne (9a) a également été obtenu par une voie plus directe en réduisant le chlorure de méthyl-2 furoyle-3 (6a) par l'hydrure de tri-*tert*-butoxyaluminium en solution dans l'éther diméthylé de l'éthylène glycol (13) mais dans ces conditions, la réaction est incomplète et le produit est difficile à purifier tandis que le rendement reste inférieur à 20%.

Diméthyl-2,5 formyl-3 furanne (9b).

La réaction est conduite comme dans le cas précédent à partir du diméthyl-2,5 *N*-phénylcarboxamido-3 furanne (7b).

L'iminochlorure intermédiaire (8b) se forme avec un rendement de 80% ($E_{b,7}$ = 148-155°). La réduction de ce dernier fournit 70% de l'aldéhyde 9b attendu, liquide ambré, $E_{b,14}$, mm = 76-77°; ir: ν C=O, 1710-1715 cm^{-1} ; rnm (deuteriochloroforme): 2.25 (3H, s, CH_3); 2.61 (3H, s,

CH_3); 6.63 (1H, s, H-4); 9.83 (1H, s, CHO). Dinitro-2,4 phénylhydrazone: microcristaux rouges, $F = 228-230^\circ$.

Anal. Calculé pour $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5$: C, 51.31; H, 3.98; N, 18.42. Trouvé: C, 51.07; H, 4.05; N, 18.23.

Acides β -(méthyl-2 furyl)-3 acrylique (10a) et β -(diméthyl-2,5 furyl)-3 acrylique (10b).

Le mélange formé par l'aldéhyde voulu 9a ou 9b (0,1 mole) la pyridine (75 ml), l'acide malonique (20,8 g, 0,2 mole) et la pipéridine (0,5 ml) est chauffé à reflux pendant 3 heures. Une nouvelle quantité d'acide malonique (0,2 mole) est ajoutée, le mélange est de nouveau chauffé à reflux pendant 1 heure, versé à froid dans l'eau glacée (500 ml) et l'ensemble est acifié à pH 1 par l'acide chlorhydrique puis refroidi à 0°. Le solide obtenu, filtré séché, recristallise dans le cyclohexane pour donner des aiguilles incolores.

Composé 10a.

Ce composé a été obtenu en Rdt de 70%, $F = 140^\circ$; ir: ν C=O, 1680-1690 cm^{-1} ; rnm (deuteriochloroforme): 2.4 (3H, s, CH_3); 6.45 (1H, d, H-4, $J_{4,5} = 2$ Hz); 7.37 (1H, d, H5); 6 et 7.78 (2H, d, $J_{trans} = 16$ Hz); 11 (1H, COOH).

Anal. Calculé pour $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$: C, 63.15; H, 5.30. Trouvé: C, 62.87; H, 5.37.

Composé 10b.

Ce composé a été obtenu en Rdt de 92,8%, $F = 202^\circ$; ir: ν C=O, 1680-1690 cm^{-1} ; rnm (deuteriochloroforme): 2.22 (3H, s, CH_3); 2.35 (3H, s, CH_3); 6.23 (1H, s, H-4); 5.98 et 7.53 (2H, d, $J_{trans} = 16$ Hz).

Anal. Calculé pour $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$: C, 65.05; H, 6.07. Trouvé: C, 64.81; H, 6.13.

β -(Méthyl-2 furyl)-3 acryloylazide (11a) et β -(diméthyl-2,5 furyl)-3 acryloylazide (11b).

A une solution d'acide furyl-3 acrylique (10a ou 10b) (20 mmoles) dans l'acétone (30 ml) et la triéthylamine (2,2 g, 22 mmoles) maintenue sous agitation et refroidie à 0°, on ajoute goutte à goutte le chloroformiate d'éthyle (2,6 ml) dissous dans l'acétone (10 ml). Après 1 heure à 0°, l'azote de sodium (2 g, 30 mmoles) dissous dans le minimum d'eau est ajouté progressivement, le mélange est encore maintenu à 0° pendant 1 heure, laissé revenir à la température ambiante et versé dans l'eau (170 ml). Le précipité formé est filtré, lavé à l'eau distillée et séché.

Composé 11a.

Se décompose à partir de 60°, Rdt: 86%.

Anal. Calculé pour $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$: C, 54.23; H, 3.98; N, 23.72. Trouvé: C, 54.25; H, 4.10; N, 23.85.

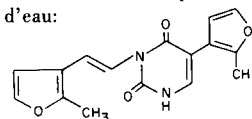
Composé 11b.

Se décompose à partir de 81°, Rdt: 84%.

Anal. Calculé pour $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$: C, 56.54; H, 4.75; N, 21.98. Trouvé: C, 56.29; H, 4.72; N, 22.17.

[(Méthyl-2' furyl)-3']-5 pyrimidine dione-2,4 (13a).

L'azide 11a (3,5 g) en solution dans le diphenyléther (60 ml) chauffé à 40° est ajouté goutte à goutte, sous violente agitation à un mélange de diphenyléther (60 ml) et de tributylamine (3,7 g) chauffé à 240°. Le mélange est maintenu sous agitation à 240° pendant 10 minutes et le diphenyléther est presque entièrement éliminé sous pression réduite. Le résidu est repris dans le pentane (100 ml) et ce dernier est séparé d'une huile insoluble par décantation. Le mélange résiduel, repris dans le toluène (5 ml) est refroidi à -10° et le solide forme est filtré puis purifié par chromatographie sur colonne de silice (40 g) en éluant avec le mélange chloroforme-éthanol 9/1. On isole ainsi: a) 20 mg de microcristaux incolores, $F = 242-245^\circ$, correspondant au composé suivant, hydraté avec 1,5 mol d'eau:



rmn (DMSO- d_6 , XL 100): 2.26 (3H, s, $\text{CH}_3\text{-A}$); 2.28 (3H, s, $\text{CH}_3\text{-}\beta$); 6.5 (1H, d, H-4-A); 6.69 (1H, d, H-4 β); 7.49 (1H, d, $\text{H}_\beta\text{-A}$); 7.51 (1H, d, H-5 β); 6.92 (1H, d, H vinylique); 7.10 (1H, d, H vinylique, J_{trans} 14,6 Hz); 7.43 (1H, d, H-6 pyr.); 11.38 (1H, d, NH, $J_{\text{H-NH}}$ 6 Hz); sm (150°): 298 (92%); M $^+$: 192 (11%); 149 (100%); 107 (14.5%); 106 (12%); 94 (15%); 93 (32%).

Anal. Calculé pour $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4, 1,5 \text{ H}_2\text{O}$: C, 59.07; H, 5.23; N, 8.61. Trouvé: C, 59.31; H, 4.94; N, 8.54.

b) Cent mg du composé **13a** qui recristallise dans l'éthanol en microcristaux incolores, $F = 223\text{-}225^\circ$; rmn (DMSO- d_6 , XL 100): 2.24 (3H, s, CH_3); 6.47 (1H, d, H-4'); 7.46 (1H, d, H-5'); 7.36 (1H, d, H-6); 10.92 (1H, d, NH-1, $J_{\text{H-NH}}$ 5.9 Hz); 11.12 (1H, s, NH-3); sm (150°): 192 (100%) M $^+$; 163 (20.7%); 121 (22.3%); 93 (34%); 65 (12%); 43 (16.5%); 39 (12.5%).

Anal. Calculé pour $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$: C, 56.25; H, 4.20; N, 14.58. Trouvé: C, 55.98; H, 4.26; N, 14.27.

[(Diméthyl-2',5' furyl)-3']-5 pyrimidine dione-2,4 (**13b**).

La réaction a été conduite comme dans le cas précédent, à partir de l'azide **11b** (7.64 g) en solution dans le diphenyléther (120 ml), ajoutés au mélange de diphenyléther (120 ml), et de tributylamine (7,7 g) chauffé à 235-240°. Après élimination du diphenyléther, le résidu refroidi cristallise directement dans le toluène et le solide filtré recristallise dans l'éthanol pour donner 1,2 g (29%) de microcristaux incolores, $F = 284\text{-}286^\circ$; ir: $\nu \text{ C=O}$, 1680-1730 cm^{-1} ; $\nu \text{ NH}$ 2800 à 3200 cm^{-1} ; rmn (DMSO- d_6 , XL 100): 2.28 (3H, s, CH_3); 2.29 (3H, s, CH_3); 6.06 (1H, s, H-furanne); 7.29 (1H, s, H-6); 10.90 (1H, s, NH-1); 11.10 (1H, s, NH-3); sm (150°): 206 (100%) M $^+$; 163 (87.5%); M-(CH_3CO); 92 (15.9%); 65 (16%); 43 (64%).

Anal. Calculé pour $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$: C, 58.25; H, 4.89; N, 13.58. Trouvé: C, 57.96; H, 4.88; N, 13.32.

[(Diméthyl-2',5' furyl)-3']-5 dichloro-2,4 pyrimidine (**14**).

La pyrimidinedione **13b** (1 g) est mise en suspension dans l'oxychlorure de phosphore (20 ml) et le mélange est chauffé au reflux pendant 3 heures. Après évaporation de l'oxychlorure en excès, le résidu est versé dans l'eau. Le solide formé, filtré et séché, recristallise dans l'hexane en donnant des aiguilles incolores (910 mg, 77%), $F = 83\text{-}84^\circ$; rmn

(deuteriochloroforme): 2.25 et 2.30 (6H, s, $\text{CH}_3\text{-}2'$ et 5'); 6.05 (1H, s, H-4'); 8.4 (1H, s, H-6); sm (150°): 245 (11%); 244 (65%); 243 (34.7%); 242 (100%) M $^+$; 241 (34.5%); 227 (8.5%) M- CH_3 ; 207 (15%) M-Cl; 199 (12%) M-(CH_3CO).

Anal. Calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$: C, 49.38; H, 3.29; N, 11.52; Cl, 29.22. Trouvé: C, 49.29; H, 3.34; N, 11.63; Cl, 29.29.

BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

(1) C. Rivalle, C. Ducrocq et E. Bisagni, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 138 (1979).

(2) E. Bisagni, C. Ducrocq, J. M. Lhoste, C. Rivalle et A. Civier, *ibid.*, 1706 (1979).

(3) C. Ducrocq, F. Wendling, J. C. Chermann, M. Tourbez-Perrin, C. Rivalle, P. Tambourin, F. Pochon et E. Bisagni, *J. Med. Chem.*, **23**, 1212 (1980).

(4) D. Villesot et Y. Lepage, *J. Chem. Res. (S)*, 300 (1979).

(5) F. Eloy et A. Deryckere, *Helv. Chim. Acta*, **52**, 1755 (1969).

(6) J. Reichstein et H. Zschokke, *ibid.*, **15**, 1105 (1932).

(7) E. Bisagni, J. P. Marquet, J. D. Bourzat, J. J. Pepin et J. André-Louisfert, *Bull. Soc. Chim. France*, 4041 (1971).

(8) C. D. Hurd et K. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 741 (1948).

(9) J. Weinstock, *J. Org. Chem.*, **26**, 3511 (1961).

(10) F. Effenberger et R. Gleiter, *Chem. Ber.*, **97**, 472 (1964).

(11) F. Eloy et A. Deryckere, *J. Heterocyclic Chem.*, **8**, 57 (1971).

(12) Beilstein, "Hanbuch der Organischen Chemie", 4^e Ed., Vol. 18, 2^e supplt, p. 271.

(13) H. C. Brown et B. C. Subba Rao, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5377 (1958).

English Summary.

In boiling diphenyl ether, β -3-(2-methylfuryl)acryloylazides were not transformed to the expected furo[3,4-c]pyridones according to the Eloy and Deryckere reaction but 5-substituted pyrimidine-2,4-diones, generated by dimerization of vinyl isocyanates issued from the Curtius rearrangement of the starting material, were obtained.