

Marie-Thérèse Le Bris

Conservatoire National des Arts et Métiers, Laboratoire de Chimie Générale,
292 rue Saint-Martin, 75141 Paris Cédex 03, France
Reçu le 1er décembre 1982

L' amino-5 nitro-2 phénol réagit avec les acides et les esters α -cétoniques en conduisant, soit à des composés hétérocycliques (benzoxazinone, benzoxazoline), soit à des composés non cyclisés: imines, amides. Le diamino-2,5 phénol, avec les mêmes réactifs, donne exclusivement les amino-7 benzoxazines-1,4 ones-2 très fluorescentes et stables en solution dans les solvants organiques, à l'exclusion de l'éthanol.

J. Heterocyclic Chem., **21**, 551 (1984).

Les lasers à colorants et certains types de concentrateurs solaires utilisent les propriétés émettrices des colorants fluorescents. Nous avons pensé que les aminobenzoxazinones **5** étaient susceptibles de manifester les mêmes propriétés de luminescence que cette classe particulière de colorants; en effet, dans les composés **5**, le chromophore peut être décrit essentiellement par les deux formes mésomères **5** et **5'** (schéma 2), la forme **5'** étant prédominante dans l'état excité. Ce type de structure est caractéristique de nombreux colorants fluorescents, dans lesquels l'azote aminé peut être soit libre, soit bloqué dans un cycle: on peut citer, entre autres dans ce domaine, les aminocoumarines [1,2], les aminophénoxazones [3] les aminopyridines et aminopyrones [4] et les naphtyridines [5].

Les benzoxazinones sont généralement obtenues par hétérocyclisation des ortho aminophénols **1** par les acides ou les esters α -cétoniques. Cette réaction, découverte par Wislicenus [6], a été reprise dans les importants travaux de Biekert [7,8], qui a préparé de cette façon des benzoxazinones portant des substituants très variés. De plus, c'est une méthode efficace d'identification des ortho aminophénols, en particulier lorsqu'ils sont très oxydables. Biekert remarque toutefois le comportement spécial du pyruvate d'éthyle qui conduit, selon le solvant réactionnel, soit à la benzoxazinone **3** pure, soit à un mélange avec la benzoxazoline **4**. De son côté, Moffett [9] observe une spec-

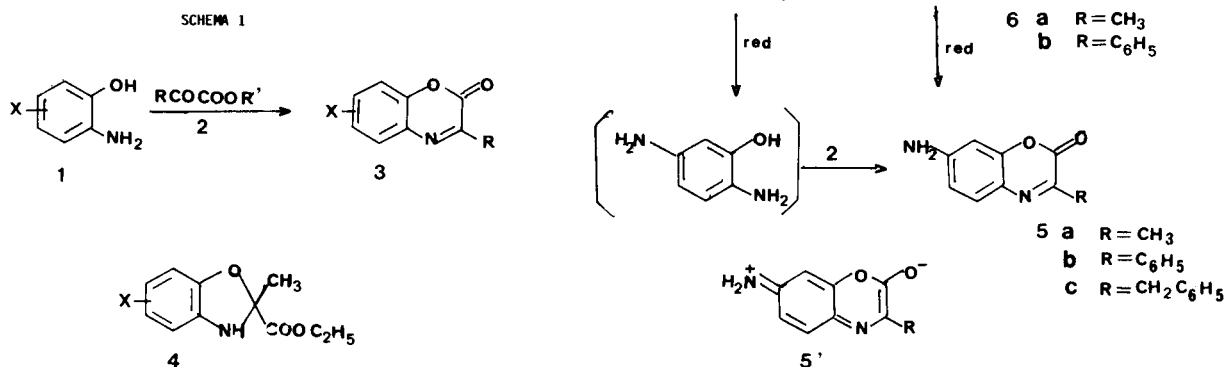
taculaire diminution du rendement lorsqu'il passe, comme agent de cyclisation, du pyruvate de méthyle au pyruvate d'éthyle: ce dernier conduit à des produits de structure inconnue.

Quelquefois appelés dans la littérature "azacoumarines", ces hétérocycles se distinguent par une très faible toxicité pharmacologique. Ils se caractérisent également, si on les compare aux coumarines homologues, par un sensible déplacement bathochrome de leur spectre visible: ce phénomène est dû à l'action chromophore de l'azote, bien plus puissante que celle du cycle carboné des coumarines.

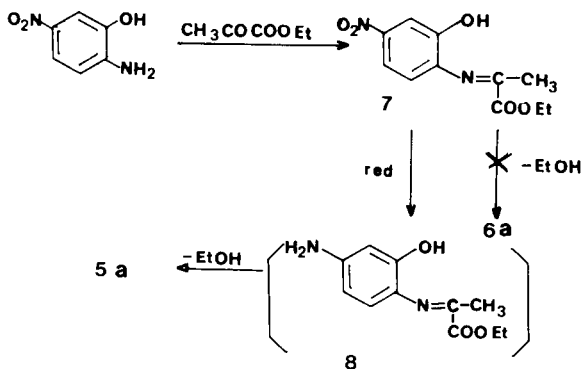
Les benzoxazinones aminées en position 7 n'ont pas été décrites jusqu'ici. Le schéma logique de leur synthèse était, bien entendu, l'hétérocyclisation, par un acide ou un ester α -cétonique, soit de l' amino-2 nitro-5 phénol suivie de la réduction du groupe nitré, soit du diamino-2,5 phénol.

Nous allons examiner successivement les résultats obtenus à partir de ces deux réactifs, selon l'agent de cyclisation utilisé.

SCHEMA 2



SCHEMA 3

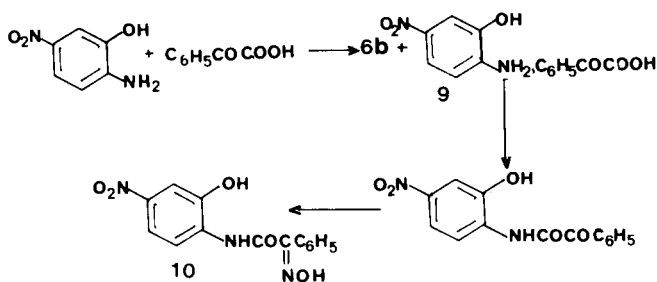


Réactions sur l' amino-2 nitro-5 phénol.

L'acide pyruvique ($2 \text{ R} = \text{CH}_3 \text{ R}' = \text{H}$), ne se prête à aucune réaction, quelles que soient les conditions mises en oeuvre; nous avons fait d'ailleurs la même observation avec l'*ortho* aminophénol non substitué.

Le pyruvate d'éthyle ($2 \text{ R} = \text{CH}_3 \text{ R}' = \text{C}_2\text{H}_5$) réagit en milieu méthanolique ou pyridinique, et conduit quantitativement à l'anile 7. Cette structure a été retenue en raison du signal à 3,65 ppm du groupe méthyle en rmn; cette valeur montre le rattachement de ce groupe à un carbone insaturé. Cela n'aurait pas été le cas si on avait obtenu la benzoxazoline isomère 4 ($\text{X} = \text{NO}_2$). Tous les essais de cyclisation de cet anile, en vue d'aboutir au produit cyclisé 6a ont été vains, de même d'ailleurs que les

SCHEMA 4



essais d'hydrolyse du groupe ester. Par contre sa réduction catalytique conduit directement à la benzoxazinone 5a; donc l' amino-anile 8, formé en premier lieu, se cyclise spontanément. Ce comportement est en accord avec l'effet fortement attracteur du groupe nitré qui empêche la labilité du reste éthoxy dans l'anile 7; la structure de 7 se trouve confirmée par cette réaction d'hétérocyclisation, à laquelle n'aurait pu se prêter la benzoxazoline 4.

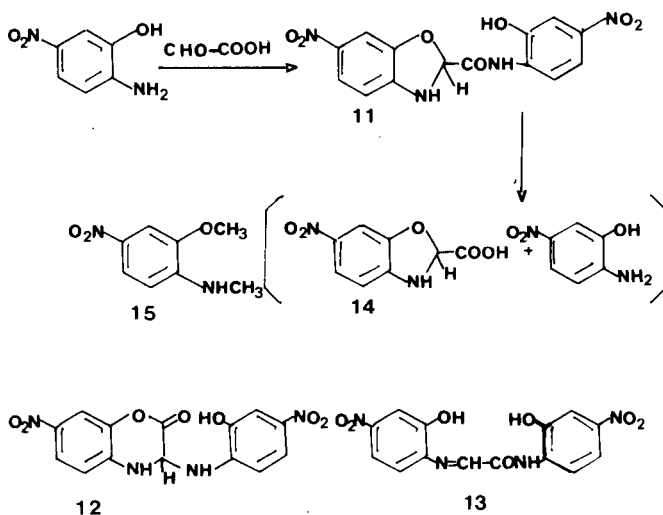
L'acide benzoylformique ($2 = \text{R} = \text{C}_6\text{H}_5 \text{ R}' = \text{H}$) conduit à un mélange, en proportions variables, de la benzoxazinone 6b et de benzoylformiate de l' amino-2 nitro-5 phénol 9; ce dernier, par chauffage prolongé, donne naissance à un céto-amide identifié sous forme d'oxime 10.

L'acide phénylpyruvique ($2 \text{ R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \text{ R}' = \text{H}$) ne

donne lieu à aucune réaction.

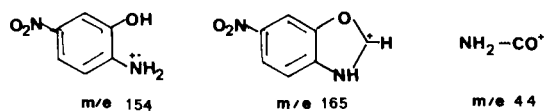
Il nous a semblé intéressant d'étudier également l'action de l'acide glyoxylique ($2 \text{ R} = \text{R}' = \text{H}$) bien qu'il soit un aldooxide et non un cétoacide. Il donne naissance à un produit de masse 346; il résulte donc de la condensation de deux molécules d' amino-2 nitro-5 phénol et d'une molécule d'acide avec élimination de deux molécules d'eau. Les composés qui peuvent logiquement concorder le mieux avec ce résultat sont: soit la benzoxazoline 11, soit la benzomorpholone 12, soit l'amidoanile 13. Toutes trois sont en accord avec le spectre infra-rouge: on y observe une forte bande de liaison intramoléculaire $\text{OH}\cdots\text{O}$, une bande carbonyle, et des bandes NH. Le spectre de rmn fait apparaître des signaux très groupés entre 6 et 9

SCHEMA 5



ppm, où l'on observe un couplage AX excluant une formule linéaire du type 13, et peu compatible avec celle de la benzomorpholone 12. C'est le spectre de masse qui fournit les indications les plus fructueuses: on y décèle notamment deux couples de pics, distincts de deux unités de masse à M^+ et $\text{M}-2^+$, et $\text{M}-30^+$ ($\text{M}\text{-NO}$) et $\text{M}-32^+$; ces pics traduisent une facile déshydrogénation de la molécule: cette propriété peut caractériser des hétérocycles saturés tels que 11 et 12. En faisant varier le potentiel d'ionisation de 70 à 40 puis à 20 eV, le pic de base passe respectivement à m/e 154, 165 et 44, c'est-à-dire aux ions:

SCHEMA 6



Il semble bien que la structure 11 soit la plus compatible avec cette fragmentation. Ce composé après réduction

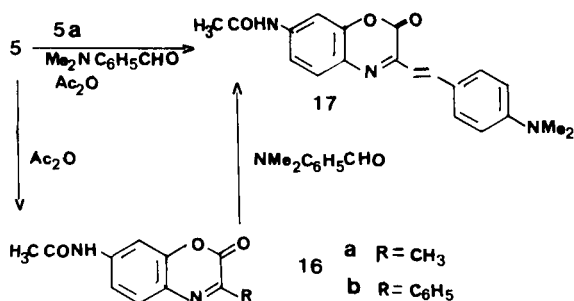
tion catalytique, ne conduit qu'à des produits goudronneux impurifiables. Sa méthylation en milieu alcalin permet d'isoler la *N*-méthyl méthoxy-2 nitro-4 aniline **15**, formée après hydrolyse de la molécule initiale au niveau de la liaison amide.

Réactions sur le diamino-2,5 phénol.

Notons tout d'abord que nous n'avons pas isolé ce composé hautement oxydable: nous le traitons directement, dans la solution de réduction catalytique de l'amino-2 nitro-5 phénol, par le réactif choisi.

Les acides et esters α -carbonylés mentionnés ci-dessus, à l'exception de l'acide glyoxylique réagissent facilement avec cette diamine en donnant dans tous les cas les benzoxazinones **5 (a-c)**: leur formation est décelée par l'apparition d'une forte fluorescence de la solution. On doit admettre que l'hétérocyclisation est ici la réaction préférentielle, très rapide; en effet le groupe NH_2 en position 5 pourrait réagir également, notamment avec les produits pyruviques, pour donner, comme beaucoup d'amines aromatiques, des composés complexes [10]; cependant, une fois la benzoxazinone formée, le groupe NH_2 en position 7 est bloqué dans la chaîne de résonance avec le carbonyle et il devient incapable de réagir avec le cétoacide. L'inertie de ce groupe est confirmée, dans les produits **5**, par son inaptitude à fournir les dérivés habituels des amines aromatiques: bases de Schiff et azoïques par exemple; mais il se laisse facilement acétyler en acétanilides **16** très stables dont les spectres visible et de fluorescence accusent un important déplacement hypsochrome par rapport à l'amine **5**. Par contre, le groupe méthyle en position 3 dans l'amine **5a** se condense facilement, dans l'anhydride acétique, avec le *p*-diméthylaminobenzaldéhyde, pour donner le dérivé styrylique acétylé **17**. Ce type de colorant a déjà été décrit à propos de la méthyl-2 benzoxazinone.

SCHEMA 7



Comme nous l'avions prévu, les aminobenzoxazinones **5**, dissoutes dans des solvants organiques autres que les acides carboxyliques, (alcools, cétones, hydrocarbures, éthers, pyridine, diméthylformamide), sont douées en solution d'une forte fluorescence, bleue à verte selon les solvants. La stabilité de ces solutions est bonne, sauf dans

les alcools, et en particulier dans l'éthanol, où l'intensité de la fluorescence baisse rapidement: la solution laisse déposer un produit noirâtre, amorphe, très insoluble, impurifiable et non identifiable.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion, non corrigés, sont pris au banc de Kofler, les spectres ir sur spectrophotomètre Perkin-Elmer 197, les spectres rmn sur Perkin-Elmer R 35; les spectres d'absorption sont effectués sur Unicam SP 1800 et les spectres de fluorescence sur Aminco SPF 500; les spectres de masse sont déterminés sur spectromètre AEI MS 30, par introduction directe des échantillons dans la source, sous un potentiel d'ionisation de 70 eV.

(Hydroxy-2' nitro-5' phényl)imino-2 propionate d'éthyle (**7**).

Une solution de 1,5 g de pyruvate d'éthyle et de 1,5 g d'amino-2 nitro-5 phénol est portée à l'ébullition pendant 30 minutes. Après refroidissement, on filtre de beaux cristaux jaune pâle qui sont recristallisés dans le méthanol. Le rendement est de 1,82 g (75%), F 75° uv (éthanol 95%): max nm 2,62 (ϵ , 6920), 390 (ϵ , 15140); rmn (acide trifluoroacétique): δ ppm 1,50 (triplet J = 7 Hz), 2,68 (singulet), 3,65 (singulet), 4,6 (quadruplet J = 7 Hz), 7,87 (doublet J = 9 Hz), 8,05 (quadruplet J = 9 et 1 Hz), 8,18 (doublet J = 1 Hz); ir (bromure de potassium): ν cm⁻¹ 3390, 3380 (OH libre ou lié), 1725 (C=O), 1593 (C=N); spectre de masse: m/e (abondance relative) 252 (25, M⁺), 206 (9), 179 (100), 133 (46), 104 (11), 32 (34), 31 (66).

Anal. Calculé pour C₁₁H₁₂O₅N₂: C, 52,38; H, 4,76; N, 11,11. Trouvé: C, 52,22; H, 4,81; N, 11,03.

Lorsqu'on réduit catalytiquement ce composé dans l'éthanol, en présence de nickel de Raney, on observe l'apparition d'une forte fluorescence bleu-vert, et la précipitation de cristaux ocres du colorant **5a**.

[(Hydroxy-2' nitro-4' phényl) carbamoyl]-2 nitro-6 benzoxazoline (**11**).

On mélange soigneusement 1,5 g d'amino-2 nitro-5 phénol et 1 g d'acide glyoxylique, puis on ajoute 10 ml d'acide acétique, et chauffe 10 minutes au bain-marie bouillant. La masse cristalline obtenue est filtrée après refroidissement et recristallisée dans la pyridine. Les cristaux jaune clair obtenus sont solubles dans la soude et très peu solubles dans les solvants organiques; ils sont obtenus avec un rendement de 1,2 g (72%), F supérieur à 270°; uv (éthanol 95%): max nm 352 (ϵ 16600); rmn (DMSO-d₆): δ ppm 6,26 (doublet J = 8 Hz), 7,03-7,53 (multiplet 4H), 7,66-8,9 (multiplet 3H), 8,58 (multiplet); rmn (hexaméthylphosphorotriamide): 6,5 (doublet J = 7), 6,98 (doublet J = 7), 7,24-7,60 (multiplet 3H), 7,60-8,18 (multiplet 3H), 8,59 (singulet), 8,63 (singulet); ir (bromure de potassium): ν cm⁻¹ 3640-2100 (OH...O), 1680 (C=O), 1600 (NH); spectre de masse: m/e (abondance relative) 346 (5, M⁺), 344 (8,6), 316 (11), 314 (7,4), 270 (15), 192 (28), 180 (18), 165 (95), 164 (47), 154 (100), 150 (18), 134 (18), 124 (17), 119 (28), 108 (22), 90 (55), 63 (50), 52 (50), 44 (60).

Anal. Calculé pour C₁₄H₁₀O₇N₄: C, 48,55; H, 2,89; N, 16,18. Trouvé: C, 48,41; H, 2,97; N, 16,09.

Lorsqu'on effectue sur ce composé une réduction catalytique, la solution devient lentement incolore et légèrement fluorescente, mais elle se colore rapidement à l'air et laisse déposer un composé résineux impurifiable, provenant certainement de l'oxydation de l'aminobenzoxazoline.

Sa méthylation a lieu dans la soude diluée en présence d'un excès de sulfate de diméthyle et sous bonne agitation; on décante la solution alcaline et reprend par le méthanol la résine collée aux parois du récipient. Des cristaux orangés de méthoxy-2 nitro-4 *N*-méthylaniline (**15**) se déposent lentement; ils sont filtrés et recristallisés dans l'eau. Les aiguilles jaune clair obtenues sont identifiées avec le composé préparé selon Ingold [12], par méthylation directe de l'amino-2 nitro-5 phénol, F 101°; uv: max nm 405 (ϵ 16800); ir (bromure de potassium): ν cm⁻¹ 3430 (NH), 1600 (NH), 1225 (Ar-O-CH₃); spectre de masse: m/e (abondance relative) 182 (100 M⁺), 168 (26), 167 (56), 121 (31), 93 (47), 78 (39).

Nitro-7 phényl-3 benzoxazine-1,4 one-2 (**6b**).

Une suspension de 3 g d' amino-2 nitro-5 phénol et 3 g d'acide benzoylformique dans 25 ml d'acide acétique est portée à l'ébullition, puis maintenue 30 minutes au bain-marie bouillant. La solution passe du jaune à l'amburé, et, par refroidissement, précipitent des plaquettes beiges de benzoxazinone; on les essore et les lave à l'eau, puis les recristallise dans l'heptane. L'eau de lavage est ajoutée au filtrat acétique et le tout évaporé aux trois quarts: on récupère des cristaux jaunâtres de benzoylformiate d'hydroxy-2 nitro-4 anilinium **9**, donnant des solutions jaunes dans l'éther, l'eau, l'éthanol et la pyridine, mais insolubles dans le benzène, contrairement à la benzoxazinone **6b**. Cette synthèse, répétée à plusieurs reprises, a fourni entre 50 et 80% du sel **9**.

Benzoxazinone **6b**.

Notons que ce composé a été préparé par Moffett [4], en faisant réagir, à 140° et à sec, deux molécules de benzoylformiate d'éthyle avec une molécule d' amino-2 nitro-5 phénol, F 125°; uv (éthanol 95%): max nm 256 (épaulement), 372 (ϵ 12600); rmn (pyridine- d_5): δ ppm 7,35-7,82 (multiplet 3H), 8-8,4 (multiplet 3H), 8,54-8,84 (multiplet 2H); ir (bromure de potassium): ν cm^{-1} 1750 (C=O), 1600 (C=N); spectre de masse: m/e (abondance relative) 268 (76, M⁺), 240 (100), 210 (47), 166 (60), 139 (22), 105 (10), 63 (95).

Anal. Calculé pour C₁₄H₈O₄N₂: C, 62,68; H, 2,98; N, 10,45. Trouvé: C, 62,93; H, 3,09; N, 10,37.

La réduction du groupe nitré de ce composé est très rapide, puisque, dès qu'on ajoute le catalyseur à sa solution alcoolique, celle-ci devient aussitôt très fluorescente, avant même qu'on introduise l'hydrogène; on termine la réaction sous hydrogène et isole l'amine **5b** identifiée avec celle préparée par hétérocyclisation du diamino-2,5 phénol.

Benzoylformiate (**9**).

Ce produit n'a pu être recristallisé, mais l'analyse montre que la pureté du produit brut est satisfaisante, F 142°; uv (éthanol 95%): max nm 391 (ϵ , 12750); rmn (acétone- d_6): δ , ppm 6,8 (doublet J = 7 Hz), 7,2-7,75 (multiplet 6H aromatiques + NH₂), 8,1 (quadruplet, J = 1,7 Hz + OH lié); ir (bromure de potassium): ν cm^{-1} 3250-2100 (OH...O), 2540, 1975 (NH⁺), 1572 (C=O), 1950, 1410 (COO⁻); spectre de masse: m/e (abondance relative) 154 (100 nitro aminophénol), 124 (14), 108 (21), 105 (85 C₆H₅CO⁺), 77 (41).

Anal. Calculé pour C₁₄H₁₂O₆N₂: C, 55,26; H, 3,95; N, 9,21. Trouvé: C, 55,67; H, 4,09; N, 9,27.

Ce sel, chauffé 30 minutes, à sec à 160°, conduit à une masse qui est reprise par l'acétone; dans la solution, l'eau précipite la benzoxazinone **6b**.

Si l'on fait bouillir durant 1 heure le sel **9** en solution hydroalcoolique rendue légèrement alcaline par la soude, et en présence de chlorhydrate d'hydroxylamine, on obtient une solution brun-rouge; diluée par l'eau acidulée, elle laisse déposer des cristaux kaki d'oxime **10**: il recristallise en paillettes orangées dans l'éthanol très dilué, F 147°; uv (éthanol 95%): max nm 381 (ϵ 13490); rmn (pyridine- d_5): δ ppm 6,92 (doublet J = 7 Hz), 7,20 (singulet), 7,43 (quadruplet J = 7 et 1 Hz), 7,58 (doublet J = 1 Hz), 7,8-8,15 (multiplet 5H); ir (bromure de potassium): ν cm^{-1} 3395 (OH), 3320 (NH), 3600-2300 (OH...O), 1663 (C=O), 1590 (NH); spectre de masse: m/e abondance relative 301 (0,9, M⁺), 269 (8), 180 (3), 154 (100), 53 (77), 52 (46), 51 (36), 43 (16).

Anal. Calculé pour C₁₄H₁₁O₅N₂: C, 55,81; H, 3,65; N, 13,95. Trouvé: C, 55,53; H, 3,80; N, 14,09.

Aminobenzoxazinones **5**.

La synthèse de ce type de composés nécessite la préparation préalable du diamino-2,5 phénol: il est obtenu par réduction catalytique de l' amino-2 nitro-5 phénol, en présence de nickel de Raney; cette réaction est effectuée dans l'éthanol, à pression et température ordinaires. Le diamino-phénol, très oxydable, n'est pas isolé, mais sa solution est traitée directement par l' α -cétacide adéquat, à raison d'un excès de 20% de ce réactif.

Amino-7 méthyl-3 benzoxazine-1,4 one-2 (**5a**).

Après l'addition de pyruvate d'éthyle à la solution de diamino-phénol, on laisse la réaction se terminer sous azote et sous bonne agitation pendant 2 heures. On filtre la solution fluorescente vert-jaune et recueille un mélange de nickel et de benzoxazinone. On sépare les deux produits en recristallisant le colorant dans l'éthanol, ou en l'extrayant par la pyridine et en évaporant le solvant sous vide. Le même produit est obtenu si l'on remplace l'ester par l'acide pyruvique, la réaction est alors moins rapide (4 heures). Pour ce composé, comme pour **5b** et **5c**, les rendements sont toujours de l'ordre de 70% en produit pur, F supérieur à 270°; uv (éthanol 95%): max nm 385 (ϵ 13180); fluorescence max nm 515; rmn (pyridine- d_5): δ ppm 2,4 (singulet 3H), 5,3 (signal massif 2H), 6,55 (doublet J = 3 Hz), 6,72 (quadruplet J = 8 et 3 Hz), 7,46 (doublet J = 3 Hz); ir (bromure de potassium): ν cm^{-1} 3465, 3365, 3240 (NH₂), 1710 (C=O), 1640-1600 (NH₂), 1550 (C=N); spectre de masse: m/e (abondance relative) 176 (100, M⁺), 148 (80), 119 (21), 93 (16); dans les spectres de masse de toutes les benzoxazinones étudiées ici, on remarquera la transition: M → M-28, correspondant à la perte de la molécule C=O, et qui traduit le passage de l'hétérocycle benzoxazinique à l'hétérocycle benzoxazolique.

Anal. Calculé pour C₉H₈O₂N₂: C, 61,36; H, 4,54; N, 15,90. Trouvé: C, 61,26; H, 4,57; N, 15,98.

Amino-7 phényl-3 benzoxazine-1,4 one-2 (**5b**).

Une mélange de diamino-phénol et d'acide benzoylformique est agité durant deux heures, la solution devenant de plus en plus fluorescente. On la laisse reposer encore 48 heures sous azote; le précipité cristallin jaune, à forte fluorescence bleue dans les solvants, est filtré en même temps que le nickel; la séparation est effectuée par dissolution du colorant dans le toluène ou l'éthanol et on le récupère après évaporation partielle du filtrat. En refroidissant la solution résiduelle dans la glace, la benzoxazinone cristallise lentement sous forme de plaquettes jaune vif, F 172°; uv (éthanol 95%): max 266 (ϵ , 10710), 425 (ϵ 19500); fluorescence (éthanol 95%): max nm 520; rmn (DMSO- d_6): δ ppm 5,5 (signal large 2H), 6,18 (quadruplet J = 8 et 3 Hz), 6,36 (doublet J = 3 Hz), 6,83 (doublet J = 8 Hz), 7,35-8,03 (multiplet 5H); ir (bromure de potassium): ν cm^{-1} 3480, 3380 (NH₂), 1702 (C=O), 1615 (NH₂); spectre de masse: m/e (abondance relative) 238 (61, M⁺), 212 (45), 211 (35), 210 (100), 135 (31), 52 (40), 44 (35).

Anal. Calculé pour C₁₄H₁₀O₂N₂: C, 70,59; H, 4,20; N, 11,76. Trouvé: C, 70,30; H, 4,19; N, 11,69.

Amino-7 benzyl-3 benzoxazine-1,4 one-2 (**5c**).

L'acide phénylpyruvique, dissous dans l'éthanol, est ajouté à la solution de diamino-phénol. La réaction n'est pas immédiate et la fluorescence ne commence à apparaître qu'après une bonne heure; on maintient l'agitation sous azote durant 10 heures, filtre le nickel et évapore la solution à sec. On reprend le résidu par un peu d'éthanol absolu et filtre les cristaux ocres qui se sont déposés lentement. Dans cette synthèse, il est très important de s'assurer de la pureté de l'acide phénylpyruvique utilisé: en effet ce composé est peu stable, et les meilleurs rendements ont été obtenus avec l'acide fraîchement préparé au laboratoire, F 167° après recristallisation dans l'éthanol très dilué ou le benzène; uv (éthanol 95%): max nm 250 (ϵ , 7410), 394 (ϵ , 12000); fluorescence (éthanol 95%): max nm 514; rmn (pyridine- d_5): δ ppm 4,12 (singulet 2H), 5,74 (signal large 2H), 6,5 (doublet J = 3 Hz), 6,76 (quadruplet J = 3 et 8 Hz), 6,94-7,62 (multiplet 6H); ir (bromure de potassium): ν cm^{-1} 3470, 3370 (NH₂), 1710 (C=O), 1610-1630 (NH₂), 1530 (C=N); spectre de masse: m/e (abondance relative) 252 (100, M⁺), 224 (84), 195 (17), 147 (7), 105 (5), 91 (52), 77 (16).

Anal. Calculé pour C₁₅H₁₂O₂N₂: C, 71,42; H, 4,76; N, 11,11. Trouvé: C, 71,25; H, 4,80; N, 10,89.

Acétamido-7 méthyl-3 benzoxazine-1,4 one-2 (**16a**).

On chauffe 5 minutes, au bain-marie bouillant, 0,7 g d'amine **5a** et 2 ml d'anhydride acétique; après refroidissement, on reprend par l'éther la masse formée et filtre les cristaux qui se séparent sous forme de belles aiguilles soyeuses blanc rosé; ce produit donne dans les solvants une fluorescence bleu pur, et cristallise dans l'éthanol; il a été obtenu avec un

rendement de 0,85 g (98%), F 221°; uv (éthanol 95%): max nm 343 (ϵ , 14130); fluorescence (éthanol 95%): max nm 454; rmn (pyridine- d_5): δ ppm 2,12 (singulet 3H), 2,33 (singulet 3H), 7,46-7,72 (multiplet 8H), 7,94 (doublet J = 2 Hz); ir (bromure de potassium): ν cm^{-1} 3310 (NH), 1730 (C=O lactone), 1670 (C=O amide), 1600 (NH), 1545 (C=N); spectre de masse: m/e (abondance relative) 218 (61, M⁺), 176 (63), 148 (100), 43 (55).

Anal. Calculé pour C₁₁H₁₀O₃N₂: C, 60,55; H, 4,65; N, 12,84. Trouvé: C, 60,41; H, 4,65; N, 12,81.

Acétamido-7 phényl-3 benzoxazine-1,4 one-2 (16b).

On chauffe 5 minutes au bain-marie bouillant 0,5 g d'amine **5b** et 2 ml d'anhydride acétique; les cristaux qui se forment par refroidissement sont filtrés et recristallisés dans l'éthanol: ce sont de larges aiguilles jaunes à fluorescence bleu pur dans les solvants, qui sont obtenues avec un rendement de 0,52 g (88%), F 203°; uv (éthanol 95%): max nm 379 (ϵ 25120); fluorescence (éthanol 95%): max nm 473; rmn (pyridine- d_5): δ ppm 2,16 (singulet 3H), 7,42-7,55 (multiplet 3H), 8,37-8,63 (multiplet 2H); ir (bromure de potassium): ν cm^{-1} 3320 (NH), 1730 (C=O lactone), 1675 (C=O amide), 1615 (NH); spectre de masse: m/e (abondance relative) 280 (47, M⁺), 252 (9), 238 (10), 211 (16), 210 (100), 58 (11), 43 (40).

Anal. Calculé pour C₁₆H₁₂O₃N₂: C, 68,57; H, 4,28; N, 10,00. Trouvé: C, 68,43; H, 4,24; N, 9,81.

Acétamido-7 *p*-diméthylaminostyryl-3 benzoxazine-1,4 one-2 (17).

On chauffe durant 2 heures 30, au bain d'huile, à 140° 0,1 g d'amine **5a** et 0,2 g de *p*-diméthylaminobenzaldéhyde dans 2 ml d'anhydride acétique. La solution orangée est évaporée sous vide afin d'éliminer l'excès d'anhydride, et le résidu repris par l'éther sous agitation magnétique; on décante et reprend par l'acétone pour filtrer les cristaux verts à reflets mordorés, qui fluorescent en rose dans l'acétone ou la pyridine. On obtient le même colorant en remplaçant, dans la préparation, l'amine **5a** par l'acétamide **16a**. Le rendement est de 0,18 g (91%); F est supérieur à 270°; uv (éthanol 95%): max nm 483 (ϵ , 17000); fluorescence max nm (pyridine): 622; ce colorant est trop insoluble pour être étudié en rmn: ir (bromure de potassium): ν cm^{-1} 3340 (NH), 1718 (C=O lactone), 1680 (C=O amide), 1590 (NH); spectre de masse: m/e (abondance relative) 349 (16, M⁺), 278 (10), 218 (6), 176 (8), 149 (55), 148 (80), 120 (15), 44 (100), 43 (58).

Anal. Calculé pour C₂₀H₁₉O₃N₃: C, 68,77; H, 5,44; N, 12,03. Trouvé: C, 68,58; H, 5,52; N, 11,77.

BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- [1] R. L. Atkins et D. E. Bliss, *J. Org. Chem.*, **43**, 1975 (1978).
- [2] O. S. Wolfbeis, *Monatsh. Chem.*, **108**, 499 (1977).
- [3] D. Bastings, D. Ouw et F. P. Schäfer, *Opt. Commun.*, **18**, 260 (1976).
- [4] P. R. Hammond, A. N. Fletcher, D. E. Bliss, R. A. Henry, R. L. Atkins et D. W. Moore, *Appl. Phys.*, **9**, 67 (1976).
- [5] R. A. Henry et P. R. Hammond, *J. Heterocyclic Chem.*, **14**, 1109 (1977).
- [6] W. Wislicenus et W. Beckh, *Ann. Chem.*, **295**, 339 (1897).
- [7] E. Biekert, D. Hoffmann et F. J. Meyer, *Chem. Ber.*, **94**, 1664 (1961).
- [8] *Ibid.*, **94**, 1676 (1961).
- [9] R. B. Moffett, *J. Med. Chem.*, **9**, 475 (1966).
- [10] L. Simon, *Ann. Chim. Phys.*, **9**, 433 (1896).
- [11] M. A. E. Khalifa et N. Abed, *Indian J. Chem.*, **12**, 566 (1974).
- [12] C. K. Ingold et E. H. Ingold, *J. Chem. Soc.*, 1325 (1926).

English Summary.

Our objective was the preparation of fluorescent dyes in the 1,4-benzoxazinone series; accordingly, reactions of α -ketoacids and esters with 2-amino-5-nitrophenol and 2,5-diaminophenol were investigated. With 2-amino-5-nitrophenol, ethyl pyruvate yields the anil **7**, which, after reduction, was cyclised into the aminobenzoxazinone **5a**. Benzoylformic acid leads to a mixture of 7-nitro-3-phenyl-1,4-benzoxazin-2-one (**6b**), and hydroxy-2-nitro-4-anilinium benzoylformate (**9**). Glyoxylic acid reacts with 2 moles of 2-amino-5-nitrophenol, and the benzoxazoline **11** is obtained. With the α -ketoacids, diaminophenol leads to 7-aminobenzoxazinones **5a-c**; in these compounds, the amino group reactivity is weakened, however, their acylation was easily performed. The organic solutions of amines **5** exhibit a high fluorescence; this property arises from the possibility of the two mesomeric forms **5** and **5'**, occurring in this type of molecule, as well as in many recent laser dyes, aminocoumarines for example. The stability of these solutions is quite good, except for alcoholic solutions. In this case, it was not possible to determine the structure of the resulting compound.