

COMPOSES HETEROCYCLIQUES A PARTIR D'ESTERS CYANIQUES

II. CYANATES ET OXAZINONES DE LA SERIE COUMARINIQUE (\*)

Mir HEDAYATULLAH et Anh Hoa HUYNH

Laboratoire de Chimie Organique en vue des Applications, Conservatoire National des Arts et M $\acute{e}$ tiers, 292, rue Saint-Martin 75141 PARIS CEDEX 03.

(Received in France 18 February 1976; received in UK for publication 11 March 1976)

Nous avons pr $\acute{e}$ c $\acute{e}$ demment rapport $\acute{e}$  la synth $\acute{e}$ se et la r $\acute{e}$ activit $\acute{e}$  des cyanates de la s $\acute{e}$ rie h $\acute{e}$ t $\acute{e}$ rocyclique soufr $\acute{e}$ e d $\acute{e}$ rivant d'hydroxythioph $\acute{e}$ nes substitu $\acute{e}$ s (1).

Dans la pr $\acute{e}$ sente note, nous d $\acute{e}$ crivons la synth $\acute{e}$ se des premiers cyanates de la s $\acute{e}$ rie coumarinique et leur cyclisation en oxazinones par action de nucl $\acute{e}$ o-phil $\acute{e}$ s comme l'aniline, la N-m $\acute{e}$ thylaniline et le pentachloroph $\acute{e}$ no $\acute{l}$ .

Il nous est apparu tout d'abord que l'action de la tri $\acute{e}$ thylamine sur des m $\acute{e}$ -langes  $\acute{e}$ quimol $\acute{e}$ culaires de bromure de cyanog $\acute{e}$ ne et des hydroxycoumarines 1a et 1b obtenues selon (3, 4), en milieu ac $\acute{e}$ tonique vers 0 $^{\circ}$  (1, 2), conduit avec de bons rendements, aux esters cyaniques 2a et 2b caract $\acute{e}$ ris $\acute{e}$ s par leurs carbamates 3a et 3b qui se forment en traitant ces cyanates par des solutions dilu $\acute{e}$ es d'acide chlorhydrique, en solution dans l'ac $\acute{e}$ tone  $\grave{a}$  la temp $\acute{e}$ rature ambiante (1). Les m $\acute{e}$ mes essais d'hydratation effectu $\acute{e}$ s  $\grave{a}$  l' $\acute{e}$ bullition de ce milieu (56 $^{\circ}$ ), aboutissent  $\grave{a}$  une scission avec r $\acute{e}$ g $\acute{e}$ n $\acute{e}$ ration des hydroxycoumarines 1a et 1b. Il apparait donc que les cyanates de cette s $\acute{e}$ rie sont plus sensibles  $\grave{a}$  l'action de l'acide chlorhydrique que les cyanates des s $\acute{e}$ ries benz $\acute{e}$ nique et thioph $\acute{e}$ nique qui eux s'hydratent  $\grave{a}$  l' $\acute{e}$ bullition de l'ac $\acute{e}$ tone, mais r $\acute{e}$ sistent, en g $\acute{e}$ n $\acute{e}$ ral,  $\grave{a}$  une action hydrolytique ult $\acute{e}$ rieure dans ce milieu.

Nous avons observ $\acute{e}$  ensuite que l'action de la tri $\acute{e}$ thylamine sur les cyanates 2a et 2b, en solution dans l'ac $\acute{e}$ tone  $\grave{a}$  la temp $\acute{e}$ rature ambiante, conduit, non pas aux produits de cyclisation intramol $\acute{e}$ culaire attendus 3', mais aux iminocarbonates sym $\acute{e}$ triques 4a et 4b qui prennent naissance par action des cyanates sur les ph $\acute{e}$ nates correspondants r $\acute{e}$ sultant de leur hydrolyse provoqu $\acute{e}$ e par les traces d'eau et la tri $\acute{e}$ thylamine pr $\acute{e}$ sentes dans le milieu r $\acute{e}$ actionnel (5). Ces m $\acute{e}$ mes esters iminocarboniques sym $\acute{e}$ triques 4a et 4b ont  $\acute{e}$ t $\acute{e}$  obtenus, avec des rendements respectifs de 64 et 50 %, par action directe des cyanates 2a et 2b sur les hydroxycoumarines 1a et 1b en solution dans l'ac $\acute{e}$ tone, en pr $\acute{e}$ sence de quantit $\acute{e}$ s stoechiom $\acute{e}$ triques de tri $\acute{e}$ thylamine.

(\*) Partie I : voir r $\acute{e}$ f $\acute{e}$ rence (1)

Par action du pentachlorophénol sur les cyanates 2a et 2b, en solution benzénique à ébullition, en présence de triéthylamine, on aboutit aisément aux pentachlorophénoxy-2 oxazinones 5a et 5b. Celles-ci traitées avec des solutions diluées d'acide chlorhydrique en milieu de dioxanne bouillant, pendant 3h, fournissent les oxazine-diones 6a et 6b avec de bons rendements.

Enfin, l'action de l'aniline, en présence d'acide benzoïque sur les cyanates 2a et 2b selon (1) conduit aussi à des benzoxazinones 7a et 7b. Le mode opératoire consiste à ajouter, à la température ambiante, une quantité stoechiométrique d'acide benzoïque dans un mélange équimoléculaire d'aniline et d'ester cyanique en solution dans le tétrahydrofurane. On laisse agiter à cette température pendant 5 h. Le précipité formé est essoré, lavé successivement avec une solution aqueuse de carbonate de sodium, à l'eau et à l'acétone. Les benzoxazinones ainsi obtenues sont analytiquement pures.

La prépondérance de la forme tautomère "imino" dans laquelle l'hydrogène est porté par l'atome d'azote de l'hétérocycle, a été établie à l'aide des spectres IR (KBr) qui révèlent la présence d'un multiplet complexe dans la région de  $3100\text{ cm}^{-1}$ , qui est caractéristique des composés hétérocycliques du type lactame.

La méthylation de 7a et 7b par l'iodure de méthyle dans le diméthylformamide, en présence de carbonate de sodium, fournit les oxazinones méthylées sur l'azote cyclique 8a et 8b. Leurs isomères méthylés sur l'azote extracyclique, 9a et 9b, ont été atteints par action de la N-méthylaniline sur les cyanates 2a et 2b dans des conditions opératoires identiques à celles de l'action de l'aniline sur les mêmes cyanates (voir tableau I).

Les composés synthétisés dans ce travail ont fourni des résultats analytiques correspondant à leur formule à  $\pm 0,3\%$ . Leurs caractéristiques spectrales dans l'IR sont en accord avec la structure qui leur est assignée. Les points de fusion et les rendements sont consignés dans le tableau II.

En conclusion, à partir d'esters cyaniques relativement simples renfermant un groupe méthoxycarbonyle en ortho de la fonction cyanate, on accède à une nouvelle et large série de composés hétérocycliques possédant un cycle oxazine-1.3 one-4 accolé au noyau benzénique du squelette coumarinique et inaccessibles par les voies classiques.

TABLEAU I

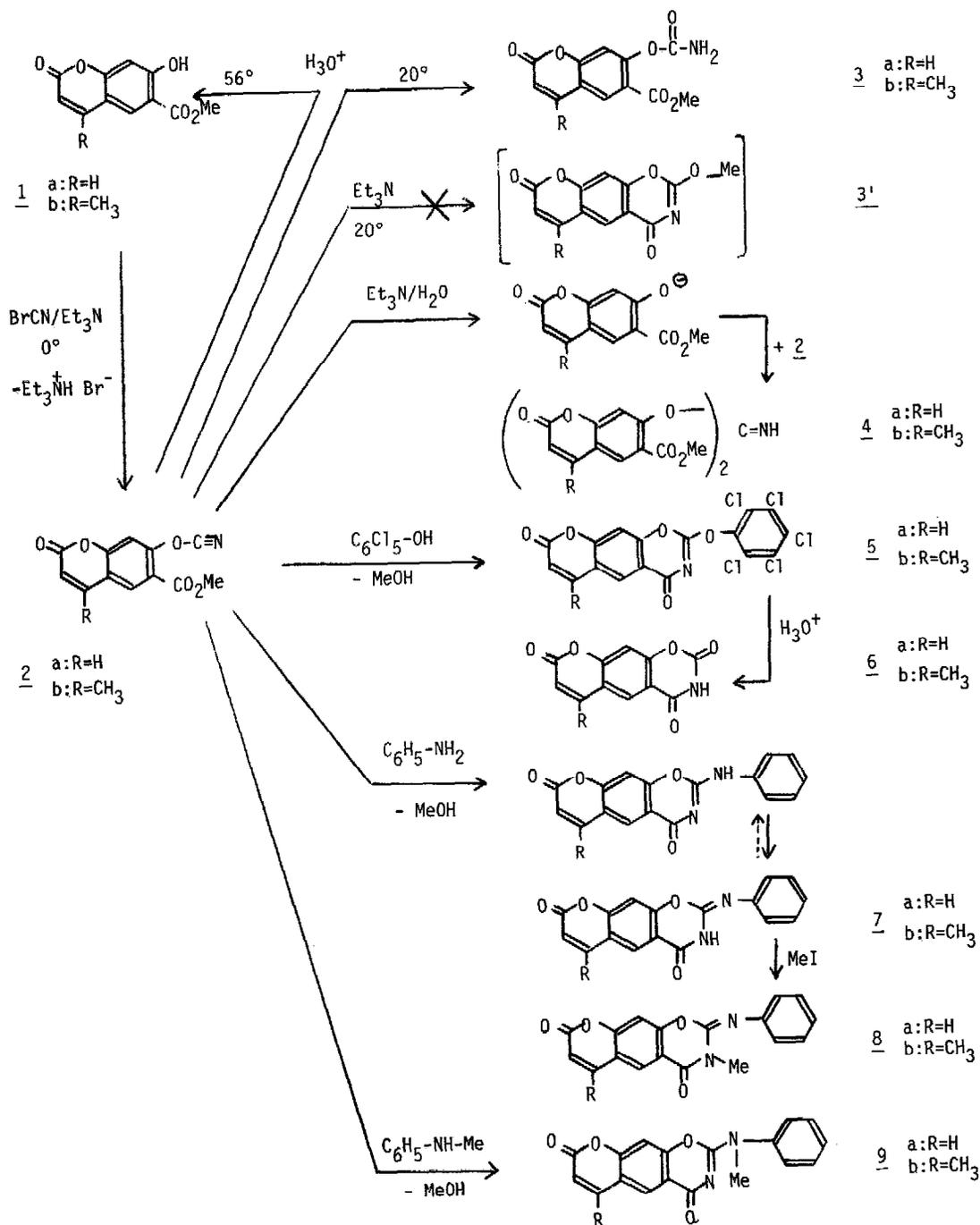


Tableau II

Composé N°	F°	Rdt %
<u>2a</u>	176 (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	84
<u>2b</u>	165 (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	70
<u>3a</u>	235	58
<u>3b</u>	242	93
<u>4a</u>	275	43
<u>4b</u>	302	51
<u>5a</u>	> 360	93
<u>5b</u>	345	70
<u>6a</u>	> 360	71
<u>6b</u>	348	82
<u>7a</u>	> 360	81
<u>7b</u>	346	85
<u>8a</u>	267	62
<u>8b</u>	199 (EtOH)	61
<u>9a</u>	292	79
<u>9b</u>	248	67

## Références

- (1) M. HEDAYATULLAH, J. PAILLER et L. DENIVELLE, Bull. Soc. Chim. Fr., 2161 (1974)
- (2) M. HEDAYATULLAH, Bull. Soc. Chim. Fr., 1572 (1968)
- (3) F. Von BRUCHHAUSER et H. HOFMANN, Ber., 74b, 1584 (1951)
- (4) R.C. SHAH, S.M. SETHNA, B.C. BANAJEE et D. CHAKRAVARTI, J. Indian. Chem. Soc., 14, 717, (1937).
- (5) M. HEDAYATULLAH, J. PAILLER, M. RONZEAU et L. DENIVELLE, Bull. Soc. Chim. Fr. 3567 (1971).