

Nouvelles voies d'accès aux diaryl-3,6 hydroxy-5 triazines-1,2,4  
 à partir des nitriles  $\alpha$ -thioéthers

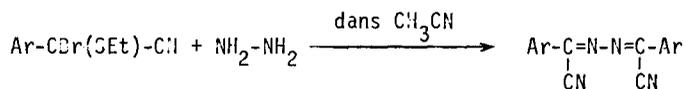
Francis POCHAT

Laboratoire de Synthèse Organique, Université de Rennes I, Avenue du Général Leclerc -  
 35042 RENNES, FRANCE

$\text{Ar-C(CN)=N-N=C(CN)-Ar}$  and  $\text{Ar-C(CN)=N-NH-CO-Ar'}$ , easily prepared from the bromo-derivatives  $\text{Ar-CBr(SET)-CN}$ , afford in good yields, by heating in a basic medium, 3,6-diaryl-5 hydroxy-1,2,4-triazines.

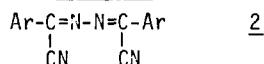
Les principales méthodes de préparation des *as*-triazinones-5 par hétérocyclisation font appel à la condensation d'un dérivé  $\alpha$ -dicarbonylé avec une amidrazone<sup>(1-3)</sup>, ou de son hydrazone avec un imidate<sup>(3)</sup>. Nous reportons dans cette note une méthode simple de synthèse de diaryl-3,6 hydroxy-5 triazines-1,2,4 ne nécessitant pas la préparation d'un dérivé  $\alpha$ -dicarbonylé.

Dans un travail récent nous avons montré que les nitriles  $\alpha$ -thioéthers  $\alpha$ -bromés  $\text{Ar-CBr(SET)-CN}$  1, aisément préparés à partir de  $\text{ArCHO}$ , conduisaient facilement par action d'une amine aux  $\alpha$ -iminonitriles  $\text{Ar-C(CN)=N-Ar}$ <sup>(4)</sup>. En généralisant cette étude nous avons observé que l'action de l'hydrazine (1,35 mole/mole) sur 1 permettait d'accéder aux azines



des  $\alpha$ -cétonitriles aromatiques 2 (Tableau I) pratiquement inconnues<sup>(5)</sup>.

TABLEAU I



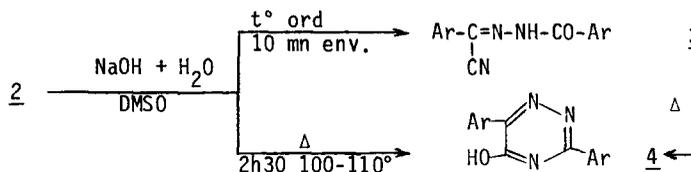
	<u>2a</u>	<u>2b</u>	<u>2c</u>	<u>2d</u>	<u>2e</u>
Ar	Ph	<i>o</i> -Cl-Ph	<i>p</i> -Cl-Ph	<i>m</i> -MeO-Ph	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> -Ph
Rdt %*	65	44	56	51	67
F°C	208-209**	156-157	261-262	216,5-217	246,5-247

\* Rdt en produit pur par rapport au dérivé bromé 1

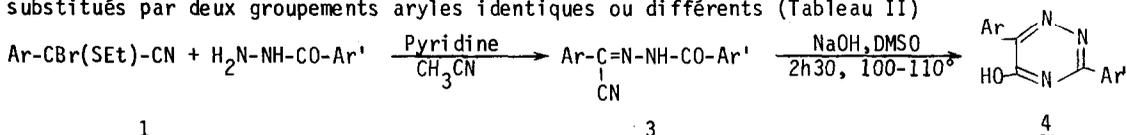
\*\* litt.<sup>(5)</sup> F = 205-206°.

A la différence des  $\alpha$ -iminonitriles qui sont aisément hydrolysés en benzoylanilines sous l'action de la soude<sup>(6)</sup>, les azines 2 ne se transforment pas sous l'action de cette base

en dibenzoylhydrazines, mais, à température ordinaire, en  $\alpha$ -cyanobenzylidène hydrazides 3 (Rdt 88-95 %) puis, par chauffage, en hydroxy-5 triazines-1,2,4 4 substituées par deux groupements aryles identiques.



Il est possible de généraliser et d'améliorer cette méthode en faisant agir sur 1 une acylhydrazine en présence de pyridine (1,2 mole/mole), ce qui permet d'obtenir des dérivés substitués par deux groupements aryles identiques ou différents (Tableau II)



La structure de ces composés a été vérifiée par RMN, spectrographie de masse et IR (conformément aux observations de la littérature pour le dérivé diphenylé 4a<sup>(3)</sup>, ces composés existent essentiellement à l'état solide sous la forme hydroxy-5 triazine).

TABLEAU II

		Ar-C(=N)-NH-C(=O)-Ar' <u>3</u>					et		Ar-C(=N)-NH-C(=O)-Ar' <u>4</u>	
Ar	Ar'	Ph	<i>o</i> -Cl-Ph	<i>p</i> -Cl-Ph	<i>m</i> -MeO-Ph	<i>p</i> -Me-Ph	<i>p</i> -Cl-Ph	<i>p</i> -Cl-Ph	Ph	
		Ph	<i>o</i> -Cl-Ph	<i>p</i> -Cl-Ph	<i>m</i> -MeO-Ph	<i>p</i> -Me-Ph	<i>p</i> -MeO-Ph	3-Pyridyl	Me	
		<u>3a</u>	<u>3b</u>	<u>3c</u>	<u>3d</u>	<u>3e</u>	<u>3f</u>	<u>3g</u>	<u>3h</u>	
Rdt % <sup>1)</sup>		89	92	93	95	94	88	83	75	
F°C		133-134	130-132	205-206	105-106,5	173-174	164-166	192-193	115-116	
		<u>4a</u>	<u>4b</u>	<u>4c</u>	<u>4d</u>	<u>4e</u>	<u>4f</u>	<u>4g</u>	<u>4</u> )	
Rdt % <sup>2)</sup>		74	67	62	63	81	70	50		
F°C		278-279 <sup>3)</sup>	212,5-214	369-370	194-196	327-328	349-351	328-329,5		

1) Rdt en produit pur par rapport à l'azine pour les dérivés 3a à 3e ou par rapport au dérivé bromé 1 pour 3f à 3h.

2) Rdt en produit pur par rapport à l'azine pour 4a à 4e ou par rapport au dérivé 3 pour 4f à 4g.

3) litt. F = 274-276°<sup>(2)</sup>, F = 274-275°<sup>(7)</sup>.

4) Signalons que le dérivé N-acétylé 3h Ph-C(CN)=N-NH-CO-CH<sub>3</sub> subit, lors de l'hydrolyse basique une dégradation en acide phénylacétique.

## Références

- (1) Y. UCHYLITOVA, P. FIEDLER, M. PRYSTAS et J. GUT, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **36**, 1955 (1971)
- (2) M. BRUGGER, H. WAMHOFF et F. KORTE, *Ann. Chem.*, **755**, 101 (1972)
- (3) J. DAUNIS, R. JACQUIER et C. PIGIERE, *Tetrahedron*, **30**, 3171 (1974)
- (4) F. POCHAT, *Tetrahedron Letters*, **22**, 955 (1981)
- (5) La seule azine Ph-C(CN)=N-N=C(CN)-Ph décrite, a été préparée en quatre étapes à partir du dibenzoylacétylène (Rdt 12%), par T.L. GILCHRIST, G.E. GYMER et C.W. REES, *J. chem. Soc., Perkin I*, 1747 (1975)
- (6) H. OHMORI, C. UEDA et M. MASUI, *J. chem. Soc., Perkin II*, 720 (1979)
- (7) H. NEUNHOEFFER et V. BÖNISCH, *Ann. Chem.*, 153 (1976).

(Received in France 29 June 1981)