

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

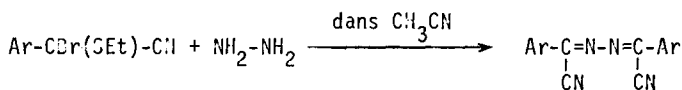
Francis POCHAT

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 Ar-CBr(SET)-CN , afford in good yields, by heating in a basic medium, 3,6-diaryl-5 hydroxy-1,2,4-triazines.

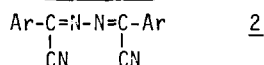
Les principales méthodes de préparation des *as*-triazinones-5 par hétérocyclisation font appel à la condensation d'un dérivé α -dicarbonylé avec une amidrazone⁽¹⁻³⁾, ou de son hydrazone avec un imidate⁽³⁾. Nous reportons dans cette note une méthode simple de synthèse de diaryl-3,6 hydroxy-5 triazines-1,2,4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

Dans un travail récent nous avons montré que les nitriles α -thioéthers α -bromés Ar-CBr(SET)-CN 1, aisément préparés à partir de ArCHO , conduisaient facilement par action d'une amine aux α -iminonitriles Ar-C(CN)=N-Ar ⁽⁴⁾. 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 α -cétonitriles aromatiques 2 (Tableau I) pratiquement inconnues⁽⁵⁾.

TABLEAU I



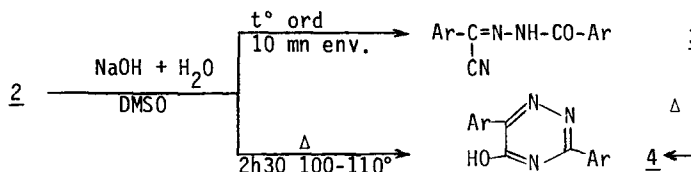
	<u>2a</u>	<u>2b</u>	<u>2c</u>	<u>2d</u>	<u>2e</u>
Ar	Ph	<i>o</i> -Cl-Ph	<i>p</i> -Cl-Ph	<i>m</i> -MeO-Ph	<i>p</i> -CH ₃ -Ph
Rdt %*	65	44	56	51	67
F°C	208-209**	156-157	261-262	216,5-217	246,5-247

* Rdt en produit pur par rapport au dérivé bromé 1

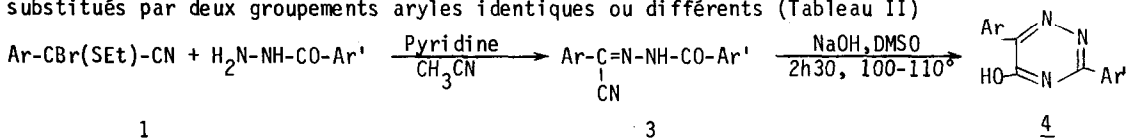
** litt.⁽⁵⁾ F = 205-206°.

A la différence des α -iminonitriles qui sont aisément hydrolysés en benzoylanilines sous l'action de la soude⁽⁶⁾, les azines 2 ne se transforment pas sous l'action de cette base

en dibenzoylhydrazines, mais, à température ordinaire, en α -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⁽³⁾, ces composés existent essentiellement à l'état solide sous la forme hydroxy-5 triazine).

TABLEAU II

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
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> -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 % ¹⁾	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 % ²⁾	74	67	62	63	81	70	50	
F°C	278-279 ³⁾	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⁽²⁾, F = 274-275⁽⁷⁾.

4) Signalons que le dérivé N-acétylé 3h Ph-C(CN)=N-NH-CO-CH₃ 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)