

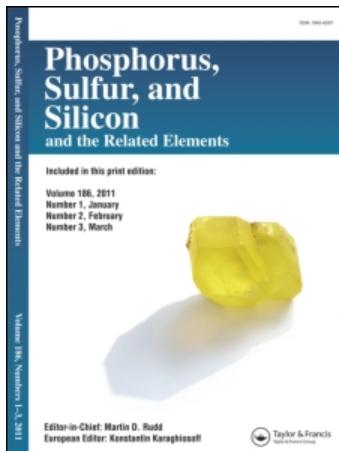
This article was downloaded by:

On: 28 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### SYNTHESE DE NOUVEAUX MACROCYCLES DERIVES DE LA QUINOXALINE-2 3-DITHIONE SYNTHESIS OF NEW MACROCYCLES FROM QUINOXALINE-2, 3-DITHIONE DERIVATIVE

S. Ferfra<sup>a</sup>, N. H. Ahabchane<sup>a</sup>, N. E. H. Mustaphi<sup>a</sup>, E. M. Essassi<sup>a</sup>, J. Bellan<sup>b</sup>, M. Pierrot<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de chimie organique hétérocyclique, Faculté des Sciences, Université Mohamed V. Rabat, Maroc <sup>b</sup> Laboratoire de synthèse et physicochimie des molécules d'intérêt biologique Université Paul Sabatier, Toulouse cedex 4, France <sup>c</sup> Laboratoire de Bioinorganique Structurale CNRS, Marseille Cedex 20

**To cite this Article** Ferfra, S. , Ahabchane, N. H. , Mustaphi, N. E. H. , Essassi, E. M. , Bellan, J. and Pierrot, M.(2001) 'SYNTHESE DE NOUVEAUX MACROCYCLES DERIVES DE LA QUINOXALINE-2 3-DITHIONE SYNTHESIS OF NEW MACROCYCLES FROM QUINOXALINE-2, 3-DITHIONE DERIVATIVE', *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*, 175: 1, 169 – 181

**To link to this Article: DOI:** 10.1080/10426500108040265

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/10426500108040265>

### PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

# SYNTHESE DE NOUVEAUX MACROCYCLES DERIVES DE LA QUINOXALINE-2, 3-DITHIONE SYNTHESIS OF NEW MACROCYCLES FROM QUINOXALINE-2, 3-DITHIONE DERIVATIVE

S. FERFRA<sup>a</sup>, N.H. AHABCHANE<sup>a</sup>, N.E.H. MUSTAPHI<sup>a</sup>,  
E.M. ESSASSI<sup>a\*</sup>, J. BELLAN<sup>b</sup> et M. PIERROT<sup>c</sup>

<sup>a</sup>*Laboratoire de chimie organique hétérocyclique, Faculté des Sciences, Université Mohamed V, Rabat, Maroc,* <sup>b</sup>*Laboratoire de synthèse et physicochimie de molécules d'intérêt biologique Université Paul Sabatier, 31062 Toulouse cedex 4, France* et <sup>c</sup>*Laboratoire de Bioinorganique Structurale CNRS- UMR 6517, Centre Scientifique Saint-Jérôme 432 13397 Marseille Cedex 20*

(soumis le 23 Janvier 2001 ; accepté le 22 Février 2001)

Au cours de ce travail, nous décrivons la synthèse de nouveaux macrocycles renfermant une ou deux unités quinoxaliniques au sein d'une chaîne polyétherée et thioétherée, susceptibles de présenter des propriétés complexes intéressantes, et dont le principe consiste à faire réagir la quinoxaline-2, 3- dithione avec les dichloropolyméthyléneglycols dans les conditions de la catalyse par transfert de phase

**Mots-clés:** quinoxaline; dichloropolyméthylène glycol; transfert de phase

**Abstracts :** In this paper, we describe the synthesis of new macrocycles containing one or two quinoxaline subcycle units within a polyether and thioether chain, which are susceptible to possess complexants properties, by condensation of the quinoxaline-2, 3- dithione with dichloropolymethylene glycol under phase transfer catalysis conditions.

**Keywords:** quinoxaline; dichloropolymethylene glycol; phase transfert

## INTRODUCTION

La littérature abonde de travaux concernant la synthèse des macrocycles polyétherés et polyazotés<sup>1-4</sup> alors que celle des systèmes thioétherés n'a été que peu décrite<sup>5-7</sup>.

\* Corresponding Author.

L'intérêt principal à synthétiser ces macrocycles repose essentiellement sur leurs capacités à former des complexes stables avec des cations<sup>8-10</sup>, permettant ainsi d'envisager leurs applications dans des domaines aussi variés que la reconnaissance<sup>11</sup>, le dosage<sup>12</sup> et le transport d'éléments métalliques<sup>13,14</sup>.

Aussi, dans le cadre de nos recherches sur la mise au point de nouvelles voies de synthèse des composés thioéthérés renfermant une ou deux unités quinoxaliniques, nous rapportons dans ce travail la condensation du dichloropolyéthylène glycol **2** (**3** ou **4**) avec la quinoxaline-2, 3-dithione **1**.

## RESULTATS ET DISCUSSIONS

Nous avons réalisé la condensation des réactifs **2-4** sur la quinoxaline -2, 3- dithione **1** dans les conditions de la catalyse par transfert de phase liquide- solide dans le diméthylformamide, sous agitation magnétique à une température de 80 °C, en présence de quatre équivalents de carbonate de potassium et du bromure de tétra n-butyl ammonium comme catalyseur.

Les résultats obtenus dépendent de la longueur de la chaîne du dichloropolyéthylène glycol utilisé. Ainsi, l'action du dichloroéthylène glycol **2** sur la quinoxaline -2, 3- dithione **1** conduit à un mélange de quatre produits **5-8**.

Le premier constituant **5** du mélange est de structure : di (5'- chlorodioéthylène glycol) dimercapto -2, 3-quinoxaline, présentant une symétrie, et résultant d'une alkylation des deux atomes de soufre en positions 2 et 3 du cycle quinoxalinique.

Le deuxième produit **6**, de structure également symétrique, provient à la fois d'une alkylation des deux atomes de soufre en position 2 et du regroupement par la chaîne éthérée de ceux en position 3, de deux molécules de **1**.

Le troisième produit **7** résulte à la fois d'une condensation [2+3] et des alkylations des atomes de soufre.

Enfin, le quatrième produit **8** est issu d'une cyclisation [3+4] et également des alkylations des atomes de soufre.

Il est à noter que le composé **8** peut provenir également d'une condensation de deux molécules de **5** et d'une molécule de **1**.

Les structures des produits **5 - 8** ont été identifiées sur la base des données spectrales RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, IR et masse.

L'ensemble des données spectrales RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C est rassemblé dans le tableau I.

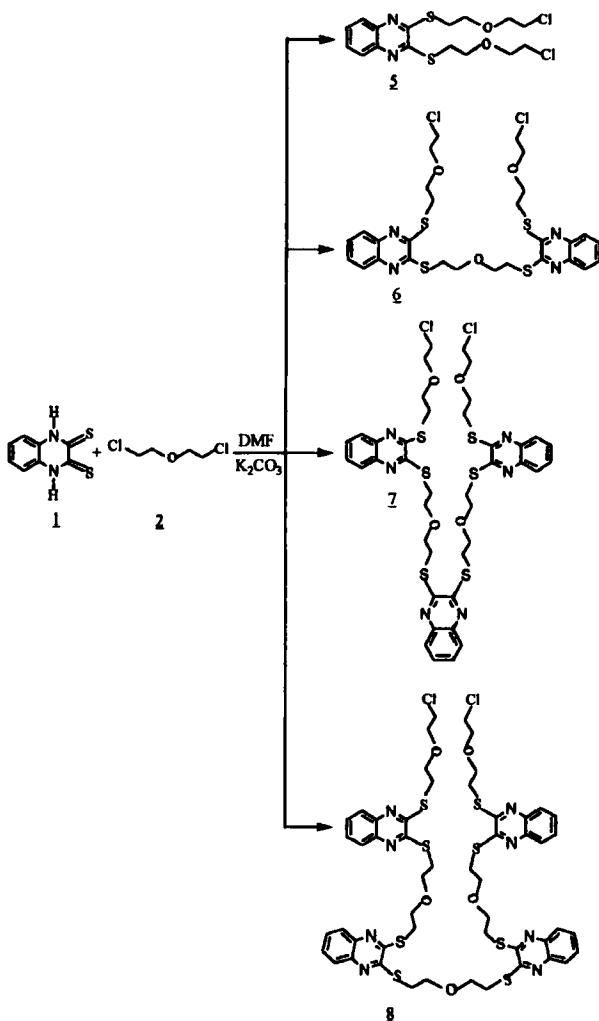


SCHÉMA 1

Dans les spectres IR des produits 5 – 8, on note la présence des bandes d'absorption fines dans la région 2800–3000  $\text{cm}^{-1}$  inhérentes aux groupes méthylènes. La disparition de celle attribuée au groupement C=S attendue vers 1100  $\text{cm}^{-1}$ , confirme l'engagement des atomes de soufre dans cette réaction.

TABLEAU I Données spectrales RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  des composés 5-8

	$\text{SCH}_2$	$\text{CH}_2\text{O}$	$\text{OCH}_2$	$\text{ClCH}_2\text{C}$	$\text{H}_{ar}$	$\text{RMN} ^1\text{C}$
<b>5</b>	3.74 (4H, m)	3.69 (4H, m)	3.59 (4H, m, $J=5.2$ )	3.47 (4H, t, $J=6.5$ )	7.41-7.73 (4H, m)	29.4 (SCH <sub>2</sub> ), 42.9 (ClCH <sub>2</sub> ), 69.3, 70.9 (OCH <sub>2</sub> ), 127.3, 128.1 (CH <sub>ar</sub> ), 139.5 (C <sub>ar</sub> ), 153.5 (C <sub>ar</sub> )..
<b>6</b>	3.90 (8H, m)	3.67 (8H, m)	3.61 (4H, m)	3.55 (4H, m)	7.47-7.84 (8H, m)	29.4, 29.5 (SCH <sub>2</sub> ), 42.7 (ClCH <sub>2</sub> ), 68.6-71.0 (OCH <sub>2</sub> ), 127.4, 128.1 (CH <sub>ar</sub> ), 139.7 (C <sub>ar</sub> ), 153.7 (C <sub>ar</sub> ),
<b>7</b>	3.92 (12H, m)	3.84 (8H, m)	3.63 (8H, m)	3.57 (4H, t, $J=6.5$ )	7.44-7.84 (12H, m)	29.4, 29.5 (SCH <sub>2</sub> ), 42.7 (ClCH <sub>2</sub> ), 69.2-71.0 (OCH <sub>2</sub> ), 127.3, 128.1 (CH <sub>ar</sub> ), 139.7 (C <sub>ar</sub> ), 153.6 (C <sub>ar</sub> )
<b>8</b>	3.89 (16H, m)	3.81 (10H, m)	3.62 (10H, m)	3.57 (4H, t, $J=6.5$ )	3.26-7.78 (16H, m)	29.4, 29.5 (SCH <sub>2</sub> ), 42.7 (ClCH <sub>2</sub> ), 69.2-71.0 (OCH <sub>2</sub> ), 127.4, 128.1 (CH <sub>ar</sub> ), 139.6 (C <sub>ar</sub> ), 153.6 (C <sub>ar</sub> )

Les caractéristiques physiques et les pics moléculaires de ces produits sont rapportés dans le tableau II.

TABLEAU II Caractéristiques physiques des produits 5 - 8

Produits	Rdt %	F°C	Formule Brute	MH <sup>+</sup>
5	15	Huile	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	407
6	28	248-250	C <sub>28</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> S <sub>4</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub>	671
7	33	99-101	C <sub>40</sub> H <sub>44</sub> N <sub>6</sub> S <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	935
8	26	95-97	C <sub>52</sub> H <sub>56</sub> N <sub>8</sub> S <sub>8</sub> O <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub>	1199

Dans le but d'isoler de nouveaux macrocycles issus de condensation [2+2] et / ou [1+1], nous avons envisagé d'augmenter la chaîne de l'espacer éthylénoxy. Ainsi, lorsqu'on a fait réagir le dichlorotriéthylèneglycol **3** avec le composé **1** dans les mêmes conditions opératoires que précédemment, il nous a été possible, d'isoler les produits **9-11** identifiés par voie spectroscopique après séparation par chromatographie sur colonne de silice (Schéma 2).

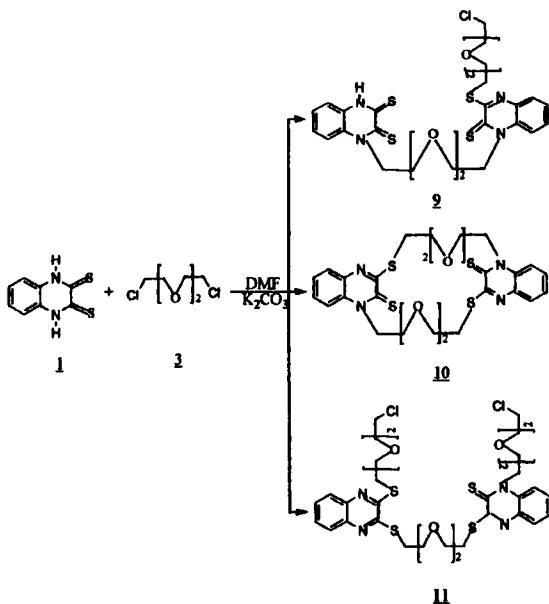


SCHÉMA 2

Le dépouillement de ces spectres montre que le composé **9** résulte à la fois d'une alkylation sur l'atome de soufre et du regroupement par la chaîne éthérée des deux atomes d'azote en position 4 de deux molécules de **1**, alors que le composé **11** est obtenu suite aux regroupements des atomes de soufre et aux alkylations de l'azote de l'une et du soufre de l'autre de deux molécules de **1**.

L'ensemble des données spectrales est rassemblé dans le tableau III.

L'ensemble des caractéristiques physiques de ces produits est regroupé dans le tableau IV.

A la lumière de ces derniers résultats, nous avons isolé dans ces conditions, seulement des macrocycles issus de condensation [2+2], probablement à cause de la longueur de la chaîne du polyéthylèneglycol utilisé. Aussi, pour remédier à cet inconvénient, nous avons fait réagir la quinoxaline-2, 3- dithione **1** avec le dichlorotétrahydroéthylèneglycol **4** possédant une plus longue chaîne (Schéma 3).

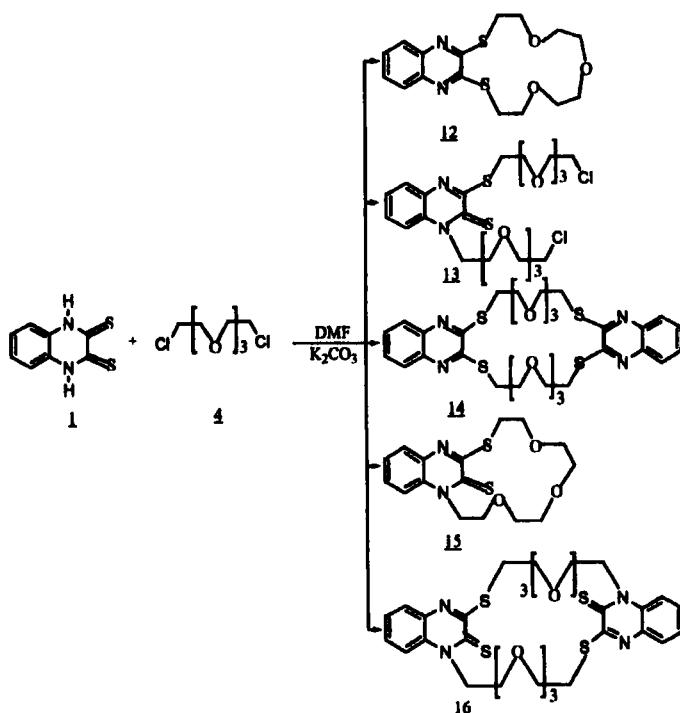


SCHÉMA 3

TABLEAU III Données spectrales des produits 9-11

	NCH <sub>2</sub>	SCH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> O	CH <sub>2</sub> O-CH <sub>2</sub>	OCH <sub>2</sub>	CICH <sub>2</sub>	NH	CHar	RMN <sup>13</sup> C
<b>9</b>	<b>4.36</b>	<b>3.71</b>	<b>3.61</b>	<b>3.54</b>	<b>3.49</b>	<b>3.47</b>	<b>11.71</b>	<b>7.05-7.61</b>	<b>28.7 (SCH<sub>2</sub>), 42.4 (CH<sub>2</sub>Cl), 42.8, 43.0 (NCH<sub>2</sub>), 67.7-72.7 (OCH<sub>2</sub>), 114.7-124.1 (CH<sub>ar</sub>), 124.2, 124.8 (C<sub>ar</sub>), 126.8, 128.1 (CH<sub>ar</sub>), 131.0-158.8 (C<sub>ar</sub>),</b>
(2H, t, J=5,3)	(2H, t, J=6,5)	(4H, m)	(8H, m)	(4H, m)	(2H, m)		(8H, m)		
<b>4.26</b>									
(2H, t, J=5,2)									
<b>10</b>	<b>4.45</b>	<b>3.96</b>	<b>3.71</b>	<b>3.65</b>	<b>3.53</b>			<b>7.05-7.61</b>	<b>28.1-29.7 (SCH<sub>2</sub>), 42.7 (CH<sub>2</sub>Cl), 67.9-71.4 (OCH<sub>2</sub>), 114.6-128.0 (CH<sub>ar</sub>), 139.7 (C<sub>ar</sub>), 155.0 (C<sub>ar</sub>)</b>
(2H, t, J=5,3)	(4H, t, J=6,5)	(4H, m)	(8H, m)	(4H, m)					
<b>4.67</b>									
(2H, t, J=5,2)									
<b>4.36</b>	<b>3.82</b>	<b>3.64</b>	<b>3.52</b>		<b>3.46</b>	<b>3.44</b>		<b>7.20-7.72</b>	<b>28.7 (SCH<sub>2</sub>), 42.4 (CH<sub>2</sub>Cl), 42.8, 43.0 (NCH<sub>2</sub>), 67.7-72.7 (OCH<sub>2</sub>), 114.7-124.1 (CH<sub>ar</sub>), 124.2, 124.8 (C<sub>ar</sub>), 126.8, 128.1 (CH<sub>ar</sub>), 131.0-158.8 (C<sub>ar</sub>),</b>
(2H, t, J=5,3)	(6H, m)	(6H, m)	(12H, m)	(6H, m)	(4H, m)		(8H, m)		
<b>11</b>									

TABLEAU IV Caractéristiques physiques des produits 9 – 11

	R <sub>dif</sub> %	F °C	Formule brute	MH <sup>+</sup>
<b>9</b>	17	198 décompose	C <sub>28</sub> H <sub>33</sub> N <sub>4</sub> S <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Cl	653
<b>10</b>	26	168–170	C <sub>28</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> S <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	617
<b>11</b>	33	huile	C <sub>34</sub> H <sub>44</sub> N <sub>4</sub> S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub>	803

Parmi les nombreux produits formés au cours de la réaction et mis en évidence par CCM, nous avons isolé et séparé après chromatographie sur colonne de silice, en utilisant comme éluant un mélange d'acétate d'éthyle et d'hexane dans des proportions de 30 : 70, cinq produits.

Les structures des composés **12–16**, ont été identifiées sur la base des données spectrales RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, IR et Masse.

Les spectres de masse indiquent que deux d'entre eux résultent d'une condensation [1+1] (MH<sup>+</sup> : m / z : 353), deux autres provenant de cyclisation [2+2] (MH<sup>+</sup> : m / z : 705) et le dernier est issu des alkylations de l'azote en position 1 et du soufre en position 3 de la quinoxaline-2, 3-dithione **1**.

Les isomères de cyclisation [1+1] se différencient par les sites d'alkylation. Dans le premier composé **12**, la chaîne éthérée relie les atomes de soufre alors, que dans l'autre isomère **15**, celle-ci regroupe les atomes de soufre et d'azote respectivement en position 2 et 4 du cycle quinoxaline.

Les deux autres isomères de cyclisation [2+2] se distinguent également par les sites d'alkylation. En effet, dans le composé **14** les chaînes polyéthérées regroupent les atomes de soufre alors, que dans le cas du composé **16**, de structure dissymétrique, ces chaînes relient les atomes de soufre et d'azote de deux molécules de **1**.

Le tableau V regroupe les données spectrales RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C des composés **12–16**.

Les spectres IR des produits **12–16** montrent, en particulier, la disparition de la bande large d'absorption caractéristique du groupement NH, et l'apparition de bandes fines et intenses entre 2800–3000 cm<sup>-1</sup> attribuables aux différents groupements méthylènes correspondant à ces molécules.

L'ensemble des caractéristiques physiques de ces produits est regroupé dans le tableau VI.

Par ailleurs, une analyse cristallographique par diffraction aux rayons X, a permis de confirmer la structure du composé **12** (Fig : 1).

TABLEAU V Données spectrales des produits 12-16

	<i>NCH<sub>2</sub></i>	<i>SCH<sub>2</sub></i>	<i>CH<sub>2</sub>O</i>	<i>CH<sub>2</sub>-OCH<sub>2</sub></i>	<i>OCH<sub>2</sub></i>	<i>CiCH<sub>2</sub></i>	<i>CHar</i>	<i>RMN</i> <sup>13</sup> <i>C</i>
<b>12</b>	3,84 (4H, t, J=6,2)	3,69 (4H,m)	3,62 (8H,m)				7,40-7,80 4H,m)	29,8 (SCH <sub>2</sub> ), 69,2-70,7 (OCH <sub>2</sub> ), 127,3, 127,8 (CH <sub>ar</sub> ), 139,7 (C <sub>ar</sub> ), 154,0 (C <sub>ar</sub> ).
<b>13</b>	4,48 (2H, t, J=5,3)	3,91 (2H, t, J=6,2)	3,67 (4H,m)	3,54 (8H,s)	3,51 (4H,m)	3,44 (4H,m)	7,06-7,63 (4H,m)	29,2 (SCH <sub>2</sub> ), 43,3 (CH <sub>2</sub> Cl), 43,6 (NCH <sub>2</sub> ), 66,3-72,8 (OCH <sub>2</sub> ), 114,9-125,4 (CH <sub>ar</sub> ), 126,6 (C <sub>ar</sub> ), 126,9-128,2 (CH <sub>ar</sub> ), 138,8-155,0 (C <sub>ar</sub> ).
					3,64 (8H,s)			
<b>14</b>	3,81 (8H,t, J=6,5)		3,68 (16H,s)		3,53 (8H,t, J=5,3)		7,42-7,79 (8H,m)	29,8 (SCH <sub>2</sub> ), 69,4-70,7 (OCH <sub>2</sub> ), 127,4, 127,8 (CH <sub>ar</sub> ), 139,6 (C <sub>ar</sub> ), 154,0 (C <sub>ar</sub> ).
<b>15</b>	4,61 (2H,t, J=5,3)	3,86 (2H,t, J=6,4)	3,68 (4H,m)	3,61 (8H,s)			7,39-7,79 (4H,m)	28,1 (SCH <sub>2</sub> ), 42,7 (NCH <sub>2</sub> ), 69,0-71,3 (OCH <sub>2</sub> ), 126,5- 127,9 (CH <sub>ar</sub> ), 137,7-153,5 (C <sub>ar</sub> ).
<b>16</b>	4,27 (2H,t, J=5,2)	3,78 (4H,t, J=6,5)	3,65 (4H,m)	3,54 (16H,m)	3,51 (4H,m)		7,10-7,64 (8H,m)	28,0-29,4 (SCH <sub>2</sub> ), 42,3, 42,8 (NCH <sub>2</sub> ), 66,3-71,2 (OCH <sub>2</sub> ), 114,6-128,1 (CH <sub>ar</sub> ), 130,9-158,8 (C <sub>ar</sub> ).
					4,49 (2H,t, J=5,3)			

FIGURE 1 ORTEP du composé 12

TABLEAU VI Caractéristiques physiques des produits 12 – 16

Produits	Rdt %	F °C	Formule brute	MH <sup>+</sup>
12	26	95–97	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	353
13	15	131–133	C <sub>24</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub>	583
14	21	huile	C <sub>32</sub> H <sub>40</sub> N <sub>4</sub> S <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	705
15	23	huile	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	353
16	11	huile	C <sub>32</sub> H <sub>40</sub> N <sub>4</sub> S <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	705

Les données du cristal et les conditions expérimentales<sup>15–17</sup> sont rassemblées dans le tableau VII.

Au cours de ce travail, il nous a été possible de synthétiser de nouveaux systèmes macrocycliques polyéthérés susceptibles de se complexer à l'intérieur de la cavité de coordination formée par les ponts polyéthérés et le ou (les) système(s) quinoxaline(s) dont les applications synthétiques peuvent être très étendues.

TABLEAU VII Crystallographic data

<i>Crystal data</i>	
Formula	$C_{18}H_{20}N_2O_3S_2$
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
$a[\text{\AA}]$	9.6470(4)
$b[\text{\AA}]$	10.1984(6)
$c[\text{\AA}]$	10.2647(5)
$\alpha[^{\circ}]$	73.204(3)
$\beta[^{\circ}]$	63.718(3)
$\gamma[^{\circ}]$	81.950(3)
$V[\text{\AA}^3]$	866.77(8)
Z	2
$\mu (M0\text{-}K_{\alpha}) [\text{cm}^{-1}]$	
<i>Data collection</i>	
T[K]	298
Scan mode	$\phi$ (CCD diffractometer)
$2\theta_{\text{max}}[^{\circ}]$	52.7
Measured refl.	5632
Unique refl.	3148
Absorption correction	none
<i>Structure refinement</i>	
Ref. Parameters	208
Refl. Used for ref. ( $I > 3\sigma(I)$ )	2710
H atoms	included not refined
R	0.045
$R_w$	0.045
W	$1/p(F)$
$(\text{Shift/e.s.d.})_{\text{max}}$	0.003
Goodness of fit	0.97
$\Delta\rho_{\text{fin}} (\text{max/min}) [e \text{ \AA}^{-3}]$	0.52/-1.45
<u>_refine_1s_weighting_details: <math>(s^2(Fo^2) + 0.03000 * Fo^2)^{-1}</math></u>	

Nous avons noté toutefois que la condensation des dichloropolyéthylène neglycols **2 – 4** avec la quinoxaline –2, 3- thione **1** est sensible à la nature du dichloropolyéthylène neglycol utilisé. En effet, celle-ci conduit dans tous les cas à côté des composés alkylés aux produits issus de cyclisation [3+4] et [2+3] dans le cas du **2**, [2+2] et [2+2] plus [1+1] pour **3** et **4** respectivement.

Une étude de complexation des nouveaux macrocycles ainsi préparés est en cours de réalisation.

## Partie expérimentale

### Généralités

Les points de fusion ne sont pas corrigés. Les spectres de RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ont été enregistrés sur l'appareil Bruker AC- 250 (250 MHz). Les spectres de masse ont été effectués avec un NERMAG R 10- 10C par (IE). Les spectres IR ont été réalisés sur un spectromètre PERKIN ELMER 1760 X..

### Synthèse des composés polyéthérés **5–16**

Alkylation de la quinoxaline –2, 3- dithione **1** par les dichloropolyéthylène glycols **2–4**.

### Mode opératoire général

A 0.008 mole de **1** et 0.032 mole de dichlorodi (tri ou tétra) éthylène glycol **2** (**3** ou **4**), dans 30 ml de DMF, on ajoute 0.032 mole de carbonate de potassium et 0.001 mole de tétra n-butyl d'ammonium le mélange est laissé sous agitation énergétique pendant 48 h. Après filtration de la solution le solvant est évaporé sous pression réduite et le résidu est chromatographié sur colonne de silice (éluant : hexane / acétate d'éthyle : 70/30).

Caractéristiques physiques et spectrale des composés **5–8** (voir tableau I et II).

Caractéristiques physiques et spectrale des composés **9–11** (voir tableau III et IV).

Analyse élémentaire du composé **7** ( $\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{N}_6\text{S}_6\text{O}_4\text{Cl}_2$ ):

Calculé % C : 51,34, % H : 4,71, % N : 8,98, % Cl : 7,49.

Trouvée % C : 51,21, % H : 4,66, % N : 8,67, % Cl : 7,41

Analyse élémentaire du composé **8** ( $\text{C}_{52}\text{H}_{56}\text{N}_8\text{S}_8\text{O}_5\text{Cl}_2$ ):

Calculé % C : 52,09, % H : 4,68, % N : 9,35, % Cl : 5,84.

Trouvée % C : 51,98, % H : 4,59, % N : 9,13, % Cl : 5,77.

Caractéristiques physiques et spectrale des composé 12-16 (voir tableau V et VI).

Analyse élémentaire du composé 10(C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>S<sub>4</sub>O<sub>4</sub>):

Calculé % C : 54,46, % H : 5,19, % N : 9,08.

Trouvée % C : 54,16, % H : 5,10, % N : 8,98.

Analyse élémentaire du composé 14(C<sub>32</sub>H<sub>40</sub>N<sub>4</sub>S<sub>4</sub>O<sub>6</sub>):

Calculé % C : 54,40, % H : 5,67, % N : 7,94.

Trouvée % C : 54,37, % H : 5,67, % N : 7,87.

Analyse élémentaire du composé 15(C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>):

Calculé % C : 54,39, % H : 5,67, % N : 7,93.

Trouvée % C : 54,29, % H : 5,61, % N : 7,82.

### ***Remerciements***

Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet d'appui à la recherche scientifique (PARS – Chimie 015).

### ***Références***

- [1] C.J. Pederson, *J. Am. Chem.*, **92**, 391 (1970).
- [2] C.J. Pederson, *Federation Proceeding.*, **27**, 1305 (1968).
- [3] D.H. Bush, *Acc. Chem. Res.*, **11**, 392 (1978).
- [4] L. Mandolini, B. Masci, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 7709 (1977).
- [5] J.S. Bradshaw et J.Y.K. Hui, *J. Heterocycl. Chem.*, **11**, 649 (1974).  
J.R. Dann, P.P. Chiesa et J.W. Gates, *J. Org. Chem.*, **26**, 1991 (1961).  
C.J. Pederson, *J. Org. Chem.*, **36**, 254 (1971).
- [6] J.J. Christian, D.J. Eatough et R.M. Izatt, *Chem. Rev.*, **74**, 351 (1974).  
J.S. Bradshaw, G.E. Maas, R.M. Izatt, J.J. Christian *Chem. Rev.*, **79**, 37 (1979).
- [7] N.H. Ahabchane, E.M. Essassi, J. Bellan, L. Lopez et L. Lamande, *Phosphorus, Sulfur, Silicon*, sous presse 2001.
- [8] Van Veggel, M. Bos, S. Harkema, H. Van de Bovekang, W. Verboon, D.N. Reinhould, *J. Org. Chem.*, **56**, 225 (1991).
- [9] G.L. Rothermel, Jr. Lain Miao, A.L. Hill, S.C. Jackets, *Inorg. Chem.*, **31**, 4854 (1992).
- [10] A. Basak et J. Chandra Shain, *Tetrahedron lett.*, **39**, 3029 (1998).
- [11] C.J. Pederson, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 7017 (1967).
- [12] D.J. Gram et S.P. Ho., *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2998 (1986).
- [13] R.R.M. Izatt, G.C. Lindh, G.A. Clark, Y. Nakatsuji, J.S. Bradshaw, J.D. Lambard, J.J. Christensen, *J. Memb. Sci.*, **31**, 1978.
- [14] A.M. Costero et S. Rodriguez., *Tetrahedron lett.*, **33**, 623 (1992).
- [15] S. Mackay, C.J. Gilmore, C. Edwards, N. Stewart, K. Shankland, Computer Program for the solution and Refinement of Crystal Structures. Nonius, The Netherlands, MacScience, Japan The University of Glasgow (1999).
- [16] C.K. Jonhson ORTEP-II. A. Fortan Therma-Ellipsoid Plot Program. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA (1976).
- [17] Z. Otwinowski et W. Minor In Methods in Enzymology, 276, Edited by C.W. Carter, Jr et R.M. Sweet, New York: Academic Press., 307, 1997.