

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 SYSTEMES CONDENSES RENFERMANT LE 1,2,4-TRIAZOLE, LA 1,3-THIAZINE, LA 1,3-THIAZEPINE ET LA 1,3,5,7-DITHIADIAZOCINE

F. Lazrak^a; E. M. Essassi^a; Y. Kandri Rodi^b; K. Misbahi^b; M. Pierrot^c

^a Laboratoire de Chimie Organique Hétérocyclique, Faculté des Sciences, Université Mohamed V, Rabat, Maroc ^b Laboratoire de Chimie Organique, Faculté des Sciences et Techniques Fès-Saïss, Maroc ^c et Laboratoire de Bioinorganique Structurale, Université Aix-Marseille, Marseille, France

Online publication date: 16 August 2010

To cite this Article Lazrak, F. , Essassi, E. M. , Rodi, Y. Kandri , Misbahi, K. and Pierrot, M.(2004) 'SYNTHESE DE NOUVEAUX SYSTEMES CONDENSES RENFERMANT LE 1,2,4-TRIAZOLE, LA 1,3-THIAZINE, LA 1,3-THIAZEPINE ET LA 1,3,5,7-DITHIADIAZOCINE', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 179: 9, 1799 — 1808

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426500490466526

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426500490466526>

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 SYSTEMES CONDENSES RENFERMANT LE 1,2,4-TRIAZOLE, LA 1,3-THIAZINE, LA 1,3-THIAZEPINE ET LA 1,3,5,7-DITHIADIAZOCINE

*F. Lazrak,^a E. M. Essassi,^a Y. Kandri Rodi,^b K. Misbahi,^b
et M. Pierrot^c*

*Laboratoire de Chimie Organique Hétérocyclique, Faculté des
Sciences, Université Mohamed V, Rabat, Maroc;^a Laboratoire de
Chimie Organique, Faculté des Sciences et Techniques Fès-Saïss,
Maroc;^b et Laboratoire de Bioinorganique Structurale,
Université Aix-Marseille, Marseille, France^c*

(Received July 22, 2003; accepted January 22, 2004)

Une nouvelle voie de synthèse de systèmes hétérocycliques soufrés possédant le motif 1,2,4-triazole a été décrite. La réaction mise au point repose sur des conditions de la catalyse par transfert de phase solide-liquide.

Mots-clés: 1,2,4-Triazole-5-thione; 1,3,5,7-dithiadiazocine; catalyse par transfert de phase; rayons-X; thiazépine; thiazine

In this article, we described a novel route to heterocyclic systems derived from 1,2,4-triazole. The reactions were performed in heterogenous media using a phase transfer conditions.

Keywords: 1,2,4-Triazole-5-thione; 1,3,5,7-dithiadiazocine; phase transfer catalysis; thiazepine; thiazine; X-ray

INTRODUCTION

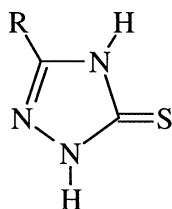
La synthèse de systèmes hétérocycliques dérivés de la 1,2,4-triazole-5-thione a souvent suscité l'engouement des chercheurs. En effet, des études ont montré que de tels composés sont largement impliqués

Ce travail a été réalisé dans le cadre du Pôle Pharmacochimie.

Address correspondence to E. M. Essassi, Laboratoire de Chimie Organique Hétérocyclique, Faculté des Sciences, Université Mohamed V, Rabat, Maroc. E-mail: essassi@fsr.ac.ma

dans plusieurs domaines aussi importants que variés telles que la pharmacologie,¹⁻³ l'agriculture^{4,5} et l'industrie.^{6,7}

Dans le présent mémoire et dans le but de synthétiser de nouveaux systèmes hétérocycliques renfermant un noyau triazolique, nous avons examiné la condensation de différents agents alkylants avec les 3-alkyl(phényl)-1,2,4-triazole-5-thiones: **1-3**.



- 1** : R = H
2 : R = CH₃
3 : R = Ph

L'importance thérapeutique de l'alkyl, aryl ou acyl mercapto-1,2,4-triazole est désormais bien établie. Plusieurs dérivés du mercapto triazole présentent des activités biologiques, notamment contre la tuberculose;⁸ ils sont utilisés comme agents anticoccidial pour les poulets⁹ et comme agents antibactériens¹⁰ dans la céphalosporine.

Vu l'intérêt que présente ce type de composés, l'alkylation de la 1,2,4-triazole-5-thione a été largement décrite dans la littérature¹¹⁻¹⁵ et selon les conditions opératoires utilisées, différents résultats sont obtenus.

Dans le cadre de nos recherches sur l'utilisation de la catalyse par transfert de phase (CTP) en synthèse hétérocyclique¹⁶⁻²⁰ et compte tenu de l'intérêt pharmacologique et agrochimique que présentent les dérivés de la 1,2,4-triazole-5-thione, nous avons étudié dans le présent mémoire, les réactions d'alkylation des composés **1-3** avec les 1, n-dibromoalcanes (n = 1, 2, 3, 4) dans le DMF en utilisant le bicarbonate de potassium comme base et le chlorure de benzyl triéthylammonium comme catalyseur.

RESULTATS ET DISCUSSION

Action des Dibromoalcanes Sur les 3-Alkyl(phényl)-1,2,4-triazole-5-thiones

La réaction d'alkylation des composés **1-3** par 1/2 équivalent du 1, n-dibromoalcane (n = 1, 2, 3, 4) utilisée dans les conditions de la CTP, à température ambiante, permet d'accéder à des produits de type 1,n-bis[5-mercapto-3-alkyl(phényl)-1,2,4-triazolyl]alcane **4-6** (Schéma 1) avec des rendements satisfaisants (partie expérimentale).

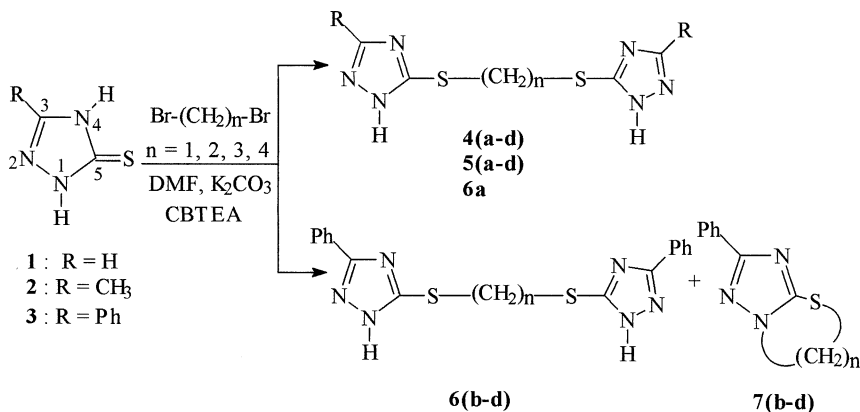


SCHÉMA 1

Dans tous les cas, lorsque $n = 1$ (dibromométhane), la réaction conduit, aux composés ouverts 4–6, mais lorsque $n \geq 2$ on remarque que les résultats obtenus dépendent de la nature du substituant R. En effet, lorsque R = H, CH_3 , un seul produit de type 1, *n*-bis(5-mercapto-3-alkyl-1,2,4-triazolyl)alcane 4, 5 est obtenu. Lorsque R = C_6H_5 , à côté des composés 1, *n*-bis(5-mercapto-3-phényl-1,2,4-triazolyl)alcane 6(b–d), nous avons isolé les composés bicycliques de type 3-phényl-1,2,4-triazolo[3,2-*b*] [1,3]thiazoline (thiazine et thiazépine) 7(b–d) ($n = 2, 3, 4$). Les structures des composés 7(b–d) ont été établies sans ambiguïté grâce aux résultats de la littérature, en effet, il a été montré que l'atome de soufre est responsable de la première attaque nucléophile²¹ et c'est la réactivité des azotes $\text{N}_1\text{—H}$ et $\text{N}_4\text{—H}$ qui détermine la structure du composé isolé, cette réactivité dépend de la nature du substituant en position 3 du noyau triazolique,²² de l'effet du solvant^{23,24} ainsi que de la température du milieu réactionnel.¹³ D'autre part, des études très récentes ont montré que l'alkylation de la 3-phényl-1,2,4-triazole-5-thione par le dichlorotriéthylène glycol, montre que c'est l'azote N_1 et l'atome de soufre qui sont engagés dans ce type de réaction grâce à une étude cristallographique du composé bicyclique obtenu.²⁵

Les structures des composés 4–7 sont confirmées également, grâce aux données spectrales (RMN ^1H , ^{13}C et spectrométrie de masse).

Notons que l'action du 1,2-dibromoéthane, en quantité stoechiométrique, sur les produits 1 et 2 dans les mêmes conditions que précédemment (CTP liquide-solide), nous a permis d'aboutir directement aux composés bicycliques correspondants de type 3-alkyl-5,6-dihydrothiazolo [3,2-*b*]-1,2,4-triazole 8, 9 (Schéma 2), 2 résultats qui sont en bon accord avec la littérature.²⁶

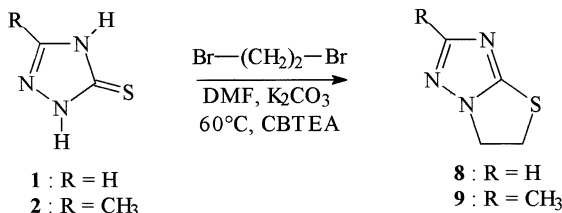


SCHÉMA 2

Condensation du 1,1-Bis(5-mercapto-3-phényl-1,2,4-triazolyl)-méthane avec le Dibromométhane

La condensation des 1,n-dibromoalcanes avec les systèmes bishétérocycliques s'avère d'une grande importance dans la mesure où elle conduit à des systèmes qui présentent l'enchaînement $-\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{N}-$.²⁷

Pour notre part, nous avons étudié l'action du dibromométhane, en quantité stoechiométrique sur le composé **6a** préparé précédemment dans les conditions de la catalyse par transfert de phase. La réaction nous a permis d'accéder au produit **10**, avec un rendement satisfaisant (Schéma 3).

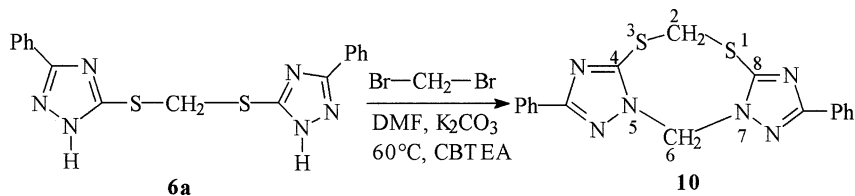


SCHÉMA 3

La structure du composé **10** a été déterminée par les données spectrales (RMN ^1H et spectrométrie de masse) et par une étude cristallographique (Figure 1). La structure cristalline de ce produit montre bien que la réaction de condensation est régiospécifique et qu'elle s'effectue sur les azotes N_1 et N'_1 des deux cycles triazoliques: ceci peut trouver une explication dans le fait qu'une amine secondaire est plus facilement quaternisable qu'une amine tertiaire.

Le composé **10** cristallise dans le système triclinique. La détermination et l'affinement de la structure sont conduits dans le groupe d'espace $\text{P} - 1$. Les paramètres de la maille sont: $a = 6.6159(7)$; $b = 8.5065(1)$; $c = 9.468(1)$; $\alpha = 88.57(6)$; $\beta = 72.53(9)$; $\gamma = 80.89(4)$.

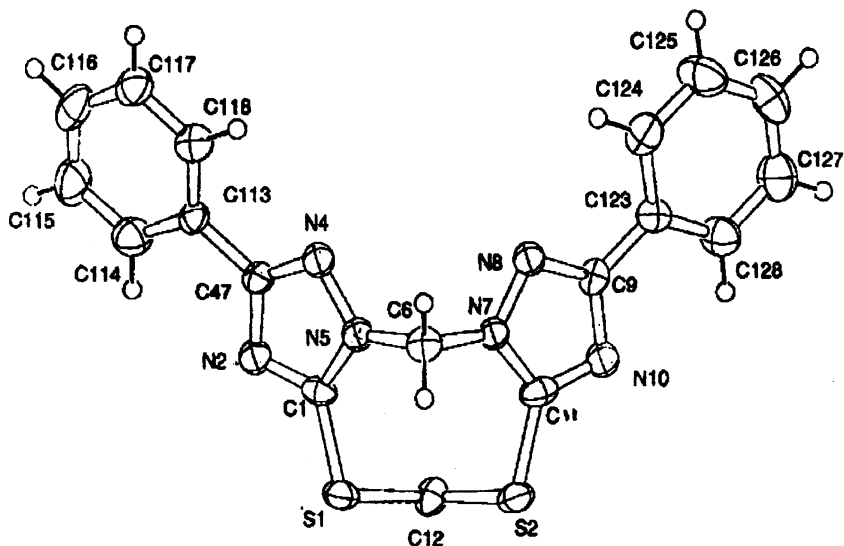


FIGURE 1 Structure du produit 10 par la diffraction aux rayons X.

CONCLUSION

L'étude de la réactivité des 3-alkyl(phényl)-1,2,4-triazole-5-thione avec les 1,n-dibromoalcanes ($n = 1, 2, 3, 4$) dans le diméthylformamide, en présence de carbonate de potassium nous a permis d'accéder aux résultats suivants:

1. L'utilisation de 1/2 équivalent d'agent alkylant, nous a permis d'isoler les composés 1,n-bis [5-mercapto-3-alkyl(phényl)-1,2,4-triazolyl]alcanes. Cependant lorsque $R = C_6H_5$, en plus de ce dernier composé et selon la valeur de n , il nous a été possible d'obtenir un autre produit bicyclique de type thiazolo[3,2-b]-1,2,4-triazole, triazolo[3,2-b][1,3]thiazine, triazolo[3,2-b][1,3]thiazépine.
2. L'utilisation d'une quantité stoechiométrique ou d'un excès du 1,2-dibromoéthane pour $R = H, CH_3$, nous a permis d'obtenir un seul composé de type 2-alkyl-5,6-dihydro thiazolo [3, 2-b]-1, 2, 4-triazole ou le 2-méthyl-5,6-dihydro-triazolo[3,2-b]-1,2,4-triazole.
3. L'action du dibromométhane sur le 1,1-bis(5-mercapto-3-phényl-1,2,4-triazolyl)méthane conduit à un composé majoritaire dont la structure a été confirmée par diffraction aux rayons X.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion ont été déterminés, en capillaire, sur un appareil électrothermal. Les spectres RMN¹H et ¹³C ont été enregistrés sur un appareil Bruker AC-250 (250 MHz), les déplacements chimiques sont donnés en ppm par rapport au TMS, les spectres de masse (32, 44 MHz) ont été réalisés sur un appareil Varian 311A. Les analyses élémentaires ont été effectuées par le service Commun de Microanalyses à l'Ecole de Chimie de Toulouse, RX: diffractomètre Euraf Nonius CCD.

4-7: Mode Opératoire Général

A 0.008 mole de la thione **1-3** dans 40 ml de DMF, on ajoute 0.016 mole de K₂CO₃ et 0.0008 mole de chlorure de benzyltriéthylammonium (CBTEA). Le mélange est agité pendant 10 minutes; une solution d'agent alkylant (0.004 mol dans 1 ml de DMF) est alors ajoutée. L'agitation est maintenue pendant 24 heures à température ambiante; on filtre et on concentre à sec. Le résidu obtenu est recristallisé dans l'éthanol.

1,1-Bis[5-mercapto-3-H-1,2,4-triazolyl]méthane: 4a

Rdt.: 60%; F(°C) = 120–121 (éthanol).

C₅H₆N₆S₂. cal.: C 28.04; H 2.80; N 39.25. Tr.: C 27.98; H 2.88; N 39.40.

RMN ¹H (DMSO-d₆) δ(ppm): 3.85 (s, 2H, S-CH₂); 8.49 (s, 2H, HC=N).

RMN ¹³C (DMSO-d₆) δ(ppm): 34.6 (S-CH₂); 141.1 (HC=N); 156.1 (C_q).

Spectre de masse (I. E): m/z = 214 (M⁺).

1,2-Bis[5-mercapto-3-H-1,2,4-triazolyl]éthane: 4b

Rdt. 50%; F(°C) = 194–195 (éthanol).

RMN ¹H (DMSO-d₆) δ(ppm): 3.42 (s, 4H, S-CH₂); 8.48 (s, 2H, HC=N).

RMN ¹³C (DMSO-d₆) δ(ppm): 31.4 (S-CH₂); 146.0 (HC=N); 154,6 (C_q).

Spectre de masse (I. E) : m/z = 228 (M⁺).

1,3-Bis[5-mercapto-3-H-1,2,4-triazolyl]propane: 4c

Rdt. 38%; F(°C) = 222–223 (éthanol).

RMN ¹H (DMSO-d₆) δ(ppm): 2.03 (t, 2H, S-CH₂-CH₂, ²J_{H-H} = 6,8 Hz); 3.18 (t, 4H, S-CH₂, ²J_{H-H} = 6,8); 8.39 (s, 2H, HC=N).

RMN ¹³C (DMSO-d₆) δ(ppm): 29.4 (C-CH₂-C); 31.1 (S-CH₂); 146.4 (HC=N); 155.2 (C_q).

Spectre de masse (I. E): m/z = 242 (M⁺).

1,4-Bis[5-mercapto-3-H-1,2,4-triazolyl]butane: 4d

Rdt. 26%; F(°C) = 248–249 (éthanol).

RMN ^1H (DMSO- d_6) δ (ppm): 1.74 (m_{large} , 4H, S-CH $_2$ -CH $_2$); 3.09 (m_{large} , 4H, S-CH $_2$ -CH $_2$); 8.38 (s, 2H, HC=N).

RMN ^{13}C (DMSO- d_6): 28.3 (S-CH $_2$ -CH $_2$); 30.8 (S-CH $_2$ -CH $_2$); 146.5 (HC=N); 156.4 (Cq).

Spectre de masse (I.E): m/z = 256 (M^+).

1,1-Bis[5-mercapto-3-méthyl-1,2,4-triazolyl]méthane: 5a

Rdt. 82%; F(°C) = 243–244 (éthanol).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_6\text{S}_2$ calc.: C 34.71; H 4.13; N 34.71. Tr.: C 34.73; H 4.28; N 34.60. RMN ^1H (DMSO- d_6) δ (ppm): 2.31 (s, 6H, CH $_3$); 4.73 (s, 2H, S-CH $_2$).

RMN ^{13}C (DMSO- d_6) δ (ppm): 11.8 (CH $_3$); 32.3 (S-CH $_2$); 154.6 (C $_3$ -CH $_3$); 156.82 (C $_5$: triazole).

Spectre de masse (I.E): m/z = 242 (M^+).

1,2-Bis[5-mercapto-3-méthyl-1,2,4-triazolyl]éthane: 5b

Rdt. 70%; F(°C) = 244–245 (éthanol).

RMN ^1H (DMSO- d_6) δ (ppm): 2.30 (s, 6H, CH $_3$); 3.31 (s, 4H, S-CH $_2$).

RMN ^{13}C (DMSO- d_6) δ (ppm): 11.8 (CH $_3$); 31.4 (S-CH $_2$); 154.69 (C $_3$ -CH $_3$); 156.82 (C $_5$: triazole).

Spectre de masse (I.E): m/z = 256 (M^+).

1,3-Bis[5-mercapto-3-méthyl-1,2,4-triazolyl]propane: 5c

Rdt. 55%; F(°C) = 266–267 (éthanol).

RMN ^1H (DMSO- d_6) δ (ppm): 2.09 (t, 2H, S-CH $_2$ -CH $_2$, $^2J_{\text{H-H}}$ = 6, 7Hz); 2.31 (s, 6H, CH $_3$); 3.12 (t, 4H, S-CH $_2$, $^2J_{\text{H-H}}$ = 6, 7Hz).

RMN ^{13}C (DMSO- d_6) δ (ppm): 11.8 (CH $_3$); 29.4 (C-CH $_2$ -C); 30.2 (s, S-CH $_2$); 154.6 (C $_3$ -CH $_3$); 156.9 (C $_5$: triazole).

Spectre de masse (I.E): m/z = 270 (M^+).

1,4-Bis[5-mercapto-3-méthyl-1,2,4-triazolyl]butane: 5d

Rdt. 40%; F(°C) = 299–300 (éthanol).

RMN ^1H (DMSO- d_6) δ (ppm): 1.72 (m_{large} , 4H, S-CH $_2$ -CH $_2$); 2.30 (s, 6H, CH $_3$); 3.04 (m_{large} , 4H, S-CH $_2$).

RMN ^{13}C (DMSO- d_6) δ (ppm): 11.8 (CH $_3$); 28.3 (S-CH $_2$ -CH $_2$); 29.9 (s, S-CH $_2$); 154.6 (C $_3$ -CH $_3$); 156.9 (C $_5$: triazole).

Spectre de masse (I.E): m/z = 284 (M^+).

1,1-Bis[5-mercapto-3-phényl-1,2,4-triazolyl]méthane: 6a

Rdt. 40%; F(°C) = 200–201 (éthanol).

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{S}_2$ calc.: C 55.74; H 3.83; N 22.95. Tr.: C 55.80; H 3.86; N 22.15.

RMN ^1H (DMSO- d_6) δ (ppm): 5.04 (s, 2H, S- CH_2); 7.48–8.16 (m, 10H, C_6H_5).

RMN ^{13}C (DMSO- d_6) δ (ppm): 35.2 (S- CH_2); 125.9; 128.9; 129.5 (C_6H_5); 155.0 (C_3 -Ph); 156.9 (C_5 : triazole).

Spectre de masse (I.E): $m/z = 366$ (M^+).

1,2-Bis[5-mercapto-3-phényl-1,2,4-triazolyl]éthane: 6b

Rdt. 45%; $F(^{\circ}\text{C}) = 214$ – 215 (éthanol).

RMN ^1H (DMSO- d_6) δ (ppm): 3.55 (s, 4H, S- CH_2); 7.45–7.96 (m, 10H, C_6H_5).

RMN ^{13}C (DMSO- d_6) δ (ppm): 31.7 (S- CH_2); 125.0; 128.43; 129.8 (C_6H_5); 154.9 (C_3 -Ph); 156.9 (C_5 : triazole).

Spectre de masse (I.E): $m/z = 380$ (M^+).

1,3-Bis[5-mercapto-3-phényl-1,2,4-triazolyl]propane: 6c

Rdt. 30%; $F(^{\circ}\text{C}) = 278$ – 279 (éthanol).

RMN ^1H (DMSO- d_6) δ (ppm): 2.10 (t, 2H, S- CH_2 - CH_2 , $^2J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz); 3.40 (t, 4H, S- CH_2 , $^2J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz); 7.40–8.00 (m, 10H, C_6H_5).

RMN ^{13}C (DMSO- d_6) δ (ppm): 29.5 (C- CH_2 -C); 30.2 (S- CH_2); 125.8; 128.8; 129.8 (C_6H_5); 153.9 (C_3 -Ph); 156.2 (C_5 : triazole).

Spectre de masse (I.E): $m/z = 394$ (M^+).

1,4-Bis[5-mercapto-3-phényl-1,2,4-triazolyl]butane: 6d

Rdt. 20%; $F(^{\circ}\text{C}) = 284$ – 285 (éthanol).

RMN ^1H (DMSO- d_6) δ (ppm): 1.84 (m, 4H, S- CH_2 - CH_2); 3.20 (m, 4H, S- CH_2); 7.37–8.03 (C_6H_5).

RMN ^{13}C (DMSO- d_6) δ (ppm): 28.2 (S- CH_2 - CH_2); 30.9 (S- CH_2); 125.8; 128.8; 129.7 (C_6H_5); 154.2 (C_3 -Ph); 156.1 (C_5 : triazole).

Spectre de masse (I.E): $m/z = 408$ (M^+).

2-Phényl-1,2,4-triazolo[3,2-b][1,3]-triazoline: 7b

Rdt. 26%; $F(^{\circ}\text{C}) = 122$ – 123 (éthanol).

RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 4.06 (t, 2H, S- CH_2 , $^2J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz); 4.42 (t, 2H, CH_2 -N, $^2J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz); 7.40–7.86 (m, 5H, C_6H_5).

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ (ppm): 34.0 (S- CH_2); 46.1 (N- CH_2); 126; 128; 129.9 (C_6H_5); 158.8 (C_5 : triazole); 166.2 (C_3 : triazole).

2-Phényl-1,2,4-triazolo[3,2-b][1,3]-thiazine: 7c

Rdt. 18%; $F(^{\circ}\text{C}) = 156$ – 157 (éthanol).

RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 2.4 (m, 2H, S- CH_2 - CH_2); 3.1 (m, 2H, S- CH_2); 4.3 (m, 2H, N- CH_2); 7.4–8.1 (m, 5H, C_6H_5).

Spectre de masse (I.E): $m/z = 217$ (M^+).

2-Phényl-1,2,4-triazolo[3,2-b][1,3]-triazepine: 7d

Rdt. 15%; F(°C) = 230–231 (éthanol).

RMN¹H (CDCl₃) δ(ppm): 1.81 (m, 2H, S—CH₂—CH₂); 2.04 (m, 2H, CH₂—CH₂—N); 2.74 (m, 2H, S—CH₂); 4.34 (m, 2H, N—CH₂); 7.3–8.04 (m, 5H, C₆H₅).

RMN¹³C (CDCl₃) δ(ppm): 26.6 (S—CH₂—CH₂); 31.8 (N—CH₂—CH₂); 32.4 (S—CH₂); 51.9 (N—CH₂); 126.1; 128.6; 129.2 (C₆H₅); 152.2 (C₅: triazole); 160.6 (C₃: triazole).

5,6-Dihydro-thiazolo[3,2-b]-1,2,4-triazole: 8

Rdt: 60%, huile.

RMN¹H (CDCl₃) δ(ppm): 3.92 (t, 2H, S—CH₂, ²J_{H-H} = 6.5 Hz); 4.32 (t, 2H, N—CH₂, ²J_{H-H} = 6.4 Hz); 7.81 (s, 1H, HC=N).

RMN¹³C (CDCl₃) δ(ppm): 34.1 (S—CH₂); 46.3 (N—CH₂); 157.0 (C₃: triazole); 158.8 (C₅: triazole).

2-Méthyl-5,6-dihydro-thiazolo[3,2-b]-1,2,4-triazole: 9

Rdt: 75%, huile.

RMN¹H (CDCl₃) δ(ppm): 2.32 (s, 3H, H₃C—C=N); 3.80 (t, 2H, S—CH₂, ²J_{H-H} = 6,6 Hz); 4.19 (t, 2H, N—CH₂, ²J_{H-H} = 6,6 Hz).

RMN¹³C (CDCl₃) δ(ppm): 13.7 (CH₃); 33.6 (S—CH₂); 46.4 (N—CH₂); 158.7 (C₃: triazole); 166.9 (C₅: triazole).

2,8-Diphényl-1,2,4-ditriazolo[2,3-g]-1,3,5,7-dithiadiazocine: 10

Mode opératoire. A 0.008 mole du 1,1-bis(5-mercapto-3-phényl-1,2,4-triazolyl)méthane **6a** et 0.008 mole du dibromométhane dans 50 ml de DMF, on ajoute 0.016 mole du carbonate de potassium et 0.008 mole de (CBTEA), on porte le mélange réactionnel sous agitation à 60°C pendant 20 heures. Après filtration le solvant est évaporé sous pression réduite, le résidu obtenu est recristallisé dans l'éthanol.

Rdt: 80%, F(°C): 252 (éthanol).

C₁₈H₁₄N₆S₂ calc.: C 57.14; H 3.70; N 22.22. Tr.: C 57.01; H 3.77; N 22.12.

RMN¹H (CDCl₃) δ(ppm): 4.83 (s, 2H, S—CH₂); 6.82 (s, 2H, N—CH₂); 7.46–7.98 (m, 10H, C₆H₅).

Spectre de masse (I.E): m/z = 378 (M⁺).

RÉFÉRENCES

- [1] L. G. Cherkovskaya, E. G. Knysh, G. K. Rogul'chenko, S. M. Drogovoz, S. I. Sal'nikova, et I. N. Steblyuk, *Farmatsevtichnii Zhurnal (Kiev)*, 67 (1989).

- [2] K. Sung et A. R. Lee, *J. Heterocyclic Chem.*, **29**, 1101 (1992).
- [3] R. Gupta, S. Sudan, V. Mengi, et P. L. Kachroo, *J. Med. Chem.*, **35B**, 621 (1996).
- [4] L. D. S. Yadav, A. Vaish, et R. Yadav, *J. Med. Chem.*, **33B**, 721 (1994).
- [5] M. T. M. El-Wassimy, M. Abdel-Rahman, A. B. A. G. Ghattas, et O. A. A. Abd Allah, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **70**, 99 (1992).
- [6] M. M. El-Tagoury, Y. A. Elewady, G. E. Bekheit, et S. M. Hassan, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **10**, 127 (1991).
- [7] B. G. Ateya, B. M. A. El-Khair, et R. Al-Qasimi, *Corros. Sci.*, **22**, 717 (1982).
- [8] a) A. Gasco, V. Mortarini, et E. Reynaud, *Farmaco Edizione Scientifica*, **28**, 624 (1973); b) W. Rudnicka et Z. Osmialowska, *Acta Poloniae Pharmaceutica*, **36**, 411 (1979).
- [9] Y. Hamada, T. Matsuno, T. Ishii, K. Imai, et M. Mano, Japanese patent, **50063**, 119 (1975).
- [10] R. M. DeMarinis, J. R. E. Hoover, G. L. Dunn, P. Actor, J. V. Uri, et J. A. Weisbach, *J. Antibiot.*, **28**, 463 (1975).
- [11] N. F. Eweiss, A. A. Bahajaj, et E. A. Elsherbini, *J. Heterocyclic Chem.*, **23**, 1451 (1986).
- [12] V. J. Ram, L. Mishra, N. H. Pandey, D. S. Kushwaha, L. A. C. Pieters, et A. J. Vlietinck, *J. Heterocyclic Chem.*, **27**, 351 (1990).
- [13] J. P. Henichart, R. Houssin, et J. L. Bernier, *J. Heterocyclic Chem.*, **23**, 1531 (1986).
- [14] V. R. Rao, P. Ravinder, et T. V. P. Rao, *J. Med. Chem.*, **33B**, 579 (1994).
- [15] A. S. Ali, J. S. Wilkie, et K. N. Winzenberg, *Australian J. Chem.*, **50**, 911 (1997).
- [16] N. H. Ahabchane, A. Keita, et E. M. Essassi, *C. R. Acad. Sci. Paris, Série IIC*, **2**, 519 (1999).
- [17] N. H. Ahabchane, E. M. Essassi, L. Lopez, J. Bellan, et L. Lamandé, *C. R. Acad. Sci. Paris, Série IIC*, **3**, 313 (2000).
- [18] S. Ferfra, N. H. Ahabchane, N. E. H. Mustaphi, E. M. Essassi, J. Bellan, et M. Pierrot, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **175**, 169 (2001).
- [19] N. H. Ahabchane, E. M. Essassi, J. Bellan, L. Lopez, et L. Lamandé, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **173**, 175 (2001).
- [20] K. Attar, H. Kamara, M. Benchidimi, E. M. Essassi, et B. Garrigues, *C. R. Chimie*, **5**, 551 (2002).
- [21] J. L. Barascut, J. Daunis, et R. Jacquier, *Bul. Soc. Chim. Fr.*, 323 (1973).
- [22] K. T. Potts et S. Husain, *J. Org. Chem.*, **36**, 3368 (1971).
- [23] W. Blokzijl, M. J. Blandamer, et J. B. F. N. Engberts, *J. Org. Chem.*, **56**, 1832 (1991).
- [24] A. F. Hegarty, P. Quain, J. A. F. O'Mahony, et F. L. Scott, *J. Chem. Soc. Perkin Trans II*, 997 (1974).
- [25] F. Lazrak, E. M. Essassi, B. El-Bali, et M. Bolte, *Acta Cryst.*, **C56**, 164 (2000).
- [26] F. Korodi, J. Jeko, et Z. Szabo, *J. Heterocyclic Chem.*, **34**, 1275 (1997).
- [27] R. M. Claramunt, J. Elguero, et T. Meco, *J. Heterocyclic Chem.*, **20**, 1245 (1983).