

SYNTHÈSE DE DÉRIVÉS POLYFONCTIONNELS ISSUS DE LA DIBENZO-14-COURONNE-4

A. OULD HADOU*, G. JAOUEN* *, F. MEGANEM*

* *Laboratoire de synthèse organique, Faculté des Sciences de Bizerte, 7021 Jarzouna, Bizerte, Tunisie*

** *Laboratoire de chimie organométallique, UMR CNRS 7576, E.N.S.C.P.,
11 Rue Pierre et Marie Curie F 75231, Paris-Cedex-05-France.*

(Soumis en septembre 1998, accepté en novembre 1998)

“ABSTRACT”

The present work is a contribution to the synthesis of polyfunctionalized dibenzo-14-crown-4. Functions such as bromo, nitro and nitrile were linked to the benzenic cycles. A new series of DB-14C-4 derivatives has been synthesized with mono, di, tri, and tetrasubstitution. Aromatic cycles are bearing one or two different functions. This was leading to the derivatives : Dibromo, tetrabromo, tetranitro, dicyano, tetracyano, dibromodinitro, bromodinitro, and cyanodinitro, dibenzo-14crown-4. The substituted crowns were characterized by $^1\text{H-NMR}$, IR, UV and MS.

Key words : dibenzo-14crown-4, synthesis, functionalization.

“RESUME”

Le présent travail est une contribution à la synthèse de dibenzo-14-couronnes-4 polyfonctionnelles. Les fonctions bromo, nitro et nitrile ont été fixées sur les noyaux benzéniques. Une nouvelle série de dérivés de la DB-14C-4 mono, di, tri et tétrasubstituée a été synthétisée. Les cycles aromatiques ont été substitués par une ou deux fonctions différentes. Ceci a abouti aux dérivés suivants : dibromo, tetrabromo, tetranitro, dicyano, tetracyano, dibromodinitro, bromodinitro et cyanodinitrodibenzo-14-couronne-4. Les couronnes substituées ont été caractérisées par RMN- ^1H , IR, UV et SM.

Mots clefs : dibenzo-14-couronne-4, synthèse, fonctionnalisation.

INTRODUCTION

Depuis les premiers travaux de Pedersen[1] le nombre des études consacrées aux éthers couronnes ne cesse de croître. La dibenzo-18-couronne-6 a été utilisée dans un grand nombre de publications car elle a été la première couronne disponible dans le commerce. La dibenzo-14-couronne-4 ($\text{R}^1 \dots \text{R}^8 = \text{H}$) (Figure 1) a été beaucoup moins étudiée. Les études portant sur la fonctionnalisation de la cavité de la couronne ont abouti entre autres aux couronnes 11 et 12 [2]. La fonctionnalisation de la dibenzo-14-couronne-4 sur les cycles benzéniques a été peu envisagée. Les synthèses entreprises au départ de catéchols substitués ont abouti aux couronnes monofonctionnelles 5, 6, 7, 8, 9 et 10 [3] et aux couronnes difonctionnelles 2, 3, et 4 [4]. Le tableau I regroupe les résultats reportés dans la littérature.

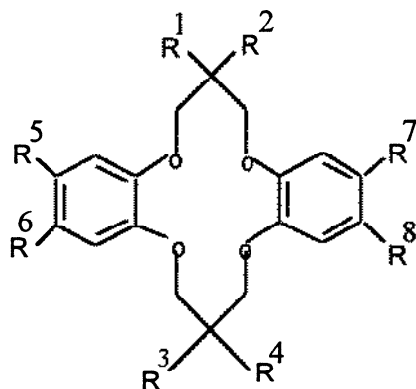


Figure 1

Dans le présent travail nous nous sommes intéressés à la plurifonctionnalisation de la dibenzo-14-couronne-4 sur les cycles benzéniques, dans le but de changer les propriétés complexantes de la couronne. Nous avons axé nos investigations sur l'introduction de groupements nitro, bromo et nitrile.

Tableau I: Dibenzo-14-couronnes-4 fonctionnelles tirées de la littérature

N°	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	Ref.
<u>1</u>	H	H	H	H	H	H	H	H	[1]
<u>2</u>	H	H	H	H	ter-Bu	H	ter-Bu	H	[1], [2]
<u>3</u>	H	H	H	H	NO ₂	H	NO ₂	H	[4], a
<u>4</u>	H	H	H	H	NH ₂	H	NH ₂	H	[4], a
<u>5</u>	H	H	H	H	H	NO ₂	H	H	[3]
<u>6</u>	H	H	H	H	H	Br	H	H	[3]
<u>7</u>	H	H	H	H	H	Cl	H	H	[3]
<u>8</u>	H	H	H	H	H	CH ₃	H	H	[3]
<u>9</u>	H	H	H	H	H	C(O)H	H	H	[3]
<u>10</u>	H	H	H	H	H	ter-Bu	H	H	[3]
<u>11</u>	H	CH ₂ OH	H	H	H	H	H	H	[2]
<u>12</u>	H	CH ₂ OH	H	CH ₂ OH	H	H	H	H	[2]

RESULTATS ET DISCUSSION.

La dibenzo-14-couronne-4 1 [1] a été utilisée comme réactif de départ pour toutes nos synthèses de fonctionnalisation portant sur les cycles benzéniques. Les synthèses entreprises dans notre laboratoire sont regroupées dans le schéma réactionnel suivant (figure 2).

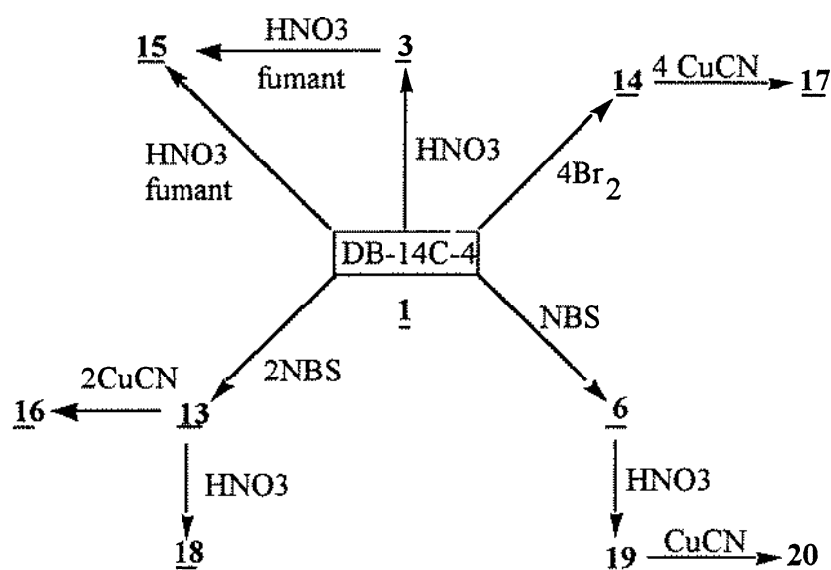


Figure 2

Ces synthèses sont axées sur des réactions de nitration, de bromation et de substitution du brome par le groupement nitrile. Le tableau II regroupe les dérivés fonctionnels que nous avons synthétisés.

Tableau II : Dérivés préparés au cours du présent travail.

N°	R ¹ =R ² =R ³ =R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸
<u>6</u>	H	Br	H	H	H
<u>13</u>	H	Br	H	H	Br
<u>14</u>	H	Br	Br	Br	Br
<u>15</u>	H	NO ₂	NO ₂	NO ₂	NO ₂
<u>16</u>	H	CN	H	H	CN
<u>17</u>	H	CN	CN	CN	CN
<u>18</u>	H	Br	NO ₂	NO ₂	Br
<u>19</u>	H	Br	NO ₂	NO ₂	H
<u>20</u>	H	CN	NO ₂	NO ₂	H

L'acide nitrique à 65% réagit sur la couronne 1 à température ambiante selon la méthode de Ungaro[5] pour donner la dinitrodibenzo-14-couronne-4 cis et trans 3. La tetranitrodibenzo-14-couronne-4 15 peut être obtenue par deux voies, soit directement en faisant réagir la couronne 1 avec de l'acide nitrique fumant à 100%, soit en la faisant réagir sur le dérivé dinitré 3. Au cours de nos expériences, nous avons noté que les deux cycles benzéniques de la couronne réagissent en même temps dans les réactions de nitration, que ce soit avec l'acide nitrique à 65% ou bien avec l'acide nitrique fumant. Ceci a été observé auparavant par Feigenbaum et Michel[9] qui avaient

obtenu la dinitrodibenzo-18-couronne-**6** par nitration. Ceci a conduit au dérivé dinitré puis tétranitré de la couronne. Pour obtenir le dérivé mononitré de la couronne, Wang et Chao[3] avaient utilisé le 4-nitrocatechol dès le début de la synthèse; dérivé qu'ils avaient par la suite condensé sur du catéchol non substitué pour mener à la 4-nitrocouronne **5**. La nitration des dérivés monobromé **6** et dibromé **13** de la couronne **1** a été réalisée au moyen de l'acide nitrique à 65%. Cette fonctionnalisation a mené également à une dinitration pour obtenir la bromodinitrocouronne **19** et la dibromodinitrocouronne **18**. Les deux cycles benzéniques de la couronne **1** réagissent en même temps, vis à vis de la nitration même s'ils sont différemment substitués comme dans le cas du dérivé monobromé **6**.

La bromation de la couronne **1** peut être réalisée soit en suivant la méthode de Ungaro[5] par du N-bromosuccinimide dans du tétrachlorure de carbone à l'ébullition soit par du brome moléculaire. Dans le premier cas, la synthèse peut aboutir au dérivé monobromé **6** et au dérivé dibromé **13** sous forme d'un mélange d'isomères (cis et trans) si l'on fait réagir deux équivalents de NBS sur un équivalent de couronne **1**. Le dérivé monobromé **6** a été également préparé par Wang[3] au départ du 4-bromocatechol. L'utilisation du NBS ne permet pas d'obtenir un dérivé tétrabromé **14** purifiable; il est toujours souillé par les dérivés monobromé, dibromé et tribromé. La réaction du brome sur la couronne dans du chloroforme à 20°C pendant 48 h n'a pas abouti à la tétrabromocouronne **14** acceptable en quantité et en pureté comme annoncé par Pannell[6]. De même l'utilisation du brome dans une réaction catalysée par du fer et de l'iode comme décrit par Nolté[7] a donné un mélange d'isomères à divers degrés de substitution. Le dérivé tétrabromé **14** a été obtenu avec un bon rendement 79% en suivant la méthode de Bekaroglu[8], en faisant réagir sur la couronne **1** du brome dans de l'acide acétique à l'ébullition.

Nous avons pu obtenir des nitriles couronnes, di et tétra substituées au départ des dérivés bromés correspondants. Nous avons fait réagir sur les dérivés couronnes bromées du cyanure de cuivre I dans du DMF à l'ébullition pendant des périodes allant de quelques heures (en présence de pyridine) selon la méthode de Nolté[7] à 48 h (en absence de pyridine). Les synthèses ont abouti aux dérivés dinitrile **16**, nitriledinitro **20** et à la tétracyanodibenzo-14-couronne-**4** **17**.

Le tableau III regroupe les conditions opératoires suivies et les résultats obtenus au cours des synthèses. Les nouvelles molécules obtenues ont été caractérisées par les techniques spectroscopiques de RMN, IR, U.V et par spectrométrie de masse. Les propriétés complexantes des nouvelles couronnes seront étudiées par ailleurs.

Tableau III : Conditions opératoires et résultats obtenus.

N°	Réactifs	Solvant	Durée (h)	T°C	Rdt %	F °C
<u>6</u>	<u>1</u> + N.B.S	CCl ₄	24	Eb	45	145-46
<u>13</u>	<u>1</u> + 2N.B.S	CCl ₄	48	Eb	45	197
<u>14</u>	<u>1</u> + 4Br ₂	CH ₃ COOH	6	Eb	79	209-12
<u>15</u>	<u>1</u> + HNO ₃ (f)	CH ₃ COOH + CHCl ₃	24	60	42	240-250
<u>16</u>	<u>13</u> + 2CuCN	DMF	24	Eb	44	195-200
<u>17</u>	<u>14</u> + 4CuCN	DMF + Pyridine	20	Eb	25	336 (dec)
<u>18</u>	<u>13</u> + HNO ₃	CH ₃ COOH + CHCl ₃	24	20	50	283
<u>19</u>	<u>6</u> + HNO ₃	CH ₃ COOH + CHCl ₃	6	20	81	250-52
<u>20</u>	<u>19</u> + CuCN	DMF	48	Eb	45	213(dec)

PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion ont été déterminés à l'aide d'un appareil Büchi 535 et d'un appareil DSC 92 - SETARAM dont le domaine de température peut varier de -140 °C jusqu'à 600 °C. La limite de détection est de 15 à 30 mW. Les creusets utilisés sont soit en aluminium, soit en acier inoxydable. Les spectres de RMN ont été enregistrés sur des appareils Bruker AC 200 et AC 300 en prenant le TMS comme référence interne. Les spectres d'absorption UV-visible ont été enregistrés sur un appareil Unicam UV-4-100 et sur un appareil Perkin-Elmer Lambda 11 en utilisant une cuve en quartz de 1 cm. Les spectres d'absorption Infra-rouge sont relevés à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer IR-983 G et d'un appareil Perkin Elmer FT-IR spectrum - 1000 en utilisant les produits en pastilles dans du KBr. Les spectres de masse ont été enregistrés sur des appareils Hewlett Packard 5989A et sur spectromètre de masse Nermag R 10-10 C. Les produits ont été analysés en introduction directe dans de l'acétone comme solvant. Le mode d'ionisation utilisé est l'impact électronique sous 70 eV.

Synthèse de la 4-bromodibenzo - 14-couronne - 4 6

Dans un erlenmeyer rodé de 100 ml, muni d'un réfrigérant, et d'un tube de garde contenant du CaCl₂, on introduit 6 g (0,02 mole) de DB-14C-4, et 3,6g (0,02 mole) de N. B. S (Prolabo) dans 50 ml de CCl₄. On porte à l'ébullition sous agitation magnétique durant 24 h, puis on évapore le solvant. On lave le résidu avec de l'eau distillée bouillante, puis on sèche et on recristallise dans de l'éthanol, puis dans du chloroforme. F= 146°C. Rdt=45%. S.M : C₁₈H₁₈BrO₄ ; Mcal 379,25 ; Mtr : 379. RMN-¹H, CDCl₃, δ = 2,25 (q5, 4H, C-CH₂-C) ; δ = 4,20 (t d, 8H, O-CH₂-C) ; δ = 6,95 (m, 7H, Har). IR : ν_{ar-H} = 3060 cm⁻¹, ν^a_{ar} = 1500-1600 cm⁻¹, ν^a_{ar-OCH₂} = 1245 cm⁻¹, ν^s_{ar-OCH₂} = 1132 cm⁻¹ ; U.V: MeOH ; C : 1,05 10⁻⁴ M ; λ = 276 nm, ε = 5720.

Synthèse de la 4,4'(5')- dibromodibenzo-14 couronne - 4 13

Dans un erlenmeyer rodé de 100 ml, muni d'un réfrigérant, et d'un tube de garde contenant du CaCl_2 . On introduit 6g (0,02 mole) de DB-14C-4 et 7,12g (0,04 mole) de N. B. S (Prolabo 99%) dans 50 ml de CCl_4 . On fait réagir 48 h, sous reflux et agitation magnétique, puis on évapore le solvant. On lave le résidu avec de l'eau distillée bouillante, on sèche puis on recristallise dans de l'éthanol et dans du CCl_4 . On obtient des cristaux. Rdt=62%. F=197°C. S.M : $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{O}_4$; Mcal: 458,15 ; Mtr : 458. RMN- ^1H CDCl_3 , $\delta = 2,25$ (q5, 4H, C-CH₂-C) ; $\delta = 4,15$ (t d, 8H, O-CH₂-C) ; $\delta = 6,9$ (m, 6H, Har). IR : $\nu_{\text{ar-H}} = 3075 \text{ cm}^{-1}$, $\nu^{\text{a}} \text{CH}_2 = 2913 \text{ cm}^{-1}$, $\nu^{\text{s}}_{\text{ar-OCH}_2} = 1135 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma^{\text{a}}_{\text{ar-Br}} = 637 \text{ cm}^{-1}$; U.V : MeOH ; C : $8,7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $\lambda_1 = 284 \text{ nm}$, $\epsilon_1 = 2500$; $\lambda_2 = 345 \text{ nm}$, $\epsilon_2 = 670$.

Synthèse de la tétrabromodibenzo-14-couronne-4 14

Dans un erlenmeyer rodé de 100 ml, surmonté d'un réfrigérant muni d'une ampoule à brome et équipé d'un agitateur magnétique, on introduit 3 g (0,01mole) de dibenzo-14-couronne-4 dans 30 ml de $\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{H}$. On ajoute goutte à goutte 6,4g (0,04mole) de brome (Fluka 99) dans 30 ml de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ pendant 1h à température ambiante puis on chauffe pendant 5 h. On refroidit, on filtre, puis on lave quelques fois par de l'acétone. On sèche une poudre blanche. F= 212°C. S.M : $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{Br}_4\text{O}_4$; Mcal : 616 Mtr : 616. RMN- ^1H : DMSO- d_6 : $\delta = 2,3$ (q5, 4H, C-CH₂-C) ; $\delta = 4,2$ (t d, 8H, O-CH₂-C) ; $\delta = 6,9$ (s, 4H, Har). IR : $\nu_{\text{ar-H}} = 3072 \text{ cm}^{-1}$, $\nu^{\text{a}}\text{CH}_2 = 2921 \text{ cm}^{-1}$, $\nu^{\text{a}}_{\text{ar-OCH}_2} = 1209 \text{ cm}^{-1}$, $\nu^{\text{s}}_{\text{ar-Br}} = 651 \text{ cm}^{-1}$; U.V: CHCl_3 ; C: 10^{-4} M ; $\lambda_1 = 243 \text{ nm}$, $\epsilon_1 = 23200$; $\lambda_2 = 295 \text{ nm}$, $\epsilon_2 = 10400$.

Synthèse de la tétranitrodibenzo - 14-couronne - 4 15

Dans un erlenmeyer rodé de 100 ml, muni d'un réfrigérant, et d'un tube de garde contenant du CaCl_2 , on introduit 3g (0,01mole) de DB-14 C-4. Dans une ampoule à brome munie d'un tube de garde on place 30 ml de HNO_3 (fumant) et 30 ml de Me- CO_2H (Prolabo). On ajoute goutte à goutte le contenu de l'ampoule à brome dans l'erlenmeyer. On laisse réagir à 60 °C sous agitation magnétique pendant 24 h. On refroidit puis on filtre, et on lave avec de l'eau distillée pour enlever l'excès d'acide. On sèche, puis on recristallise dans du DMF, on récupère un produit jaune. F_{comb.} = 240 -250°C. Rdt = 42 %. S.M : $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_{12}$; Mcal: 480,35 ; Mtr : 480. RMN- ^1H CDCl_3 , $\delta = 2,30$ (q5, 4H, C-CH₂-C) ; $\delta = 4,42$ (t d, 8H, O-CH₂-C) ; $\delta = 8$ (s, 4H, Har). IR : $\nu_{\text{ar-H}} = 3071 \text{ cm}^{-1}$, $\nu^{\text{a}}_{\text{ar-NO}_2} = 1354 \text{ cm}^{-1}$, $\nu^{\text{s}}_{\text{ar-NO}_2} = 1299 \text{ cm}^{-1}$, $\nu^{\text{s}}_{\text{ar-OCH}_2} = 1124 \text{ cm}^{-1}$; U.V : DMSO ; C : $8,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $\lambda_1 = 281 \text{ nm}$, $\epsilon_1 = 15500$; $\lambda_2 = 354 \text{ nm}$, $\epsilon_2 = 15000$.

Synthèse de la 4,4'(5')-dicyanodibenzo - 14-couronne - 4 16

Dans un erlenmeyer rodé de 100 ml, muni d'un réfrigérant, d'un tube de garde contenant du CaCl_2 , on place 2,1g (4,5 mmole) de DB-14C-4 Br₂, puis 1,6 g (17 mmole) de cyanure cuivreux dans 30 ml de DMF. On laisse réagir sous reflux et agitation durant 48 h. On refroidit, puis on lave le résidu sur un filtre avec de l'eau distillée bouillante. On sèche puis on extrait le produit avec du

CHCl_3 dans un soxhlet, et on sèche sous vide. $F = 195 - 200^\circ\text{C}$. Rdt = 44%. S.M : $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$; Mcal : 350,38 ; Mtr : 350. RMN- ^1H CDCl_3 , $\delta = 2,30$ (q5, 4H, C- CH_2 -C) ; $\delta = 4,45$ (t d, 8H, O- CH_2 -C) ; $\delta = 7,2$ (m, 6H, Har). IR : $\nu_{\text{ar-H}} = 3061 \text{ cm}^{-1}$, $\nu^{\text{a}} \text{CH}_2 = 2917 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{CN}} = 2222 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma^{\text{s}}_{\text{ar-OCH}_2} = 1139 \text{ cm}^{-1}$; U.V: MeOH ; C : $1,14 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $\lambda_1 = 268 \text{ nm}$, $\epsilon_1 = 5830$; $\lambda_2 = 287 \text{ nm}$, $\epsilon_2 = 7540$. $\lambda_3 = 293 \text{ nm}$, $\epsilon_3 = 7230$.

Synthèse de la tétracyanodibenzo-14couronne-4 17

Dans un erlenmeyer rodé de 100 ml, muni d'un réfrigérant, d'un tube de garde contenant du CaCl_2 , on place 2,4g (3,8mmole) de la tétrabromodibenzo-14couronne-4, puis 1,5g (16,7mmole) de cyanure cuivreux et 1 ml de pyridine, dans 30 ml de DMF. On agite sous reflux durant 20 h. On refroidit, puis on lave le résidu par une solution d'ammoniaque à 20%, puis on filtre. On lave abondamment avec de l'eau distillée. On sèche, puis on extrait dans un soxhlet pendant 48 h avec de l'acétone. On filtre et on recrystallise 2 fois dans du DMF. $F_{\text{dec.}} = 336^\circ\text{C}$. S.M : $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$; Mcal : 400 ; Mtr : 400. RMN- ^1H DMSO-d_6 : $\delta = 2,2$ (q5, 4H, C- CH_2 -C) ; $\delta = 4,3$ (t d, 8H, O- CH_2 -C) ; $\delta = 7,3$ (s, 4H, Har). IR: $\nu_{\text{ar-H}} = 3053 \text{ cm}^{-1}$, $\nu^{\text{a}} \text{CH}_2 = 2937 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{CN}} = 2229 \text{ cm}^{-1}$, $\nu^{\text{a}}_{\text{ar-OCH}_2} = 1207 \text{ cm}^{-1}$. U.V : CHCl_3 ; C : 10^{-4} M ; $\lambda_1 = 241 \text{ nm}$, $\epsilon_1 = 16100$; $\lambda_2 = 260,2 \text{ nm}$, $\epsilon_2 = 14700$; $\lambda_3 = 296 \text{ nm}$, $\epsilon_3 = 4800$; $\lambda_4 = 306 \text{ nm}$, $\epsilon_4 = 6200$.

Synthèse de la 5,5'-dibromo4,4'-dinitrodibenzo -14 couronne- 4 18

Dans un erlenmeyer rodé de 100 ml, muni d'un réfrigérant, surmonté d'un tube de garde contenant du CaCl_2 et d'une ampoule à brome munie d'un tube de garde, on introduit 1 g (2 mmole) de DB-14 C-4 Br_2 dans 20 ml de CHCl_3 (Prolabo). Puis on additionne goutte à goutte 10 ml de HNO_3 à 65% dans 30ml de $\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{H}$. On laisse sous agitation magnétique durant 24 h à la température ambiante. Après on verse le contenu dans de l'eau distillée, on filtre et on lave la poudre obtenue avec de l'eau distillée. On sèche et on recrystallise dans du DMF pour obtenir une poudre. $F = 283^\circ\text{C}$. Rdt = 50%. S.M : $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_8$; Mcal : 548,15; Mtr: 548. RMN- ^1H , CDCl_3 , $\delta = 2,20$ (q5, 4H, C- CH_2 -C) ; $\delta = 4,4$ (t d, 8H, O- CH_2 -C) ; $\delta = 7,1-7,6$ (2s, 4H, Har). IR : $\nu_{\text{ar-H}} = 3047 \text{ cm}^{-1}$, $\nu^{\text{a}}_{\text{ar-NO}_2} = 1362 \text{ cm}^{-1}$, $\nu^{\text{a}}_{\text{ar-OCH}_2} = 1132 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma^{\text{a}}_{\text{ar-Br}} = 642 \text{ cm}^{-1}$; U.V : MeOH ; C : $7,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $\lambda_1 = 342 \text{ nm}$, $\epsilon_1 = 1460$; $\lambda_2 = 433 \text{ nm}$, $\epsilon_2 = 870$.

Synthèse de la 4-bromo5,4'(5') dinitrodibenzo-14couronne-4 19

Dans un erlenmeyer rodé de 100 ml muni d'un réfrigérant et d'un tube de garde contenant du CaCl_2 , on introduit 3g (7,9 mmole) de DB-14C-4 Br. A l'aide d'une ampoule à brome on additionne goutte à goutte 10 ml de HNO_3 (Prolabo-65 %) et 20 ml de MeCO_2H (Prolabo 99 %). On laisse sous agitation à la température ambiante durant quelques heures, la couleur du milieu devient jaune. On filtre, puis on lave le résidu avec de l'eau distillée, pour enlever l'excès d'acide. On fait sécher puis on recrystallise dans du DMF. On obtient des cristaux jaunes. $F = 252^\circ\text{C}$. Rdt = 81%. S.M : $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{BrN}_2\text{O}_4$; Mcal : 469,25; Mtr : 469. RMN- ^1H CDCl_3 , $\delta = 2,35$ (q5, 4H, C-

CH₂-C); $\delta = 4,25$ (t d, 8H, O-CH₂-C); $\delta = 7,5$ (m, 5H, Har). IR : $\nu_{\text{ar-H}} = 3050 \text{ cm}^{-1}$, $\nu^{\text{a}}_{\text{ar-NO}_2} = 1383 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma^{\text{s}}_{\text{ar-OCH}_2} = 1135 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma^{\text{s}}_{\text{ar-Br}} = 648 \text{ cm}^{-1}$; U.V: MeOH; C : $8,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $\lambda_1 = 300 \text{ nm}$, $\epsilon_1 = 1470$; $\lambda_2 = 339 \text{ nm}$, $\epsilon_2 = 1760$.

Synthèse de la 4-cyano5,4'(5')-dinitrodibenzo-14-couronne -4 20

Dans un erlenmeyer rodé de 100 ml, muni d'un réfrigérant et d'un tube de garde contenant du CaCl₂, on introduit 2 g (4,2mmole) de (NO₂)₂DB-14C-4 Br dans 20 ml de DMF et 1g (11mmole) de cyanure cuivreux (Prolabo). On plonge l'erlenmeyer dans un bain d'huile, et on porte au reflux pendant 48 h sous agitation magnétique. Puis on verse le contenu dans de l'eau distillée et on filtre. On lave le précipité avec de l'eau bouillante, on sèche, puis on recristallise dans de l'éthanol ou de l'acétate d'éthyle. La couleur du produit est orange. $F_{\text{dec.}} = 213 - 215^\circ\text{C}$. Rdt = 45 %. S.M : C₁₉H₁₇N₃O₈; M_{cal} : 415; M_{tr} : 415. RMN-¹H CDCl₃, $\delta = 2,35$ (q₅, 4H, C-CH₂-C); $\delta = 4,30$ (t d, 8H, O-CH₂-C); $\delta = 6,9$ (m, 5H, Har). IR : $\nu_{\text{ar-H}} = 3045 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{CN}} = 2224 \text{ cm}^{-1}$, $\nu^{\text{a}}_{\text{ar-NO}_2} = 1336 \text{ cm}^{-1}$, $\nu^{\text{s}}_{\text{ar-OCH}_2} = 1128 \text{ cm}^{-1}$; U.V : MeOH; C : $9,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $\lambda_1 = 302 \text{ nm}$, $\epsilon_1 = 4980$; $\lambda_2 = 339 \text{ nm}$, $\epsilon_2 = 5750$; $\lambda_3 = 439 \text{ nm}$, $\epsilon_3 = 780$.

REFERENCES

- [1] C.J. Pedersen, J. Amer. Chem. Soc. 89, 7071, (1967).
- [2] a) Yu. Ting Wang; Zai-Fu Huang; Wen-Tao Zhao; Bin Guo et Xiao-Bing Wang. Chem. J. Chin. Univer. 13, N° 4, 474 (1992).
b) Y. Habata et S. Akabori; Tetrahedron Lett., 33 N° 39, 5815, (1992).
c) Y. Habata; M. Ikeda et S. Akabori; Tetrahedron Lett., 33 N° 22, 3157 (1992).
d) Z. R. Zeng; C. N. Wang; C. Y. Wu. Z. F. Huang et Y. T. Wang. Chem. J. Chin. Univer. 13, N° 6, 752 (1992).
- [3] C.S. Chen; H. E. Chao et S. J. Wang. Synth. Commun., 17, 1431 (1987).
- [4] a) H. Okamura; I. kato et K. Torium. U. S. Patent; 4,142, 020, Chem. Abstr. 88, 90243a (1978).
b) T. C. Kuan; C. L. Chiou et S. J. Wang. Synth. Commun., 12, 477 (1982).
c) C.S. Chen; S. J. Wang et S. C. Wu. Inorg. Chem, 23, 3901 (1984).
- [5] R. Ungaro; B. El Hadj et J. Smid. J. Amer. Chem. Soc. 98, 5198, (1976).
- [6] K. H. Pannell. J. Amer. Chem. Soc. 99, 1457, (1977).
- [7] O. E. Sielcken; M. M. Tilborg; M. F. M. Roks; R. Hendriks; W. Drenth et R. J. M. Nolte. J. Amer. Chem. Soc. 109, N° 14, 4261 (1987).
- [8] V. Ahsen; E. Yilmazer; A. Gül et Ö. Bekaroglu. Makromol. Chem. Rapid. Commun. 8, 243, (1987).
- [9] W. M. Feigenbaum et R. H. Michel. J. Polym. Sci. Part A-1 9, 817, (1970).