

- [6] R. Gautron, Bull. Soc. chim. France 1968, 3190.
[7] P. Appriou, F. Garnier & R. Guglielmetti, C. r. hebd. Séances. Acad. Sci. 279, série C, 973 (1974).
[8] P. R. Wells, Chem. Rev. 63, 172 (1963).
[9] A. Samat, G. J. Martin & R. Guglielmetti, C. r. hebd. Séances. Acad. Sci. 279, série C, 573 (1974).
[10] B. Ya. Simkin, V. I. Minkin & L. Ye. Nivoroskin, Chimia Geterot. Soedin 1974, 76.
[11] V. I. Minkin, B. Ya. Simkin, L. Ye. Nivoroskin & B. S. Lukyanow, Chimia Geterot. Soedin 1974, 67.
[12] E. M. Kosower, J. Amer. chem. Soc. 80, 3253 (1958).
[13] L. G. S. Brooker, J. Amer. chem. Soc. 87, 2443 (1965).
[14] E. Berman, R. E. Fox & F. D. Thomson, J. Amer. chem. Soc. 81, 5605 (1959).
[15] J. C. Le Duc & R. Guglielmetti, Travaux en cours.
[16] A. Hinnen, C. Audic & R. Gautron, Bull. Soc. chim. France 1968, 2066.
[17] J. A. Miller, P. Levoir, J. C. Fontaine, F. Garnier & J. E. Dubois, Anal. Chemistry 47, 29 (1975).
[18] P. Appriou, F. Garnier & R. Guglielmetti, Helv. 58, 2563 (1975).
[19] M. Kryszewski & B. Nadolski, Advances in Molecular Relaxation Processes 5, 115 (1973).

280. Spiropyranes benzoxathioliques-1,3 photochromes: Synthèse et étude des cinétiques de décoloration thermique

par Pierre Appriou¹⁾, Francis Garnier²⁾ et Robert Guglielmetti³⁾

Laboratoire de Synthèse Organique, Université de Bretagne Occidentale,
6, avenue Victor Le Gorgeu 29283 Brest Cédex¹⁾
Laboratoire de Chimie Organique Physique, associé au C.N.R.S. LA 34,
Université de Paris VII 1, rue Guy de la Brosse 75005 Paris²⁾

(20. V. 75)

Résumé. Nous avons synthétisé une série de spiropyranes benzoxathioliques par un processus en deux étapes: obtention de perchlorates styryliques en milieu acide par condensation simultanée de trois substrats intermédiaires, puis cyclisation en milieu basique. Un mécanisme est proposé.

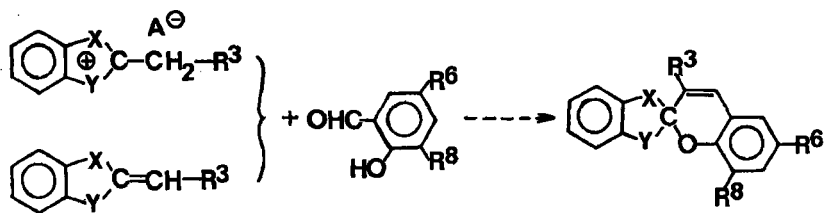
Ces spiropyranes benzoxathioliques sont photochromes et nous avons étudié la cinétique de décoloration thermique ainsi que l'absorption visible de leurs photomérocyanines. Des observations comparables à celles enregistrées en série benzodithiolique nous ont amenés ici encore à envisager une structure de type quinonique pour la mérocyanine.

1. Introduction. – Nous avons récemment préparé une série de spiropyranes benzodithioliques-1,3 [1] et avons discuté des corrélations structure-constantes cinétiques de décoloration thermique [2].

Sur la base des résultats obtenus dans les séries azotées, on pouvait penser améliorer sensiblement les propriétés photochromiques de ces composés en remplaçant un des deux atomes de soufre par un atome d'oxygène. En effet à substituants identiques, la photomérocyanine formée par irradiation UV. d'un spiropyranne est stabilisée lorsqu'on passe d'un dérivé benzothiazolinique à un dérivé benzoxazolinique [3].

Dans les différentes séries étudiées jusqu'à présent, la synthèse des spiropyranes passe nécessairement par celle d'un sel du dérivé aryl(ou alkyl)méthylé en position 2 de l'hétérocycle de «gauche» de la molécule spiropyranique, ou encore par l'anhydro-

base dérivée de ce sel par perte d'un proton, la condensation sur un aldéhyde salicylique ayant lieu selon un processus en une ou deux étapes.



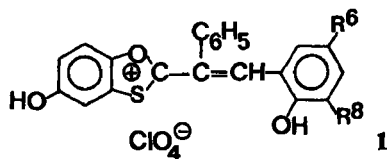
En série benzoxathiologique ($X = O$, $Y = S$), un seul sel du type précédent est décrit, à savoir le perchlorate d'éthyl-2-benzoxathiolium-1,3 obtenu par condensation en présence d'acide perchlorique du chlorure de propionyle sur l'*o*-hydroxythiophénol [4]. En outre, l'obtention de ce composé est des plus aléatoires, compte tenu de sa très forte instabilité; en particulier l'isolement et *a fortiori* la purification de ce sel s'avèrent impossibles.

Cependant, au départ d'un sel brut, dans les conditions opératoires classiques des séries azotées, à savoir dans l'éthanol en présence de pipéridine, nous avons réussi à obtenir le spiropyranne correspondant à l'action sur ce perchlorate du méthoxy-3-nitro-5-salicylaldéhyde, mais la synthèse souffre d'un manque de reproductibilité, dû selon nous à la très faible stabilité du perchlorate d'éthyl-2-benzoxathiolium-1,3.

Plus récemment, *Hartmann & Mohn* [5] ont décrit la synthèse de perchlorates de dérivés styryliques ou stilbéniques de benzoxathioliums du type 1. Ces composés sont obtenus par la réaction simultanée de morpholide de l'acide thiophényl-acétique, de *p*-benzoquinone et d'un aldéhyde aromatique *para*-substitué, en présence d'anions perchlorates.

Or, la synthèse des spiropyranne benzodithioliques [1] ou aryldithioliques [6] nécessite le passage par les perchlorates de dérivés styryliques ou stilbéniques correspondant à la réaction d'un sel d'(aryl-(ou alkyl)-méthyl)-2-(benzo)-dithiolium-1,3 sur un aldéhyde de type salicylique; ces sels étant ensuite cyclisés sous l'action d'une base.

Nous avons tenté d'obtenir ce même genre de perchlorates en série benzoxathiologique, en appliquant les méthodes préconisées par les auteurs précédents [5], mais aucun des modes opératoires décrits ne nous a donné le résultat escompté. Nous avons alors mis au point une méthode de synthèse des perchlorates de dérivés benzoxathiologiques-1,3 de type 1 en nous inspirant et des méthodes précédentes et des conditions employées dans la synthèse des perchlorates de dérivés styryliques en série dithiolique-1,3 non condensée [6].



C'est ainsi qu'en faisant barboter de l'acide chlorhydrique gazeux dans une solution étherée d'un mélange équimoléculaire de morpholide de l'acide thiophénylacétique, de *p*-benzoquinone et d'aldéhyde de type salicylique en présence d'acide perchlorique, nous obtenons les composés **1** avec un rendement très satisfaisant (60 à 80%).

Bien que nous n'ayons pas pu isoler le perchlorate de benzyl-2-hydroxy-5-benzoxathiolylium-1,3 (**2**), nous pensons qu'il se forme intermédiairement, car les conditions opératoires utilisées sont les mêmes que celles employées en série dithiolique-1,3 non condensée, série dans laquelle la réaction de sels d'(aryl-(ou alkyl)-méthyl)-2-dithiolylium-1,3 sur des aldéhydes aromatiques *o*-hydroxylés conduit aux perchlorates des dérivés styryliques analogues à ceux de type **1**.

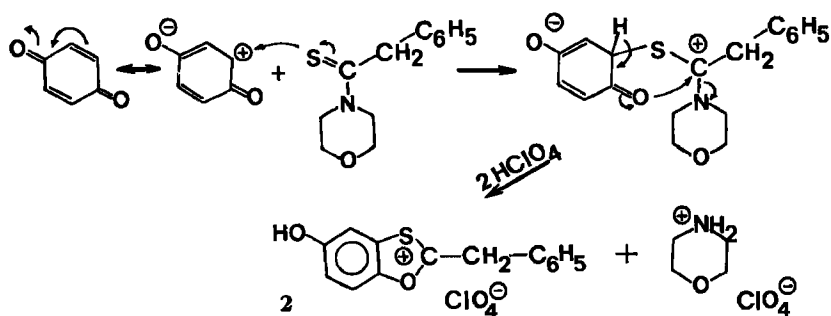
L'aldéhyde salicylique, activé par protonation en milieu acide réagit ensuite sur le perchlorate de benzyl-2-hydroxy-5-benzoxathiolylium-1,3 pour conduire aux composés de type **1**. Ceux-ci sont alors cyclisés en milieu basique en spiropyranes de type **3** selon le processus employé pour les homologues benzodithioliques.

Les spiropyranes benzoxathioliques hydroxylés en position 5' peuvent être facilement alkylés ou acylés par la suite. Nous obtenons ainsi des composés dont les cinétiques de décoloration thermique peuvent être comparées à celles des produits homologues des autres séries connues et en particulier avec ceux de la série benzodithioli-1,3.

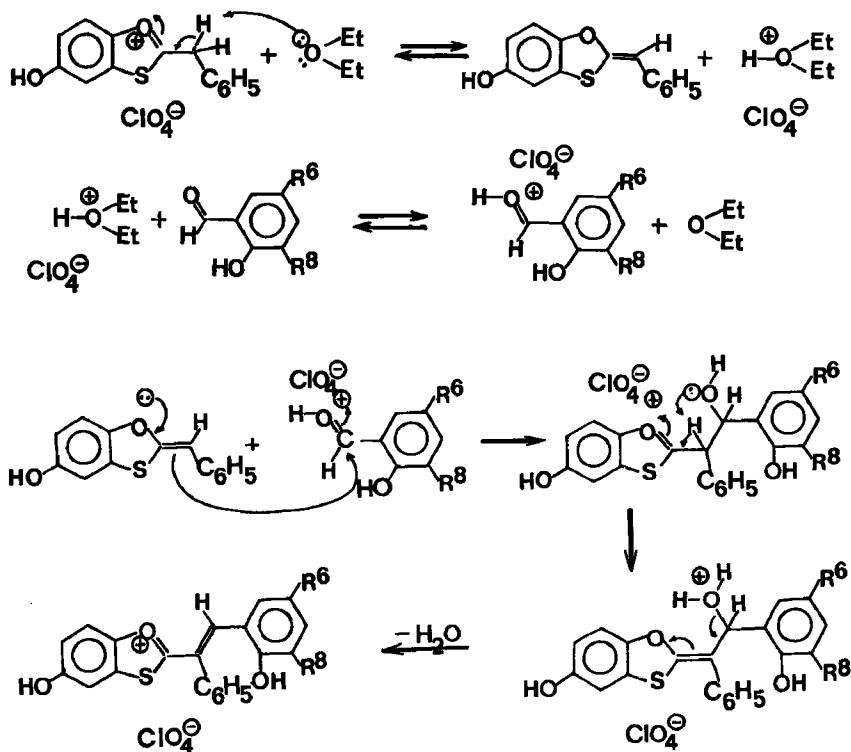


Cette dernière réaction constitue de plus une approche à l'étude de la stabilité et de la réactivité des spiropyranes vis-à-vis de réactifs chimiques simples.

2. Mécanisme de la réaction. – 1° *Formation du perchlorate de benzyl-2-hydroxy-5-benzoxathiolylium-1,3:*

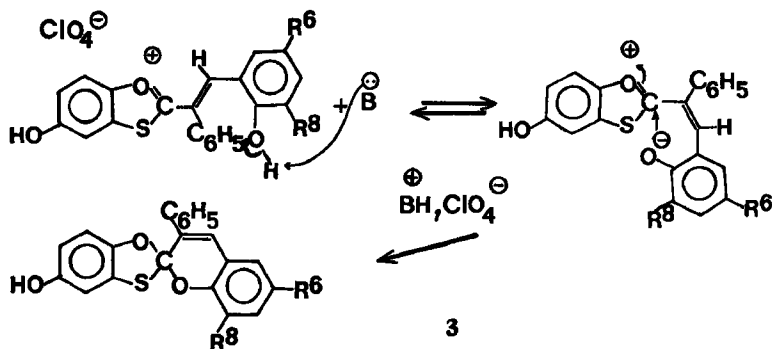


2° Obtention du perchlorate du dérivé styrylique:

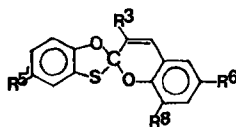


L'éther diéthylique joue dans la réaction le rôle d'une pseudo-base.

3° Cyclisation en milieu basique:



3. Spiropyranes benzoxathioliques synthétisés. - Les spiropyranes benzoxathioliques préparés sont rassemblés dans le tableau 1. Leur structure a été vérifiée par analyse centésimale et RMN.

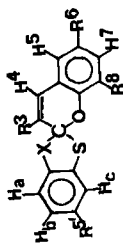
Tableau 1. *Spiropyranes benzoxathioliques 3*


	R ⁵	R ³	R ⁶	R ⁸	F. (°C)
3a	H	CH ₃	NO ₂	OCH ₃	201
3b	OH	C ₆ H ₅	NO ₂	OCH ₃	261
3c	OH	C ₆ H ₅	OCH ₃	NO ₂	212
3d	OH	C ₆ H ₅	COC ₆ H ₅	H	160
3e	OCH ₃	C ₆ H ₅	NO ₂	OCH ₃	197
3f	OCH ₃	C ₆ H ₅	OCH ₃	NO ₂	140
3g	OC ₂ H ₅	C ₆ H ₅	NO ₂	OCH ₃	195
3h	OC ₂ H ₅	C ₆ H ₅	OCH ₃	NO ₂	180
3i	O—C(=O)—CH ₃	C ₆ H ₅	NO ₂	OCH ₃	196
3j	O—C(=O)—CH ₃	C ₆ H ₅	OCH ₃	NO ₂	179
3k	OCH ₂ —C(=O)—C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	NO ₂	OCH ₃	171
3l	OCH ₂ —C(=O)—C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	OCH ₃	NO ₂	154
3m	OCH ₂ —C(=O)—C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	COC ₆ H ₅	H	188
3n	OCH ₂ —C(=O)—C ₆ H ₄ C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	NO ₂	OCH ₃	198
3o	OCH ₂ —C(=O)—C ₆ H ₄ C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	OCH ₃	NO ₂	175
3p	OCH ₂ —C(=O)—C ₆ H ₄ C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	COC ₆ H ₅	H	165

4. Propriétés structurales et spectroscopiques. – a) *La résonance magnétique nucléaire du proton* nous a surtout servi à vérifier la structure des composés synthétisés. Les spectres de quelques produits sont analysés dans le tableau 2. Nous avons joint également les caractéristiques spectrales de quatre composés analogues en série benzodithiolique, de façon à rendre plus aisée une comparaison entre les deux séries.

L'examen du tableau 2 nous permet de faire un certain nombre de constatations:

– En série benzoxathiolique, comme nous l'avons vu en série benzodithiolique [1], on observe un déblindage assez important du proton H-C(4), lorsque l'on passe d'un méthyle à un phényle en position 3. Il est difficile de chiffrer exactement ce déblindage ici, mais compte tenu du faible effet des substituants R^{5'} sur le déplacement chimique de ce proton, on peut toutefois l'évaluer à 0,3–0,4 ppm. Rappelons qu'il est de 0,25 ppm en série benzodithiolique.

Tableau 2. Déplacements chimiques en RMN. pour les spiropyranes de formule: (δ en ppm, intégration, multiplicité, *J* en Hertz)

Composé	R ³	H-C(4)	H-C(5) et H-C(7)	R ⁶	R ⁸	R ^{9'}	H _a , H _b , H _c
3a , X = O R ^{9'} = H, R ³ = CH ₃ R ⁶ = NO ₂ , R ⁸ = OCH ₃	2,1 (3H) <i>d</i> 1,5	6,42 (1H) <i>q</i> 1,5	7,55 (2H) <i>s</i>	-	3,78 (3H) <i>s</i>	massif aromatique (4H) de 6,80 à 7,10	H _a , H _b , H _c
3b , X = O R ^{9'} = OH, R ³ = C ₆ H ₅ R ⁶ = NO ₂ , R ⁸ = OCH ₃	massif aromatique de 7,15 à 7,60 (6 H)		H-C(5) 7,98 (1H) <i>d</i> 2,5 H-C(7) 7,70 (1H) <i>d</i> 2,5	-	3,86 (3H) <i>s</i>	-	H _a 6,91 <i>d</i> H _b 6,50 <i>d</i> × <i>d</i> H _c 6,65 <i>d</i> 3
3c , X = O R ^{9'} = OH, R ³ = C ₆ H ₅ R ⁶ = OCH ₃ , R ⁸ = NO ₂	7,20-7,60 (6 H) <i>m</i>	6,92 (1H) <i>s</i>	H-C(5) 7,07 (1H) <i>d</i> 2,5 H-C(7) ds massif aromatique R ³	3,85 (3 H) <i>s</i>	-	8,80 (1 H) <i>s</i>	H _a 6,80 <i>d</i> H _b 6,51 <i>d</i> × <i>d</i> H _c 6,65 <i>d</i> 3
3e , X = O R ^{9'} = OCH ₃ , R ³ = C ₆ H ₅ R ⁶ = NO ₂ , R ⁸ = OCH ₃	7,00-7,50 (5 H) <i>m</i>	6,88 (1H) <i>s</i>	H-C(5) 7,72 (1H) <i>d</i> 2,5 H-C(7) 7,56 (1H) <i>d</i> 2,5	-	3,80 (3 H) <i>s</i>	3,71 (3 H) <i>s</i>	H _a 6,84 <i>d</i> H _b 6,52 <i>d</i> × <i>d</i> H _c 6,66 <i>d</i> 3
3f X = O R ^{9'} = OCH ₃ , R ³ = C ₆ H ₅ R ⁶ = OCH ₃ , R ⁸ = NO ₂	7,00-7,50 (6 H) <i>m</i>	6,69 (1H) <i>s</i>	H-C(5) 6,86 (1H) <i>d</i> 2,5 H-C(7) ds massif aromatique R ³	3,70 (3 H) <i>s</i>	-	3,66 (3 H) <i>s</i>	H _a 6,67 <i>d</i> H _b 6,48 <i>d</i> × <i>d</i> H _c 6,57 <i>d</i> 3

3g X = O	7,10-7,50 (5 H) <i>m</i>	6,80 (1 H) <i>s</i>	H-C(5) 7,72 (1 H) <i>d</i> 2,5 H-C(2) 7,62 (1 H) <i>d</i> 2,5	-	3,95 (2 H) <i>q</i> 7,5 1,40 (3 H) <i>t</i> 7,5	H _a 6,88 <i>d</i> H _b 6,55 <i>d</i> × <i>d</i> H _c 6,70 <i>d</i>	8,25 8,25 et 3 3
3h X = O	7,10-7,60 (6 H) <i>m</i>	6,79 (1 H) <i>s</i>	H-C(5) 6,98 (1 H) <i>d</i> 2,5 H-C(7) ds massif aromatique R ⁸	3,80 (3 H) <i>s</i>	3,93 (2 H) <i>q</i> 7,5 1,36 (3 H) <i>t</i> 7,5	H _a 6,73 <i>d</i> H _b 6,55 <i>d</i> × <i>d</i> H _c 6,70 <i>d</i>	8,25 8,25 et 3 3
X = S	{ 7,25-7,50 (3 H) <i>m</i>	6,68 (1 H)	dans massif aromatique 7,52-8,00	-		H _a 7,14 <i>d</i> H _b 6,66 <i>d</i> × <i>d</i> H _c 6,83 <i>d</i>	8,25 8,25 et 3 3
R ^{8'} = OCH ₃ , R ⁸ = C ₆ H ₅	{ 7,52-8,00 2 HO et O' (4 H) + H ₅ + H ₇						
R ⁸ = NO ₂ , R ⁸ = OCH ₃	{ 7,20-7,45 (4 H) <i>m</i> [3 protons] [R ₈ + H ₇]						
X = S	{ 7,45-7,70 (2 H) <i>m</i>	6,61 (1 H) <i>s</i>	H-C(5) 6,89 (1 H) <i>d</i> 2,5 H-C(7) ds massif 7,20-7,45	3,75 (3 H) <i>s</i>	3,69 (3 H) <i>s</i>	H _a 7,05 <i>d</i> H _b 6,54 <i>d</i> × <i>d</i> H _c 6,77 <i>d</i>	8,25 8,25 et 3 3
R ^{8'} = OCH ₃ , R ⁸ = C ₆ H ₅	{ 2 protons O, O' (du C ₆ H ₅)						
R ⁸ = OCH ₃ , R ⁸ = NO ₂	{ 7,20-7,45 (4 H) <i>m</i> [3 protons] [R ₈ + H ₇]						
X = S	{ 7,10-7,40 (3 H) <i>m</i>	6,65 (1 H) <i>s</i>	dans massif aromatique 7,40-7,70	-	3,94 (2 H) <i>q</i> 7,5 1,38 (3 H) <i>t</i> 7,5	H _a 7,00 <i>d</i> H _b 6,58 <i>d</i> × <i>d</i> H _c 6,71 <i>d</i>	8,25 8,25 et 3 3
R ^{8'} = OC ₂ H ₅ , R ⁸ = C ₆ H ₅	{ 7,40-7,70 (4 H)						
R ⁸ = NO ₂ , R ⁸ = OCH ₃	{ 2 HO et O' + H ₅ + H ₇						
X = S	{ 7,20-7,50 (4 H) <i>m</i>	6,70 (1 H) <i>s</i>	H-C(5) 6,95 (1 H) <i>d</i> 2,5 H-C(7) ds massif 7,20-7,50	3,80 (3 H) <i>s</i>	3,97 (2 H) <i>q</i> 7,5 1,39 (3 H) <i>t</i> 7,5	H _a 7,10 <i>d</i> H _b 6,65 <i>d</i> × <i>d</i> H _c 6,78 <i>d</i>	8,25 8,25 et 3 3
R ^{8'} = OC ₂ H ₅ , R ⁸ = C ₆ H ₅	{ [3H C ₆ H ₅ + H ₇]						
R ⁸ = OCH ₃ , R ⁸ = NO ₂	{ 7,50-7,80 2 H O, O' C ₆ H ₅ , <i>m</i>						

Le solvant utilisé est le CDCl₃ sauf pour le composé **3b** (DMSO-d₆). Le spectromètre est un JEOL C 60 HL.

– Le proton H_b situé en position *ortho* de l'atome d'oxygène de l'hétérocycle dans les spiropyranes benzoxathioliqes est blindé de 0,3 à 0,4 ppm par rapport à ce même proton dans les spiropyranes benzodithioliqes. L'effet de blindage de l'oxygène par rapport au soufre se fait aussi légèrement sentir sur les protons H_b et H_c situés en *méta* et *méta'* de cet atome d'oxygène: 0,08 ppm en moyenne pour l'hydrogène *méta* et 0,14 ppm pour l'hydrogène *méta'*.

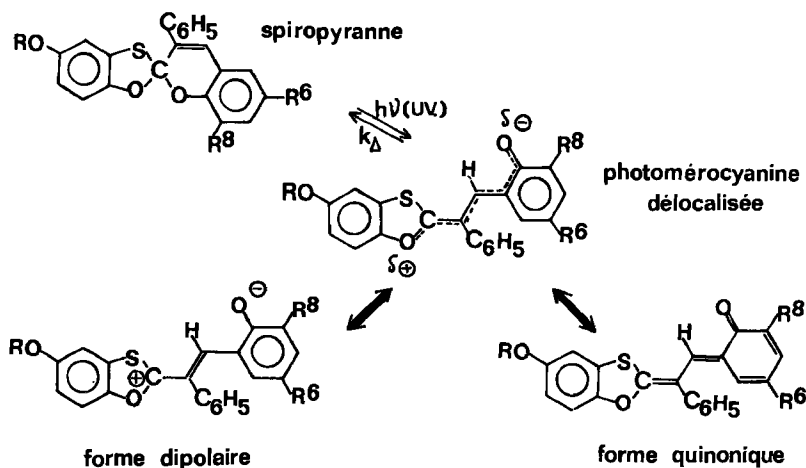
– Lorsque l'on a un substituant phényle en position 3, on constate qu'en série benzodithiolique les atomes d'hydrogène *ortho* et *ortho'* de ce substituant sont nettement déblindés par rapport aux autres protons aromatiques. Par suite de cet effet, les atomes d'hydrogène H-C(5) et H-C(7) qui sont dans le cas d'une substitution $NO_2-6-OCH_3-8$ facilement identifiables en série benzoxathioliqes, sont confondus avec les deux atomes d'hydrogène *ortho* et *ortho'* du phényle en 3 en série benzodithiolique. Le même effet de déblindage des protons *ortho* et *ortho'* d'un phényle en position 3 est observé en série benzothiazolinique. On observe donc là un effet spécifique du soufre.

– Enfin on observe un déblindage du proton H-C(4) lorsque l'on passe de la série benzodithiolique à la série benzoxathioliqes. Celui-ci est de 0,2 ppm environ dans le cas d'une substitution $NO_2-6-OCH_3-8$ et seulement de 0,1 ppm pour une substitution $NO_2-8-OCH_3-6$.

b) *En ce qui concerne les transitions UV*, des spiropyranes benzoxathioliqes, on observe un déplacement important vers le visible de la bande de plus grande longueur d'onde, lorsque l'on passe, à substituants R^3 et $R^{5'}$ identiques, d'un spiropyranne pour lequel $R^6 = NO_2$ et $R^8 = OCH_3$ à son isomère pour lequel $R^6 = OCH_3$ et $R^8 = NO_2$, le reste du spectre est peu affecté. Un résultat identique avait été observé en série benzodithiolique-1,3.

5. Propriétés photochromiques. – Sous excitation photonique, les spiropyranes benzoxathioliqes possèdent comme les composés des autres séries analogues, la propriété de conduire à une photomérocyanine colorée dont on peut étudier la cinétique de décoloration thermique.

L'équilibre peut se représenter selon le schéma suivant:



Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 3.

Tableau 3. *Cinétiques de décoloration thermique des spiropyranes benzoxathiologiques 3*

Composé	3b	3c	3d	3e	3f	3g	3h	3i	3j	3k	3l	3n	3o
k_d à 25° dans le toluène en s ⁻¹	80	45	non photo- chrome ^{a)}	91	0,37	90	0,34	12	7,8 10 ⁻²	40	0,42	112	4,8

a) Dans nos conditions expérimentales.

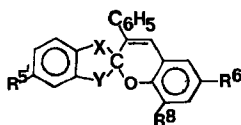
Ces résultats montrent un parallélisme étroit entre les cinétiques de décoloration thermique des deux séries benzoxathiologique et benzodithiolique [2].

– Tout d'abord, on constate que la forme ouverte est également plus stabilisée pour une substitution NO₂-8-OCH₃-6 que pour une substitution NO₂-6-OCH₃-8. Un effet inverse a toujours été observé dans les différentes séries azotées.

– D'autre part, des substituants à caractère attracteur au sens mésomère placés en *para* de l'atome d'oxygène du noyau oxathiole stabilisent la mérocyanine par rapport à des substituants donneurs. Le même effet a été observé en série benzodithiolique, alors qu'à l'inverse dans les séries azotées [7] [8] ce sont les groupements donneurs qui stabilisent la photomérocyanine.

– Au point de vue absorption UV./VIS. des formes ouvertes et fermées, nous observons le même type de variations par rapport aux séries azotées. Dans le Tableau 4, nous avons indiqué les valeurs des bandes d'absorption de plus grande longueur d'onde des F.O. et des F.F. pour des composés comparables dans les séries benzoxathiologique, benzodithiolique et benzoxazolinique.

Tableau 4. *Spectres d'absorption dans le toluène des F.F. et des F.O. des spiropyranes de formule générale*



Hétéroatomes Substituants	R ⁶ = NO ₂ , R ⁸ = OCH ₃		R ⁶ = OCH ₃ , R ⁸ = NO ₂	
	F.F.	F.O.	F.F.	F.O.
R ^{5'} = H, X = S, Y = S	295	645	367,5	610
R ^{5'} = H, X = O, Y = N-CH ₃	285	610	363	650
X = O Y = S				
R ^{5'} = OH	301	640	365	625
= OCH ₃	301	640	365	620
= OC ₂ H ₅	301	640	365	615
= OCOCH ₃	297	640	364	620
= OCH ₂ COC ₆ H ₅	299	640	364	625
= OCH ₂ COC ₆ H ₄ pC ₆ H ₅	289	640	360	625

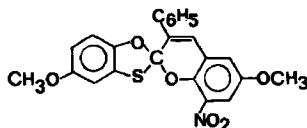
F.F.: forme fermée; F.O.: forme ouverte.

En examinant le Tableau 4, on constate que dans toutes les séries existe un déplacement bathochrome important de la bande d'absorption de plus basse énergie de la forme fermée lorsqu'on passe d'une substitution NO_2 -6- OCH_3 -8 à NO_2 -8- OCH_3 -6.

Par contre, si en série benzoxazolinique ce déplacement bathochrome se retrouve également dans la forme ouverte du spiropyranne, on observe tant en série benzoxathiologique qu'en série benzodithiolique un déplacement hypsochrome de la bande d'absorption de plus basse énergie de la photomérocyanine.

Comme nous l'avons mis en évidence en série benzodithiolique [2], nous pensons que dans la série benzoxathiologique la photomérocyanine adopte plutôt une structure quinonique; l'état de résonance forme quinonique \leftrightarrow forme dipolaire étant en outre plus ou moins déplacé vers l'une ou l'autre forme selon la distribution des substituants NO_2 et OCH_3 dans les positions 6 et 8. Pour consolider cette hypothèse, nous avons également testé les cinétiques de décoloration thermique dans des solvants de différentes polarités, les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 5.

Tableau 5. Effet de solvant sur la cinétique de décoloration thermique (k_d à 25°) et sur la λ_{max} (F.O.) pour le composé de formule

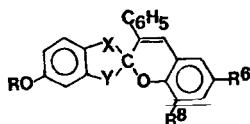


Solvant	Toluène [9] $E_T = 31,2$ [10] $\chi_R = 50$	CCl_4 $E_T = 32,5$ $\chi_R = 48,7$	Cyclohexane $E_T = 33,9$ $\chi_R = 47,2$
$k_d \text{ s}^{-1}$	$3,7 \cdot 10^{-1}$	$3,15 \cdot 10^{-2}$	$3,60 \cdot 10^{-3}$
λ_{max} F.O.	620	552	530

Comme en série benzodithiolique [2], on assiste pour ces composés benzoxathiologiques à un effet hypsochrome sur la bande d'absorption de la forme ouverte par diminution de la polarité du solvant (Toluène > CCl_4 > cyclohexane). Cet effet doit être associé à une structure peu polarisée de la photomérocyanine. De même l'examen des constantes cinétiques de décoloration k_d montre une stabilisation de la forme ouverte par diminution de la polarité du solvant. Ces résultats permettent d'attribuer un « poids » plus important à la forme quinoidé pour la structure de la photomérocyanine.

– Un autre rapprochement peut être effectué entre les séries benzoxathiologique et benzodithiolique. D'après le Tableau 6, les formes ouvertes des spiropyranne benzoxathiologiques sont relativement plus stables que celles de leurs homologues benzodithioliques, cet effet étant surtout sensible dans le cas d'une substitution NO_2 -8- OCH_3 -6. Une constatation identique avait été faite entre les séries benzothiazolinique et benzoxazolinique [3].

Tableau 6. Comparaison de quelques cinétiques de décoloration thermique pour des composés analogues des séries benzodithiolique et benzoxathiolique



Substituants			X = O Y = S	X = S Y = S
R	R ⁶	R ⁸	k_A en s ⁻¹ à 25° dans le toluène	k_A à 25° dans le toluène
CH ₃	NO ₂	OCH ₃	91	71,8
CH ₃	OCH ₃	NO ₂	0,37	3,5
C ₂ H ₅	NO ₂	OCH ₃	90	93
C ₂ H ₅	OCH ₃	NO ₂	0,34	2,6

Signalons enfin que les énergies d'activation apparentes sont du même ordre dans les deux séries:

$E_a = 18,8$ kcal/mol pour le composé **3h**

$E_a = 16,6$ kcal/mol pour son homologue benzodithiolique.

6. Partie expérimentale. – 6.1. *Synthèses.* – 6.1.1. *Synthèse des perchlorates des dérivés styryliques du type 1.* On dissout un mélange de 0,01 mol de morpholide de l'acide thiophényl-acétique (2,2 g), 0,01 mol de *p*-benzoquinone (1,1 g) et 0,01 mol d'un aldéhyde de type salicylique dans 150 ml d'éther. On ajoute alors 5 ml d'HClO₄ à 70% et on fait passer pendant 2 h un courant d'HCl gazeux sec en maintenant une agitation énergique et un léger reflux. Ensuite, les cristaux colorés obtenus sont essorés, lavés à l'eau pour éliminer le perchlorate de morpholinium, puis séchés. Ces sels n'ont, comme leurs homologues benzodithioliques, pas de point de fusion bien défini et explosent sur le banc de Kofler. Ils sont utilisés bruts dans la suite de la manipulation. Les rendements varient entre 60 et 80%.

6.1.2. *Synthèse des spiropyranes hydroxylés.* Les perchlorates précédemment obtenus sont mis en suspension dans du benzène et on ajoute une quantité équimoléculaire de triéthylamine. On agite jusqu'à disparition du précipité. La phase benzénique se colore en orangé. On chromatographie sur colonne de gel de silice en employant le benzène comme éluant, le spiropyranne est élué sous l'aspect d'une zone jaune-orangé. Après concentration de la solution obtenue, le spiropyranne est recristallisé dans un mélange chloroforme/éthanol. Les rendements en spiropyranne à partir des perchlorates **1** sont quasiment quantitatifs.

6.1.3. *Méthylation ou éthylation des spiropyranes hydroxylés.* On dissout 1 g de spiropyranne hydroxylé (0,25 · 10⁻² mol) dans 40 ml de MeOH (EtOH). On ajoute alors 10 ml d'iode de méthyle (ou d'iode d'éthyle) et lentement 1 g de NaOH que l'on a dissout dans un minimum d'eau (réaction vive). La solution se colore en rouge assez vif. On porte au reflux sur bain-marie pendant 1½ h. Au bout d'1 h environ, le mélange réactionnel se décolore. On concentre alors et on reprend le résidu par un mélange d'eau et d'éther. La phase étherée est décantée, séchée sur MgSO₄ et concentrée. Les cristaux obtenus sont repris au benzène et l'on chromatographie sur une colonne de gel de silice. L'élué se fait au benzène. Après concentration de la solution benzénique, le produit est recristallisé dans un mélange éthanol/chloroforme. Rdt: 80%.

6.1.4. *Acétylation des spiropyranes hydroxylés.* a) On dissout 1 g de spiropyranne hydroxylé (0,25 · 10⁻² mol) dans 10 ml d'anhydride acétique. On ajoute 10 ml de chlorure d'acétyle. Le mélange est porté à reflux pendant 1½ h. Après concentration, on reprend au benzène et on chromatographie la solution sur une colonne de gel de silice. L'élué se fait au benzène. Après concentration de la solution, les cristaux sont recristallisés dans un mélange éthanol/chloroforme. Rdt: 80%.

b) On dissout 1 g de spiropyranne hydroxylé ($0,25 \cdot 10^{-2}$ mol) dans 20 ml de méthyl-éthyl-cétone. On ajoute alors 1 g de carbonate de potassium puis 500 mg de bromure de phénacyle (ou $C_6H_5-C_6H_4-CH_2Br$) on porte au reflux pendant 4 h. On filtre pour éliminer K_2CO_3 et on lave le résidu à l'acétone. Le filtrat est concentré, repris par du benzène et chromatographié sur une colonne d'alumine désactivée par 10% d'eau. Après concentration de la solution, le produit est recristallisé dans un mélange éthanol/chloroforme. Rdt.: 70%.

6.2. *Cinétiques.* – Les cinétiques ont été effectuées au Laboratoire de Chimie Organique Physique de l'Université de Paris VII sur le même appareillage [11] que celui décrit dans une publication précédente [2] et dans les mêmes conditions expérimentales. La précision sur les constantes cinétiques est de l'ordre de 3%.

7. Conclusion. – Nous avons préparé 15 spiropyranes dans une nouvelle série: la série benzoxathiologique. Pour cela, nous avons mis en œuvre une méthode de synthèse proche de celle utilisée en série benzodithiolique, nous avons également proposé un mécanisme de formation.

Il est cependant important de noter que par sa nature même, ce type de synthèse est limité et la série benzoxathiologique ne sera pas développée.

Des similitudes entre les séries benzoxathiologique et benzodithiolique aussi bien en RMN. qu'en spectroscopie électronique ont été mises en évidence. De plus, il apparaît que l'état de résonance entre la forme dipolaire et la forme quinonique pour la photomérocyanine est ici comme en série benzodithiolique [2] fortement déplacé vers la forme quinonique ou polyénique et ces résultats sont complémentaires et renforcent ceux acquis en série benzodithiolique [2].

A l'examen des constantes de vitesse de décoloration thermique, on s'aperçoit que la mérocyanine est stabilisée, à substituants identiques, lorsque l'on passe de la série benzodithiolique à la série benzoxathiologique. Un résultat identique avait été mis en évidence en passant de la série benzothiazolinique à la série benzoxazolinique [3].

Cependant, l'absorbance initiale de la solution spiropyranique immédiatement après la photolyse est nettement moins importante en série benzoxathiologique qu'en série benzodithiolique [12]

BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. Appriou & R. Guglielmetti, Bull. Soc. chim. France, 1974, 510.
- [2] P. Appriou, J. Guillerez, F. Garnier & R. Guglielmetti, Helv. 58, 2553 (1975).
- [3] F. Mentiene, Thèse de spécialité, Paris 1973.
- [4] R. Wizinger & D. Dürr, Helv. 46, 2167 (1963).
- [5] H. Hartmann & F. Mohn, J. prakt. Chem. 314, 419 (1972).
- [6] P. Appriou, R. Guglielmetti & F. Garnier, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. 279, série C, 973 (1974).
- [7] R. Guglielmetti, M. Mosse, J. C. Metras & J. Metzger, J. Chim. physique 65, 454 (1968).
- [8] E. Berman, R. E. Fox & F. D. Thomson, J. Amer. chem. Soc. 81, 5605 (1959).
- [9] E. M. Kosower, J. Amer. chem. Soc. 80, 3253 (1958).
- [10] L. G. S. Brooker, J. Amer. chem. Soc. 87, 2443 (1965).
- [11] J. A. Miller, P. Levoir, J. C. Fontaine, F. Garnier & J. E. Dubois, Anal. Chemistry 47, 29 (1975).
- [12] F. Garnier, R. Guglielmetti et coll. (travaux en cours).