

## 92. Synthèse et propriétés photochromiques de 1,3-dihydrospiro[2*H*-indole-2,3'-[3*H*]pyrimido[5,4-*f*][1,4]benzoxazines] et de 1,3-dihydrospiro[2*H*-indole-2,7'-[7*H*]thiazolo[5,4-*f*][1,4]benzoxazines]

par Pascale Tardieu<sup>a)</sup>, Roger Dubest<sup>b)</sup>, Jean Aubard<sup>b)</sup>, Arlette Kellmann<sup>c)</sup>, Francis Tfibel<sup>c)</sup>, André Samat<sup>c)</sup>  
et Robert Guglielmetti<sup>a)</sup>\*

<sup>a)</sup> Laboratoire de Chimie Organique et Bioorganique, URA CNRS 1320, Faculté des Sciences de Luminy,  
163, avenue de Luminy, case 901, F-13288 Marseille Cedex 9

<sup>b)</sup> Institut de Topologie et de Dynamique des Systèmes, URA CNRS 34, Université Paris VII,  
1, rue Guy de la Brosse, F-75005 Paris

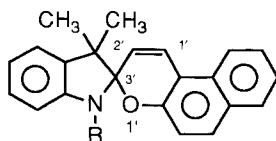
<sup>c)</sup> Laboratoire de Photophysique Moléculaire CNRS, Bât 213, Université Paris XI, F-91405 Orsay

(10. II. 92)

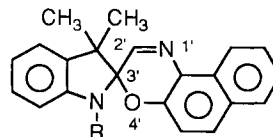
### Synthesis and Photochromic Characteristics of 1,3-Dihydrospiro[2*H*-indole-2,3'-[3*H*]pyrimido[5,4-*f*][1,4]benzoxazines] and 1,3-Dihydrospiro[2*H*-indole-2,7'-[7*H*]thiazolo[5,4-*f*][1,4]benzoxazines]

Two new series of 1,3-dihydrospiro[2*H*-indole-oxazine] derivatives were synthesized, the 1,3-dihydrospiro[2*H*-indole-2,3'-[3*H*]pyrimido[5,4-*f*][1,4]benzoxazines] **4**–**10** and the 1,3-dihydrospiro[2*H*-indole-2,7'-[7*H*]thiazolo[5,4-*f*][1,4]benzoxazines] **11**–**17**. These series extend the available range of photochromic properties (rate constant of thermal bleaching, UV/VIS spectrum of the opened coloured form, and photocoloration yield), an interesting feature of variable-transmission materials. The synthesis of these compounds (*Scheme 1*) required the preliminary synthesis of intermediate  $\beta$ -hydroxy- $\alpha$ -nitrosoheterocycles **18** and **19** (*Scheme 2*). Important amounts of a coloured, non-photochromic, stable secondary product (see **20**) were formed in the condensation in the spiro[indole-thiazolobenzoxazine] series. The photochromic characteristics of the new derivatives were determined using a flash-photolysis apparatus coupled to a fast-scanning spectrometer. The role of the heteroatoms in the oxazine moiety and the role of substituents in the indole moiety were investigated quantitatively through the study of the photochromic properties and the solvent effects. The presence of an S-atom gives rise to interesting properties which open up new prospects for synthesis and applications.

**1. Introduction.** – En 1961 Fox [1] a le premier signalé une nouvelle famille de composés photochromes organiques proches structurellement des spiropyranes **A**: les spirooxazines **B** dont l'originalité réside dans le remplacement du pont éthène CH(2')=CH(1') par un pont imino CH(2')=N(1').



**A** spiro[indole-naphthopyrane]

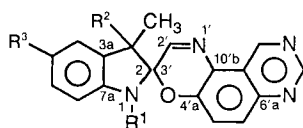
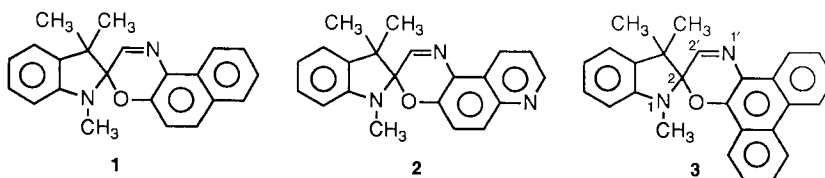


**B** spiro[indole-naphthoxazine]

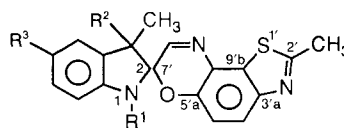
Entre 1961 et 1980, les spirooxazines ont suscité peu d'intérêt, et seuls quelques brevets de synthèse sont apparus dans la littérature [2] [3]. Chu [4a] [5] est alors le premier à mettre en évidence la remarquable résistance à la photodégradation de ces composés qui laisse entrevoir un potentiel intéressant dans le domaine des filtres solaires. Depuis 1980,

le remplacement progressif du verre minéral par des polymères organiques ainsi que les performances intéressantes des spirooxazines ont incité les industriels à réinvestir dans le domaine des matériaux à transmission optique variable. Les spirooxazines présentent en effet un compromis intéressant entre photocoloration et photodégradation [6] [7]. Nous avons décidé d'élaborer de nouvelles structures de type spiro[indole-oxazine] en remplaçant l'un des cycles benzéniques des spiro[indole-naphthoxazines] par un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons comportant deux hétéroatomes [8]. Les structures ainsi élaborées sont les spiro[indole-pyrimidobenzoxazines] **4–10** et les spiro[indole-thiazolobenzoxazines] **11–17**. Le noyau 1,3-dihydro-2*H*-indole (= indoline) reste une constante pour les propriétés photochromiques optimales qu'il confère dans différents systèmes spirohétérocycliques [4] [9–12]. La présence dans ces composés des structures quinazoline et benzothiazole, originales par rapport aux séries existantes, est susceptible d'élargir le domaine des propriétés photochromiques grâce à l'apport des deux hétéroatomes. Une étude spectrocinétique en solution a été effectuée et a permis de rendre compte des effets d'hétéroatomes, de substituants et de solvants sur les constantes cinétiques de décoloration thermique  $k_d$ , sur les spectres d'absorption dans le VIS ( $\lambda_{\max}$ ) et sur la 'colorabilité' (' $A_o$ ') [13] [14] des photomérocyanines issues de ces composés (*schéma 1*). Les spiro[indole-naphthoxazine] **1**, spiro[indole-pyridobenzoxazine] **2** et spiro[indole-phenanthrooxazine] [15] **3** seront utilisées comme référence pour discuter des paramètres ainsi déterminés.

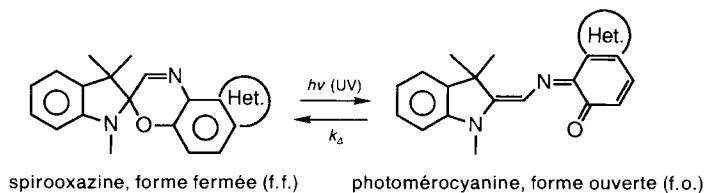
Schéma 1



- 4**  $R^1 = R^2 = \text{Me}, R^3 = \text{H}$   
**5**  $R^1 = i\text{-Pr}, R^2 = \text{Me}, R^3 = \text{H}$   
**6**  $R^1 = \text{Ph}, R^2 = \text{Me}, R^3 = \text{H}$   
**7**  $R^1 = \text{Me}, R^2 = \text{Et}, R^3 = \text{H}$   
**8**  $R^1 = \text{Me}, R^2 = \text{Ph}, R^3 = \text{H}$   
**9**  $R^1 = R^2 = \text{Me}, R^3 = \text{MeO}$   
**10**  $R^1 = R^2 = \text{Me}, R^3 = \text{NO}_2$

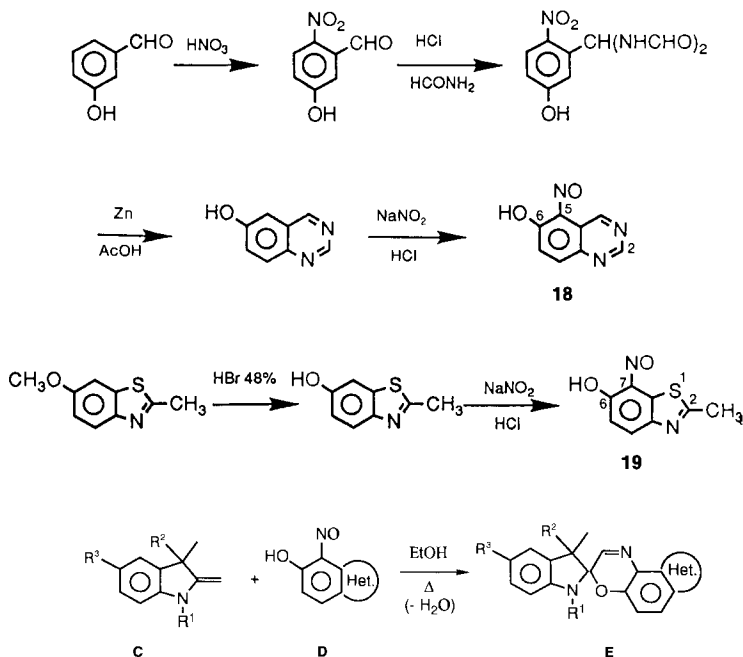


- 11**  $R^1 = R^2 = \text{Me}, R^3 = \text{H}$   
**12**  $R^1 = i\text{-Pr}, R^2 = \text{Me}, R^3 = \text{H}$   
**13**  $R^1 = \text{Ph}, R^2 = \text{Me}, R^3 = \text{H}$   
**14**  $R^1 = \text{Me}, R^2 = \text{Et}, R^3 = \text{H}$   
**15**  $R^1 = \text{Me}, R^2 = \text{Ph}, R^3 = \text{H}$   
**16**  $R^1 = R^2 = \text{Me}, R^3 = \text{MeO}$   
**17**  $R^1 = R^2 = \text{Me}, R^3 = \text{NO}_2$



**2. Synthèse des nouvelles spirooxazines photochromiques.** – Le schéma général de préparation des spirooxazines **E** découle de celui de leurs homologues spiropyraniques [4b] [12] (schéma 2). La réaction de condensation est effectuée entre un 2,3-dihydro-2-méthylidène-1*H*-indole **C** et l'hétérocycle benzocondensé **D** comportant les substituants NO et OH en positions  $\alpha$  et  $\beta$  par rapport à l'hétérocycle condensé.

Schéma 2



Les bases indoles **C** ont été obtenues, en fonction des commodités de mise en œuvre, par l'une des trois voies d'accès suivantes: 1) substitution électrophile sur le 2,3-dihydro-1,3,3-triméthyl-2-méthylidène-1*H*-indole (commercial) [16], 2) alkylation du 2,3,3-triméthyl-3*H*-indole (commercial), puis génération *in situ* de la base méthylidène-substituée correspondante [17], et 3) synthèse directe de Fischer qui permet d'élaborer la structure 2,3-dihydro-1*H*-indole à partir d'une phénylhydrazone convenablement substituée [17] [18].

Les synthons hétérocycliques  $\alpha$ -nitrosés  $\beta$ -hydroxylés **D** ont été préparés à partir du dérivé hydroxylé dans la position recherchée, puis introduction en position *ortho* du groupement NO par réaction de substitution électrophile. Il convient de signaler que le groupe NO est moins électrophile que  $\text{NO}_2$  et que ce type de réaction est moins efficace qu'une nitration. La position relative des deux fonctions est primordiale pour le type de synthèse recherchée. Des essais ont montré que si le 1-nitrosonaphthalén-2-ol conduit au produit de condensation, son homologue 2-nitrosonaphthalén-1-ol ne réagit pas ou très mal en présence de la base **C** (le rendement est inférieur à 5%). Le quinazolin-6-ol a été préparé en quatre étapes selon la méthode de synthèse de Riedel faisant intervenir la



phénanthrooxazine à la formation d'un composé **23** (rendement 3%) de structure similaire à celle de **20** lors de la réaction de l'iode de 5-chloro-1,2,3,3-tétraméthyl-3*H*-indolium avec le 1-nitrosophénanthrén-2-ol dans l'EtOH en présence de pipéridine. Le produit **23** présente des propriétés photochromiques, ce qui n'est pas le cas de **20**, même lorsqu'il est soumis à une photolyse-éclair de forte énergie (200 J).

Afin d'établir le mécanisme de formation du produit de bis-condensation **20**, nous avons étudié les effets de solvants et de température, la stabilité thermique de **20** et l'effet de la présence d'une autre base lors de la condensation. Ainsi, au reflux de l'EtOH, la réaction de **C** ( $R^1 = R^2 = \text{Me}$ ,  $R^3 = \text{H}$ ) avec le 2-méthyl-7-nitrosobenzothiazol-6-ol conduit à la formation de 31% du composé photochrome **11** et de 37% de produit **20** (rendements p. r. à **C**); la formation de **20** est favorisée à température ambiante dans l'EtOH (42% de **20** et 6% de **11**). Une évolution similaire avec la température est observée dans le toluène. Le produit secondaire **22** est en équilibre avec ses composants spiropyrane d'une part et 2,3-dihydro-3-méthyl-2-méthylidènebenzothiazole d'autre part [29]. Mais le composé **20** placé dans les mêmes conditions (reflux de l'EtOH) et en présence de nitrosophthalénone (susceptible de piéger la base C libérée) ne subit aucune transformation. Par analogie avec les réactions mentionnées dans le brevet japonais [32], nous avons effectué la condensation en présence de pipéridine dans l'EtOH à reflux ou à température ambiante (pipéridine/C ( $R^1 = R^2 = \text{Me}$ ,  $R^3 = \text{H}$ )/2-méthyl-7-nitrosobenzothiazol-6-ol 1:1:2): on observe toujours la formation de **11** et **20** (avec des rendements plus faibles), mais aucun produit d'addition de la pipéridine. D'autre part, le chauffage du composé photochrome **11** en présence de C ( $R^1 = R^2 = \text{Me}$ ,  $R^3 = \text{H}$ ) au reflux de l'EtOH ne conduit pas à la formation d'un produit de bis-condensation. Les composés **11** et **20** semblent donc se former de façon concomitante au cours de réactions compétitives. L'obtention de **20** implique une réaction d'oxydation dans une étape intermédiaire et donc la présence d'un agent oxydant qui pourrait être la fonction nitroso puisque le 2-méthyl-7-nitrosobenzothiazol-2-ol n'est pas totalement consommé pour la formation de **11** et **20**. Cette hypothèse ne pourrait être confirmée que par l'isolement et la caractérisation des sous-produits de la réaction.

**3. Caractéristiques photochromiques en solution.** – Les photomérocyanines obtenues par photolyse des spirooxazines (v. *schéma 1*) sont caractérisées par leur stabilité thermique (mesurée par la constante cinétique de décoloration thermique  $k_d$ ), leur longueur d'onde d'absorption dans le VIS ( $\lambda_{\text{max}}$ ) et leur 'colorabilité'  $A_0$ . La colorabilité (ou absorption maximum obtenue après l'éclair d'irradiation) a été précédemment définie [13] [14]. Elle est reliée au rendement quantique de coloration ( $\Phi_{\text{col}}$ ) et au coefficient d'extinction moléculaire de la forme ouverte colorée ( $\varepsilon_{\text{f.o.}}$ ) par l'équation  $A_0 = \varepsilon_{\text{f.o.}} \cdot \Phi_{\text{col}} \cdot k \cdot c_{\text{f.f.}}$  (pour de faibles concentrations), où  $c_{\text{f.f.}}$  est la concentration initiale en spirooxazine et  $k$  une constante dépendant des conditions expérimentales. Nous avons

Tab. 1. Paramètres spectrocinétiques  $\lambda$  et  $k_d$  et colorabilité  $A_0$  des nouvelles spiro[indole-pyrimidobenzoxazines] **4–10** et spiro[indole-thiazolobenzoxazines] **11–17**. Les caractéristiques des spirooxazines **1–3** décrites antérieurement sont données à titre de comparaison. Conditions expérimentales: énergie de photolyse (sous 6 kV) 60 J, solvant toluène, temp. 25°;  $A_0$  est déterminée pour une concentration de  $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ .

	$k_d$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	$\lambda_{\text{max}}$ [nm] <sup>a)</sup>	$A_0$		$k_d$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	$\lambda_{\text{max}}$ [nm] <sup>a)</sup>	$A_0$
<b>1</b> [9]	0,54	564 (ép.), 594	1,08	<b>10</b> <sup>b)</sup>	0,40	559 (ép.), 590	7,30
<b>2</b> [9]	0,34	561 /ép.), 590	0,77	<b>11</b>	0,09	582 (ép.), 621	0,24
<b>3</b> [8]	0,16	547 (ép.), 574	2,10	<b>12</b>	0,06	590 (ép.), 626	0,13
<b>4</b>	0,13	562 (ép.), 595	0,61	<b>13</b>	0,63	582 (ép.), 624	0,26
<b>5</b>	0,09	570 (ép.), 602	0,61	<b>14</b>	0,08	583 (ép.), 622	0,24
<b>6</b>	0,64	560 (ép.), 594	0,50	<b>15</b>	0,25	584 (ép.), 624	0,28
<b>7</b>	0,10	558 (ép.), 598	0,53	<b>16</b>	0,03	593 (ép.), 632	0,13
<b>8</b>	0,18	565 (ép.), 597	0,85	<b>17</b> <sup>c)</sup>	0,14	577 (ép.), 614	4,60
<b>9</b>	0,16	576 (ép.), 616	0,58				

<sup>a)</sup> ép. = épaulement.

<sup>b)</sup> Cinétique rapide ( $k_R = 50 \text{ s}^{-1}$ ) observée.

<sup>c)</sup> Cinétique rapide observée, mais non mesurable (faible amplitude).

Tab. 2. Influence du solvant sur la cinétique de décoloration thermique ( $k_d$ ), le spectre d'absorption et la colorabilité des photomérocyanines correspondant aux composés **3**, **4** et **11**. Conditions expérimentales: énergie de photolyse sous 6 kV ca. 60 J, temp. 25°;  $A_0$  donnée pour une concentration de  $2,5 \cdot 10^{-5}$  mol·l<sup>-1</sup>; ép. = épaulement.

		Cyclohexane ( $\epsilon = 2,0$ )	Toluène ( $\epsilon = 2,38$ )	Méthanol ( $\epsilon = 32,6$ )	DMSO ( $\epsilon = 48,9$ )
<b>3</b>	$k_d$ [s <sup>-1</sup> ]	0,28 <sup>a)</sup>	0,16 <sup>a)</sup>	6,60	2,40 <sup>b)</sup>
	$\lambda_{\max}$ [nm]	528 (ép.), 558	538 (ép.), 574	550 (ép.), 590	552 (ép.), 591
	$A_0$	3,30	2,10	1,80	2,40
<b>4</b>	$k_d$ [s <sup>-1</sup> ]	0,26	0,13	0,28	0,37
	$\lambda_{\max}$ [nm]	548 (ép.), 579	558 (ép.), 593	550 (ép.), 592	562 (ép.), 600
	$A_0$	0,99	0,61	0,55	0,52
<b>11</b>	$k_d$ [s <sup>-1</sup> ]	0,34 <sup>a)</sup>	0,09	0,02	0,02 <sup>c)</sup>
	$\lambda_{\max}$ [nm]	565 (ép.), 608	582 (ép.), 621	626	626
	$A_0$	0,72	0,24	0,34	0,21

a) Cinétique rapide observée, non mesurable (faible amplitude).

b) Solution absorbante dès préparation.

c) Cinétique rapide mesurée:  $k_R > 100$  s<sup>-1</sup>.

étudié les trois paramètres  $k_d$ ,  $\lambda_{\max}$  et  $A_0$  en fonction de la nature de la partie oxazine de la forme fermée (f.f.), c'est-à-dire condensée à un noyau quinazoline ou benzothiazole (tab. 1), de l'influence des substituants portés par la partie indole (tab. 1) et de la nature du solvant (tab. 2).

*Influence de la partie oxazine (tab. 1).* Du point de vue cinétique, l'adjonction d'hétéroatomes supplémentaires (N ou S) dans les cycles à six ou à cinq chaînons des spirooxazines a tendance à stabiliser les photomérocyanines correspondantes ( $0,02 < k_d \leq 0,6$  s<sup>-1</sup>).

Du point de vue de la colorabilité des photomérocyanines, on observe en général une diminution de celle-ci avec la présence du noyau quinazoline (v. **4–10**; par rapport au noyau quinoléine (v. **2**)), mais cette diminution est encore accrue lorsqu'on passe au noyau benzothiazole (v. **11–17**). L'atome de S est certainement responsable d'une désactivation des états excités et d'une diminution du rendement quantique.

Dans le toluène, les photomérocyanines obtenues à partir des spiro[indole-pyrimidobenzoxazines] **4–10** ont un spectre d'absorption dans le VIS très proche de celui des composés issus des naphthoxazines (v. **1**) et pyridobenzoxazines (v. **2**; entre 560 et 595 nm). Pour les photomérocyanines correspondant aux spiro[indole-thiazolobenzoxazines] **11–17**, on observe un effet bathochrome assez net de 30 à 40 nm par rapport à celle issue de la spiro[indole-naphthoxazine] **1**. Il est à noter que pour les formes fermées spiraniques, les variations sur les spectres d'absorption UV sont très faibles et en sens inverse (décalage hypsochrome).

*Influence des substituants de la partie indole (tab. 1).* En position N(1), un substituant du type i-Pr a tendance à stabiliser la forme ouverte par effet de l'hyperconjugaison (v. **5** et **12**). La présence d'un groupement Ph dans cette position provoque un effet inverse, c'est-à-dire une accélération très nette de la réaction de décoloration (v. **6** et **13**). Ce résultat, déjà observé en série naphthoxazine [9], s'explique par l'existence d'interactions de non-liaison sur la forme ouverte. L'effet du groupement Ph est donc essentiellement de nature stérique (très peu de conjugaison avec le reste de la molécule).

Un groupement Et placé en C(3) stabilise légèrement la forme ouverte par effet inductif donneur (v. **7** et **14**), à l'inverse du groupement Ph qui accélère la cinétique de décoloration (effet stérique également; v. **8** et **15**), mais de façon moins importante qu'en position 1.

Un substituant du type électro-donneur en C(5) a pour effet de stabiliser la photomérocyanine et provoque un déplacement bathochrome de l'ensemble du spectre (de 10 à 15 nm; v. **9** et **16**). De même qu'en série spiro[indole-naphthoxazine] [6] [9], l'introduction en C(5) d'un groupement NO<sub>2</sub> provoque une exaltation importante de la colorabilité accompagnée d'un faible déplacement hypsochrome des bandes d'absorption (v. **10** et **17**). En série naphthoxazine, le groupement NO<sub>2</sub> engendrait une stabilisation de la forme ouverte que nous ne retrouvons pas pour les deux composés étudiés **10** et **17**.

Les modifications sur  $A_o$ ,  $k_d$  et  $\lambda_{max}$  induites par un substituant donné sont indépendantes de la nature de la partie oxazine de la molécule. On pourrait donc envisager une extrapolation des observations effectuées à d'autres séries du type spiro[indole-oxazine].

*Effet de solvant (tab. 2).* Cette étude a été effectuée sur les composés têtes de série **3**, **4** et **11**. L'absorption maximum est obtenue dans tous les cas à la plus grande longueur d'onde, quel que soit le solvant considéré et sa polarité. De façon générale, on observe une évolution de l'allure du spectre en fonction de la nature du solvant qui se traduit par une variation de la hauteur relative des deux bandes d'absorption avec disparition dans certains cas de l'épaulement (p. ex. dans le cas de **11** (série spiro[indole-thiazolobenzoxazine]) dans le MeOH et DMSO). Ce phénomène peut être associé au déplacement de l'équilibre existant entre les différents stéréoisomères de la photomérocyanine présents en solution [9]. Par ailleurs, pour un même composé, la valeur de  $A_o$  dépend du solvant considéré; ces variations sont probablement dues à des coefficients d'absorption molaire différents.

Les constantes de vitesse de décoloration thermique  $k_d$  augmentent avec la polarité du solvant dans le cas des composés **3** et **4**. Cette déstabilisation de la forme ouverte en milieu polaire correspond à un caractère quinoïdique plus marqué de la photomérocyanine, comme cela a déjà été mis en évidence pour la série spiro[indole-naphthoxazine] [6] [33]. A l'inverse, pour le composé **11**, la diminution de  $k_d$  dans les solvants polaires suggère que la structure de la photomérocyanine correspondante présente un caractère plus zwitterionique que quinoïdique.

*Estimation de l'énergie d'activation de la décoloration thermique des photomérocyanines.* L'étude de la variation de la constante cinétique en fonction de la température a permis d'évaluer l'énergie d'activation apparente ( $E_a$ ) dans le toluène pour les composés **3** (15,6 kcal·mol<sup>-1</sup>), **4** (15,4 kcal·mol<sup>-1</sup>) et **11** (17,4 kcal·mol<sup>-1</sup>). De façon générale on n'observe pas de variation significative de l'énergie d'activation par rapport aux séries de référence [9].

**4. Conclusion.** – Nous avons synthétisé deux nouvelles séries de composés de type spiro[indole-oxazine], **4–17**, dont l'originalité au niveau structural s'accompagne de propriétés photochromes intéressantes [24] [25]. Nous avons effectué des variations de substitution sur la partie indole de façon à pouvoir effectuer une comparaison directe des propriétés entre les deux séries spiro[indole-pyrimidobenzoxazine] et spiro[indole-thiazolobenzoxazine]. Du point de vue synthétique, les rendements de condensation sont relativement faibles, et cela est conforme à ce qui est observé dans des séries plus communes telles que la série spiro[indole-naphthoxazine].

En série spiro[indole-thiazolobenzoxazine], nous avons mis en évidence la formation d'un produit secondaire de condensation **20**, original par sa structure et son absorption à la frontière de l'UV et du VIS (440 nm).

En ce qui concerne les caractéristiques photochromiques, nous avons pu montrer l'effet des hétéroatomes et de la substitution sur la partie indole. Bien que les constantes de décoloration thermique restent très proches les unes des autres (caractéristique générale des photomérocyanines des séries spirooxazines), l'accumulation d'hétéroatomes apporte une certaine stabilisation de la forme colorée. On peut remarquer que la présence d'un atome de S entraîne un déplacement bathochrome du maximum d'absorption de la photomérocyanine (+28 nm dans le toluène) et également une diminution de la colorabilité  $A_0$ . De plus, l'étude des spectres d'absorption VIS des photomérocyanines obtenues par photolyse-éclair a montré que de façon générale celles-ci présentent une distribution électronique plutôt de type quinoïdique ou polyénique, surtout en série spiro[indole-pyrimidobenzoxazine].

Nous remercions Monsieur *M. Billhot*, Institut de topologie et de dynamique des systèmes, pour son assistance technique dans les nombreuses expériences spectrocinétiques, ainsi que la société *Essilor International*, Paris-Crétail, pour son soutien financier dans cette recherche.

### Partie expérimentale

*Généralités.* La préparation des solns. est effectuée selon un protocole déjà décrit [9]. Le montage utilisé pour l'étude spectrale et cinétique comporte un banc de photolyse couplé à un spectrophotomètre rapide *Warner-Swasey* et une chaîne d'acquisition digitale centrée autour d'un miniordinateur PDP11 dont les caractéristiques ont été décrites précédemment [9].

Chromatographies sur couche mince (CCM): gel de silice *Merck F254* de 0,25 mm d'épaisseur. Chromatographies liquides (FC): gel de silice *Merck 60* ou *60H*; par la technique de chromatographie 'flash'. P. f.: non corrigés; appareil *Büchi 510* à tube capillaire. Spectres UV/VIS ( $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) en nm): appareil *Kontron Uvikon 810*; soln. d'EtOH; cuves de quartz de 10 mm. Spectres IR (en  $\text{cm}^{-1}$ ): spectrophotomètre *Perkin-Elmer 1320*; soln. de  $\text{CHCl}_3$  ou pastilles de KBr (1% de produit). Spectres de RMN- $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ : appareil *Bruker AW80* ou *AM200* (Centre interuniversitaire de RMN de Marseille);  $\delta$  en ppm par rapport au TMS comme référence interne;  $J$  en Hz. Les analyses élémentaires ont été effectuées au Service central d'analyses du CNRS à Vernaison.

**1. Bases C.** – Le 2,3-dihydro-1,3,3-triméthyl-2-méthylidène-1*H*-indole est commercial (*Aldrich*). Les 3-éthyl-2,3-dihydro-1,3-diméthyl-2-méthylidène-1*H*-indole et 2,3-dihydro-1-iso-propyl-3,3-diméthyl-2-méthylidène-1*H*-indole n'ont pas été isolées mais générées *in situ* à partir des sels quaternaires de 3*H*-indolium correspondants par addition d' $\text{Et}_3\text{N}$  dans le milieu réactionnel: l'iodure de 1-isopropyl-2,3,3-triméthyl-3*H*-indolium a été préparé à partir du 2,3,3-triméthyl-3*H*-indole et d'*i*-PrI [17], et les iodures de 3-éthyl-1,2,3-triméthyl-3*H*-indolium et 1,2,3-triméthyl-3-phényl-3*H*-indolium nous ont été fournis par la Société *Chroma*, USA. Les 2,3-dihydro-5-méthoxy-1,3,3-triméthyl-2-méthylidène-1*H*-indole, 2,3-dihydro-1,3,3-triméthyl-2-méthylidène-5-nitro-1*H*-indole, 2,3-dihydro-3,3-diméthyl-2-méthylidène-1-phényl-1*H*-indole ont été préparées à partir de méthodes précédemment décrites [16–18].

**2. Hydroxy-nitrosoarènes et Hydroxy-nitrosoheteroarènes D.** – 2.1. *10-Nitrosophénanthrén-9-ol* [34]. On dissout à chaud 1,36 g (7 mmol) de phénanthrén-9-ol dans 12 ml de NaOH 0,5*N*. Le mélange est ensuite refroidi à 0° (bain de glace/sel), puis on additionne 0,5 g (7,2 mmol) de  $\text{NaNO}_2$  et 2 ml d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. Après 30 min d'agitation à 0°, un précipité jaune doré se forme, qui est filtré, lavé à l'eau et séché, puis purifié par FC ( $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ ): 0,75 g (50%) du produit attendu P. f. 154–155°.

2.2. *5-Nitrosoquinazolin-6-ol* (**18**). *5-Hydroxy-2-nitrobenzaldéhyde* [20]. On additionne lentement 3 g (24 mmol) de 3-hydroxybenzaldéhyde à 30 ml de  $\text{HNO}_3$  à 28%. En fin d'addition, le mélange est hydroxylé, puis laissé 1 h à temp. amb. Le précipité jaune obtenu est filtré, additionné à 20 ml de benzène et porté à reflux pendant 15–20 min. La partie non soluble est alors recueillie et recristallisée ( $\text{H}_2\text{O}$ ) pour donner 1,0 g (25%) de nitroaldéhyde. P. f. 167° ([20]: 167°).



N,N'-(5-Hydroxy-2-nitrobenzylidène)bis(formamide) [35]. On fait passer un fort courant de HCl gazeux dans un mélange de 4 g (24 mmol) de nitroaldéhyde (v. ci-dessus) et 30 ml de formamide. Lorsque la temp. atteint 100°, un précipité beige apparaît. On arrête alors le débit gazeux et le mélange est laissé 12 h à temp. amb. Après lavage du résidu solide à l'Et<sub>2</sub>O, on le place dans 10 ml d'H<sub>2</sub>O glacée et on ajuste le pH du mélange à 3 à l'aide de NaOH 6N. Après filtration, le précipité obtenu et recristallisé (H<sub>2</sub>O): 4,8 g (84%) de bis(formamide). P. f. 244° ([35]: 250°).

Quinazolin-6-ol [35]. A un mélange de 2 g (8,4 mmol) de bis(formamide) (v. ci-dessus), 6 g de poudre de Zn et 24 g de glace pilée, on additionne rapidement 8 ml d'AcOH sous agitation. L'agitation est ensuite maintenue pendant 2 ½ h à temp. amb., avec addition par petites portions de 3 g supplémentaires de poudre de Zn (la temp. du mélange atteint 41° durant la première ½ h, puis se stabilise). La suspension est ensuite filtrée sur *Celite*, puis extraite en continu (24 h) à l'Et<sub>2</sub>O, après avoir ajusté le pH à 8 avec NaOH 3N. Après évaporation du solvant, le solide obtenu est mis en suspension dans 5 ml d'H<sub>2</sub>O froide, et le pH est de nouveau ajusté (pH 5, NaOH 3N). Le solide marron est recueilli, puis recristallisé (H<sub>2</sub>O), pour donner 0,7 g (57%) de quinazolinol. P. f. 239° ([35]: 238–239°).

Nitrosoquinazolinol **18**. Une soln. de 2 g (13,7 mmol) de NaNO<sub>2</sub> dans 3 ml d'H<sub>2</sub>O est additionnée lentement à un mélange refroidi (0–5°) de 2 g (14 mmol) de quinazolin-6-ol, 1,2 ml de HCl conc. et 5 ml d'H<sub>2</sub>O. En fin d'addition, l'agitation est poursuivie pendant 1 h. Le précipité jaune formé est filtré, lavé à l'H<sub>2</sub>O et séché: 1,96 g (80%) de **18**. P. f. 172°. IR (KBr): 3500 (OH), 1550 (NO). RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 6,8 (*d*, *J* = 10, H–C(8)); 7,4 (*s*, OH); 7,9 (*d*, *J* = 10, H–C(7)); 9,0 (*s*, H–C(4)); 9,2 (*s*, H–C(2)).

2.3. 2-Méthyl-7-nitrosobenzothiazol-6-ol (**19**). 2-Méthylbenzothiazol-6-ol. Un mélange de 1 g (5,5 mmol) de 6-méthoxy-2-méthylbenzothiazole (*Aldrich*) et de 0,9 g (11 mmol) de HBr à 48% est chauffé 6 h à 125° dans un tube scellé. Après neutralisation par du NH<sub>4</sub>OH 3N (pH 7–8), extraction (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), séchage (MgSO<sub>4</sub>) et évaporation, le résidu solide est purifié par FC (CHCl<sub>3</sub>/MeOH): 0,9 g (99%) de 2-méthylbenzothiazol-6-ol. P. f. 147° ([36]: 147°).

Méthyl-nitrosobenzothiazolol **19**. A une soln. refroidie (0–5°) de 1 g (6 mmol) de 2-méthylbenzothiazol-6-ol, 1,2 ml de HCl conc. et 10 ml d'H<sub>2</sub>O dist., on ajoute lentement 0,99 g (9 mmol) de NaNO<sub>2</sub> dissous dans 15 ml d'H<sub>2</sub>O. En fin d'addition, l'agitation est poursuivie pendant 1 h à basse temp. Le précipité rouge formé est filtré, lavé à l'H<sub>2</sub>O et séché: 0,99 g (85%) de **19**. P. f. 215°. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>(D<sub>6</sub>)DMSO): 2,7 (*s*, Me–C(2)); 7,5 (*s*, OH); 6,5 (*d*, *J* = 10, H–C(5)); 7,7 (*d*, *J* = 10, H–C(4)).

**3. Condensations.** – 3.1. *Mode opératoire général* [23]. On porte à reflux 5 mmol de base **C** dans 30 ml d'heptane/EtOH 2:1. On additionne ensuite lentement (45 min) 5 mmol d'hydroxy-nitrosoarène ou d'hydroxy-nitrosoheteroarène **D** en suspension dans 100 ml d'EtOH. L'addition terminée, le reflux est maintenu pendant 1 ou 3 h (1 h pour **3**, 3 h pour **4–17**) en fonction de l'avancement de la réaction suivi par CCM. Le solvant est ensuite évaporé et le produit **E** purifié par chromatographie sur gel de silice et recristallisé. *Remarque:* lorsque l'on utilise un sel de 3H-indolium, on ajoute dans le milieu une quantité stoechiométrique d'Et<sub>3</sub>N.

3.2. 1,3-Dihydro-1,3,3-triméthylspiro[2H-indole-2,3'-[3H]phenanthro[9,10-b][1,4]oxazine] (**3**): Rdt. 25%, après chromatographie (SiO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>/hexane) et recristallisation (EtOH). P. f. 194°. Anal. calc. pour C<sub>26</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>O (378): C 82,54, H 5,82, N 7,41; tr.: C 82,53, H 5,69, N 7,23.

1,3-Dihydro-1,3,3-triméthylspiro[2H-indole-2,3'-[3H]pyrimido[5,4-f][1,4]benzoxazine] (**4**): Rdt. 40%, après chromatographie (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt) et recristallisation (éther de pétrole/Et<sub>2</sub>O). P. f. 169°. Anal. calc. pour C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O (330): C 72,72, H 5,45, N 16,95; tr.: C 72,70, H 5,38, N 16,43.

1,3-Dihydro-1-isopropyl-3,3-diméthylspiro[2H-indole-2,3'-[3H]pyrimido[5,4-f][1,4]benzoxazine] (**5**): Rdt. 35%, après chromatographie (SiO<sub>2</sub>, toluène/AcOEt) et recristallisation (hexane/AcOEt). P. f. 176°. Anal. calc. pour C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O (358): C 73,74, H 6,14, N 15,64; tr.: C 73,83, H 6,10, N 15,59.

1,3-Dihydro-3,3-diméthyl-1-phénylspiro[2H-indole-2,3'-[3H]pyrimido[5,4-f][1,4]benzoxazine] (**6**): Rdt. 5%, après chromatographie (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH) et recristallisation (éther de pétrole/AcOEt). P. f. 184°. Anal. calc. pour C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O (392): C 76,53, H 5,10, N 14,28; tr.: C 76,39, H 5,18, N 13,81.

3-Ethyl-1,3-dihydro-1,3-diméthylspiro[2H-indole-2,3'-[3H]pyrimido[5,4-f][1,4]benzoxazine] (**7**): Rdt. 24%, après chromatographie (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt) et recristallisation (hexane). P. f. 147°. Anal. calc. pour C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O (344): C 73,26, H 5,81, N 16,28; tr.: C 73,31, H 5,83, N 16,30.

1,3-Dihydro-1,3-diméthyl-3-phénylspiro[2H-indole-2,3'-[3H]pyrimido[5,4-f][1,4]benzoxazine] (**8**): Rdt. 6%, après chromatographie (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt) et recristallisation (hexane). P. f. 195°. Anal. calc. pour C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O (392): C 76,53, H 5,10, N 14,28; tr.: C 76,23, H 5,18, N 13,95.

1,3-Dihydro-5-méthoxy-1,3,3-triméthylspiro[2H-indole-2,3'-[3H]pyrimido[5,4-f][1,4]benzoxazine] (**9**): Rdt. 30%, après chromatographie (SiO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>/MeOH) et recristallisation (hexane/benzène). P. f. 136°. Anal. calc. pour C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (360): C 70,00, H 5,55, N 15,55; tr.: C 70,04, H 5,59, N 15,46.

*1,3-Dihydro-1,3,3-triméthyl-5-nitrospiro[2H-indole-2,3'-[3H]pyrimido[5,4-f][1,4]benzoxazine]* (**10**): Réaction dans le toluène. Rdt. 11%, après chromatographie (SiO<sub>2</sub>, toluène/AcOEt) et lavage (Et<sub>2</sub>O). P. f. 258°. Anal. calc. pour C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>N<sub>5</sub>O<sub>3</sub> (375): C 64,00, H 4,53, N 18,67; tr.: C 63,70, H 4,69, N 18,46.

*1,3-Dihydro-1,2',3,3-tétraméthylspiro[2H-indole-2,7'-[7H]thiazolo[5,4-f][1,4]benzoxazine]* (**11**): Rdt. 30%, après chromatographie (SiO<sub>2</sub>, toluène/AcOEt) et recristallisation (hexane/benzène). P. f. 156–157°. Anal. calc. pour C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>OS (375): C 68,77, H 5,44, N 12,03, S 9,17; tr.: C 68,62, H 5,42, N 12,25, S 9,11.

*1,3-Dihydro-1-isopropyl-2',3,3-triméthylspiro[2H-indole-2,7'-[7H]thiazolo[5,4-f][1,4]benzoxazine]* (**12**): Rdt. 25%, après chromatographie (SiO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>/MeOH) et recristallisation (hexane/benzène). P. f. 192–193°. Anal. calc. pour C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>OS (377): C 70,03, H 6,10, N 11,14, S 8,49; tr.: C 70,02, H 6,03, N 11,05, S 8,37.

*1,3-Dihydro-2',3,3-triméthyl-1-phénylspiro[2H-indole-2,7'-[7H]thiazolo[5,4-f][1,4]benzoxazine]* (**13**): Rdt. 5%, après chromatographie (SiO<sub>2</sub>, toluène/AcOEt) et recristallisation (éther de pétrole/AcOEt). P. f. 179°. Anal. calc. pour C<sub>25</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>OS (411): C 73,00, H 5,11, N 10,22, S 7,79; tr.: C 73,02, H 5,12, N 10,20, S 8,09.

*3-Ethyl-1,3-dihydro-1,2',3,3-tétraméthylspiro[2H-indole-2,7'-[7H]thiazolo[5,4-f][1,4]benzoxazine]* (**14**): Rdt. 30%, après chromatographie (SiO<sub>2</sub>, éther de pétrole/AcOEt) et recristallisation (hexane). P. f. 125°. Anal. calc. pour C<sub>21</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>OS (363): C 69,42, H 5,78, N 11,57, S 8,81; tr.: C 69,17, H 5,75, N 11,47, S 8,61.

*1,3-Dihydro-1,2',3-triméthyl-3-phénylspiro[2H-indole-2,7'-[7H]thiazolo[5,4-f][1,4]benzoxazine]* (**15**): Rdt. 18%, après chromatographie (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt), recristallisation (hexane) et lavage (acétone). P. f. 217°. Anal. calc. pour C<sub>25</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>OS (411): C 73,00, H 5,11, N 10,22, S 7,79; tr.: C 72,80, H 4,97, N 10,00, S 7,56.

*1,3-Dihydro-5-méthoxy-1,2',3,3-tétraméthylspiro[2H-indole-2,7'-[7H]thiazolo[5,4-f][1,4]benzoxazine]* (**16**): Rdt. 30%, après chromatographie (SiO<sub>2</sub>, toluène/AcOEt) et recristallisation (hexane). P. f. 196°. Anal. calc. pour C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S (379): C 66,49, H 5,54, N 11,08, S 8,44; tr.: C 66,38, H 5,54, N 10,89, S 8,62.

*1,3-Dihydro-1,2',3,3-tétraméthyl-5-nitrospiro[2H-indole-2,7'-[7H]thiazolo[5,4-f][1,4]benzoxazine]* (**17**): Réaction dans le toluène. Rdt. 30%, après chromatographie (SiO<sub>2</sub>, toluène/AcOEt) et recristallisation (EtOH). P. f. 176°. Anal. calc. pour C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>S (394): C 60,91, H 4,57, N 14,21, S 8,12; tr.: C 60,78, H 4,51, N 14,32, S 7,98.

*Spectrométrie UV et de RMN<sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C. Tab. 3–6.*

Tab. 3. *Spectrométrie UV (EtOH) des nouvelles spiro[indole-oxazines] 3–17 synthétisées*

	$\lambda_{\max}$ [nm]		$\lambda_{\max}$ [nm]		$\lambda_{\max}$ [nm]		$\lambda_{\max}$ [nm]
<b>3<sup>a</sup></b>	388 (4400)	<b>7<sup>a</sup></b>	358 (5700)	<b>11<sup>a</sup></b>	332 (3140)	<b>15<sup>c</sup></b>	348 (1764)
	370 (6140)		286 (8900)		290 (12000)		268 (12115)
	340 (6340)		236 (36800)		272 (17000)		246 (13649)
	234 (39200)		208 (26800)		220 (27200)		
	207 (30500)				210 (22800)		
<b>4<sup>b</sup></b>	358 (5340)	<b>8<sup>c</sup></b>	360 (1031)	<b>12<sup>a</sup></b>	340 (2700)	<b>16<sup>a</sup></b>	348 (2700)
	286 (8930)		286 (7740)		292 (10200)		292 (10200)
	242 (57860)		244 (11450)		272 (15600)		272 (15600)
	206 (40000)				248 (27900)		244 (29100)
					210 (28200)		210 (28800)
<b>5<sup>a</sup></b>	362 (5300)	<b>9<sup>a</sup></b>	360 (5450)	<b>13<sup>d</sup></b>	350 (1977)	<b>17<sup>a</sup></b>	356 (21600)
	288 (8300)		294 (7650)		280 (8258)		304 (12400)
	238 (36800)		236 (37000)		240 (8317)		290 (13800)
	208 (27000)		208 (26200)				232 (36800)
							212 (35000)
<b>6<sup>c</sup></b>	360 (4075)	<b>10<sup>a</sup></b>	356 (17400)	<b>14<sup>a</sup></b>	340 (2400)		
	250 (11373)		296 (6000)		290 (10500)		
			236 (38000)		272 (15300)		
			206 (20600)		244 (25200)		
					210 (27750)		

<sup>a</sup>)  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l. <sup>b</sup>)  $5,15 \cdot 10^{-5}$  mol/l. <sup>c</sup>)  $3,88 \cdot 10^{-4}$  mol/l. <sup>d</sup>)  $5,16 \cdot 10^{-4}$  mol/l. <sup>e</sup>)  $3,26 \cdot 10^{-4}$  mol/l.

Tab. 4. *Caractéristiques de RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) des spiro[indole-pyrimidinobenzoxazines] 4–10*

	Me–C(3)	R <sup>2</sup> –C(3)	R <sup>1</sup> –N(1)	H arom.	H–C(2')	R <sup>3</sup> –C(5)
<b>4</b>		1,37 (s)	2,81 (s)	6,44–7,44 (m, 6H); 9,20 (s, 1H); 10,00 (s, 1H)	7,78 (s)	–
<b>5</b>		1,27 (s)	1,40 (d, J = 7 Hz, 6H); 3,65 (sept., J = 7, 1H)	6,50–7,90 (m, 6H); 9,23 (s, 1H); 10,05 (s, 1H)	7,78 (s)	–
<b>6</b>	1,45 (s)	1,47 (s)		6,55–7,86 (m, 11H); 9,20 (s, 1H); 9,94 (s, 1H)	7,74 (s)	–
<b>7</b>	1,31 (s)	0,85 (t, J = 8, 3H); 1,78 (q, J = 8, 2H)	2,74 (s, 3H)	6,41–7,95 (m, 6H); 9,20 (s, 1H); 9,90 (s, 1H)	7,90 (s)	–
<b>8</b>	1,77 (s)	7,23–7,40 (m, 5H)	2,90 (s, 3H)	6,66–7,15 (m, 6H); 9,17 (s, 1H); 9,94	7,87 (s)	–
<b>9</b>	1,34 (s)	1,40 (s)	2,63 (s, 3H)	6,40–7,40 (m, 5H); 9,25 (s, 1H); 10,06 (s, 1H)	7,76 (s)	3,73 (s, 3H)
<b>10</b>		1,39 (s)	2,88 (s, 3H)	6,55–8,21 (m, 5H); 9,31 (s, 1H); 10,05 (s, 1H)	7,96 (s)	–

Tab. 5. *Caractéristiques de RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) des spiro[indole-thiazolobenzoxazines] 11–17*

	Me–C(3)	R <sup>2</sup> –C(3)	R <sup>1</sup> –N(1)	H arom.	H–C(8')	Me–C(2')	R <sup>3</sup> –C(5)
<b>11</b>		1,33 (s)	2,80 (s)	6,47–7,50 (m, 6H)	7,67 (s)	2,73 (s)	–
<b>12</b>		1,27 (s)	1,30 (d, J = 7, 6H); 3,64 (sept., J = 7, 1H)	6,66–7,76 (m, 6H)	7,76 (s)	2,78 (s)	–
<b>13</b>		1,40 (s)		6,50–7,75 (m, 11 H arom., H–C(8'))		2,80 (s)	–
<b>14</b>	1,30 (s)	0,81 (t, J = 8, 3H); 1,68 (q, J = 8, 2H)	2,78 (s, 3H)	6,50–7,75 (m, 6H)	7,75 (s)	2,74 (s)	–
<b>15</b>	1,70 (s)	7,15–7,40 (m, 5H)	2,85 (s, 3H)	6,10–7,10 (m, 6H)	7,75 (s)	2,75 (s)	–
<b>16</b>		1,30 (s)	2,80 (s, 3H)	6,35–7,70 (m, 5H)	7,70 (s)	2,70 (s)	3,80 (s, 3H)
<b>17</b>		1,36 (s)	2,89 (s, 3H)	6,45 8,30 (m, 5H)	7,66 (s)	2,83 (s)	–

Tab. 6. *Déplacements chimiques de RMN-<sup>13</sup>C (25 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de la spiro[indole-pyrimidinobenzoxazine] 4, de la spiro[indole-thiazolobenzoxazine] 11 et du produit secondaire 20*

	C(2)	C(3)	C(3a)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	C(7a)	C(2')	C(3')	C(3'a)	C(4')	C(4'a)
<b>4</b>	99,59	52,25	135,37	128,20	120,31	121,50	107,33	<sup>a)</sup>	153,27	99,59	–	–	<sup>a)</sup>
<b>11</b>	98,95	52,00	135,52	121,34	119,89	127,97	107,10	147,34	165,07	–	143,94	122,87	–
<b>20<sup>b)</sup></b>	103,43	51,92	136,51	121,57	118,92	127,90	105,92	149,12	164,65	–	143,43	121,89	–
	C(5')	C(5'a)	C(6')	C(6'a)	C(7')	C(8')	C(9'a)	C(9'b)	C(10')	C(10'a)	C(10'b)		
<b>4</b>	125,05	–	130,37	<sup>a)</sup>	–	155,45	–	–	153,97	<sup>a)</sup>	147,10		
<b>11</b>	114,49	148,54	–	–	98,95	153,45	–	134,87	–	–	–		
<b>20<sup>b)</sup></b>	114,58	148,83	–	–	103,43	167,47	–	132,47	–	–	–		

Tab. 6 (suite)

	Me–N(1)	2 Me–C(3)	Me–C(2')
<b>4</b>	29,65	25,35, 20,71	–
<b>11</b>	29,56	25,35, 20,71	19,97
<b>20<sup>b)</sup></b>	30,29	26,88, 24,28	20,23

a) Les signaux de certains atomes de C quaternaires n'ont pas été attribués, les valeurs obtenues sont 144,62, 145,91, 120,31 et 121,50 ppm.

b) Pour les signaux du substituant (indolydène)méthyle, voir texte.

3.3. 8'-[ (1'',3''-Dihydro-1'',3'',3''-triméthyl-2'' H-indol-2''-ylidène)méthyl]-1,3-dihydro-1,2',3,3-tétraméthyl-spiro[2H-indole-2,7'-[7H]thiazolo[5,4-f][1,4]benzoxazine] (**20**). On agite à temp. amb. 194 mg (0,001 ml) de **19** et 173 mg (0,001 ml) de 2,3-dihydro-1,3,3-triméthyl-2-méthylidène-1H-indole dissous dans 5 ml d'EtOH. L'agitation est poursuivie durant 24 h, puis le solvant est évaporé, et les produits sont purifiés par chromatographie sur gel de silice (toluène/AcOEt): 110 mg (42%) de **20** et 20 mg (6%) de **11** (rendements calculés par rapport à l'indole). UV/VIS (soln. jaune, même à faible dilution;  $10^{-4}$  mol·l<sup>-1</sup> dans l'EtOH): 210 (31 560), 255 (33 440), 295 (8600), 440 (30 000). Les attributions de RMN ont été réalisées parallèlement sur les produits **11** et **20** à l'aide de données, publiées sur les spiropyranes [37] et les benzothiazoles [38]. **20**: RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): 1,26, 1,27 (2s, 2 Me–C(3)); 2,00, 2,08 (2s, 2 Me–C(3'')); 2,84 (s, Me–C(2')); 2,97 (s, Me–N(1)); 2,98 (s, Me–N(1'')); 5,31 (s, C=CH–C(8'')); 6,60, 6,66 (2d, J(6',7') = J(6'',7'') = 7,5, H–C(7) et H–C(7''), resp.); 6,92, 7,53 (2d, J = 9, H–C(4') et H–C(5''), resp.); 6,82–7,02 (m, 3 H arom.); 7,14–7,28 ppm (m, 3 H arom.). RMN-<sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>; attribution des CH, CH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub> par irradiation sélective des H, et des C quaternaires (l'un d'entre eux est manquant) par les séquences DEPT [39] et COLOC [40]): voir tab. 6; en outre: 22,69, 23,62 (2 Me–C(3'')); 29,63 (Me–N(1'')); 48,10 (C(3'')); 93,01 (CH=C(2'')); 106,89 (C(7'')); 118,92 (C(5'')); 121,57 (C(4'')); 127,50 (C(6'')); 144,04 (C(7'a)); 146,61 (C(3'a)); 155,45 (C(2'')). SM-FAB (pos.): 521,5 (98, [M + 1]<sup>+</sup>); 362,3 (52), 346,3 (32), 332,3 (18), 321,3 (18), 172,2 (45), 158,2 (100). Anal. calc. pour C<sub>32</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>OS (520,7): C 73,81, H 6,19, N 10,76, S 6,16, tr.: C 73,90, H 6,06, N 10,88, S 6,11.

## REFERENCES

- [1] R. E. Fox, Final Report on Contract AF41(657)215 (April 1961), Armed Services Technical Inform Agency, A. D. 440226.
- [2] H. Ono, T. Osada, K. Kosuge, *Fujisheshin Film*, U. S. Pat. 3.578.602, 1971, et U. S. Pat. 3.562.172, 1971.
- [3] R. J. Hovey, N. Y. C. Chu, C. H. Fuchsman, P. G. Piuz, *Am. Opt. Corp.*, Brevet Fr. 79.21846, 1979.
- [4] 'Photochromism: Molecules and Systems', Eds. H. Dürr et H. Bouas-Laurent, Elsevier, Amsterdam, 1990, a) N. Y. C. Chu, chapt. 10, p. 493; b) R. Guglielmetti, chapt. 8, p. 314.
- [5] N. Y. C. Chu, *Can. J. Chem.* **1983**, *61*, 300.
- [6] E. Pottier, Thèse Sciences, Marseille, 1990.
- [7] D. Eloy, P. Escaffre, R. Gautron, E. Pottier, P. Tardieu, R. Guglielmetti, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1991**, *100*, 315.
- [8] P. Tardieu, Thèse Sciences, Marseille, 1991.
- [9] E. Pottier, R. Dubest, R. Guglielmetti, P. Tardieu, A. Kellmann, F. Tfibel, P. Levoir, J. Aubard, *Helv. Chim. Acta* **1990**, *13*, 303.
- [10] R. Gautron, Thèse Sciences, Strasbourg, 1967.
- [11] M. Le Baccon, F. Garnier, R. Guglielmetti, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1979**, 315.
- [12] A. Samat, D. De Keukeleirc, R. Guglielmetti, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1991**, *100*, 679.
- [13] A. Samat, J. Kister, F. Garnier, J. Metzger, R. Guglielmetti, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1975**, 2627.
- [14] P. Appriou, R. Guglielmetti, F. Garnier, *J. Photochem.* **1978**, *8*, 145.
- [15] V. W. Grümmt, M. Reichenbächer, R. Paetzold, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 3945.
- [16] D. J. Gale, J. F. K. Wilshire, *J. Chem. Soc., Dyes Colours* **1974**, 97.
- [17] M. Le Baccon, Thèse Sciences, Brest, 1978.
- [18] J. J. Krutak, *Eastman Kodak Company*, U. S. Pat. 3.865.837, 1975.
- [19] W. L. F. Armarego, 'Advances in Heterocyclic Chemistry', Academic Press, New York, 1963, vol. 1, p. 253.

- [20] R. Pschorr, *Ann. Chem., B* **1912**, *91*, 23.
- [21] A. N. Kost, K. N. Zhukauskaite, A. P. Stankevichus, *Khim. Geterot. Soedin.* **1971**, *4*, 504.
- [22] R. Guglielmetti, Thèse Sciences, Marseille, 1967.
- [23] C. H. Hoelscher, D. S. McBain, *PPG Industries*, U. S. Pat. 4.634.767, 1987.
- [24] P. Tardieu, R. Guglielmetti, *Essilor Int.*, Brevet Fr. 2.647.789, 1990.
- [25] P. Tardieu, R. Guglielmetti, *Essilor Int.*, Brevet Fr. 2.647.790, 1990.
- [26] Y. Maroni-Barnaud, H. Wahl, P. Maroni, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1967**, 4195.
- [27] C. Schiele, G. Arnold, *Tetrahedron Lett.* **1968**, *2*, 245.
- [28] A. Hinnen, C. Audic, R. Gautron, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, 2066.
- [29] a) A. Samat, C. Riou, J. Robillard, R. Guglielmetti, *J. Photogr. Sci.* **1978**, *26*, 34; b) A. Samat, Thèse Sciences, Brest, 1976.
- [30] E. Bradley, W. D. Cotteril, R. Livingstone, M. Walshaw, *J. Chem. Soc.* **1971**, *18*, 3028.
- [31] D. J. Zwanenburg, A. M. M. Maas, *J. R. Neth. Chem. Soc.* **1975**, *94*, 8.
- [32] S. Matsuoka, T. Tanaka, Y. Kida, *Tokuyama Soda Cop. Jpn Kokai* 63.066.186, 1988.
- [33] A. Kellmann, F. Tfibel, R. Dubest, P. Levoir, J. Aubard, E. Pottier, R. Guglielmetti, *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* **1989**, *49*, 63.
- [34] Vogel's 'Textbook of Practical Organic Chemistry', 4e edn., Longman, London, 1978, p. 958.
- [35] A. Albert, A. Hampton, *J. Chem. Soc.* **1952**, *12*, 4985.
- [36] A. I. Kiprianov, B. I. Dashevskoya, *Zh. Obshch. Khim.* **1949**, *19*, 1158.
- [37] P. Y. Appriou, A. M. Samat, R. J. Guglielmetti, J. Y. Le Gall, *Org. Magn. Reson.* **1977**, *10*, 39.
- [38] R. Faure, J. Elguero, E. J. Vincent, R. Lazaro, *Org. Magn. Reson.* **1978**, *11*, 617.
- [39] D. M. Doddrell, D. T. Pogg, M. R. Bendall, *J. Magn. Reson.* **1982**, *48*, 323.
- [40] H. Kessler, C. Griesinger, J. Zarbock, H. R. Loosh, *J. Magn. Reson.* **1984**, *57*, 331.