

IDENTIFICATION PAR FLUORESCENCE DE L'IMPURETE

DIHYDROPYRANNIQUE DES SPIROPYRANES

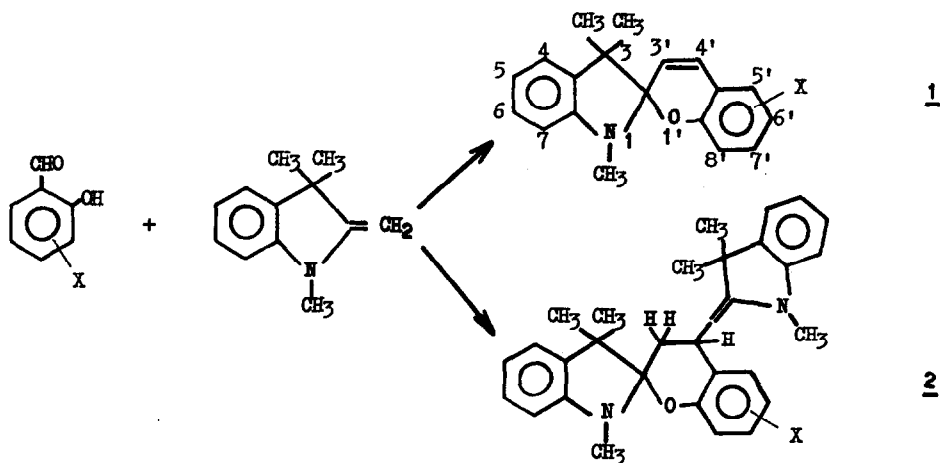
C. Balny \*, A. Himen \*\*, M. Mossé \*\*

(Received in France 15 July 1968; received in UK for publication 6 September 1968)

\* Institut de Biologie Physico-Chimique, 13, rue P. et M. Curie, Paris Vè.

\*\* Laboratoires Scientifiques, Compagnie de Saint-Gobain, B.P. n° 8, 92 -Antony.

Par condensation d'un salicylaldéhyde sur la triméthyl-1,3,3 méthylène-2 indoline (base de Fischer), on obtient, dans certains cas, à côté du spiropyrane 1 attendu (1,2), un produit secondaire de réaction (dihydropyrane 2) dont nous avons récemment établi la structure (2,3) :



Nous avons étudié par spectrophotométrie d'absorption et de fluorescence (4) le dihydro-pyranne non substitué 2 (X = H) :

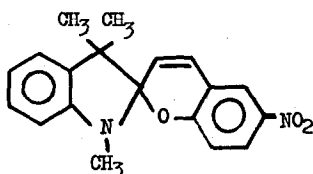
$\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$  = 285 nm ( $\epsilon = 24.000$ ), 245 nm ( $\epsilon = 21.000$ ), épaulement 322 nm (absorption).

La fluorescence présente les caractéristiques suivantes ( $c = 10^{-6}$  M.l<sup>-1</sup>) :

$$\lambda_{\text{exc}}^{\text{EtOH}} = 282 \text{ nm}, \quad \lambda_{\text{émi}}^{\text{EtOH}} = 370 \text{ nm}.$$

Sur le spiropyranne 1 (X = H), une fluorescence a été détectée, qui a les caractéristiques spectrales de celle du dihydropyranne :  $\lambda_{\text{exc}} = 283 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{émi}} = 370 \text{ nm}$ . Au fur et à mesure des recristallisations, l'intensité de la fluorescence diminue. La fluorescence détectée semble donc due à l'impureté dihydropyrannique 2.

Une étude identique a été effectuée sur le triméthyl-1,3,3 méthoxy-5 indoline-2 spiro-2' nitro-6' benzo (b) pyranne 3.

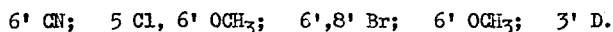


3

Dans l'éthanol, les pics d'absorption de basse énergie de ce composé sont situés à 315 et 348 nm. Une fluorescence est détectée dont les caractéristiques sont :  $\lambda_{\text{exc}}^{\text{EtOH}} = 283 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{émi}} = 395 \text{ nm}$ . Le déplacement bathochrome de la bande d'émission par rapport à celle du dihydropyranne 2 peut être expliqué par une réabsorption partielle de la fluorescence par la bande d'absorption de plus basse énergie de 3 située à 348 nm.

Comme dans le couple de composés 1 et 2, l'intensité de la fluorescence diminue avec le nombre de recristallisations et est donc due à une impureté.

En plus des dérivés 1 et 3, nous avons pu mettre en évidence une émission de fluorescence de caractéristiques spectrales analogues ( $\lambda_{\text{exc}}^{\text{EtOH}} = 285 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{émi}} = 365 \text{ nm}$ ) dans les dérivés de substitution suivants du composé (I) :



Pour tous ces composés, les résultats de la microanalyse concordaient avec la théorie, ce qui impliquait de très faibles proportions en impureté dihydropyrannique.

Nous pensons que plus généralement, dans le cas des spiropyranes du type 1, une émission de fluorescence ayant les caractéristiques spectrales citées ci-dessus dénote la présence de l'impureté dihydropyranique correspondante. En particulier, dans le cas de spiropyranes purifiés par des recristallisations répétées, aucune fluorescence n'a pu être mise en évidence (5). La détection de fluorescence dans les composés du type 1 permet donc d'en contrôler la pureté, avec une sensibilité beaucoup plus grande que par spectroscopie de RMN (2) ou microanalyse.

Il est à remarquer, toutefois, que tous les dérivés dans lesquels une telle fluorescence a été décelée sont substitués par un groupement méthyle sur l'azote. Des mesures identiques, effectuées sur un certain nombre d'homologues N-phénylés, n'ont permis de déceler aucune émission de fluorescence. Nous pensons que le groupement phényle joue un rôle (encore mal déterminé) lors de la synthèse pour orienter la réaction de condensation (1,2) vers la forme spiropyranique plutôt que vers la forme dihydropyranique.

Nous remercions la Compagnie de Saint-Gobain pour l'aide qu'elle a apportée à la réalisation de ce travail qui est une partie de la thèse de Doctorat d'Université de C. Balny, laquelle sera présentée devant la Faculté des Sciences d'Orsay (France).

#### Références

1. R. Wizinger et H. Wenning, Helv. chim. Acta, 23, 247 (1940).
2. A. Hinnen, C. Audic et R. Gautron, Bull. Soc. chim., 2.066 (1968).
3. C.F. Koelsch et W.R. Workman, J. amer. chem. Soc., 74, 6.288 (1952).
4. Spectres d'absorption : spectrophotomètre Cary 15; mesures d'émission de fluorescence : spectrofluorimètre Aminco-Bowman; température : 20 °C;  $\lambda \pm 2$  nm (absorption),  $\pm 5$  nm (fluorescence);  $\epsilon \pm 1.000$ .
5. C. Balny, M. Mossé, A. Hinnen, Résultats en cours de publication.