

Analyse par résonance magnétique nucléaire ^{13}C de la stabilité relative des spirochromènes et des mérocyanines dérivant du méthoxy-3 nitro-5 salicyaldéhyde

MICHEL MAGUET, MICHEL LE BACCON, YVES POIRIER ET ROBERT GUGLIELMETTI

Laboratoire de synthèse organique, LA C.N.R.S. 322, Université de Bretagne Occidentale, Faculté des Sciences et Techniques, 6, Avenue Le Gorgeu, 29283 Brest Cedex, France

Reçu le 3 mars 1982

MICHEL MAGUET, MICHEL LE BACCON, YVES POIRIER et ROBERT GUGLIELMETTI. *Can. J. Chem.* **60**, 2644 (1982).

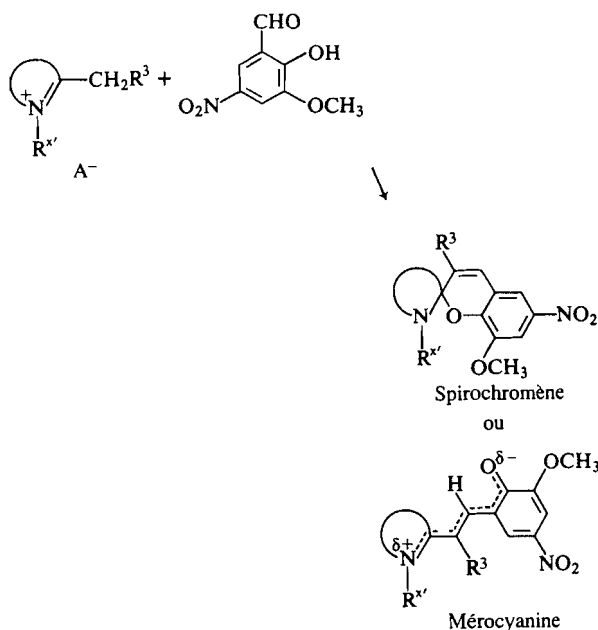
Les sels d'hétérocycloimmonium réagissent avec le méthoxy-3 nitro-5 salicyaldéhyde pour donner en général des spirochromènes ou des mérocyanines. Seuls ces derniers composés se forment en séries thiazolinique et benzimidazolinique. Le greffage d'une chaîne paraffinique sur les mérocyanines permet leur étude en $\text{rmn } ^{13}\text{C}$. La confrontation de leurs spectres avec ceux des sels d'hétérocycloimmonium met en évidence une hyperconjugaison stabilisatrice en séries thiazolinique et benzimidazolinique. La série benzoxazolinique apparaît comme une série charnière : les stabilités des spirochromènes et des mérocyanines y sont voisines. On peut ainsi déterminer la valeur limite du déplacement chimique de l'atome de carbone concerné par la spiroannellation des mérocyanines.

MICHEL MAGUET, MICHEL LE BACCON, YVES POIRIER, and ROBERT GUGLIELMETTI. *Can. J. Chem.* **60**, 2644 (1982).

Heterocycloimmonium salts generally react with 3-methoxy 5-nitro salicylaldehyde to give spirochromenes or merocyanines. Only the latter compounds are obtained in the thiazolinic and the benzimidazolinic series. The linking of a paraffinic ring to the merocyanines allows their ^{13}C nmr study. The comparison of their spectra with those of heterocycloimmonium salts stresses a hyperconjugative effect in the thiazolinic and the benzimidazolinic series. The benzoxazolinic series appears to be in an intermediate position : the thermodynamic stabilities of spirochromenes and merocyanines are quite similar. The limiting value of the chemical shift of the carbon atom involved in the spiroannellation of merocyanines, can be approximately determined.

Introduction

L'action des sels d'hétérocycloimmonium sur le méthoxy-3 nitro-5 salicyaldéhyde¹ peut être schématisée par l'équation suivante :

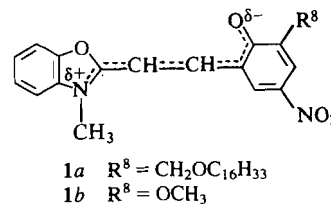


¹Le méthoxy-3 nitro-5 salicyaldéhyde est très couramment utilisé dans ce genre de synthèse car il peut conduire à des spirochromènes dotés d'excellentes propriétés photochromiques et donc très intéressants au niveau des applications potentielles.

Les données de la littérature jointes aux résultats du laboratoire permettent de dégager trois cas possibles. Il peut y avoir : (1) formation de spirochromènes quel que soit R^3 et en particulier $\text{R}^3 = \text{H}$. C'est le cas des séries indolinique (1), pipéridinique et thiazinique-1,4 (2) ; (2) formation de spirochromènes pour $\text{R}^3 \geq \text{CH}_3$. Si $\text{R}^3 = \text{H}$, on isole une mérocyanine permanente. C'est le cas des séries benzothiazolinique (3,4) benzoxazolinique (5), oxa- et thiazolidinique-1,3, oxa- et thiazinique-1,3 (6-9) ; et (3) formation systématique d'une mérocyanine permanente quel que soit R^3 en séries thiazolinique (5) et benzimidazolinique (10).

On peut rencontrer des cas limites. Le comportement des mérocyanines benzoxazoliniques 1a et 1b en est un exemple.

Le spectre de $\text{rmn } ^1\text{H}$ de 1a en solution dans le deutériochloroforme (fig. 1) et le spectre uv-visible de 1b en solution dans le toluène (fig. 2) montrent une refermeture de ces mérocyanines en spirochromènes. La généralisation des travaux de Veksler *et al.* (11) et de Zakhs *et al.* (12) par Sinkin *et al.* (13) conduit à la conclusion qu'un sel de méthyl-2



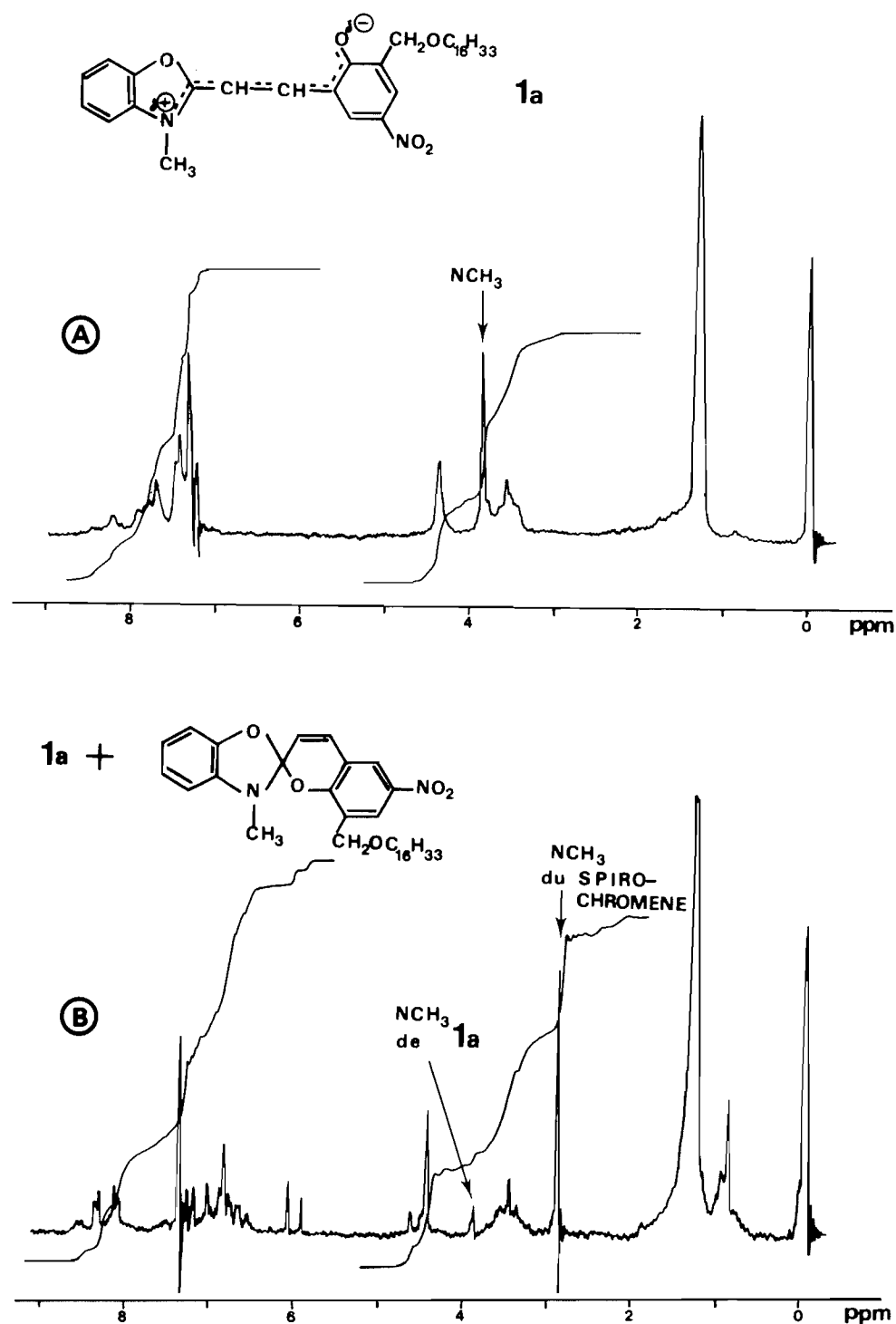


FIG. 1. Evolution du spectre de $\text{rmn } ^1\text{H}$ de la mérocyanine **1b** en solution dans CDCl_3 . Spectre A: $t = 0$; spectre B: $t = 24$ h.

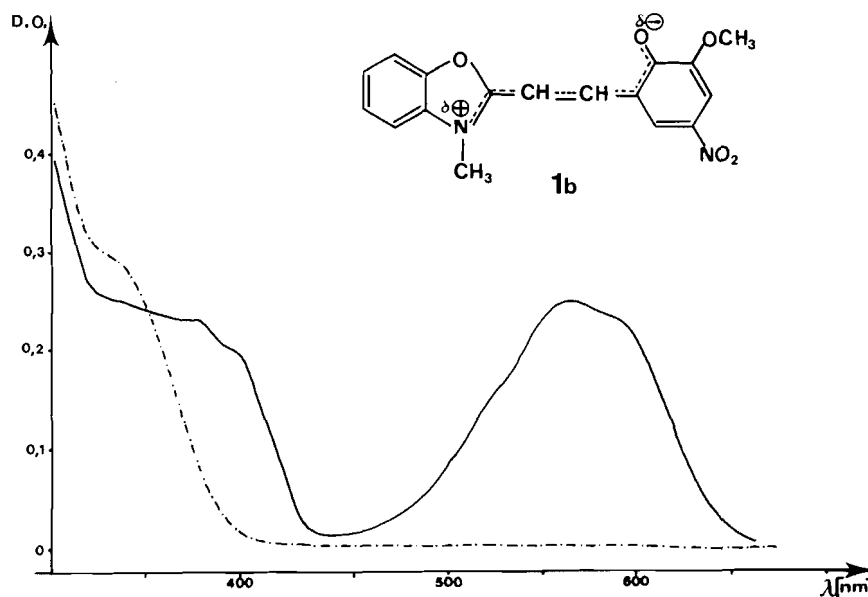
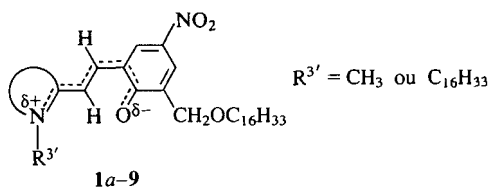


FIG. 2. Evolution du spectre uv-visible de la mérocyanine **1b** en solution dans le toluène (concentration inconnue en raison de la très faible solubilité). — Immédiatement après la mise en solution. — — — — — Après 24 h à l'obscurité (on peut revenir à l'état initial par irradiation uv).

benzoxazolium ne peut donner de spirochromènes. Il y a là une contradiction avec nos résultats expérimentaux. Le problème de la stabilité relative des spirochromènes et des mérocyanines obtenus à partir du méthoxy-3 nitro-5 salicylaldéhyde se trouve ainsi posé. La rmn ^{13}C nous a semblé une méthode de choix pour parvenir à sa résolution, la refermeture d'une mérocyanine intéressant l'atome de carbone en α de l'atome d'azote.

La logique veut donc que l'on étudie en premier lieu les mérocyanines permanentes synthétisables dans la plupart des séries (les séries indolinique, pipéridinique et thiazinique-1,4 exceptées). La très faible solubilité de ce type de composé dérivant du méthoxy-3 nitro-5 salicylaldéhyde (e.g., la mérocyanine **1b**) est une difficulté insurmontable pour une étude en rmn ^{13}C . Celle-ci est rendue possible par le greffage d'une chaîne paraffinique ($\text{R}^8 = \text{CH}_2\text{OC}_{16}\text{H}_{33}$). Les mérocyanines étudiées présentent la structure suivante :^{2,3}



²La numérotation des atomes de carbone dans ces mérocyanines ne correspond pas à la nomenclature officielle. Nous l'avons adoptée par souci de simplification.

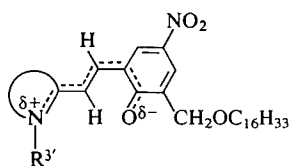
³La justification de cette structure est donnée dans la partie expérimentale (paragraphe II.3).

Le remplacement du substituant $\text{R}^8 = \text{OCH}_3$ par le substituant $\text{R}^8 = \text{CH}_2\text{OC}_{16}\text{H}_{33}$ ne modifie pas les propriétés des mérocyanines (cf. figs. 1 et 2). Les composés **1a-9** sont donc des modèles acceptables pour notre travail.

Résultats et discussion

I. Résonance magnétique nucléaire ^{13}C des mérocyanines permanentes **1a-9** ($\text{R}^3 = \text{H}$)

Les spectres de rmn ^{13}C ont été réalisés dans le deutérochloroforme à la température ambiante. Le Tableau 1 regroupe les déplacements chimiques de la partie azahétérocyclique. Le Tableau 2 concerne la chaîne diméthinique et la partie phénolate. L'identification des carbones est facilitée par la comparaison des divers spectres, par l'intervention d'effets d'incrément connus (14) et par des résultats acquis au laboratoire (15, 16). Les atomes de carbone 3 et 4 du pont diméthinique ont été repérés grâce à des découplages sélectifs réalisés sur les mérocyanines **5**, **7** et **8**. On a pu ainsi établir que le proton éthylénique situé à champ fort est porté par le carbone sortant à champ faible et inversement. Ce résultat est en accord avec la structure proposée ci-dessus pour les mérocyanines **1a-9** et avec les données de la littérature (16). On retrouve également deux faits bien connus : l'alternance des densités électroniques sur le pont diméthinique (16, 17) et le déplacement chimique du carbone 8a (178 à 180 ppm, Tableau 2), bien plus proche de celui d'un atome de carbone de type

TABLEAU 1. Spectrométrie^a de rmn ¹³C de quelques mérocyanines de formule

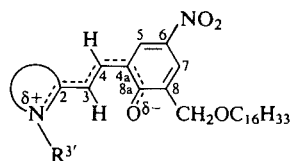
Noyau azahétérocyclique	2'	3'a ou 1'a+3'a	4'	4'a	4'b	5'	6'	6'a	7'	7'a
	169,1 169,8	31,8 32,9	66,2 65,2	23,8 24,0		80,8 80,2	—	—	—	—
	179,3	32,5	73,5	24,2		40,1	—	—	—	—
	167,7 168,1	33,5	57,9	26,2	27,5	42,9	71,8	20,1	—	—
	176,8 176,6	31,8 31,8	63,2 61,8	26,3 26,2	27,5 28,1	44,7 45,5	37,9 37,7	20,2 19,9	—	—
	162,8 163,0	30,9	129,9	7,4	—	134,7	—	—	—	—
	172,0 172,5	35,9	143,8	14,5	—	111,8	—	—	—	—
	172,3	—	114,3	140,9	—	128,9	127,1	—	122,9	126,5
	151,1 150,7	32,8	111,4	131,0	—	126,5	126,5	—	114,4	131,0

^aδ ¹³C des carbones de la partie hétérocyclique azotée. Solvant : CDCl₃. Enregistrement à 20°C. Solvant : DMSO-d₆. Enregistrement à 70°C (chiffres en italique).

phénolate que de celui d'un atome de carbone de type quinonique.

Hormis ces constatations classiques, on ne peut dégager des Tableaux 1 et 2 aucun argument étayant le fait que seules des mérocyanines sont stables dans les séries oxazolinique, thiazolinique

et benzimidazolinique quel que soit R³. Le seul déplacement chimique variant de façon significative est celui du carbone 2,2' susceptible d'être le siège de la spiroannellation. La différence des valeurs entre la série oxazolinique (composé 6 ; δ = 163 ppm) et la série oxazinique (composé 4 ; δ =

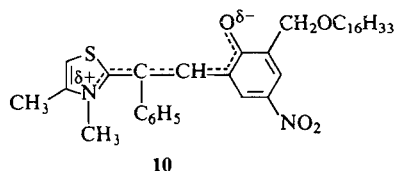
TABLEAU 2. Spectrométrie^a de rmn ¹³C de quelques mérocyanines de formule

Mérocyanines	2	3	4	4a	5	6	7	8	8a
2	169,1 169,8	98,5 96,7	152,8 155,4	119,6 119,4	131,2 ^b 133,3 ^b	130,8 ^b 132,3 ^b	125,0 125,1	132,6 ^b 133,3 ^b	178,5 179,6
3	179,3	107,1	156,8	119,9	133,1 ^b	133,7 ^b	125,7	133,1 ^b	180,1
4	167,7 168,1	103,3	153,6	119,5	133,4 ^b	132,7 ^b	125,1	131,9 ^b	179,5
5	176,8 176,6	115,1 113,6	147,9 150,8	120,2 119,7	130,6 ^b 132,0 ^b	130,8 ^b 132,9 ^b	124,7 124,8	132,1 ^b 132,9 ^b	178,2 179,5
6	162,8 163,0	98,0	149,3	119,4	131,1 ^b	132,3 ^b	124,9	134,7 ^b	179,0
7	172,0 172,5	108,4	147,6	120,1	131,4 ^b	132,3 ^b	125,4	131,9 ^b	178,9
8	172,3	106,2	152,1	119,9	132,3 ^b	133,2 ^b	125,7	132,7 ^b	180,0
9	151,1 150,7	101,0	148,8	119,4	130,3	132,0	125,1	132,0	178,4

^aδ ¹³C des carbones de la chaîne diméthinique et de la partie phénolate. Solvant : CDCl₃ (enregistrement à 20°C). Solvant : DMSO-*d*₆ : chiffres en italique (enregistrement à 70°C).

^bDéplacements chimiques voisins : possibilité de permutation.

168,1 ppm) va dans le sens des constatations expérimentales. On peut y joindre la série benzimidazolinique (composé 9 ; δ = 150,7 ppm). Par contre, la série benzothiazolinique (composé 8 ; δ = 172,3 ppm) donne des spirochromènes contrairement à la série thiazolinique (composé 7 ; δ = 172,5 ppm). Ainsi la mérocyanine 10 ne peut se refermer bien que δC-2' = 173,5 ppm (solvant CDCl₃).



10

Il est certain que l'étude de la mérocyanine 1a aurait pu être fructueuse. Malheureusement, la faible solubilité de ce composé et le fait qu'il évolue dans le temps (cf. figure 1) excluent la possibilité de déterminer δC-2'.

Les composés 1a-9 ne sont donc pas des modèles suffisants pour prévoir la stabilité relative des spirochromènes et des mérocyanines au sein de chaque série. Nous avons alors choisi d'étudier les sels hétérocycliques qui conduisent à ces composés.

II. Résonance magnétique nucléaire ¹³C de sels d'hétérocycloimmonium

Nous avons groupé dans le Tableau 3 les spectres de rmn ¹³C de divers sels quaternaires

méthylés en 2 et à partir desquels on obtient uniquement des mérocyanines permanentes. Le Tableau 4 présente les déplacements chimiques du carbone 2 (ou 3 pour la série thiazinique-1,4) de sels pouvant conduire les uns à des spirochromènes, les autres à des mérocyanines. Le solvant choisi est le DMSO-*d*₆, certains sels étant peu solubles dans CDCl₃. On peut dégager les points suivants.

(a) Les sels méthylés en 2 (ou en 3) fournissent des formes fermées stables quand on a δC-2 (ou -3) > 191 ppm. Ceci se rencontre en séries thiazinique-1,4, pipéridinique et indolinique (composés 20, 21, 22). On peut estimer importante la localisation de la charge positive sur le carbone siège de la refermeture.

(b) Quand pour un sel méthylé en 2, on a δC-2 < 191 ppm, le seul composé à se former est une mérocyanine. C'est le cas des séries oxa- et thiazolidinique, oxa- et thiazinique-1,3, benzothiazolinique et benzimidazolinique (composés 11-14, 26 et 27).

(c) Les sels 18 et 19 (Tableau 4) substitués en -2 par un groupement éthyle présentent une valeur δC-2 < 191 ppm (187,3 ppm pour 19 et 174,3 ppm pour 18). Ils conduiront néanmoins à des spirochromènes en raison du facteur stérique apporté par R³ = CH₃.

(d) On relève pour les sels de thiazolium 23 et 24 des valeurs de δC-2 égales à 177,3 et 179,3 ppm respectivement (Tableau 4), c'est-à-dire des chif-

TABLEAU 3. Spectrométrie^a de rmn ¹³C de sels d'hétérocycloimmonium conduisant à des mérocyanines permanentes

Composés	Carbones								
	2	2a	3a	4	4a	4b	5	6	6a
 11	175,2	15,7	30,2	67,2		24,2	82,2	—	—
 12	187,9	20,1	35,1	76,6		24,4	42,8	—	—
 13	173,5	22,5	35,4	59,4	25,8	26,2	40,9	74,4	20,3
 14	182,3	27,4	33,9	64,0	24,9	27,1	43,0	39,3	20,1
 15	165,4	8,06	33,3	131,9	13,9	—	138,2	—	—
 16	171,2	16,6	36,9	145,8	13,9	—	117,1	—	—

^aδ¹³C en ppm/TMS. Solvant: DMSO-d₆.

fres supérieurs à celui (174,3 ppm) enregistré pour l'iodure d'oxazinium 18. Or les tosylates 23 et 24 ne donnent que des mérocyanines permanentes telles que 10 (5). L'effet stérique compensateur de R³ n'est plus suffisant dans ce cas. Pour interpréter ceci, il faut déterminer les déplacements chimiques des carbones 4 et 5 du cycle thiazolique. Ces valeurs sont accessibles grâce au découplage total, au découplage par faible bruit et à l'effet Overhauser (Tableau 4).

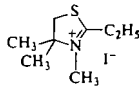
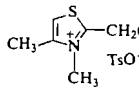
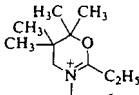
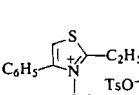
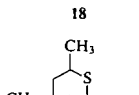
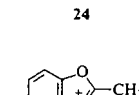
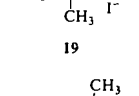
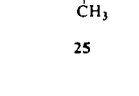
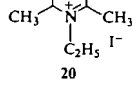
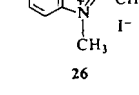
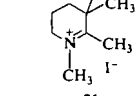
Le parallèle entre nos résultats et ceux de Faure *et al.* (18, 19) est mis en relief par le Tableau 5. L'atome de carbone 4 est toujours blindé quand on passe du thiazole au cation thiazolium. C'est le contraire pour le carbone 5. En accord avec les

auteurs précédents, on peut envisager une importante délocalisation de la charge positive sur l'ensemble de la molécule. Ceci rejoint les conclusions de Haake et Miller (20) selon lesquels la charge positive est répartie sur l'azote et surtout sur le soufre. Une forme sulfonium est la meilleure représentation de l'ion thiazolium.

Plus concrètement, Aldrich *et al.* (21) ont établi que dans l'ion triméthyl-3,4,5 thiazolium-1,3 l'atome de soufre porte une charge $q = 0,453$, alors que l'atome de carbone 2 est quasiment neutre ($q = 0,106$).

La comparaison des déplacements chimiques du carbone 2 (ou 2') dans les Tableaux 1 et 3 ne peut être effectuée rigoureusement que s'ils se rappor-

TABLEAU 4. δ EC des carbones^a 2 (ou 3), 4 et 5 dans des sels d'hétérocycloimmonium alkylés en -2 ou en -3 conduisant à (a) des spirochromènes ; (b) des mérocyanines permanentes

(a)	Composés	δ C-2	(b)	Composés	δ C-2	δ C-4	δ C-5
		193,4			177,3	146,3	118,5
		174,3			179,3	149,2	120,2
		187,3			170,7		
		191,3			177,1		
		195,2			153,1		
		196,5					

^a $\delta^{13}\text{C}$ en ppm/TMS. Solvant: DMSO- d_6 .

tent à des composés étudiés dans la même solvant. Nous avons examiné les spectres de $\text{rmn } ^{13}\text{C}$ des mérocyanines 2-9 dans le DMSO- d_6 . La plupart de ces composés y sont peu solubles et l'enregistrement doit être réalisé à 70°C. Les résultats, quoique fragmentaires, montrent que le passage du sel (Tableau 3) à la mérocyanine (Tableau 1) s'accompagne d'un blindage du C-2 de 5,5 à 6,1 ppm en séries oxazolidinique, oxa- et thiazinique-1,3. Par contre, en séries oxazolinique et thiazolinique le déplacement chimique du C-2 dans le sel est voisin de celui du C-2' dans la mérocyanine (0,8 ppm de différence pour 7, 2,6 ppm pour 6). Ainsi, la forme sulfonium mise en évidence pour les sels de thiazolium est envisageable pour les mérocyanines qui en dérivent. De plus, l'important blindage de C-5' dans la mérocyanine 7 (111,8 ppm contre 117,1 ppm pour le sel 16) est en faveur d'une hyperconjugaison du groupement méthyle. Cette résonance

accrue pourrait stabiliser fortement les mérocyanines 7 (de même que 6) et interdire leur refermeture en spirochromènes malgré un effet stérique favorable de $\text{R}^3 = \text{alkyle ou aryle}$. Une hyperconjugaison serait également envisageable dans les spirochromènes mais resterait limitée à la partie azahétérocyclique. Par contre, dans les mérocyanines, elle peut être étendue à l'ensemble de la molécule.

(e) La conclusion précédente s'applique à la série benzimidazolinique. En effet, le blindage de C-2 ($\delta = 153,1 \text{ ppm}$) dans l'iodure de benzimidazolium 27 peut s'expliquer par une dispersion de la charge positive sur les hydrogènes des groupements méthyle. Ceci a été avancé en série imidazolinique (21). Cette notion doit être étendue à la mérocyanine 9 (Tableau 3 ; $\delta \text{ C-2}' = 151,1 \text{ ppm}$) d'où une importante stabilisation.

(f) La valeur de $\delta \text{ C-2} = 170,7 \text{ ppm}$ (Tableau 4) pour l'iodure de benzoxazolium 25 apparaît comme

TABLEAU 5. Déplacements chimiques des C-4 et C-5 de quelques thiazoles et ions dérivés (Solvant DMSO- d_6)

Composés ou ions	δ C-4	δ C-5
Phényl-4 thiazole ^a	155,3	114,0
Cation phényl-4 thiazolium ^a	153,3	116,9
Diméthyl-2,4 thiazole	152,5	114,1
16	145,8	117,1
Ethyl-2 phényl-4 thiazole ^a	154,0	112,5
24	149,2	120,2
Benzyl-2 méthyl-4 thiazole	152,6	114,6
23	146,3	118,5

^aRésultats de Faure *et al.* (18).

TABLEAU 6. Caractéristiques des sels d'hétérocycloimmonium

Sel	Synthèse de la base (référence)	$F(^{\circ}\text{C})$
15	(23, 24)	262 ^a
16	(25)	267 ^a
20	(26)	Solide pâteux
21	(27)	Solide pâteux
22	Commercial	262 ^a
23	(28)	131
24	(29)	109 ^a
25	(30)	216
26	(31)	238
27	(32)	252

^aFin d'une plage de fusion de plusieurs degrés.

une valeur limite en dessous de laquelle un sel quaternaire ne conduira jamais quel que soit R^3 à un spirochromène stable en réagissant avec le méthoxy-3 nitro-5 salicylaldéhyde. Les mérocyanines **1a** et **1b** obtenues à partir de l'iodure **25** évoluent en solution (cf. figs. 1 et 2) vers des spirochromènes qui se décomposent quand on essaie de les isoler.

(g) De même que Kleinpeter et Borsdorf (22) nous avons classé l'acidité des hydrogènes du groupement méthyle en 2 pour les sels quaternaires des Tableaux 3 et 4. L'ordre est établi en fonction du déplacement chimique du carbone 2. Il est le suivant, par ordre décroissant d'acidité : cation indolinium > cation pipéridinium > cation thiazinium-1,4 > cation thiazolinium > cation thiazinium-1,3 > cation benzothiazolium > cation oxazolinium > cation oxazinium > cation thiazolium > cation benzoxazolium > cation oxazolium > cation benzimidazolium.

Il n'est pas étonnant de trouver dans les plus acides les cations ne possédant pas d'hétéroatomes en α du carbone 2. La délocalisation de la charge

positive est moindre, comme cela a été constaté en série dihydroisoquinoléinium (12).

Partie expérimentale

I. Synthèse des sels⁴ d'hétérocycloimmonium 11–27

La synthèse des sels **11–14** et **17–19** a déjà été décrite (6–9). Nous avons appliqué le même mode opératoire à la préparation des autres iodures.

Les tosylates **23** et **24** sont obtenus en chauffant pendant 3 à 4 heures à 140°C, un mélange équimoléculaire de thiazole et de tosylate de méthyle. Les sels sont alors isolés selon la technique employée pour les iodures. Les rendements sont quantitatifs. Ce sont des composés hygroscopiques à conserver au dessiccateur. Les nouveaux sels sont rassemblés dans le Tableau 6 avec les références concernant la préparation des bases.

II. Synthèse des mérocyanines 1–10

II.1 Synthèse du n-hexadécyloxyméthyl-3 nitro-5 salicylaldéhyde

On ajoute à 0,1 mol (26,4 g) de n-hexadécylate de sodium en suspension dans 100 cm³ de benzène, 0,1 mol (21,5 g) de chlorométhyl-3 nitro-5 salicylaldéhyde (**33**) dissoute dans le même volume de benzène. Le milieu réactionnel devient limpide assez rapidement. On chauffe alors au reflux pendant une heure. On filtre et concentre à sec. Le résidu repris par du benzène est chromatographié sur de l'alumine à 10% d'eau. L'élution avec un mélange benzène-éther de pétrole (70:30) fournit l'aldéhyde attendu. On le purifie par cristallisation dans le cyclohexane. C'est un solide beige fondant à 72°C. Le rendement ne dépasse pas 30%.

II.2 Mérocyanines 2–10

On dissout un mélange équimoléculaire de n-hexadécyloxyméthyl-3 nitro-5 salicylaldéhyde et de sel quaternaire dans le minimum d'éthanol anhydre. On rajoute la quantité stoechiométrique de pipéridine et on abandonne pendant 48 h à l'obscurité et à la température ambiante. On filtre le solide qui a précipité et on le sèche sous vide (on peut laver les mérocyanines **6**, **7** et **10** avec un peu d'éthanol. Éviter de le faire dans les autres séries en raison d'une solubilité importante).

II.3 Mérocyanines 1a et 1b

On opère dans du benzène anhydre à la température ambiante (avec le méthoxy-3 nitro-5 salicylaldéhyde (**34**) pour **1b**). Après 48 h on recueille le solide formé. On le sèche, le lave avec de l'eau distillée puis de l'éthanol. On sèche à nouveau et on ne purifie pas davantage les mérocyanines **1a** et **1b**. La mérocyanine **1b** est un solide brun vert, $F = 194^{\circ}\text{C}$; Rdt : 36%.

Le Tableau 7 regroupe les mérocyanines préparées autres que **1b**. Elles ne sont pas purifiables par cristallisation. Leur structure est confirmée par la spectroscopie de masse et par la rnm ¹H dans le deutériochloroforme. Quelques exemples de cette dernière (voir les formules, Tableau 1) sont présentés ci-dessous (δ en ppm, J en Hz).

3 : 0,87 (t mal résolu, 3H, chaîne paraffinique), 1,27 (s, chaîne paraffinique), 1,53 (s, 2CH₃ géminés), 3,26 (s, *NCH₃), 3,32 (s, CH₂ en α du soufre), 3,26–3,91 (m, 2H chaîne paraffinique), 4,46 (s, CH₂—OC₁₆H₃₃), 7,41 (d, H_4 , $J = 14$), 8,12 (d, H_3 , $J = 15$), 7,92 (s, $H_5 + H_7$).

4 : 0,87 (t mal résolu, 3H, chaîne paraffinique), 1,28 (s, chaîne paraffinique), 1,48 et 1,52 (2s, 2CH₃ géminés), 1,57 (d, CH₃ en α de l'oxygène, $J = 6$), 1,80–2,20 (m, CH₂ en β de l'oxygène), 3,27

⁴Le sel nécessaire à l'élaboration de la mérocyanine **8** est obtenu en traitant le méthyl-2 benzothiazole par le tosylate de n-hexadécyle pendant 60 h en tube scellé à 140°C. Purification classique $F = 140^{\circ}\text{C}$. Rdt : 77%.

TABLEAU 7. Caractéristiques physiques des mérocyanines 1a-10

Mérocyanines	<i>m/e</i>	Aspect	<i>F</i> (°C) ^a	Rdt (%)
1a	551 (<i>M</i> ⁺ + 1)	Poudre rouge brique	141 ^b	39
2	530 (<i>M</i> ⁺)	Aiguilles rouges	114 ^b	53
3	—	Cristaux rouge foncé	89	19
4	558 (<i>M</i> ⁺)	Aiguilles orangées	150	47
5	575 (<i>M</i> ⁺ + 1)	Aiguilles rouge mordoré	131	59
6	515 (<i>M</i> ⁺ + 1)	Cristaux rouge vif	199	33
7	531 (<i>M</i> ⁺ + 1)	Cristaux rouge sombre	231	69
8	777 (<i>M</i> ⁺ + 1)	Cristaux rouge mordoré	190	43
9	564 (<i>M</i> ⁺ + 1)	Poudre vermillon	> 260	88
10	—	Cristaux rouge brique	92 ^b	51

^aPoints de fusion déterminés au microscope Reichert à platine chauffante.^bTempérature repérant la fin d'une plage de fusion de quelques degrés.

(s, ⁺NCH₃), 3,55 (t, OCH₂—C₁₅H₃₁, *J* = 6), 4,20–4,70 (m, H en α de l'oxygène), 4,52 (s, CH₂—OC₁₆H₃₃), 7,64 (d, H4, *J* = 14), 8,07 (d, H3, *J* = 14), 8,02 (s, H5 + H7).

7 : 0,87 (t mal résolu, 3H, chaîne paraffinique), 1,29 (s, chaîne paraffinique), 2,37 (d, CH₃ éthylénique, *J* = 1,5), 3,40–3,80 (m, 2H, chaîne paraffinique), 3,72 (s, ⁺NCH₃), 4,48 (s, CH₂ OC₁₆H₃₃), 6,77 (q, H éthylénique, *J* = 1,5), 7,23 (d, H4, *J* = 15), 8,57 (d, H3, *J* = 15), 7,78 (d, H7, *J* = 3), 7,90 (d, H5, *J* = 3).

On relève une configuration *trans* au niveau du pont diméthynique. Le débldage de H3 est attribué à la proximité spatiale de l'oxygène phénolate (5, 16). Ceci est généralisable à toutes les mérocyanines 1a–10.

III. Résonance magnétique nucléaire du carbone 13

Les enregistrements en rmn ¹³C des mérocyanines ont été réalisés sur un spectromètre JEOL de type FX 60 équipé d'un calculateur (JEC 980B) de 24 K.

Nous avons enregistré pour chaque composé, un spectre en découplage total (largeur d'impulsion 3 à 8 μs ; temps de répétition 1,2 s ou 1,5 s ; largeur spectrale = 4000 Hz ; nombre d'impulsions 1000 à 50 000) et un spectre en découplage par bruit de faible puissance (51 dB).

Les spectres des sels quaternaires et de la mérocyanine 10 ont été enregistrés sur un spectromètre JNM FX 100 équipé d'un calculateur de 32 K. Le découplage par faible bruit est réalisé par découplage total à 10 kHz de la fréquence de résonance du proton. La largeur spectrale est de 6250 Hz soit 250 ppm.

IV. Spectres ultraviolet et visible

L'évolution du spectre uv-visible de la mérocyanine benzoxazolinique 1b a été suivie sur un appareil Cary 219.

V. Spectre de masse

Les spectres de masse des mérocyanines ont été réalisés sur un appareil Nermag R 1010. La technique de l'impact électronique a été appliquée aux composés 2 et 4. L'énergie des électrons est de 70 eV et la programmation de température va de 35 à 350°C à raison de 1,5°C par seconde. Les autres mérocyanines ne donnant pas d'ions moléculaires significatifs par impact électronique ont été analysées en désorption chimique. Le gaz

réactant est l'ammoniac et la programmation du filament va de 0 à 300 mA à raison de 1,5 mA par seconde.

Remerciements

Nous remercions vivement Mr. D. Picart (Laboratoire de Biochimie Faculté de Médecine, 22, rue C. Desmoulins, Brest, France) pour la réalisation et l'analyse des spectres de masse des mérocyanines.

1. A. HINNEN, C. AUDIC et R. GAUTRON. Bull. Soc. Chim. Fr. 2066 (1968).
2. G. PETILLON. Thèse de 3ème cycle, Brest (1979).
3. A. SAMAT. Thèse de Doctorat ès-Sciences, Brest (1976).
4. R. GUGLIEMMETTI et J. METZGER. Bull. Soc. Chim. Fr. 2824 (1967).
5. M. MAGUET. Thèse de Doctorat ès-Sciences, Brest (1980).
6. M. MAGUET, Y. POIRIER et R. GUGLIEMMETTI. Bull. Soc. Chim. Fr. 550 (1978).
7. M. MAGUET et R. GUGLIEMMETTI. Bull. Soc. Chim. Fr. 539 (1978).
8. M. MAGUET, Y. POIRIER et R. GUGLIEMMETTI. Bull. Soc. Chim. Fr. 561 (1978).
9. M. MAGUET, Y. POIRIER et R. GUGLIEMMETTI. Bull. Soc. Chim. Fr. 568 (1978).
10. J. C. LE DUC. Thèse de 3ème cycle. Brest (1975).
11. K. V. VEKSLER, E. R. ZAKHS, V. M. TREIGER et L. S. EFROS. Khim. Geterosikl. Soedin. 447 (1971).
12. E. R. ZAKHS, E. B. BASHUT-SKAYA et L. S. EFROS. Khim. Geterotsikl. Soedin. 818 (1976).
13. B. JA. SINKIN, V. I. MINKIN et L. E. NIVOROZHKN. Khim. Geterotsikl. Soedin. 1180 (1978).
14. J. B. STOTHERS. Carbon-13 nmr spectroscopy. Edité par A. T. Blomquist et H. Wasserman. Academic Press, New York et London. 1972.
15. M. LE BACCON. Thèse de Doctorat ès-Sciences, Brest (1978).

16. J. P. J. BESSE, A. M. SAMAT, J. Y. LE GALL, A. J. LE BEUZE et R. J. GUGLIEMMETTI. *Org. Magn. Reson.* **11**, 493 (1978).
17. A. M. SAMAT, R. J. GUGLIEMMETTI et G. J. MARTIN. *Org. Magn. Reson.* **8**, 62 (1976).
18. R. FAURE, A. ASSAF, E. J. VINCENT et J. P. AUNE. *J. Chim. Phys.* **75**, 727 (1978).
19. R. FAURE, J. P. GALY, E. J. VINCENT et J. ELGUERO. *Can. J. Chem.* **56**, 46 (1978).
20. P. HAAKE et W. B. MILLER. *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 4044 (1963).
21. H. S. ALDRICH, W. L. ALWORTH et N. R. CLEMENT. *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 2362 (1978).
22. E. KLEINPETER et R. BORSDORF. *J. Prakt. Chem.* **315**, 765 (1973).
23. A. SCHUFTAN. *Ber.* **28**, 3070 (1895).
24. Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine, brevet allemand, N° 1915232 (1969).
25. A. HANTZSCH. *Ann. Chem.* **250**, 265 (1889).
26. F. ASINGER, H. DIEM et W. SCHÄFER. *Monatsh. Chem.* **95**, 1335 (1964).
27. M. LARCHEVEQUE, A. DEBAL et T. CUVIGNY. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1710 (1974).
28. H. ERLLENMEYER, H. BAUMANN et E. SORKIN. *Helv. Chim. Acta*, **31**, 1978 (1948).
29. F. ASINGER, M. THIEL et L. SCHRÖDER. *Ann. Chem.* **610**, 49 (1957).
30. J. RONDON, R. GUGLIEMMETTI et J. METZGER. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2581 (1971).
31. R. GUGLIEMMETTI, E. PRETELLI et J. METZGER. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2812 (1967).
32. J. PINNOW. **32**, 1669 (1889).
33. L. D. TAYLOR et B. DAVIS. *J. Org. Chem.* **28**, 1713 (1963).
34. W. DAVIES. *J. Chem. Soc.* **123**, 1575 (1923).