

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### BENZISOTIAZOLES-1,2 ET -2,1: ETUDES SPECTROSCOPIQUES INFRAROUGE ET RAMAN

Tamim El Jammal<sup>a</sup>; Michel Giuliano<sup>a</sup>; Jean Dominique Fourneron<sup>a</sup>; Gilbert Mille<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Faculté des Sciences et Techniques de Saint Jérôme, Centre de Spectroscopie Moléculaire, Marseille Cedex 13, France

**To cite this Article** Jammal, Tamim El , Giuliano, Michel , Fourneron, Jean Dominique and Mille, Gilbert(1983) 'BENZISOTIAZOLES-1,2 ET -2,1: ETUDES SPECTROSCOPIQUES INFRAROUGE ET RAMAN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 16: 3, 313 – 324

**To link to this Article: DOI:** 10.1080/03086648308080485

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03086648308080485>

## PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

## BENZISOTIAZOLES-1,2 ET -2,1: ETUDES SPECTROSCOPIQUES INFRAROUGE ET RAMAN

TAMIM EL JAMMAL, MICHEL GUILIANO,  
JEAN DOMINIQUE FOURNERON et GILBERT MILLE

*Faculté des Sciences et Techniques de Saint Jérôme, Centre de Spectroscopie  
Moléculaire, Rue Henri Poincaré, 13397 Marseille Cedex 13, France*

(Received March 12, 1983)

Infrared (4000-200  $\text{cm}^{-1}$ , of vapor, liquid and solution in inert and proton-acceptor solvents) and Raman spectra (4000-100  $\text{cm}^{-1}$ , liquid) of 1,2- and 2,1-benzisothiazoles have been recorded. A complete assignment of the fundamental vibrations is proposed. The source of the fundamental vibrational wavenumbers is discussed for a series of benzoheterocycles: benzothiophene, 1,3-benzothiazole, benzisothiazoles and benzisoxazoles.

Les spectres infrarouges (4000-200  $\text{cm}^{-1}$ , vapeur, liquide et dissous dans des solvants neutres et accepteurs de protons) et Raman (4000-100  $\text{cm}^{-1}$  liquide) des benzisothiazoles-1,2 et -2,1 ont été enregistrés. Une attribution complète des vibrations fondamentales est proposée. L'évolution des nombres d'onde des vibrations fondamentales est discutée pour une série de benzohétérocycles: benzothiophène, benzothiazole-1,3, benzisothiazoles et benzisoxazoles.

### INTRODUCTION

Les vibrations fondamentales de benzohétérocycles pentagonaux sont maintenant bien connues pour un assez grand nombre de dérivés.

Nous présentons dans ce mémoire l'analyse des spectres de vibration des benzisothiazoles-1,2 et -2,1.

Cette étude permettra de compléter la connaissance des modes normaux de vibration en série benzohétérocycle pentagonale (Figure 1; III et IV, X = S). Les benzisothiazoles-1,2 et -2,1 n'ont, en effet, pas fait l'objet, jusqu'à ce jour, d'analyses infrarouge et Raman. Par contre, les vibrations fondamentales de l'isothiazole et d'un nombre important de ses dérivés sont maintenant bien connues.<sup>8,9</sup> Ces études seront une base importante pour l'attribution des bandes d'absorption et raies de diffusion des benzisothiazoles. En effet, le benzisothiazole-1,2 peut être considéré comme un isothiazole disubstitué en position 4 et 5 et le benzisothiazole-2,1 comme un isothiazole disubstitué en position 3 et 4 (Figure 2).

L'évolution des spectres de vibration dans la série benzothiophène (I: X = S), benzothiazole (II: X = S) et benzisothiazole-1,2 (III: X = S) permettra en outre de mieux apprécier l'influence de la présence et de la position d'un atome d'azote dans l'hétérocycle pentagonal.

La comparaison des spectres des benzisoxazoles et benzisothiazoles-1,2 d'une part (III: X = O et S), et des benzisoxazoles et benzisothiazoles-2,1 d'autre part (IX:

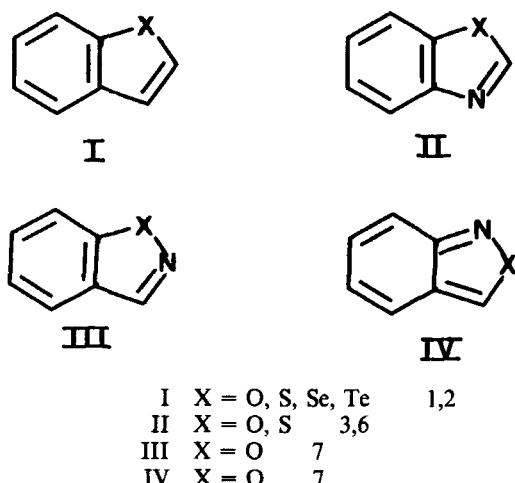


FIGURE 1 Composés déjà étudiés.

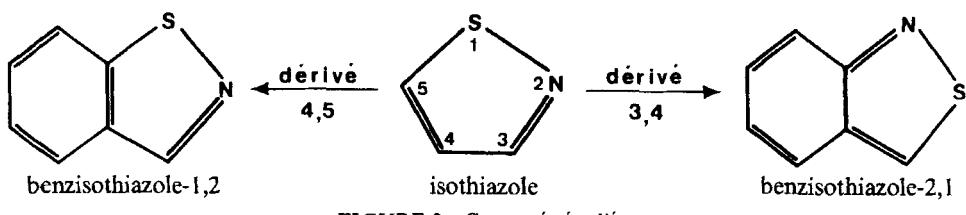


FIGURE 2 Composés étudiés.

X = O et S), permettra également de définir l'influence de la substitution d'un atome d'oxygène par un atome de soufre sur les modes fondamentaux de vibration.

## DENOMBREMENT ET ACTIVITE DES VIBRATIONS

La structure géométrique des benzisothiazoles n'est pas connue. Ces molécules résultant de la jonction de deux cycles plans possèdent vraisemblablement une structure plane. Dans cette hypothèse, elles appartiennent au groupe de symétrie  $C_s$ . Les 36 vibrations fondamentales de ces deux benzohétérocycles, toutes actives en infrarouge et Raman, se décomposent en 25 mouvements dans le plan de symétrie A' (5  $\nu$ CH, 5  $\delta$ CH et 15 mouvements de noyau notés  $\nu_1$  à  $\nu_{15}$ ) et 11 oscillations hors du plan de symétrie A'' (5  $\gamma$ CH et 6 mouvements de noyau notés  $\Gamma_1$  à  $\Gamma_6$ ).

L'étude des intensités relatives des raies de diffusion et de leurs facteurs de dépolarisation permet de caractériser les vibrations de symétrie A' et A''. Les bandes les plus faibles et les plus dépolarisées doivent, dans le groupe de symétrie  $C_s$ , être dues à des vibrations A'' et les bandes les plus intenses et les plus polarisées à des oscillations de symétrie A'.

Les vibrations A'' dont le moment de transition est parallèle au grand axe d'inertie doivent se manifester dans les spectres infrarouges des composés à l'état vapeur par des enveloppes de vibration rotation de type C, tandis que sont attendues pour les

oscillations A' des enveloppes de vibration-rotation de type A, B ou hybride A + B.<sup>10</sup>

## RESULTATS

Les spectres infrarouge et Raman des benzisothiazoles-1,2 et -2,1 sont représentés dans les Figures 3 et 4. La Figure 5 représente les spectres infrarouges des composés à l'état vapeur.

L'ensemble des résultats expérimentaux est réuni dans le Tableau I pour le benzisothiazole-1,2 et dans le Tableau II pour le benzisothiazole-2,1.

Une comparaison des fréquences des vibrations fondamentales entre divers benzohétérocycles homologues est donnée dans le Tableau III (I: X = S; II: X = S; III: X = O et S; IV: X = O et S).

### *I. Vibrations de Symétrie A'*

25 vibrations de symétrie A' (5  $\nu$ CH + 5  $\delta$ CH + 15 noyau), toutes actives en infrarouge et en Raman doivent apparaître dans les spectres des benzisothiazoles.

(1) *Vibrations de valence  $\nu$ CH.* D'après les attributions antérieures sur les benzohétérocycles<sup>1-7</sup> les modes  $\nu$ CH du cycle benzénique donnent lieu à des bandes

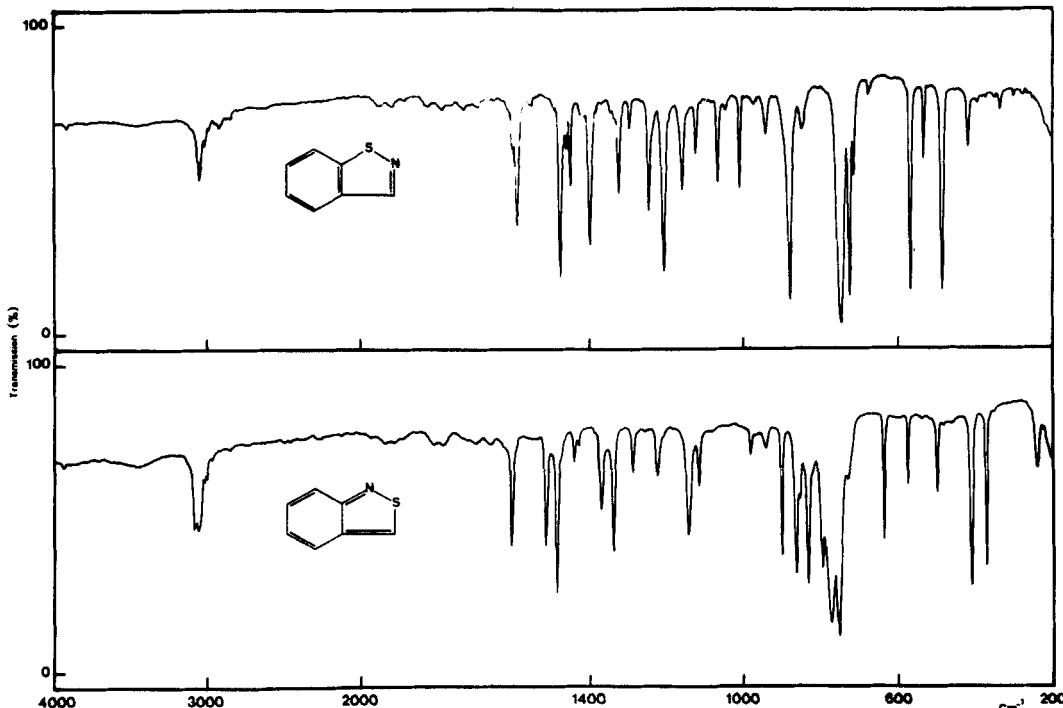


FIGURE 3 Spectres infrarouges (4000–200  $\text{cm}^{-1}$ ) des benzisothiazoles-1,2 et -2,1.

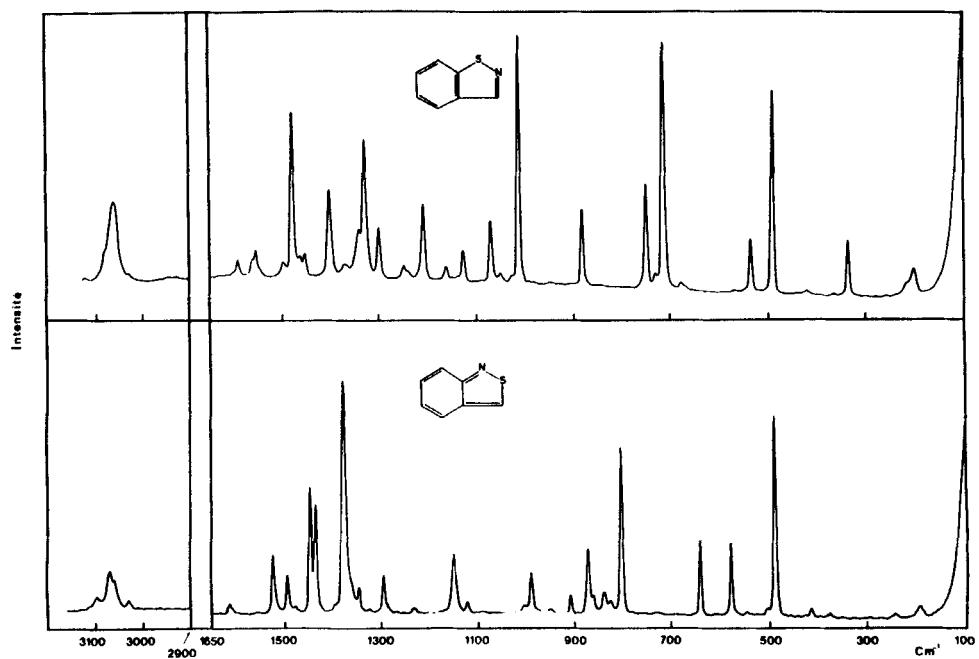


FIGURE 4 Spectres Raman des benzisothiazoles-1,2 et -2,1.

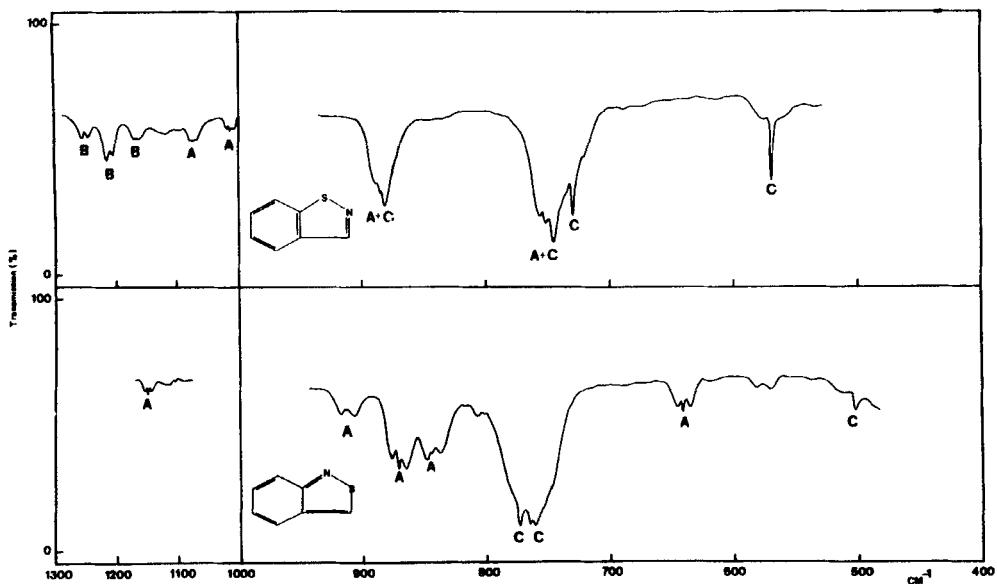


FIGURE 5 Spectres infrarouges des benzisothiazoles-1,2 et -2,1 à l'état vapeur.

TABLEAU I  
Spectres infrarouge et Raman du benzothiazole-1,2

Vapeur S.R.	Infrarouge					Raman				
	Solvants neutres cm <sup>-1</sup>	Solvants polaires cm <sup>-1</sup>	Liquide cm <sup>-1</sup>	<i>I</i>	cm <sup>-1</sup>	Liquide <i>I</i>	cm <sup>-1</sup>	<i>I</i>	<i>ρ</i>	Attributions Symétrique
A	3068 3056 ~ 3042e	24 27	~ 3065c ~ 3051 ~ 3042e	m	~ 3076e 3062	3	0,20	A'	A'	νCH benz.
	3019	13	3017	f	1595 1555	0,5 1	0,45 0,70	A'	A'	νCH het.
1596	43	1590	m	1557	1	0,70	A'	A'	νCH benz.	
—	—	1482	122	1477	1482	6,5	0,20	A'	A'	$\nu_1$
1455	18	1450	m	1454	1	0,20	A'	A'	$\nu_2$	
1404	59	1403	F	1403	3,5	0,25	A'	A'	$\nu_3$	
1338	14	~ 1338e	—	~ 1342e	—	—	—	—	—	$\nu_4$
1326	26	1325	m	1320	5,5	0,10	A'	A'	$\nu_5$	
1298	10	1296	f	1301	2	0,30	A'	A'	$\nu_6$	
B	1246	48	1250	1246	1251	0,5	0,70	A'	A'	δCH benz.
	1235	11	—	~ 1237e	—	—	—	—	—	δCH het.
AB	1207	116	—	1206	F	1211	3	0,20	A'	$\nu_8$
B	1159	32	1162	1158	m	1163	0,5	0,40	A'	δCH benz.
	1125	15	1126	1122	m	1128	1,5	0,40	A'	δCH benz.
A	1068	32	1068	1065	m	1071	2,5	0,20	A'	δCH benz.
A	1011	40	1011	1008	m	1015	10	0,05	A'	$\nu_9$
	975	5	978	975	f	—	—	—	—	γCH benz.
C	941	21	951	~ 946e	—	—	—	—	—	γCH benz.
	~ 885e	—	—	~ 888e	F	884	3	0,10	A''	$\nu_{10}$
C	881	250	883	882	—	—	—	—	—	γCH het.
	~ 846e	—	856	850	f	—	—	—	—	γCH benz.
A	749	240 <sup>+</sup>	751	749	FF	751	4,5	0,10	A'	$\nu_{11}$
C	746	447	759	726	F	732	0,5	—	A''	γCH benz.
C	726	177	730	717	m	717	10	0,05	A'	$\Gamma_1$
C	718	27	680?	678	f	678	0,5	0,65	A''	$\nu_{12}$
C	568	161	572	568	F	—	—	—	A''	$\Gamma_2$
C	535	22	536	535	m	537	2	0,70	A'	$\Gamma_3$
	489	158	491	487	F	494	8	0,15	A' et A''	$\nu_{14} + \Gamma_4$
	419	36	419	420	m	425	0,5	0,60	A'	$\Gamma_5$
	336	9	336	f	338	2,5	0,40	A'	$\nu_{15}$	
					216	0,5	0,80	A''	$\Gamma_6$	
					202	1	0,75			

S.R. = structure rotationnelle;  $\epsilon$  = coefficient d'extinction molaire apparent;  $I$  = intensité (FF: très fort; F: fort; m: moyen; f: faible; e: épaulement);  $\rho$  = facteur de dépolarisation. + = déterminé après correction d'ailles.

TABLEAU II  
Spectres infrarouge et Raman du benzisothiazole-2,1

Vapour S.R.	Infrarouge				Raman			
	Solvants neutres cm <sup>-1</sup>	Solvants polaires cm <sup>-1</sup>	Liquide cm <sup>-1</sup>	Liquide cm <sup>-1</sup>	Liquide I	Liquide I	$\rho$	Attributions Symétrique
A	3092 - 3075e	14	3078 ~ 3069e	m	3096 3070 ~ 3062e	0,5 1,5	0,25 2,25	$\text{A}'$ $\text{A}'$
A	3060 3046 3020	27 19 12	3051	m	3032 1616 1525	0,5 0,5 2,5	0,30 0,60 0,60	$\nu_{\text{CH benz.}}$
A	1610 1520	38 47	1606 1516 1487	F F F	1616 1495 1449	0,5 1,5 5,5	0,50 0,10 0,10	$\nu_1$ $\nu_2$ $\nu_3$
A	1491 1443	85 8	1441 1429	f f	1436 1380	4,5 10	0,10 0,15	$\nu_4$ $\nu_5$
A	1432	6	1375 1343	m 42	1373 1340	10 1	0,15 0,35	$\nu_6$ $\nu_7$
B	1291 1255	9 3	1290 1257	m	1296 1296	1,5	0,30	$\text{A}'$ $\delta\text{CH benz.}$
A	1227 1145	17 40	1228 1145 1144	m	1233 1150 1123	0,5 2,5 0,5	0,35 0,25 0,60	$\nu_8$ $\delta\text{CH benz.}$ $\delta\text{CH benz.} + \delta\text{CH het.}$
A	1117 1080	19 3	1120 1117 1117	m f f	1117 1082 1082	0,5 1090 1090	0,35 0,35 0,35	$\delta\text{CH benz.}$ $\delta\text{CH benz.}$ $\delta\text{CH benz.}$
A	984 943	11 11	984 950 946	f f f	985 946 950	2 0,5 0,5	0,15 0,60 0,70	$\nu_9$ $\nu_{10}$ $\nu_{11}$
A	905	41	906	F	908	1	0,70	$\nu_{12}$ $\nu_{13}$ $\nu_{14}$ $\nu_{15}$ $\nu_{16}$
A	866	113	870	F	872	3	0,10	$\text{A}'$ $\nu_{10}$
A	856 836	34 101	859 837	m	~ 862e 839	1	0,25	$\text{A}'$ $\nu_{11}$
A	798	48	799	F	803	7,5	0,10	$\nu_{12}$
C	771	471	791	777	FF	—	—	$\nu_{13}$ $\nu_{14}$ $\nu_{15}$ $\nu_{16}$
C	755	424	765	757	FF	—	—	$\nu_{17}$ $\nu_{18}$ $\nu_{19}$ $\nu_{20}$
C	729	7	735	m	—	—	—	$\nu_{21}$ $\nu_{22}$ $\nu_{23}$ $\nu_{24}$
A	654	3	638	639	F	640	3,5	$\text{A}'$ $\text{A}'$ $\text{A}'$ $\text{A}'$
A	638	40	576	577	m	578	0,5	$\nu_{25}$ $\nu_{26}$ $\nu_{27}$ $\nu_{28}$
C	576 501	14 26	505	502	m	503	0,5	$\nu_{29}$ $\nu_{30}$ $\nu_{31}$ $\nu_{32}$
C	—	—	—	486	f	488	8,5	$\nu_{33}$ $\nu_{34}$ $\nu_{35}$ $\nu_{36}$
A	410	134	411	411	F	415	0,5	$\text{A}'$ $\text{A}'$ $\text{A}'$
A	372	74	373	F	380	0,5	0,50	$\nu_{37}$ $\nu_{38}$
C	235	29	240	m	247	0,5	0,65	$\text{A}'$ $\text{A}'$
					197	0,5	0,75	$\nu_{39}$ $\nu_{40}$

S.R. = structure rotationnelle;  $\epsilon$  = coefficient d'extinction molaire apparent;  $I$  = intensité (FF: très fort; F: fort; m: moyen; f: faible; e: épaulement);  $\rho$  = facteur de dépolarisation. + = déterminé après correction d'ailes.

## TABLEAU III

Comparaison des fréquences des vibrations fondamentales de divers benzothiétrocycles. Les fréquences ont été généralement pointées sur les spectres IR des composés en solution dans des solvants neutres

Attributions	benzothiophene (2)	benzothiazole (5)	benzisothiazole-1,2 présent travail	benzisoxazole-1,2 (7)	benzisothiazole-2,1 présent travail	benzisoxazole-2,1 (7)
$\Delta'$ $\nu$ CH het.	3106 (3078)	3080	3042 3076 R	3096	3092	3128
$\nu$ CH het.	3064 (3078)	3068	3068	3078	3075	
$\nu$ CH benz.	3044				3063	3067
$\nu$ CH benz.	3025	3032	3055	3056	3046	3055
$\nu$ CH benz.	1592	1595	3019	3045	3020	3051
$\nu_1$	1562	1557	1596	1610	1610	1640
$\nu_2$	1497	1474	1555	1585	1520	1554
$\nu_3$	1457	1457	1482	1511	1491	1517
$\nu_4$	1423	1427	1455	1470	1443	1456
$\nu_5$	1343	1315	1404	1427	1432	1405
$\nu_6$	1314	1290	1326	1341	1375	1381
$\nu_7$			1298	1303	1343 ou	
$\delta$ CH benz.	1236	1265	1246	1257	1255	1253
$\nu_8$	1207	1198 +	1207	1227	1227	1236
$\delta$ CH benz.	1157	1155	1159	1154	1145	1149
$\delta$ CH benz.	1130	1122	1125	1141	1141	1137
$\delta$ CH het.	{ 1089	1069	1235	1173	(1117)	(1117)
$\delta$ CH benz.	1045	1059 +	1068	1116	1080	1131
$\nu_9$	1015	1013	1011	1003	984	978
$\nu_{10}$	8668	869	885	933	866	920
$\nu_{11}$	798	797	797	846	836	873
$\nu_{12}$	769	710	718	764	798	751
$\nu_{13}$	526	528	535	618	638	603
$\nu_{14}$	490	502	509	532	488 R	534
$\nu_{15}$	340	352	336	421	372	399
$\Delta''$ $\gamma$ CH benz.	970	973	975	980	943	947
$\gamma$ CH benz.	934	937	941	936	905	904
$\gamma$ CH het.	880	821	881	886	771	798
$\gamma$ CH benz.	849	852	846	873	856	897 ou
$\gamma$ CH benz.	761	754	746	752	755	728
$\gamma$ CH het.	690					
$\Gamma_1$	735	724	726	744	729	741
$\Gamma_2$	666	664 +	680	667	654	645
$\Gamma_3$	558	587	568	604	576	591
$\Gamma_4$	470	493 +	(489)	556	501	541
$\Gamma_5$	413	422 R	419	394	410	432
$\Gamma_6$	206	220	216	256	247	254
		202	202	218 R	197	212 R

R = fréquences relevées en Raman; ( ) = fréquences attribuées deux fois; + = modification d'attribution par rapport à la référence.<sup>5</sup>

d'absorption généralement situées entre 3080 et 3020  $\text{cm}^{-1}$ . De plus il ne semble pas exister de couplages importants entre les vibrations  $\nu\text{CH}$  du cycle benzénique et celles de l'hétérocycle pentagonal.

On observe dans les spectres infrarouges des benzisothiazoles-1,2 et -2,1 des maximums vers  $3075 \pm 1$ ,  $3064 \pm 4$ ,  $3051 \pm 5$  et  $3020 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ . En Raman lorsqu'elles apparaissent, les raies correspondantes sont généralement faibles et polarisées (Tableaux I et II). Si l'on considère les attributions formulées pour les vibrations  $\nu\text{CH}$  du cycle benzénique dans le cas des benzisoxazoles<sup>7</sup> on constate que le dernier mouvement  $\nu\text{CH}$  a été situé vers  $3048 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ , alors que pour les benzisothiazoles nous proposons  $3020 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ . Cette différence existe également lorsqu'on compare les attributions du benzofurane à celles du benzothiophène ou benzosélénophène.<sup>1,2</sup>

La vibration  $\nu\text{CH}$  relative à l'hétérocycle pentagonal donne lieu à un maximum à  $3042 \text{ cm}^{-1}$  dans le spectre infrarouge du benzisothiazole-1,2 et à  $3092 \text{ cm}^{-1}$  dans celui du benzisothiazole-2,1. Notons que ces maximums sont respectivement proches de ceux attribués aux mêmes modes pour les dérivés isothiazoliques disubstitués en -4,5 et -3,4.<sup>9</sup>

(2) *Vibrations de noyau et de déformation  $\delta\text{CH}$ .* Ces deux types de vibrations de symétrie A' sont difficiles à distinguer. L'influence des solvants polaires, bien que faible, semble légèrement plus importante sur les modes  $\delta\text{CH}$  que sur ceux de noyau.<sup>11</sup>

D'après les résultats antérieurs concernant les benzènes orthodisubstitués<sup>12</sup> et les benzohétérocycles voisins<sup>2</sup> les modes  $\delta\text{CH}$  du noyau benzénique sont attendus vers 1250, 1155, 1125 et 1030  $\text{cm}^{-1}$ . Il est possible dans les spectres infrarouges et Raman des benzisothiazoles-1,2 et -2,1 de trouver 3 absorptions vers  $1250 \pm 5$ ,  $1152 \pm 7$  et  $1121 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$  pouvant être attribuées à des oscillations  $\delta\text{CH}$  du cycle benzénique. La quatrième vibration est plus difficile à localiser. Elle pourrait se situer à  $1068 \text{ cm}^{-1}$  pour le benzisothiazole-1,2 et à  $1080 \text{ cm}^{-1}$  pour le benzisothiazole-2,1, bien qu'il soit difficile de donner une raison pour expliquer aussi bien l'écart de fréquence que les intensités différentes (Tableaux I et II) des absorptions correspondantes. Notons cependant qu'aucune autre possibilité ne peut être raisonnablement envisagée. En ce qui concerne le mode  $\delta\text{CH}$  de l'hétérocycle pentagonal, il a été situé entre 1120 et 1190  $\text{cm}^{-1}$  dans les dérivés de l'isothiazole substitués en -3,4 et vers 1230  $\text{cm}^{-1}$  dans ceux substitués en -4,5.<sup>9</sup> L'absorption à  $1235 \text{ cm}^{-1}$  du benzisothiazole-1,2 pourrait donc résulter d'un mouvement analogue. Par contre il n'est pas possible de trouver dans les spectres infrarouge et Raman du benzisothiazole-2,1 d'absorption pouvant être reliée au mode  $\delta\text{CH}$  de l'hétérocycle pentagonal, à moins d'envisager qu'il donne une absorption faible pouvant être masquée par une bande plus forte, à  $1117 \text{ cm}^{-1}$  par exemple. Le fait d'envisager cette absorption comme pouvant résulter de la superposition d'un mode  $\delta\text{CH}$  benzénique et  $\delta\text{CH}$  hétérocyclique résulte du déplacement de cette absorption ( $3 \text{ cm}^{-1}$ ) sous l'action de solvants polaires. En effet il a été montré que pour l'isothiazole et ses dérivés deutériés ou méthylés<sup>13</sup> l'influence des solvants polaires est la plus marquée sur le vibrateur  $\text{C}_5\text{-H}$ , c'est à dire précisément celui présent dans le benzisothiazole-2,1.

Outre les absorptions précédentes attribuées à des vibrations  $\delta\text{CH}$  de symétrie A', les spectres infrarouges des benzisothiazoles à l'état vapeur (Figure 5), ainsi que les

spectres Raman montrent pour chacun des benzohétérocycles que les absorptions suivantes doivent être rattachées à des vibrations de type A':

*benzisothiazole-1,2:*

1596, 1555, 1482, 1455, 1404, 1326, 1298, 1207, 1011, 885, 749, 718, 535, 439 et 336  $\text{cm}^{-1}$

*benzisothiazole-2,1:*

1610, 1520, 1491, 1443, 1432, 1375, 1343 ou 1291, 1227, 984, 866, 836, 798, 638, 488, 372  $\text{cm}^{-1}$ .

En effet, dans les spectres à l'état vapeur des benzisothiazoles on observe pour certains de ces maximums des enveloppes de vibration-rotation de type A ou B (Tableaux I et II et Figure 5) et dans les spectres Raman des raies souvent fortes et polarisées. En outre, ces bandes d'absorption ont des positions assez proches de celles attribuées aux vibrations de noyau  $\nu_1$  à  $\nu_{15}$  des benzisoxazoles-1,2 et -2,1.<sup>7</sup> Nous les relierons en conséquence à des mouvements analogues pour les benzisothiazoles-1,2 et -2,1 (Tableau III).

## II Vibrations de Symétrie A''

Ces vibrations doivent donner lieu dans les spectres des composés à l'état vapeur à des enveloppes de vibration-rotation de type C et en Raman à des bandes qui lorsqu'elles apparaissent sont faibles et dépolarisées.

Parmi les 11 vibrations de symétrie A'' attendues pour les benzisothiazoles-1,2 et -2,1, 5 concernent plus particulièrement les liaisons CH (vibrations de déformation hors du plan  $\gamma\text{CH}$ ) et 6 le noyau (vibrations de déformation hors du plan du noyau  $\Gamma_i$   $i = 1$  à 6).

(1) *Vibrations de déformation hors du plan  $\gamma\text{CH}$ .* Les mouvements  $\gamma\text{CH}$  du noyau benzénique apparaissent dans les spectres des dérivés benzéniques orthodisubstitués<sup>12</sup> ou des benzohétérocycles voisins vers 980, 930, 850 et 740  $\text{cm}^{-1}$ . Les bandes d'absorption correspondantes sont généralement faibles pour les trois premiers et très intenses pour le dernier. On observe effectivement dans les spectres des benzisothiazoles des maximums présentant les mêmes caractéristiques et pouvant être rattachés à des vibrations  $\gamma\text{CH}$ .

Ainsi dans les spectres infrarouges du benzisothiazole-1,2 les bandes d'absorption à 975, 941 (structure de type C), 846 et 746  $\text{cm}^{-1}$  (structure C) ont été attribuées aux vibrations de déformation hors du plan des liaisons CH du noyau aromatique. Les déplacements observés pour ces maximums sous l'influence des solvants polaires confirment également cette attribution (Tableau I). Dans le cas du benzisothiazole-2,1 on retrouve pour les modes  $\gamma\text{CH}$  des bandes d'absorption à 943, 856 et 755  $\text{cm}^{-1}$ . Par contre la bande à 984  $\text{cm}^{-1}$  ne peut être reliée à un mouvement  $\gamma\text{CH}$  car il lui correspond en Raman une raie moyenne et polarisée déjà rattachée à la vibration de noyau  $\nu_9$  de type A'. Nous pensons que par analogie avec le benzisoxazole-2,1 ce mouvement pourrait se situer à 905  $\text{cm}^{-1}$ . On observe en effet dans le spectre Raman une raie faible et dépolarisée. Par contre dans le spectre infrarouge du benzisothiazole-2,1 à l'état vapeur la bande de vibration-rotation vers 905  $\text{cm}^{-1}$  a une structure de type A (Tableau II). Pour expliquer ces observations on peut penser que le maximum à 905  $\text{cm}^{-1}$  résulte de la superposition d'une bande due à une

vibration  $\gamma\text{CH}$  et d'un maximum dû à une vibration de combinaison ( $\Gamma_4 + \Gamma_5$ ). La combinaison de 2 vibrations de type A'' expliquerait que l'on observe à l'état vapeur une structure correspondant à une vibration de type A'. Le dernier mode  $\gamma\text{CH}$  (celui relatif à la liaison CH de l'hétérocycle pentagonal) est facilement attribuable. On observe en effet dans les spectres infrarouges du benzisothiazole-1,2 à l'état vapeur une enveloppe de type C à  $881\text{ cm}^{-1}$  comme dans ceux des dérivés isothiazoliques substitués en -4,5 et dans les spectres infrarouges du benzisothiazole-2,1 à l'état vapeur une bande de type C à  $771\text{ cm}^{-1}$  comme dans ceux des isothiazoles substitués en 3,4.<sup>9</sup> Notons que l'influence des solvants polaires sur les maximums, dûs à des modes  $\gamma\text{CH}$  de l'hétérocycle pentagonal est nettement plus forte dans le cas du benzisothiazole-2,1 (déplacement de  $+20\text{ cm}^{-1}$ ). On retrouve ce qui avait déjà été mis en évidence<sup>13</sup> pour l'isothiazole et ses dérivés deutériés ou méthylés, à savoir que le vibrateur  $\text{C}_5\text{H}$  est le plus acide.

(2) *Vibrations de déformation de noyau hors du plan ( $\Gamma_1 - \Gamma_6$ )*. Outre les maximums rattachés à des vibrations  $\gamma\text{CH}$  de type A'', on observe dans les spectres infrarouges des benzisothiazoles-1,2 et -2,1 à l'état vapeur d'autres bandes ayant des structures de type C et dans les spectres Raman des raies faibles et dépolarisées, à savoir: *benzisothiazole-1,2*:

726 (C; f,d); 680 (f,d); 568 (C); 419 (f,d); 216 (f,d) et 202 (f,d).

*benzisothiazole-2,1*:

576 (f,d); 501 (C; f,d); 410 (f,d); 235 (f,d) et 197 (f,d).

Dans le cas du benzisothiazole-1,2 nous relierons les quatre premiers maximums et l'un des deux derniers à cinq vibrations de noyau hors du plan ( $\Gamma_i$ ). Le sixième mode de noyau pourrait être situé à  $489\text{ cm}^{-1}$ , bien que ce maximum ait déjà été attribué à une vibration de noyau dans le plan  $\nu_{14}$  (Tableau I). En effet la bande à  $489\text{ cm}^{-1}$  est très intense dans le spectre infrarouge du benzisothiazole-1,2 et subit un déplacement sous l'effet des solvants polaires. Elle est très forte et polarisée en Raman. Pour le benzisothiazole-2,1, la vibration de noyau  $\nu_{14}$  située à  $486\text{ cm}^{-1}$  est également très forte et polarisée en Raman, mais pratiquement absente en infrarouge. Nous pensons donc que le sommet à  $489\text{ cm}^{-1}$  observé dans le benzisothiazole-1,2 correspond à la superposition du mode  $\nu_{14}$  (A') et du mouvement  $\Gamma_4$  (A'').

On peut remarquer que les vibrations de noyau du benzisothiazole-1,2 ont des positions proches de celles du benzoxazole-1,2<sup>7</sup> (Tableau III).

Dans le cas du benzisothiazole-2,1, les résultats expérimentaux permettent d'attribuer les bandes à 576, 501, 410 et 235 ou 197  $\text{cm}^{-1}$  aux 4 vibrations de noyau  $\Gamma_3$ ,  $\Gamma_4$ ,  $\Gamma_5$ , et  $\Gamma_6$  (pour le dernier mode il est là aussi difficile de choisir entre 235 et 197  $\text{cm}^{-1}$ ). On constate qu'il existe une bonne concordance entre cette attribution et celle proposée pour des mouvements analogues du benzoxazole-2,1 (Tableau III). Dans la mesure où cette analogie peut être étendue aux 2 vibrations de noyau  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$ , nous sommes conduits à les situer à 729 et  $654\text{ cm}^{-1}$  (Tableau II).

Outre les bandes d'absorption attribuées à des vibrations fondamentales, les spectres infrarouges des benzothiazoles-1,2 et -2,1 montrent certains maximums assez faibles que l'on peut assigner à des vibrations harmoniques ou de combinaison faisant intervenir les modes que nous avons reliés aux vibrations de type A'' ( $\gamma\text{CH}$  et  $\Gamma$ ), ce qui est un argument supplémentaire en faveur de l'attribution que nous proposons.

## CONCLUSION

L'analyse expérimentale des spectres infrarouges des benzisothiazoles 1,2 et 2,1 (état vapeur, liquide, dissous dans des solvants neutres et polaires) et des spectres Raman (état liquide) a permis de proposer une attribution complète des vibrations fondamentales de ces benzohétérocycles.

La symétrie ( $A'$  ou  $A''$ ) de chacune des vibrations est déterminée et la nature des différents modes est précisée (mouvements des liaisons CH ou oscillations de noyau). Des attributions proposées il ressort une certaine analogie, d'une part avec les dérivés isothiazoliques disubstitués, notamment au niveau des vibrations mettant principalement en jeu la liaison  $C_{hété}-H$  et d'autre part, au niveau de certains benzohétérocycles soufrés, tels que le benzothiophène et le benzothiazole.

Pour ce dernier composé nous avons été amenés à reprendre partiellement l'analyse expérimentale afin de disposer de données comparables, principalement au niveau de la spectroscopie Raman laser. Nous avons été conduits, compte tenu de l'ensemble des résultats à notre disposition concernant les benzohétérocycles, à proposer quelques modifications à l'attribution précédemment formulée<sup>5</sup> des modes normaux du benzothiazole:

Le mode fondamental à  $1198\text{ cm}^{-1}$  précédemment attribué à une oscillation  $\delta CH^5$  a dû être relié à un mouvement de noyau ( $\nu_8$ ). De ce fait une vibration  $\delta CH$  restait non attribuée. Nous avons choisi pour rendre compte de ce mouvement la bande à  $1059\text{ cm}^{-1}$  (précédemment assignée à un mouvement de combinaison ( $\nu_{16} + \nu_{20}$ )).

La bande à  $664\text{ cm}^{-1}$  avait été attribuée à un mouvement de symétrie  $A'$  ( $\nu_{17}$ ) bien que n'apparaissant pas en Raman.<sup>5</sup> Nous avons trouvé plus logique de la relier au mode de symétrie  $A''$  ( $\Gamma_2$ ) attendu dans cette région.

L'épaulement à  $671\text{ cm}^{-1}$  observé dans le spectre infrarouge et précédemment relié à  $\Gamma_2$  ne peut par conséquent plus être attribué à un mode fondamental.

Enfin le mouvement  $\Gamma_4$  avait été relié à une bande Raman à  $452\text{ cm}^{-1}$ . Sur la base des résultats de spectroscopie Raman que nous avons obtenus, on n'observe pas cette raie de diffusion à cette fréquence là. Par contre nous observons une raie faible et dépolarisée ( $I = 0,5$ ;  $\rho = 0,61$ ) à  $493\text{ cm}^{-1}$  que nous avons relié au mode  $\Gamma_4$ .

L'analogie est très marquée entre le benzothiophène, le benzothiazole et le benzisothiazole-1,2. Par contre elle est moins nette avec le benzisothiazole-2,1 (Tableau III). On peut donc affirmer que pour des benzohétérocycles soufrés en position 1, l'introduction d'un deuxième hétéroatome, tel que l'azote en position 2 (benzisothiazole-1,2) ou 3 (benzothiazole) ne modifie pratiquement pas les positions des vibrations fondamentales de ces composés (Tableau III). Par contre pour le benzisothiazole-2,1 dans lequel l'atome de soufre est en position 2, on constate des effets assez nets sur les positions des modes normaux de vibration. Un tel phénomène est également observé en série oxygénée en passant du benzofuranne au benzoxazole, au benzisoxazole-1,2 et au benzisoxazole-2,1.

## PARTIE EXPERIMENTALE

*Préparation des composés.* La synthèse du benzisothiazole-2,1 est décrite dans<sup>14</sup>

Le benzisothiazole-1,2 a été préparé selon le mode opératoire suivant: on porte à reflux une solution d'acide dithio-2,2'dibenzoïque (6 g,  $19 \cdot 10^{-3}$  mole) recristallisé dans l'éthanol ( $F = 285-286^\circ\text{C}$  (litt.<sup>15</sup>  $295-297^\circ\text{C}$ )) et de chlorure de thionyle en excès dans le benzène. Le résidu, recristallisé dans l'heptane,

fournit avec un rendement de 42% le dichlorure de dithio-2,2'dibensoyle:  $F = 156-156, 5^{\circ}\text{C}$ ; IR: (pastille KI)  $1755\text{ cm}^{-1}$ ,  $1720\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C=O}$ ),  $1200\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C-C}$ ),  $875\text{ cm}^{-1}$ ,  $760\text{ cm}^{-1}$  ( $\gamma\text{CH}$ , ortho).<sup>16</sup>

Le chlorure d'acide (2 g,  $5, 8 \cdot 10^{-3}$  mole) est traité à reflux pendant 15 heures par l'ammoniaque concentré ( $18\text{ cm}^3$ ) dans le dioxane ( $20\text{ cm}^3$ ). On ajoute après refroidissement  $100\text{ cm}^3$  d'eau. Le précipité est filtré, lavé avec l'acide acétique 10%, puis recristallisé dans l'acide acétique. On obtient avec un rendement de 80% le diamide  $F = 248^{\circ}\text{C}$  (litt.<sup>15</sup>)  $241-242^{\circ}\text{C}$  IR (pastille KI):  $3380$  et  $3195\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{NH}_2$ ),  $1640\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C=O}$ ),  $1615\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta\text{NH}_2$ ),  $1400\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C-N}$ ),  $1148\text{ cm}^{-1}$  ( $\tau\text{NH}_2$ ),  $655\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{WNH}_2$ ),  $748\text{ cm}^{-1}$  ( $\gamma\text{CH}$ , ortho).<sup>16</sup>

Le diamide ( $1, 4\text{ g}$ ,  $4, 6 \cdot 10^{-3}$  mole) est traité par l'hydrure de lithium et d'aluminium ( $0,9\text{ g}$ ,  $24 \cdot 10^{-3}$  mole) dans de l'éther anhydre ( $70\text{ cm}^3$ ). Le mélange est porté à reflux pendant 5 heures.<sup>17</sup> Après refroidissement on ajoute avec précaution de l'acide chlorhydrique 6N ( $60\text{ cm}^3$ ). On sépare la phase aqueuse qu'on traite par un excès de ferricyanure de potassium. On extrait avec du pentane, puis on lave et on séche sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . L'évaporation du pentane fournit le benzisothiazole-1,2. Le produit est purifié par chromatographie sur une colonne de silice éluee avec du pentane  $F = 33, 5-34^{\circ}\text{C}$  (litt.<sup>14</sup>  $37^{\circ}\text{C}$ ) (rendement 32%).

*Enregistrement des spectres.* Les spectres infrarouges des composés ont été enregistrés à l'aide de spectrographes Perkin-Elmer, modèles 125 et 225.

Les spectres infrarouges des composés à l'état vapeur ont été réalisés à l'aide d'une cellule à gaz chauffante Perkin-Elmer de  $5\text{ cm}$  d'épaisseur à fenêtres de bromure de potassium. A l'état liquide les composés ont été étudiés en cellules de  $25$  à fenêtres d'iodure de césum. Pour les études infrarouges en solution dans les solvants inertes, les concentrations ont varié entre  $2 \cdot 10^{-2}$  et  $4 \cdot 10^{-2}\text{ Ml}^{-1}$  pour des cellules de  $100$  à  $1\text{ mm}$ . Les solvants utilisés sont: sulfure de carbone dans la région de  $3000\text{ cm}^{-1}$  et entre  $1350$  et  $400\text{ cm}^{-1}$ , tétrachlorure d'éthylène entre  $2000$  et  $1350\text{ cm}^{-1}$  et cyclohexane au-dessous de  $400\text{ cm}^{-1}$ . Les concentrations des solutions pour les spectres infrarouges des composés dissous dans les solvants polaires (acétone, DMSO et DMSO d<sub>6</sub>) ont varié entre  $1$  et  $2\text{ Ml}^{-1}$ .

Les spectres Raman des composés à l'état liquide ont été enregistrés sur un spectrographe Jobin Yvon (Ramanor HG 2S) à double monochromateur, en utilisant la radiation à  $5145\text{ \AA}$  d'un laser Spectra Physics à argon ionisé (puissance utilisée  $200$  à  $300\text{ mW}$ ). Les échantillons ont été examinés en lumière polarisée, verticalement et horizontalement, ce qui a permis la détermination des facteurs de dépolarisation des raies Raman. Les intensités des raies ont été chiffrées de  $0$  à  $10$  par rapport à la raie la plus forte de chacun des spectres.

## REMERCIEMENTS

L'échantillon de benzisothiazole-2,1 nous a été fourni gracieusement par Dr. L. W. Deady (La Trobe University, Australie), à qui nous adressons nos plus vifs remerciements.

## REFERENCES

1. G. Mille, G. Davidovics et J. Chouteau, *J. Chim. Phys.*, **69**, 1662 (1972).
2. G. Mille, M. Giuliano, T. El Jammal, J. Chouteau, et J. L. Piette, *Spectrochim. Acta* (sous presse).
3. G. Mille, G. Davidovics et J. Chouteau, *C. R. Acad. Sci. Fr., Ser B*, **274**, 532 (1972).
4. G. Mille et J. Chouteau, *C. R. Acad. Sci. Fr., Ser B*, **283**, 369 (1976).
5. J. C. Panizzi, G. Davidovics, R. Guglielmetti, G. Mille, J. Metzger et J. Chouteau, *Can. J. Chem.*, **49**, 956 (1971).
6. G. Davidovics, J. C. Panizzi, R. Guglielmetti, G. Mille, M. Conte et J. Chouteau, *J. Chim. Phys.*, **71**, 659 (1974).
7. G. Mille, M. Giuliano, J. M. Angelelli et J. Chouteau, *J. Raman Spectroscopy*, **9**, 339 (1980).
8. G. Mille, J. Metzger, C. Pouchan et M. Chaillet, *Spectrochim. Acta*, **31A**, 1115 (1975).
9. G. Mille, M. Giuliano et J. Chouteau, *Can. J. Chem.*, **55**, 2302 (1977).
10. R. M. Badger et L. R. Zumwalt, *J. Chem. Phys.*, **6**, 711 (1938).
11. G. Mille, C. Pouchan, H. Sauvaitre et J. Chouteau, *J. Chim. Phys.*, **72**, 37 (1975).
12. M. Brigodiot et J. M. Lebas, *J. Chim. Phys.*, **62**, 347 (1965).
13. S. Senez, G. Mille et J. Chouteau, *J. Chim. Phys.*, **74**, 207 (1977).
14. M. Davis, *Adv. Heterocyclic. Chem.*, **14**, 43 (1972).
15. F. Gialdi, R. Ponci et A. Baruffini, *Il Farmaco*, **14**, 216 (1959).
16. N. B. Colthup, L. H. Daly et S. E. Wiberley, "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy," Academic Press, New York, 1975.
17. R. Boudet et D. Bourgoin-Legay, *C. R. Acad. Sci. Fr., Ser C*, **262**, 596 (1966).