

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>

BENZISOTHAZOLES-1,2 ET -2,1: ETUDES SPECTROSCOPIQUES INFRAROUGE ET RAMAN

Tamim El Jammal^a; Michel Guiliano^a; Jean Dominique Fourneron^a; Gilbert Mille^a

^a Faculté des Sciences et Techniques de Saint Jérôme, Centre de Spectroscopie Moléculaire, Marseille Cedex 13, France

To cite this Article Jammal, Tamim El , Guiliano, Michel , Fourneron, Jean Dominique and Mille, Gilbert(1983) 'BENZISOTHAZOLES-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.

BENZISOTHIAZOLES-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 ($4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$, of vapor, liquid and solution in inert and proton-acceptor solvents) and Raman spectra ($4000\text{--}100\text{ cm}^{-1}$, 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 ($4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$, vapeur, liquide et dissous dans des solvants neutres et accepteurs de protons) et Raman ($4000\text{--}100\text{ cm}^{-1}$ 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.^{8,9} 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:

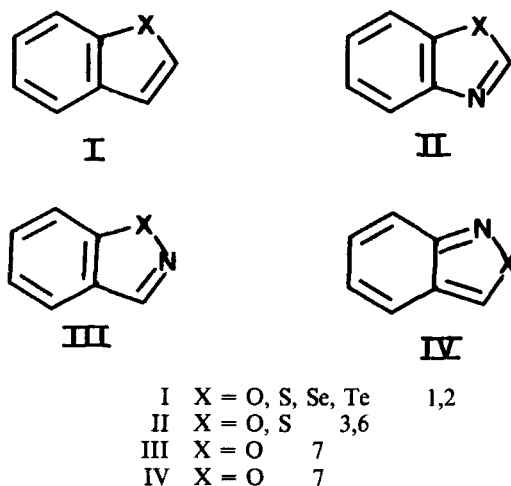


FIGURE 1 Composés déjà étudiés.

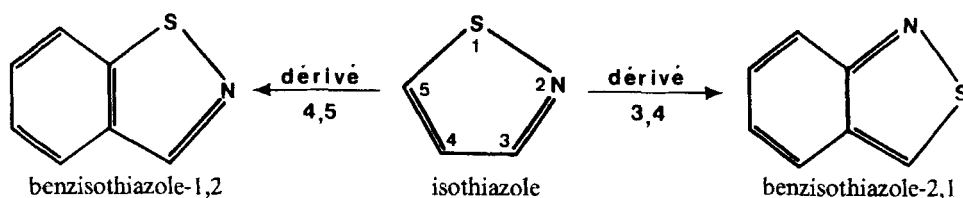


FIGURE 2 Composés étudiés.

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 ν_{CH} , 5 δ_{CH} et 15 mouvements de noyau notés ν_1 à ν_{15}) et 11 oscillations hors du plan de symétrie A'' (5 γ_{CH} et 6 mouvements de noyau notés Γ_1 à Γ_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 $A + B$.¹⁰

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).

1 Vibrations de Symetrie 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 ν_{CH} .* D'après les attributions antérieures sur les benzohétérocycles¹⁻⁷ les modes ν_{CH} du cycle benzénique donnent lieu à des bandes

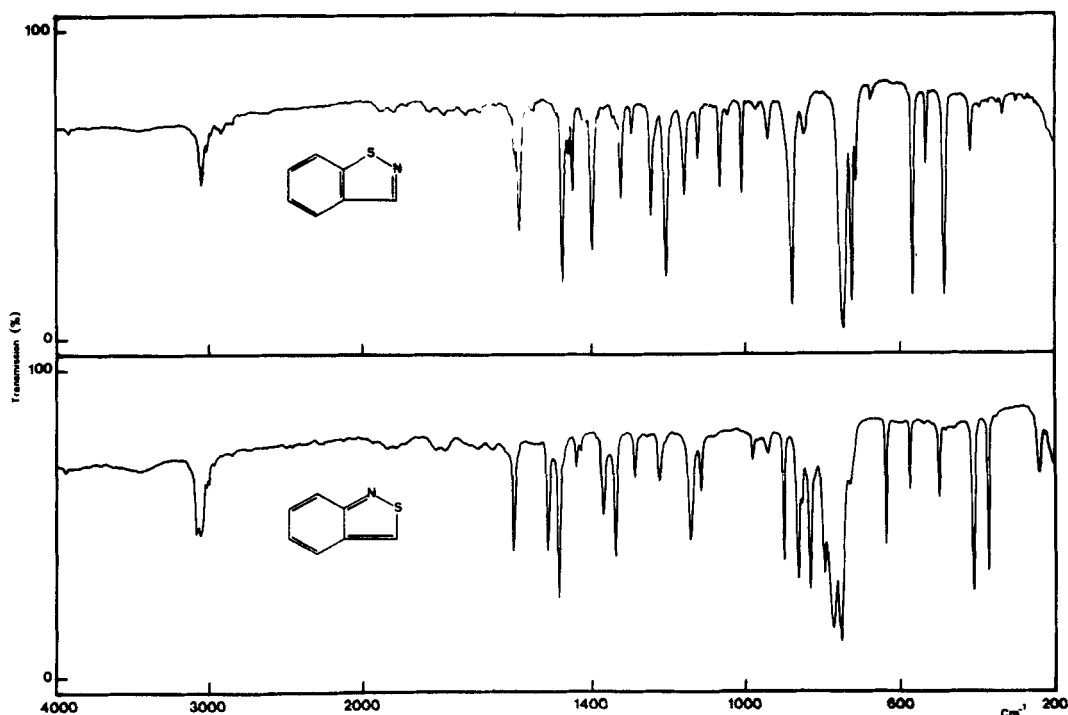


FIGURE 3 Spectres infrarouges ($4000-200 \text{ cm}^{-1}$) des benzisothiazoles-1,2 et -2,1.

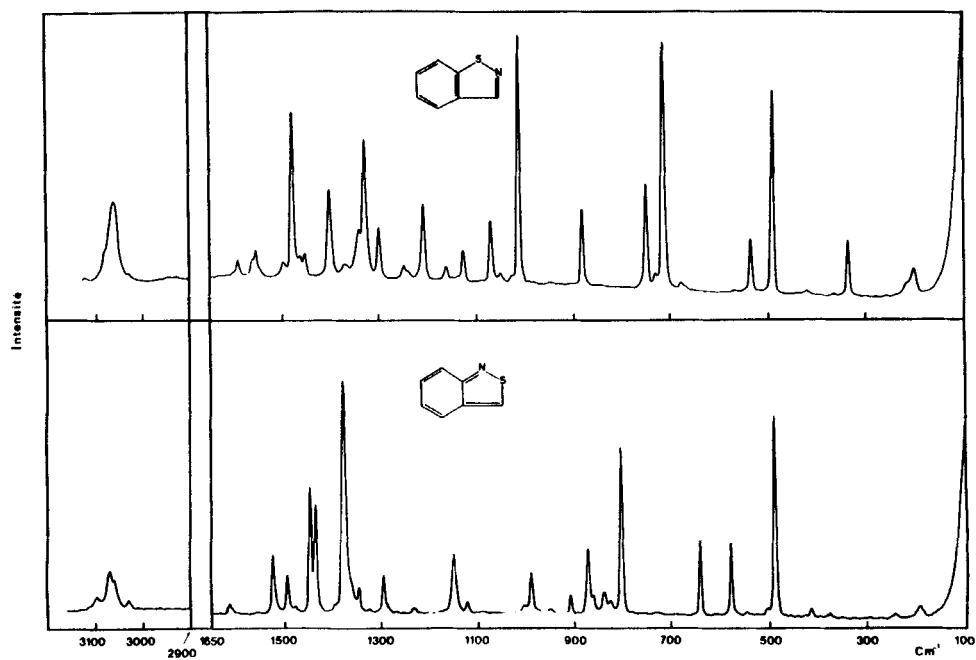


FIGURE 4 Spectres Raman des benzisothiazoles-1,2 et -2,1.

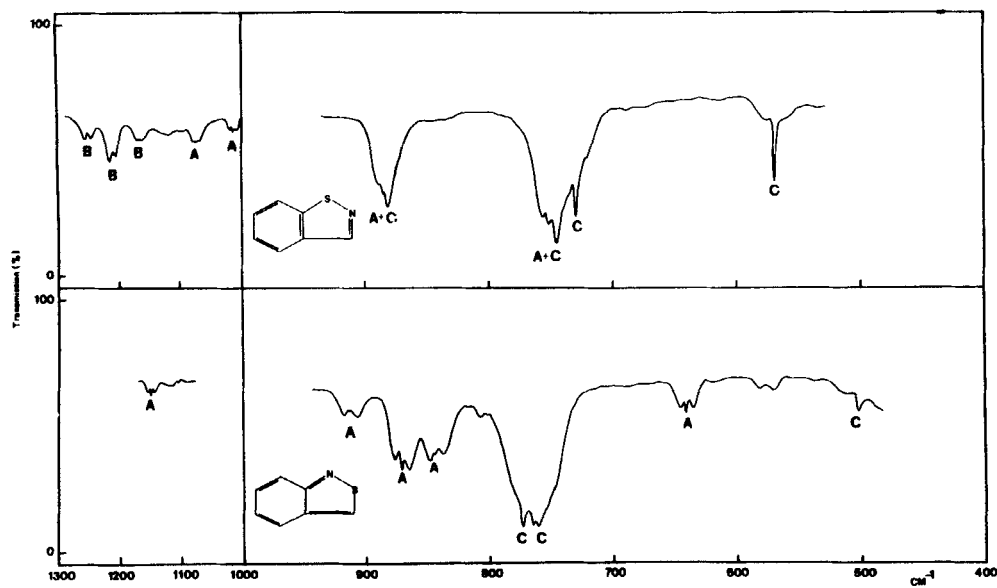


FIGURE 5 Spectres infrarouges des benzisothiazoles-1,2 et -2,1 à l'état vapeur.

TABEAU I
Spectres infrarouge et Raman du benzisothiazole-1,2

Vapeur S.R.	Infrarouge			Raman			Attributions Symétrique
	Solvants neutres cm ⁻¹	ε	Solvants polaires cm ⁻¹	Liquide cm ⁻¹	I	Liquide I	
A	3068	24	~ 3065e	~ 3076e		3	A' } A' } A' }
	3056	27	3051	3062	m		
	~ 3042e		~ 3042e				
	3019	13	3017		f		A' } A' }
	1596	43	1590	1595	m	0,5	A' } A' }
	—		1555	1557	f		A' }
	1482	122	1477	1482	F	1	A' }
	1455	18	1450	1454	F	6,5	A' }
	1404	59	1400	1403	F	1	A' }
	1338	14	~ 1338e	~ 1342e	F	3,5	A' }
B	1326	26	1325	1330	m	5,5	A' } A' } A' }
	1298	10	1296	1301	f	2	
	1246	48	1246	1251	m	0,5	
	1235	11	~ 1237e	~ 1240e			A' }
	1207	116	1206	1211	F	3	A' }
	1159	32	1158	1163	m	0,5	A' }
	1125	15	1122	1128	m	1,5	A' }
	1068	32	1065	1071	m	2,5	A' }
	1011	40	1008	1015	m	10	A' }
	975	5	978	—	m		A' }
C	941	21	951	—	f		A' }
	~ 885e		~ 946e	—			A' }
	881	250	~ 888e	884	F	3	A' }
	~ 846e		882	—			A' }
	749	240 ⁺	856	—	f		A' }
	746	447	751	—	FF		A' }
	726	177	759	751	FF	4,5	A' }
	718	27	730	—			A' }
	680	6	717	732	F	0,5	A' }
	568	161	680?	717	m	10	A' }
C	536	22	572	678	f	0,5	A' }
	489	158	536	678	F		A' }
	419	36	491	—			A' }
	336	9	420	537	m	2	A' }
			336	494	F	8	A' et A' }
				425	m	0,5	A' }
				338	f	2,5	A' }
				216		0,5	A' }
				202		1	A' }
						0,75	A' }

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

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

Vapeur S.R.	Infrarouge			Raman			Attributions Symétrie
	Solvants neutres cm ⁻¹	ε	Solvants polaires cm ⁻¹	Liquide cm ⁻¹	I	ρ	
A	3092	14					νCH het.
	~ 3075e				0.5	0.25	
A	3060	27		3078	m	2.25	νCH benz.
	3046	19		~ 3069e			
	3020	12		3051	m		
	1610	38				0.30	
	1520	47		1606	F	0.60	
	1491	85		1516	F	0.60	
	1443	8		1487	F	0.50	
	1432	6		1441	f	0.10	
	1375	36		1429	f	0.10	
	1343	42		1373	m	0.15	
	1291	9		1340	F	0.35	
	1255	3	1290	1289	F	0.30	
	1227	17		1257	m		
	1145	40		1226	m	0.35	
	1117	19		1144	F	0.25	
A	1080	3		1120	m	0.60	δCH benz. + δCH het.
	984	11		1082	f	0.35	
	943	11		985	f	0.15	
	905	41		946	f	0.60	
				906	F	0.70	
A	866	113				0.10	νCH benz.
	856	34		870	F		
	836	101		859	m		
	798	48		837	F	0.25	
	771	471		800	F	0.10	
	755	424		777	FF		
	729	7		757	FF		
	654	3		735	m		
	638	40					
	576	14		639	F	0.15	
C	501	26		577	m	0.75	νCH benz.
				502	m	0.45	
				486	f	0.15	
				411	F	0.75	
	410	134		411	F	0.50	
	372	74		373	F	0.65	
	235	29		240	m	0.75	

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

TABLEAU III

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

Attributions	benzothiofène (2)	benzothiazole (5)	benziso-thiazole-1,2 présent travail	benzisoxazole-1,2 (7)	benziso-thiazole-2,1 présent travail	benzisoxazole-2,1 (7)
A' ν CH het. (3078)	3106 (3078)		3042	3096	3092	3128
ν CH het. (3078)		3080	3076 R	3078	3075	
ν CH benz.	3064	3068	3068	3063	3060	3067
ν CH benz.	3044		3056	3055	3046	3055
ν CH benz.	3025	3032	3019	3045	3020	3051
ν_1	1592	1595	1596	1610	1610	1640
ν_2	1562	1557	1555	1585	1520	1554
ν_3	1497	1474	1482	1511	1491	1517
ν_4	1457	1457	1455	1470	1443	1456
ν_5	1423	1427	1404	1427	1432	1405
ν_6	1343	1315	1326	1341	1375	1381
ν_7	1314	1290	1298	1303	1343 ou 1291	1355
δ CH benz.	1256	1265	1246	1257	1255	1253
ν_8	1207	1198 +	1207	1227	1227	1236
δ CH benz.	1157	1155	1159	1154	1145	1149
δ CH benz.	1130	1122	1125	1141	(1117)	1137
δ CH het.	{ 1089 1055	1069	1235	1173	(1117)	1110
δ CH benz.	1045	1059 +	1068	1116	1080	1131
ν_9	1015	1013	1011	1003	984	978
ν_{10}	868	869	885	933	866	920
ν_{11}	798	797	749	846	836	873
ν_{12}	709	710	718	764	798	751
ν_{13}	526	528	535	618	638	603
ν_{14}	490	502	(489)	532	488 R	534
ν_{15}	340	352	336	421	372	399
A'' γ CH benz.	970	973	975	980	943	947
γ CH benz.	934	937	941	936	905	904
γ CH het.	880	821	881	886	771	798
γ CH benz.	849	852	846	873	856	897 ou 846
γ CH benz.	761	754	746	752	755	728
γ CH het.	690					
Γ_1	735	724	726	744	729	741
Γ_2	666	664 +	680	667	654	645
Γ_3	558	587 +	568	604	576	591
Γ_4	470	493 +	(489)	556	501	541
Γ_5	413	422 R	419	394	410	432
Γ_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.⁵

d'absorption généralement situées entre 3080 et 3020 cm^{-1} . De plus il ne semble pas exister de couplages importants entre les vibrations νCH 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 ± 1 , 3064 ± 4 , 3051 ± 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 νCH du cycle benzénique dans le cas des benzisoxazoles⁷ on constate que le dernier mouvement νCH 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 benzofuranne à celles du benzothiophène ou benzosélénophène.^{1,2}

La vibration νCH relative à l'hétérocycle pentagonal donne lieu à un maximum à 3042 cm^{-1} dans le spectre infrarouge du benzisothiazole-1,2 et à 3092 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 -3,4.⁹

(2) *Vibrations de noyau et de déformation δCH .* 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 δCH que sur ceux de noyau.¹¹

D'après les résultats antérieurs concernant les benzènes orthodisubstitués¹² et les benzohétérocycles voisins² les modes δCH du noyau benzénique sont attendus vers 1250, 1155, 1125 et 1030 cm^{-1} . Il est possible dans les spectres infrarouges et Raman des benzisothiazoles-1,2 et -2,1 de trouver 3 absorptions vers 1250 ± 5 , 1152 ± 7 et $1121 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ pouvant être attribuées à des oscillations δCH du cycle benzénique. La quatrième vibration est plus difficile à localiser. Elle pourrait se situer à 1068 cm^{-1} pour le benzisothiazole-1,2 et à 1080 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 δCH de l'hétérocycle pentagonal, il a été situé entre 1120 et 1190 cm^{-1} dans les dérivés de l'isothiazole substitués en -3,4 et vers 1230 cm^{-1} dans ceux substitués en -4,5.⁹ L'absorption à 1235 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 δCH de l'hétérocycle pentagonal, à moins d'envisager qu'il donne une absorption faible pouvant être masquée par une bande plus forte, à 1117 cm^{-1} par exemple. Le fait d'envisager cette absorption comme pouvant résulter de la superposition d'un mode δCH benzénique et δCH hétérocyclique résulte du déplacement de cette absorption (3 cm^{-1}) sous l'action de solvants polaires. En effet il a été montré que pour l'isothiazole et ses dérivés deutériés ou méthylés¹³ l'influence des solvants polaires est la plus marquée sur le vibreur $\text{C}_5\text{-H}$, c'est à dire précisément celui présent dans le benzisothiazole-2,1.

Outre les absorptions précédentes attribuées à des vibrations δCH 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 cm^{-1}

benzisothiazole-2,1:

1610, 1520, 1491, 1443, 1432, 1375, 1343 ou 1291, 1227, 984, 866, 836, 798, 638, 488, 372 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 ν_1 à ν_{15} des benzisoxazoles-1,2 et -2,1.⁷ 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 γCH) et 6 le noyau (vibrations de déformation hors du plan du noyau Γ_i , $i = 1$ à 6).

(1) *Vibrations de déformation hors du plan γCH .* Les mouvements γCH du noyau benzénique apparaissent dans les spectres des dérivés benzéniques orthodisubstitués¹² ou des benzohétérocycles voisins vers 980, 930, 850 et 740 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 γCH .

Ainsi dans les spectres infrarouges du benzisothiazole-1,2 les bandes d'absorption à 975, 941 (structure de type C), 846 et 746 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 γCH des bandes d'absorption à 943, 856 et 755 cm^{-1} . Par contre la bande à 984 cm^{-1} ne peut être reliée à un mouvement γCH car il lui correspond en Raman une raie moyenne et polarisée déjà rattachée à la vibration de noyau ν_9 de type A'. Nous pensons que par analogie avec le benzisoxazole-2,1 ce mouvement pourrait se situer à 905 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 cm^{-1} a une structure de type A (Tableau II). Pour expliquer ces observations on peut penser que le maximum à 905 cm^{-1} résulte de la superposition d'une bande due à une

vibration γCH 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 γCH (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 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 cm^{-1} comme dans ceux des isothiazoles substitués en 3,4.⁹ Notons que l'influence des solvants polaires sur les maximums, dûs à des modes γCH 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 évidence¹³ pour l'isothiazole et ses dérivés deutériés ou méthylés, à savoir que le vibreur C_5H est le plus acide.

(2) *Vibrations de déformation de noyau hors du plan* ($\Gamma_1 - \Gamma_6$). Outre les maximums rattachés à des vibrations γCH 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 (Γ_i). Le sixième mode de noyau pourrait être situé à 489 cm^{-1} , bien que ce maximum ait déjà été attribué à une vibration de noyau dans le plan ν_{14} (Tableau I). En effet la bande à 489 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 ν_{14} située à 486 cm^{-1} est également très forte et polarisée en Raman, mais pratiquement absente en infrarouge. Nous pensons donc que le sommet à 489 cm^{-1} observé dans le benzisothiazole-1,2 correspond à la superposition du mode ν_{14} (A') et du mouvement Γ_4 (A'').

On peut remarquer que les vibrations de noyau du benzisothiazole-1,2 ont des positions proches de celles du benzisoxazole-1,2⁷ (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 cm^{-1} aux 4 vibrations de noyau Γ_3 , Γ_4 , Γ_5 , et Γ_6 (pour le dernier mode il est là aussi difficile de choisir entre 235 et 197 cm^{-1}). On constate qu'il existe une bonne concordance entre cette attribution et celle proposée pour des mouvements analogues du benzisoxazole-2,1 (Tableau III). Dans la mesure où cette analogie peut être étendue aux 2 vibrations de noyau Γ_1 et Γ_2 , nous sommes conduits à les situer à 729 et 654 cm^{-1} (Tableau II).

Outre les bandes d'absorption attribuées à des vibrations fondamentales, les spectres infrarouges des benzisothiazoles-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'' (γCH et Γ), 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 $C_{\text{hétér}}-H$ 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 formulée⁵ des modes normaux du benzothiazole:

Le mode fondamental à 1198 cm^{-1} précédemment attribué à une oscillation δCH ⁵ a dû être relié à un mouvement de noyau (ν_8). De ce fait une vibration δCH restait non attribuée. Nous avons choisi pour rendre compte de ce mouvement la bande à 1059 cm^{-1} (précédemment assignée à un mouvement de combinaison ($\nu_{16} + \nu_{20}$)).

La bande à 664 cm^{-1} avait été attribuée à un mouvement de symétrie A' (ν_{17}) bien que n'apparaissant pas en Raman.⁵ Nous avons trouvé plus logique de la relier au mode de symétrie A'' (Γ_2) attendu dans cette région.

L'épaule à 671 cm^{-1} observé dans le spectre infrarouge et précédemment relié à Γ_2 ne peut par conséquent plus être attribué à un mode fondamental.

Enfin le mouvement Γ_4 avait été relié à une bande Raman à 452 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 cm^{-1} que nous avons relié au mode Γ_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 dans¹⁴

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.¹⁵ $295-297^\circ\text{C}$)) 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'dibenzoyl: F = 156–156, 5°C; IR: (pastille KI) 1755 cm⁻¹, 1720 cm⁻¹ (ν C=O), 1200 cm⁻¹ (ν C—C), 875 cm⁻¹, 760 cm⁻¹ (γ CH, ortho).¹⁶

Le chlorure d'acide (2 g, 5, 8 · 10⁻³ mole) est traité à reflux pendant 15 heures par l'ammoniaque concentré (18 cm³) dans le dioxane (20 cm³). On ajoute après refroidissement 100 cm³ 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°C (litt.¹⁵) 241–242°C IR (pastille KI): 3380 et 3195 cm⁻¹ (ν NH₂), 1640 cm⁻¹ (ν C=O), 1615 cm⁻¹ (δ NH₂), 1400 cm⁻¹ (ν C—N), 1148 cm⁻¹ (ν NH₂), 655 cm⁻¹ (WNH₂), 748 cm⁻¹ (γ CH, ortho).¹⁶

Le diamide (1, 4 g, 4, 6 · 10⁻³ mole) est traité par l'hydruure de lithium et d'aluminium (0,9 g, 24 · 10⁻³ mole) dans de l'éther anhydre (70 cm³). Le mélange est porté à reflux pendant 5 heures.¹⁷ Après refroidissement on ajoute avec précaution de l'acide chlorhydrique 6N (60 cm³). 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 sèche sur Na₂SO₄. 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°C (litt.¹⁴ 37°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 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 césium. Pour les études infrarouges en solution dans les solvants inertes, les concentrations ont varié entre 2 · 10⁻² et 4 · 10⁻² Ml⁻¹ pour des cellules de 100 à 1 mm. Les solvants utilisés sont: sulfure de carbone dans la région de 3000 cm⁻¹ et entre 1350 et 400 cm⁻¹, tétrachlorure d'éthylène entre 2000 et 1350 cm⁻¹ et cyclohexane au-dessous de 400 cm⁻¹. Les concentrations des solutions pour les spectres infrarouges des composés dissous dans les solvants polaires (acétone, DMSO et DMSO d₆) ont varié entre 1 et 2 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 Å d'un laser Spectra Physics à argon ionisé (puissance utilisée 200 à 300 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. Guiliano, 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. Guiliano, 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. Guiliano 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. Sauvatre et J. Chouteau, *J. Chim. Phys.*, **72**, 37 (1975).
12. M. Brigodiot et J. M. Lebas, *J. Chim. Phys.*, **62**, 347 (1965).
13. S. Senex, 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. Bourgoïn-Legay, *C. R. Acad. Sci. Fr., Ser C*, **262**, 596 (1966).