

Etude des spectres de vibration du benzothiazole et des oscillations des liaisons CH de quelques uns de ses dérivés

JEAN-CLAUDE PANIZZI,¹ GISELE DAVIDOVICS,¹ ROBERT GUGLIEMMETTI,² GILBERT MILLE,¹
JACQUES METZGER,² ET JACQUES CHOUTEAU¹

Département de Chimie Organique, Faculté des Sciences de Marseille, Marseille, France

Reçu le 13 juillet, 1970

Les spectres i.r. du benzothiazole et de 29 de ses dérivés mono, di, et trisubstitués ont été analysés. Dans chaque série, un composé au moins a été examiné à l'état vapeur, à l'exception des hétérocycles ayant un substituant en position 7. Trois spectres Raman, dont celui du benzothiazole, ont aussi été étudiés. Les vibrations de valence $\nu(\text{CH})$ et de déformation hors du plan $\gamma(\text{CH})$ ont été attribuées, ainsi que la plupart des autres oscillations fondamentales du benzothiazole.

Quatre dérivés dichlorés et un dérivé trichloré ont été spécialement synthétisés pour faciliter l'interprétation des vibrations $\gamma(\text{CH})$.

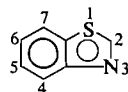
The i.r. spectra of benzothiazole and those of 29 of its derivatives, mono, di, and trisubstituted have been analyzed. In each series, at least one compound has been studied in the vapor state, except the heterocycles having a substituent in position 7. Three Raman spectra, one of which is the benzothiazole, have also been examined. The $\nu(\text{CH})$ stretching and $\gamma(\text{CH})$ out-of-plane deformation vibrations have been assigned, as well as the majority of the other fundamentals of benzothiazole.

Four dichloro and one trichloro derivatives have been synthesized, in order to make easy the interpretation of the $\gamma(\text{CH})$ vibrations.

Canadian Journal of Chemistry, 49, 956 (1971)

Introduction

Dans les travaux spectroscopiques relatifs au benzothiazole et à ses dérivés, publiés jusqu'ici (1-16), il n'existe aucune analyse détaillée des



spectres de vibration de ces molécules pour lesquelles les attributions antérieures concernent quelques fréquences seulement (2-16) et sont très souvent imprécises.

Dans le cadre de recherches en série hétérocyclique, il nous a paru intéressant d'étudier les spectres i.r. sous différents états physiques, gazeux en particulier, ainsi que le spectre Raman à l'état liquide, du benzothiazole.

Afin d'identifier les vibrations des liaisons CH, nous avons comparé les spectres i.r. du benzothiazole et de 29 de ses dérivés substitués en position 2, disubstitués en -2,4, -2,5, -2,6, et -2,7 et trisubstitués en -2,6,7 et -2,4,6. Un certain nombre de ces composés ont également été examinés à l'état vapeur. Les spectres Raman de quelques dérivés monosubstitués ont aussi été enregistrés.

L'exposé des conditions expérimentales sera suivi d'un court chapitre consacré à la géométrie

du benzothiazole. Après avoir indiqué nos résultats expérimentaux, nous discuterons l'interprétation des vibrations des liaisons CH du benzothiazole et de ses dérivés, puis celle des oscillations de noyau du benzothiazole.

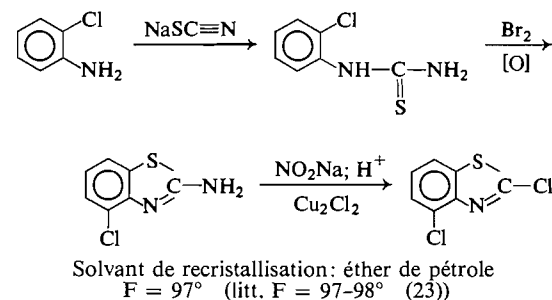
Conditions expérimentales

Préparation des composés benzothiazoliques

Les alcoyl-2 et benzyl-2 benzothiazoles, ainsi que la série des éthyl-2 benzothiazoles substitués, principalement en position 6, par divers groupements fonctionnels, ont été synthétisés au Laboratoire de Chimie Organique (17, 18) en vue de la préparation de composés spiro-pyranniques du type benzothiazolique (17, 19). En outre, nous avons entrepris la synthèse des dichloro -2,4, -2,5, -2,6, et -2,7 benzothiazoles et du trichloro-2,4,6 benzothiazole qui est un produit nouveau.

Nous indiquons succinctement les schémas réactionnels choisis et les références bibliographiques correspondantes. Pour certains composés déjà connus, nous avons amélioré les méthodes de synthèse et les rendements.

(1) Dichloro-2,4 benzothiazole (20-22)

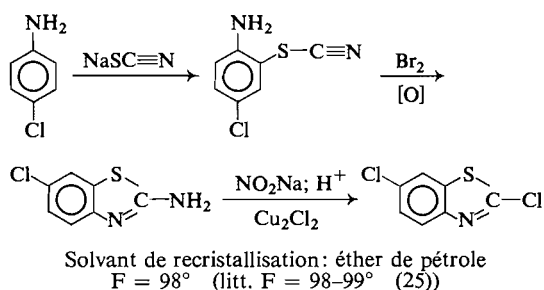


¹Laboratoire de spectroscopie infrarouge.

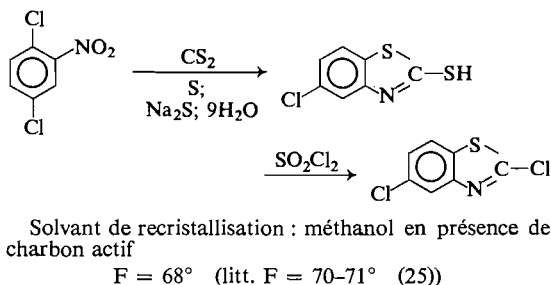
²Laboratoire de chimie organique A.

(2) Dichloro-2,6 benzothiazole (22, 24)

Nous avons utilisé une méthode assez générale de thiocyanation spécifique des amines aromatiques substituées en position para (24).

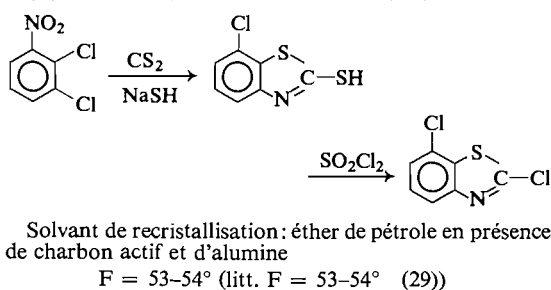


(3) Dichloro-2,5 benzothiazole (25–27)

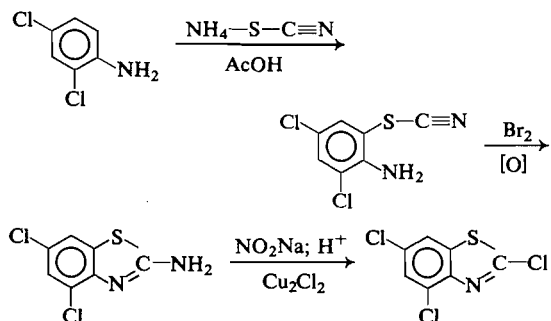


Ce processus de synthèse, lorsqu'il peut être appliqué, donne de bien meilleurs résultats que celui faisant intervenir un dérivé aminé en position 2.

(4) Dichloro-2,7 benzothiazole (25, 28, 29)



(5) Trichloro-2,4,6 benzothiazole (22, 30)



Nous avons utilisé la méthode de thiocyanation de Brewster (29) applicable aux amines aromatiques polysubstituées et possédant au moins une position disponible en ortho du groupement amine. Le rendement de cette séquence de synthèse a été amélioré en opérant en milieu moins dilué (rendement en amino-2 dichloro-4,6 benzothiazole: 61 %, F = 268°; litt.: 45 %, F = 260° (30)).

Solvant de recristallisation: éther de pétrole, le composé se présente sous forme de cristaux blancs de F = 108°.

Anal. calc. pour C₇H₂NSCl₃ (238.5 g): C, 33.22; H, 0.84; N, 5.87; S, 13.41; Cl, 44.65. Trouvé: C, 33.51; H, 0.82; N, 5.97; S, 13.25; Cl, 44.10.

La structure du composé est confirmée par r.m.n. Les déplacements chimiques observés pour les protons H-5 et -7 sont, respectivement, de 7.38 et 7.55 p.p.m. La constante de couplage J_{H₅-H₇} = 2.2 Hz, est caractéristique d'un couplage de type méta.

Spectres infrarouges

Les spectres i.r. des composés gazeux ont été mesurés à l'aide d'une cellule à gaz chauffante Perkin-Elmer de 5 cm d'épaisseur à fenêtres de KBr ou d'ICs.

Les concentrations des solutions, pour les spectres i.r. à l'état dissous étaient voisines de 0.2 mol/l. Le tétrachlorure de carbone a été utilisé dans les régions de 3000 et de 1500 à 1250 cm⁻¹, le tétrachlorure d'éthylène entre 1800 et 1500 et de 400 à 200 cm⁻¹, le sulfure de carbone entre 1250 et 400 cm⁻¹. Les coefficients d'extinction molaire apparents ont été mesurés au maximum des bandes d'absorption.

Les spectres i.r. des composés solides à la température ordinaire ont été réalisés, à l'état fondu, dans une cellule chauffante Perkin-Elmer, à des températures voisines de leurs points de fusion.

Les spectres i.r. ont été enregistrés sur spectrographes Perkin-Elmer, modèles 125 ou 225, double faisceau, équipés de deux réseaux et d'un prémonochromateur en KBr.

Spectres Raman

Le tube utilisé pour réaliser les spectres Raman du benzothiazole, du chloro-2, et du méthyl-2 benzothiazole à l'état liquide avait 22 cm de long et 9 mm de diamètre intérieur.

Les spectres ont été effectués avec un spectrographe Hilger et Watts, type E 612 et enregistrés à l'aide d'un microphotomètre Hilger L 470. La raie excitatrice 4358 Å du mercure a été sélectionnée avec un filtre de nitrite de sodium.

Les facteurs de dépolarisation ont été mesurés par la technique d'Edsall et Wilson (31) et corrigés d'après la méthode de Rank et Kagarise (32).

Structure géométrique du benzothiazole

La structure déterminée pour l'anhydrobase du diméthyl-2,3 benzothiazole (33) apporte un argument en faveur de la planéité du benzothiazole. Dans l'hypothèse de la symétrie maximale Cs, les 36 vibrations normales de cette molécule se décomposent en 25 mouvements de classe A', devant donner lieu à des raies Raman plutôt fortes et polarisées et 11 oscillations de

TABLEAU 1. Fréquences i.r. des vibrations $\gamma(\text{CH})$ du benzothiazole et de ses dérivés*

Substituants					$\gamma(\text{CH})$	$\gamma(\text{CH})$	$\gamma(\text{CH})$	$\gamma(\text{C}_2\text{H})$	$\gamma(\text{CH})$
2	4	5	6	7					
H	H	H	H	H	α 977 σ 973 (8) ϕ	941m 936 (28) 940 (C)	$\sim$ 860e 853 (65) 857 (C?)	827m 821 (140) 825 (C)	757FF 754 (530) 754 (C)
Cl					α 970f σ 967 (27) ϕ	938f 933 (27) 935 (C)	850f 849 (5)		751FF 753 (730) 754 (C)
CH ₃					α $\sim$ 970e ϕ 969 (C?)	937f 935 (C?)	$\sim$ 861e 861 (C?)		758FF 757 (C)
C ₂ H ₅					α $\sim$ 960e ϕ	947F 935m	861m 855m		758FF 758 (C)
Pr					α 970ff	935m	855m		757FF
i-Bu					α 975ff	935ff	852f		762FF
t-Bu					α $\sim$ 975e	936m	853m		757FF
neo-P					α 981ff	933f	853m		768FF
Benzyle					α 965ff	937f	857m		757FF
p-Cl Benzyle					α	936f	859ff		761F
p-NO ₂ Benzyle					α	937f	855F		752FF
Benzothiazolyle					α 970ff α 965ff	935F 927f	853F 850ff		753FF 767FF
NH ₂					α		892ff		766 (280)
Cl					σ				767 (C)
					ϕ				768FF
Cl	OCH ₃				α	963f	883ff		768F
NH ₂	OCH ₃				α	941ff	886m		799FF
Cl		Cl			α	938ff	868F		799 (360)
					σ	937 (11)	870 (190)		799 (C)
Cl			Cl		ϕ		875 (C)		815FF
					α	943ff	854F		815 (362)
					σ	943 (9)	854 (135)		818 (C)
					ϕ		856 (C?)		817FF
C ₂ H ₅			Cl		α	951F	875ff		811FF
C ₂ H ₅			Br		α	947F	$\sim$ 867e		826F
C ₂ H ₅			CN		α	953m	875m		839F
C ₂ H ₅			NO ₂		α	$\sim$ 969e	887F		819F
C ₂ H ₅			NH ₂		α	$\sim$ 955e			825FF
C ₂ H ₅			OCH ₃		α	$\sim$ 962e	899F?		814FF
C ₂ H ₅			SCH ₃		α	967ff	875ff		807F
C ₂ H ₅			OH		α	960F			807F
C ₂ H ₅			COOH		α	956f	892f		820FF
C ₂ H ₅			OCH ₃	NO ₂	α				783FF
Cl				Cl	α	964f	892f		783 (526)
					σ	961 (12)	892 (9)		762F
Cl	Cl		Cl		α		851F		761 (252)
					σ		848 (230)		766 (C)
					ϕ		850 (C)		

*Fréquences observées: α , à l'état liquide; σ , à l'état dissous, suivies entre parenthèses du coefficient d'extinction molaire apparent; ϕ , à l'état gazeux, (C) indique une structure de vibration rotation de type C.
Pr, propyle; i-Bu, isobutyle; t-Bu, tertiobutyle; P, pentyle.
FF, très forte; F, forte; m, moyenne; f, faible; ff, très faible; e, épaulement.

mode A'', caractérisées par des raies de diffusion généralement faibles et dépolarisées.

Les moments principaux d'inertie petit, moyen et grand du benzothiazole, calculés avec des paramètres choisis par comparaison avec le thiazole, pour l'hétérocycle pentagonal (34) et avec les dérivés benzéniques (35) et la N-méthyl benzothiazoline (33), ont les valeurs respectives 152, 367, et 519 u.m.a. Å². Le grand axe d'inertie étant perpendiculaire au plan de l'hétérocycle, aux vibrations de symétrie A'' doivent corre-

spondre, dans le spectre i.r. du composé à l'état vapeur, des enveloppes de type C et à celles de symétrie A', des bandes de vibration rotation de type A, B ou hybride A + B (36).

Les séparations approximatives $\Delta\nu_{\text{PR}}$ cm⁻¹ des branches P et R des bandes de vibration rotation, déterminées à l'aide des formules proposées par Seth-Paul et de Meyer (37), sont de 12 cm⁻¹ pour les bandes A, de 7 cm⁻¹ pour celles de type B, et de 19 cm⁻¹ pour les enveloppes de type C.

TABLEAU 2. Spectres i.r. et Raman du benzothiazole*

Infrarouge		Raman					
Vapeur	Solution	Liquide					
ν cm ⁻¹	Structure rotationnelle	ν cm ⁻¹	ϵ	ν cm ⁻¹	I	ρ	Attributions
~3120		3116	4				$2\nu_2$ §
~3098e		~3080e					ν_{CH} A'
3081	P } Q } R }	3068	25	3060	9	0.26	ν_{CH} A'
3075							ν_{CH} ? A'
3070		3032	8				$\nu_1 + \nu_5$ §
~3040		3003	3				$\nu_2 + \nu_5$ §
		2994	3				$\nu_3 + \nu_4$ §
		2925	2				$\nu_2 + \nu_6$ §
		2873ff					$2\gamma_1$ §
		1958f					$\gamma_1 + \gamma_2$ §
		1912f					$2\gamma_2$ §
		1878f					$\gamma_1 + \gamma_3$ §
		1820f					$\gamma_1 + \gamma_4$ §
		1796f					$\gamma_1 + \gamma_5$ §
		~1725e					$2\gamma_3$ §
		1693	5				$\gamma_3 + \gamma_4$ §
		1665	4				
1648	P } Q } R }	1644	10				$2\gamma_4$ § A'
1643							
1640		1612	5				$\gamma_4 + \nu_{15}$ §
1605	P? } R }	1595	6	1591	2	0.44	ν_1 A'
1595		1580	7				$\gamma_4 + \gamma_5$ §
1585		1557	12	1557	7	0.58	ν_2 A'
~1557	P? } R? }						
~1545	P } R }	1474	130	1472	9	0.25	ν_3 A'
1482		1457	150				ν_4 A'
1470	P? }	1440	20				$2\Gamma_1$ §
~1465e	R }	1427	120				ν_5 A'
1455		~1405e		~1408e			$2\nu_{16}$ §
1434	P } Q } R }	1315	85	1317	9	0.25	ν_6 A'
1429							
1424		1290	86	1295	9	0.31	ν_7 A'
1317	P } R }	1275	14				$\gamma_3 + \Gamma_5$ §
1308	P } Q }	1265	31	1269	2		$\nu_8(\delta_{CH}?)$ A'
1297	P } Q }						
1292	P } Q }	1198	13	1200	8	0.23	$\nu_9(\delta_{CH}?)$ A'
~1285e	P } Q }	1155	13	1161	2	0.11	$\nu_{10}(\delta_{CH}?)$ A'
~1272	P } Q }	1122	30	1128	7	0.25	$\nu_{11}(\delta_{CH}?)$ A'
1266	P } Q }						
1260	P } Q }	1069	30	1072	4	0.11	$\nu_{12}(\delta_{CH}?)$ A'
1205	P } Q }	1059	13	~1060e			$\nu_{16} + \nu_{20}$ §
1200	P } Q }	1053	10				$2\nu_{18}$ §
1195	P } Q }	1013	54	1017	9	0.05	ν_{13} A'
1162	P } Q }						
1152	P } Q }						
1128	P } Q }						
1123	P } Q }						
1117	P } Q }						
1076	P } Q }						
1071	P } Q }						
1065	P } Q }						
1018	P }						
1012	Q }						
~1007	R }						

TABLEAU 2. (Conclu)

Infrarouge				Raman				
Vapeur		Solution		Liquide				
ν cm ⁻¹	Structure rotationnelle	ν cm ⁻¹	ϵ	ν cm ⁻¹	I	ρ	Attributions	
976	P	973	8	959	1		γ_1 CH?	A''
966	Q							
950	P							
938	Q							
~942	R	907	7				$2\Gamma_4$	§
876	P	869	310	875	1		ν_{14}	A'
867	R							
856	Q							
~848	R							
832	P	852	65				γ_3 CH	A''
824	Q							
806	P							
796	R							
764	P	797	165	801	10	0.05	ν_{15}	A'
756	Q							
746	R							
728	Q							
718	R	754	530	764	3/2	D	γ_5 CH	A''
		724	290				Γ_1	A''
		710	15	709	8	0.04	ν_{16}	A'
		700	14				$2\nu_{20}$	§
		~671e		671	2	0.44	$\Gamma_2?$	
671	P	664	36				ν_{17}	A'
667	Q							
660	R							
		587ff		584	3/4	D	$\Gamma_3?$	A''
536	P	528	14	533	5	0.38	ν_{18}	A'
530	Q							
525	R							
		502	5	505	9	0.19	ν_{19}	A'
				452	3/4		$\Gamma_4?$	A''
430	P	422	84	427	1		Γ_5	A''
420	Q							
410	R							
354	P	352	33	355	5	0.36	ν_{20}	A'
345	R							
		220	11	~220e			$\gamma_1-\gamma_5$	§
~214	P	202	14	205	3	0.57	Γ_6	A''
206	Q							

* ϵ , Coefficient d'extinction molaire apparent; I , intensité relative; ρ , facteur de dépolarisation; D, dépolarisée. Les fréquences en italiques ont été observées à l'état liquide: e, épaulement; f, faible; ff, très faible. §, Attribution suggérée.

Pour les dérivés du benzothiazole, on peut s'attendre à ce que les vibrations entraînant une variation de moment électrique perpendiculaire au noyau benzothiazolique soient de type C, avec des séparations $\Delta\nu_{PR}$ cm⁻¹ différentes suivant les composés.

Résultats expérimentaux

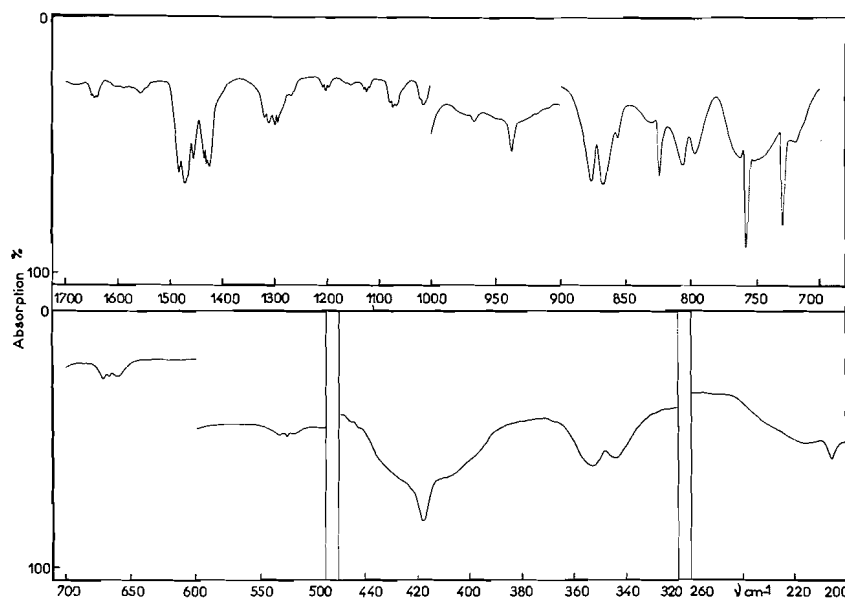
L'ensemble des résultats expérimentaux sur le benzothiazole est résumé dans le tableau 2. Les séparations $\Delta\nu_{PR}$ cm⁻¹ observées dans le spectre i.r. du benzothiazole à l'état vapeur, représenté sur la fig. 1, sont respectivement, de 12,

9, et 19 cm⁻¹, en moyenne, pour les bandes de type A, B et C, en bon accord avec les valeurs calculées. Dans les spectres des dérivés du benzothiazole, lorsque le contour des bandes de vibration rotation de type C a pu être déterminé, leur structure, ainsi que la fréquence de la branche Q correspondante ont été mentionnées dans le tableau 1.

Analyse des spectres

A. Vibrations mettant en jeu les liaisons CH dans le benzothiazole et ses dérivés

Dans l'approximation des vibrations de

FIG. 1. Spectre i.r. entre 1700 et 200 cm^{-1} du benzothiazole à l'état vapeur.

groupe, on peut distinguer, pour le benzothiazole, 15 oscillations des liaisons CH, dont dix de symétrie A' ($5 \nu(\text{CH}) + 5 \delta(\text{CH})$) et cinq de symétrie A'' ($5 \gamma(\text{CH})$).

(1) *Vibrations de valence $\nu(\text{CH})$*

La liaison CH en position 2 du benzothiazole n'étant pas adjacente aux liaisons CH de l'homocycle, l'interaction entre les oscillations de valence $\nu(\text{CH})$ respectives du cycle benzénique et de l'hétérocycle pourrait être faible. La comparaison des spectres i.r. du benzothiazole et de ses dérivés substitués en position 2 ne permet pas, cependant, d'assigner une fréquence particulière à la vibration $\nu(\text{C}_2\text{H})$ qui est observée vers 3080 cm^{-1} dans les spectres des composés thiazoliques (38).

Les vibrations des CH benzéniques du benzothiazole qui peuvent également être, soit couplées mécaniquement, soit à peu près indépendantes, doivent, dans les deux cas, donner naissance à quatre mouvements de valence $\nu(\text{CH})$ distincts. Les oscillations $\nu(\text{CH})$ aromatiques sont prévues par Scherer et Evans (39), entre 3086 et 3093 cm^{-1} , dans l'orthodichlorobenzène. Lebas (40) leur rattache, dans les dérivés orthodisubstitués du benzène, trois fréquences assez variables, entre 3111 et 3018 cm^{-1} . On peut, en outre, attendre dans la région de 3160 à 3000 cm^{-1} , des bandes harmoniques

et de combinaison des vibrations fondamentales de noyau du benzothiazole. Quatre suites de fréquences, dont trois à 3129 ± 15 , 3008 ± 11 , $2991 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ se rapportant à de faibles bandes d'absorption du spectre du benzothiazole (cf. tableau 2) et une autre suite, plus élevée, vers $3163 \pm 23 \text{ cm}^{-1}$, observée seulement pour certains dérivés, peuvent, effectivement, être reliées à des combinaisons binaires de mouvements de noyau (41).

En dehors des précédents, le spectre i.r. du benzothiazole dissous dans un solvant neutre ne montre, au dessus de 3000 cm^{-1} , que trois autres maximums à 3080, 3068, et 3032 cm^{-1} dont le deuxième, qui seul est assez intense, est aussi le seul qui soit vu dans le spectre Raman du benzothiazole. Aux deux premières de ces fréquences correspondent, dans les spectres des dérivés du benzothiazole, deux suites à 3078 ± 15 et $3064 \pm 13 \text{ cm}^{-1}$, composées uniquement de bandes i.r., pour la plus élevée, et également de raies Raman, lorsque les spectres de diffusion ont été réalisés, dans le cas de la plus basse. Par analogie avec les benzènes orthodisubstitués (39, 40), ces deux suites doivent pouvoir être reliées à des vibrations de valence $\nu(\text{CH})$. L'attribution à un mouvement $\nu(\text{CH})$ de l'absorption à 3032 cm^{-1} , à laquelle on peut aussi rattacher une suite de bandes i.r. à 3027 ± 13

cm^{-1} , est moins sûre, plusieurs bandes de combinaison de vibrations de noyau étant prévues au voisinage de cette fréquence.

Un épaulement observé à 3065 cm^{-1} , dans les spectres i.r. des chloro-2 et dichloro-2,5 benzothiazoles, pourrait peut-être, appartenir aussi à une oscillation $\nu(\text{CH})$.

(2) *Vibrations de déformation dans le plan $\delta(\text{CH})$*

On attend, pour le benzothiazole, cinq vibrations de déformation dans le plan $\delta(\text{CH})$.

Dans les spectres des dérivés thiazoliques disubstitués en positions 4 et 5, la vibration $\delta(\text{C}_2\text{H})$ est attribuée vers 1200 cm^{-1} (38), tandis que dans ceux des dérivés orthodisubstitués du benzène, les vibrations $\delta(\text{CH})$ se situent vers 1200 , 1150 , 1130 , et 1040 cm^{-1} (42-46).

Les spectres i.r. et Raman du benzothiazole présentent, vers 1200 cm^{-1} , une bande d'absorption faible et une forte raie de diffusion qui, du fait qu'elles n'apparaissent pas dans les spectres des dérivés benzothiazoliques substitués en position 2 (41, 47) pourraient être dues à la vibration $\delta(\text{C}_2\text{H})$ notée ν_9 (tableau 2). Dans la région de 1260 à 1040 cm^{-1} , on relève encore, dans les spectres i.r. et Raman du benzothiazole quatre maximums: ν_8 , ν_{10} , ν_{11} , et ν_{12} (cf. tableau 2) susceptibles d'appartenir à des mouvements $\delta(\text{CH})$. Il semble, en effet, que certains d'entr'eux ne soient pas observés dans les spectres des benzothiazoles di ou trisubstitués (41, 47). Toutefois, un seul dérivé substitué sur les carbones en -2,5, -2,7, -2,4,6, et -2,6,7 ayant été étudié, il ne peut s'agir d'une interprétation définitive. C'est pourquoi nous n'avons pas établi, dans ce travail, de suites $\delta(\text{CH})$ pour les dérivés du benzothiazole. Nous ferons cependant remarquer, à propos des bandes i.r. à 1267 (ν_8) et 1072 cm^{-1} (ν_{12}) qui ont été reliées précédemment, la première, à un mouvement $\nu(\text{C-N})$, la deuxième, à une vibration propre à l'hétérocycle thiazolique du benzothiazole (13), qu'aucune des vibrations de noyau du thiazole ne possédant de telles fréquences (38, 48), ces attributions ne paraissent pas très convaincantes.

(3) *Vibrations de déformation hors du plan $\gamma(\text{CH})$ (tableau 1)*

Le benzothiazole doit donner lieu à cinq vibrations $\gamma(\text{CH})$ de type A'' . En l'absence de couplage important entre les vibreurs CH de

l'hétérocycle et de l'homocycle, leurs oscillations respectives pourraient être attendues vers 810 cm^{-1} comme dans les dérivés thiazoliques (38) et vers 977 , 934 , 865 et 750 cm^{-1} (42, 44), puisque d'après O'Sullivan (49) et Derkosch et Specht (50) les fréquences des mouvements $\gamma(\text{CH})$ varient peu dans un cycle benzénique orthodisubstitué, même s'il est adjacent à un noyau pentagonal aromatique ou hétérocyclique. Dans la région de 1000 à 750 cm^{-1} , le spectre i.r. du benzothiazole à l'état vapeur (fig. 1) présente trois enveloppes de vibration rotation de type C à 938 , 824 , et 756 cm^{-1} , ainsi que deux autres bandes à 966 et 856 cm^{-1} dont la structure, bien que plus difficile à préciser, paraît cependant être également de type C. On note, qu'à l'exception de celle vers 760 cm^{-1} , à laquelle correspond une raie Raman faible, ces diverses fréquences ne sont pas observées dans le spectre de diffusion.

Le maximum vers 825 cm^{-1} , qui disparaît lors d'une monosubstitution en position 2 (41), semblant dû, en première approximation, à la vibration $\gamma(\text{C}_2\text{H})$, les oscillations $\gamma(\text{CH})$ de l'homocycle doivent être responsables des quatre autres, à 966 , 938 , 856 , et 756 cm^{-1} .

Dans les spectres i.r. des dérivés benzothiazoliques monosubstitués en position 2, quatre suites de fréquences pouvant être rapprochées des vibrations $\gamma(\text{CH})$ du benzothiazole à 966 , 938 , 856 , et 756 cm^{-1} peuvent être constituées. Les structures de vibration rotation observées, dans les spectres i.r. des chloro-2, méthyl-2 et éthyl-2 benzothiazoles à l'état vapeur, confirment l'attribution des absorptions de la suite vers 760 cm^{-1} , déjà envisagée antérieurement (9, 11), ainsi que celle du sommet vers 940 cm^{-1} , dans le cas du chloro-2 benzothiazole (cf. tableau 1).

La faible influence de l'hétérocycle sur les mouvements de déformation $\gamma(\text{CH})$ de l'homocycle, dans le benzothiazole, étant vérifiée, nous avons cru pouvoir affecter (cf. tableau 1) aux oscillations $\gamma(\text{CH})$ des dérivés benzothiazoliques disubstitués en -2,4, -2,5, -2,6, et -2,7, des suites de bandes i.r. ayant des positions voisines de celles des vibrations homologues des benzènes trisubstitués correspondants (42). Cette interprétation, conforme en ce qui concerne la suite vers 800 cm^{-1} , à celle de Bassignana *et al.* dans les diméthyl-2,5 et -2,6 benzothiazoles (9) est en partie justifiée par les structures de vibration

rotation de type C de certaines des bandes d'absorption composant les deux suites vers 870 et $803 \pm 36 \text{ cm}^{-1}$ (cf. tableau 1).

L'étude du spectre i.r. du trichloro-2,4,6 benzothiazole à l'état vapeur, permet d'assigner les deux vibrations $\gamma(\text{CH})$ de cet hétérocycle à 850 et 766 cm^{-1} ce qui, pour la plus élevée, est en accord avec les résultats de Randle et Whiffen qui, pour les dérivés benzéniques tétrasubstitués en -1,2,3,5 ne proposent qu'une seule fréquence $\gamma(\text{CH})$ à 851 cm^{-1} (42). Ces auteurs (42) ayant également affecté un sommet i.r. ou Raman seulement, aux oscillations $\gamma(\text{CH})$ des benzènes tétrasubstitués en -1,2,3,4, nous n'avons, dans le spectre i.r. de l'éthyl-2, méthoxy-6, nitro-7 benzothiazole, qui n'a pas été examiné à l'état gazeux, retenu qu'un seul maximum $\gamma(\text{CH})$ à 820 cm^{-1} (cf. tableau 1).

B. Vibrations de noyau du benzothiazole

On attend, pour le benzothiazole, 15 vibrations de squelette dans le plan et six oscillations de noyau hors du plan, qui seront respectivement notées ν_1 à ν_7 et ν_{13} à ν_{20} d'une part et Γ_1 à Γ_6 d'autre part; nous les analyserons successivement. Nos attributions, ainsi que celles que nous suggérons pour les fréquences ne pouvant être considérées comme appartenant à des modes fondamentaux, sont indiquées dans le tableau 2.

(1) Vibrations de symétrie A'

Dans les travaux précédents consacrés au benzothiazole, Chambonnet (6) ainsi que Larivé *et al.* (8) pensent que l'on peut affecter entre 1588 et 1015 cm^{-1} dix absorptions aux vibrations de noyau ou de déformation $\delta(\text{CH})$ de l'hétérocycle benzothiazolique. Les deux plus hautes, à 1588 et 1555 cm^{-1} , dénommées bandes thiazole I et II par Randall *et al.* (3), ont déjà été reliées, par ces auteurs, à des mouvements de noyau, celle à 1555 cm^{-1} étant, par ailleurs, rattachée simultanément à une oscillation $\nu(\text{C}=\text{C})$ par Bassignana *et al.* (10) et à une vibration $\nu(\text{C}=\text{N})$ par Chambonnet (6). Par ailleurs, outre ceux à 1065 et 1260 cm^{-1} qui ont déjà été discutés dans ce travail, Bonnier *et al.* (13) considèrent comme étant dus respectivement à une vibration du cycle thiazolique et à des mouvements $\nu(\text{C}=\text{N})$ et $\nu(\text{C}-\text{S})$ trois maximums à 1420, 1470, et 660 cm^{-1} .

Le spectre i.r. de vibration rotation du benzothiazole à l'état vapeur montre treize bandes de type A ou hybride A + B vers 1551, 1476, 1460, 1429, 1313, 1292, 1266, 1200, 1123, 1071, 1012,

667, et 530 cm^{-1} et cinq bandes de type B vers 1600, 1157, 872, 801 et 350 cm^{-1} . Ces fréquences, sauf celles vers 1460 et 1429 cm^{-1} sont également observées dans le spectre de diffusion, la plupart appartiennent à des raies Raman fortes et polarisées (cf. tableau 2). Le spectre Raman comporte encore deux autres raies intenses et polarisées à 709 et 505 cm^{-1} , auxquelles ne correspondent que des bandes i.r. faibles (tableau 2).

Ainsi que les 18 suivants, les deux maximums à 1595 et 1557 cm^{-1} sont, en accord avec les travaux précédents (3, 6, 8, 10) et bien qu'ils apparaissent dans une région où l'on observe des combinaisons des oscillations $\gamma(\text{CH})$, certainement attribuables à des vibrations fondamentales. S'il s'agissait de combinaisons, en effet, on les attendrait très faibles ou inactives dans le spectre de diffusion, ce qui n'est pas le cas (cf. tableau 2). De plus, il est à noter que ces deux fréquences sont très voisines de celles des deux vibrations de noyau de symétrie A' les plus élevées du benzothiophène (51, 52). Dans la mesure où les cinq fréquences 1266, 1200, 1157, 1123, et 1071 cm^{-1} appartiennent bien aux oscillations de déformation $\delta(\text{CH})$, les quinze autres doivent être dues aux mouvements de noyau dans le plan ν_1 à ν_7 et ν_{13} à ν_{20} . On peut souligner, en faveur de cette interprétation, l'excellente concordance existant entre les positions de toutes les vibrations de noyau de symétrie A' du benzothiazole et du benzothiophène (51, 52).

(2) Vibrations de symétrie A''

En dehors de celles attribuées à des oscillations $\gamma(\text{CH})$, le spectre i.r. à l'état vapeur du benzothiazole montre trois autres bandes de vibration rotation de type C, à 728, 420, et 206 cm^{-1} (cf. tableau 2, fig. 1), qui peuvent être affectées à des mouvements de noyau hors du plan Γ_1 , Γ_5 , et Γ_6 . En outre, les spectres Raman et i.r. du benzothiazole comportent, respectivement, une raie faible et partiellement dépolarisée et un épaulement vers 671 cm^{-1} , susceptibles d'appartenir à une vibration de noyau hors du plan, que nous désignerons par Γ_2 . En effet, les spectres i.r. à l'état vapeur des dichloro-2,5, -2,6, et -2,7 benzothiazoles montrent, vers cette fréquence, une bande de vibration rotation de type C (41, 47). Les oscillations de noyau Γ_3 et Γ_4 pourraient peut-être, par analogie avec le benzothiophène qui possède deux vibrations de

noyau hors du plan à 558 et 471 cm^{-1} (51, 52) donner lieu aux faibles raies Raman à 584 et 452 cm^{-1} .

1. K. W. F. KOHLRAUSCH et R. SEKA. *Chem. Ber.* **71**, 1563 (1938).
2. J. METZGER et C. CHERRIER. *C. R. Acad. Sci.* **226**, 71 (1948) et **228**, 239 (1949).
3. H. M. RANDALL, N. FUSON, R. G. FOWLER, et J. R. DANGL. *Infrared determination of organic structures*. D. Van Nostrand Inc., New York, N.Y. 1949.
4. D. G. O'SULLIVAN. *J. Chem. Soc.* 3278 (1960).
5. K. S. SURESH, J. RAMACHANDRAN, et C. N. R. RAO. *J. Sci. Ind. Res.* **20B**, 203 (1961).
6. A. CHAMBRONNET. Thèse Ing. Docteur, Marseille, Faculté des Sciences de Marseille, France, 1962.
7. M. AZZARO. Thèse Sciences, Faculté des Sciences de Marseille, Marseille, France, 1962.
8. H. LARIVE, A. CHAMBRONNET, et J. METZGER. *Bull. Soc. Chim.* 1675 (1963).
9. P. BASSIGNANA, C. COGROSSI, et M. GANDINO. *Chim. Ind.* **90**, 370 (1963).
10. P. BASSIGNANA, C. COGROSSI, et M. GANDINO. *Spectrochim. Acta.* **19**, 1885 (1963).
11. C. N. R. RAO et R. VENKATARAGHAVAN. *Can. J. Chem.* **42**, 43 (1964).
12. A. LEIFER, D. BONIS, M. COLLINS, P. DOUGHERTY, A. J. FUSCO, M. KORAL, et J. E. LU VALLE. *Spectrochim. Acta*, **25**, 909 (1964).
13. J. M. BONNIER, M. GELUS, et B. PAPOZ. *Bull. Soc. Chim.* 2485 (1965).
14. A. LEIFER, D. BONIS, M. BOEDNER, P. DOUGHERTY, M. KORAL, et J. E. LU VALLE. *Appl. Spectr.* **20**, 289 (1966).
15. M. CONTE, R. GUGLIEMMETTI, et J. METZGER. *Bull. Soc. Chim.* 2384 (1967).
16. R. JOECKLE, E. LEMPERLE, et R. MECKE. *Zeit. Naturforsch.* **22a**, 755 (1967).
17. R. GUGLIEMMETTI. Thèse Sciences, Faculté des Sciences de Marseille, Marseille, France, 1967.
18. R. GUGLIEMMETTI, E. PRETELLI, et J. METZGER. *Bull. Soc. Chim.* 2812 (1967).
19. R. GUGLIEMMETTI et J. METZGER. *Bull. Soc. Chim.* 2824 (1967).
20. F. KURZER. *Org. Syn.* **31**, 21 (1951).
21. R. C. ELDERFIELD et F. W. SHORT. *J. Org. Chem.* **18**, 1098 (1953).
22. J. METZGER et H. PLANK. *Bull. Soc. Chim.* 1701 (1956).
23. P. E. TODESCO et P. VIVARELLI. *Gazz. Chim. Ital.* **94**, 372 (1964).
24. R. Q. BREWSTER et F. B. DAINS. *J. Amer. Chem. Soc.* **58**, 1364 (1936).
25. C. B. TODESCO et P. VIVARELLI. *Gazz. Chim. Ital.* **92**, 1221 (1962).
26. A. I. KIPRIANOV et P. I. MIKHAILENKO. *Ukr. Khim. Zhur.* 5 tech. pt. 225 (1930).
27. W. LOGEMANN, S. GALIMBERTI, G. TOSOLINI, I. de CARNERI, et G. COPPI. *Il Farm.* **12**, 796 (1961).
28. C. B. KREMER et A. BENDICH. *J. Amer. Chem. Soc.* **61**, 2658 (1939).
29. A. RICCI, P. TODESCO et P. VIVARELLI. *Gazz. Chim. Ital.* **95**, 490 (1965).
30. R. Q. BREWSTER et L. M. WHITE. *Trans. Kansas Acad. Sci.* **42**, 241 (1939).
31. J. T. EDSALL et E. B. WILSON. *J. Chem. Phys.* **6**, 124 (1938).
32. D. H. RANK et R. E. KAGARISE. *J. Opt. Soc. Amer.* **40**, 89 (1950).
33. E. MILER SRENGER. *Bull. Soc. Chim.* 3970 (1969).
34. E. J. VINCENT. Thèse Sciences, Faculté des Sciences de Marseille, Marseille, France, 1966.
35. Tables of interatomic distances. The Chem. Soc. Londres, Public. No. 11 (1958).
36. R. M. BADGER et L. R. ZUMWALT. *J. Chem. Phys.* **6**, 711 (1938).
37. W. A. SETH-PAUL et H. de MEYER. *Spectrochim. Acta*, **25A**, 1671 (1969).
38. G. DAVIDOVICS, C. GARRIGOU-LAGRANGE, J. CHOUTEAU, et J. METZGER. *Spectrochim. Acta*, **23A**, 1477 (1967).
39. J. R. SCHERER et J. C. EVANS. *Spectrochim. Acta*, **19**, 1739 (1963).
40. J. M. LEBAS, Thèse Sciences, Faculté des Sciences de Bordeaux, Bordeaux, France, 1958.
41. J. C. PANIZZI. Doctorat de Spécialité, Faculté des Sciences de Marseille, Marseille, France, 1967.
42. R. R. RANDLE et D. H. WHIFFEN. *J. Mol. Spectrosc.* **111** (1955).
43. A. R. KATRITZKY et R. A. JONES. *J. Chem. Phys.* **3670** (1965).
44. M. BRIGODIOT et J. M. LEBAS. *J. Chim. Phys.* **62**, 347 (1965).
45. D. H. WHIFFEN. *Phil. Trans.* **248**, 131 (1955).
46. A. R. KATRITZKY. *Quart. Rev.* **13**, 353 (1959).
47. J. C. PANIZZI, G. DAVIDOVICS, R. GUGLIEMMETTI, J. CHOUTEAU, et J. METZGER. A paraître.
48. G. SBRANA, E. CASTELLUCCI, et M. GINANNESCHI. *Spectrochim. Acta*, **23A**, 751 (1967).
49. D. G. O'SULLIVAN. *Spectrochim. Acta*, **16**, 762 (1960).
50. J. DERKOSCH et I. SPECHT. *Mikrochim. Acta*, 55 (1962).
51. G. MILLE. D.E.S., Marseille, France, 1968.
52. G. MILLE, G. DAVIDOVICS, et J. CHOUTEAU. A paraître.