

25. Analyse des spectres de vibration infrarouge et Raman de benzothiazolines et de 2*H*-chromènes, éléments constitutifs de spiropyranes benzothiazoliniques. Aspect synthétique ¹⁾

par **Eliane Davin-Pretelli**

Laboratoire de Chimie Organique A, Université d'Aix-Marseille III
rue Henri Poincaré, 13397 Marseille-Cédex 4

et **Michel Guiliano, Gilbert Mille et Jacques Chouteau**

Laboratoire de Spectrographie Infrarouge, Université d'Aix-Marseille III
3, Place Victor Hugo, 13331 Marseille-Cédex 3

et **Robert Guglielmetti** avec la collaboration technique de **Christian Gelebart**

Laboratoire de Synthèse Organique, Université de Bretagne Occidentale
6, avenue le Gorgeu, 29283 Brest-Cédex

(13. VII. 76)

Study of infrared and *Raman* spectra of benzothiazolines and 2*H*-chromenes, constitutive parts of benzothiazolinic spiropyrans. Synthetic aspect.

Summary

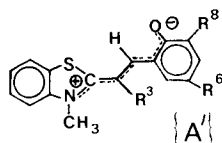
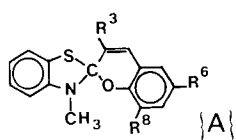
We have synthesized some benzothiazolines and some substituted 2*H*-chromenes as models of the two halves of benzothiazolinic spiropyrans with the aim of interpretation of infrared and *Raman* spectra of spiropyranic structure.

While doing that, we have been able to improve the synthesis method of chromenes obtained from coumarins and we have prepared new nitro-chromenes. By studying IR. and *Raman* spectra of the two halves of spiropyranic molecule, we could propose a rather good attribution of fundamental modes of vibration. This attribution will be used as base for the interpretation of IR. and *Raman* spectra of a series of benzothiazolinic spiropyrans.

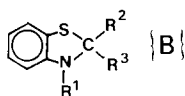
1. Introduction. – Devant la difficulté d'interprétation des spectres de vibration de spiropyranes (A) et mérocyanines (A') en série benzothiazolinique, nous avons été amenés à aborder cette étude en analysant les spectres de vibration des deux fractions de la molécule prises séparément et donc à entreprendre la synthèse de benzothiazolines (B) d'une part et de 2*H*-chromènes (C) ou benzopyranes d'autre part.

¹⁾ Ce mémoire constitue une partie de la thèse de 3^e cycle de Mme Davin (Juin 1975).

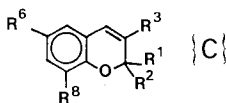
Schéma 1



si $R^3 = H$: mérocyanine permanente



$R^1, R^2, R^3 = H$ ou CH_3



$R^3 = H$ ou CH_3

$R^1, R^2 = CH_3$
ou, benzopyranne

$R^6 = H, OCH_3$
ou NO_2

$R^8 = H$ ou OCH_3

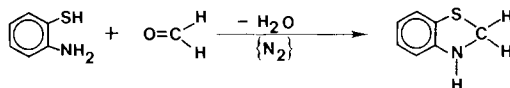
Dans une première partie, nous rappellerons les méthodes de synthèse mises en jeu pour accéder aux benzothiazolines et aux 2*H*-chromènes, en mettant en évidence les difficultés rencontrées dans la purification de la benzothiazoline ou la cyclisation de certains benzopyranes.

Dans une deuxième partie, nous donnerons les attributions nous paraissant caractéristiques de vibrations fondamentales des noyaux benzothiazoliniques d'une part et benzopyraniques d'autre part. L'attribution des vibrations de la molécule spiropyranique globale ou de la mérocyanine (forme ouverte) fera l'objet d'un mémoire ultérieur [1].

2. Méthodes de synthèse mises en jeu. – 2.1. **Benzothiazolines.** Les méthodes utilisées varient en fonction de la substitution dans les positions 2 et 3.

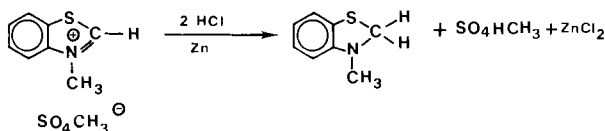
La benzothiazoline non substituée est préparée par condensation de l'*o*-aminothiophénol avec le formaldéhyde [2] selon le schéma 2:

Schéma 2



La purification de ce composé s'est avérée extrêmement délicate (*cf.* partie exp.).

La méthyl-3-benzothiazoline comportant un groupement méthyle sur l'azote hétérocyclique est préparée par réduction du sel quaternaire de méthyl-3-benzothiazolium [3].



La diméthyl-2,3-benzothiazoline et la triméthyl-2,2,3-benzothiazoline sont obtenues par action de l'iodure de méthylmagnésium en phase étherée sur les sels quaternaires de benzothiazolium correspondants selon les schémas 3 et 4 [4].

Schéma 3

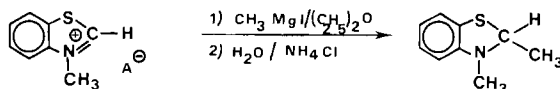
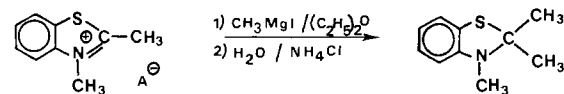


Schéma 4



($A^{\ominus} = SO_4CH_3^{\ominus}$ ou $CH_3C_6H_4SO_3^{\ominus}$).

Toutes ces benzothiazolines, sauf la diméthyl-2,2-benzothiazoline qui est solide et commerciale, sont liquides et ont été purifiées par distillation fractionnée. Quant à la benzothiazoline non substituée, la distillation s'est avérée inefficace et on a eu recours à la chromatographie préparative sur plaques pour obtenir un produit pur recueilli directement dans CCl_4 et CS_2 pour l'étude IR.

2.2. *Benzopyrannes ou 2H-chromènes*. De façon générale, nous avons accédé aux composés benzopyranniques par action de l'iodure de méthylmagnésium sur les coumarines correspondantes [5], lesquelles sont obtenues par une condensation de *Perkin* entre un aldéhyde de type salicyclique et un anhydride d'acide [6] en présence du sel de l'acide carboxylique. La préparation de chromènes à partir de coumarines nitrées s'est avérée difficile à mettre en œuvre pour des questions de réactivité. On a pu obtenir le triméthyl-2,2,3-nitro-6-méthoxy-8-2*H*-chromène par nitration directe du triméthyl-2,2,3-méthoxy-8-2*H*-chromène. Par contre la nitration directe du triméthyl-2,2,3-méthoxy-6-2*H*-chromène n'a pas conduit au «dérivé nitro-8» attendu mais au triméthyl-2,2,3-méthoxy-6-nitro-7-2*H*-chromène. La structure de ces composés a été confirmée par RMN. La synthèse des chromènes a lieu selon le schéma général 5.

Dans la plupart des cas, après action de l'organomagnésien sur la coumarine, on récupère un composé non cyclisé qui est un alcool phénolique de type C_2 dont la structure a été vérifiée par RMN., par IR. et par microanalyse. La spectrométrie de masse mettant en évidence un pic M correspondant à la masse du chromène et un pic $M + 18$ correspondant soit à la masse de l'alcool-phénol, soit à celle du chromène hydraté; il est difficile par cette technique de choisir entre les 2 types de structure.

En RMN. le pic dû au proton d'un groupement hydroxyle n'est pas toujours facile à mettre en évidence, car fonction de la concentration et de la température et de plus la variation de déplacement chimique des groupements méthyle en 2 de la forme cyclisée et de la forme ouverte est faible.

C'est donc finalement la spectrométrie IR. qui a été déterminante pour distinguer sans ambiguïté le chromène de l'alcool-phénol grâce à l'examen de la région où apparaissent les bandes dues aux vibrations $\tilde{\nu}(OH)$.

Smith & Ruoff [7] ont observé, lors de l'action de l'iodure de méthylmagnésium sur la coumarine, la formation simultanée d'un solide correspondant à l'alcool-phénol ou diméthyl-(*o*-hydroxystyryl)-méthanol (type C_2) et d'une huile correspondant au diméthyl-2,2-2*H*-chromène (type C_3) dont la proportion est assez faible. Il arrive parfois que dans certains cas on puisse obtenir directement le dérivé cyclisé benzopyrannique.

Dans le cas contraire, il importe de procéder à une cyclisation en milieu acétique.

Pour la préparation des dérivés nitrés nous avons suivi les schémas réactionnels 6 et 7:

Schéma 5

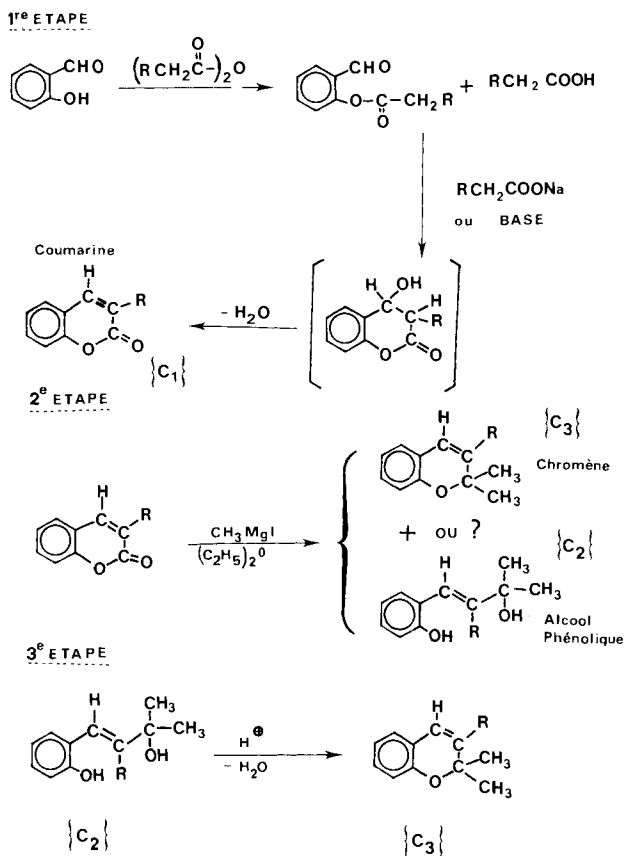


Schéma 6

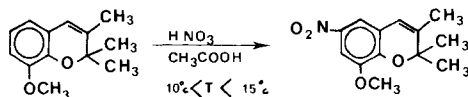
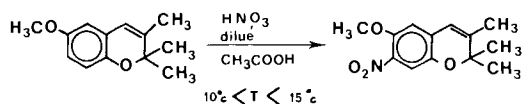
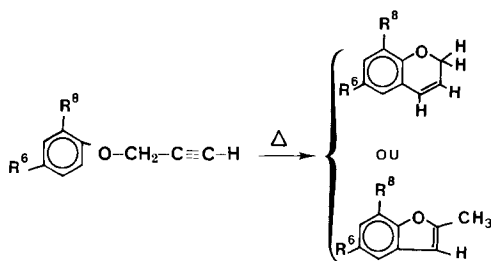


Schéma 7



Enfin certains trihydro-2,2,3-chromènes peuvent être préparés par cyclisation sigmatropique d'éthers arylpropargyliques, mais dans certains cas de substitution on peut obtenir des méthyl-2-benzofurannes [8].



3. Analyse des spectres IR. et Raman. – 3.1. **Benzothiazolines.** Un essai d'identification des bandes caractéristiques des cycles dihydro-benzothiazoliques a déjà été tenté par *Larive et al.* [3], mais la nature des différentes absorptions n'a pas été précisée. La structure du cycle benzothiazolinique mise en évidence par l'étude de diffraction X de l'anhydrobase dimère de la méthylidène-2-méthyl-3-benzothiazoline [9] étant très proche de la planéité, nous pouvons envisager en première approximation, une symétrie C_s pour ces molécules. Dans cette hypothèse 12 vibrations des liaisons CH aromatiques ($4\nu + 4\delta + 4\gamma$) et 21 mouvements de noyau ($15\nu + 6\Gamma$) sont attendus pour le cycle benzothiazolinique auxquels s'ajoutent les vibrations relatives aux groupements méthylène et aux liaisons CH, NH et C–C.

a) *Vibrations de valence* $\tilde{\nu}$ (CH). La région $3100\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ étant caractéristique des mouvements de valence $\tilde{\nu}$ (CH) des composés aromatiques, les quatre suites vers 3077 ± 3 , 3067 ± 3 , 3055 ± 3 et $3017 \pm 3\text{ cm}^{-1}$, composées de raies *Raman* généralement polarisées peuvent être rattachées à ce type de vibration (*cf.* Tableau 1).

b) *Vibrations de déformation* γ (CH). Les oscillations γ (CH) du benzothiazole ont été situées entre 1000 et 700 cm^{-1} [10]. Pour la méthyl-3-benzothiazoline, les trois fréquences à 908 , 834 et 737 cm^{-1} du spectre du composé en solution dans le sulfure de carbone sont plus basses que celles relevées dans le spectre du produit à l'état liquide ($\Delta\tilde{\nu} = 4\text{ cm}^{-1}$) et que celles pointées dans le spectre du composé dissous dans un solvant accepteur de protons (acétone: $\Delta\tilde{\nu} = 10\text{ cm}^{-1}$). Elles peuvent de ce fait, être rapprochées de vibrations γ (CH) (*cf.* Tableau 1).

Il en est de même pour les sommets à 840 et 738 cm^{-1} du spectre de la diméthyl-2,2-benzothiazoline (DMSO: $\Delta\tilde{\nu} \simeq 10\text{ cm}^{-1}$) (*cf.* Tableau 1).

Par analogie, pour l'ensemble des composés étudiés, les maximums vers 910 ± 3 , 835 ± 5 et 737 cm^{-1} qui, dans les spectres *Raman*, soit n'apparaissent pas, soit donnent lieu à des raies faibles et dépolarisées, peuvent être rattachées à des mouvements γ (CH) (*cf.* Tableau 1).

Le quatrième mode γ (CH) doit vraisemblablement donner lieu dans le cas de la diméthyl-2,2-benzothiazoline à l'état fondu à la bande à 854 cm^{-1} que l'on retrouve à 862 cm^{-1} lorsque le produit est dissous dans l'acétone ou le diméthylsulfoxyde. Ce mouvement n'a pu être situé pour les autres composés.

c) *Vibrations de noyau et de déformation* δ (CH). La liste de bandes caractéristiques du cycle dihydrobenzothiazolique que nous proposons (*cf.* Tableau 1) complète celle donnée par *Larive et al.* [3] au niveau des bandes d'absorption inférieures à 1000 cm^{-1} .

Tableau I. Spectres IR. et Raman (R.) de Benzothiazolines: bandes d'absorption (cm^{-1}), intensités (ϵ) et attributions^a

IR.		R.		IR.		R.		IR.		R.		IR.		R.		Attributions		
$\tilde{\nu}$	ϵ	$\tilde{\nu}$	ϵ	$\tilde{\nu}$	ϵ	$\tilde{\nu}$	ϵ	$\tilde{\nu}$	ϵ	$\tilde{\nu}$	ϵ	$\tilde{\nu}$	ϵ	$\tilde{\nu}$	ϵ			
3390	14																	
~3330	e	~3080	e	~3080	e	~3080	e	~3074	e	~3370	e	~3330	e					$\tilde{\nu}(\text{NH libre})$ $\tilde{\nu}(\text{NH associé})$
3066	16	3069	29	3068	27	3068	27	3064	m	3066	34	3066	34					} $\tilde{\nu}(\text{CH arom.})$
~3056	e	~3058	e	~3056	e	~3056	e	3053	m	~3052	e	~3052	e					
3016	7	3019	13	3020	19	3020	19	3014	f	3020	17	3020	17					
1585		1585	111	1587	125	1587	125	1584	152	1585	70	1585	70					BT ₁
1477	98	1482	270	1478	334	1478	334	1476	480	1471	237	1471	237					BT ₂
1455	100	1455	195	1450	129	1450	129	1457	152	1460	206	1460	206					BT ₃
1398	40	1422	34	1423	148	1423	148	1421	60	e								$\delta_s(\text{CH}_3)(\text{NCH}_3)$
~1360	e	1360	98	1367	96	1367	96	1362	155	~1392	e	~1392	e					$\delta(\text{NH})$
1303	25	1308	77	1300	150	1300	150	1302	214	1363	114	1363	114					BT ₄
~1288	e	1288	20	~1284	e	~1284	e	~1285	e	1303	65	1303	65					BT ₅
1222	44	1226	77	1216	75	1216	75	1226	97	1263	60	1263	60					BT ₆
1157	18	1156	34	1156	33	1156	33	1150	118	~1250	e	~1250	e					BT ₇ $\delta(\text{CH})$
1119	40	~1121	e	1122	120	1122	120	1120	79	1150	31	1150	31					BT ₈ $\delta(\text{CH})$
1060	35	1064	5	1068	24	1068	24	~1062	e	1120	99	1120	99					BT ₉ $\delta(\text{CH})$
1025	22	1024	130	1025	101	1025	101	1027	131	1058	68	1058	68					BT ₁₀ $\delta(\text{CH})$
										1022	82	1022	82					BT ₁₁

912	14	908	36	908	36	907	36	913	22	$\gamma(\text{CH})$
		~ 834 e	ff	~ 834 e	f	855	17	~ 854 e		$\gamma(\text{CH})?$
764	35	764	45	762	38	831	19	~ 840 e		$\gamma(\text{CH})$
738	137	737	570	737	465	~ 765 e		~ 757 e		BT ₁₂
~ 718 e		715	95	717	109	737	610	738	330	$\gamma(\text{CH})$
696	22	696	59	693	44	715	105	716	43	BT ₁₃
786	60					695	41	699	56	BT ₁₄
								648	26	$\gamma(\text{NH})$
								597	36	
546	10	548	18	567	19	554	15	~ 566 1		BT ₁₅
510	16	519	27	~ 518 e		~ 519 e		525	22	BT ₁₆
~ 475 e		~ 470	ff	470	ff	485	8	~ 480		BT ₁₇
~ 430 e		427	f	428	f	~ 420		419	98	BT ₁₈
		382	ff	385	F	383	f	~ 399 e		BT ₁₉
		337	f	335	m	330	m	326	15	BT ₂₀
		314	m	~ 315	m	314	m	308	17	BT ₂₁
		286	m	280	m	274	m			BT ₂₂
		~ 244	e	254	m	250	F	248	25	BT ₂₃

a) Les bandes d'absorption en IR. ont généralement été relevées dans les spectres des composés dissous, et dans ce cas, sont suivies du coefficient d'extinction molaire apparent (ϵ).
 Les fréquences relevées à l'état liquide sont écrites en italique et suivies de l'intensité.
 Les bandes d'absorption *Raman* qui ont des positions proches des bandes infrarouge n'ont pas été mentionnées spécialement (cf. bande d'absorption en IR.). Par contre les fréquences écrites en caractères gras n'ont été observées que dans les spectres *Raman*.

Abréviations:

I = intensité (FF = très fort, F = fort, m = moyen, f = faible, ff = très faible, e = épaulement).

ρ = facteur de dépolarisation (P = franchement polarisée, D = franchement dépolarisée, p = plutôt polarisée, d = plutôt dépolarisée, dp = incertitude).
 Voir aussi texte, p. 219.

En outre elle diffère sensiblement de cette dernière. En effet nous n'observons pas d'absorptions vers $1600\text{--}1610\text{ cm}^{-1}$ et nous relevons un sommet vers 1018 cm^{-1} uniquement dans le spectre de la benzothiazoline.

Les oscillations $\nu(\text{CH})$ et $\gamma(\text{CH})$ étant situées, les 23 suites notées BT_1 à BT_{23} (cf. Tableau 1) formées de sommets IR. et *Raman* observés pour l'ensemble des composés peuvent être raisonnablement rapprochées de mouvements de noyau et de vibrations $\delta(\text{CH})$ du squelette benzothiazolique. Les vibrations propres à la partie thiazolidinique des composés ne devant pas intervenir au-dessus de 1000 cm^{-1} [11], les suites BT_1 à BT_{11} (cf. Tableau 1) doivent être plus spécialement retenues pour des mouvements mettant en jeu la partie aromatique des molécules. Nous retrouvons en effet dans cette région pour les benzothiazolines 11 des 13 vibrations fondamentales du benzothiazole [10] ce qui est en accord avec le fait que le passage du motif $-\text{S}-\text{CH}=\text{N}-$ au motif $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{N}<$ doit entraîner la disparition d'une oscillation $\delta(\text{CH})$ et un glissement important de la vibration de valence de la liaison CN.

Les tentatives d'attribution des oscillations $\delta(\text{CH})$ ont été faites par analogie avec le benzothiazole [10].

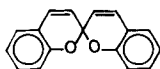
d) *Autres vibrations.* Les bandes observées vers $3380 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ dans les spectres de la benzothiazoline et de la diméthyl-2,2-benzothiazoline peuvent être reliées au mouvement $\nu(\text{NH})$ libre et les épaulements vers 3330 cm^{-1} à des vibrations $\nu(\text{NH})$ perturbées par liaison hydrogène.

La bande à 643 cm^{-1} du spectre de la diméthyl-2,2-benzothiazoline fortement déplacée par les solvants accepteurs de protons (acétone: $\Delta\tilde{\nu} = 27\text{ cm}^{-1}$) et le sommet à 786 cm^{-1} du spectre de la benzothiazoline dont la position est proche de celle du mouvement $\gamma(\text{NH})$ de la thiazolidine [11] ont été reliés à des vibrations de déformation hors du plan de la liaison NH (cf. Tableau 1).

Le mode $\delta(\text{NH})$ semble pouvoir être situé vers $1395 \pm 3\text{ cm}^{-1}$. En effet cette absorption n'est observée que dans les spectres des deux benzothiazolines non substituées sur l'azote.

Les vibrations des groupements méthyle ne sont pas mentionnées du fait qu'il est difficile de les situer avec certitude. Nous indiquons néanmoins la bande vers $1422 \pm 1\text{ cm}^{-1}$ observée dans les spectres des 3 composés N-méthylés qui par analogie avec certains travaux antérieurs doit être rattachée au mode $\delta\text{ s}(\text{CH}_3)$ [12], [13].

3.2. *2H-Chromènes.* Nous avons pensé qu'il serait utile pour notre étude spectroscopique de joindre aux 2H-chromènes mentionnés dans la partie expérimentale le



spirobiphenylene qui présente l'avantage de n'avoir aucun substituant et de posséder une jonction de type *spiro*.

Dans l'hypothèse de la planéité du cycle benzopyrannique la symétrie C_s peut être envisagée et les vibrations fondamentales peuvent se décomposer en mouvements de symétrie A' et A'' de la façon suivante:

Vibrations de type A': liaisons CH: 6 vibrations de valence $\tilde{\nu}(\text{CH})$, 6 déformations dans le plan $\delta(\text{CH})$; noyau: 17 mouvements dans le plan $\tilde{\nu}$

vibrations de type A'': liaisons CH: 6 déformations hors du plan $\gamma(\text{CH})$; noyau: 7 mouvements hors du plan Γ .

Les tentatives d'attribution que nous effectuons ne peuvent être basées que sur la polarisation des raies *Raman* (mouvements A': raies fortes et polarisées; mouvements A'': raies faibles et dépolarisées) et sur l'influence spécifique des solvants accepteurs de protons sur la position des absorptions résultant des modes $\gamma(\text{CH})$.

a) *Vibrations de valence $\tilde{\nu}(\text{CH})$* . Les bandes comprises entre 3100 et 3000 cm^{-1} ont été reliées à des mouvements $\tilde{\nu}(\text{CH})$ (cf. Tableau 4). Il est difficile de distinguer les vibrations $\tilde{\nu}(\text{CH})$ aromatiques et éthyléniques.

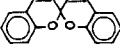
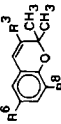
b) *Vibrations de déformation $\gamma(\text{CH})$* . Les vibrateurs $\gamma(\text{CH})$ des 2*H*-chromènes n'ont pas montré une très grande sensibilité aux effets de solvants. Toutefois certaines bandes présentant d'une part des glissements de fréquences d'environ 7 cm^{-1} entre les spectres IR. des composés en solution dans le sulfure de carbone et dans l'acétone et n'apparaissant pas en *Raman* ou seulement sous forme de raies faibles et d'autre part dépolarisées ont été rattachées à des vibrations $\gamma(\text{CH})$.

La région de 1000 à 700 cm^{-1} où sont habituellement attendus les mouvements $\gamma(\text{CH})$, [14] est assez complexe (cf. Tableau 2) du fait de la variation de position de ces oscillations suivant le type de substitution intervenant sur le noyau benzénique et sur la double liaison éthylénique. On retrouve cependant les régions généralement admises 770–735 cm^{-1} , 810–750 cm^{-1} , 860–800 cm^{-1} et 900–860 cm^{-1} respectivement pour les vibrations $\gamma(\text{CH})$ dans le cas de 4, 3, 2 et un vibrateurs CH adjacents [14].

c) *Vibrations de noyau et $\delta(\text{CH})$* . Huit suites bien établies en position, peuvent être envisagées entre 1660 et 1270 cm^{-1} (cf. Tableau 2) et ont été notées C₁ à C₈. On peut remarquer que les suites C₂ à C₈ sont, en première approximation, proches des vibrations de noyau du benzofuranne notées $\tilde{\nu}_1$ et $\tilde{\nu}_3$ à $\tilde{\nu}_8$ [15]. La vibration $\tilde{\nu}_2$ du benzofuranne (1591 cm^{-1}) n'est pas retrouvée dans les spectres des 2*H*-chromènes par contre une nouvelle absorption vers 1646 ± 6 cm^{-1} paraît pouvoir être reliée au mouvement de valence de la liaison éthylénique [14]. On peut noter que la substitution par un groupement méthyle élève d'environ 10 cm^{-1} la bande de vibration $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C})$.

Le mouvement $\nu(\text{CO})$ donne lieu généralement dans les alkoxybenzènes à une bande IR. intense dans le domaine 1270–1220 cm^{-1} [14]. Nous trouvons pour les trois composés comportant un groupement méthoxy une forte absorption située vers 1220 cm^{-1} que nous avons reliée à un mouvement $\tilde{\nu}(\text{C}-\text{OCH}_3)$ (cf. Tableau 2). Nous relevons également dans cette même région sur les spectres des diméthyl-2,2- et du triméthyl-2,2,3-méthoxy-8-2*H*-chromène, deux absorptions intenses vers 1260 cm^{-1} et 1230–1245 cm^{-1} , la seconde donnant lieu en *Raman* à des raies assez fortes et polarisées. Nous avons donc été amenés, en admettant que le sommet très intense à 1250 cm^{-1} du spectre du triméthyl-2,2,3-2*H*-chromène recouvre deux absorptions, à constituer dans ce domaine de fréquence deux suites, l'une pouvant être reliée à un mouvement $\tilde{\nu}(\text{CO})$, l'autre à une oscillation $\delta(\text{CH})$ (cf. Tableau 2).

Tableau 2. Spectres IR. et Raman (R.) de Spirobenzopyranes et 2H-chromènes: bandes d'absorption (cm⁻¹), intensités (ε) et attributions^{a)}

IR.		R.		IR.		R.		IR.		R.		IR.		R.		Attributions	
$\tilde{\nu}$	ϵ	$\tilde{\nu}$	ϵ	$\tilde{\nu}$	ϵ	$\tilde{\nu}$	ϵ	$\tilde{\nu}$	ϵ	$\tilde{\nu}$	ϵ	$\tilde{\nu}$	ϵ	$\tilde{\nu}$	ϵ		
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;">   </div>																	
		R ³ =H R ⁶ =H R ₈ =H		R ³ =CH ₃ R ⁶ =H R ₈ =H		R ³ =CH ₃ R ⁶ =H R ₈ =OCH ₃		R ³ =CH ₃ R ⁶ =OCH ₃ R ₈ =H		R ³ =CH ₃ R ⁶ =NO ₂ R ₈ =OCH ₃							
3098	15	3096	8	3099 e		3075 e		3100	19								
3077		3073	25	~3074 e		3058	27	~3100 e									
~3061 e				3064	34	f	p										
3051	77	3059	32	m	p	3037	25	3032	40	f							
~3045 e		3038	56	m	p	3025	52										
3029	69	3023	38			1652	12	F	P	1656	34	FF	P	1660	m		C ₁
1642	282	1640	54	FF	P	1606	46	F	p	1606	50	FF	D	1612	35	f	C ₂
1610	189	1607	70	FF	D	1580	50	m	d	1578	248	m	D	1576	162	F	C ₃
1572	54	1574	27	F	d									1512	1310	m	$\tilde{\nu}_a(\text{NO}_2)$
1486	334	1488	228	m	D	1486	330	m	dp	1481	585			1479	352	m	C ₄
1457	350	1458	148	m	D	1452	94	m	d	1459	292			1452	229	m	C ₅
1395	124	1391	43	m	D	1383	75	e		1381	62	m	D	1382	102		C ₆
1313	80	1309	56	m	dp	1311	67	m	p	1327	35	F	P	1313	120		$\tilde{\nu}_s(\text{NO}_2)$
1272	57	1273	158	f	p	1279	83	f		1275	350	F	P	1275	394		C ₇
1235	972	1260	240	f	p	(1250)	565			1258	232			1292	380	F	C ₈
~1230 e		1232	75	FF	p	(1250)				1245	340	m	p	1245	435		C ₉ $\delta(\text{CH})$
										1218	105			1217	232		C ₁₀ $\tilde{\nu}(\text{C-O})$
														1225	155	f	$\tilde{\nu}(\text{C-OCH}_3)$

1185	128	f	1200	130	1187	116	f	d	1190	70	m	D	1198	338	1191	157	m	C ₁₁
1162	212	f	1164	160	f	d												C ₁₂ δ(CH)?
1156	199		1151	19	f	d												C ₁₃
1070	198	f	1120	467	f	d			1152	188			1159	454	1152	240	m	C ₁₄ + $\tilde{\nu}$ (CX)
1102	197		1102	54	ff	d			1115	290	f	dp	1120	70	1125	620	m	C ₁₅ δ(CH)?
1030	163	F	1030	47	FFP				1093	172			1102	28				C ₁₆
968	1538		961	132	m	D			1070	82	F	P	1042	300	1086	240	F	
952	324		~ 954 e						950	145	f	dp	958	147	950	155	f	
932	113		930	88	f	d			927	45			922	59	927	43		γ (CH)
866	227		866	25	f	D			870	48			864	123	886	260	f	γ (CH)
854	153		851	15	f	D	~ 869 e											C ₁₉
823	153		829	30	f	D	860 103 m D		846	96	f	d			854	25	f	
769	533		769	580	f	D	840 121 f d		769	132			814	156				γ (CH)
753	440		753	269	e	D	749 723 ff											
746	401	F	741	53	F	P	788 38 F P		744	77	m	P	{ 774 66		774	222	m	C ₂₀
702	43		708	48	ff	d	735 40 ff		729	264			{ 767 71					
655	22	m	687	21	F	P	684 5 FFP		673	27	F	P	725	21	706	64		γ (CH)?
589	30		588	40	f	d	593 65 f p		578	16			686	9	668	38	m	C ₁₄ + $\tilde{\nu}$ (CX)
515	35		513	22	m	d	513 5 m dp		515	5			572	59	599	19	f	C ₂₁
480	25	m	472 f		F	P	459 25 F P		{ 490 10	m	P		519	8	~ 528 e			C ₂₂
									{ 450				494	5	463	m		C ₂₃
438	69		432	27	f	d	~ 430 e		~ 425 e		m	p	456	19	~ 425 e	F		C ₂₄
407	45		394	36	m	D	412 18 m dp		~ 387 e				~ 420 e		367	6	f	C ₂₅
									363	7	m	P						

s) Voir note en bas du Tableau I.

Au-dessous de 1200 cm^{-1} nous avons essayé de constituer plusieurs suites (*cf.* Tableau 2). Afin d'obtenir des suites continues pour l'ensemble de nos composés, nous avons dû faire correspondre aux bandes à 1070 et 655 cm^{-1} du spectre du spirobibenzopyranne deux séries de fréquences plus élevées ($\sim 1120\text{ cm}^{-1}$ et $678 \pm 10\text{ cm}^{-1}$). Ceci peut s'expliquer en envisageant un couplage entre le mouvement de noyau noté C_{14} et une vibration de valence $\tilde{\nu}(\text{C-X})$, X étant un groupement CH_3 dans les cas des méthyl-2*H*-chromènes et correspondant à un atome de carbone ou d'oxygène d'un deuxième cycle pyranique dans le cas du spirobibenzopyranne. Un tel couplage a déjà été mis en évidence dans le cas de benzohétérocycles [16], [17].

Arnold, dans son étude sur divers dérivés spirobibenzopyraniques, attribue une bande intense dans la région de 910 à 960 cm^{-1} à une vibration de valence de la liaison $\text{C}_{\text{spiro}}\text{-O}$ [18]. L'auteur fait de cette absorption le critère de l'existence d'une structure spirannique. Dans le cas du spirobibenzopyranne non substitué. *Arnold* situe cette bande à 952 cm^{-1} [18], nous observons deux absorptions à 968 cm^{-1} ($\epsilon = 1538$) et à 952 cm^{-1} ($\epsilon = 324$). La dernière a été reliée à un mouvement $\gamma(\text{CH})$. L'autre est retrouvée pour l'ensemble des composés (suite C_{17}). Les spectres des formes ouvertes de type alcool-phénol mentionnées dans la partie synthèse, présentant également une absorption à ces fréquences là, il nous est par conséquent très difficile d'accorder la même importance qu'*Arnold* à cette bande.

d) *Autres vibrations*. Les sommets dûs aux vibrations des groupements CH_3 ou OCH_3 sont retrouvés dans les régions généralement admises pour ces mouvements [14].

Nous ne reviendrons pas sur la vibration de valence $\tilde{\nu}(\text{CO})$ du groupement méthoxy (*cf.* 3.2.c). Les spectres du triméthyl-2,2,3-méthoxy-8-nitro-6-2*H*-chromène présentent deux sommets très intenses à 1512 et 1333 cm^{-1} qui ont été rattachés aux mouvements de valence du groupement nitro [19]. Les spectres IR. de ces composés montrent encore des absorptions vers 840 cm^{-1} ($\epsilon = 81$), 741 cm^{-1} ($\epsilon = 230$) et 542 cm^{-1} ($\epsilon = 13$) pouvant être reliées respectivement aux vibrations δ_s , γ et τ du groupement NO_2 [19].

Partie expérimentale

Synthèse des benzothiazolines. – Benzothiazoline. Dans une ampoule à décanter, on fait réagir *o*-aminothiophénol et formol en milieu chlorhydrique sous atmosphère d'azote [2]. On distille entre 118 et 130° sous 20 Torr une huile (rdt. brut 55%). Il convient de purifier le produit obtenu grâce à la chromatographie préparative. Sur deux plaques de gel de silice HF 254, on dépose à raison de 200 ml par plaque une solution à 10% de benzothiazoline dans le tétrachlorure de carbone; on effectue le développement au benzène, à l'abri de l'air et de la lumière, on obtient 3 bandes principales de Rf $0,1$, $0,4$ et $0,75$. Le produit correspondant à la bande centrale, la plus intense, repérée grâce à la lumière UV. est récupéré rapidement et extrait directement dans un ballon de 50 ml par deux fois 10 ml de CCl_4 . Le solvant est concentré, puis chassé à l'évaporateur rotatif. Le liquide incolore obtenu semble se décomposer rapidement à la lumière. Il est conservé à l'obscurité et au froid. – RMN.²⁾ (CCl_4): $3,60$ (s, élargi, 1 H, H-N); $4,78$ (s, 2 H, 2H-C(2)); $6,5$ – $7,3$ (m, 4 H, H aromatiques).

Méthyl-3-benzothiazoline [3]. Huile incolore Eb = 135 – $138^\circ/17$ Torr ou 75 – $80^\circ/2$ – 3 Torr. Rdt. 68% . – RMN. (CDCl_3): $2,72$ (s, 3 H, $\text{H}_3\text{C-N}$); $4,67$ (s, 2 H, 2H-C(2)); $6,3$ – $7,2$ (m, 4 H, H arom.).

²⁾ Les spectres RMN. ont été enregistrés sur un appareil VARIAN HA 100 ou JEOL C 60 HL; les déplacements chimiques δ en ppm par rapport au TMS sont suivis de la multiplicité, de la constante de couplage en Hz (parfois), du nombre d'atomes d'H intégrés, et de l'interprétation. Abréviations: s = singulet, d = doublet.

Diméthyl-2,2-benzothiazoline. Produit commercial (*Fluka*) solide à 40°. Spectre RMN. (CDCl₃): 3,87 (*s*, 1H, H-N); 1,70 (*s*, 6H, 2H₃C-C(3)); 6,56–7,10 (*m*, 4H, H arom.).

Diméthyl-2,3-benzothiazoline [4]. Eb. 119–120°/10 Torr, Rdt. 58%. – RMN. (CDCl₃): 2,60 (*s*, 3H, H₃C-N); 1,45 (*d*, $J_{H-C(2), H_3C-C(2)} = 6$, 3H, H₃C-C(2)); 4,88 (*q*, 1H, H-C(2)); 6,1–6,3 (*m*, 4H, H arom.).

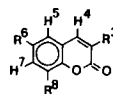
Triméthyl-2,2,3-benzothiazoline [4]. Eb = 55°/1 Torr, Rdt. 56%. – RMN. (CDCl₃): 2,72 (*s*, 3H, H₃C-N); 1,62 (*s*, 6H, 2H₃C-C(2)); 6,18–7,20 (*m*, 4H, H arom.).

4.2. *2H-Chromènes ou benzopyrannes*. (Les coumarines intermédiaires ont été préparées selon [20] [21]). Dans un ballon tricol de 100 ml, on mélange l'aldéhyde de type salicyclique (0,1 mol) à l'anhydride acétique ou propionique (0,2 mol) en agitant, puis on ajoute 0,25 mol d'acide acétique ou propionique et 15 gouttes de pipéridine. On laisse alors le mélange pendant 10 h à 180°. Après refroidissement, on neutralise avec une solution de Na₂CO₃ à 5%. Le précipité est lavé avec de l'eau, séché puis recristallisé.

Les caractéristiques physiques, rendements et déplacements chimiques en RMN. sont rassemblés dans le Tableau 3.

2H-Chromènes. Ils ont été préparés à partir des coumarines selon la méthode générale suivante[5]: dans un ballon tricol, équipé d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule à brome, on place 0,4 mol

Tableau 3. *Caractéristique des coumarines synthétisées*



R ³	R ⁶	R ⁸	Rdt. %	Solvant de recrystal- lisation	F. [°]	Spectres RMN. Déplacements chimiques et constantes de couplage ²⁾				
						R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁸	H ₅ -H ₇
H	H	H	com- mer- ciale	–	68–70	7,72 <i>d</i>	6,40 <i>d</i>	7,1 à 7,8		
						$J = 10$				
CH ₃	H	H	75	CHCl ₃ / éther pétrole	90	2,20 <i>d</i>	7,2 à 7,6			
						$J = 1,5$				
CH ₃	H	OCH ₃	52	toluène/ éther pétrole	78	2,20 <i>d</i>	3,96 <i>s</i> 6,9 à 7,5			
						$J = 1,5$				
CH ₃	OCH ₃	H	40	cyclo- hexane/ CHCl ₃	112	2,12 <i>d</i>	3,79 <i>s</i> 6,70 à 7,32			
						$J = 1,5$				
CH ₃	NO ₂	OCH ₃	40	CHCl ₃ éther pétrole	182	2,26 <i>d</i>	7,58 <i>q</i>	4,05 <i>s</i>	7,85 <i>d</i> –7,95 <i>d</i>	
						$J = 1,5$		$J = 3$		
CH ₃	OCH ₃	NO ₂	21	EtOH (peu soluble)	172	2,21 <i>d</i>	7,83 <i>q</i>	4,00 <i>s</i> –	7,48 <i>d</i> –7,68 <i>d</i>	
						$J = 1,5$		$J = 3$		

de magnésium dégraissé dans 100 ml d'éther anhydre et on ajoute goutte à goutte en agitant, pendant 3 h, une solution d'iodure de méthyle (0,4 mol) dans 75 ml d'éther anhydre. On maintient l'agitation pendant 2 h. On dissout ensuite 0,125 mol de coumarine dans 200 ml d'éther anhydre et on les ajoute de nouveau goutte à goutte au mélange réactionnel. En fin de réaction, on verse 200 ml d'une solution à 20% de chlorure d'ammonium. La phase aqueuse est extraite à l'éther. Après séchage des extraits étherés sur Na_2SO_4 anhydre, on évapore le solvant et distille le résidu s'il est liquide, ou bien récupère un précipité qu'il convient de recrystalliser.

A ce niveau on obtient ou bien le chromène ou bien l'alcool-phénol en général solide que l'on transforme quantitativement en chromène, en le portant à ébullition pendant 1 h environ en milieu acide acétique selon la technique opératoire suivante (Exemple du triméthyl-2,2,3-2*H*-chromène): L'alcool-phénol (1 g, $5,7 \cdot 10^{-3}$ mol) est mis à reflux pendant 1 h dans 7 ml d'acide acétique. On laisse refroidir et on dilue avec de l'eau, puis on extrait à l'éther. La solution étherée est lavée par une solution à 10% de Na_2CO_3 puis à l'eau. Après séchage sur CaCl_2 et évaporation du solvant, on obtient un liquide qui est purifié par distillation fractionnée sous pression réduite.

Les caractéristiques des 2*H*-chromènes obtenus ou des alcool-phénols mis en évidence intermédiairement figurent dans le Tableau 4.

En spectrométrie IR., on a mis en évidence de façon non ambiguë, la structure des alcool-phénols dont les déplacements chimiques en ^1H -RMN. sont proches de ceux des 2*H*-chromènes et dont les groupements hydroxyles peuvent passer inaperçus dans certaines conditions. Pour les composés de type triméthyl-2,2,3- et triméthyl-2,2,3-méthoxy-8-2*H*-chromène ou alcool-phénols correspondants, en solution dans CCl_4 , on observe vers $3587 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ et $3541 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$ des bandes devant être reliées sans ambiguïté aux vibrations $\tilde{\nu}(\text{OH})$ de l'alcool-phénol et non aux modes $\tilde{\nu}(\text{OH})$ de l'eau qui se manifestent à 3710 et 3620 cm^{-1} dans le spectre IR. du CCl_4 hydraté. De plus ces bandes ne diminuent pas ni ne disparaissent avec la dilution; on en conclut que la structure est ouverte, correspondant aux alcool-phénols.

Synthèse du triméthyl-2,2,3-nitro-6-méthoxy-8-chromène. Dans un erlenmeyer de 50 ml, on place 4 g ($2 \cdot 10^{-2}$ mol) de triméthyl-2,2,3-méthoxy-8-2*H*-chromène dans 20 ml d'acide acétique. On refroidit la solution vers 10° tout en agitant magnétiquement on introduit goutte à goutte 2 ml d'acide nitrique fumant ($d=1,49$), la réaction est vive et la température a tendance à s'élever rapidement. On règle le débit de façon à conserver une température entre 10 et 15° . L'addition étant terminée, on laisse revenir à température ambiante, puis on verse le mélange réactionnel dans 200 ml d'eau; un solide jaune abondant précipite, qui, après lavage à l'eau à plusieurs reprises, et essorage, est recrystallisé dans l'éthanol et séché. On récupère 3,3 g (67%), F. 118° . L'analyse élémentaire et le spectre RMN. sont en accord avec la structure (cf. Tableau 4).

Synthèse du triméthyl-2,2,3-méthoxy-6-nitro-7-2H-chromène. On l'obtient par nitration du triméthyl-2,2,3-méthoxy-6-chromène alors que nous espérons préparer le triméthyl-2,2,3-méthoxy-6-nitro-8-chromène.

A côté du triméthyl-2,2,3-méthoxy-6-nitro-7-chromène, on obtient un produit secondaire dont la structure n'a pu être élucidée et dont la formation peut être éliminée en augmentant la dilution du mélange réactionnel. Ainsi, en utilisant 1 g de chromène de départ pour 50 ml d'acide acétique (au lieu de 4 g pour 20 ml d'acide acétique) on obtient uniquement le triméthyl-2,2,3-méthoxy-6-nitro-7-chromène avec un rendement de 33%, F. 75° .

Conditions expérimentales en spectrométrie. – Spectres IR. Les spectres IR. ont été enregistrés sur spectrographes *Perkin-Elmer*, modèle 125 ou 225. Les concentrations des solutions pour les spectres IR. des composés dissous dans des solvants inertes ont varié de $0,05$ à $0,25 \text{ mol}^{-1}$. Dans la plupart des cas nous avons employé le sulfure de carbone (3200 – 2800 cm^{-1} et 1400 – 400 cm^{-1}) et le tétrachloroéthylène (1800 – 1400 cm^{-1} et 450 – 200 cm^{-1}). Lorsque nous disposions de produit en quantité suffisante nous avons également utilisé le tétrachlorure de carbone et le cyclohexane. Des cellules de 100 à 1000μ ont été employées. Les coefficients d'extinction molaire apparents (ϵ) ont été calculés par application de la loi de *Beer-Lambert*.

Les spectres des composés dissous dans les solvants accepteurs de protons (acétone, acétone- d_6 , DMSO) ont été réalisés au moyen des cellules de 30 à 75μ pour des concentrations comprises entre $0,4$ et 2 mol l^{-1} .

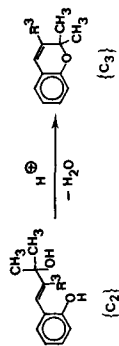


Tableau 4. Caractéristiques des alcool-phénols resp. des 2H-chromènes qui en dérivent

Type de com- posés	R ³	R ⁶	R ₈ ou (R ⁷)	Rdt. %	Solvant de recr- tallisation	F. ou Eb. [°]	Spectres RMN. Déplacements chimiques et constantes de couplage					
							CH ₃	R ³	H-C(4)	H ₅ -H ₇	R ⁶	R ⁸
C ₃	H	H	H	50	-	45-50°/1 Torr 102-103°/760 Torr [7]	1,40	5,55d	6,30d	6,70-7,20m		
								J=11				
C ₂	CH ₃	H	H	70	éther pétrole/ toluène	78°	1,30	1,93d	6,14q	6,70-7,25m		6,00 2,10 blindage avec J ^{1a})
								J=1,5				
C ₃	CH ₃	H	H	66	-	62°/0,05 Torr	1,38	1,81d	5,98q	6,55-6,80m		
								J=1,5				
C ₂	CH ₃	H	OCH ₃	68	éther pétrole/ toluène	92°	1,26	1,92d	6,02q	6,70-6,90m		6,00 2,36 blindage avec J ^{1a})
								J=1,5				
C ₃	CH ₃	H	OCH ₃	42	-	94-96°/0,05 Torr	1,42	1,79d	6,00q	6,35-6,80m		3,80s
								J=1,5				
C ₃	CH ₃	OCH ₃	H	45	-	104-106°/0,05 Torr	1,39	1,80d	5,96q	6,28-6,70m		3,70s
								J=1,5				
C ₃	CH ₃	NO ₂	OCH ₃	67	EtOH	118°	1,48	1,85d	6,02q	7,37	-	3,90s
								J=1,5		7,47		
										(J=3)		
C ₃	CH ₃	OCH ₃	NO ₂ (7)	33	EtOH	75°	1,45	1,91d	6,12q	6,45 (5)	3,93s	
								J=1,5		7,34 (8)		
										Jpara faible		

a) J = élévation de la température.

Nous avons également enregistré les spectres des composés soit à l'état liquide ou fondu avec des cellules de 15 à 50 μ soit à l'état solide sous forme de pastilles constituées d'environ 1,35 mg de produit inclus dans 100 ou 200 mg de bromure de potassium.

Spectres Raman. Les spectres *Raman* ont été enregistrés sur des appareils *Huet R 70*, à laser He-Ne, 70 mW, ou *Coderg PHO* et *PH1*, à laser He-Ne, 100 mW. Pour les échantillons liquides les spectres *Raman* réalisés en lumière polarisée ont permis d'estimer le facteur de dépolarisation des raies de diffusion.

5. Conclusion. – Les spectres IR. et *Raman* des composés que nous avons étudiés nous ont permis de rectifier et de compléter les attributions antérieurement proposées en série benzothiazolinique. On a proposé une attribution des modes fondamentaux pour une série de composés diversement substitués. La position et la nature des substituants sur les 2*H*-chromènes ont été choisies en fonction des composés spiropyraniques benzothiazoliniques devant faire l'objet d'une étude ultérieure en spectrométrie IR. et *Raman*.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *M. Guiliano, E. Davin, G. Mille, J. Chouteau & R. Guglielmetti*, *Helv.* (à paraître).
- [2] *A. Chambonnet*, Thèse Docteur Ingénieur p. 79, Marseille 1962.
- [3] *H. Larive, A. Chambonnet & J. Metzger*, *Bull. Soc. chim. France* 1963, 1675.
- [4] *J. Metzger, H. Larive, E. J. Vincent & R. Dennilauler*, *J. Chim. physique* 60, 948 (1963).
- [5] *R. L. Shriner & A. G. Sharp*, *J. org. Chemistry* 4, 575, (1939).
- [6] *M. Crawford & J. A. M. Shaw*, *J. chem. Soc.* 1953, 3455.
- [7] *L. I. Smith & P. M. Ruoff*, *J. Amer. chem. Soc.* 62, 135 (1940).
- [8] *P. Appriou, C. Trebaul, J. Brelivet, F. Garnier & R. Guglielmetti*, *Bull. Soc. chim. France* 1976, 2039.
- [9] *E. Miler-Srenger*, *Bull. Soc. chim. France* 1969, 3970.
- [10] *J. C. Panizzi, G. Davidovics, R. Guglielmetti, G. Mille, J. Metzger & J. Chouteau*, *Canad. J. Chemistry* 49, 956 (1971).
- [11] *M. Guiliano, G. Davidovics, J. Chouteau, J. L. Larice & J. P. Roggero*, *J. mol. Stuct.* 25, 329 (1975).
- [12] *J. P. Perchard, M. T. Forel & M. L. Josien*, *J. Chim. physique* 61, 652 (1964).
- [13] *A. Perrier-Datin & J. M. Lebas*, *J. Chim. physique* 69, 591 (1971).
- [14] *L. J. Bellamy*, the infrared spectra of complex molecules, Methuen Ed., London, p. 34, 65, 115, 1959.
- [15] *G. Mille, G. Davidovics & J. Chouteau*, *J. Chim. physique* 69, 1662 (1972).
- [16] *G. Mille*, Thèse Doctorat de spécialité Marseille 1971.
- [17] *G. Davidovics, J. C. Panizzi, R. Guglielmetti, G. Mille, M. Conte & J. Chouteau*, *J. Chim. physique* 71, 659 (1974).
- [18] *G. Arnold*, *Z. Naturforsch.* 21b, 291 (1966).
- [19] *C. Garrigou-Lagrange, M. Chelata & G. Sourisseau*, *J. Chim. physique* 62, 261 (1965).
- [20] *E. Cingolani*, *Gazz. chim. ital.* 83, 647 (1953).
- [21] *E. Cingolani*, *Gazz. chim. ital.* 89, 843 et 985 (1959).