

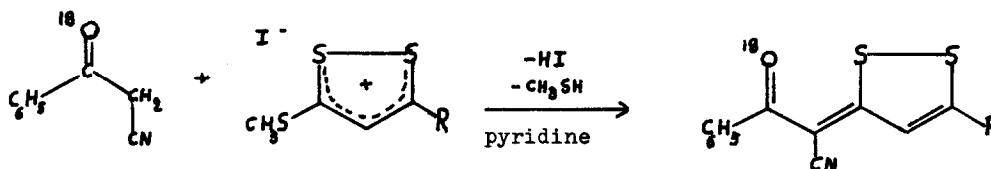
PREPARATION ET ETUDE PAR IR (REGION 1700-1400  $\text{cm}^{-1}$ ) DE QUELQUES  
 $\alpha$ -(DITHIOLE-1,2 YLIDENE-3)ALCANONES ENRICHIES EN  $^{18}\text{O}$

Didier FESTAL et Yves MOLLIER

Laboratoire des Composés thio-organiques\*, Faculté des Sciences, 14-CAEN(France)

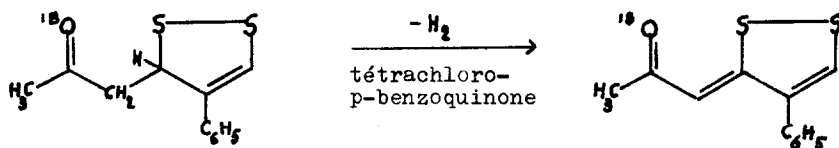
(Received in France 5 February 1970; received in UK for publication 24 February 1970)

Il a été constaté (1 à 4) l'absence dans le spectre IR des  $\alpha$ -dithiole-1,2 ylidène-3) cétones de bande d'absorption dans la région 1610-1750  $\text{cm}^{-1}$  où l'on trouve habituellement la vibration  $\nu_{\text{CO}}$ . Dans de précédentes études (3,5) nous avons attribué au groupement carbonyle de ces composés une bande d'absorption située entre 1535 et 1562  $\text{cm}^{-1}$ , selon la nature des substituants. Ultérieurement d'autres auteurs (6) ont attribué une bande à 1460  $\text{cm}^{-1}$  au carbonyle de la (méthyl-5 dithiole-1,2 ylidène-3)acétone. Afin de déterminer sans ambiguïté la position de la vibration de valence du carbonyle de quelques  $\alpha$ -(dithiole-1,2 ylidène-3)alcanones, nous avons enrichi ces composés en  $^{18}\text{O}$ . Ceux-ci sont obtenus soit par condensation d'un iodure de méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium sur la cyanacétophénone préalablement enrichie en  $^{18}\text{O}$ , soit dans le cas de la (phényl-4 dithiole-1,2 ylidène-3)acétone (7) par déshydrogénation, au moyen de la tétrachloro-p-benzoquinone, de la (phényl-4 dithiole-1,2 yl-3) acétone enrichie en  $^{18}\text{O}$ .



1b R = Tertio-butyle, F = 144,5°  
 taux d'enrichissement en  $^{18}\text{O}$  : 62%.

2b R = p-Tolyle, F = 188,5°  
 taux d'enrichissement en  $^{18}\text{O}$  : 60%.



taux d'enrichissement en  $^{18}\text{O}$  : 57%.

\* Equipe associée au C.N.R.S.

L'enrichissement de la cyanacétophénone et de la (phényl-4 dithiole-1,2 yl-3)acétone est effectué par échange avec de l'eau enrichie en  $^{18}\text{O}$  (81,6%), en présence d'acide perchlorique. Le taux d'enrichissement de ces cétones, déterminé par IR, est compris entre 60 et 65% ; celui des  $\alpha$ -(dithiole-1,2 ylidène-3) alcanones est déterminé plus précisément par spectrométrie de masse.

La comparaison des spectres IR des (dithiole-1,2 ylidène-3)cyanacétophéno-nes  $^{16}\text{O}$  et  $^{18}\text{O}$  (tableau I), montre que les bandes d'absorption situées à  $1554\text{ cm}^{-1}$  pour 1a et à  $1549\text{ cm}^{-1}$  pour 2a se dédoublent. Le déplacement isotopique observé est de  $14\text{ cm}^{-1}$  pour 1a et de  $10\text{ cm}^{-1}$  pour 2a. On constate également quela position des autres bandes d'absorption n'est pas modifiée, excepté cependant celles situées à  $1504\text{ cm}^{-1}$  pour 1a (déplacement de  $4\text{ cm}^{-1}$ ) et celle à  $1521\text{ cm}^{-1}$  pour 2a (déplacement de  $4\text{ cm}^{-1}$ ). De plus la compensation des bandes d'absorption qui se situent au même nombre d'onde pour les (dithiole-1,2 ylidène-3)cyana-cétophéno-nes  $^{16}\text{O}$  et celles enrichies en  $^{18}\text{O}$  (1b et 2b) peut être obtenue en introduisant sur le faisceau référence du spectrophotomètre une solution dans  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  de la cétone  $^{16}\text{O}$  de concentration convenable ; dans ces conditions on n'observe bien qu'une seule bande d'absorption située à  $1537\text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  pour 1b et  $1540\text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  pour 2b. De ces faits expérimentaux il résulte que seules les bandes d'absorption situées à  $1554\text{ cm}^{-1}$  (dans KBr) pour 1a et à  $1549\text{ cm}^{-1}$  (dans KBr) pour 2a peuvent être attribuées à une vibration où le groupement carbonyle participe notablement.

Tableau I

Spectres IR (région  $1700\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ ) des  $\alpha$ -(dithiole-1,2 ylidène-3) alcanones  $^{16}\text{O}$  et  $^{18}\text{O}$ .

Nombres d'ondes ( $\text{cm}^{-1}$ )

(Tertiobutyl-5 dithiole-1,2 ylidène-3)cyanacétophénone		(p-Tolyl-5 dithiole-1,2 ylidène-3)cyanacétophénone		(Phényl-4 dithiole-1,2 ylidène-3)acétone	
cétone $^{16}\text{O}$ (KBr) <u>1a</u>	cétone enrichie en $^{18}\text{O}$ (KBr) <u>1b</u>	cétone $^{16}\text{O}$ (KBr) <u>2a</u>	cétone enrichie en $^{18}\text{O}$ (KBr) <u>2b</u>	cétone $^{16}\text{O}$ (KBr) <u>3a</u>	cétone enrichie en $^{18}\text{O}$ (KBr) <u>3b</u>
1598(2)	1598(2)	1608(4)	1608(4)		
1583(6)	1582(4)	1600(3)	1600(3)	1600(2)	1600(2)
1554(9)	1553(7)	1584(5)	1584(4)	1582(9)	1581(8)
	1540(8)	1549(10)	1548(8)	1574(8)	1574(6)
	1501(5)		1539(9)		1562(7)
1504(5)	1490(5)	1521(5)	1517(6)	1544(4)	1544(6)
1491(4)	1464(3)	1495(7)	1495(6)	1530(9)	1530(10)
1464(3)	1464(3)	1487(9)	1485(8)	1499(ep.)	1499(ep.)
1456(4)	1456(4)	1443(9)	1443(9)	1487(6)	1487(7)
1443(8)	1443(8)	1416(9)	1414(8)	1449(10)	1449(10)
1401(10)	1398(10)	1401(10)	1399(10)		

Les intensités sont indiquées entre parenthèses ; Elles sont évaluées approximativement par un chiffre compris entre 1 et 10 ; les raies les plus intenses sont notées 10 et la ligne de base est notée 0. L'indication (ep.) signifie que la raie envisagée se présente sous forme d'un épaulement d'une raie d'intensité plus importante.

Il a paru intéressant d'étudier en IR la (phényl-4 dithiole-1,2 ylidène-3)acétone, car le groupement phényle en position 4 sur le cycle dithiole-1,2 n'est pas conjugué avec le groupement carbonyle ; on peut en déduire que la position de la bande  $\nu_{CO}$  de ce composé devrait être analogue à celle de la (méthyl-5 dithiole-1,2 ylidène-3)acétone. La comparaison des spectres IR de la (phényl-4 dithiole-1,2 ylidène-3)acétone  $^{16}O$  et de 3b (tableau I) montre que la bande située à  $1574\text{ cm}^{-1}$  se dédouble ( $1574\text{ cm}^{-1}$  et  $1562\text{ cm}^{-1}$  dans KBr) ; la position des autres bandes d'absorption n'étant pas modifiée. De même que pour les composés 1a et 2a on peut déduire que la bande située pour 3a à  $1574\text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée à une vibration où le groupement carbonyle participe notablement.

On peut évaluer approximativement la participation de la vibration de valence du carbonyle des composés 1a, 2a et 3a à la bande d'absorption intense que nous lui avons attribuée. Cette évaluation est effectuée en comparant le déplacement isotopique observé ( $\Delta \nu_{\text{obs.}}$ ) avec le déplacement isotopique calculé ( $\Delta \nu_{\text{calc.}}$ ) en considérant le vibreur  $\nu_{CO}$  comme indépendant du reste de la molécule.

$$\Delta \nu_{\text{calc.}} = \nu_{C=^{16}O} \left( 1 - \sqrt{\frac{\mu_{C=^{16}O}}{\mu_{C=^{18}O}}} \right)$$

$\mu$  : masse réduite du groupement carbonyle

Tableau II

Déplacements isotopiques observés et calculés

Cétone	$\Delta \nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )		Participation de $\nu_{C=O}$ %	$\alpha$ -(dithiole-1,2 ylidène-3)alcanone	$\Delta \nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )		Participation de $\nu_{C=O}$ %
	Obs.	Calc.			Obs.	Calc.	
Cyanacétophénone	32	41	78	(t-Butyl-5 dithiole-1,2 ylidène-3)cyanacétophénone	14	37,4	38
Cyanacétophénone	32	41	78	(p-Tolyl-5 dithiole-1,2 ylidène-3)cyanacétophénone	10	37,3	27
(phényl-4 dithiole-1,2 yl-3)acétone	30	41,4	73	(Phényl-4 dithiole-1,2 ylidène-3)acétone	12	37,3	34

On constate qu'il existe un écart important entre les déplacements isotopiques observés et calculés ; cet écart est beaucoup plus élevé que celui trouvé dans la plupart des cétones, en particulier pour la cyanacétophénone et la (phényl-4 dithiole-1,2 yl-3)acétone.

