

Jacques Astoin, Pierre Demerseman, Nicole Platzer (2) et René Royer (3).

Service de Chimie de la Fondation Curie, Institut du Radium, 26, rue d'Ulm,

75231 Paris Cédex 05, France

Reçu le 16 décembre 1976

Contrairement aux chlorures d'alcanoyle et à certains chlorures d'aroyle très agressifs ou encombrés au voisinage du carbonyle qui réagissent exclusivement en 3 avec l'éthyl-2 benzofuranne, la plupart des autres chlorures d'aroyles l'attaquent également en 6 et accessoirement en 4.

J. Heterocyclic Chem., 14, 861 (1977)

Il n'a jamais été signalé que la monoacylation selon Friedel et Crafts des alcoyl-2 benzofurannes s'effectue ailleurs qu'en position 3, lorsqu'elle implique des chlorures d'alcanoyle ou des chlorures d'aroyle de réactivité comparable, comme le chlorure de méthoxy-4 benzoyle. Or, la théorie révèle que les sommets 4 et 6 de ces alcoyl-2 benzofurannes ne doivent pas être tellement moins sensibles à la substitution électrophile que leur sommet 3 (4). Nous nous sommes donc proposé de préciser ce qu'il en est en réalité, du point de vue expérimental.

Nous avons retenu pour cela l'éthyl-2 benzofuranne **1** parce que le groupe éthyle n'est ni assez donneur d'électrons ($\sigma_o \# -0,15$), ni assez encombrant pour modifier notablement la réactivité propre du squelette alcoyl-2 benzofurannique. Nous lui avons opposé des chlorures d'aroyle assez peu réactifs, pendant assez longtemps, pour que l'attaque de ce squelette soit aussi dispersée que possible.

Toutes les aroylations considérées ont été réalisées dans des conditions identiques, avec des quantités légèrement excédentaires de chlorure stannique et de chlorure d'acide, dans le benzène, à 25° pendant 3 heures, sauf dans le cas des chlorures de nitrobenzoyle. Nous avons vérifié que si les rendements globaux de ces aroylations peuvent être assez différents avec d'autres catalyseurs (chlorure d'aluminium ou chlorure de titane) ou d'autres solvants (sulfure de carbone, chloroforme, chlorure de méthylène, tétrachlorure de carbone), à d'autres températures (de 10 à 70°) et pour d'autres proportions des réactifs au voisinage de la stoechiométrie, les quantités relatives d'isomères qu'elles fournissent restent toujours pratiquement les mêmes. Nous nous sommes également assuré qu'il n'y avait pas interconversion de ces isomères dans les conditions réactionnelles adoptées.

Les résultats obtenus sont consignés sur le tableau I. Il en ressort en premier lieu que la benzoylation de l'éthyl-2 benzofuranne **1** s'effectue non seulement en 3 mais également en 6 et accessoirement en 4, contrairement à son acétylation qui, dans les mêmes conditions, donne exclusivement de l'éthyl-2 acétyl-3 benzofuranne avec un rendement quasiment quantitatif. La plupart des autres chlorures d'aroyles étudiés affectent aussi le sommet 6,

en même temps que le sommet 3. Bien que moins fréquente et quantitativement moins importante, l'attaque complémentaire du sommet 4 s'y ajoute néanmoins dans les deux tiers des cas.

L'analyse détaillée des ces résultats ne permet pas d'établir une relation cohérente entre la répartition des cétones isomères issues de l'éthyl-2 benzofuranne et les effets électroniques des substituants des chlorures d'aroyle, globalement estimés par le pK des acides correspondants.

L'effet stérique de ces substituants semble intervenir davantage puisque seuls réagissent exclusivement en 3 les chlorures d'acide encombrés comme le chlorure de mésitoyle et les chlorures de méthoxy-2, diméthoxy-2,3, diméthoxy-2,6, triméthoxy-2,4,5 et triméthoxy-2,4,6 benzoyle.

La théorie de Klopman (5) relative aux perturbations des orbitales frontières qui accompagnent l'approche du réactif de son substrat permet cependant de comprendre pourquoi les substituants des chlorures d'aroyle contribuent à moduler leur agressivité vis-à-vis des différents sites réactionnels sensibles de l'éthyl-2 benzofuranne. On peut considérer en effet qu'ils déterminent l'état énergétique de l'orbitale vacante de l'entité réactive qui fusionne au cours de la réaction avec l'orbitale occupée de plus haute énergie de l'un des sites en question. Or, les calculs de charge du squelette benzofurannique (4) conduisent à classer le sommet 3 comme un site réactionnel "dur" qui doit être attaqué par des réactifs du même type, de préférence aux autres sommets libres de la molécule et plus rapidement qu'eux. Il se trouve en effet que la plupart des aroylations qui fournissent exclusivement ou principalement des éthyl-2 aroyl-3 benzofurannes comme **7a**, **8a**, **10a**, **11a**, **12a**, **13a**, **15a**, **17a**, **18a** et **19a** sont également celles qui s'effectuent avec les meilleurs rendements globaux, aux environs de 90%. La plupart des aroylations qui conduisent aux plus larges distributions d'isomères, comme les mélanges **5**, **14**, **22**, **23**, **24**, **25**, **27**, **29** et **30** sont au contraire parmi celles qui se soldent par les moins bons rendements globaux.

En dépit des quelques exceptions qui entachent cette comparaison, elle n'en reste pas moins significative et assez probante pour retenir comme réactifs "durs" ou

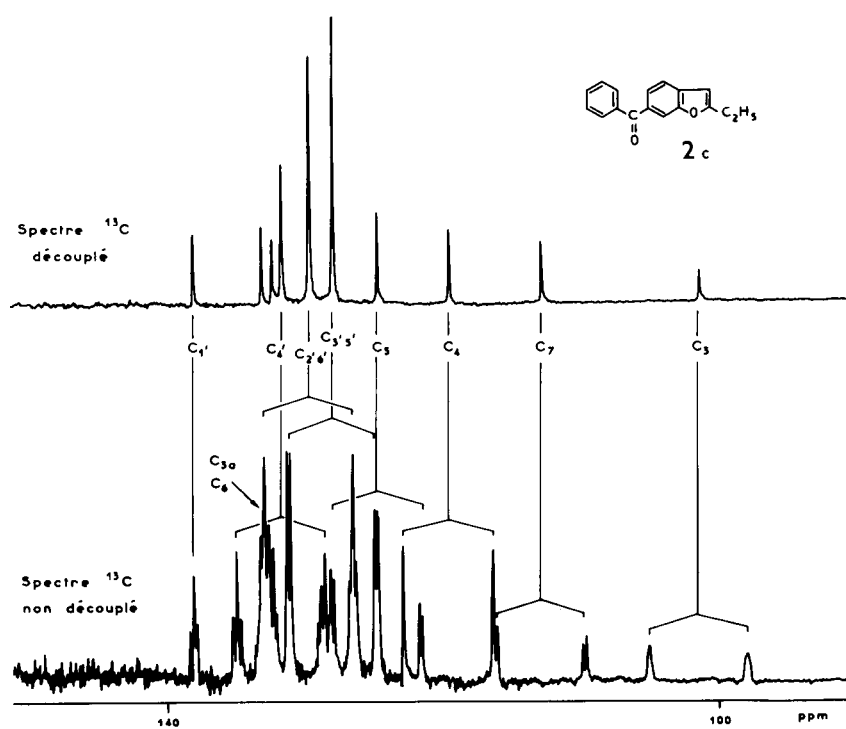


Figure 1

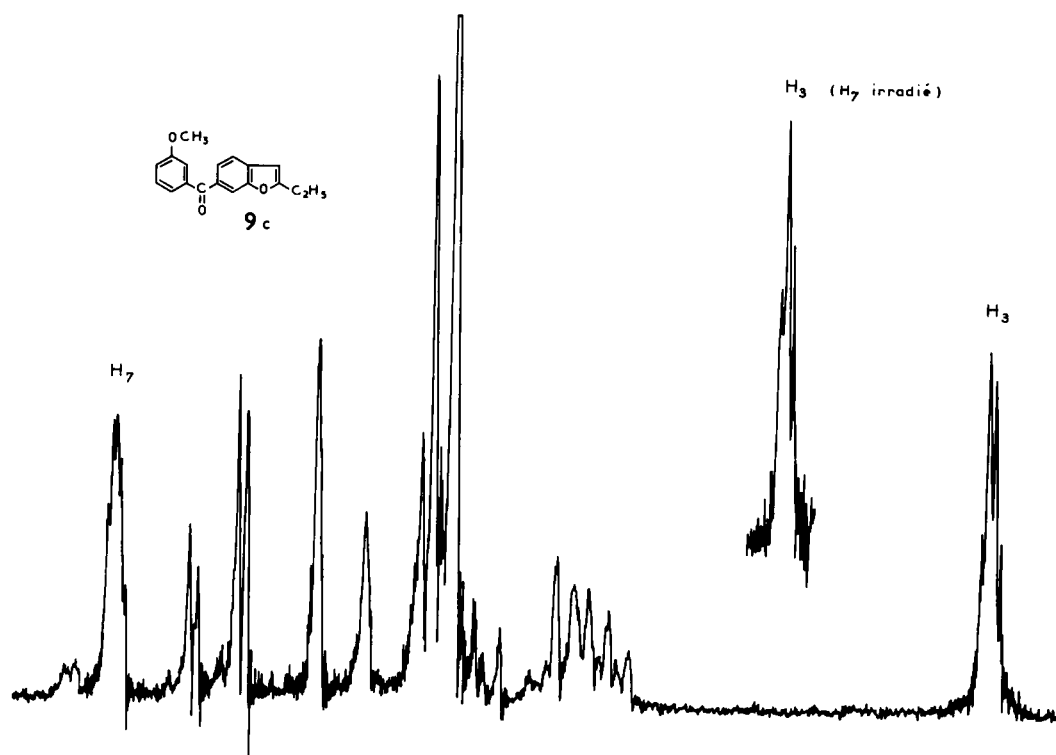


Figure 2

“électrophilement agressifs” les chlorures d'aroyle qui attaquent préférentiellement le sommet 3 de l'éthyl-2 benzofuranne **1** et comme réactifs “mous” ceux qui attaquent en outre, notablement, ses deux autres sommets 4 et 6.

C'est seulement pour certaines valeurs (entre 0,2 et 0,65) du coefficient K de l'intégrale coulombienne du réactif d'attaque que l'interprétation théorique qui a déjà été avancée dans d'autres cas (4) permettrait d'expliquer le fait que le sommet 6 soit plus sensible que le sommet 4 aux aroylations étudiées ici. La moindre réactivité du sommet 4 ne peut en effet être imputée dans le cas de l'éthyl-2 benzofuranne **1** à l'effet stérique d'un substituant en 3 qui a été évoqué dans le cas des dialcoyl-2,3, benzofurannes (6,7). Les nouveaux résultats expérimentaux exposés ici incitent donc à affiner les calculs relatifs à la réactivité du benzofuranne. Il convient pour cela de

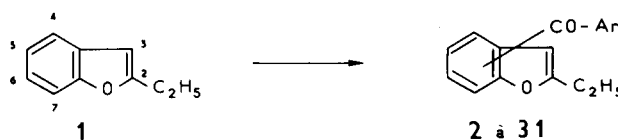
remplacer le modèle “à délocalisation” utilisé pour ces premiers calculs (4) par un autre modèle dit “à extension de délocalisation” (8) qui tiendrait mieux compte de certains paramètres tel que l'énergie de solvation et qui permettrait d'attribuer une valeur mieux définie au coefficient K considéré.

Etude structurale des cétones **2** à **31**.

Les constitutions de ces cétones ont été déduites de leurs spectres de rmn déterminés en solution dans le deutérochloroforme à 60 MHz pour ^1H et à 25,2 MHz pour ^{13}C , en utilisant le tétraméthylsilane comme référence interne.

Les aroyl-3 éthyl-2 benzofurannes du type a ont été facilement identifiés par la disparition du signal correspondant à H_3 dans leurs spectres de rmn du proton. Ce signal se trouve à 6,40 ppm pour l'éthyl-2 benzofuranne **1**,

Tableau I



Ar	Rdt global % (a)	Pourcentage en dérivé aroylé (b)					
		en 3		en 4		en 6	
C_6H_5	81	2a	77	2b	2	2c	21
$\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3(2)$	83	3a	88,5		1		10,5
$\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3(4)$	78	4a	65		4	4c	31
$\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}(\text{CH}_3)_3(4)$	62,5	5a	86	5b	1	5c	13
$\text{C}_6\text{H}_3\text{-(CH}_3)_2(3,5)$	84,5	6a	83		2	6c	15
$\text{C}_6\text{H}_2\text{-(CH}_3)_3(2,4,6)$	88	7a	100		0		0
$\text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3(2)$	87	8a	99,5		0		0,5
$\text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3(3)$	76	9a	78		3	9c	19
$\text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3(4)$	88	10a	98,5		0		1,5
$\text{C}_6\text{H}_3\text{-(OCH}_3)_2(2,3)$	89	11a	100		0		0
$\text{C}_6\text{H}_3\text{-(OCH}_3)_2(2,4)$	87	12a	99		0		1
$\text{C}_6\text{H}_3\text{-(OCH}_3)_2(3,4)$	91,5	13a	98		0		2
$\text{C}_6\text{H}_3\text{-(OCH}_3)_2(3,5)$	52	14a	87		1,5	14c	11,5
$\text{C}_6\text{H}_3\text{-(OCH}_3)_2(2,6)$	92	15a	100		0		0
$\text{C}_6\text{H}_3\text{-(O-CH}_2\text{-O)}(3,4)$	83	16a	96		0	16c	4
$\text{C}_6\text{H}_2\text{-(OCH}_3)_3(2,3,4)$	91	17a	100		0		0
$\text{C}_6\text{H}_2\text{-(OCH}_3)_3(2,4,5)$	89	18a	100		0		0
$\text{C}_6\text{H}_2\text{-(OCH}_3)_3(2,4,6)$	94	19a	100		0		0
$\text{C}_6\text{H}_2\text{-(OCH}_3)_3(3,4,5)$	92	20a	86	20b	2	20c	12
$\text{C}_6\text{H}_4\text{-Cl}(2)$	79	21a	80		2	21c	18
$\text{C}_6\text{H}_4\text{-Cl}(3)$	45	22a	69		2	22c	29
$\text{C}_6\text{H}_4\text{-Cl}(4)$	64	23a	58	23b	4	23c	38
$\text{C}_6\text{H}_3\text{-Cl}_2(2,4)$	53	24a	71,5		2,5	24c	26
$\text{C}_6\text{H}_3\text{-Cl}_2(2,5)$	60	25a	51		14	25c	35
$\text{C}_6\text{H}_3\text{-Cl}_2(2,6)$	87	26a	76,5		2,5	26c	21
$\text{C}_6\text{H}_3\text{-Cl}_2(3,4)$	26	27a	67		3,5	27c	29,5
$\text{C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2(2)$	61	28a	97		0		3
$\text{C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2(3)$	14	29a	53		2	29c	45
$\text{C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2(4)$	18	30a	59		7,5	30c	33,5
$\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_5(4)$	78	31a	81		3	31c	16

(a) A partir de l'éthyl-2 benzofuranne **1**. (b) Déterminé par analyse chromatographique en phase vapeur du mélange de cétones isomères obtenu par distillation ou recristallisation. Seules sont numérotées les cétones qui ont pu être ensuite effectivement isolées par chromatographie sur colonne d'alumine.

vers 6,90 ppm pour les aroyl-4 éthyl-2 benzofurannes du type **b** et vers 6,40 ppm pour les aroyl-6 éthyl-2 benzofurannes du type **c**. Par ailleurs, dans les spectres des aroyl-3 éthyl-2 benzofurannes, le signal du méthylène en 2 est affiné par suite de la suppression du couplage $^4J_{H_3-(CH_2)}$ et déplacé d'environ 0,15 ppm vers les champs faibles.

Les aroyl-4 éthyl-2 benzofurannes ont été reconnus grâce au déplacement d'environ 0,45 ppm vers les champs faibles du signal H_3 qui peut être attribué à l'effet d'anisotropie du carbonyle en 4. L'important déplacement des signaux H_3 et H_5 [légèrement plus rapide pour H_3 que pour H_5 (6)] provoqué par addition d'un chélate de lanthanide (tris heptafluorooctanedionato Europium III) confirme cette attribution.

La simple analyse des spectres de rmn du proton des aroyl-6 éthyl-2 benzofurannes ne suffit pas a priori pour situer leur aroyle en 6 plutôt qu'en 5 ou en 7. L'étude approfondie du benzoyl-6 éthyl-2 benzofuranne **2c** a donc été nécessaire pour y parvenir. L'addition du même chélate de lanthanide provoque dans le spectre de ce composé **2c**, comme on pouvait le prévoir, un faible déplacement vers les champs faibles du signal H_3 . Elle entraîne d'autre part la séparation du massif des huit protons aromatiques en deux groupes de quatre protons dont l'un se déplace beaucoup plus fortement que l'autre. Cela permet d'exclure que l'aroyl se trouve en 7 car le fort déplacement en question ne devrait alors concerner que les trois seuls protons proches du site de complexation. Pour confirmer que cet aroyle est bien en 6 et non pas en 5, il a été nécessaire de recourir à la rmn du ^{13}C .

Les déplacements chimiques $\delta^{13}C$ et les attributions des signaux de l'éthyl-2 benzofuranne **1** et de son dérivé benzoylé **2c** sont rapportés sur le tableau II. Ces attributions pour l'éthyl-2 benzofuranne **1** ont été effectuées par comparaison avec celles que nous avons faites antérieurement dans le cas du méthyl-2 benzofuranne (9). En corrigeant les déplacements chimiques observés pour l'éthyl-2 benzofuranne **1** avec les incréments correspondant à l'introduction d'un substituant benzoylé (10), les déplacements chimiques des carbones homocycliques ont été calculés dans les deux hypothèses, benzoylé en 5

ou benzoylé en 6. Le meilleur accord entre les valeurs mesurées pour la cétone **2c** et les valeurs calculées est réalisé pour une substitution en 6. La structure de cette cétone **2c** est confirmée par le fait que lorsque le spectre de ce composé est enregistré sans découplage des protons, le signal C_7 est constitué d'un doublet de doublet avec une grande constante de couplage $^1J_{C_7-H_7}$ et une notable constante $^3J_{C_7-H_5}$, tandis que le signal de C_4 ne montre pas de couplage 3J (figure 1).

Pour les autres cétones de type **c**, la position de l'aroyl qui est alors partiellement substitué, a été déterminée par rmn 1H . Le dénombrement des protons les plus déplacés par le réactif de déplacement chimique permet d'exclure facilement que l'aroyl soit en 7. Dans les spectres de ces cétones enregistrées soit à l'état pur, soit après addition d'une faible quantité du chélate de lanthanide, un signal correspondant à un proton apparaît à champ faible par rapport au massif aromatique, comme l'illustre la partie du spectre de l'éthyl-2 (méthoxy-3 benzoyl)-6 benzofuranne **9c** donnée sur la figure 2. Ce signal ne présente que de faibles couplages et peut être attribué à H_7 puisque son irradiation provoque une simplification du signal de H_3 dont on connaît le faible couplage stéréospécifique avec H_7 (11). L'absence d'un couplage J ortho implique sans ambiguïté que l'aroyl soit en position 6 (12).

PARTIE EXPERIMENTALE

Les aroylations ont été conduites de la façon suivante:

A une solution benzénique 1 M en éthyl-2 benzofuranne **1** et 1,1 M en chlorure d'aroyl, on ajoute progressivement, en 1 heure, en agitant, une quantité de chlorure stannique correspondant à 1,1 mole/litre. On abandonne ensuite à 25° pendant 2 heures dans tous les cas, sauf ceux du chlorure de nitro-2 benzoylé (5° pendant 20 mn) et des chlorures de nitro-3 et nitro-4 benzoylé (20-25° pendant 24 heures). On traite selon l'usage par une quantité suffisante d'acide chlorhydrique 0,1 N, décante la phase benzénique, la lave avec une solution aqueuse de bicarbonate de sodium, puis à l'eau et en élimine le solvant. Le résidu est distillé sous pression réduite ou recristallisé, selon les cas et l'analyse en est assurée par chromatographie en phase vapeur. Les éventuels isomères ainsi décelés sont séparés par chromatographie sur colonne d'alumine, avec élution par du cyclohexane ou par un mélange en partie égale de cyclohexane et de benzène,

Tableau II

Comparaison des déplacements chimiques $\delta^{13}C$ observés et calculés pour les composés **1** et **2c**

Composé	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_{3a}	C_{7a}	$CH_2(2)$	$CH_3(2)$
1 (mesuré)	160,8 ₅	101,1 ₅	120,2 ₅	122,5 ₀	123,2 ₀	110,7 ₅	129,2 ₀	154,9 ₀	21,8 ₅	11,8 ₅
2c (mesuré)	164,7 ₀	101,5 ₀	119,7 ₅	124,9 ₅	132,6 ₀ (a)	113,0 ₀	133,3 ₅ (a)	153,9 ₅	22,0 ₀	11,6 ₅
2c (calculé si ϕCO en 5)	—	—	121,9 ₅	131,9 ₀	124,9 ₀	110,5 ₅	129,0	158,5 ₀	—	—
2c (calculé si ϕCO en 6)	—	—	120,0 ₅	124,2 ₀	132,6 ₀	112,4 ₅	132,8 ₀	154,7 ₀	—	—

(a) L'attribution de ces deux signaux pourrait être inversée.

Tableau III
Caractères des cétones isolées

Composé	Eb °C/mm ou F °C	Formule brute	Calculé pour:			Trouvé:		
			C	H	Cl ou N	C	H	Cl ou N
2a	38 (13)	C ₁₇ H ₁₄ O ₂	81,66	5,64		81,65	5,64	
2b	170/1	C ₁₇ H ₁₄ O ₂	81,66	5,64		81,75	5,78	
2c	235/13	C ₁₇ H ₁₄ O ₂	81,66	5,64		81,50	5,71	
3a	48	C ₁₈ H ₁₆ O ₂	81,79	6,10		81,84	6,02	
4a	39 (14)	C ₁₈ H ₁₆ O ₂	81,79	6,10		81,87	6,08	
4c	86	C ₁₈ H ₁₆ O ₂	81,79	6,10		81,77	6,16	
5a	170/0,15	C ₂₁ H ₂₂ O ₂	82,32	7,24		82,20	7,13	
5b	190/0,5	C ₂₁ H ₂₂ O ₂	82,32	7,24		82,22	7,21	
5c	222/0,5	C ₂₁ H ₂₂ O ₂	82,32	7,24		82,40	7,26	
6a	34,5	C ₁₉ H ₁₈ O ₂	81,99	6,53		82,04	6,50	
6c	76	C ₁₉ H ₁₈ O ₂	81,99	6,53		82,10	6,61	
7a	70	C ₂₀ H ₂₀ O ₂	82,20	6,85		82,10	6,79	
8a	64 (15)	C ₁₈ H ₁₆ O ₃	77,21	5,76		77,28	5,79	
9a	234/13	C ₁₈ H ₁₆ O ₃	77,21	5,76		77,18	5,81	
9c	57	C ₁₈ H ₁₆ O ₃	77,21	5,76		77,12	5,70	
10a	81 (16)	C ₁₈ H ₁₆ O ₃	77,21	5,76		77,15	5,74	
11a	49	C ₁₉ H ₁₈ O ₄	73,54	5,85		73,58	6,01	
12a	78	C ₁₉ H ₁₈ O ₄	73,54	5,85		73,52	5,92	
13a	79	C ₁₉ H ₁₈ O ₄	73,54	5,85		73,40	5,75	
14a	72	C ₁₉ H ₁₈ O ₄	73,54	5,85		73,60	5,78	
14c	200/0,3	C ₁₉ H ₁₈ O ₄	73,54	5,85		73,39	5,62	
15a	92	C ₁₉ H ₁₈ O ₄	73,54	5,85		73,55	5,89	
16a	62	C ₁₈ H ₁₄ O ₄	73,47	4,80		73,44	4,86	
16c	72	C ₁₈ H ₁₄ O ₄	73,47	4,80		73,57	4,78	
17a	44	C ₂₀ H ₂₀ O ₅	70,53	5,92		70,54	5,95	
18a	86	C ₂₀ H ₂₀ O ₅	70,53	5,92		70,50	5,96	
19a	132	C ₂₀ H ₂₀ O ₅	70,53	5,92		70,45	5,95	
20a	79 (15)	C ₂₀ H ₂₀ O ₅	70,53	5,92		70,49	6,05	
20b	78	C ₂₀ H ₂₀ O ₅	70,53	5,92		70,51	5,89	
20c	86	C ₂₀ H ₂₀ O ₅	70,53	5,92		70,58	5,87	
21a	233/13	C ₁₇ H ₁₃ O ₂ Cl	71,46	4,94	12,40	71,42	4,81	12,51
21c	158/13	C ₁₇ H ₁₃ O ₂ Cl	71,46	4,94	12,40	71,39	4,79	12,48
22a	229/12	C ₁₇ H ₁₃ O ₂ Cl	71,46	4,94	12,40	71,51	4,84	12,51
22c	58	C ₁₇ H ₁₃ O ₂ Cl	71,46	4,94	12,40	71,36	4,78	12,32
23a	238/13	C ₁₇ H ₁₃ O ₂ Cl	71,46	4,94	12,40	71,58	4,76	12,60
23b	100	C ₁₇ H ₁₃ O ₂ Cl	71,46	4,94	12,40	71,60	4,86	12,58
23c	89	C ₁₇ H ₁₃ O ₂ Cl	71,46	4,94	12,40	71,38	4,99	12,47
24a	69	C ₁₇ H ₁₂ O ₂ Cl ₂	63,97	3,79	22,22	63,83	3,78	22,46
24c	271/12	C ₁₇ H ₁₂ O ₂ Cl ₂	63,97	3,79	22,22	63,98	3,84	22,26
25a	181/0,8	C ₁₇ H ₁₂ O ₂ Cl ₂	63,97	3,79	22,22	64,14	3,85	22,18
25c	262/12	C ₁₇ H ₁₂ O ₂ Cl ₂	63,97	3,79	22,22	63,84	3,72	22,40
26a	70	C ₁₇ H ₁₂ O ₂ Cl ₂	63,97	3,79	22,22	64,07	3,62	22,37
26c	270/13	C ₁₇ H ₁₂ O ₂ Cl ₂	63,97	3,79	22,22	63,88	3,67	22,18
27a	203/0,5	C ₁₇ H ₁₂ O ₂ Cl ₂	63,97	3,79	22,22	64,12	3,89	21,99
27c	76	C ₁₇ H ₁₂ O ₂ Cl ₂	63,97	3,79	22,22	63,85	3,69	22,37
28a	90,5	C ₁₇ H ₁₃ O ₄ N	69,15	4,44	4,74	69,20	4,40	4,82
29a	88	C ₁₇ H ₁₃ O ₄ N	69,15	4,44	4,74	69,29	4,36	4,52
29c	100	C ₁₇ H ₁₃ O ₄ N	69,15	4,44	4,74	69,30	4,51	4,84
30a	81	C ₁₇ H ₁₃ O ₄ N	69,15	4,44	4,74	68,99	4,49	4,90
30c	111	C ₁₇ H ₁₃ O ₄ N	69,15	4,44	4,74	69,02	4,50	4,88
31a	60	C ₂₃ H ₁₈ O ₂	84,66	5,52		84,50	5,49	
31c	102	C ₂₃ H ₁₈ O ₂	84,66	5,52		84,52	5,64	

puis purifiés par de nouvelles cristallisations ou distillations.

Les cétones qui ont pu être effectivement isolées sont décrites sur le tableau III. Seuls les composés **2a**, **4a**, **8a**, **10a** et **20a** avaient déjà été signalés.

BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- (1) Recherches sur le benzofuranne. LVIII. J. Astoin. P. Demerseman et R. Royer, *C. R. Acad. Sci.*, **284**, 249 (1977).
- (2) Laboratoire de Chimie organique structurale, Groupe de mesures physiques de Paris Centre, Université P. et M. Curie, 4, place Jussieu 75231 Paris Cédex 05.
- (3) Adresser toute correspondance à cet auteur.
- (4) O. Chalvet, R. Royer et P. Demerseman, *Bull. Soc. Chim. France*, 1483 (1970).
- (5) G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 223 (1968).
- (6) N. Platzer, J.-J. Basselier et P. Demerseman, *Bull. Soc. Chim. France*, 1717 (1973).
- (7) P. Demerseman, L. René, N. Platzer et R. Royer, *ibid.*, 2349 (1973).
- (8) O. Chalvet, R. Constanciel, C. Decoret et J. Royer, résultats inédits.
- (9) N. Platzer, J.-J. Basselier et P. Demerseman, *Bull. Soc.*

Chim. France, 905 (1974).

(10) G. C. Lévy et G. L. Nelson, "Carbon 13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists, Wiley-Interscience, New York, p. 81 (1972).

(11) L. G. Alexakos et E. N. Givens, *Tetrahedron*, **50**, 4345 (1969).

(12) Nous remercions Mme Mathieu et Melle Desvoye pour l'enregistrement de spectres.

(13) R. Royer et E. Bisagni, *Bull. Soc. Chim. France*, 395 (1960).

(14) T. V. Smirnova, K. M. Lakin et S. I. Malekin, *Zh. Vses. Khim. Ova.*, **12**, 108 (1967).

(15) M. Descamps, F. Binon et J. van der Elst, *Bull. Soc. Chim. Belges*, **73**, 459 (1964).

(16) N. P. Buu-Hoï, E. Bisagni, R. Royer et C. Routier, *J. Chem. Soc.*, 625 (1956).

English Summary.

While both hindered and unhindered alkanoyl chlorides and some aroyl chlorides react with 2-ethylbenzofuran at the 3 position, most aroyl chlorides also react with 2-ethylbenzofuran at the 6 position and to a lesser extent at the 4 position.