

STEREOSPECIFICITE DES COUPLAGES LOINTAINS EN SERIE HETEROCYCLIQUE

ETUDE DE LA CONFORMATION D'ALDÉHYDES THIOPHÉNIQUES ET FURANNIQUES PAR RMN ET R X

B. ROQUES, S. COMBRISSEON,* C. RICHE† et C. PASCARD-BILLY‡
 Département de Chimie, Ecole Polytechnique, 17, rue Descartes, 75—Paris 5ème

(Received in France 6 February 1970; Received in the UK for publication 16 March 1970)

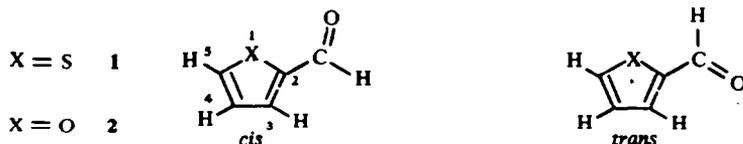
Resume—Nous avons étudié la stéréospécificité des couplages entre les protons aldéhydiques et les protons du cycle dans les formyl-2 bromo-4 thiophène et furanne. Ceux-ci, par analyse aux R X présentent une structure cristalline plane avec le groupement aldéhydique en position *cis*. L'examen de la variation thermique en RMN à basse température de l'équilibre conformationnel *cis* \rightleftharpoons *trans* permet de conclure à la prépondérance de la forme *cis*. Cette dernière réapparaît dans le formyl-2 hydroxy-3 thiophène après rupture de la chelation par les solvants basiques. Les déplacements chimiques des protons des différents conformères sont examinés en fonction de l'anisotropie du carbonyle et de l'effet du cycle. La plus grande stabilité thermodynamique de certains conformères aldéhydiques en série hétérocyclique est discutée en termes d'interactions électrostatiques entre l'oxygène aldéhydique et l'hétéroatome intracyclique.

Abstract—We have studied the stereospecific coupling constants between the aldehydic and heterocyclic protons in 2-formyl-4-bromothiophene and furan. X-ray analysis shows that these have a planar crystalline structure with the formyl group in the *cis* position. The examination by variable temperature NMR of the thermal variation of the conformational equilibrium *cis* \rightleftharpoons *trans* shows that the *cis* form is preponderant. This conformation is also that of 2-formyl-3-hydroxythiophene after breakdown of the chelate by basic solvents. The chemical shifts of the protons in the different conformers were investigated with respect to carbonyl anisotropy and ring current effects. The high thermodynamic stability of some aldehydic conformers in heterocyclic systems is discussed in terms of the electrostatic interactions between the aldehyde oxygen and the intracyclic heteroatom.

L'étude en résonance magnétique nucléaire de la stéréospécificité du couplage entre protons séparés par cinq liaisons a fait l'objet de nombreuses études.^{1,2} La nécessité d'une disposition *trans-trans* coplanaire à l'existence de tels couplages a été utilisée pour déterminer les conformations préférentielles d'aldéhydes aromatiques.³

En effet, à moins d'inhibition stérique, l'effet de conjugaison ayant l'ampleur maximum quand le groupement formyle est dans le plan du cycle, les aldéhydes aromatiques possèdent des conformations planes. Parmi les aldéhydes hétérocycliques à caractère aromatique, les formyl-2 thiophène et furanne ont été particulièrement étudiés.

Ceux-ci peuvent posséder deux conformations planes: *cis* ou *trans*.



* E.P.C.I. (Service RMN), 10 rue Vauquelin, 75 Paris 5ème.

† Laboratoire de Cristalochimie, 1 rue Victor Cousin, 75 Paris 5ème

‡ Institut de Chimie des Substances Naturelles du C.N.R.S., 91 Gif sur Yvette

D'après l'examen du moment dipolaire du formyl-2 thiophène 1, celui-ci existerait uniquement sous la forme *cis*.⁴ Par contre la valeur du moment dipolaire du furfural 2 conduit à des conclusions différentes: existence de la seule forme *cis* pour Lefevre⁵ et mélange avec prépondérance de la forme *trans* pour d'autres auteurs.⁶

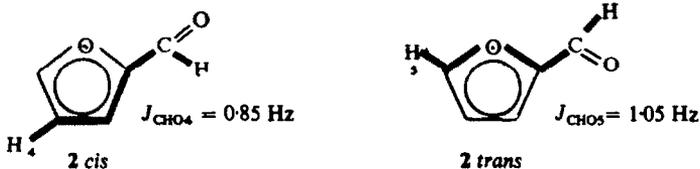
D'autre part l'étude du spectre dans l'infrarouge lointain des deux aldéhydes suggère pour ceux-ci l'existence d'un mélange avec une prépondérance de forme *trans*.⁷

Ces contradictions ont été levées par des études faites en RMN à basse température par Dahlquist et Forsen en ce qui concerne le furfural.⁸

Ce dernier est soumis à un équilibre conformationnel entre les formes *cis* et *trans* qui est mis en évidence par la variation thermique du pourcentage des deux conformères.

A basse température le ralentissement de la vitesse d'échange permet la décoalescence des pics correspondants aux deux rotamères et l'examen de la structure fine des signaux des protons de ceux-ci.

L'attribution des pics aux deux formes est faite en se basant sur les effets d'anisotropie paramagnétique du carbonyle selon Jackmann.⁹ Ceci aboutit à attribuer les constantes de couplage entre le groupement aldéhydique et les protons du cycle en contradiction avec la règle du couplage stéréospécifique *trans-trans* (ou zig-zag). A température ordinaire (25°) le rapport des populations déterminé par examen de la valeur des constantes de couplage $J_{\text{CHO-5}}$ et $J_{\text{CHO-4}}$ est d'environ 35% de forme 2 *cis* et 65% de forme 2 *trans*. De la même façon, en série thiophénique, un exemple de couplage antistéréospécifique est également signalé.¹⁰



La connaissance exacte de la stéréospécificité des couplages dans les séries thiophéniques et furanniques étant intéressante sur le plan théorique et essentielle sur le plan pratique pour l'étude par RMN des conformations d'aldéhydes substitués il nous a semblé utile d'essayer de résoudre ce problème par une étude simultanée en RMN à basse température (état liquide) et par diffraction aux rayons X (état solide) des formyl-2 bromo-4 thiophène, 3, et formyl-2 bromo-4 furanne, 4.

I Principe de l'étude

Il existe une corrélation entre un état d'équilibre conformationnel en phase liquide et la cristallisation du composé soumis à cet équilibre.¹¹ On peut définir cette corrélation de la façon suivante: si un système en équilibre est refroidi, la population du conformère le plus stable augmente jusqu'à ce qu'au point de fusion du composé toutes les molécules se trouvent dans cette forme. Du fait de la distribution thermodynamique normale de l'énergie, c'est le conformère le plus stable et lui seul que l'on trouve dans l'état cristallin.^{12, 13}

Pour pouvoir établir un rapprochement valable avec le furfural 2 et le formyl-2 thiophène 1, il était nécessaire de trouver des composés qui :

- (a) permettent une libre rotation du groupement aldéhydique,
- (b) soient des solides bien cristallisés,
- (c) possèdent comme autre radical un atome lourd introduit en position 4 ce qui permet une analyse rapide aux rayons X.

Notre choix s'est porté sur les bromo-4 formyl-2 thiophène 3, et bromo-4 formyl-2 furanne 4.

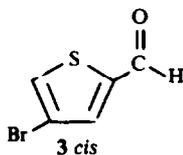
Ces composés possèdent d'autre part un spectre RMN analysable au premier ordre et du fait de la position du brome en 4 n'offrent qu'une possibilité de couplage $J_{\text{CHO-5}}$.

Nous avons étudié le problème de la conformation de 3 et 4 en trois parties. D'abord on a déterminé leur structure à l'état cristallin par la méthode de l'atome lourd, puis on a examiné leurs spectres de RMN dans un domaine de température allant de -100° à $+30^\circ$. Enfin et à la lumière des résultats acquis nous avons discuté de leur conformation et des conclusions que l'on peut tirer de l'étude présente et des études antérieures, d'une part sur la stéréospécificité des couplages dans les deux séries et d'autre part sur les interactions du groupement formyle avec l'hétéroatome intracyclique.

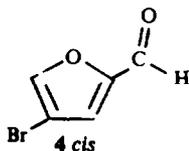
II Etude cristallographique des composés 3 et 4

Ces deux composés ont été étudiés par la méthode de l'atome lourd. Les résultats complets de ces déterminations seront publiés par ailleurs.^{14, 15}

(a) *Le formyl-2 bromo-4 thiophène 3*. Cristallise dans le système monoclinique (groupe spatial $P2_1/c$) avec une molécule par unité asymétrique. Les paramètres de la maille sont: $a = 4.12 \text{ \AA}$, $b = 8.24 \text{ \AA}$, $c = 17.15 \text{ \AA}$, $\beta = 90.25^\circ$. La structure est entièrement plane avec le groupement formyle en position *cis*.



(b) *Le formyl-2 bromo-4 furanne 4*. Cristallise dans le système monoclinique (groupe spatial $P2_1/c$) avec deux molécules par unité asymétrique. Les paramètres de la maille sont: $a = 9.48 \text{ \AA}$, $b = 7.56 \text{ \AA}$, $c = 16.10 \text{ \AA}$, $\beta = 92^\circ$. La structure est entièrement plane avec le groupement formyle en position *cis*.



On note dans l'édifice cristallin de 3 et de 4 un contact intermoléculaire entre le brome et l'oxygène aldéhydique qui correspond à des distances inférieures à la somme des rayons de Van der Waals.

III Etude en RMN

Connaissant la structure à l'état solide de **3** et **4** nous avons étudié leurs spectres de RMN à différentes températures.

(a) *Formyl-2 bromo-4 thiophène 3*. En solution dans l'éther éthylique le composé **3** présente un spectre analysable au premier ordre (Fig I).

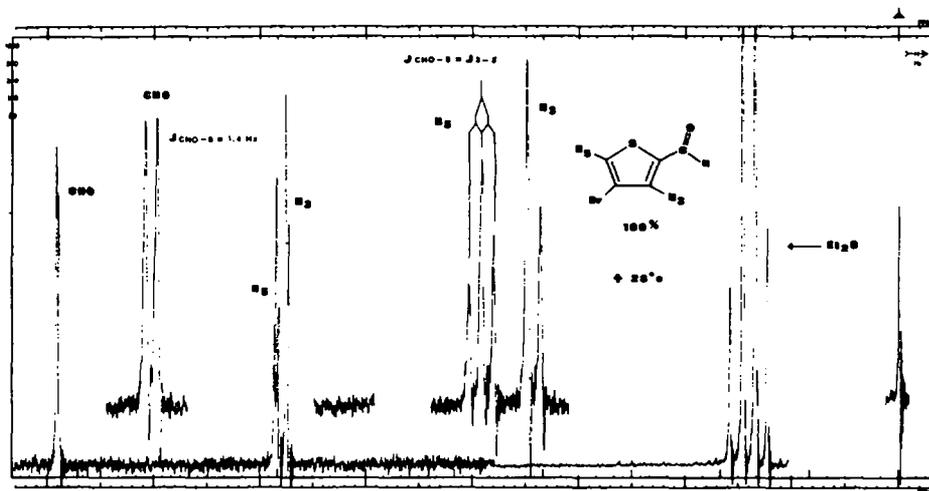


FIG. 1.

A température ordinaire, le proton aldéhydique se présente sous forme d'un doublet par couplage avec le proton 5 ($J_{\text{CHO}-5} = 1.4$ Hz). On observe aucune variation notable dans l'intensité et dans l'allure des signaux entre $+28^\circ$ et -75° . Les déplacements chimiques et les couplages sont répertoriés dans le Tableau I.

(b) *Formyl-2 bromo-4 furanne 4*. En solution dans l'éther éthylique, le composé **4** présente un spectre analysable au premier ordre.

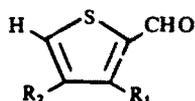
A température ordinaire ($+28^\circ$), on observe trois groupes de signaux: le signal du proton aldéhydique se présente sous forme d'un doublet situé à 9.58 ppm par couplage avec le proton H_5 ($J_{\text{CHO}-5} = 0.6$ Hz). Le signal du proton H_3 est un doublet situé à 7.26 ppm avec le couplage caractéristique $J_{3-5} = 0.8$ Hz. Le signal du proton H_5 est un quadruplet situé à 7.85 ppm qui possède les couplages $J_{\text{CHO}-5} = 0.6$ Hz et $J_{3-5} = 0.8$ Hz (Fig II).

A -60° on observe un élargissement des pics correspondants au proton aldéhydique et au proton H_3 .

A -71° la décoalescence des pics correspondants aux deux conformères est presque terminée (Fig III).

A -91° le ralentissement de la vitesse d'échange fait apparaître cinq groupes de signaux. Les pics aldéhydiques sont situés à 9.63 ppm et 9.80 ppm avec des pourcentages d'intensité d'environ 70% et 30% (déterminé par intégration). Le signal de plus faible intensité se trouve déblindé de 0.17 ppm par rapport au plus grand. Les signaux des protons H_3 des deux rotamères sont situés à 7.68 ppm et 7.87 ppm avec le même rapport d'intensité (30% et 70%) mais dans ce cas le signal le plus faible est blindé de 0.19 ppm par rapport au plus grand.

TABLEAU 1. DÉPLACEMENTS CHIMIQUES (ppm) ET CONSTANTES DE COUPLAGES (Hz) DE THIOPHÈNES SUBSTITUÉS, (d = doublet, t = triplet, q = quadruplet)

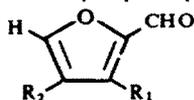


N°	R ₁	R ₂	H ₃	H ₄	H ₅	CHO	J (Hz)	temp.	Solvant
3	H	Br	7.72 d		7.81 t	9.86 d	$J_{\text{CHO}-5} = 1.4$ $J_{3-5} = 1.4$	28°	(C ₂ H ₅) ₂ O
3	H	Br	7.98 d		8.16 t	9.93 d	$J_{\text{CHO}-5} = 1.4$ $J_{3-5} = 1.4$	-71°	(C ₂ H ₅) ₂ O
5	COC ₂ H ₅	H		7.53 d	7.71 q	10.59 d	$J_{\text{CHO}-5} = 1.2$ $J_{4-5} = 5.05$	28°	CDCl ₃
6	OH	H		6.73 q	7.51 d	9.54 d	$J_{\text{CHO}-4} = 0.65$ $J_{4-5} = 5.2$	28°	CCl ₄
6	OH	H		6.86 d	7.87 q	9.88 d	$J_{\text{CHO}-5} = 0.85$ $J_{4-5} = 5.2$	28°	CD ₃ COCD ₃
6	OH	H		6.79 d	7.88 q	9.93 d	$J_{\text{CHO}-5} = 1.2$ $J_{4-5} = 5.2$	28°	DMSO

Le signal correspondant au proton H₅ est situé à 8.32 ppm. L'absence de dédoublement de ce pic est dû à son éloignement par rapport au groupement aldéhydique ce qui annule les effets d'anisotropie du carbonyle dans les deux conformations.

Le proton aldéhydique d'intensité relative 70% montre un couplage de 1 Hz alors que le proton aldéhydique situé à 9.80 ppm ne présente aucun couplage visible ($J < 0.2$ Hz) (Fig III; Tableau II).

TABLEAU 2. DÉPLACEMENTS CHIMIQUES (ppm) ET CONSTANTES DE COUPLAGES (Hz) DE FURANNES SUBSTITUÉS (d = doublet, q = quadruplet)



N°	R ₁	R ₂	H ₃	H ₄	H ₅	CHO	J (Hz)	temp.	Solvant	Confor- mère
4	H	Br	7.26 d		7.85 q	9.58 d	$J_{\text{CHO}-5} = 0.6$ $J_{3-5} = 0.8$	28°	(C ₂ H ₅) ₂ O	
4	H	Br	7.68 d		8.32 q	9.80 s	$J_{\text{CHO}-5} \approx 0.0$ $J_{3-5} = 0.8$	-91°	(C ₂ H ₅) ₂ O	<i>trans</i> 30%
4	H	Br	7.87 d		8.32 q	9.63 d	$J_{\text{CHO}-5} = 1$ $J_{3-5} = 0.8$	-91°	(C ₂ H ₅) ₂ O	<i>cis</i> 70%
7	COC ₂ H ₅	H		6.86 d	7.68 q	10.13 d	$J_{\text{CHO}-5} = 0.8$ $J_{4-5} = 1.9$	28°	CDCl ₃	

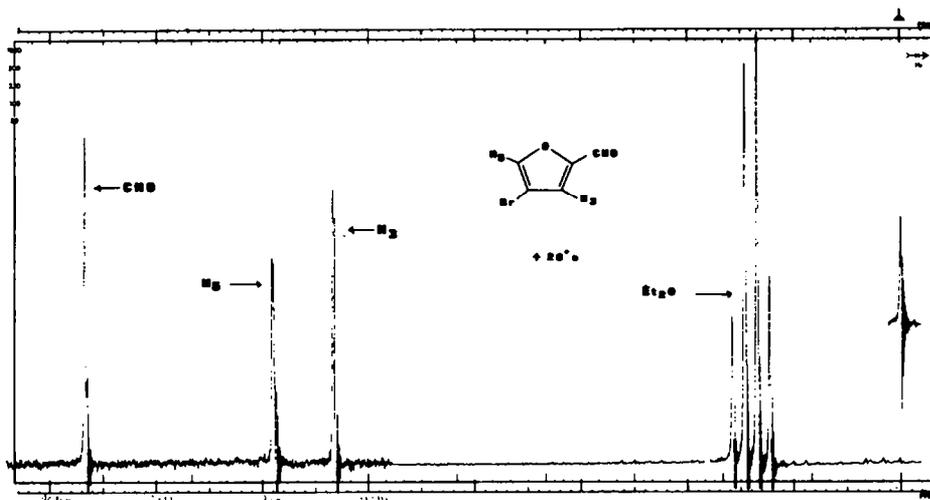


FIG. 2.

IV Interpretation des résultats

(a) *Conformation du formyl-2-bromo-4-thiophène 3*. L'absence de décoalescence à basse température des signaux de 3 montre que cet aldéhyde est figé dans une seule conformation qui est obligatoirement celle déterminée à l'état cristallin, c'est à dire la conformation 3 *cis*. La constante de couplage observée dans le spectre $J_{\text{CHO-H}_3} = 1.4$ Hz est donc bien stéréospécifique. On peut rapprocher ce résultat d'autres déterminations antérieures. En effet, par étude des moments dipolaires Lumbroso et l'un de nous¹⁶ ont montré qu'un grand nombre de formyl-2 thiophènes substitués possédaient

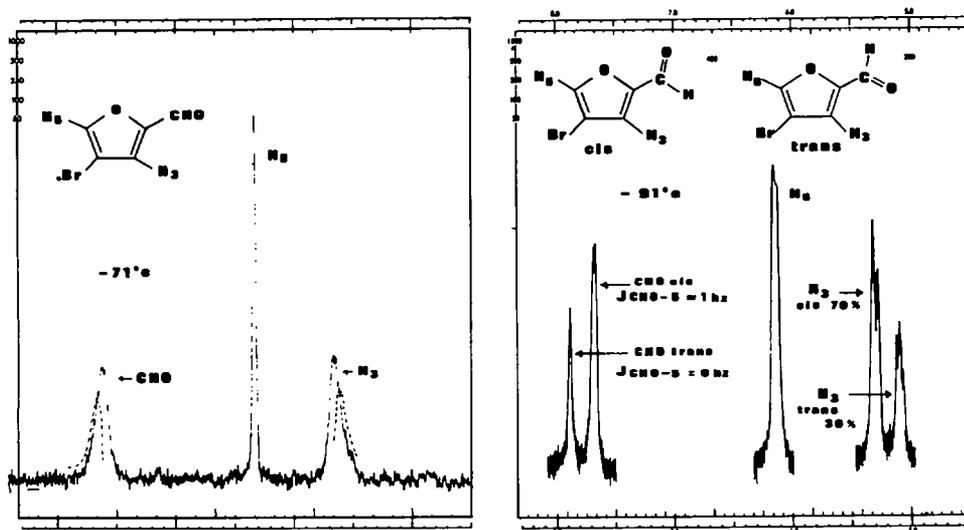
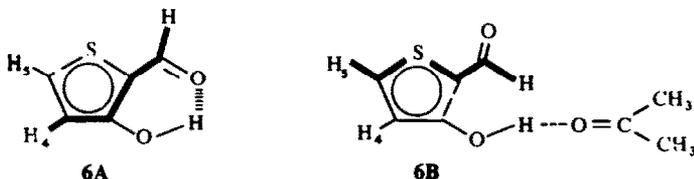


FIG. 3.

une conformation préférentielle *cis*. Certaines de ces constatations ont été confirmées en RMN par Martin en ce qui concerne le formyl-2 thiophène¹⁷ et par Roques pour un grand nombre d'aldéhydes thiophéniques substitués.¹⁸

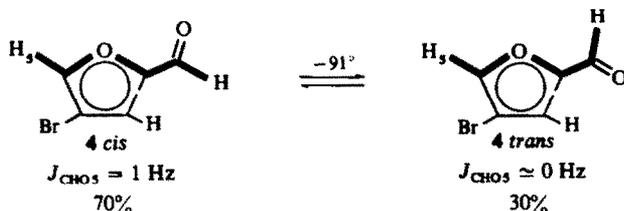
On constate en particulier une bonne concordance entre la détermination de la conformation préférentielle du formyl-2 propionyl-3 thiophène **5** par examen de son moment dipolaire¹⁶ et par RMN¹⁸ (Tableau I). Dans ce composé la conjugaison des deux carbonyles est prouvée par examen des déplacements chimiques qui suivent la règle d'additivité.¹⁹ La planéité du système impose pour des raisons stériques une disposition *cis* du groupement aldéhydique (le conformère admettant l'aldéhyde en position *trans* serait thermodynamiquement très défavorisé par l'existence de la forte répulsion entre les atomes d'oxygène chargés négativement). Or on observe bien une constante $J_{\text{CHO}-5} = 1.2 \text{ Hz}$ en accord avec la stéréospécificité de ce couplage.

Le seul exemple décrit de couplage antistéréospécifique en série thiophénique concernait le formyl-2 hydroxy-3 thiophène **6**.¹⁰ Ce composé présente un cycle de chélation **6A** imposant à l'aldéhyde une disposition *trans*.



Or la description du spectre de **6** dans l'acétone indiquait l'existence d'une constante $J_{\text{CHO}-5}$ qui se trouvait donc antistéréospécifique. Toutefois, l'acétone comme le DMSO sont des solvants relativement basiques qui peuvent rompre facilement les liaisons hydrogènes intramoléculaires à leur profit.²⁰ Nous avons donc effectué les spectres RMN de **6** dans un solvant apolaire le CCl_4 (Fig IV) et dans deux solvants polaires: acétone (Fig V) et DMSO. Le spectre en solution dans CCl_4 montre clairement l'existence d'un couplage $J_{\text{CHO}-4}$ parfaitement stéréospécifique, tandis que les spectres dans l'acétone et le DMSO montrent la présence d'un couplage $J_{\text{CHO}-5}$ en rapport avec la rupture du pont hydrogène. L'association de l'hydroxyle avec le solvant permet au groupement formyle de retrouver une disposition *cis* **6B** thermodynamiquement plus stable et une constante $J_{\text{CHO}-5}$ stéréospécifique (Tableau II).

(b) *Conformation du formyl-2 bromo-4 furanne 4*. Si nous reprenons l'hypothèse de départ selon laquelle le conformère le plus stable observé en RMN à basse température est également celui que l'on trouve à l'état cristallin, on doit attribuer au rotamère préférentiel la structure *cis*.



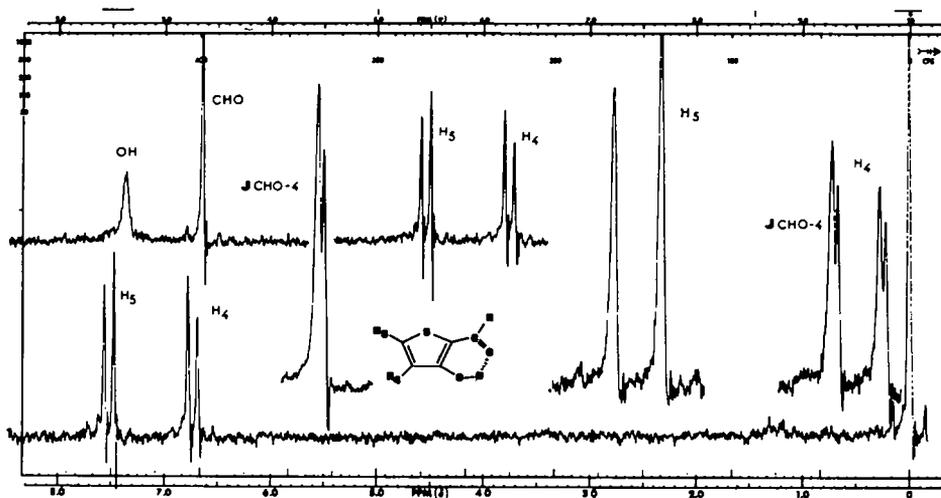


FIG. 4.

On retrouve alors pour le couplage $J_{\text{CHO-5}}$ les conditions imposées pour l'existence d'un couplage entre protons séparés par cinq liaisons, c'est à dire une disposition *trans-trans*.

Si on examine la température de décoalescence des signaux des deux rotamères 4 *cis* et 4 *trans* on constate qu'elle s'effectue entre -60° et -70° donc dans un domaine de température identique à celui observé dans la décoalescence du furfural. On peut donc en déduire en première approximation que la barrière de rotation doit être du même ordre dans les deux composés, ce qui est en rapport avec la faible perturbation électronique apportée par les halogènes en série hétérocyclique (équilibre entre les

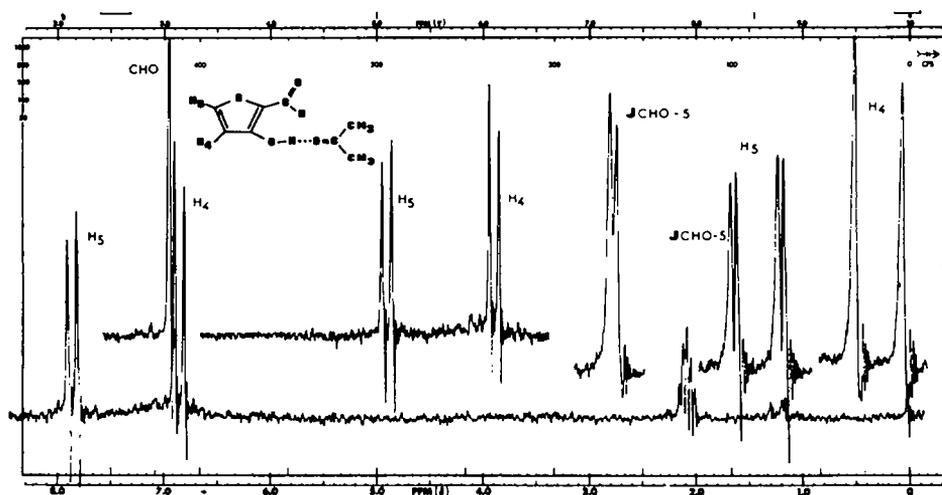
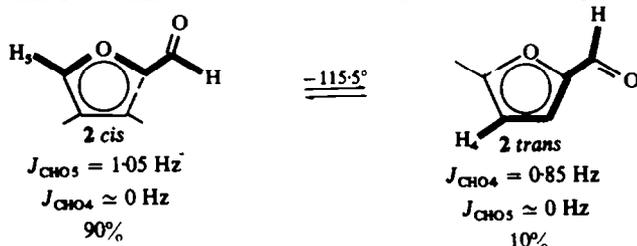
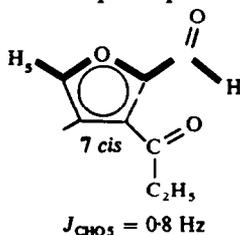


FIG. 5.

effets +M et -I). Etant donné l'absence d'empêchement stérique sur le groupement aldéhydique du brome placé en 4, on peut rapprocher les résultats observés pour 4 de ceux du furfural 2.⁸ Il en résulte que dans ce dernier l'attribution des structures des conformères déterminées à basse température est inexacte et doit être inversée. On trouve alors à -115° , 90% de forme 2 *cis* et 10% de forme 2 *trans* et des constantes de couplage $J_{\text{CHO}-5}$ et $J_{\text{CHO}-4}$ satisfaisant à la règle de la stéréospécificité :

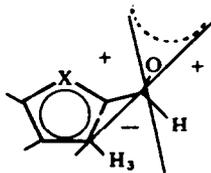


Ces résultats sont largement étayés par des mesures faites dans le laboratoire sur des composés furanniques synthétisés par Zaluski et Robba.²¹ On constate en particulier que, comme en série thiophénique, le formyl-2 propionyl-3 furanne 7, dont la forte conjugaison est prouvée par examen des déplacements chimiques des protons 4 et 5 présente une constante $J_{\text{CHO}-5} = 0.8 \text{ Hz}$ (Tableau II). Du fait de l'encombrement stérique du groupement propionyle ce couplage correspond au conformère 7 *cis* et est donc bien stéréospécifique.



Si on admet l'existence d'une stéréospécificité des couplages en série thiophénique et furannique il nous faut tenter d'expliquer trois points particuliers : les déplacements chimiques des protons aldéhydiques et des protons H_3 dans les conformères *cis* et *trans* du furfural et du bromo-4 formyl-2 furanne, l'absence d'équilibre conformationnel dans le cas de 3 et la prépondérance de la forme *cis* dans le cas de 4.

(c) *Etude des déplacements chimiques.* Considérons d'abord le proton H_3 . Dahlquist et Forsen⁸ ont effectué leurs attributions par examen des déplacements chimiques des protons H_3 dans les rotamères *cis* et *trans* du furfural en se basant sur l'anisotropie du carbonyle selon Jackmann.⁹ Ceci amenait normalement à attribuer le signal le plus déblindé au conformère 2 *trans* en raison de la proximité spatiale du carbonyle et du proton H_3 . Toutefois, d'après Karabatsos,²² il semble que le cône d'anisotropie du carbonyle présente plutôt la forme suivante :



Dans ces conditions, le proton le plus déblindé se trouve donc dans l'axe du carbonyle (conformères *2 cis* et *4 cis*). Ceci a été confirmé récemment²³ et en particulier en série thiophénique²⁴ par examen du déplacement chimique des protons H₂ dans l'acétyl-3 méthyl-4 thiophène et dans certaines thienocyclénones. Il paraît donc normal que le proton H₃ des conformères *2 cis* et *4 cis* résonne à un champ plus faible que dans les conformères *2 trans* et *4 trans*.

En ce qui concerne les protons aldéhydiques, la différence de déplacement chimique observée entre les formes *2 cis* et *2 trans* pour le furfural et *4 cis* et *4 trans* pour le formyl-2 bromo-4 furanne est due à leur disposition spatiale différente par rapport au cycle furannique.

Les deux facteurs les plus importants modifiant la constante d'écran de ces protons dans les deux conformères est leur voisinage avec l'atome d'oxygène intracyclique et la distance qui les sépare du centre du cercle que parcourent les six électrons délocalisés du furanne. Il semble que l'on peut négliger le premier facteur qui est sans doute très faible devant la contribution paramagnétique de l'effet de cycle. Nous nous intéresserons donc uniquement à ce dernier.

La modification de la constante d'écran σ due au courant de cycle a pour valeur selon l'approximation de Pople pour le benzène.²⁵

$$\sigma_{\text{H}} \text{ "courant de cycle"} = - \frac{e^2 a^2}{2mc^2 R^3}$$

avec a = rayon du cycle

R = distance du centre du cycle au proton considéré.

En se servant des angles et distances de liaisons trouvées aux RX, on peut construire pour le furanne un cercle de rayon $a = 1.18 \text{ \AA}$ passant par les cinq sommets du cycle (Fig VI).

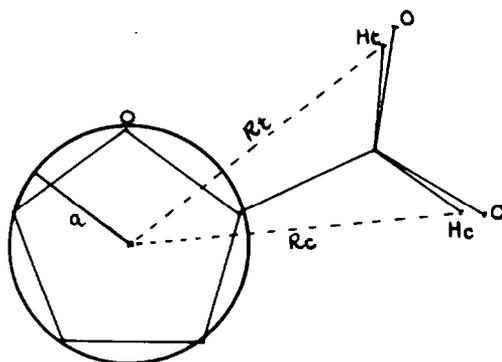


FIG. 6

La distance R à ce centre sera pour les protons des différents conformères :

<i>cis</i> 2 et 4	$R_c = 3.27 \text{ \AA}$
<i>trans</i> 2 et 4	$R_t = 3.02 \text{ \AA}$

On obtient ainsi deux valeurs de σ due à l'effet de cycle :

$$\begin{aligned}\sigma_{cis} &= -0.56 \cdot 10^{-6} \\ \sigma_{trans} &= -0.71 \cdot 10^{-6}\end{aligned}$$

La différence entre ces deux valeurs, $-0.15 \cdot 10^{-6}$ est de l'ordre de celle trouvée expérimentalement ($-0.17 \cdot 10^{-6}$ *), avec un déblindage plus important pour les protons des formes *trans* situés plus près du centre du cycle.

Ces résultats sont évidemment très approximatifs puisqu'ils ne tiennent pas compte de la modification de la forme du nuage électronique provoquée par la conjugaison et qu'ils supposent le furanne identique au benzène. Toutefois, ils mettent en évidence le déblindage plus important des protons des formes *trans* ce qui est en rapport avec nos attributions.

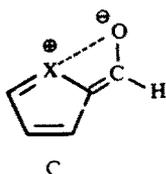
D'autre part ils sont étayés par les valeurs des déplacements chimiques† des protons aldéhydiques de **6A** ($\delta = 9.54$ CHO *trans*) et **6B** ($\delta = 9.88$ CHO *cis* (Tableau I).

(d) *Conformations des aldéhydes hétérocycliques*. La valeur de la barrière de rotation des formyl-2 pyrrole, formyl-2 furanne⁸ et formyl-2 thiophène²⁶ est du même ordre (10 à 11 kcal/mole). La différence entre les énergies des conformères *cis* et *trans* est de l'ordre de 1 kcal/mol dans les deux derniers aldéhydes.²⁶

La barrière de rotation dans le benzaldéhyde a pour valeur 7.9 kcal/mole, ce qui rend bien compte de l'accroissement de la conjugaison quand on passe du benzène aux hétérocycles pentagonaux.

Toutefois la différence est beaucoup trop importante pour être expliquée uniquement en termes de conjugaison. Il semble que l'un des facteurs essentiel de cette augmentation soit dû à des interactions entre le carbonyle aldéhydique et l'hétéroatome du cycle.

Les charges nettes portées par les hétéroatomes obtenues par un calcul SCF sont de -0.30 pour l'oxygène furannique et $+0.13$ pour le soufre du thiophène.²⁷ Or la conjugaison d'un carbonyle avec l'hétérocycle amène d'une part une forte charge négative sur l'oxygène aldéhydique et d'autre part une charge positive sur l'hétéroatome intracyclique due à la forme mésomère C.



Le soufre du cycle thiophénique possède au départ une charge positive qui se trouve augmentée par la participation de la forme mésomère C. Il en résulte une forte interaction $S^+ \dots O^-$ expliquant la prépondérance des conformères *cis* des aldéhydes thiophéniques.

* Valeur légèrement inférieure à la valeur réelle correspondant à l'absence d'échange.

† Les déplacements chimiques des protons aldéhydiques ne sont pratiquement pas influencés par les effets de solvant.

Dans le cas du furanne, moins aromatique, il existe sans doute un équilibre entre la répulsion due aux charges négatives portées par les atomes d'oxygène et l'attraction due à la participation d'un schéma C. Cette dernière interaction est sans doute légèrement supérieure et explique la stabilisation du conformère *cis* à basse température. Si cette interprétation est correcte, ce qui paraît justifié par la faible différence d'énergie entre les deux rotamères (≈ 1 kcal/mole), et compte tenu de la force de conjugaison voisine des formyl-2 thiophène et furanne, la différence d'énergie entre les deux rotamères *cis* et *trans* dans la série du thiophène devrait être largement supérieure à celle observée dans le furanne.

Puisque les interactions entre l'oxygène du carbonyle et l'hétéroatome semblent imposer la conformation de l'aldéhyde, elles devraient diminuer avec la distance. On observe en effet, que d'après les moments dipolaires la conformation du formyl-3 thiophène est un mélange de 75% de conformère *cis* et 25% de *trans* et que d'après des constatations préliminaires le formyl-3 furanne semble être majoritairement sous forme *trans*.²⁸

Dans ce dernier cas, la diminution de conjugaison des substituants en 3 en abaissant la proportion des formes mésomères de type C ne laisse subsister pratiquement que la force de répulsion.

L'importance des interactions électrostatiques entre l'oxygène aldéhydique et un hétéroatome intracyclique est également mise en évidence dans la formyl-2 pyridine de conformation presque entièrement *trans*.^{1,29} à cause de la répulsion entre le doublet de l'azote et l'oxygène. La formyl-3 pyridine où l'aldéhyde est plus éloigné de l'azote est un mélange des rotamères *cis* et *trans* dans les proportions t/c = 2.3.^{1,29}

Par contre le formyl-2 pyrrole possède une conformation entièrement *cis* en rapport avec une interaction $O^- \cdots N^+$ accentuée par un cycle de chélation possible entre l'oxygène aldéhydique et l'hydrogène lié à l'azote.¹

V Conclusion

Il existe donc d'après cette étude un stéréospécificité des couplages lointains en série thiophénique et furannique comme elle existe en série benzénique. Le signe de ces couplages est positif et on attribue leur mécanisme à une transmission $\sigma - \sigma$.³⁰ Ces constatations permettent d'envisager l'analyse conformationnelle des aldéhydes furaniques et thiophéniques substitués par examen des variations de la valeur du couplage stéréospécifique.

Toutefois, dans un premier temps, il semble que ces déterminations devraient être limitées aux structures planes car les torsions du groupement formyle ne semblent pas toujours affecter fortement la grandeur du couplage.³¹ Ceci s'explique selon Bell *et al.* par la participation à la transmission de ce couplage d'une contribution $\sigma - \pi$.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur appareils Varian A60 (60 MHz) ou H100 (100 MHz). Les à basse température ont été effectuées à 60 MHz avec une sonde à température variable et contrôlée Varian V-6031. La détermination des températures a été faite en mesurant l'écart entre les signaux de l'OH et du CH₃ du MeOH après calibration. La précision est de l'ordre de $\pm 1^\circ$. Les spectres de RMN ont été enregistrés à la vitesse de 0.10 ou 0.20 Hz/sec et les agrandissements à l'échelle 1 ou 2 Hz/cm. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm par rapport au TMS utilisé en référence interne. La concentration employée est de 20 mg de soluté pour 0.5 ml de solvant.

Les différents composés utilisés dans cette étude ont été synthétisés selon les méthodes décrites : formyl-2 bromo-4 thiophène,³² formyl-2 bromo-4 furanne,³³ formyl-2 propionyl-3 thiophène,³⁴ formyl-2 propionyl-3 furanne,²¹ formyl-2 hydroxy-3 thiophène.¹⁰

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ G. J. Karabatsos and F. M. Vane, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3886 (1963)
- ² S. Sternhell, *Quart. Rev.* **23**, 236 (1969)
- ³ S. Forsen and B. Akermark, *Acta Chem. Scand.* **17**, 1712 (1963)
- ⁴ L. Felloni and F. Pulidori, *Ann. Chim. (Italie)* **51**, 1027 (1961)
- ⁵ K. E. Colderbank and R. J. W. Lefevre, *J. Chem. Soc.* **8**, 1462 (1949)
- ⁶ C. Pigenet, J. P. Morizur, Y. Pascal and H. Lumbroso, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 361 (1969)
- ⁷ F. A. Miller, W. G. Fateley and R. E. Witkowski, *Spectrochim. Acta*, **23 A**, 891 (1967)
- ⁸ K. I. Dahlquist and S. Forsen, *J. Phys. Chem.* **69**, 1760, 4062 (1965)
- ⁹ L. M. Jackmann, *Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry*, Ch. 7, Pergamon Press, Oxford (1959)
- ¹⁰ S. Gronowitz and A. Bugge, *Acta Chem. Scand.* **20**, 261 (1966)
- ¹¹ R. A. Pethrick and E. Wyn-Jones, *Quart. Rev.*, 301 (1969)
- ¹² S. Mizushima, *Structure of Molecules and Internal Rotation*, Academic Press, New York (1954)
- ¹³ N. Sheppard, *Adv. Spectroscopy*, **1**, 288 (1959)
- ¹⁴ C. Riche, *D.E.S. de Sciences*, Fac. Sciences, Paris
- ¹⁵ C. Riche, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, à paraître
- ¹⁶ H. Lumbroso, D. M. Bertin, M. Robba and B. Roques, *C. R. Acad. Sci., Paris* **262 C**, 36 (1966)
- ¹⁷ M. L. Martin, C. Andrieu and G. J. Martin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 698 (1968)
- ¹⁸ B. Roques, *Thèse de Doctorat ès-sciences*, Paris (1968) C.N.R.S., A.O.-2-333
- ¹⁹ S. Gronowitz, *Advances in heterocyclic chemistry*, Vol. 1, pp. 6, 78. Academic Press, New York (1963)
- ²⁰ I. D. Rae, *Canad. J. Chem.* **46**, 2589 (1968)
- ²¹ M. C. Zaluski, M. Robba and M. Bonhomme, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1970), à paraître
- ²² G. J. Karabatsos, G. C. Sonnichsen, N. Hsi and D. J. Fenoglio, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 2864 (1965)
- ²³ Gurudata and J. B. Stothers, *Canad. J. Chem.* **47**, 3515 (1969)
- ²⁴ D. Cagniant, P. Cagniant and G. Merle, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3816 (1968)
- ²⁵ J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **24**, 1111 (1956)
- ²⁶ R. A. Pethrick and E. Wyn-Jones, *J. Chem. Soc. A*, 713 (1969)
- ²⁷ D. J. Clark, *Tetrahedron* **24**, 2663, 3285 (1968)
- ²⁸ M. C. Zaluski, *Thèse de Doctorat ès-sciences*, Paris (1970)
- ²⁹ J. Barassin, G. Queguiner and H. Lumbroso, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4707 (1967)
- ³⁰ S. Forsen, T. Alm, B. Gestblom, S. Rodmar and R. A. Hoffman, *J. Mol. Spectrosc.* **17**, 13 (1965)
- ³¹ C. L. Bell, S. S. Danyluk and T. Schaefer, *Canad. J. Chem.* **47**, 3529 (1969)
- ³² Y. L. Goldfarb, Y. B. Vol'kenstein and B. V. Lopatin, *Zh. Obshch. Khim.*, **34**, 969 (1964)
- ³³ M. Robba and M. C. Zaluski, *C. R. Acad. Sci., Paris* **268 C**, 1884 (1969)
- ³⁴ M. Robba, B. Roques and Y. le Guen, *Bull. Soc. Chim., Fr.*, 4220 (1967)