

SUBSTITUTIONS ELECTROPHILES SUR LES HETEROCYCLES PENTAGONAUX—II¹

ROLE DES FACTEURS STERIQUES DANS LES REACTIONS D'ACYLATION DU PHENYL-2 METHYL-5 THIOPHENE

J. P. GIRAULT†, P. SCRIBE et G. DANA*

Laboratoire de chimie organique structurale, Université Paris VI, 8, rue Cuvier, 75005 Paris

(Received in France 22 July 1972; Received in the UK for publication 25 September 1972).

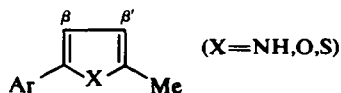
Résumé—L'orientation des réactions d'acylation sur les pôles β et β' du phényl-2 méthyl-5 thiophène permet de mettre en évidence l'antagonisme des effets stériques et électroniques sur un tel substrat. La régiospécificité de la réaction peut alors être contrôlée par un choix judicieux des conditions de la réaction, (notamment le catalyseur et le solvant), ce qui rend possible la synthèse sélective des diverses cétones attendues.

Discussion des mécanismes et des propriétés spectroscopiques.

Abstract—Antagonism of steric and electronic effects is shown by the orientation on the β and β' reaction sites of 2-phenyl 5-methyl thiophene in acylation reactions. The regiospecificity of the reaction can be controlled by the appropriate choice of catalyst and solvent which allows selective synthesis of the expected ketones.

Mechanism and spectroscopic properties are discussed.

Dans une précédente note,¹ nous avons souligné combien l'orientation des réactions d'acylation sur les pôles β ou β' des substrats ci-dessous est fluctuante selon la nature des agents acylants, des catalyseurs, et des solvants utilisés.



Dans le but d'évaluer l'importance des différents facteurs qui déterminent l'orientation de ces réactions, nous examinerons dans le présent mémoire, le comportement d'un substrat particulier 1 (X=S, Ar=Ph) vis à vis de divers agents acylants.

En effet, selon le choix du réactif électrophile, le phényl-2 méthyl-5 thiophène 1, conduit à deux composés carbonylés en β , 2 ou en β' , 3 en proportions variables.

Nous montrerons également l'importance du choix du catalyseur et du solvant sur l'orientation de la réaction.

RESULTATS

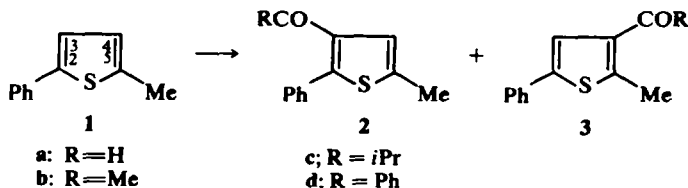
Rôle du catalyseur et de l'encombrement stérique de l'agent acylant sur l'orientation de la réaction

Sauf avec R=t-Bu, nous avons effectivement obtenu dans tous les cas étudiés (R=H, Me, i-Pr, Ph) un mélange de deux dérivés carbonylés auxquels nous avons attribué les structures 2 ou 3 par étude des propriétés spectroscopiques ou par identification avec un produit connu (partie expérimentale).

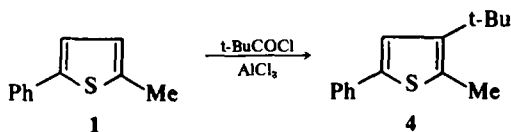
Les cétones de type 2 et 3 sont aisément séparables par cristallisation ou par CPV sur une colonne de silicone S.E. 30. La composition du mélange réactionnel, dosé par RMN et CPV, est indépendante du taux de conversion des réactifs et aucun produit secondaire, ni résine n'ont été observés. En outre chacune des cétones isomères pures est stable dans le milieu réactionnel, la réaction est donc sous contrôle cinétique.

L'acylation par le chlorure de pivaloyl (R=t-Bu) conduit à un composé unique dont le spectre IR, et la formule brute montrent qu'il ne comporte pas de groupe carbonyle; le spectre UV, comparable à celui du produit de départ 1 et le spectre de RMN montrent qu'il s'agit du dérivé alcoylé en 4, 4. Ce comportement anormal du chlorure de pivaloyl

†Ce mémoire constitue une partie de la thèse de Doctorat es-sciences physiques de M. J. P. Girault.



est connu mais n'est pas général.² Il semble se produire lorsque le carbure aromatique antagoniste n'est pas assez réactif pour piéger avant sa décomposition, le complexe électrophile formé par action de AlCl_3 et $t\text{-BuCOCl}$.



Les résultats mentionnés dans le Tableau 1 ont été obtenus dans des conditions standard, en utilisant CH_2Cl_2 comme solvant. Nous avons utilisé en particulier un mélange environ équimolaire des trois réactifs.

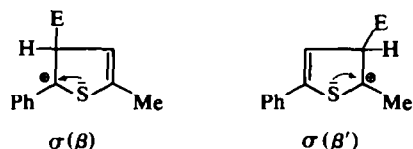
Si l'on examine les résultats obtenus en utilisant AlCl_3 comme catalyseur, on observe une augmentation régulière dans la formation de la cétone 3 par rapport à 2 lorsque le groupe R devient plus volumineux; le groupe Ph réagit à peu près comme $i\text{-Pr}$. Nous avons mentionné pour mémoire le cas où $\text{R} = t\text{-Bu}$ bien qu'il s'agisse d'une alcoylation et non d'une acylation: le résultat obtenu est en effet cohérent avec l'idée que le réactif électrophile présente dans ce cas un encombrement maximum. Il apparaît donc que la pôle β' est plus accessible au point de vue stérique que le pôle β .

La même observation globale peut être faite dans le cas du deuxième catalyseur utilisé, SnCl_4 , en ce qui concerne les trois premiers cas. On remarque de plus que, par rapport au résultat correspondant

avec AlCl_3 , la forme 3 est obtenue de façon plus importante. On sait en effet que SnCl_4 donne par addition avec les agents acylants utilisés un complexe électrophile présentant un volume moléculaire supérieur à celui du réactif formé par action de AlCl_3 .³ Les interactions stériques sont donc accrues par rapport au cas de AlCl_3 , ce qui favorise l'orientation de la réaction vers le pôle β' , moins encombré.

En revanche, SnCl_4 ne donne pas de complexe d'addition avec le chlorure de benzoyle qui se comporte alors comme un réactif peu encombrant.⁴ En ce qui concerne le chlorure de pivaloyle la gêne stérique est si importante que la réaction, déjà lente dans le cas c ($\text{R} = i\text{-Pr}$), devient entièrement empêchée (essais négatifs à 80° pendant 18 h).

En conclusion, on peut dire que, en l'absence d'une gêne stérique importante introduite par le réactif électrophile, le pôle β , voisin du Ph, est le site le plus réactif de la molécule. Ceci est interprétable en admettant que l'état de transition de la réaction ressemble fortement à l'un ou l'autre des complexes σ suivants:



Le complexe $\sigma(\beta)$ dans lequel la charge \oplus est délocalisée sur le Ph est plus stable que $\sigma(\beta')$ stabilisé seulement par l'hyperconjugaison du

Tableau 1.

R=	Catalyseur*	Agent acylant	% isomère 2		% isomère 3		Taux de conversion %	
			SnCl_4	AlCl_3	SnCl_4	AlCl_3	SnCl_4	AlCl_3
a H—	SnCl_4	$\text{Cl}_2\text{CH—OMe}$	80		20		80	
	AlCl_3	$\text{Cl}_2\text{CH—OMe}$		89		11		80
b Me—	SnCl_4	Ac_2O	23		77		95	
	AlCl_3	Ac_2O		84		16		20
c $i\text{-Pr}$	SnCl_4	RCOCl	11		89		20	
	AlCl_3	RCOCl		39		61		20
t-Bu	SnCl_4	RCOCl	—		—		0	
	AlCl_3	RCOCl		(0)		(100)†		(60)†
d Ph—	SnCl_4	RCOCl	75		25		75	
	AlCl_3	RCOCl		37		63		20

*Température ambiante, pendant 90 min pour AlCl_3 et 18 h pour SnCl_4 .

†Réaction anormale (voir texte).

méthyle. L'énergie d'activation correspondante sera donc plus faible sauf si les interactions stériques $\text{Ph} \leftrightarrow \text{E}^+$ deviennent excessives et de ce fait orientent la réaction vers le côté le plus dégagé de la molécule. La réaction passe alors d'un contrôle par les effets électroniques à un contrôle par les effets stériques, et dans le cas présent ces deux effets apparaissent antagonistes.

Il faut ici faire deux remarques importantes concernant la nature de l'agent acylant et de la quantité de catalyseur employée.

(a) Des essais d'acétylation effectués avec le chlorure ou avec l'anhydride acétique ont montré que, dans un solvant donné (benzène) et pour un catalyseur donné (SnCl_4 ou AlCl_3), le cours de la réaction n'est pas modifié (même degré d'avancement, même composition du mélange des cétones 2 et 3). Dans le cas particulier de la formylation, signalons que le réactif de Vilsmeier et Haack ne donne lieu à aucune réaction, même dans le diméthylformamide à 120° .¹

(b) Nous avons utilisé systématiquement un rapport molaire constant en catalyseur. En effet avec une quantité double de AlCl_3 , le rapport des isomères 3/2 décroît notablement. Ainsi pour $\text{R}=\text{i-Pr}$, nous avons obtenu, dans le CH_2Cl_2 à 23° , les résultats suivants:

$$\frac{\text{AlCl}_3}{\text{RCOCl}} = 1 \quad 39\% \text{ isomère } 2c + 71\% \text{ isomère } 3c \text{ (Rdt } 20\%)$$

$$\frac{\text{AlCl}_3}{\text{RCOCl}} = 2 \quad 60\% \text{ isomère } 2c + 40\% \text{ isomère } 3c \text{ (Rdt } 75\%)$$

Ces modifications pourraient être mises en relation avec la formation éventuelle d'un cétène conformément à des observations effectuées dans des circonstances analogues.⁵

Rôle du solvant

Nous avons comparé principalement le benzène et le CH_2Cl_2 . Le sulfure de carbone donne des résultats intermédiaires, généralement voisins de ceux du CH_2Cl_2 .

D'une façon générale, l'utilisation du benzène favorise la formation de la cétone 3 (Tableau 2).

Ces variations sont interprétables par la solvata-tion du complexe électrophile par des molécules de benzène. Il en résulte alors une augmentation de son volume moléculaire, qui favorise la réaction du côté le plus accessible de la molécule.

Nous avons essayé d'accentuer cet effet en utilisant le mésitylène comme solvant dans une réaction d'acétylation. Les interactions solvant-complexe électrophile deviennent telles que la réaction principale n'est plus observée. Il semblerait même qu'elle se porte sur le solvant.

CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons mis en évidence l'antagonisme des effets stériques et élec-

Tableau 2.

R	Catalyseur	Agent acylant	% d'isomère 3	
			Benzène	CH_2Cl_2
a: H	SnCl_4	$\text{Cl}_2\text{CHOCH}_3$	20	20
	SnCl_4	Ac_2O	88	77
b: Me	AlCl_3	Ac_2O	28	16
	SnCl_4	i-PrCOCl	95	89
c: i-Pr	AlCl_3	i-PrCOCl	73	61
	SnCl_4	PhCOCl	27	25
d: Ph	AlCl_3	PhCOCl	75	63

troniques contrôlant l'orientation des réactions d'acylation sur les pôles β et β' du phényl-2 méthyl-5 thiophène.

Il faut souligner que cet antagonisme peut être mis à profit pour orienter à volonté et très efficacement la réaction dans un sens ou dans l'autre par un choix judicieux des conditions expérimentales.

Exemples:

Acétylation par SnCl_4 dans le benzène:

88% d'isomère 3b

Acétylation par AlCl_3 dans CH_2Cl_2 :

84% d'isomère 2b

Benzoylation par SnCl_4 dans le benzène:

75% d'isomère 2d

Benzoylation par AlCl_3 dans CH_2Cl_2 :

75% d'isomère 3d

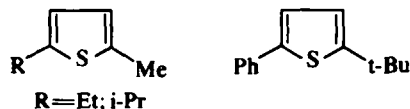
Isobutyrylation par SnCl_4 dans le benzène:

95% d'isomère 3c

Isobutyrylation par AlCl_3 dans CH_2Cl_2 :

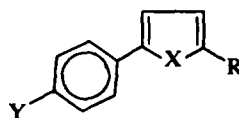
60% d'isomère 2c

Une telle possibilité d'orientation n'existe probablement pas avec des substrats comme



les effets concordant à orienter la réaction vers le même pôle.

L'étude détaillée de chacun des deux effets pris séparément est en cours sur des substrats du type



par variation de chacun des substituants Y ou R.

En ce qui concerne le mécanisme de la substitution électrophile, nous avons pu interpréter les phénomènes observés en attribuant à l'état de transition de la réaction une structure voisine du complexe σ de Wheland. En effet on peut admettre⁶ une telle structure en raison de la faible réactivité du substrat thiophénique 1. Cette faible réactivité est révélée par la réaction de formylation de Vilsmeier et Haack (essais négatifs, même à 120°) ou par la réaction avec le chlorure de pivaloyl (perte du CO).

Les intéressantes propriétés spectroscopiques des cétones isomères obtenues, seront discutées dans la partie expérimentale.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres RMN ont été effectués sur un spectrographe Varian A-60 (TMS en référence interne, échelle δ) en solution à 10% dans CDCl_3 ou CCl_4 . Les points de fusion sont non corrigés. Tous les composés pour lesquels le mot "Analyse" est indiqué, suivi d'une formule moléculaire explicite, ont fourni des résultats analytiques correspondant à la formule à $\pm 0.2\%$ au plus pour C et H et à $\pm 0.4\%$ pour S.

Les formules brutes ont été déterminées par analyse et (ou) par spectrographie de masse (SM) à basse énergie (7.5 eV) (spectrographe Hitachi Perkin-Elmer RMU-6E.MS).

Les dosages par chromatographie gazeuse ont été effectués sur un appareil Varian Hi-fi 1200 à détecteur à ionisation de flamme avec une colonne de 3m à 15% de silicone SE-30 sur chromosorb W. L'étalonnage de l'appareil étant réalisé par injection de mélanges synthétiques des produits de réaction.

Les spectres UV ont été enregistrés sur un appareil Spectralux à double faisceau (S.A.F.A.S., Monaco).

Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer 137G (polystyrène en référence) en film liquide ou en solution à 10% dans CCl_4 ou CHCl_3 .

Préparation du phényl-2 méthyl-5 thiophène 1. Par cyclisation en présence de P_2S_5 de la phénacyl-acétone suivant la méthode de Paal⁷ (Tableau 3).

Technique d'acylation. Nous avons invariablement utilisé le mode opératoire consistant à ajouter lentement le catalyseur (AlCl_3 ou SnCl_4) à une solution de 0.5 g du thiophène 1 (2.88 mM) et de l'agent acylant (gem.dichloro diméthyl éther,⁸ chlorure d'acide ou anhydride 3 mM) dans 10 ml du solvant choisi. Le tout est agité vigoureusement à la température de 20–23°, (18 h pour SnCl_4 cas b, c, d, 4 h pour a et 1 h 30 pour AlCl_3 dans tous les cas). Le mélange réactionnel est ensuite hydrolysé puis la phase organique est traitée de façon habituelle et le produit brut de la réaction est analysé par CPV. Les produits sont purifiés soit par cristallisation fractionnée soit par CPV préparative sur un appareil Varian Areograph A-90 avec une colonne de 1.5 m à 30% de silicone SE-30 sur chromosorb W.

Classification des cétones en deux séries et attribution des structures. Les deux cétones formées au cours de l'acylation peuvent être identifiées par leurs propriétés physiques qualitatives (cristallisation, temps de rétention en CPV) et leurs structure démontrées par leurs propriétés spectroscopiques, bien différenciées et typiques.

L'expérience montre que les deux cétones isomères (initialement identifiées par leurs propriétés spectro-

scopiques) sortent toujours dans le même ordre en CPV sur colonne de silicone SE-30: c'est toujours l'isomère 3 qui a le temps de rétention le plus long. De plus cet isomère cristallise généralement (sauf pour $\text{R}=\text{i-Pr}$) dans le mélange brut des deux cétones, même lorsqu'il n'est pas prédominant. C'est ainsi que Demerseman⁹ a isolé l'isomère 3d ($F = 129^\circ$) présent à peu près à 40% dans un mélange obtenu en utilisant CS_2 comme solvant et AlCl_3 comme catalyseur. Il a démontré sa structure par voie chimique.⁹ Cette référence confirme les structures attribuées par examen des spectres de RMN.

La comparaison des spectres de RMN permet de mettre en évidence quatre arguments concordants pour l'attribution des structures (Tableau 3).

(a) existence d'un couplage $J_{\text{H(4)CH}_3(5)} = 1.2 \text{ Hz}$ pour les isomères 2 (couplage de type allylique ⁴J), alors que $J_{\text{H(3)CH}_3(5)} \approx 0$ pour les isomères 3 (couplage ⁶J).^{10a}

(b) déplacement chimique du méthyle en 5. L'alternance des charges due à la conjugaison du carbonyle avec la double liaison 4–5 dans l'isomère 3 produit un déblindage supplémentaire du méthyle en 5 et son déplacement vers les bas champs (également effet d'anisotropie possible du carbonyle voisin), alors que pour les cétones 2, il continue d'apparaître à la même position que dans le produit de départ.^{10b}

(c) déplacement chimique des protons du groupe COR.

Ces protons apparaissent à champs plus haut pour les isomères 2 que pour les isomères 3. Ceci est à mettre en rapport avec la déconjugaison des cycles observable en UV (voir plus loin) pour les isomères 2. La présence du groupe volumineux RCO en ortho du phényle oblige ce dernier à adopter une position perpendiculaire au thiophène donc à orienter son axe vers le groupe RCO.

(d) Dans les isomères 2 le phényle apparaît toujours sous forme d'un singulet fin alors que pour les isomères 3 il apparaît sous forme d'un massif large. Ceci peut être également mis en rapport avec la déconjugaison des deux cycles dans les isomères 2.

L'étude des spectres UV confirme les attributions précédentes. Chacune des cétones formées du type 2 ou 3 constitue un chromophore croisé de nature différente. Dans les cétones du type 2 le carbonyle est conjugué à un système styrénique. Au contraire, dans les cétones du type 3, le carbonyle est conjugué à une double liaison. Donc dans le premier cas nous avons un chromophore croisé où le groupe styrène est en position d'épiconjugaison; dans le deuxième cas, c'est seulement la double liaison qui est épiconjuguée et le carbonyle n'est pas conjugué au groupe styrène.

Il est donc normal que les cétones 3 présentent un spectre UV voisin de celui du produit de départ et que les cétones 2 soient des systèmes plus conjugués. On vérifie que les cétones 2 présentent une première bande vers 300 nm et les cétones 3 vers 285 nm seulement. Le léger déplacement hypsochrome de cette dernière bande par rapport au carbure de départ peut être attribué à l'effet attracteur du groupe COR (inverse du t-Bu dans 4).

De façon apparemment paradoxale la valeur observée pour ϵ de la cétone 2 est plus faible que pour 3 (aussi bien entre les premières bandes qu'entre les secondes). Ceci tient évidemment à l'empêchement stérique de conjugaison (entre les deux cycles d'une part, entre le thiophène et le carbonyle d'autre part) existant dans les cétones 2.

Nous avons ainsi obtenu:

formyl-3 phényl-2 méthyl-5 thiophène 2a. Analyse, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{OS} = 202$; SM (70 eV): 202(M^+)(100); 201(M-1)(96); 173(M-29)(44).

Tableau 3. Description des dérivés du phényl-2 méthyl-5 thiophène (I)

composés	état physique	formule brute	$\nu_{\text{C=O}} \text{ cm}^{-1}$	$\lambda \text{ nm } (\epsilon)$	δ en ppm	
1	F = 49-51° (EtOH)	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{S} = 174^a$	—	290.5(17000) cyclohexane	$\delta\text{H}(3) = 7.03, \text{d},$ $\delta\text{H}(4) = 6.64, \text{sp},$ $\delta\text{CH}_3(5) = 2.49, \text{d},$	$J_{\text{H}(3)\text{H}(4)} = 3.5 \text{ Hz}$ $J_{\text{H}(4)\text{CH}_3(5)} = 1.1 \text{ Hz}$ (CCl_4)
4	liq.	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{S} = 230^b$	—	296(13850) cyclohexane	$\delta\text{H}(3) = 7.10, \text{s},$ $\delta\text{CH}_3(5) = 2.50, \text{s},$ $\delta\text{CH}_2(\text{t-Bu}) = 1.33, \text{s},$	(CCl_4)
2a R=H	liq.	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{OS} = 202^{a,b}$	1678	308.5(6150) 262.5(9280) 239(16900) EtOH	$\delta\text{H}(4) = 7.25, \text{m},$ $\delta\text{CH}_3(5) = 2.52, \text{d},$ $\delta\text{CHO} = 9.80, \text{d},$ $\delta\Phi = 7.48, \text{s},$	$J_{\text{H}(4)\text{CH}_3(5)} = 1.1 \text{ Hz}$ $J_{\text{H}(4)\text{CHO}} \leq 0.4 \text{ Hz}$ (CCl_4)
3a R=H	F = 84°	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{OS} = 202^a$	1680(CCl_4)	285(11400) 253(27000) EtOH	$\delta\text{CH}_3(5) = 2.78, \text{s},$ $\delta\text{CHO} = 10.01, \text{s},$ $\delta\text{Ph et H}(3) = 7.3 \text{ à } 7.8, \text{m},$	(CDCl_3)
2b R=Me	liq.	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{OS} = 216^b$	1668	298.5(5300) 256.5(9300) 227(13800) EtOH	$\delta\text{H}(4) = 7.16, \text{q},$ $\delta\text{CH}_3(5) = 2.46, \text{d},$ $\delta\text{CH}_2\text{CO} = 2.13, \text{s},$ $\delta\text{Ph} = 7.43, \text{s},$	$J_{\text{H}(4)\text{CH}_3(5)} = 1.2 \text{ Hz}$ (CDCl_3)
3b R=Me	F = 69°	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{OS} = 216^a$	1678(CCl_4)	285(11500) 250.5(27300) EtOH	$\delta\text{CH}_3(5) = 2.70, \text{s},$ $\delta\text{CH}_2\text{CO} = 2.42, \text{s},$ $\delta\text{Ph et H}(3) = 7.1 \text{ à } 7.6, \text{m},$	(CCl_4)
2c R=i-Pr	liq.	$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{OS} = 244^a$	1680	298.5(5550) 255*(8550) 236(12200) EtOH	$\delta\text{H}(4) = 7.07, \text{q},$ $\delta\text{CH}_3(5) = 2.47, \text{d},$ $\delta\text{CH}-(\text{CH}_2)_2 = 2.90, \text{sp},$ $\delta(\text{CH}_2)_2-\text{CH} = 1.01, \text{d},$ $\delta\text{Ph} = 7.42, \text{s},$	$J_{\text{H}(4)\text{CH}_3(5)} = 1.2 \text{ Hz}$ $J_{\text{C}(5)\text{H}(\text{CH}_2)_2} = 6.7 \text{ Hz}$ (CDCl_3)
3c R=i-Pr	liq.	$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{OS} = 244^a$	1675	285.5(12200) 251(26500) EtOH	$\delta\text{CH}_3(5) = 2.75, \text{s},$ $\delta\text{CH}-(\text{CH}_2)_2 = 3.35, \text{sp},$ $\delta(\text{CH}_2)_2-\text{CH} = 1.20, \text{d},$ $\delta\text{Ph et H}(3) = 7.3 \text{ à } 7.8, \text{m},$	$J_{\text{CH}-(\text{CH}_2)_2} = 6.8 \text{ Hz}$ (CDCl_3)
2d R=Ph	liq.	$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{OS} = 278^b$	1655	321.5(3760) 259(20800) EtOH	$\delta\text{H}(4) = 6.98, \text{q},$ $\delta\text{CH}_3(5) = 2.46, \text{d},$ $\delta\text{Ph} = 7.1 \text{ à } 7.5$ (8 protons) et $7.7 \text{ à } 8.0$ (2 protons Ph(R))	$J_{\text{H}(4)\text{CH}_3(5)} = 1.1 \text{ Hz}$ (CDCl_3)
3d ^a R=Ph	F = 129° (EtOH)	$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{OS} = 278^a$	1652(CCl_4)	290(16000) 259.5(31200)	$\delta\text{CH}_3(5) = 2.65, \text{s},$ $\delta\text{Ph et H}(3) = 7.2 \text{ à } 7.7$ (9 protons) et $7.8 \text{ à } 8.1$ (2 protons Ph(R)),m,	(CDCl_3)

^aAnalyse.^bSpectre de masse (7.5 eV) M⁺, et intensité de son amas isotropique.

*Inflexion.

formyl-4 phényl-2 méthyl-5 thiophène 3a. SM (70 eV): 202(M⁺)(100); 201(M-1)(49); 173(M-29)(59).

acétyl-3 phényl-2 méthyl-5 thiophène 2b. SM (70 eV): 216(M⁺)(58); 201(M-15)(100).

acétyl-4 phényl-2 méthyl-5 thiophène 3b. Analyse C₁₃H₁₂OS = 216.

isobutyryl-3 phényl-2 méthyl-5 thiophène 2c. Analyse C₁₅H₁₆OS = 244.

isobutyryl-4 phényl-2 méthyl-5 thiophène 3c. Analyse C₁₅H₁₆OS = 244.

benzoyl-3 phényl-2 méthyl-5 thiophène 2d. SM (70 eV): 278(M⁺)(47); 277(M-1)(32); 201(M-77)(46); 77(100).

benzoyl-4 phényl-2 méthyl-5 thiophène 3d.⁹ Analyse C₁₈H₁₄OS = 278.

t-butyl-4 phényl-2 méthyl-5 thiophène 4. Le spectre de RMN révèle l'absence de couplage du méthyle en 5 avec le proton de l'hétérocycle et des déplacements chimiques typiques des dérivés substitués en 4 (Tableau 3). De plus, le spectre UV est analogue à celui du produit de départ. Le faible effet bathochrome observé peut être attribué à l'effet inductif du groupe alcoyle en 4 (alors que ce même groupe, en position 3 donnerait au contraire un effet de déconjugaison important). L'abaissement de ϵ observé est alors simplement attribué à l'effet de contrefort du groupe *t*-Bu. SM (70 eV): 230(M⁺)(46.5); 215(M-15)(100).

BIBLIOGRAPHIE

- ¹G. Dana, P. Scribe et J. P. Girault, *C.R. Acad. Sci., Paris C*, **275**, 49 (1972).
- ²R. O. C. Norman et R. Taylor, *Electrophilic Substitution in Benzenoid Compounds*, Elsevier, Amsterdam, 176 (1965).
- ³M. Croisy-Delcey, P. Jacquignon et N. P. Buu-Hoi, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1084 (1972).
- ⁴F. R. Jensen et H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 3039 (1958); R. Corriu, M. Dore et R. Thomassin, *Tetrahedron* **27**, 5601 (1971).
- ⁵R. Corriu, M. Dore et R. Thomassin, *Ibid.* **27**, 5819 (1971).
- ⁶G. A. Olah et S. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 6964 (1971).
- ⁷C. Paal, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **18**, 367 (1885).
- ⁸A. Rieche, H. Gross et E. Höft, *Chem. Ber.* **93**, 88 (1960).
- ⁹P. Demerseman, N. P. Buu-Hoi, et R. Royer, *J. Chem. Soc.* 4193 (1954).
- ^{10a}R. A. Hoffman et S. Gronowitz, *Arkiv Kemi* **16**, 563 (1961);
- ^bS. Gronowitz et R. A. Hoffman, *Ibid.* **16**, 539 (1961); *Intra-Sciences Chemistry Reports*, Santa Monica, California, Vol. 2, 4,383 (1968).