

**SYNTHESE DES DERIVES DU BENZOFURO (3 - 2b)
BENZOFURANNE ET DU BENZOFURO (2,3 - b)
BENZOFURANNE PAR TRANSPOSITION DE CLAISEN
ACIDO CATALYSEE**

M. RAMMAH et B. LAUDE*

Département de Chimie, Faculté des Sciences et Techniques 5000 Monastir (TUNISIE)

* Laboratoire de Chimie organique - Université de Franche Comté. 25030 Besançon Cedex
France

RESUME

La transposition de Claisen appliquée aux bisaryloxy - 1,4 butynes - 2 en milieu acide protonique, permet d'accéder d'abord aux dérivés du benzofuro (3,2 - b) benzofuranne, qui peuvent se transformer ensuite, en leurs isomères benzofuro (2,3 - b) benzofuranne par transposition acido-catalysée. Un mécanisme est proposé pour cette réaction de transformation.

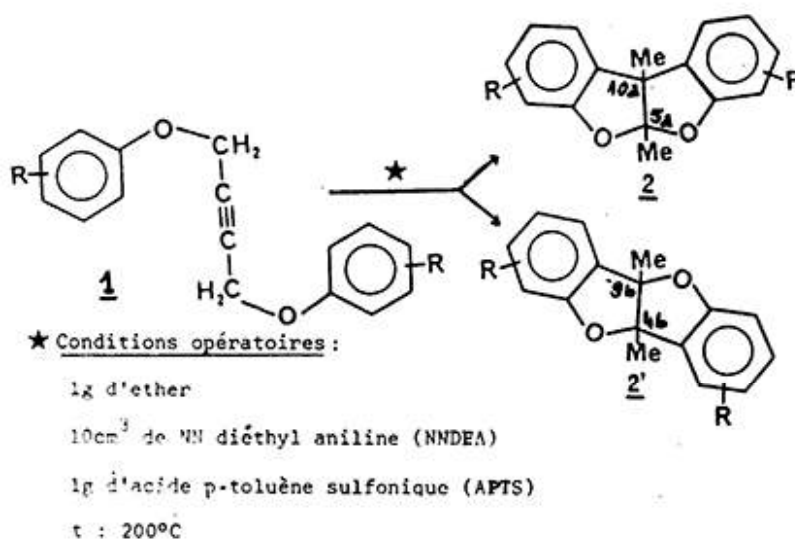
I - INTRODUCTION

Les réactions de transposition de Claisen sont connues depuis longtemps et fréquemment utilisées en synthèse organique (1).

Une application intéressante du réarrangement des éthers arylpropargyliques a été proposée par THYAGARAJAN et al (2) à propos de l'isomérisation acido-catalysée des diaryloxy - 1,4 butynes - 2 1 qui selon ces auteurs conduit à l'un ou l'autre des isomères benzofuranniques 2 et 2'.

Dans un travail antérieur (3) portant sur cinq éthers 1 nous avons déjà montré que l'on pouvait affiner les résultats décrits par THYAGARAJAN et al. (4) et nous avons proposé un mécanisme réactionnel qui pouvait expliquer la transformation d'un hétérocycle 2' en hétérocycle 2.

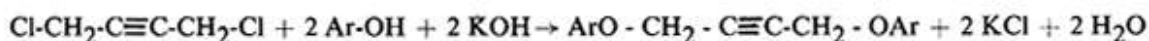
Nous avons décidé d'entreprendre une étude plus générale et plus détaillée à partir de 14 éthers arylpropargyliques 1. Le présent travail rend compte de nos résultats.



II - REACTION DE TRANSPOSITION DE CLAISEN APPLIQUEE AUX DIETHERS 1. ETUDE DE L'EVOLUTION DE LA REACTION AVEC LE TEMPS ET LA NATURE DES SUBSTITUANTS

II.1 - Synthèse des diaryloxy - 1,4 butynes - 2 1

Les diéthers 1 ont été préparés selon la méthode de JOHNSON (5) qui consiste à faire réagir une molécule de dichloro- 1,4 butyne - 2 sur 2 molécules d'un phénol convenable en milieu potasse éthanolique et à reflux, selon le schéma réactionnel suivant :



Les résultats sont réunis dans le tableau IV (dans la partie expérimentale).

Le choix des substituants s'explique par deux objectifs :

- obtenir, soit directement, soit indirectement des dérivés 2 et 2' portant un ou deux substituants méthyles sur les différents sommets .
- affiner le mécanisme réactionnel en tenant compte de l'influence des substituants.

II.2 - Transposition des diéthers 1 obtention des dérivés 2 et 2' en fonction de la durée de la réaction

Chacun des diéthers 1 est ensuite mis en œuvre selon le mode opératoire proposé par THYAGARAJAN et al. (4).

Le brut réactionnel est examiné en RMN protonique, ce qui permet la différenciation entre les structures 2 et 2'. Cette méthode spectrométrique se révèle ici très efficace. En effet les deux groupes méthyles en 4b et 9b fixés sur la liaison charnière de 2' apparaissent sous forme d'un signal singulet unique par suite de leur équivalence magnétique. Par contre pour la structure 2 on observe bien deux signaux singulets distincts pour les deux méthyles en 5a et 10b (cf. partie expérimentale, tableaux IV et V).

Cette méthode est beaucoup plus sûre que la spectrophotométrie UV utilisée par TYAGARAJAN (4). De plus la RMN protonique permet également de mesurer les proportions de chacun des deux produits 2 et 2' issus d'un diéther 1 lorsqu'on obtient un mélange.

Dans un deuxième temps, nous avons suivi l'évolution de la réaction par des prélèvements effectués à intervalles réguliers et soumis à une chromatographie sur couche mince de silice (éluant : hexane / dichlorométhane : V/V = 50/50). Les résultats de cette étude sont rassemblés dans le tableau I. L'examen de ce tableau permet de faire les commentaires suivants :

- D'une façon générale, la réaction conduit d'abord au produit benzofuro (3,2 - b) benzofurannique 2' qui est ensuite :

- Soit conservé en l'état : cas de 1e, 1f, 1g, 1i, 1k, 1l et 1n.

- Soit transformé en composé 2 de type benzofuro (2,3-b) benzofurannique : cas de 1a, 1b, 1c, et 1d.

Dans ces conditions expérimentales, cette deuxième transformation ne concerne que les composés comportant un groupement électro-donneur (CH₃, OCH₃) en para du reste aryle. Cette observation nous a permis de proposer un mécanisme pour expliquer cette deuxième transformation 2' → 2 : il s'agit d'une transposition de type pinacolique.

Cela nous a donc conduit à essayer de provoquer la même transformation des autres composés 2' (benzofuro (3,2 - b) benzofuranne) en dérivés 2 (benzofuro (2,3 - b) benzofuranne) en mettant en œuvre des conditions expérimentales plus énergiques.

II.3. - Transposition des dérivés benzofuro (3,2 - b) benzofurannique 2' en dérivés benzofuro (2,3-b) benzofurannique 2

Nous avons mis en œuvre quatre milieux réactionnels de plus en plus "énergiques" du point de vue de la catalyse acide et des conditions de transposition pinacolique.

Le tableau II présente les résultats obtenus pour onze composés 2- mis en œuvre dans différentes conditions.

On peut à l'examen de ce tableau faire les observations suivantes :

Tableau I : Etude par CCM de l'évolution de la réaction de transposition des éthers 1
Milieu réactionnel pour 1g d'éther 1:10cm³ de NNDEA et 1g d'APTS

○ Composé 1
▲ Composé 2'
X Composé 2

Ether <u>1</u>	1heure	2heures	4heures	6heures	8heures	10heures	12heures	15heures	Rendement
<u>1a</u> : Ar=p-tolyl	○	○	▲ X	▲ X	▲ X	X	X	X	60
<u>1b</u> : Ar=p-anisyl	○	○	○	○ ▲	▲	▲ X	X	X	60
<u>1c</u> : Ar=diméthyl-3,4 phényl	○	○	X	X	X	X	X	X	65
<u>1d</u> : Ar=diméthyl-2,4 phényl	○	○	○	▲	▲ X	X	X	X	60
<u>1e</u> : Ar=β-naphtyl	○	○	○	○ ▲	▲	▲	▲	▲	70
<u>1f</u> : Ar=0-tôlyl	○	○	▲	▲	▲	▲	▲	▲	65
<u>1h</u> : Ar=m-tolyl	○	○	○	à partir de heures de réaction, on observe une dégradation qui se traduit par l'apparition de nombreuses taches en CCM					-
<u>1i</u> : Ar=p-chlorophényl	○	○	○	○ ▲	○ ▲	▲	▲	▲	70
<u>1j</u> : Ar=chloro-2 méthyl-5 phényl	○	○	○	▲	▲	▲	▲	▲	40
<u>1k</u> : Ar=diméthyl-2,3 phényl	○	○	○ ▲	▲	▲	▲	▲	▲	70
<u>1l</u> : Ar=diméthyl-2,5 phényl	○	○	○	○ ▲	▲	▲	▲	▲	40
<u>1m</u> : Ar=diméthyl-3,5 phényl	○	○	○	○	même phénomène que pour <u>1h</u> , dégradation de nombreuses taches en CCM				-
<u>1n</u> : Ar=chloro-2 diméthyl-4,5 phényl	○	○	○ ▲	○ ▲	○ ▲	○ ▲	○ ▲	○ ▲	80
<u>1f</u> : Ar=Phényl	○	○	○	▲	▲	▲	▲	▲	85

- Les composés 2'a, 2'b et 2'd qui se transposent déjà au cours de la réaction précédemment décrite le font à nouveau aisément dans des conditions plus énergiques.

D'ailleurs les milieux A et B permettent d'obtenir ces produits 2 avec un rendement pratiquement quantitatif à partir de 2'. De la même façon les composés 2'f (Ar = phényl) 2'g (Ar = O-tolyl) se transposent en composés 2 dès l'utilisation du milieu A. Le composé 2'k est transposé en 2k en utilisant le milieu B.

- Par contre les autres composés 2' restent encore inchangés dans ces milieux A et B.

Nous avons réussi une transposition complète de 2'i en utilisant le milieu C. Mais déjà l'emploi de ce milieu conduit à des réactions de sulfonation parasites qui ont pour effet de rendre les produits complètement solubles dans l'eau.

Toutefois, le composé 2'e a pu être transposé en composé 2e par action de l'acide sulfurique concentré à température ordinaire durant 24 heures.

Seuls les composés 2'l, 2'j et 2'n n'ont pu être transformés. A partir de l'ensemble de ces observations, nous pouvons maintenant confirmer le mécanisme réactionnel proposé antérieurement (3).

Tableau II : Essais de transposition des composés 2' dans différents milieux

	Milieu A	Milieu B	Milieu C	Milieu D
Produits <u>2'</u>	Acide acétique (10 cm ³) + APTS (1g) reflux 24h	Acide acétique (10 cm ³) + H ₂ SO ₄ : 5 gouttes conc. Bain marie 3h	Acide acétique (10 cm ³) + 3cm ³ H ₂ SO ₄ conc. reflux 24h	H ₂ SO ₄ conc. (10cm ³) à température ordinaire : 24h
<u>2'a</u>	<u>2a</u>	<u>2a</u>	Sulfonation	Sulfonation
<u>2'b</u>	<u>2b</u>	<u>2b</u>	Sulfonation	Sulfonation
<u>2'd</u>	<u>2d</u>	<u>2d</u>	Sulfonation	Sulfonation
<u>2'e</u>	<u>2'e</u>	<u>2'e</u>	<u>2'e</u>	<u>2e</u>
<u>2'f</u>	<u>2f</u>	<u>2f</u>	Sulfonation	Sulfonation
<u>2'g</u>	<u>2g</u>	<u>2g</u>	Sulfonation	Sulfonation
<u>2'i</u>	<u>2'i</u>	<u>2'i</u>	<u>2i</u>	Sulfonation
<u>2'j</u>	<u>2'j</u>	<u>2'j</u>	Sulfonation	Sulfonation
<u>2'k</u>	<u>2k</u>	<u>2k</u>	Sulfonation	Sulfonation
<u>2'l</u>	<u>2'l</u>	<u>2'l</u>	Sulfonation	Sulfonation
<u>2'n</u>	<u>2'n</u>	<u>2'n</u>	<u>2'n</u>	Sulfonation

APTS : Acide para-Toluène Sulfonique

III - PROPOSITION D'UN MECANISME POUR LA TRANSPOSITION DE 2' EN 2

Il pouvait apparaître curieux a priori que les composés 2' une fois formés se transposent en composés 2. En effet la symétrie des composés 2' est plus grande, ce dont témoignent d'ailleurs leurs propriétés spectrométriques (6).

De plus la transformation d'un composé 2' en composé 2 en milieu acide conduit à un enchaînement de type acétal généralement instable en milieu acide.

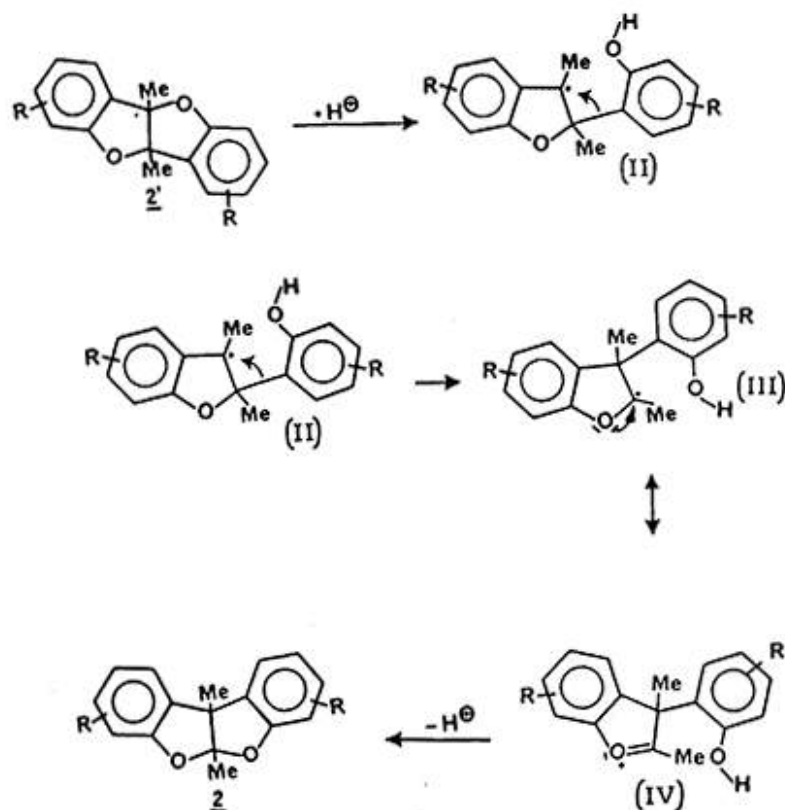
Nous avons été tentés dans un premier temps de faire appel à l'existence d'une forte tension due à une jonction trans de la liaison commune C_{4b} - C_{9b} entre les deux cycles benzofuranniques des composés 2'. Cette tension aurait pu expliquer leur fragilité et leur transformation aisée en substances 2.

A l'appui de cette hypothèse signalons l'existence de dérivés du bicyclo (3,3,0) octane à jonction trans (7).

Mais la construction difficile du modèle moléculaire d'une part et surtout la détermination radio-cristallographique de la structure de 2'd (8) ont rendu caduque cette hypothèse. Nous en sommes donc revenus à des considérations purement chimiques.

Nous ne rappellerons pas ici le mécanisme de la double transposition de Claisen qui est mise en jeu lors de la réaction de transformation d'un diéther 1 en benzofuro (3,2 - b) benzofuranne 2' (3,4).

Si on augmente la durée de la réaction, l'obtention des dérivés 2 de type benzofuro (2,3 - b) benzofurannique dans certains cas peut également s'expliquer par l'influence de l'acide protonique présent dans le milieu réactionnel.



Le composé 2' une fois formé doit pouvoir s'ouvrir au niveau d'un cycle furannique en fixant un proton pour redonner le carbocation (II) qui en milieu acide se transpose en cation (III) (stabilisé d'ailleurs par mésomérie en cation IV) : il y a transposition de type pinacolique suivie d'une cyclisation qui conduit à 2.

Cette hypothèse déjà avancée antérieurement (3) nous semble vérifiée puisque nous avons soumis tous les composés 2' isolés à l'action de milieux réactionnels permettant de transposer en 2 ceux qui ne l'avaient pas été dans le milieu initial.

Les réactivités comparées des éthers 1 d'une part ainsi que celles des composés 2' d'autre part confirment cette hypothèse car les composés qui conduisent le plus aisément aux dérivés 2 sont ceux pour lesquels l'aptitude migratrice du reste aryle est la plus grande dans les transpositions de type pinacolique (9) :

Cette aptitude a pu être quantifiée (10) selon la séquence : p-anisyle $\frac{500}{1}$ p-tolyle $\frac{16}{0,7}$ > p-biphényle $\frac{12}{0,3}$ > phényle > p-chlorophényle > o-anisyle.

Nous retrouvons dans notre série le fait que les composés portant sur l'aryle qui migre un méthyle en 4 donnent plus aisément la transposition 2' → 2 que les composés mettant en jeu la migration d'un phényle ou d'un parachloro-phényle.

la non-transposition de 2'j, 2'1 et 2'n pourrait s'expliquer par un phénomène d'encombrement stérique dû à la présence d'un groupe méthyle en 5 c'est-à-dire en position ortho du sommet de l'aryle concerné par la migration.

A l'appui de cette transposition nous citerons le même type de phénomène signalé par RIGAUDY et coll (11) et COXWORTH (12).

PARTIE EXPERIMENTALE

- Les spectres infra-rouge ont été enregistrés sur spectrophotomètre BECKMANN IR 33 et PYE UNICAM SP3 100, les échantillons étant dispersés en phase solide dans KBr à 5%/00 ou examinés entre deux fenêtres de NaCl pour le cas des liquides.

- Les spectres RMN ^1H ont été enregistrés sur PERKIN ELMER R 24 A ou BRUKER WP 80 DS (Monastir) et WP 300 SY (Wissembourg). Les échantillons sont généralement dissous (sauf indication particulière) dans le deutérochloroforme et le TMS est pris comme référence interne.

- Les points de fusion non corrigés ont été mesurés par projection sur banc KOFER et les indices ont été relevés à une température de 20°C.

- Les analyses quantitatives élémentaires ont été effectuées par le service central de microanalyse du CNRS à Villeurbanne (France). Tous les composés pour lesquels le mot "analyse" est indiqué suivie d'une formule explicite, ont fourni des résultats analytiques correspondants à la formule à + 0,2% au plus.

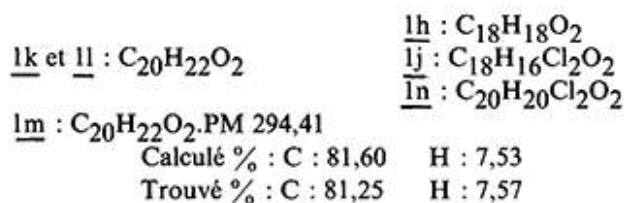
Nous ne décrivons dans cette partie expérimentale que les produits nouveaux, les autres étant décrits par ailleurs (3).

I - Préparation des diaryloxy - 1,4 butyne - 2-1

Le mode opératoire général est celui de la méthode préconisée par JOHNSON (5).

Les résultats sont rassemblés dans le tableau III.

Analyses :



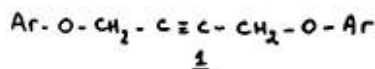
II - Préparation des hétérocycles 2 et 2'

II.1 - à partir de diaryloxy - 1,4 butyne - 2 par transposition de Claisen

Mode opératoire général

On a utilisé le mode opératoire préconisé par THYAGARAJAN et coll. (2) et modifié en ce qui concerne la durée de reflux.

Tableau III: Propriétés Physiques des éthers 1



Composé 1	Ar -	F °C Eb °C	PM 1H - δ en ppm/TMS		R _f Hexane:50 CH ₂ Cl ₂ :50	Rdt
			CH ₂	CH ₃ sur Ar		
<u>1k</u>	Phénol	Eb: 147 1mm Hg	4,57 (s)		0,35	52%
<u>1a</u>	O-Tolyl	F: 58	4,67 (s)	CH ₃ en 2': 2,21 (s)	0,52	65%
<u>1h</u>	m-tolyl	Eb: 167 1mm Hg	4,55 (s)	CH ₃ en 3': 2,25 (s)	0,50	45%
<u>1c</u>	p-chlorophénol	F: 82	4,64 (s)	-	0,46	62%
<u>1j</u>	chloro-2 méthyl-5 phénol	F: 94	4,74 (s)	CH ₃ en 5': 2,19 (s)	0,43	42%
<u>1b</u>	diméthyl-2,3 phénol	F: 45	4,73 (s)	CH ₃ en 2': 2,15 (s) CH ₃ en 3': 2,26 (s)	0,61	62%
<u>1e</u>	diméthyl-2,5 phénol	F: 101	4,71 (s)	CH ₃ en 2': 2,18 (s) CH ₃ en 5': 2,26 (s)	0,61	50%
<u>1m</u>	diméthyl-3,5 phénol	F: 62	4,69 (s)	CH ₃ en 3', 5': 2,26 (s)	0,52	50%
<u>1n</u>	chloro-2 diméthyl-4,5 phénol	F: 138	4,74 (s)	CH ₃ en 4': 2,14 (s) CH ₃ en 5': 2,11 (s)	0,50	45%

(*) Produit déjà décrit par THYAGARAJAN (2)

(2) " " " " JOHNSON (5)

R_f des composés 1 publiés antérieurement (3) dans: Hexane, CH₂Cl₂ (50:50)

1a: 0,46, 1b: 0,18, 1c: 0,52, 1d: 0,60, 1e: 0,47

Dans un ballon de 50 cm³ à col rodé on place 1g d'éther 1, 1g d'acide paratoluène sulfonique (APTS) et 5 cm³ de N, N-diéthylaniline et on porte à reflux durant 8 à 12 heures.

Après refroidissement on extrait par 2 fois 50 cm³ d'éther ou de mélange benzène - éther (50-50). Après lavage avec une solution d'acide chlorhydrique 6N (2 fois 10 cm³), puis de soude à 5% et enfin à l'eau, on sèche la phase organique sur sulfate de sodium anhydre. On chasse le solvant et le résidu est repris par 0,5 cm³ de benzène et 5 cm³ d'éthanol. Un produit cristallin apparaît au bout de 10 à 20 mn. Il est alors filtré, séché et recristallisé dans l'éthanol ou dans un mélange benzène - éthanol (50-50), les rendements en produits cristallisés varient entre 40 et 80%.

On obtient en général les composés de type 2'. Lorsqu'on est en présence de mélange 2' et 2, on soumet le brut réactionnel solide, à une séparation chromatographique sur colonne de gel de silice et en éluant avec un mélange hexane-dichlorométhane à polarité croissante (0 à 30% en dichlorométhane). Le composé 2' est toujours le premier composé élué. On obtient séparément après évaporation des solvants les produits 2' et 2 avec des rendements de 50 à 60% pour 2' et 25 à 30% pour 2.

II.2 Préparation des hétérocycles 2 par transposition des composés 2' en milieu acide

Nous avons employé quatre milieux différents pour effectuer la transposition des différents hétérocycles 2' en leurs isomères 2. Tous se sont transposés (selon les milieux) sauf trois : 2'j, 2'1 et 2'n.

Modes opératoires généraux :

Méthode A : Milieu acide acétique + APTS : 0,5 g d'hétérocycle 2' sont placés dans un ballon à col rodé de 50 cm³, on ajoute 10 cm³ à 15 cm³ d'acide acétique et 1g d'acide paratoluène sulfonique (APTS) et on porte à reflux durant 24h. On laisse refroidir puis verse dans un bécher contenant 100 cm³ d'eau. On extrait à l'éther ou éther-benzène (1v/1v), lave à l'eau la phase organique puis par une solution saturée de Na₂CO₃ afin d'éliminer l'acide et enfin à l'eau. On sèche la phase organique sur sulfate de sodium et évapore les solvants. Le résidu est recristallisé dans l'éthanol ou un mélange benzène - éthanol (1v : 1v).

Méthode B : Milieu acide acétique + H₂SO₄ Conc. (5 gouttes) au bain marie durant 3 heures. 0,5g d'hétérocycle 2' sont placés dans 1 ballon à col rodé de 50 cm³. On ajoute 10 cm³ d'acide acétique et 4 à 5 gouttes d'acide sulfurique concentré. On adapte au ballon un réfrigérant à air et le place dans un bain marie durant 3 heures. On traite ensuite le milieu réactionnel selon le processus décrit dans la méthode A.

Méthode C : Milieu acide acétique + H₂SO₄ conc. à reflux durant 24 heures 0,5g à 1g d'hétérocycle sont placés dans un ballon de 50 cm³ on ajoute 10 cm³ d'acide acétique et 3 cm³ d'acide sulfurique concentré. On adapte un réfrigérant et chauffe à reflux durant 24 heures. On traite alors le milieu réactionnel comme précédemment.

Méthode D : Milieu acide sulfurique concentré à froid. A 10 cm³ d'acide sulfurique concentré on ajoute par petites portions 0,5g d'hétérocycles 2' en agitant. On laisse reposer 24h à température ordinaire puis traite le milieu réactionnel selon le processus indiqué dans la méthode A.

Les différents hétérocycles 2' et 2 obtenus par transposition de Claisen à partir des éthers 1, ou dans le cas des hétérocycles 2 obtenus à partir de leurs isomères 2' sont consignés dans les tableaux IV et V. Nous avons mentionné seulement les paramètres de RMN¹ H de deux méthyles en 4b, 9b pour 2' et 5a, 10b pour 2 puisque une étude détaillée en RMN¹ H et ¹³C a déjà fait l'objet d'une publication (6).

Les méthodes employées pour l'obtention des différents composés 2 à partir de 2' sont pour :

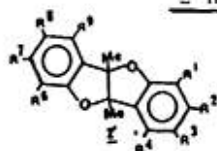
2g : la méthode A
2a et 2d : la méthode A et B
2i : la méthode C
2k : la méthode B
2e : la méthode D.

Le composé 2f : nous l'avons obtenu par transposition de CLAISEN de 1f avec un reflux de 24 heures (Rdt : 50%) ou par traitement de 2'f par la méthode A (Rdt : 90%)

Analyses

Composés 2'

2'f : $C_{16}H_{16}O_2$
2'j : $C_{18}H_{16}O_2Cl_2$
2'k et 2'l : $C_{20}H_{22}O_2$
2'n : $C_{20}H_{20}O_2Cl_2$



Composés 2

2g : $C_{18}H_{18}O_2$ 2i : $C_{18}H_{16}O_2Cl_2$
2k : $C_{20}H_{22}O_2$

Tableau IV: Propriétés physiques et paramètres IR et RMN¹H des composés 2'

Composés	Substituants	F°C	Rdt en%	R_f (Hexane, CH ₂ Cl ₂ 50:50)	IR (KBr-c.) en cm ⁻¹	RMN ¹ H: δ en ppm/TMS CH ₃ en 4b et 9b
<u>2'f</u>	R ¹ à R ⁹ = H	139	55	0,35	1240 1265	1,73 (s)
<u>2'g</u>	R ¹ = R ⁶ = Me tous les autres = H	206	65	0,48	1240 1270	1,73 (s)
<u>2'i</u>	R ³ = R ⁸ = Cl tous les autres = H	216	70	0,51	1235 1260	1,73 (s)
<u>2'j</u>	R ¹ = R ⁶ = Cl R ⁴ = R ⁹ = Me R ² = R ⁵ = H	186	40	0,55	1235 1255	1,83 (s)
<u>2'k</u>	R ¹ = R ² = R ⁶ = R ⁷ = Me tous les autres = H	137	70	0,52	1230 1250	1,72 (s)
<u>2'l</u>	R ¹ = R ⁶ = Cl tous les autres = H	163	40	0,54	1235 1255	1,73 (s)
<u>2'n</u>	R ¹ = R ⁶ = Cl R ³ = R ⁴ = R ⁸ = R ⁹ = Me R ² = R ⁷ = H	215	80	0,59	1230 1250	1,80 (s)

R_f des composés 2' publiés antérieurement (3) dans: Hexane-CH₂Cl₂ (50:50)

: 2'a : 0,44 ; 2'b : 0,34 ; 2'd : 0,53 ; 2'e : 0,47 ;

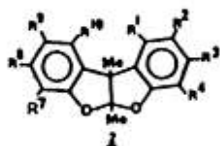


Tableau V: Propriétés physiques et paramètres IR et RMN ^1H des composés 2

Composé	Substituant	F°C	Rdt en %	R_f [Hexane CH_2Cl_2 (50:50)]	IR [1-o-c-o] en cm^{-1}	RMN ^1H : δ en ppm/TMS	
						CH_3 en 5a	CH_3 en 10b
<u>2f</u> (1)	R^1 à $R^{10} = \text{H}$	126	50	0,32	900	1,72 (s)	1,62 (s)
<u>2c</u> (2)	$R^4 = R^7 = \text{Me}$ tous les autres = H	188	95	0,42	905	1,72 (s)	1,60 (s)
<u>2i</u> (2)	$R^2 = R^9 = \text{Cl}$ Tous les autres = H	193	85	0,44	900	1,72 (s)	1,62 (s)
<u>2k</u> (2)	$R^3 = R^4 = R^7 = R^8 = \text{Me}$ tous les autres = H	125	95	0,48	900	1,75 (s)	1,60 (s)

(1): produit obtenu par transition de CLAISEN

(2): Produit obtenu par traitement acide de 2' (voir tableau III)

(s): singulet

R_f des composés 2 publiés antérieurement (3) dans: Hexane- CH_2Cl_2 (50:50)

2a: 0,30 ; 2b: 0,30 ; 2e: 0,50 ; 2d: 0,48 ; 2e: 0,43.

CONCLUSION

La transposition de CLAISEN effectuée sur plusieurs diaryloxy-1,4 butynes - 2 en présence d'un catalyseur acide, conduit d'abord aux dérivés du diméthyl - 4b, 9b dihydro-4b, 9b Benzofuro (3,2-b) benzofuranne 2' qui peuvent ensuite se transformer en dérivés du diméthyl -5a, 10b benzofuranne 2. Dans cette seconde étape, le déroulement de la réaction fait intervenir un mécanisme analogue à celui d'une transposition pinacolique.

Soumis en Mai 84

Accepté en Avril 85

BIBLIOGRAPHIE

1) S.J.RHOADS. et N.R. RAULINS, Organic Reactions vol 22,p. 1, Wiley, New York (1975).

D.S. TARBELL, Organic Reactions Vol 2,p. 2, Wiley, New York (1944)

2) B.S. THYAGARAJAN, KK,BALASUBRAMANIAN et R.B. RAO, Tetrahedron Letters, 1963, 21, 1393.

3) M. RAMAH et B. LAUDE, Bull. Soc. Chim. Fr. 1975, 2655.

- 4) B.S. THYAGARAJAN, K.K. BALASUBRAMANIAN et R.B. RAO, Tetrahedron, 1965, 21, 2289
- 5) A.W. JOHNSON, J. Chem. Soc. 1946, 1009.
- 6) M. RAMAH, J. VEBREL et B. LAUDE, Spectro Chimica Acta, 1984, 40A, N° 2, 189 - 201.
- 7) J.W. BARRETT et R.P. LINSTEAD, J. Chem. Soc, 1935, 436.
- 8) R. MERCIER. M. RAMAH. B. LAUDE, Acta Crys, 1984, C 40, 1208 - 1210.
- 9) E.S. GOULD. Mechanism and structure in Organic Chemistry, Ed. HOLT, RINEMAT et WINTON London, 1970, p. 607 et références citées.
- 10) W.E. BACHMANN. J.W. FERGUSON, J. Am. Chem. Soc., 1934, 56, 2081.
- 11) J. RIGAUDY, MC PERLAT et NGUEN KIM CUONC, Bull. Soc. Chim. Fr. 1974, 2521.
- 12) E.C.M. COXMORTH, Can. J. Chem, 1967, 45, 1777.