

SUR UNE SYNTHÈSE ORIGINALE DE CHLORO-3 INDOLINONES A PARTIR DE β -NITRO STYRENES

par Pierre DEMERSEMAN, Jean GUILLAUMEL, Jean-Marc CLAVEL et René ROYER

Service de Chimie de la Fondation Curie - Institut du Radium

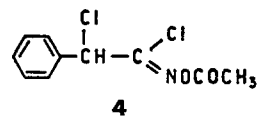
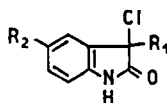
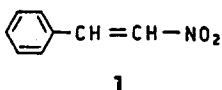
26 rue d'Ulm, 75231 Paris Cedex 05.

(Received in France 20 March 1978; received in UK for publication 13 April 1978)

Nous avons récemment indiqué (1) que sous l'action du chlorure d'acétyle, dans le chlorure de méthylène et en présence, par exemple, de chlorure d'aluminium, le nitro-2 benzofuranne fournit du dichloro-2,3 benzofuranne, de la chloro-3 coumaranone-2 et de l'acétoxi-mino-2 chloro-3 coumaranne, au lieu de produits acétylés. Or, étant donné le caractère éthylénique (2) de sa liaison -2,3, ce nitro-2 benzofuranne ressemble fort au β -nitrostyrène 1. Il était donc instructif d'impliquer ce dernier dans le même type de réaction, en présence de différents halogénures métalliques. Nous avons ainsi constaté qu'il est possible d'effectuer son hétérocyclisation en dérivé indolique.

La transformation s'effectue à 0°, dans le chlorure de méthylène, entre 1 mole de β -nitro styrène 1 et 3 moles de chlorure d'acétyle, avec 4 moles de chlorure ferrique. Elle donne ainsi de la chloro-3 indolinone 2 (F = 163°) qu'on isole, après le traitement d'usage, par chromatographie sur silice, avec élution au chloroforme. Trois composés non hétérocycliques 3 (F = 135°), 4, déjà connu (3) et 5 (F = 117°), ainsi que le dérivé Bz-acétylé de l'indolinone 6 (F = 182°), sont séparés de la même manière, en des proportions qui dépendent de la durée de réaction :

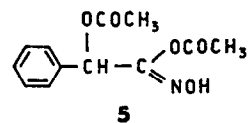
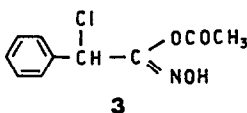
Durée	Rdt % :	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
15 mn.		7	72	8	0	0
1 h.		11	73	8	0	0
3 h.		37	43	9	6	traces
5 h.		74	0	10	7	3



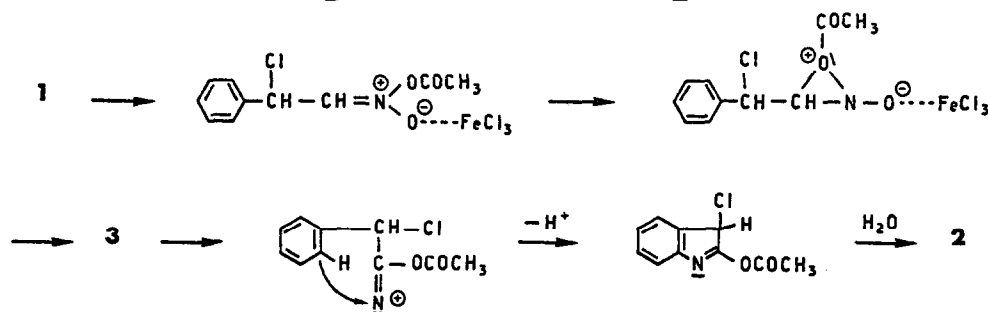
2 : R₁ = R₂ = H

6 : R₁ = H ; R₂ = COCH₃

7 : R₁ = CH₃ ; R₂ = H



Ces résultats révèlent que l'indolinone 2 se forme progressivement aux dépens du produit primitif de la réaction 3. Celui-ci résulte vraisemblablement du réarrangement d'un intermédiaire formé par addition 1,4 du chlorure d'acétyle sur le nitro styrène 1, avec complexation par l'halogénure métallique, comme nous l'avons déjà supposé dans le cas comparable du nitro-2 benzofuranne (1) et comme cela a déjà été évoqué par ailleurs en série nitrooléfinique (4,5). Il est plausible d'admettre que par cyclodéshydratation suivie d'hydrolyse lors du traitement, le composé 3 donne ensuite l'indolinone 2 :



Le dérivé dichloré 4 qui constitue en l'occurrence un produit secondaire de la réaction peut en devenir le terme principal lorsqu'on remplace le chlorure ferrique par d'autres halogénures métalliques. Ce composé 4, comme du reste le dérivé diacétoxylé 5, provient probablement du même intermédiaire 3 que l'indolinone 2, selon un processus concurrentiel. Quant au dérivé acétylé 6, il résulte évidemment d'une simple acétylation *in situ* du précurseur indolique.

Une étude cinétique de la transformation considérée nous a permis d'en confirmer le mécanisme proposé ici.

Les structures des produits isolés sont déduites de leurs analyses centésimales, de leurs spectres de masse et de leurs divers autres caractères spectroscopiques, UV, IR, RMN ^1H et ^{13}C (6).

La transformation originale indiquée ici peut être appliquée à la préparation de chloro-3 méthyl-3 indolinone 7 ($F = 167^\circ$), à partir de l' α -méthyl β -nitro styrène (7). Elle peut l'être également à divers autres substrats, comme nous l'indiquerons prochainement.

REFERENCES ET NOTES

- 1 - J.-M. CLAVEL, P. DEMERSEMAN, J. GUILLAUMEL, N. PLATZER et R. ROYER, *Tetrahedron*, sous presse.
- 2 - O. CHALVET, R. ROYER et P. DEMERSEMAN, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1483 (1970).
- 3 - L.M. KOZLOV, N.E. GRIGOR'EVA et L.N. STRIZHOVA, *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Khim. Khim. Technol.*, 9, 591 (1966).
- 4 - C.D. HURD, M.E. NILSON et D.M. WIKHOLM, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 4697 (1950).
- 5 - A.D. GREBENYUK, M. KHOLMATOV et I.P. TSUKERVANIK, *Zh. Obshch. Khim.*, 32, 2654 (1962).
- 6 - Nous remercions Mme. N. PLATZER pour la détermination des spectres de RMN ^{13}C .
- 7 - D. KAUFMAN et L.L. MILLER, *J. Org. Chem.*, 34, 1495 (1969).