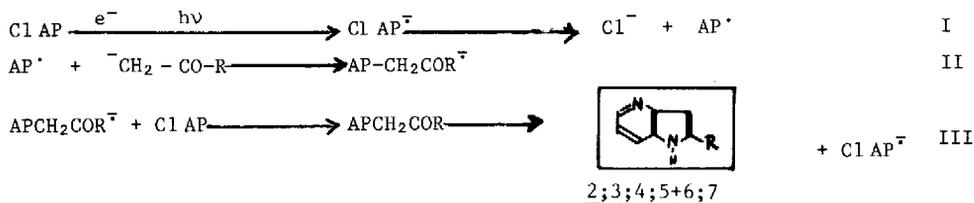




### Mécanisme

Le substrat hétéroaromatique 1 ne porte pas d'hydrogène en  $\alpha$  du groupe partant, ce qui exclut la possibilité d'un intermédiaire hétérymique. Bien qu'un mécanisme de substitution nucléophile aromatique classique ne puisse formellement être écarté (7), la réaction que nous utilisons présente les caractéristiques d'une  $S_{RN}1$ . En effet, aucune substitution n'intervient en l'absence d'irradiation, laquelle est nécessaire pour initier la réaction par transfert photostimulé d'un électron sur le substrat aromatique (ici la chloro-2 amino-3 pyridine (ClAP)) selon le schéma :



### Domaine d'application

Cette méthode simple et directe permet de réaliser à partir d'un produit commercial 1 la synthèse en une étape de représentants de la série 4-aza-indole. Les rendements que nous rapportons pourraient être optimisés 1 par l'augmentation des durées d'irradiation dans les cas où des quantités notables de 1 sont retrouvées inchangées 2 par l'utilisation de substrats amino pyridiniques portant en ortho des nucléophuges meilleurs que l'anion Cl<sup>-</sup> (Br<sup>-</sup> en particulier).

La régiospécificité de la réaction est perdue lorsque la cétone possède deux directions d'énolisation (CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> → 5+6) et les cétones possédant des hydrogènes en  $\beta$  du carbonyle (cyclohexanone) donnent en général des rendements faibles en produits de substitution (7 ; 22 %) et des quantités notables de produits de réduction (8).

La synthèse des séries 5, 6, 7 aza-indolique est envisageable à condition de posséder les amino pyridineshalogénées en ortho appropriées. C'est dans cette direction que nous travaillons à présent car nous estimons que notre méthode, qui au demeurant est parfaite, complète d'ores et déjà l'arsenal actuel, relativement restreint, des méthodes d'accès à la famille des aza-indoles.

- (1) - Précédent mémoire dans la série : R. BEUGELMANS et G. ROUSSI, *J.C.S. Chem. Com.*, 950 (1979).
- (2) - a) R.K. BROWN in *Heterocyclic Compounds*, vol. I p. 392, W.J. HOULIHAN Ed. (1972).  
b) R.E. WILLETTE in *Advances in Heterocyclic Chemistry*, 9, 27, A.R. KATRYTZKY et A.J. BOULTON Ed. Academic Press, 1968.
- (3) - B. FRYDMAN, S.J. REIL, J. BONED et H. RAPOPORT, *J. Org. Chem.*, 33, 3762 (1968) et références citées.
- (4) - Revues récentes sur le sujet : a) J.F. BUNNETT, *Acc. Chem. Res.*, 11, 413 (1978) ; J.F. WOLFE et D.R. CARVER, *Org. Prep. and Proced.*, 227 (1978).
- (5) - G.R. CLEMO et G.A. SWAN, *J.C.S.*, 198 (1948) indiquent F = 193-94°.
- (6) - Les rendements indiqués sont ceux de produits isolés et cristallisés. Les produits nouveaux 3, 4 et 7, de même que 2 (5), présentent des caractéristiques spectrales en accord avec leur structure. Le mélange 5+6 n'a pas été séparé 5/6 = 2,3.
- (7) - Pour la réactivité des azines vis-à-vis des nucléophiles : R.G. SHEPHERD et J.L. FEDRICK in *Heterocyclic Chemistry* 4 p. 145, A.R. KATRYTSKY et A.J. BOULTON Ed., Academic Press, 1965.
- (8) - M.F. SEMMELHACK et T.M. BARGAR, *J. Org. Chem.*, 42, 1481 (1972) ; J.F. WOLFE, M.P. MOON, M.C. SLEVI, J.F. BUNNETT, R.R. BARD, *ibid.*, 43, 1019 (1978).

(Received in France 4 February 1980)