

SUR LA TRANSFORMATION DU β -NITROSTYRÈNE SOUS L'ACTION DU CHLORURE D'ACÉTYLE EN PRÉSENCE D'UN CHLORURE MÉTALLIQUE

JEAN GUILLAUMEL, PIERRE DEMERSEMAN, JEAN-MARC CLAVEL et RENÉ ROYER*

Service de Chimie de l'Institut Curie, E.R. n° 213 du CNRS, 26 rue d'Ulm, 75231 Paris Cédex 05, France

NICOLE PLATZER

Laboratoire de Chimie organique structurale (ERA n° 557), Université Pierre et Marie Curie, Paris, France

CHRISTIAN BREVARD

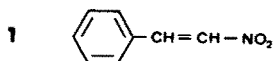
Société Bruker Spectrospin, 34 rue de l'Industrie, 67160 Wissembourg, France

(Received in France 9 October 1979)

Abstract—While β -nitrostyrene yields only hydroxymic or hydroxamic acid derivatives by treatment with acetyl chloride in the presence of zinc, tin, titanium or aluminium chloride, it also gives 3-chloro-2-indolinone and a 5-acetyl derivative of the latter, when the reaction is carried out with ferric chloride. The procedures of this reaction are examined, and a mechanism is suggested.

Résumé—Alors que le β -nitrostyrène donne seulement des dérivés d'acides hydroxamiques ou hydroxamiques par traitement au chlorure d'acétyle en présence des chlorures de zinc, d'étain, de titane ou d'aluminium, il fournit en outre de la chloro-3 indolinone-2 et une dérivé acétylé en 5 de celle-ci lorsque la réaction est effectuée avec le chlorure ferrique. Les modalités de cette réaction sont déterminées et les mécanismes en sont suggérés.

Lorsqu'ils sont impliqués dans des réactions induites par les halogénures métalliques, les dérivés nitrés α -éthyléniques peuvent éventuellement subir de singulières transformations qui se soldent le plus souvent par une fixation d'halogène sur la double liaison, par une réduction plus ou moins poussée du nitro ou par son élimination, selon divers processus.¹⁻⁷ C'est ainsi que le β -nitrostyrène **1** fournit du chlorure de l'acide diphenyl acétohydroximique, voire du diphenylacétonitrile, lorsqu'on le traite par du chlorure d'aluminium dans le benzène.^{3,4}



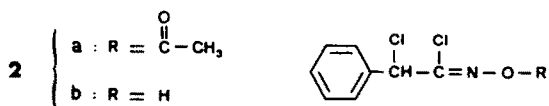
Il nous a semblé intéressant de préciser ce que devient ce β -nitrostyrène dans les conditions de l'acylation selon Friedel et Crafts. En effet, nous avons récemment constaté⁷ que son analogue hétérocyclique⁸ qu'est le nitro-2 benzofuranne fournit ainsi un mélange inattendu de dichloro-3,4 benzofuranne, de chloro-3 coumaranne-2 et d'acétoximino-2 chloro-3 coumaranne.

Nous avons d'abord sélectionné quelques halogénures métalliques qui soient susceptibles de déclencher une réaction entre le β -nitrostyrène **1** et le chlorure d'acétyle, dans le chlorure de méthylène, à 0°. Les chlorures de nickel^{II}, de cobalt^{II}, de vanadium^{III} et de germanium^{IV} en sont incapables. Les chlorures de zinc, d'étain^{IV} et de titane^{IV} provoquent exclusivement la formation, après 5 hr de réaction, de 70%, 77% et 95% respectivement du chlorure de l'acide N-acétyl chloro-2 phényl-2 acétohydroximique **2a**.

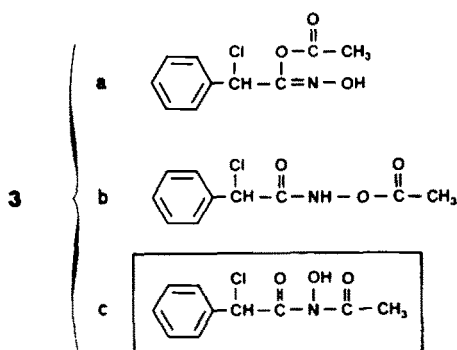
Il a été indiqué antérieurement,⁹ mais sans doute à tort, que ce même composé **2a** résulterait de l'attaque du β -nitrostyrène **1** par le chlorure d'acétyle, à 80°, en présence d'une quantité catalytique de chlorure de zinc. Nous l'avons retrouvé sans équivoque en faisant agir l'anhydride acétique sur le chlorure de l'acide hydroximique correspondant **2b**.

Nous avons pu obtenir le chlorure **2b**, avec d'excellents rendements, en traitant le β -nitrostyrène **1** dans le chlorure de méthylène, à 0°, pendant 15 hr, en l'absence de chlorure d'acétyle, par le chlorure de titane^{IV} ou par le chlorure d'aluminium. Il convient cependant de noter que cette même transformation n'est pas assurée par le chlorure de zinc, le chlorure stannique ou le chlorure ferrique.

Les structures des composés **2a** et **2b** sont bien conformes, par ailleurs, à leurs spectres de masse et de RMN ¹H, ¹³C et ¹⁵N.



Toujours après 5 hr de réaction entre le β -nitrostyrène **1** et le chlorure d'acétyle mais, cette fois, en présence de chlorure d'aluminium, on ne trouve plus que 30% du composé **2a**. On obtient, en compensation, 42% d'un second produit susceptible d'exister sous trois formes isomères. Nous l'avions primitivement considéré comme de l'anhydride acétyl chloro-2 phényl-2 acétohydroximique **3a**.¹⁰ Il pourrait également s'agir d'anhydride acétyl chloro-2 phényl-2 acétohydroximique **3b**. C'est, en fait, de l'acide N-acétyl chloro-2 phényl-2 acétohydroximique **3c**.



Les données spectroscopiques usuelles (masse, UV, IR, RMN ^1H et ^{13}C), ni même la RMN ^{15}N où l'absence de couplage N-H permet seulement d'exclure l'isomère **3b**, ne suffisent pour attribuer sa véritable structure au produit en question. Il faut pour cela une transformation chimique, complétée d'une étude approfondie en RMN ^{15}N et en IR.

La déchloration de ce produit au moyen d'hydrure de tri (n-butyl)étain fournit de l'acide N-acétyl phényl-2 acétohydroxamique **4**, inconnu jusqu'à présent. Cependant, l'acétylation de ce dernier par l'anhydride acétique conduit au dérivé N,O-diacétylé **5** correspondant que nous avons pu retrouver, selon la littérature,¹¹ en traitant le nitro-1 phényl-2 éthane **6** par l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium.

Un tel recouplement incompatible avec les structures **3a** ou **3b** confirme au contraire la structure

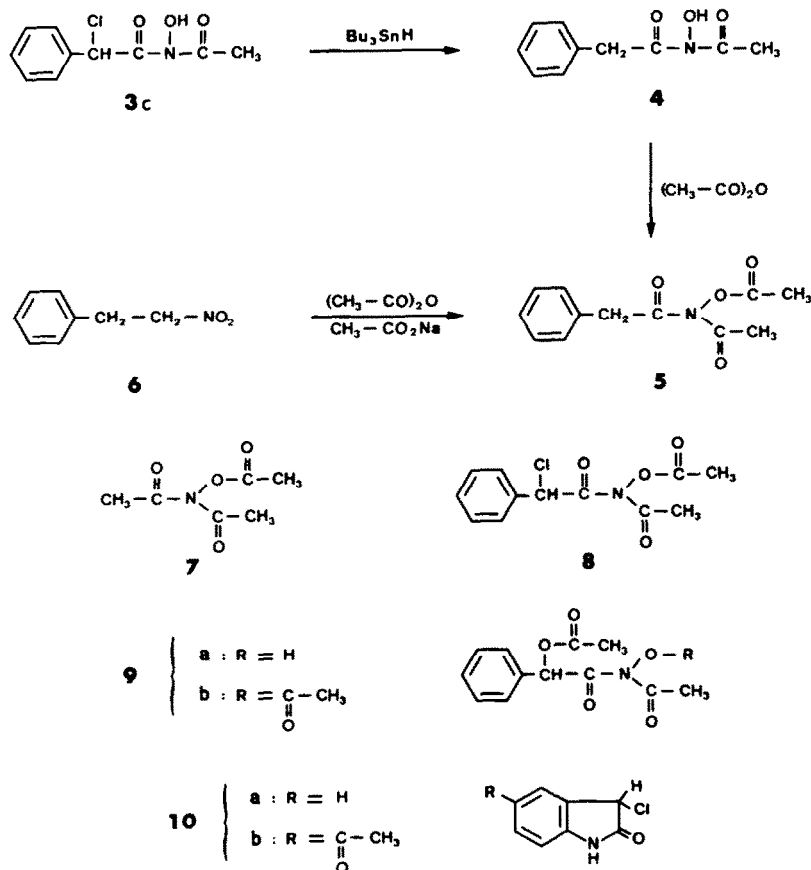
3c. Au demeurant, le composé **5** qui en résulte présente bien les mêmes caractéristiques en IR et en RMN ^{15}N que la triacétyl hydroxylamine **7**,¹² que nous avons spécialement étudiée de ce point de vue. Par ailleurs, si le composé **3c** n'est pas acétylable par le chlorure d'acétyle dans le chlorure de méthylène à 0° , il l'est par l'anhydride acétique à 100° . Il en résulte de la N,O-diacétyl N-(α -chloro phényl) hydroxylamine **8** dont les spectres IR et RMN ^{15}N sont également comparables à ceux de ses analogues **5** et **7**.

Avec le chlorure ferrique, la transformation du β -nitrostyrène **1** par le chlorure d'acétyle va beaucoup plus loin, dans les mêmes conditions, qu'avec les autres halogénures métalliques.

Elle fournit alors, en effet, non seulement les termes **2a** et **3c** précédents mais aussi de l'acide N-acétyl acétoxy-2 phényl-2 acétohydroxamique **9a** dont la structure d'analogue du composé **3c** est confirmée par les données spectroscopiques, comme l'est celle du dérivé triacétylé **9b** qu'il engendre sous l'action d'anhydride acétique à 100° .

Outre les termes "ouverts" **2a**, **3c** et **9a**, la transformation considérée du β -nitrostyrène **1** donne des produits d'hétérocyclisation que nous avons pu identifier comme étant de la chloro-3 indolinone-2 **10a** et du dérivé acétylé sur l'homocycle **10b**. C'est ce qu'indique à l'évidence la présence de bandes caractéristiques d'oxindoles dans leurs spectres UV et IR^{13,14} et, aussi, de nombreuses données de leurs spectres de masse et de RMN ^1H et ^{13}C .

Les transformations du β -nitrostyrène **1** par le chlorure d'acétyle et le chlorure ferrique ouvrant une nouvelle voie d'accès à la série indolique, il nous a



semblé utile d'en définir plus précisément les modalités. Pour cela, nous avons étudié ce qu'il en est en fonction des proportions de réactifs (Tableau 1), du temps de réaction (Tableau 2) et de la nature du solvant (Tableau 3).

Il ressort de ces divers essais que la meilleure façon d'obtenir l'indolinone **10a** à partir du β -nitrostyrène **1** consiste à lui opposer 2 moles de chlorure d'acétyle et 2 moles de chlorure ferrique, à 0°, pendant 5 hr, soit dans le dichlorométhane, soit dans le dichloroéthane.

L'indolinone **10a** reste, en tous cas, le principal produit de la réaction lorsque celle-ci est effectuée avec au moins 1,5 mole de chlorure d'acétyle et 2 moles de chlorure ferrique. Par contre, avec des quantités plus faibles de celui-ci, il se forme préférentiellement l'un ou l'autres des composés "ouverts" **2a**, **3c** ou **9a**, selon la quantité de chlorure d'acétyle utilisée.

La durée de la réaction conditionne tout autant la production d'indolinone **10a**. C'est ainsi qu'en traitant prématurément par l'eau, on provoque la formation

Tableau 1. Effet des proportions des réactifs (dans CH_2Cl_2 , en 5 hr à 0°)

Pour 1 mole de 1		Rdt % (\pm 3) des composés détectés ^(*)				
Moles CH_3COCl	Moles FeCl_3	2a	3c	9a	10a	10b
1	1	11	14	6	33	(**)
2	1	9	28	44	17	
10	1	6	7	58	12	
1	2	27	Traces		28	(***)
1,5	2	17	7	7	58	
2	2	9	Traces	13	75	2
3	2	8	Traces	14	67	6
4	2	5	Traces	12	69	7
10	2	6		17	46	6
3	3	9		7	60	5
2	4	7		6	68	Traces
4	4	5		5	64	10

(*) Rendements effectifs, déterminés par dosage RMN, avec étalon interne.

(***) Récupération de **1** : 33 %.

Tableau 2. Effet du temps de réaction (dans CH_2Cl_2 , à 0°, avec 2 moles de CH_3COCl et 2 moles de FeCl_3).

Temps de réaction	Rdt % (\pm 3) des composés détectés ^(*)				
	2a	3c	9a	10a	10b
30 sec	Traces	74	Traces		(**)
30 min	6	64	3	11	
1 h	7	54	7	14	
2 h	6	45	8	32	
3 h	7	34	10	47	
4 h	7	9	7	66	
5 h	9	Traces	13	75	2

(*) Rendements effectifs, déterminés par dosage RMN, avec étalon interne.

(***) Récupération de **1** : 3 %.

Tableau 3. Effet du solvant (en 5 hr, à 0°, avec 2 moles de CH₃COCl et 2 moles de FeCl₃).

Solvant	Rdt % (± 3) des composés détectés ^(*)				
	2a	3c	9a	10a	10b
CH ₂ Cl ₂	9	Traces	13	75	2
CHCl ₃	10	7	17	57	8
CCl ₄	16	Traces	16	36	10
ClCH ₂ -CH ₂ Cl			13	75	Traces
CH ₃ -NO ₂		13	45	16	
CS ₂	7	6	12	37	26

(*) Rendements effectifs, déterminés par dosage RMN, avec étalon interne.

exclusive ou, au moins, majoritaire, du composé **3c** au détriment de l'indolinone **10a**.

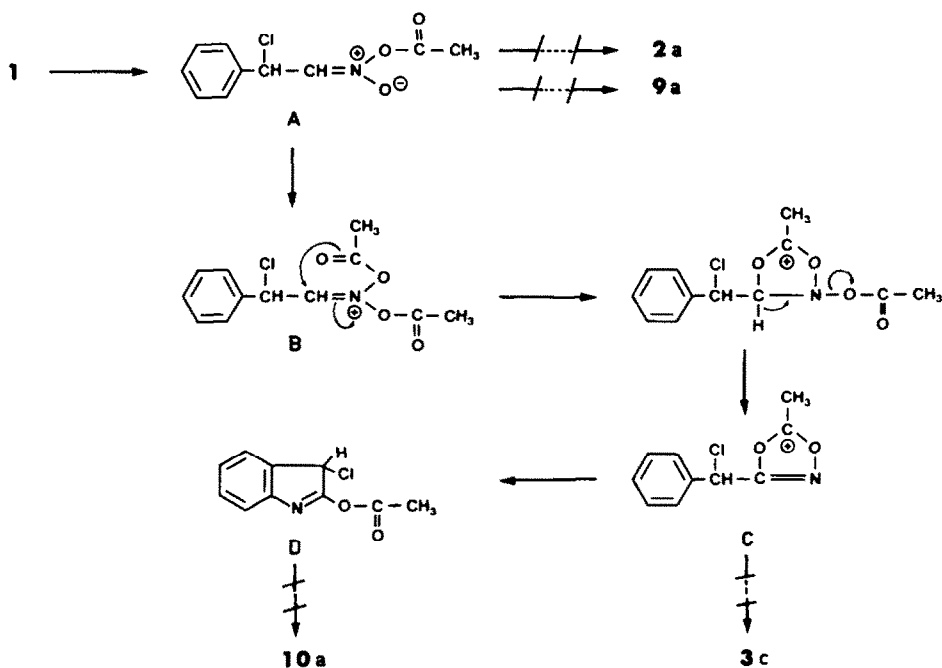
Cela ne peut être imputé à une transformation progressive du composé **3c** en indolinone **10a**. Nous avons en effet constaté, par ailleurs, que celle-ci ne peut être obtenue, dans les mêmes conditions, à partir d'un des autres produits de la réaction **2a**, **3c** ou **9a**, préalablement isolé, pas plus, du reste qu'à partir des dérivés acétoylés **8** ou **9b**.

Cela tient plus vraisemblablement à ce que le chlorure d'acétyle attaque très rapidement le β -nitrostyrène **1**, sans doute par addition-1,4 avec complexation par le chlorure ferrique, comme nous l'avons déjà supposé dans le cas comparable du nitro-2 benzofuranne⁷, en accord avec certaines hypothèses formulées antérieurement.^{3,5} L'espèce transitoire **A** qui en résulterait donnerait très vite un dérivé acétylé **B** susceptible d'évoluer selon plusieurs processus dépendant des conditions réactionnelles.

Il doit, pour l'essentiel, engendrer un nouvel intermédiaire qui pourrait être de nature oxaziridinique si l'on s'en tient à ce qui a déjà été évoqué pour expliquer certains réarrangements chimiques^{11,12,15} ou photochimiques¹⁶ de dérivés nitrés mais qui semble plutôt être, en l'occurrence, de nature dioxazolique C, moins énergétique et donc relativement plus stable.

Il est normal qu'en cas de traitement précoce du mélange réactionnel, l'hydrolyse d'un tel intermédiaire C fournisse le composé **3c**, éventuellement après passage par une forme oxime de type **3a**. Il est également compréhensible qu'en cas de réaction prolongée, sa transformation "naturelle" dans le milieu réactionnel s'effectue lentement pour donner un précurseur D, avant l'hydrolyse finale, de l'indolinone **10a**.

Il est difficile de préciser si l'acétylation qui conduit à la cétone **10b** a lieu avant ou après l'hétérocyclisation en dérivé indolique. En fait, l'indolinone **10a** elle-même



résiste presque intégralement à l'acétylation sur l'homocycle selon Friedel et Crafts. Il faut cependant noter que la transformation du β -nitrostyrène **1** par le chlorure d'acétyle et le chlorure ferrique donne une quantité de cétone **10b** nettement plus importante lorsqu'on l'effectue dans le sulfure de carbone que dans d'autres solvants (Tableau 3).

Enfin, il est concevable que la même espèce transitoire A puisse conduire à l'acétate d'oxime dichlorée **2a** ou au dérivé diacétylé **9a** lorsque les conditions opératoires sont peu propices à la transformation progressive de cette espèce en hétérocycle azoté. Il se trouve que les quantités formées des dérivés **2a** et **9a** dépendent des proportions relatives des réactifs (Tableau 1), de telle façon qu'ils semblent résulter respectivement d'une attaque prédominante de l'espèce A soit par le chlorure ferrique, soit par le chlorure d'acétyle.

Le fait que les rendements en ces dérivés **2a** et **9a** obtenus pour une proportion donnée des réactifs ne soient guère modifiés en fonction du temps de réaction (Tableau 2) indique par ailleurs que de tels dérivés constituent des termes ultimes, bien que secondaires en l'occurrence, de cette réaction, au même titre que les composés indoliques. Nous avons du reste vérifié que ni l'un, ni l'autre de ces dérivés **2a** et **9a** préalablement isolés ne sont attaqués par le chlorure ferrique et le chlorure d'acétyle.

En conclusion, il est intéressant d'attirer l'attention sur la singulière aptitude que possède le chlorure ferrique à induire l'hétérocyclisation du β -nitrostyrène **1** en dérivés indoliques **10a** et **10b** sous l'action du chlorure d'acétyle. Nous avons en effet constaté que le chlorure ferrique seul n'attaque pas le β -nitrostyrène **1**, contrairement à d'autres halogénures métalliques qui le transforment alors en oxime dichlorée **2b**. Nous avons également observé qu'avec du chlorure ferrique et de l'anhydride acétique à la place de chlorure d'acétyle, le β -nitrostyrène **1** fournit de l'acétate d'oxime dichlorée **2a** et de l'acide hydroxamique **9a**, à l'exclusion de composés indoliques (Tableau IV). Dans ce dernier cas encore, le chlorure ferrique se distingue de ses congénères comme le chlorure d'aluminium, le chlorure stannique ou le chlorure de titane^{IV} qui donnent alors seulement du dérivé dichloré **2a**.

Tableau 4. Transformation du β -nitrostyrène **1** par l'anhydride acétique (2 moles) pendant 5 hr, à 0°, dans CH_2Cl_2 en présence d'halogénure métallique (2 moles).

Halogénure métallique	Rdt % (± 3) des composés détectés (a)	
	2a	9a
SnCl_4	95	
TiCl_4	93	
AlCl_3	45	(b)
FeCl_3	15	34 (b)

(a) Rendements effectifs déterminés par dosage RMN, avec étalon interne.

(b) Récupération de **1** : 40 %.

PARTIE EXPERIMENTALE

Techniques générales de transformation du β -nitrostyrène **1**

Avec le chlorure d'acétyle (Tableaux 1, 2 et 3) ou avec l'anhydride acétique (Tableau 4). Une solution à 3%, en poids de β -nitrostyrène **1** dans le solvant approprié, préalablement rectifié, est refroidie à 0° et on y ajoute, sous agitation, les quantités requises de chlorure d'acétyle ou d'anhydride acétique fraîchement distillés puis, en seule fois, de l'halogénure métallique choisi. On poursuit l'agitation, pendant le temps voulu, à 0° puis verse rapidement dans une solution d'acide chlorhydrique 0,1 M, également refroidie à 0°. Après extraction au chloroforme et lavage à l'eau, la phase organique est séchée brièvement sur SO_4Na_2 et le solvant en est évaporé, sous pression réduite, à 40° au maximum.

Sans chlorure d'acétyle. La réaction est effectuée, en 15 hr, dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment, en utilisant deux moles de chlorure d'aluminium ou de chlorure de titane^{IV} par mole de β -nitrostyrène **1**.

Dosages

Le dosage par RMN des composés **2a**, **2b**, **3c**, **9a**, **10a** et **10b** est effectué sur une partie aliquote (environ 50 mg) du produit brut de chaque réaction, surchargée au préalable d'une quantité déterminée (environ 5 mg) de diméthoxy-1,4 benzène comme étalon interne. On utilise les moyennes de cinq intégrations des signaux correspondants, d'une part, aux méthoxyles de cet étalon et, d'autre part, aux protons situés sur le carbone en α du groupe phényle pour les composés **2a**, **2b**, **3c** et **9a**, au proton en 3 de l'indolinone **10a** et, enfin, à ceux du groupe acétyle du composé **10b**.

La précision du dosage est de $\pm 3\%$.

Chlorure de l'acide N-acétoxy chloro-2 phényl-2 acétohydroxamique **2a**

On peut l'obtenir seul, avec un excellent rendement (95%) en utilisant 2 moles de chlorure d'acétyle et 2 moles de TiCl_4 , pendant 5 hr. Sa purification est assurée par chromatographie du produit brut de réaction sur colonne de silice avec élution au pentane. C'est un liquide ambre, $n_D^{20} = 1,5495$.

On peut également le préparer par chauffage à 100°, pendant 2 h, du composé **2b** avec trois fois son poids d'anhydride acétique. Après le traitement usuel, il est purifié, comme précédemment, par chromatographie (Rdt = 85%).

Chlorure de l'acide chloro-2 phényl-2 acétohydroxamique **2b**

Obtenu selon la technique générale sans chlorure d'acétyle sa séparation à l'état pur est effectuée par recristallisation du produit brut de la réaction dans le cyclohexane; F = 78°. Les rendements sont respectivement de 65 et 79% selon qu'on utilise le chlorure d'aluminium ou le chlorure de titane^{IV}.

Acide N-acétyl chloro-2 phényl-2 acétohydroxamique **3c**

On peut le synthétiser selon la technique générale avec 2 moles de chlorure d'acétyle et 2 moles de chlorure d'aluminium, pendant 5 hr. Il se trouve alors à côté du composé **2a** (Rdt = 30%) dont on peut le séparer par dissolution sélective dans le pentane, où **3c** est insoluble. Par recristallisation dans le toluène à 0°, on l'obtient à l'état pur: F = 135 (Rdt = 42%).

Une meilleure voie d'accès au composé **3c** consiste à utiliser la technique générale avec 2 moles de chlorure d'acétyle et 2 moles de chlorure ferrique, pendant 30 secondes (Tableau 2). La purification est alors assurée par simple recristallisation du produit brut obtenu dans le toluène.

Acide N-acétyl phényl-2 acétohydroxamique **4**

A une solution, maintenue sous atmosphère d'azote, de 10,45 g d'hydruure de tri n-butyl étain¹⁷ dans 250 cm³ de toluène anhydre, on ajoute à la température ambiante, sous agitation, 6,8 g du composé **3c**. On élève progressivement la température jusqu'à 80 et on l'y maintient pendant 6 hr. On filtre à chaud et refroidit la solution à -20°. Le précipité qui

en résulte est essoré et lavé soigneusement avec du toluène froid. On obtient ainsi 4 g (69%) de l'acide **4**; $F = 141^\circ$.

N,O-Diacétyl N-phénacétyl hydroxylamine **5**

On chauffe au bain-marie à 100° une solution de 1,5 g du composé **4** dans 4 cm³ d'anhydride acétique pendant 1 hr. On verse dans l'eau et extrait au chloroforme. Après élimination du solvant, on obtient 1,75 g (95%) du dérivé **5**, liquide, $n_D^{20} = 1,5216$.

N,O-Diacétyl N-(α -chloro phénacétyl) hydroxylamine **8**

On procède comme dans le cas précédent et obtient ainsi le composé **8** qui recristallise d'un mélange de cyclohexane et de pentane 1:1; $F = 103^\circ$ (Rdt = 82%).

Acide N-acétyl acétoxy-2 phényl-2 acétohydroxamique **9a** chloro-3 indolinone-2 **10a** et acétyl-5 chloro-3 indolinone-2 **10b**

Le mélange obtenu en utilisant la technique générale avec 2 moles de chlorure d'acétyl et 2 moles de chlorure ferrique est séparé par chromatographie sur colonne de silice (30 fois le poids de mélange à séparer), avec élution au chloroforme. On obtient ainsi tout d'abord le composé **2a** puis l'indolinone **10a**, suivie de l'acide **9a** et, enfin, l'acétyl indolinone **10b** que l'on élué au mieux par un mélange de chloroforme et de méthanol (98:2). Chaque composé ainsi séparé est purifié soit par une nouvelle chromatographie (**2a**), soit par recristallisation dans le toluène (**9a**; $F = 117^\circ$ et **10a**; $F = 163^\circ$) ou l'acétonitrile (**10b**; $F = 182^\circ$).

L'instabilité spécifique de chacun de ces dérivés au cours de la chromatographie ne permet de retrouver respectivement que 71%, 70%, 88% et 67% des quantités des produits **2a**, **9a**, **10a** et **10b** réellement formées au cours de la réaction.

N,O-Diacétyl N-(α -acétoxy phénacétyl) hydroxylamine **9b**

Il est obtenu à partir de l'acide **9a**, suivant le procédé habituel d'acétylation déjà décrit pour **5** et **8** et purifié par recristallisation dans le toluène, $F = 93^\circ$ (Rdt = 90%).

Caractéristiques des produits isolés

Les spectres de RMN ont été enregistrés 60 MHz pour ¹H, 20 MHz pour ¹³C en utilisant le TMS comme référence interne, ainsi qu'à 8,107 et 3648 MHz pour ¹⁵N (NO₃ ou CH₃NO₂ en référence externe). Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm. Les spectres de masse ont été effectués sous impact électronique. Les valeurs obtenues (M⁺ et fragmentation) sont cohérentes avec les structures déterminées par RMN et IR. Les spectres IR ont été enregistrés en pastilles de KBr (1/600), en solution ou entre lamelles de CsBr. Les fréquences d'absorption sont indiquées en cm⁻¹. Les spectres UV ont été établis en solution dans l'éthanol (57/cm³). Tous les composés nouveaux décrits ci-dessus présentent des analyses centésimales conformes à $\pm 0,3\%$ à la théorie.

Interprétation spectroscopique en RMN ¹³C

L'attribution des groupes méthyles est faite sans ambiguïté en prenant comme référence le composé symétrique **7**.

Le déplacement chimique du méthyle du groupe acétoxy (composés **5**, **8** et **9b**) est systématiquement plus faible (environ -2,7 ppm) quand ce groupe est lié à l'azote que lorsqu'il est rattaché à un carbone aliphatique (composés **9a** et **9b**). Le méthyle de groupe acétamide est déblindé lors de l'estérification de l'hydroxyle porté par l'azote. C'est le cas des composés **5**, **8** et **9b**. L'attribution des carbonyles est beaucoup plus délicate. Celui du groupe acétoxy présente, quand il est lié à un carbone aliphatique (**9a** et **9b**), un déplacement chimique très voisin de celui qui a été publié pour l'acétate d'isopropyle.¹⁸ Il subit par contre un blindage lorsque le groupe acétoxy est lié à l'azote (**5**, **8** et **9b**). Il résonne alors à des fréquences très voisines de celles des carbonyles amidiques. Toutefois, les signaux de ce dernier

type de carbonyle se différencient souvent par leur plus grande largeur à mi-hauteur et c'est pourquoi ils ont été attribués aux carbonyles amidiques. Enfin, la comparaison des déplacements chimiques du carbonyle de l'acide acétique (177,2 ppm) et de l'acide monochloracétique (173,8 ppm)¹⁹ conduit à attribuer, pour les dérivés chlorés **3c** et **8**, le signal à champ fort au carbonyle situé en α du chlore. La situation en **5** de l'acétyl de l'indolinone **10b** est aisément déduite de l'absence de couplage ³J_{C, H₁}.

2a: RMN ¹H (CDCl₃): CH₃: 2,20; CHCl: 6,05; massif aromatique 5H: 7,30 à 7,75. RMN ¹³C (CDCl₃): CH₃CO: 18,9; CH₃CO: 166,5; C=N—: 148,6; CHCl: 61,3; C arom.: C₁: 134,5; C_{2,3,5,6}: 127,7 et 128,8; C₄: 129,5. IR (lamelles): 1785 (FF), 1800 (ép.). **2b**: RMN ¹H (CDCl₃): CHCl: 5,80; massif aromatique 5H: 7,25 à 7,70; OH: 8,30. RMN ¹³C (CDCl₃): C=N—: 141,7; CHCl: 61,7; C arom.: C₁: 135,4; C_{2,3,5,6}: 127,7 et 128,8; C₄: 129,3. RMN ¹⁵N (CDCl₃, Cr(acac)): -32,7 (s). IR (KBr): 1655 (M), 3260 (F). **3c**: RMN ¹H (CDCl₃): CH₃: 2,25; CHCl: 5,45; massif aromatique 5H: 7,30 à 7,70; OH: 10,00. RMN ¹³C (CDCl₃): CH₃CO: 18,1; CH₃CO: 168,2; CHCO: 164,7; CHCl: 59,3; C arom.: C₁: 135,7; C_{2,3,5,6}: 128 et 129; C₄: 129,5. RMN ¹⁵N (CD₂Cl₂, CH₂Cl₂): -207,7 (s). IR (KBr): 1673 (FF), 1700 (F), 1798 (FF), 3130 (M) (CHCl₃, 0,1 M); 1712 (F), 1798 (M), 3400 (f). **4**: RMN ¹H (CDCl₃): CH₃: 2,20; CH₂: 3,65; massif aromatique 5H: 7,40 (sl); OH: 9,00. RMN ¹³C (DMSO): CH₃CO: 17,9; CH₃CO: 167,4; CH₃CO: 168,4; CH₂: 38,6; C arom.: C₁: 134,9; C_{2,3,5,6}: 128,2 et 129; C₄: 126,6. RMN ¹⁵N (CDCl₃): -202. IR (KBr): 1654 (F), 1682 (M), 1790 (F), 3140 (M) (CHCl₃, 0,05 M); 1710 (FF), 1791 (F). **5**: RMN ¹H (CCl₄): 2 CH₃: 2,20 et 2,32; CH₂: 3,90; massif aromatique 5H: 7,25 (sl). RMN ¹³C (CDCl₃): CH₃CO: 24,3; CH₃CO: 167,7; CH₃COO: 17,9; CH₃COO: 167,2; CH₃CO: 169; CH₂: 42,7; C arom.: C₁: 132,6; C_{2,3,5,6}: 129,5 et 128,6; C₄: 127,4. RMN ¹⁵N (CDCl₃, Cr(acac)): -156,02. IR (CCl₄, 0,05 M): 1725 et 1740 (FF), 1810 (FF). **7**: RMN ¹³C (CDCl₃): 2 CH₃CO: 24,3; 2 CH₃CO: 167,8; CH₃COO: 17,9; CH₃COO: 167,4. RMN ¹⁵N (CDCl₃, Cr(acac)): -155,8. IR (CCl₄, 0,05 M): 1730 et 1742 (FF), 1812 (FF). **8**: RMN ¹H (CDCl₃): 2 CH₃: 2,25 et 2,37; CHCl: 6,22; massif aromatique 5H: 7,47 (sl). RMN ¹³C (CDCl₃): CH₃CO: 24,3; CH₃CO: 167,8; CH₃COO: 17,8; CH₃COO: 166,5; CHCO: 165; CHCl: 59,9; C arom.: C₁: 134,8; C_{2,3,5,6}: 128,6 et 129; C₄: 129,6. RMN ¹⁵N (CDCl₃): -159,4. IR (CHCl₃, 0,05 M): 1735 (F), 1810 (M). **9a**: RMN ¹H (CDCl₃): 2 CH₃: 2,15 et 2,17; CH: 6,15; massif aromatique 5H: 7,25 à 7,60; OH: 9,75. RMN ¹³C (CDCl₃): CH₃CO: 17,9; CH₃CO: 168,2; CHCO: 166,2; CHCO: 74,1; CH₃COO: 20,6; CH₃COO: 169,7; C arom.: C₁: 134,3; C_{2,3,5,6}: 127,8 et 128,7; C₄: 129,3. RMN ¹⁵N (CDCl₃, Cr(acac)): -205,7. IR (KBr): 1675 (FF), 1741 (F), 1792 (FF), 3160 (M). **9b**: RMN ¹H (CDCl₃): 2 CH₃: 2,20 et 1 CH₃: 2,40; CH: 6,60; massif aromatique 5H: 7,45 (s). RMN ¹³C (CDCl₃): CH₃CO: 24; CH₃CO: 167,3; CH₃CO ON: 17,7; CH₃COON: 166,3; CHCO: 166,3; CH: 75,3; CH₃COOCH: 20,5; CH₃COOCH: 170,2; C arom.: C₁: 132,4; C_{2,3,5,6}: 129; C₄: 129,8. RMN ¹⁵N (CDCl₃): -158,8. IR (CCl₄, 0,05 M): 1735 (FF), 1758 (FF), 1820 (F). **10a**: RMN ¹H (CDCl₃): CHCl: 5,18; massif aromatique 4H: 6,85 à 7,60; NH: 9,30. RMN ¹³C (CDCl₃): CO: 174,7; CHCl: 52; C₃: 126,3; C_{4,5,6,7}: 110,7, 123,5, 125,9, 130,6; C₇: 141,1. IR (KBr): 1680 (FF), 1740 (F), 3140 (M). UV: 216 nm (log $\epsilon = 4,40$); 255 nm (log $\epsilon = 3,57$); 300 nm (log $\epsilon = 3,06$). **10b**: RMN ¹H (CDCl₃): CH₃: 2,60; CHCl: 5,30; H₇: 7,15; H₆: 8,10; H₄: 8,15; NH: 9,45. RMN ¹³C (DMSO): CONH: 173,5; CHCl: 51,6; C₃: 126,9; C_{4,6}: 125,4, 131,7; C₅: 131,7; C₇: 109,9; C₇: 146,8. CH₃CO: 26,4; CH₃CO: 196,2. IR (KBr): 1672 (F), 1732 (FF), 3210 (M). UV: 216,5 nm (log $\epsilon = 4,32$), 246 nm (log $\epsilon = 3,86$); 288 nm (log $\epsilon = 4,14$).

Remerciements—Nous remercions très vivement le Professeur D. H. R. Barton des nombreux conseils qu'il nous a donnés pour la réalisation et l'interprétation de ce travail. Nous savons gré à Mme Mathieu et à Mlle M.-L. Desvoye d'avoir enregistré les spectres IR et de RMN ¹H.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹H. Gilman, R. R. Burtner, N. O. Calloway et J. A. V. Turck, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 907 (1935).
- ²A. Lambert, J. D. Rose et B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc.* **42** (1949).
- ³C. D. Hurd, M. E. Nilson et D. M. Wikholm, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4697 (1950).
- ⁴A. D. Grebenyuk, M. Kholmatov et I. P. Tsukervanik, *Zh. Obshch. Khim.* **32**, 2654 (1962).
- ⁵A. D. Grebenyuk, N. Zaitseva et T. Logunova, *Zh. Org. Khim.* **1**, 691 (1965).
- ⁶A. D. Grebenyuk, *Ibid.* **5**, 1469 (1969).
- ⁷J.-M. Clavel, P. Demerseman, J. Guillaumel, N. Platzer et R. Royer, *Tetrahedron* **34**, 1537 (1978).
- ⁸O. Chalvet, R. Royer et P. Demerseman, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1483 (1970).
- ⁹L. M. Kozlov, N. E. Grigor'eva et L. N. Strizhova, *Izvest. Vyssh. Ucheb. Zaved., Khim. Khim. Technol.* **9**, 591 (1966).
- ¹⁰P. Demerseman, J. Guillaumel, J.-M. Clavel et R. Royer, *Tetrahedron Letters* 2011 (1978).
- ¹¹F. R. Stermitz et D. W. Neiswander, *Tetrahedron* **31**, 655 (1975).
- ¹²A. McKillop et R. J. Kobylecki, *Ibid.* **30**, 1365 (1974).
- ¹³J. C. Powers, *J. Org. Chem.* **31**, 2627 (1966).
- ¹⁴R. L. Hilman et C. P. Bauman, *Ibid.* **29**, 1206 (1964).
- ¹⁵R. B. Chapas, R. D. Knudsen, R. F. Nystrom et H. R. Snyder, *J. Org. Chem.* **40**, 3746 (1975).
- ¹⁶H. E. Zimmerman, L. C. Roberts et R. Arnold, *Ibid.* **42**, 621 (1977).
- ¹⁷H. G. Kuivila, *Synthesis* 499 (1970).
- ¹⁸J. B. Stothers, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, p. 296. Academic Press, New York (1972).
- ¹⁹J. B. Stothers, *Ibid.* p. 302.