

Études en série indolique: VII (1a). Synthèse de nouveaux pyridocarbazoles obtenus par photocyclisation de ( $\beta$ -indolyl)-1 (pyridyl)-2 acrylonitriles (1b-d).

C. Dieng (1c), C. Thal\*, H.-P. Husson et P. Potier

Institute de Chimie des Substances Naturelles du C. N. R. S.,  
91190 - Gif/Yvette (France)

Reçu le 24 mai 1974

La photochimie des ( $\beta$ -indolyl)-1 ( $\alpha$ -,  $\beta$ - and  $\gamma$ -pyridyl)-2 acrylonitriles a permis de réaliser la synthèse de différents pyrido[*a*]carbazoles isomères. Des différences de réactivité ont été observées selon la place qu'occupe l'atome d'azote N<sub>b</sub> du cycle pyridinique. La diversité des résultats obtenus montre, de plus, que le processus photochimique ne peut se ramener à celui connu dans le cas des stilbènes.

La recherche de nouvelles méthodes de synthèse d'alcaloïdes du type "aspidospermane" nous a conduits, dès 1968, à étudier la photocyclisation de l'( $\alpha$ -indolyl)-1 ( $\beta$ -pyridyl)-2 acrylonitrile (1b). L'isolement de pyrido[*c*]carbazoles constituait également une voie d'accès originale à ces composés. Une extension à la synthèse de pyrido[*a*]carbazoles et d'analogues structuraux d'alcaloïdes du type éburnane a été entreprise et réalisée (1c). C'est ainsi que la photocyclisation des ( $\beta$ -indolyl)-1 (pyridyl)-2 acrylonitriles **1**, **2** et **3** conduit aux pyridocarbazoles **4**, **5**, **6** et **7**; ces derniers permettent d'accéder à des squelettes pentacycliques originaux: l'indolopyridoquinoline **8**, par exemple, qui constitue un analogue structural de l'éburnamone **9** (2a).

Les composés de départ **1**, **2** et **3** sont préparés, avec de bons rendements, en condensant le  $\beta$ -indolylacétonitrile avec les formyl-3, -2 ou -4 pyridine, respectivement.

I. Irradiation du ( $\beta$ -indolyl)-1 ( $\beta$ -pyridyl)-2 acrylonitrile: I.

a) Photocyclisation en présence d'iode: **4** et **5**.

L'irradiation d'une solution éthanolique (environ 10<sup>-2</sup> M) de **1**, en présence d'iode (0,2 mole/mole de **1**) par une lampe haute pression (Hanau Q81) conduit aux deux pyridocarbazoles **4** et **5** avec des rendements respectifs de 20 et 50%. Ces deux composés sont aisément différenciables par l'examen de leurs spectres de RMN. De plus, leur réactivité apporte la confirmation des structures assignées. Ainsi, le traitement de **5**, par l'iodure de méthyle conduit au sel **10** dont la réduction par le borohydrure de sodium fournit le tétrahydropyridocarbazole **11**; par contre, **4** ne réagit pas avec l'iodure de

méthyle du fait de l'encombrement stérique de l'atome d'azote N<sub>b</sub>, mais peut être transformé en **8** par la suite de réactions: saponification, estérification, réduction par hydrogénation catalytique en milieu acide et condensation-cyclisation du bromoacétate d'éthyle.

L'ensemble des données spectrales obtenues conduit très probablement à **8**: en particulier, sur le spectre de RMN de **8**, on observe deux multiplets correspondant aux protons en C<sub>7</sub> et C<sub>10</sub>, déblindés par la proximité des carbonyles (ester et amide); le proton C<sub>12</sub> de l'éburnamone **9** (2) subit un déplacement analogue.

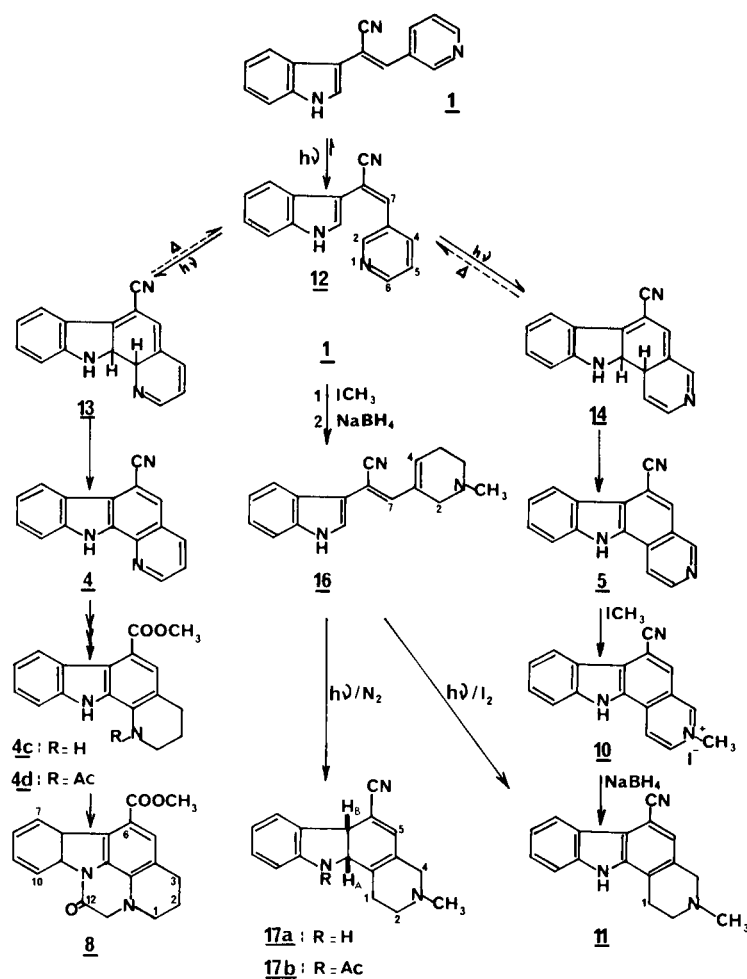
b) Irradiation en l'absence d'iode.

L'irradiation d'une solution éthanolique de **1** dans un réacteur ouvert à l'air pendant 16 heures conduit au seul pyridocarbazole **5** (Rdt 80%); l'irradiation conduite sous azote fournit, après 4 heures, un produit identifié à l'isomère *cis* **12** du composé de départ **1**.

La comparaison des spectres de RMN des isomères **1** et **12** permet de les distinguer (Tableau I). Dans le cas de l'isomère *trans* **1**, la planéité relative de la molécule détermine une conjugaison importante alors que, dans le cas de l'isomère *cis*, l'interaction stérique indole-pyridine provoque une torsion de la molécule et une moindre conjugaison qui se traduit par un déplacement plus faible des protons:

Tableau I

	H <sub>2</sub>	H <sub>6</sub>	H <sub>7</sub>	autres protons
<b>1</b>	9,17	8,7	8,03	7,2 à 8,58
<b>12</b>	8,28	8,0	6,91	6,41 à 7,28 ppm



L'examen des spectres UV de **1** et **12** ne permet pas de les distinguer.

D'autre part, l'irradiation de **12** pendant 4 h, en présence d'iode, conduit à **4** et **5**; en l'absence d'iode, seul **5** peut être isolé.

L'ensemble des données précédentes est en faveur de la structure *cis* attribuée à **12**.

#### c) Discussion des résultats.

Si l'on considère ici, un processus réactionnel du même type que celui admis pour rendre compte de la photocyclisation des stilbènes ou des stilbazoles (3), l'étape suivant l'isomérisation *trans* → *cis* serait la photocyclisation de l'isomère *cis* **12** conduisant à des dérivés dihydrogénés **13** et **14** dont le comportement, vis à vis des agents oxydants utilisés ( $I_2$  ou oxygène), est différent.

En présence d'iode, **13** et **14** conduisent respectivement aux dérivés aromatiques **4** et **5**. En l'absence d'iode, le seul produit isolé est le pyridocarbazole **5**, l'agent oxydant

étant l'oxygène. On peut admettre que la réaction inverse **13** → **12** (4-6) est plus rapide que l'oxydation par l'oxygène: l'équilibre serait donc déplacé vers la formation de **12** et l'on n'observerait globalement que l'apparition de **5**.

Il est connu (5) que la vitesse d'oxydation par l'iode est supérieure à celle par l'oxygène, en particulier lors de la photocyclodeshydrogénation des stilbènes en phénanthrènes.

De même, en présence d'iode, les différences de vitesses d'oxydation des intermédiaires **13** et **14** peuvent rendre compte des différences de rendements observées en **4** et **5** (20 et 50%). Il faut également tenir compte, pour expliquer les différences observées, de la réactivité différente des positions  $\alpha$  et  $\gamma$  du noyau pyridinique conditionnant l'énergie des états de transition correspondants.

II. Irradiation du ( $\beta$ -indolyl)-1 [tétrahydro-1',2',5',6',-méthyl-1' ( $\beta$ -pyridyl)]-2 acrylonitrile: **16**.

1) En présence d'iode, l'irradiation du composé **16** conduit à un mélange complexe duquel on peut isoler le composé **11**.

2) L'irradiation de **16**, (7), sous azote, fournit un seul produit auquel la structure **17a** a été attribuée; RMN: système AB (J: 10,5 Hz), deux protons à 3,3 et 4,10 ppm; 1 proton à 3,8 ppm échangeable avec D<sub>2</sub>O (N<sub>a</sub>-H); l'échange avec l'eau lourde se traduit par une meilleure résolution du doublet du système AB centré à 3,3 ppm ce qui est en faveur de l'existence d'une relation de voisinage entre le proton N<sub>a</sub>-H et ce proton à 3,3 ppm que l'on peut ainsi attribuer au proton H<sub>A</sub>. (L'acétylation aisée de **17a** en **17b** confirme l'existence d'un N-H non indolique).

La configuration relative *cis* de H<sub>A</sub> et H<sub>B</sub> a été mise en évidence par la mesure, en RMN, de l'effet nucléaire Overhauser. (L'irradiation, à 100 MHz, de H<sub>A</sub> entraîne une augmentation de l'intensité du signal de H<sub>B</sub> de 24%).

Diverses tentatives de corrélation chimique avec **11** ont, toutefois, échoué.

### III. Irradiation du (β-indolyl)-1 (α-pyridyl)-2 acrylonitrile: **2**.

L'irradiation d'une solution éthanolique de **2**, effectuée sous azote (16 heures) et en présence d'iode, conduit à un mélange dont on isole trois produits **18**, **19** et **20**. Le composé **18** a été identifié à l'isomère *cis* de **2** (Rdt: 31%); **19** a été identifié au dihydro-5,6 pyrido-carbazole (Rdt: 18%); **6** est le pyrido[*a*]carbazole (Rdt: 25%). L'ensemble des données spectrales est en accord avec les structures proposées. Cette réaction peut être rapprochée de celle qui conduit des stilbènes aux dihydro-9,10 phénanthrènes (8-10) et un mécanisme réactionnel analogue peut être avancé (Schéma 2). Ainsi, le dérivé

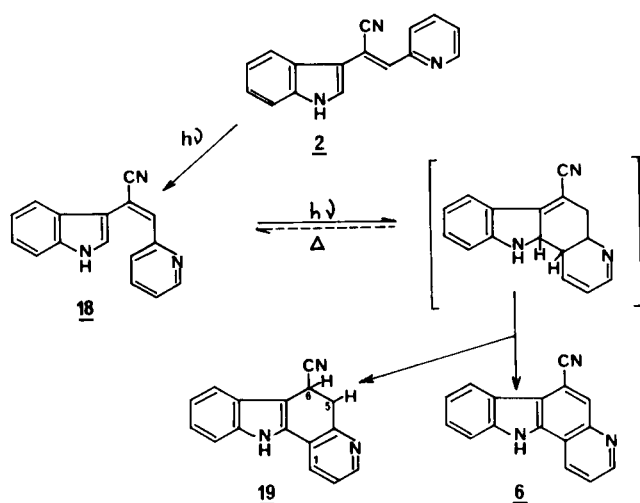
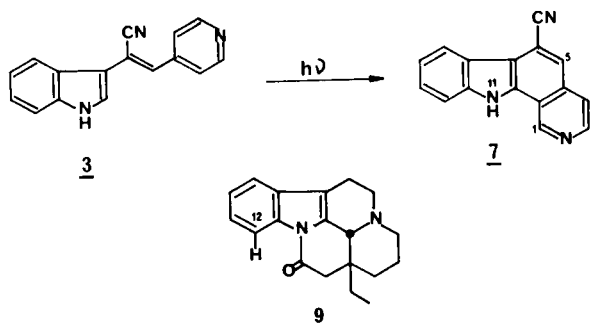


Schéma 2



**19** résulterait d'un double réarrangement prototropique (**11**) conduisant à une structure aromatique plus stable.

### IV. Irradiation du (β-indolyl)-1 (γ-pyridyl)-2 acrylonitrile: **3**.

L'irradiation d'une solution éthanolique de **3** (15 heures) conduit au pyrido[*a*]carbazole **7** (Rdt: 56%). L'irradiation, effectuée sous azote, fournit plusieurs composés cyclisés de type dihydropyridocarbazoles dont l'étude est en cours.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les points de fusion ont été pris sur bloc Kofler. Les spectres IR ( $\nu$  cm<sup>-1</sup>) ont été enregistrés sur le spectromètre Perkin-Elmer type 257, les spectres UV  $\lambda$  nm, (log  $\epsilon$ ) sur l'appareil Bausch et Lomb type "Spectronic 505". Les spectres de masse ont été exécutés sur le spectrographe AEI MS9. Les spectres de RMN ont été réalisés sur appareil Varian A60A (TMS  $\delta$  = 0). Tous les composés décrits dans ce mémoire ont des analyses centésimales satisfaisantes. Toutes les irradiations sont effectuées par une lampe haute pression Hanau Q81.

#### (E)-(β-indolyl)-1 (β-pyridyl)-2 acrylonitrile, **1**.

On ajoute 25 g de β-indolylacétonitrile à une solution de 5 g de sodium dans 500 ml de méthanol; après addition de 25 cm<sup>3</sup> de formyl-3 pyridine, la solution finale est portée à reflux. L'avancement de la réaction est suivie par CCM. La réaction est arrêtée au bout de 3 h. Le (β-indolyl)-1 (β-pyridyl)-2 acrylonitrile **1** cristallise dans le milieu réactionnel sous forme de paillettes jaunes. Les cristaux sont filtrés, puis lavés par du méthanol et de l'éther (30 g); on isole de plus 7 g à partir des E. M., soit au total 37 g de **1**. F = 202°; IR: 2220 (C≡N); UV: (alcool 95°): 218 (4,52); 252 (4,22); 267 (4,22); 286 (4,15); 360 (3,94); 374 (3,95). S. M.: pic M<sup>+</sup> à m/e 245; RMN (pentadeuteriopyridine): 1 d. (J = 2,5 Hz) centré à 9,17 ppm (H en α de N<sub>b</sub>), 1 q. (J<sub>o</sub> = 5 Hz, J<sub>m</sub> = 2 Hz) à 8,7 ppm (H en α' de N<sub>b</sub>), 1 s. à 8,03 ppm (H de la double liaison centrale).

#### (E)-(β-indolyl)-1 (α-pyridyl)-2 acrylonitrile, **2**.

Il est préparé comme le composé **1**, purifié par chromatographie sur colonne de florisil (rendement 43%) et cristallisé dans le mélange méthanol-chloroforme 50%. F = 162°; IR: 2218 (C≡N); UV: (alcool 95°): 218 (4,60); 271 (4,19); 370 (4,10); RMN (deuteriochloroforme): 1 m. centré à 8,75 ppm (H en α de N<sub>b</sub>) 1 s. à 7,7 ppm (H de la double liaison centrale).

#### (E)-(β-indolyl)-1 (γ-pyridyl)-2 acrylonitrile, **3**.

Préparé et isolé comme décrit ci-dessus, (rendement 50%); F = 242°; IR: 2218 (C≡N); UV: 218 (4,63); 263 (4,19); 382

(3,92). Spectre de RMN (deuteriochloroforme): caractérisé par deux doublets d'un proton chacun centré à 8,63 et 8,55 ( $J = 5$ ), attribués aux protons en  $\alpha$  et  $\alpha'$  de  $N_b$ , et par le singulet du proton (double liaison centrale) à 7,7 ppm.

Irradiation du composé **1** en présence d'iode: cyano-6 *11H*-pyrido[2,3-*a*]carbazole **4** et cyano-6 *11H*-pyrido[4,3-*a*]carbazole **5**.

Le composé **1** (500 mg) et 85 mg d'iode en solution dans 250  $\text{cm}^3$  d'éthanol sont irradiés pendant 15 h dans un réacteur en quartz ouvert à l'air libre. La solution est maintenue homogène tout au long de la réaction par agitation magnétique et léger bullage d'azote. L'iode présent dans le milieu réactionnel est neutralisé par une solution de thiosulfate de sodium, puis la solution est concentrée sous vide. Après addition de 200  $\text{cm}^3$  d'eau, le précipité brun formé, est filtré, lavé à l'éthanol froid, puis à l'éther et chromatographié sur une colonne de 16 g de silice. Les fractions éluées par le benzène fournissent 105 mg du pyridocarbazole **4** (Rdt: 21%); les fractions éluées par du chloroforme donnent 250 mg de **5** (Rdt: 50%).

#### Pyridocarbazole **4**.

$F = 268^\circ$ ; IR: 2220 (CN); UV: 222 (4,63); 250 (4,54); 295 (4,69); 357 (3,69); 377 (3,62). Spectre de RMN (DMSO- $d_6$ ) caractérisé par 1 q, centré à 9,05 ppm, attribué au proton du  $C_2$  ( $J_{H_2-H_3} = 5$ ;  $J_{H_2-H_4} = 2$ ), par 1 s. à 8,2 ( $H_5$ ), par un massif de 2H centré à 8,45 ppm ( $H_3$  et  $H_4$ ).

#### Pyridocarbazole **5**.

$F > 300^\circ$ ; IR: 2219 (CN); UV: 217 (4,39); 246 (4,43); 296 (4,35); 356 (3,73); 375 (3,77); RMN (acide trifluoroacétique): caractérisé par 1 s à 9,66 ppm ( $H_4$ ); 2 d. d'un proton chacun à 8,97 ( $J = 7$ ) et 8,7 ( $J = 7$ ) ( $H_2$  et  $H_1$ ). Les spectres de masse de **4** et **5** (pic  $M^{+}$  à  $m/e$  243) présentent des fragmentations voisines.

#### Cyano-6 *11H*-tétrahydro-1,2,3,4 $N_6$ méthyl-pyrido[4,3-*a*]carbazole **11**.

On ajoute 1  $\text{cm}^3$  d'iodure de méthyle à une solution de 130 mg de **5** dans 15  $\text{cm}^3$  d'acétonitrile. La solution obtenue est chauffée à reflux (30-40°) en rajoutant quelques gouttes d'iodure de méthyle toutes les 4 h. La réaction est suivie par chromatographie sur couche mince et arrêtée au bout de 20 h. On isole, après évaporation du solvant, 152 mg de sel de pyridinium **10**.

A une solution de 100 mg de sel **10** dans 15  $\text{cm}^3$  de méthanol 100 mg de borohydrure de sodium sont ajoutés lentement, par petites fractions, sous agitation magnétique. On extrait par du chloroforme, après addition d'eau. Des chromatographies préparatives sur plaques alcalines avec élution par le mélange méthanol/chloroforme 5% fournissent 34 mg de **11** (Rdt: 49%) cristallisant dans le mélange méthanol/chloroforme 50%.  $F = 220^\circ$ ; S. M.: pic  $M^{+}$  à  $m/e$  261 et pic de base à  $m/e$  218 caractéristique d'une fragmentation de type retro Diels-Alder. UV: 222 (4,56); 242 (4,55); 292 (4,52); 380 (3,82); 398 (3,92); RMN (deuteriochloroforme): 1 s. à 6,87 ( $H_5$ ); 1 s. de 2H à 3,58 ( $CH_2$  en  $C_4$ ); 1 m. de 4H centré à 2,8 ( $CH_2$  de  $C_1$  et  $C_2$ ); 1 s. de 3H à 2,5 ppm ( $N_6-CH_3$ ).

#### Préparation des dérivés **4c** et **4d**.

##### Hydrolyse de **4**.

On dissout 1,7 g de **4** à chaud dans 60 ml de potasse glycolique 2N, puis la solution est portée à reflux pendant 2 h. Après addition de 200  $\text{cm}^3$  d'eau, le milieu réactionnel est acidifié par de l'acide chlorhydrique jusqu'à pH 6,4. Le précipité d'acide est filtré, puis lavé et séché (1,650 g;  $F > 300^\circ$ ).

##### Estérification.

On dissout 1,6 g de l'acide précédent à chaud dans une solution de 3  $\text{cm}^3$  d'acide sulfurique dans 200  $\text{cm}^3$  de méthanol. Après un reflux de 15 h, l'ester méthylique est isolé (1,65 g).  $F = 178^\circ$ ; IR: 3457 (N-H indolique) et 1725 (ester); S. M.: pic  $M^{+}$  à  $m/e$  276.

##### Hydrogénation: Méthoxycarbonyl-6 *1H,11H*-tétrahydro-1,2,3,4-pyrido[2,3-*a*]carbazole **4c**.

On hydrogène 200 mg de dérivé précédent en solution dans 50  $\text{cm}^3$  d'un mélange méthanol/acide acétique 10% pendant 5 h 30 en présence de 20 mg d'oxyde de platine. Après filtration du platine, extraction par du chloroforme, on isole après recristallisation dans le mélange méthanol/chloroforme 50%, 135 mg de l'ester **4c**.  $F = 206^\circ$ ; IR: 3455 et 3405 (NH indolique et  $N_b-H$ ); 1705 (ester); UV: 217 (4,30); 238 (4,24); 280 (4,25); 291 (4,13); 358 (3,94); 370 (3,94). S. M.: pic  $M^{+}$  à  $m/e$  280.

##### Préparation de l'amide **4d**.

L'acétylation de **4c** est effectuée par le mélange pyridine/-anhydride acétique sur 20 mg. On isole 19 mg de cristaux lavés par du méthanol puis de l'éther.  $F = 243^\circ$ ; S. M.: pic  $M^{+}$  à  $m/e$  322; IR: 3450  $\text{cm}^{-1}$  N-H indolique; 1720  $\text{cm}^{-1}$  (C=O ester); 1650  $\text{cm}^{-1}$  (C=O acétamido).

##### Méthoxycarbonyl-6 oxo-12 tétrahydro-1,2,12,13-indolo[1,2,3-*d,e*]pyrido[3,2,1-*ij*]quinoxaline **8**.

A 500 mg de l'amine **4c** dissous dans 80 ml de tétrahydrofurane sec sont ajoutés 500 mg de bisdiméthyl diamino-1,8 naphthalène puis quelques gouttes de bromoacétate d'éthyle; le mélange réactionnel est mis à reflux sous azote pendant 5 jours. (l'état d'avancement de la réaction est suivi par CCM). On concentre sous vide le mélange brut, reprend par l'acide chlorhydrique aqueux et lave à l'hexane afin d'éliminer l'excès de réactif; on alcalinise par l'ammoniaque et extrait par du chloroforme. Le produit brut obtenu est cristallisé dans l'acétone; on isole 220 mg de cristaux.  $F > 260^\circ$ ; IR: 1700 (large); S. M.: pic  $M^{+}$  à  $m/e$  320; RMN: 5H aromatiques entre 9 et 7,4 ppm (les 2 multiplets de 1H chacun situés à 9 et 8,5 ppm dus aux protons des carbones 10 et 7 n'ont pas été attribués; 1 s. à 7,75,  $H_5$ ); 1 s. de 3H à 4 ppm ( $CO_2CH_3$ ); multiplets de 6H entre 3,4 et 1,9 ppm.

##### Préparation de **5** par irradiation de **1** en l'absence d'iode.

On irradie 10 mg de **1** en solution dans 10  $\text{cm}^3$  d'éthanol pendant 15 h sous agitation magnétique. Après concentration sous vide de la solution, le pyridocarbazole **5** précipité, est filtré, lavé à l'éthanol froid, puis à l'éther et séché; on obtient 8 mg de **5**.

##### Préparation de **12**.

On irradie 705 mg de dérivé **1** en solution dans 280  $\text{cm}^3$  d'éthanol sous bullage d'azote pendant 4 h. Après concentration de la solution et cristallisation, on obtient 460 mg du dérivé *cis*, **12**.  $F = 230^\circ$ ; UV: 218 nm (4,54); 250 (4,27); 266 (4,25); 286 (4,20); 358 (3,94); 374 (3,95); S. M.:  $M^{+}$  à  $m/e$  245 (fragmentation identique à celle de **1**); RMN (pentadeuterio-pyridine): 1 d à 8,28 ( $J = 2,5$  Hz) dû à  $H_2$ ; 1 q. à 8 ppm ( $J_{H_6-H_5} = 5$  Hz;  $J_{H_6-H_4} = 2$  Hz) ( $H_6$ ); 1 s. à 6,91 ppm, ( $H_7$ ). ( $\beta$ -Indolyl)-1-[tétrahydro-1',2',5',6' méthyl-1' ( $\beta$ -pyridyl)]-2 acrylonitrile **16**.

L'iodométhylation de **1** (1 g) est effectuée classiquement. Après 15 h de réaction, on filtre le précipité, lave par du méthanol. On obtient 1,6 g de sel ( $F > 250^\circ$ ). A une solution de 1 g de ce sel

dans 100 cm<sup>3</sup> de méthanol, 1 g de borohydrure de sodium est ajouté lentement, par petites fractions, sous agitation magnétique. Après concentration, dilution par de l'eau, on extrait par du chloroforme. On isole 0,5 g de produit que l'on recristallise dans le mélange méthanol/chloroforme 50%; 0,35 g de **16** est obtenu. F = 194°; IR: 3470 (N-H indolique); 2210 (C≡N); UV: 222 (4,42); 266 (4,07); 3,48 (4,22); S. M.: M<sup>+</sup> à m/e 263 (pic de base à m/e 220 attribuable à une fragmentation type rétro-Diels-Alder). RMN caractérisé par 1 s. à 7,42, (H<sub>7</sub>); 1 massif à 6,25, (H<sub>4</sub>); 1 s. de 2H (C<sub>2</sub>) à 3,54; 1 m. de 4H à 2,56; 1 s. à 2,5 N-CH<sub>3</sub>. Irradiation de **16** en présence d'iode (selon la technique d'irradiation de **1**).

Après 8 h de réaction, le résidu obtenu est chromatographié sur plaques préparatives de silice alcaline (5%); (mélange éluant: méthanol/chloroforme 4%); on isole le dérivé **11** avec un rendement de 12% (IR, CCM, SM).

Irradiation de **16** en l'absence d'iode: cyano-6, 11H-hexahydro-1,2,3,4,6,1,11a-méthylpyrido[4,3-a]carbazole **17a**.

On irradie 0,5 g de **16** dans 250 cm<sup>3</sup> d'éthanol sous bullage d'azote pendant 4 h. Le résidu obtenu après évaporation du solvant est chromatographié sur colonne de silice (20 g). Les fractions éluées par le mélange chloroforme/benzène 50% fournissent 0,21 g de **17a** cristallisant dans le benzène. F = 164°; UV: 210 (4,12); 250 ép<sup>t</sup> (3,98); 275 (4,10); 315 (3,24); S. M.: pic M<sup>+</sup> à m/e 263; RMN: massif entre 7,2 et 6,45 4H aromatiques; 1 m. à 5, 9, (H<sub>5</sub>); 1 m. centré à 3,8 disparaissant après deutériation, N-H du type dihydroindolique; 1 AB (J = 10,5 Hz) centré sur 3,3 et 4, 10, (H<sub>A</sub>, H<sub>B</sub>); 1 massif de 6H entre 3,15 et 2,1 attribué aux méthylènes en C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> et C<sub>4</sub>.

Acétylation de **17a** → **17b**.

A une solution de 40 mg de **17a** dans 2 cm<sup>3</sup> de pyridine est ajouté 0,2 cm<sup>3</sup> d'anhydride acétique. Après une nuit à température ambiante, le milieu réactionnel est neutralisé par du carbonate de sodium, puis extrait par du chloroforme. On isole 42 mg de **17b**. F = 200°; IR: 2216 (C≡N); 1607 (C=O amide); UV: 212 (4,34); 260 (4,43); 274 ép<sup>t</sup> 4,38; S. M.: pic M<sup>+</sup> à m/e 305; RMN: 1 massif à 6,02 (H<sub>5</sub>); 1 AB (J = 10,5 Hz) de 2H centrés à 4,23 et 3,65; 1 s. à 2,28, N-CH<sub>3</sub>; 1 s. à 1,88, N-CO-CH<sub>3</sub>. Irradiation de **2** en présence d'iode → **18**, **19** et **6**.

Le composé **2** (500 mg) est irradié selon la technique utilisée pour **1**. Le résidu est chromatographié sur une colonne de 20 g de silice. Les fractions éluées par le mélange benzène/hexane 10% fournissent 15 mg de **18** (rendement 3%). Les fractions éluées par un mélange chloroforme/benzène 50% fournissent un mélange de deux produits. Des chromatographies préparatives sur couches épaisses de silice alcaline (5%) avec élution par le mélange méthanol/chloroforme 4% permettent d'isoler 91 mg de **19** (18%) et 127 mg de **6** (25%).

(Z)-(β-Indolyl)-1 (α-pyridyl)-2 acrylonitrile **18**.

F = 160°; UV: 222 (4,48); 275 (4,12); 397 (4,26); S. M.: M<sup>+</sup> à m/e 245 (fragmentation identique à celle de **2**); RMN (deutériorchloroforme): 1 m. centré à 8,75 ppm (H<sub>6</sub>); 1 s. à 6,87 (H<sub>7</sub>); le reste des protons aromatiques résonnent sous forme d'un massif entre 8 et 6,9 ppm.

La comparaison des spectres de RMN de **2** et **18** montre que la différence de déplacement chimique observée pour le signal du proton H<sub>7</sub> dans ces deux cas va dans le même sens que celle correspondant à l'isomérisation *cis-trans* entre les dérivés **12** et **1**.

Cyano-6 dihydro-5,6 pyrido[3,2-a]carbazole **19**.

F = 244°; IR: 2240 cm<sup>-1</sup> (CN); UV: 212 nm (4,49); 241 (4,31); 330 (4,41). S. M.: M<sup>+</sup> à m/e 245; RMN (DMSO-d<sub>6</sub>): 1 q. à 8,41 ppm (J H<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> = 5 Hz; J H<sub>3</sub>-H<sub>1</sub> = 2 Hz) attribué à H<sub>3</sub>; 1 q. à 8,10 (J H<sub>1</sub>-H<sub>2</sub> = 8 Hz; J H<sub>1</sub>-H<sub>3</sub> = 2 Hz) dû à H<sub>1</sub>; 1 t. à 4,89 (J = 6,5 Hz) (H<sub>6</sub>); 1 d. à 3,45 (J = 6,5 Hz) 2H du C<sub>5</sub>.

Cyano 11H-pyrido[3,2a]carbazole **6**.

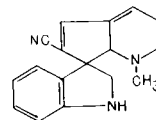
F = 328°; IR: 2220 (CN); S. M.: M<sup>+</sup> à m/e 243; RMN (DMSO-d<sub>6</sub>): 1 m. centré à 9 ppm dû à H<sub>1</sub> et H<sub>3</sub>; 1 m. à 8, 4, (H<sub>2</sub>); 1 s. à 8, 2, (H<sub>5</sub>).

Irradiation de **3**: cyano-6, 11H-pyrido[3,4-a]carbazole **7**.

On irradie 750 mg de **3** dans 280 cm<sup>3</sup> d'éthanol dans un réacteur ouvert à l'air pendant 15 h. Le résidu est filtré sur une colonne de 20 g de silice. L'élution par le chloroforme fournit 418 mg de **7**. F = 342°; IR: 2228; UV: 222 (4,56); 245 (4,55); 292 (4,52); 380 (3,92); 398 (3,92); S. M.: pic M<sup>+</sup> à m/e 243; RMN (DMSO-d<sub>6</sub>): 1 s. à 9,90 ppm, (H<sub>1</sub>); 1 d. à 8,63 (J = 6 Hz) (H<sub>3</sub>); 1 s. à 8,11 (H<sub>5</sub>); 1 q. mal résolu à 7,91 (H<sub>4</sub>), (J H<sub>4</sub>-H<sub>3</sub> = 6 Hz).

#### ADDITIF

Depuis le dépôt du manuscrit, l'étude aux rayons X du composé **17a** a été effectuée par Madame C. Pascard-Billy (13) et coll. grâce aux méthodes directes et a montré que la structure est finalement du type spiro-3,3 dihydroindolique:



#### BIBLIOGRAPHIE

- (1a) VI - T. Imbert, C. Thal, H.-P. Husson et P. Potier, *Bull. Soc. Chim. France*, 2705 (1973); (b) Précédent travail dans le domaine: H.-P. Husson, C. Thal, P. Potier and E. Wenkert, *J. Org. Chem.*, **35**, 442 (1970); (c) Ce travail fait partie de la thèse de 3ème cycle de Cheikh Dieng, soutenue le 13 décembre 1971, à l'Université de Paris-Sud (Centre d'Orsay); (d) Pendant la rédaction de ce manuscrit, est paru un mémoire correspondant également à des réactions de photocyclodéshydrogénation en série indolique: S. Osmund De Silva and V. Snieckus, *Can. J. Chem.*, **52**, 1294 (1974).
- (2a) F. Bartlett, W. I. Taylor et M. Raymond-Hamet, *C. R. Acad. Sci., Paris*, **249**, 1259 (1959); (b) R. N. Schut, F. E. Ward, T. J. Leipzig, *J. Org. Chem.*, **34**, 330 (1969) et réf. cit.
- (3) Voir, par exemple, A. Schönberg, "Preparative Organic Photochemistry", Springer-Verlag, New York, N. Y., 1968; E. V. Blackburn and C. J. Timmons, *Quart. Rev.*, **23**, 482 (1969); P. G. Sammes, *ibid.*, **24**, 37 (1970).
- (4) W. M. Moore, D. D. Morgan et F. R. Stermitz, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 829 (1963).
- (5) F. B. Mallory, C. S. Wood et J. T. Gordon, *ibid.*, **86**, 3094 (1964).
- (6) K. A. Muzkat et E. Fischer, *J. Chem. Soc., B*, 662 (1967).
- (7) L'irradiation de **16**, conduite sous azote, dans le méthanol-d<sub>4</sub> ne permet pas de conclure, pour l'instant, sur l'origine des hydrogènes H<sub>A</sub> et H<sub>B</sub> (12).

(8) F. B. Mallory, C. S. Wood, J. T. Gordon, L. C. Lindquist et M. Savitz, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4361 (1962).

(9) M. V. Sargent et C. J. Timmons, *J. Chem. Soc.*, 5544 (1964).

(10) M. V. Sargent et C. J. Timmons, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2186 (1963).

(11) Une étude récente (12) conduit à l'hypothèse que les dihydro 9-10 phénanthrènes proviennent d'une réaction radicalaire intermoléculaire et non d'un réarrangement intramoléculaire.

(12) R. Srinivasan et J. N. Hsu, *ibid.*, **93**, 2876 (1971).

(13) Institut de Chimie des Substances Naturelles, 91190 - Gif/Yvette, France.

#### English Summary.

The photocyclization of 2-(3-indolyl)-3-(3-pyridyl)propenenitrile yields pyrido[*a*]carbazoles which represent intermediates to the original pentacyclic skeletons; the new indolopyridoquinoline **8** constitutes a structural analog of the alkaloid eburnamonin.