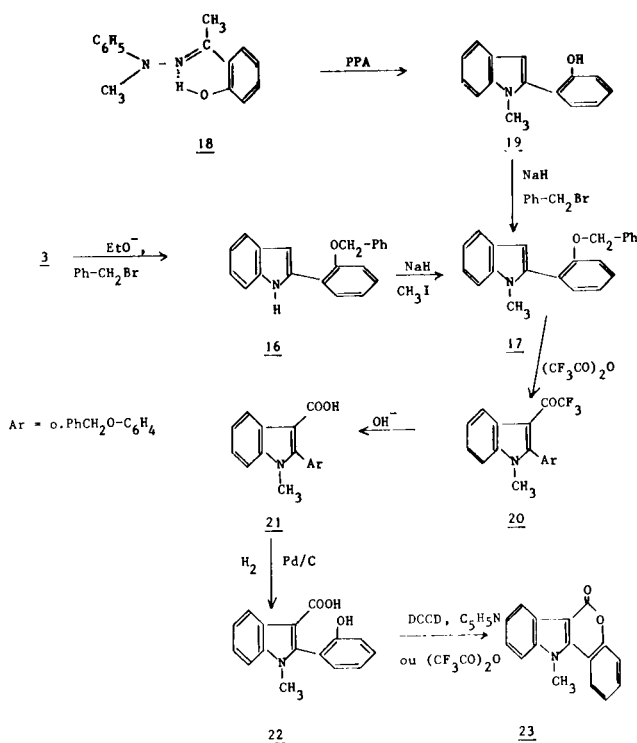


trifluoroacétyl-3 indole (**4**) dans la potasse hydro-alcoolique n'a pu transformer cette cétone en acide phényl-2 indole carboxylique-3 (**6**) attendu. Ce fait, ainsi que la solubilité de **4** dans l'eau aux pH élevés, indiquent la formation aisée d'un anion **5**, stabilisé par résonance; ceci rendrait très difficile une attaque nucléophile sur le carbonyle cétonique. En accord avec cette hypothèse, nous avons pu, au contraire, hydrolyser très aisément par les bases les dérivés *N*-alkylés des aryl-2 trifluoroacétyl-3 indoles en acides indole carboxylique-3 correspondants.

SCHEMA II.

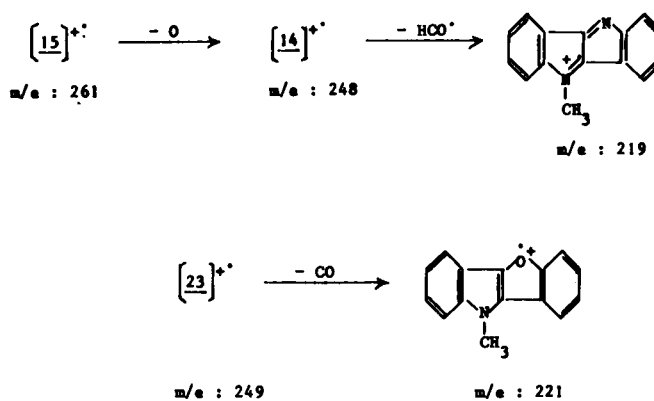


Ainsi, nous avons méthylé spécifiquement en -1 le phényl-2 indole (**1**) et le (nitro-2 phényl)-2 indole (**2**) (**11**), par sodation au moyen d'hydrure de sodium dans le *N,N*-diméthylformamide, puis action de l'iode de méthyle; l'emploi d'un solvant aprotique polaire favorisant, comme on le sait (**12**), l'alkylation sur l'azote indolique. Les dérivés 1-méthylés, **7** et **8**, obtenus, traités par l'anhydride trifluoroacétique, à 0°, dans le *N,N*-diméthylformamide (**10**), ont donné les trifluorocétones **9** et **10**. Nous avons observé que ces dernières réagissaient très rapidement, déjà à température ordinaire, avec la potasse hydro-alcoolique, et préparé, ainsi, avec des rendements excellents, l'acide méthyl-1 phényl-2 indole carboxylique-3 (**11**) et l'acide méthyl-1 (nitro-2 phényl)-2 indole carboxylique-3 (**12**).

L'hydrogénation catalytique du nitro-acide **12** devait conduire, normalement, au lactame **14**. Or, l'hydrogénation de **12**, en présence de palladium sur charbon, dans le *N,N*-diméthylformamide, a donné l'acide hydroxamique (*N*-hydroxy lactame) **15**, d'une manière prépondérante (Rdt. 42%) par rapport à **14** (Rdt. 9%). Une hydrogénation cyclisante de ce type n'a lieu, en général, qu'avec les nitro-esters, bien que l'on ait déjà signalé la formation d'hydroxy-1 indolinone-2, en faible quantité par rapport à l'indolinone-2, quand on hydrogène lentement l'acide *o*-nitrophényl acétique (**13**). Dans le cas présent, l'hydroxylamine, provenant de la réduction partielle du nitro-acide **12**, est donc rapidement cyclisée en **15**. Apparemment, les composés tétracycliques du type (**11b**) sont remarquablement stables. Les modèles moléculaires, ainsi que les spectres de RMN de **14** et **15** (déblindage du méthyle en -11 par le noyau benzénique de l'hydroxy-2 quinoléine) montrent, en effet, qu'ils sont parfaitement plans et présentent certainement une résonance importante. Ceci peut rendre compte de la formation prépondérante de **15**, par hydrogénation de **12**. Nous avons également préparé **15**, par la méthode spécifique de Coutts (**14**): réduction du nitro-ester **13** par le borohydrure de sodium en présence de palladium sur charbon.

Une synthèse du même type nous a permis de préparer la lactone **23** par cyclisation de l'acide méthyl-1 (hydroxy-2 phényl)-2 indole carboxylique-3 (**22**). La synthèse de cet acide par la méthode précédente d'hydrolyse d'une trifluorocétone rendait nécessaire, a priori, la protection de la fonction phénol. Nous avons préparé le méthyl-1 (benzyloxy-2 phényl)-2 indole (**17**) selon deux méthodes. Dans un premier cas, l'(hydroxy-2 phényl)-2 indole (**3**) (**15**) a été benzylé sélectivement en (benzyloxy-2 phényl)-2 indole (**16**) dont la méthylation a donné **17**. Dans le second cas, la cyclisation selon Fischer de la phénylhydrazone **18** a conduit au méthyl-1 (hydroxy-2 phényl)-2

SCHEMA III.



indole (19), qui a été benzylé en 17. Le dérivé trifluoroacétylé 20 a été préparé comme précédemment, et hydrolysé directement en acide méthyl-1 (benzyloxy-2 phényl)-2 indole carboxylique-3 (21). Nous avons pu débénzyler ce dernier par hydrogénolyse dans l'acide acétique, en présence d'une forte quantité de palladium sur charbon. L'hydroxy-acide 22 obtenu ne se lactonise pas spontanément. Nous avons pu cependant préparer la lactone 23 selon deux procédés: action du dicyclohexylcarbodiimide en présence de pyridine (16), ou traitement par l'anhydride trifluoroacétique (17). Le spectre de RMN de 23 montre que le méthyle en -11 est moins déblindé par l'effet du noyau benzénique de la coumarine que celui des lactames 14 et 15. L'examen des modèles moléculaires fait apparaître, en effet, un angle de 20° entre les plans des noyaux benzénique et indolique. Les lactones (1b) pourraient, de ce fait, présenter un plus faible caractère aromatique que les lactames (11b).

Les spectres de masse des composés oxo-6 (1b) et (11b) présentent des fragmentations initiales remarquables. On note, en effet, des pics importants à (M-28) pour 23 et (M-29) pour 14. L'acide hydroxamique 15 donne d'abord un pic à (M-16), par perte de O, ainsi qu'il est connu (18) et donne ensuite la même fragmentation que 14. Ces pics correspondent à la perte de CO et COH respectivement, comme on l'observe lors de la fragmentation de la coumarine en benzofuranne et de l'hydroxy-2 quinoléine en indole (19). D'une manière analogue, il apparaît que la lactone 23 donne un ion d'indolo[3,2-*b*]-benzofuranne, et les lactames 14 et 15 un ion d'indolo[3,2-*b*]indolenine (Schéma III).

PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion ont été mesurés au banc chauffant de Kofler, sinon (micr.) au microscope chauffant de Reichert. Les spectres de RMN ont été déterminés au moyen d'un appareil Jéol C-60, à 60 MHz, pour les composés en solution à 10% dans les solvants indiqués. Les déplacements chimiques (δ) sont donnés en ppm par rapport au TMS (réf. int.). Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectromètre à réseau Leitz III-G pour les solides dans le bromure de potassium. Les spectres de masse ont été obtenus en utilisant un spectromètre AEI MS-50, à 70 eV, par introduction directe du composé dans la source ionique.

(Hydroxy-2 phényl)-2 indole (3).

A 600 g. d'acide polyphosphorique porté à 80° et vivement agité, on ajoute peu à peu 105 g. (0,46 mole) de phénylhydrazone d'*o*-hydroxyacétophénone (F = 108°), d'abord en élevant la température du mélange jusqu'à 120°, puis sans chauffer, afin que la réaction exothermique stabilise celle-ci à 130°. On poursuit l'agitation pendant encore 30 minute, et précipite l'indole par l'eau glacée. Celui-ci est lavé abondamment à l'eau et recristallisé dans l'éthanol à 50%. On obtient 46 g. de 3 (Rdt. 48%), F = 178° (F = 161-162° (15)).

Anal. Calc. pour C₁₄H₁₁NO: C, 80,36; H, 5,30; N, 6,69. Trouvé: C, 80,35; H, 5,23; N, 6,75.

Phényl-2 trifluoroacétyl-3 indole (4).

A une solution de 9,65 g. (0,05 mole) de phényl-2 indole dans 50 ml. de *N,N*-diméthylformamide, refroidie à 0°, on ajoute lentement, sous agitation, 12,6 g. (0,06 mole) d'anhydride trifluoroacétique, puis on laisse au repos, pendant 3 h., à la température ordinaire. On précipite alors le produit en diluant par l'eau, le sèche sous vide, et le recristallise dans le benzène. On obtient 11,2 g. de 4 (Rdt. 78%), F = 163°.

Anal. Calc. pour C₁₆H₁₀F₃NO: C, 66,43; H, 3,48; N, 4,83. Trouvé: C, 65,94; H, 3,36; N, 5,11.

Essai d'hydrolyse alcaline de la cétone 4.

On dissout 11 g. (0,038 mole) de 4 dans 150 ml. de potasse hydroalcoolique (0,6 mole de potasse dans éthanol/eau (2/1 vol.)). En portant à l'ébullition, une seconde phase liquide apparaît. Après addition de 50 ml. d'eau, qui rend le milieu homogène, on poursuit le reflux pendant 30 minutes. Une essai montre que l'hydrolyse alcaline n'a pas eu lieu (on dilue par l'eau, acidifie la solution et précipite ainsi la cétone 4 pure). Un reflux plus prolongé conduit seulement à la formation d'un peu de phényl-2 indole, mais ne permet pas d'isoler l'acide phényl-2 indole carboxylique-3 6 attendu.

Méthyl-1 phényl-2 indole (7).

A une suspension d'hydrure de sodium (0,115 mole: dispersion à 50% dans l'huile lavée à l'éther de pétrole) dans 60 ml. de *N,N*-diméthylformamide, en atmosphère d'azote, on ajoute lentement, sous agitation, et en refroidissant, une solution de 19,3 g. (0,1 mole) de phényl-2 indole dans 60 ml. de *N,N*-diméthylformamide. Quand la sodation de l'indole est terminée, on ajoute, en l'espace de 15 minute, en refroidissant à 10°, 15,6 g. (0,11 mole) d'iodure de méthyle, et laisse s'achever la réaction, pendant une heure. Après avoir filtré l'excès d'hydrure de sodium, on évapore le solvant, sous vide, et traite le résidu par l'eau. On obtient quantitativement 7, pratiquement pur. Par recristallisation dans l'éthanol, on obtient 18,4 g. (Rdt. 89%) de 7, F = 100° (F = 100-101° (20)).

Méthyl-1 (nitro-2 phényl)-2 indole (8).

On sode par l'hydrure de sodium, dans 75 ml. de *N,N*-diméthylformamide, 14,3 g. (0,06 mole) de (nitro-2 phényl)-2 indole (11), puis ajoute 9,5 g. (0,066 mole) d'iodure de méthyle. Par recristallisation du produit brut (Rdt. 95%, F = 110-112°) dans le benzène, on obtient 9,5 g. (Rdt. 63%) de 8, F = 120°. RMN: (deutériorchloroforme): 3,58 (s, 3H, N-CH₃), 6,60 (s, 1H, H-3).

Anal. Calc. pour C₁₅H₁₂N₂O₂: C, 71,41; H, 4,80; N, 11,11. Trouvé: C, 71,13; H, 4,74; N, 11,07.

Méthyl-1 phényl-2 trifluoroacétyl-3 indole (9).

A une solution de 1,04 g. (0,005 mole) de 7 dans 5 ml. de *N,N*-diméthylformamide, à 0°, on ajoute 1,25 g. (0,006 mole) d'anhydride trifluoroacétique. Après 1 h. de repos, on précipite le produit par l'eau. Par recristallisation dans le cyclohexane, on obtient 1,05 g. (Rdt. 70%) de 9, F = 87°. RMN: (deutériorchloroforme): 3,53 (s, 3H, N-CH₃), 8,33 (m, 1H, H-4).

Anal. Calc. pour C₁₇H₁₂F₃NO: C, 67,32; H, 4,00; N, 4,62. Trouvé: C, 67,45; H, 4,20; N, 4,80.

Méthyl-1 (nitro-2 phényl)-2 trifluoroacétyl-3 indole (10).

On traite, de même, 8,3 g. (0,033 mole) de 8, dans 25 ml. de *N,N*-diméthylformamide, par 8,3 g. (0,04 mole) d'anhydride trifluoroacétique. Par recristallisation du produit brut (Rdt. 94%, F = 122°) dans le cyclohexane, on obtient 9 g. (Rdt. 78%) de 10, F = 124°. RMN: (deutériorchloroforme): 3,52 (s, 3H, N-CH₃).

Anal. Calc. pour $C_{17}H_{11}F_3N_2O_3$: C, 58,62; H, 3,19; N, 8,02. Trouvé: C, 58,20; H, 3,36; N, 7,97.

Acide méthyl-1 phényl-2 indole carboxylique-3 (11).

On traite, à température ordinaire, 0,50 g (0,00165 mole) de **9** par 1,5 g. (0,027 mole) de potasse dans 7 ml. d'éthanol/eau (5/2 vol.): l'hydrolyse de la cétone a déjà lieu avec dégagement de trifluorométhane. Après avoir porté la solution à reflux, pendant 10 minutes, on la dilue par l'eau et l'acidifie pour précipiter quantitativement l'acide **11**. Après recristallisation dans l'éthanol, on obtient 0,30 g. (Rdt. 73%) de **11**, F = 226-227° déc. RMN: (deutériorchloroforme + DMSO- d_6): 3,48 (s, 3H, N-CH₃), 7,8 (s, 1H, COOH), 8,22 (m, 1H, H-4).

Anal. Calc. pour $C_{16}H_{13}NO_2$: C, 76,47; H, 5,22; N, 5,57. Trouvé: C, 76,59; H, 5,11; N, 5,68.

Acide méthyl-1 (nitro-2 phényl)-2 indole carboxylique-3 (12).

On chauffe lentement un mélange de 10,8 g. (0,031 mole) de **10** et de 32 g. (0,57 mole) de potasse dans 150 ml. d'éthanol/eau (2/1 vol.), (la cétone est rapidement hydrolysée). Après un reflux de 15 minutes, on évapore les solvants, sous vide, et reprend le résidu par l'eau chaude qui dissout le sel de potassium de **12**. Après filtration, on précipite l'acide **12** du filtrat en l'acidifiant: 8,9 g. (Rdt. 97%), F = 242-243° déc. RMN: (DMSO- d_6): 3,60 (s, 3H, N-CH₃), 10,0 (s, 1H, COOH).

Anal. Calc. pour $C_{16}H_{12}N_2O_4$: C, 64,86; H, 4,08; N, 9,46. Trouvé: C, 64,38; H, 3,98; N, 9,60.

Méthyl-1 (nitro-2 phényl)-2 indole carboxylate-3 de méthyle (13).

On forme le sel de sodium de l'acide **12** (1 g., 0,0034 mole) par l'hydrure de sodium, dans le deutériochloroforme, puis ajoute à la solution 0,7 g. (0,005 mole) d'iode de méthyle, en refroidissant. Au bout de 30 minutes, on dilue par l'eau pour précipiter l'ester méthylique **13**, que l'on extrait par l'éther. Par recristallisation dans l'éthanol, on obtient 0,6 g. (Rdt. 57%) de **13**, F = 113°. RMN: (deutériorchloroforme): 3,50 (s, 3H, N-CH₃), 3,63 (s, 3H, O-CH₃).

Anal. Calc. pour $C_{17}H_{14}N_2O_4$: C, 65,80; H, 4,55; N, 9,03. Trouvé: C, 65,46; H, 4,84; N, 9,30.

Dihydro-5,6 méthyl-11 oxo-6 indolo[3,2-c]quinoléine (14).

On hydrogène, à température et pression ordinaires, en présence de 0,6 g. de palladium à 10% sur charbon, 4 g. (0,0135 mole) de **12** dissous dans 80 ml. de *N,N*-diméthylformamide (0,003 mole H₂ absorbé, en 30 minutes, au lieu de 0,004 mole en théorie pour la réduction du NO₂ en NH₂). Après filtration du catalyseur et évaporation, sous vide, du solvant, le produit brut est extrait par un excès de K₂CO₃ 0,2 M, à ébullition. La fraction insoluble est recristallisée dans le méthoxyéthanol, pour donner 0,30 g. (Rdt. 9%) de lactame **14**, F = 310-315° déc. (micr.). RMN: (DMSO- d_6): 4,42 (s, 3H, N-CH₃), 8,6 (m, 1H, H-4), 11,4 (s, 1H, NH). IR: ν cm⁻¹ = 1650 (C=O).

Anal. Calc. pour $C_{16}H_{12}N_2O$: C, 77,40; H, 4,87; N, 11,28. Trouvé: C, 77,20; H, 4,72; N, 11,36.

En acidifiant à pH 3 la solution basique d'extraction, on précipite un acide insoluble que l'on recristallise dans le méthoxyéthanol. On obtient 1,5 g. (Rdt. 41%) de *N*-hydroxy-lactame **15** identique (analyse C, H, N - spectre IR) au composé préparé ci-après.

Dihydro-5,6 hydroxy-5 méthyl-11 oxo-6 indolo[3,2-c]quinoléine (15).

A une solution de 0,076 g. (2 millimole) de borohydrure de sodium dans 4 ml. d'éthanol renfermant 0,010 g. de palladium

à 10% sur charbon, refroidie à 0°, en atmosphère d'azote, on ajoute lentement, sous agitation, une solution de 0,303 g (1 millimole) de **13** dans 6 ml. d'éthanol. Après la réduction, très rapide, on dilue par l'eau, porte à l'ébullition et filtre le catalyseur. Par acidification du filtrat rouge-orangé on précipite le composé **15**: 0,210 g. (Rdt, 80%), F = 288-290° (micr.) (méthoxyéthanol). RMN: (DMSO- d_6): 4,30 (s, 3H, N-CH₃), 11,3 (s, 1H, N-OH). IR: ν cm⁻¹ = 1630 (C=O).

Anal. Calc. pour $C_{16}H_{12}N_2O_2$: C, 72,71; H, 4,58; N, 10,60. Trouvé: C, 72,43; H, 4,72; N, 10,84.

(Benzyloxy-2 phényl)-2 indole (16).

A une solution de 20,9 g. (0,1 mole) de **3** dans 100 ml. d'éthylate de sodium 1 M dans l'éthanol, on ajoute lentement, sous agitation, à température ordinaire, 17,1 g. (0,1 mole) de bromure de benzyle. Après un repos de 12 h., on essore le précipité de NaBr, et évapore le filtrat, sous vide. On reprend le résidu par le chloroforme et l'eau, sépare de la phase chloroformique une huile colorée puis en chasse le solvant. On obtient 19 g. de produit brut, dont la recristallisation dans le benzène donne 13 g. (Rdt. 43%) de **16** pur, F = 153°. RMN: (deutériorchloroforme-DMSO- d_6): 5,20 (s, 2H, O-CH₂), 10,1 (s, 1H, NH).

Anal. Calc. pour $C_{21}H_{17}NO$: C, 84,25; H, 5,72; N, 4,68. Trouvé: C, 84,43; H, 5,65; N, 4,89.

Méthyl-1 (hydroxy-2 phényl)-2 indole (19).

a) α -Méthyl phénylhydrazone de l'*o*-hydroxyacétophénone (18).

On chauffe à 100°, pendant 3 h., un mélange de 24,5 g. (0,2 mole) d' α -méthyl phénylhydrazine et de 27,2 g. (0,2 mole) d'*o*-hydroxyacétophénone. Par trituration, à 0°, avec de l'éther de pétrole, l'huile cristallise. Après séchage, sous vide, en présence de potasse, on obtient 38,6 g. (Rdt. 80%) d'hydrazone pratiquement pure. Par recristallisation dans l'éther de pétrole, on obtient **18** pur, F = 58°. RMN: (deutériorchloroforme): 2,40 (s, 3H, C-CH₃), 3,16 (s, 3H, N-CH₃), 13,6 (s, 1H, OH chélaté).

Anal. Calc. pour $C_{15}H_{16}N_2O$: C, 74,97; H, 6,71; N, 11,66. Trouvé: C, 74,93; H, 7,01; N, 11,83.

b) Synthèse de Fischer.

A 300 g. d'acide polyphosphorique porté à 80°, on ajoute, peu à peu, 32 g. (0,133 mole) de **18**, en arrêtant le chauffage quand la température atteint 100°. Quand la réaction exothermique a cessé (le mélange est porté à 110°), on dilue par l'eau glacée, et extrait l'indole par le chloroforme. Après évaporation du solvant, on reprend le résidu par l'éther, en filtrant un insoluble. On isole de la phase étherée le produit brut, dont la recristallisation dans le cyclohexane donne 14,2 g. (Rdt. 48%) de **19**, F = 128°. RMN: (deutériorchloroforme): 3,60 (s, 3H, N-CH₃), 5,45 (s, 1H, OH), 6,65 (s, 1H, H-3).

Anal. Calc. pour $C_{15}H_{13}NO$: C, 80,68; H, 5,87; N, 6,27. Trouvé: C, 80,22; H, 6,12; N, 6,13.

Méthyl-1 (benzyloxy-2 phényl)-2 indole (17).

a) Par *N*-méthylation de **16**.

On sode 3,0 g. (0,01 mole) de **16** dans 15 ml. de *N,N*-méthylformamide, par l'hydrure de sodium (dispersion à 50% lavée à l'éther de pétrole). A température ordinaire, on ajoute ensuite 1,6 g. (0,011 mole) d'iode de méthyle. Après réaction, presque immédiate, on verse dans l'eau, et extrait par l'éther le produit, que l'on recristallise dans le cyclohexane. On obtient 2,1 g. (Rdt. 67%) de **17**, F = 84°. RMN: (deutériorchloroforme): 3,56 (s, 3H, N-CH₃), 5,03 (s, 2H, O-CH₂), 6,53 (s, 1H, H-3).

Anal. Calc. pour $C_{22}H_{19}NO$: C, 84,31; H, 6,11; N, 4,47. Trouvé: C, 84,35; H, 6,08; N, 4,61.

b) Par *O*-benzylation de **19**.

On sode par l'hydruure de sodium 2,23 g. (0,01 mole) de **19** dans 10 ml. de *N,N*-diméthylformamide, puis ajoute à la solution 1,7 g. (0,01 mole) de bromure de benzyle. Après 15 h. à température ordinaire, on évapore le solvant et traite le résidu par l'eau et l'éther. La phase étherée fournit, après recristallisation, 1,6 g. (Rdt. 51%) de **17**.

Acide méthyl-1 (benzyloxy-2 phényl)-2 indole carboxylique-3 (**21**).

On prépare le méthyl-1 (benzyloxy-2 phényl)-2 trifluoroacétyl-3 indole (**20**) en traitant, à 0°, 2,5 g. (0,008 mole) de **17** dans 10 ml. de *N,N*-diméthylformamide par 2,1 g. (0,01 mole) d'anhydride trifluoroacétique. Après dilution par l'eau, on extrait le produit à l'éther. L'évaporation de la phase étherée donne **20** sous forme d'huile incristallisable. Celle-ci est directement hydrolysée par un bref chauffage à 50° avec une solution de 7,5 g. de potasse dans 30 ml. d'éthanol/eau (2/1 vol.). Après dilution par l'eau et filtration, on acidifie le filtrat pour précipiter l'acide **21**. On obtient 2,35 g. (Rdt. 83%) de produit pratiquement pur. La recristallisation dans le méthoxyéthanol donne 1,7 g. de **21**, $F = 220-221^\circ$ déc. RMN: (DMSO- d_6): 3,46 (s, 3H, N-CH₃), 5,12 (s, 2H, O-CH₂), 8,16 (m, 1H, H-4), 11,5 (s, 1H, COOH).

Anal. Calc. pour $C_{23}H_{19}NO_3$: C, 77,29; H, 5,36; N, 3,92. Trouvé: C, 77,27; H, 5,48; N, 3,84.

Acide méthyl-1 (hydroxy-2 phényl)-2 indole carboxylique-3 (**22**).

On hydrogène, à température et pression ordinaires, en présence de 1,5 g. de palladium à 10% sur charbon, 1,5 g. (0,0042 mole) de **21** dissous dans 50 ml. d'acide acétique (durée: 75 mn.). Après avoir évaporé le solvant, sous vide, on reprend le résidu par le carbonate acide de sodium saturé, filtre, puis acidifie le filtrat pour précipiter l'acide. Après recristallisation dans le méthanol-eau (2/1 vol.), on obtient 0,7 g. (Rdt. 62%) de **22**, $F = 200^\circ$ déc. RMN: (deutéiochloroforme-DMSO- d_6): 3,54 (s, 3H, N-CH₃), 8,24 (m, 1H, H-4), 8,3 (s, 2H, COOH + OH).

Anal. Calc. pour $C_{16}H_{13}NO_3$: C, 71,90; H, 4,90; N, 5,24. Trouvé: C, 71,60; H, 5,25; N, 5,43.

Dihydro-5,6 méthyl-11 oxo-6-benzo(a)pyrano[4,3-b]indole (**23**).

a) A 5 ml. de tétrahydrofuranne, à 0°, on ajoute 0,134 g. (0,5 millimole) de **22**, 0,103 g. (0,5 millimole) de dicyclohexylcarbodiimide et 0,05 ml. de pyridine, puis agite la solution, à température ordinaire, pendant 2h. Après avoir séparé l'urée précipitée, on évapore le solvant, sous vide et lave le résidu cristallisé avec le minimum de méthanol. On obtient 0,085 g. (Rdt. 68%) de lactone **23**, ($F = 247^\circ$), que l'on recristallise dans le méthoxyéthanol: 0,065 g., $F = 248^\circ$. RMN: (deutéiochloroforme-DMSO- d_6): 4,06 (s, 3H, N-CH₃), 8,1 (s, 1H, H-4). IR: ν $cm^{-1} = 1705$ (C=O).

Anal. Calc. pour $C_{16}H_{11}NO_2$: C, 77,09; H, 4,45; N, 5,62. Trouvé: C, 76,74; H, 4,31; N, 5,79.

b) On ajoute 0,2 ml. d'anhydride trifluoroacétique à 0,050 g. de **20**. Après la réaction vive, on traite immédiatement le mélange par une solution aqueuse de carbonate acide de sodium.

On sépare la lactone insoluble et la lave à l'eau. On obtient 0,038 g. (Rdt. 80%) de **23**, $F = 248^\circ$.

Remerciements:

Nous remercions M. Dorme pour les microanalyses effectuées dans son laboratoire, et Melle Battu pour l'enregistrement des spectres de RMN. Nous sommes heureux de remercier également M. B. C. Das pour la détermination des spectres de masse.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) E. M. Padfield et M. L. Tomlinson, *J. Chem. Soc.*, 2272 (1950).
- (2) N. M. Sharkova, N. F. Kucherova et V. A. Zagorevskii, *Zh. Obshch. Khim.*, **32**, 3640 (1962); *Chem. Abstr.*, **58**, 12525g (1963).
- (3) N. P. Buu-Hoï, A. Croisy, P. Jacquignon, D. P. Hien, A. Martini et A. Ricci, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1266 (1972).
- (4) J. T. Brauholtz et F. G. Mann, *J. Chem. Soc.*, 381 (1955).
- (5) G. R. Clemo et W. H. Perkin, *ibid.*, **125**, 1608 (1924).
- (6) O. Roussel, N. P. Buu-Hoï et P. Jacquignon, *ibid.*, 5468 (1965).
- (7) E. Winterfeldt et H. J. Altmann, *Angew. Chem. Intern. Edit. Engl.*, **7**, 466 (1968).
- (8) H. de Diesbach, J. Gross et W. Tschannen, *Helv. Chim. Acta*, **34**, 1050 (1951).
- (9) W. B. Whalley, *J. Chem. Soc.*, 1651 (1954).
- (10) A. S. Katner, *Organic Preparations and Procedures*, **2**, 297 (1970).
- (11) H. B. Mac Phillamy, R. L. Dziemian, R. A. Lucas et M. E. Kuehne, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2172 (1958).
- (12) R. Garner, P. J. Albisser, M. A. Penswick et M. J. Whitehead, *Chem. Ind. (London)*, 110 (1974).
- (13) F. J. Di Carlo, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1420 (1944).
- (14) R. T. Coutts et D. G. Wibberley, *J. Chem. Soc.*, 4610 (1963).
- (15) A. Calvaie et R. Pallaud, *C. R. Acad. Sci.*, **250**, 3194 (1960).
- (16) C. Egnell, Thèse de Docteur-Ingénieur, Orsay, (1965).
- (17) E. J. Bourne, M. Stacey, J. C. Tatlow et J. M. Tedder, *J. Chem. Soc.* 2976 (1949).
- (18) R. T. Coutts et K. W. Hindmarsh, *Org. Mass Spectrom.*, **2**, 681 (1969).
- (19) Q. N. Porter et J. Baldas, "Mass Spectrometry of Heterocyclic Compounds," John Wiley and Sons, Inc., New York, N. Y., (1971), pp. 147, 406.
- (20) H. M. Kissman, D. W. Farnsworth et B. Witkop, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3948 (1952).

English Summary.

The tetracyclic indole derivatives were prepared by lactonisation of 1-methyl-2-(2-hydroxyphenyl)indole-3-carboxylic acid or by reductive cyclisation of 1-methyl-2-(2-nitrophenyl)indole-3-carboxylic acid, respectively. These acids were obtained, in good yields, by alkaline hydrolysis of 1-methyl-2-aryl-3-trifluoroacetylindoles. This last synthetic method seems of general use to prepare 2-arylindole-3-carboxylic acids in which the pyrrole nitrogen atom is substituted.