

Georges Dupas, Jack Duflos et Guy Quéguiner

Laboratoire de Chimie Organique Hétérocyclique, Institut Scientifique de Haute-Normandie et Institut National Supérieur de Chimie Industrielle de Rouen, B.P. No. 08, 76130 Mont-Saint-Aignan, France
Reçu le 19 décembre 1978

Ce travail décrit une approche permettant de parvenir à des hétérocycles indoliques tri et tétracycliques.

J. Heterocyclic Chem., **17**, 93 (1980).

Nous nous sommes proposés de synthétiser de nouveaux hétérocycles indoliques tri et tétracycliques. Les structures tricycliques s'apparentent à la série des carbolines largement représentées dans la famille des alcaloïdes indoliques. Les structures tétracycliques ont retenu notre attention en raison de leur analogie avec l'ellipticine, bien connue pour ses propriétés antimitotiques.

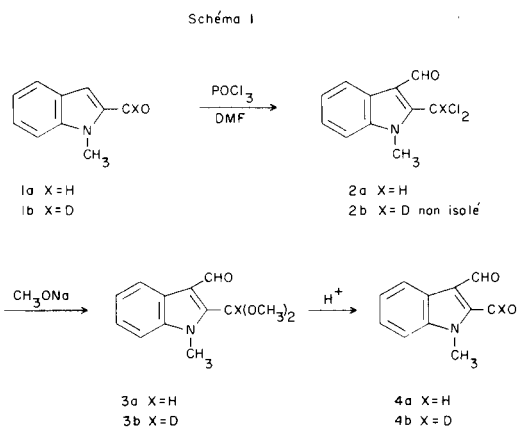
La difficulté principale consistait à obtenir un nouveau réactif de synthèse susceptible de donner lieu à des cyclisations par condensation avec des produits contenant des méthylènes activés, un orthodialdéhyde par exemple. W. Winter a publié récemment une méthode d'accès au diformyl-2,3 indole par réduction du formyl-3 indole carboxylate d'éthyle-2 (1) mais n'a fait mention d'aucune synthèse à partir de ce produit. Ceci nous a incité à rechercher une méthode de synthèse du composé *N*-méthylé correspondant que nous supposions beaucoup plus réactif. Nous pouvions certes utiliser la réduction par les hydrures métalliques du méthyl-1 formyl-3 indole carboxylate d'éthyle-2. Cependant, nous avons préféré faire appel à la réaction de Vilsmeier et Haack qui donne généralement des résultats satisfaisants. De plus, cette méthode nous a permis d'obtenir un autre réactif, l'aldéhyde acétal **3** qui peut permettre de réaliser des synthèses régiosélectives.

caractéristiques spectrales ne sont pas celles du dialdéhyde attendu. En effet, le spectre de rmn montre l'existence d'un indole disubstitué en 2 et 3, mais ne présente qu'un seul signal attribuable à un proton aldéhydique. L'existence d'un signal à 8,33 ppm rapproché de la présence indubitable de deux atomes de chlore révélée par le spectre de masse, permet de conclure qu'un groupement dichlorométhyle s'est formé au cours de la réaction.

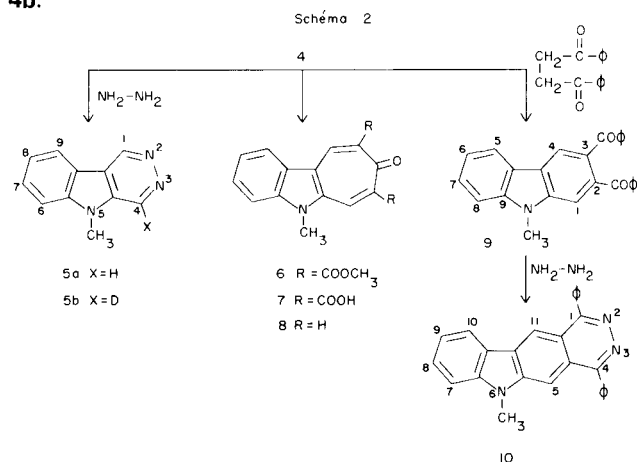
Afin de déterminer la position du groupement dichlorométhyle dans le produit **2a**, nous avons effectué la même réaction avec le méthyl-1 deutéroformyl-2 indole (**1b**). L'isolement de **2b** s'est révélé délicat, nous l'avons traité par le méthylate de sodium pour obtenir l'acétal **3b** qui, lui, est identifié sans ambiguïté par rmn. Le groupement dichlorométhyle provient donc de la chloration de la fonction aldéhyde déjà existante dans **1a**. Nous avons tenté de déterminer si cette chloration avait lieu avant ou après la réaction de formylation. Malheureusement, en travaillant dans des conditions plus douces de température ou avec les proportions stoechiométriques, nous n'avons pu isoler aucun composé intermédiaire.

L'hydrolyse acide des fonctions acétals de **3a** et **3b** conduit au dialdéhyde recherché **4a** et à son homologue deutérié **4b**.

Ces dialdéhydes se sont révélés être de "riches" intermédiaires de synthèse. Nous décrivons ici, quelques-unes des réactions de condensation des dialdéhydes **4a** et **4b**.



La réaction de Vilsmeier et Haack appliquée, en présence d'un large excès de réactif, au méthyl-1 formyl-2 indole (**1a**) (**2**) conduit à un composé **2a** dont les



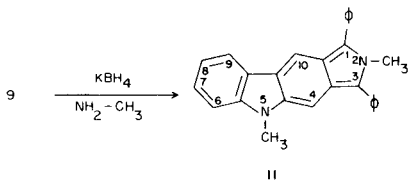
La condensation de l'hydrazine avec **4a** et **4b**, en milieu méthanolique, à température ordinaire permet d'isoler le méthyl-5(5*H*)pyridazino[4,5-*b*]indole (**5a**) et son homologue deutérié **5b** (schéma 2).

Ceci constitue une nouvelle méthode d'accès à l'hétérocycle **5a**, beaucoup plus avantageuse que celle décrite par N. N. Suvorov, et coll. (3). De plus, l'étude des spectres de rmn de **5a** et **5b** permet de prouver sans ambiguïté que le proton H₁ est plus déblindé que le proton H₄.

A notre connaissance, seuls quelques dérivés substitués du (5*H*) oxo-8-cyclohepta[*b*]indole ont été décrits dans la littérature (4) et (5). Ces produits sont du type indolo-tropolones et ont été obtenus par des thermolyses qui limitent les rendements. Nous nous sommes proposés d'accéder aux indolo-tropones. Nous avons donc condensé le dialdéhyde **4a** et l'oxo-3-pentane dioate de méthyle en présence d'acétate de pipéridinium (schéma 2) et obtenu ainsi le diester **6**. L'hydrolyse de ce diester conduit au diacide **7** qui permet d'obtenir le méthyl-5 oxo-8 (5*H*) cyclohepta[*b*]indole (**8**) par décarboxylation en présence de cuivre.

Dans le but de synthétiser des analogues de l'ellipticine, nous avons condensé le diphenacyle avec **4a**. Le méthyl-9-dibenzoyl-2,3-carbazole (**9**) résultant réagit avec l'hydrazine à la température de reflux du méthanol en donnant le produit **10**. Cette méthode permet donc d'obtenir facilement le méthyl-6-diphényl-1,4-pyridazino[4,5-*b*]carbazole dont seuls quelques analogues ont été publiés récemment par M. Robba, et coll. (6).

Schéma 3



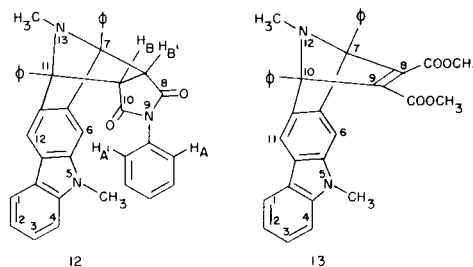
L'action de la méthylamine sur le méthyl-9-dibenzoyl-2,3-carbazole selon la méthode de M. J. Haddadin et coll. (7) conduit au diméthyl-2,5-diphényl-1,3(5*H*)pyrrolo[3,4-*b*]carbazole (**11**). Cet hétérocycle qui n'est pas décrit dans la littérature présente une remarquable réactivité diénique que nous avons étudiée.

La structure isoindolique de ce produit est à l'origine d'une fluorescence en solution visible même à de faibles concentrations. Il est à noter qu'une solution alcoolique de **11** perd sa fluorescence au bout de quelques heures. Ce fait, déjà observé dans le cas du benzo[1,2-*b*:4,5-*c'*]dipyrrole (**8**), est attribuable à la formation d'un endoperoxyde intermédiaire entre les sommets 1 et 3 sous l'action de l'oxygène dissous (9) et (10). Cette auto-oxydation rapide nous a incité à lui appliquer la réaction de Diels-Alder. L'action du *N*-phényl maléimide conduit à l'adduit **12**. Nous pouvons attribuer sans ambiguïté la

forme endo à cet adduit. En effet, les protons H_A et H'_A (schéma 4) sont très nettement déplacés vers les champs forts car ils se trouvent dans le cône de blindage du cycle du carbazole lors de la rotation du groupe *N*-phényle. Cette particularité spectrale de la forme endo à déjà fait l'objet de plusieurs publications (8), (11), (12) et (13) et permet son identification. L'adduit **12** est très peu stable et se décompose rapidement en solution ou sous l'action de la chaleur.

Nous avons également fait agir l'acétylène dicarboxylate de méthyle pour obtenir l'adduit **13**.

Schéma 4



PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion ont été déterminés sur un banc de Kofler et ne sont pas corrigés. Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un spectrographe Perkin-Elmer 237 après compression dans le bromure de potassium. Les spectres de masse ont été obtenus sur un spectromètre Jeol B-100 (75 eV, 300 mA). Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été tracés sur un spectrographe Varian A 60, le tétraméthylsilane étant pris comme référence interne.

Méthyl-1-dichlorométhyl-2-formyl-3-indole (**2a**).

On refroidit à -5° un mélange de 1 g (6,1 mmoles) de méthyl-1-formyl-2-indole (**1a**) (2), 1,4 ml de diméthylformamide et 10 ml de toluène. On ajoute goutte à goutte, sous agitation, 1,6 ml d'oxychlorure de phosphore. La solution est abandonnée 1 heure à température ordinaire puis portée à 80° pendant 5 heures. Après refroidissement et hydrolyse à l'aide d'un mélange glace-eau, la solution laisse déposer 0,5 g de composé **2a**. Une extraction des eaux-mères au chloroforme fournit encore 0,5 g de ce produit (rendement global: 66%). Ce composé est purifié par sublimation à 120° sous 3 mm de mercure, F = 125°; rmn (deutériochloroforme) δ ppm: 4,05 (singulet, 3H, N-CH₃), 7,1 à 7,7 (massif, 1H, H₅, H₆, H₇), 8,13 (multiplet, 1H, H₄), 8,33 (singulet, 1H, -CHCl₂), 10,32 (singulet, 1H, CHO); spectre de masse: 242 (M⁺); ir: ν C=O 1650 cm⁻¹.

Anal. Calculé pour C₁₁H₉Cl₂NO: C, 54,5; H, 3,7; N, 5,7. Trouvé: C, 54,2; H, 3,6; N, 5,8.

Méthyl-1-diméthoxyméthyl-2-formyl-3-indole (**3a**) et méthyl-1-diformyl-2,3-indole (**4a**).

On introduit 1 g (4,1 mmoles) de composé **2a** dans une solution de méthylate de sodium (préparée à partir de 0,2 g de sodium et 20 ml de méthanol). Le mélange est agité pendant 1 heure à température ordinaire. Le précipité apparu est éliminé par filtration. De ce filtrat on évapore le méthanol. Le résidu obtenu est repris dans un peu d'eau. Après extraction au chloroforme puis séchage et évaporation du solvant, on recueille 0,95 g (rende-

ment: 91%) d'acétal **3a** sous forme d'huile. Il ne nous a pas été possible d'obtenir un échantillon analytique de ce produit. L'huile est chauffée à 40° avec une solution d'acide chlorhydrique *N/10*.

On obtient 0,75 g de dialdéhyde **4a** (rendement: 98%). Ce composé est purifié par sublimation à 140° sous 1 mm de mercure, $F = 158^\circ$; r_{mn} (deutériorchloroforme) δ ppm: **3a**: 3,45 (singulet, 6H, 2 x O-CH₃), 3,86 (singulet, 3H, N-CH₃), 5,94 (singulet, 1H, -CII), 7,2 à 7,4 (massif, 3H, H₅, H₆, H₇), 8,23 (multiplet, 1H, H₄), 10,30 (singulet, 1H, CHO); **4a**: 4,10 (singulet, 3H, N-CH₃), 7,2 à 7,6 (massif, 3H, H₅, H₆, H₇), 8,32 (multiplet, 1H, H₄), 10,57 (singulet, 1H, CHO en 3), 10,59 (singulet, 1H, CHO en 2); ν C=O 1660 et 1680 cm^{-1} .

Anal. Calculé pour C₁₁H₉NO₂: C, 70,5; H, 4,8; N, 7,4. Trouvé: C, 70,3; H, 5,1; N, 7,5.

Méthyl-1 deutérioformyl-2 indole (**1b**).

A 0,3 g (7 mmoles) de deutériure d'aluminium lithium dans 10 ml de tétrahydrofurane maintenus sous agitation à température ordinaire, on ajoute goutte à goutte une solution de méthyl-1 carbométhoxy-2 indole (1 g, 5,3 mmoles) dans 10 ml de tétrahydrofurane. Après 3 heures de réaction à température ordinaire on refroidit à -70° et hydrolyse avec 0,3 ml d'eau puis 0,3 ml d'eau puis 0,3 ml d'une solution de soude à 10%. On filtre et le solide obtenu est extrait par trois fois 15 ml de tétrahydrofurane bouillant. Le filtrat et les extraits sont évaporés sous vide. L'alcool deutérié ainsi obtenu est repris après séchage prolongé dans 20 ml de tétrahydrofurane anhydre. On ajoute 5 g de dioxyde de manganèse et laisse le mélange sous agitation à température ambiante pendant 48 heures. Après filtration et évaporation du solvant, on obtient 0,8 g de composé **1b** (rendement: 94%). Ce composé est purifié par sublimation à 80° sous 13 mm de mercure, $F = 83-85^\circ$; ν C=O 1660 cm^{-1} .

Anal. Calculé pour C₁₀H₈DNO: C, 75,0; H, 6,2; N, 8,7. Trouvé: C, 74,9; H, 6,0; N, 8,9.

Méthyl-1 diméthoxydeutériométhyl-2 formyl-3 indole (**3b**) et méthyl-1 deutério formyl-2 formyl-3 indole (**4b**).

Les modalités opératoires sont identiques à celles utilisées pour obtenir les composés **3a** et **4a**. A partir de 0,5 g (3,1 mmoles) de **1b** on obtient 0,3 g de produit **3b** sous forme d'huile. Cette huile conduit après traitement par l'acide chlorhydrique *N/10* à 0,25 g de dialdéhyde **4b**; r_{mn} (deutériorchloroforme) δ ppm: **3b** 3,45 (singulet, 6H, 2 x OCH₃), 3,86 (singulet, 3H, N-CH₃), 7,2 à 7,4 (massif, 3H, H₅, H₆, H₇), 8,23 (multiplet, 1H, H₄), 10,30 (singulet, 1H, CHO); **4b** 4,10 (singulet, 3H, N-CH₃), 7,2 à 7,6 (massif, 3H, H₅, H₆, H₇), 8,32 (multiplet, 1H, H₄), 10,57 (singulet, 1H, CHO).

Méthyl-5 (5H) pyridazino[4,5-*b*] indole (**5a**).

On mélange sous agitation à 0°, 0,37 g (2 mmoles) de méthyl-1 diformyl-2,3 indole, 0,13 g (2 mmoles) d'une solution hydrazine-méthanol 1/1 et 10 ml de méthanol. Après 10 mn de réaction, le solvant est évaporé sous vide. On obtient ainsi 0,33 g de **5a** (rendement: 92%). Ce produit est purifié par sublimation à 150° sous 3 mm de mercure, $F = 154^\circ$; r_{mn} (deutériorchloroforme) δ ppm: 3,90 (singulet, 3H, N-CH₃), 7,2 à 7,8 (massif, 3H, H₆, H₇, H₈), 8,10 (multiplet, 1H, H₉), 9,36 (singulet, 1H, H₄), 9,60 (singulet, 1H, H₁).

Anal. Calculé pour C₁₁H₉N₃: C, 72,1; H, 4,9; N, 22,9. Trouvé: C, 71,9; H, 4,8; N, 22,8.

Méthyl-5 (5H) deutério-4 pyridazino[4,5-*b*] indole (**5b**).

Les modalités opératoires sont identiques à celles utilisées pour obtenir le composé **5a**. A partir de 0,37 g (2 mmoles) de **4b** on obtient 0,33 g de produit **5b**, $F = 154^\circ$; r_{mn} (deutério-

chloroforme) δ ppm: 3,90 (singulet, 3H, N-CH₃), 7,2 à 7,8 (massif, 3H, H₆, H₇, H₈), 8,10 (multiplet, 1H, H₉), 9,60 (singulet, 1H, H₁).

Méthyl-5 oxo-8 dicarbométhoxy-7,9 (5H) cyclohepta[*b*] indole (**6**).

On porte à reflux pendant 5 heures 0,19 g (1 mmole) de méthyl-1 diformyl-2,3 indole, 0,175 g (1 mmole) d'oxo-3 pentane dioate de méthyle, une goutte du mélange acide acétique-pipéridine (4/1) et 20 ml de benzène anhydre. Après refroidissement, la solution concentrée sous vide laisse déposer 0,34 g de diester **6** (rendement: 70%). Ce composé est recristallisé dans le méthanol, $F = 162-163^\circ$; r_{mn} (DMSO-*d*₆) δ ppm: 3,81 (singulet, 3H, O-CH₃), 3,93 (singulet, 3H, O-CH₃), 3,98 (singulet, 3H, N-CH₃), 7,2 à 7,7 (massif, 3H, H₂, H₃, H₄), 8,1 (multiplet, 1H, H₁), 8,18 (singulet, 1H, H₆), 8,48 (singulet, 1H, H₁₀); ν C=O ester 1730 cm^{-1} .

Anal. Calculé pour C₁₈H₁₅NO₅: C, 66,4; H, 4,6; N, 4,3. Trouvé: C, 66,2; H, 5,0; N, 4,0.

Méthyl-5 oxo-8 dicarboxy-7,9 (5H) cyclohepta[*b*] indole (**7**).

On porte à reflux pendant 1 heure un mélange constitué de 0,97 g (3 mmoles) de diester **6**, 30 ml d'éthanol absolu et 0,6 g de potasse. Après refroidissement, le sel de potassium est filtré puis repris dans 10 ml d'eau. La solution aqueuse est acidifiée jusqu'à pH = 3 avec une solution d'acide chlorhydrique *N/10*. On isole un précipité qui, lavé à l'eau puis séché, donne 0,84 g de diacide **7** (rendement: 94%). Un échantillon analytique est obtenu par recristallisation dans l'eau, $F > 250^\circ$; r_{mn} (DMSO-*d*₆) δ ppm: 4,18 (singulet, 3H, N-CH₃), 7,3 à 8 (massif, 3H, H₂, H₃, H₄), 8,27 (multiplet, 1H, H₁), 8,62 (singulet, 1H, H₆), 9,25 (singulet, 1H, H₁₀).

Anal. Calculé pour C₁₆H₁₁NO₅: C, 64,6; H, 3,7; N, 4,7. Trouvé: C, 64,3; H, 3,6; N, 4,5.

Méthyl-5 oxo-8 (5H) cyclohepta[*b*] indole (**8**).

On mélange intimement 0,59 g (2 mmoles) de diacide **7** avec 1,25 g de cuivre et 1 g de verre pilé. Par chauffage à 280° sous 3 mm de mercure dans un appareil à sublimer on recueille 0,24 g d'indolo-tropone (**8**) (rendement: 37%). Ce composé est recristallisé dans le méthanol, $F = 158^\circ$; r_{mn} (deutériorchloroforme) δ ppm: 3,78 (singulet, 3H, N-CH₃), 6,6 à 7,9 (massif, 8H, protons aromatiques); spectre de masse: 209 (M⁺).

Anal. Calculé pour C₁₄H₁₁NO: C, 80,3; H, 5,3; N, 6,6. Trouvé: C, 80,4; H, 5,2; N, 6,8.

Méthyl-9 dibenzoyl-2,3 carbazole (**9**).

On ajoute 1 ml d'une solution éthanolique de potasse 2*N* à 0,19 g (1 mmole) de dialdéhyde **4a** et 0,24 g (1 mmole) de diphénacyle dans 10 ml d'éthanol. Le mélange est porté à reflux durant 10 minutes. Après refroidissement on filtre le précipité obtenu. On isole 0,33 g de composé **9** (rendement: 80%) qui recristallise dans l'éthanol, $F = 196^\circ$; r_{mn} (deutériorchloroforme) δ ppm: 3,83 (singulet, 3H, N-CH₃), 7,2 à 7,8 (massif, 14H, protons aromatiques), 8,03 (multiplet, 1H, H₅), 8,32 (singulet, 1H, H₄).

Anal. Calculé pour C₂₇H₁₉NO₂: C, 83,2; H, 4,9; N, 3,6. Trouvé: C, 83,0; H, 5,0; N, 3,4.

Méthyl-6 diphenyl-1,4 (6H) pyridazino[4,5-*b*] carbazole (**10**).

On porte à reflux pendant 2 heures 0,2 g (0,5 mmole) de **9**, 0,35 g d'une solution hydrazine-méthanol 1/1 et 10 ml d'alcool méthylique. Le précipité obtenu est filtré puis recristallisé dans l'éthanol. On obtient 0,16 g du composé **10** (rendement: 82%), $F > 250^\circ$; r_{mn} (acide deutériotrifluoroacétique) δ ppm: 4,05 (singulet, 3H, N-CH₃), 7,5 à 8,2 (massif, 13H, protons aromati-

ques), 8,36 (multiplet, 1H, H₁₀), 8,42 (singulet, 1H, H₅), 9,26 (singulet, 1H, H₁₁).

Anal. Calculé pour C₂₇H₁₉N₃: C, 84,1; H, 4,9; N, 10,9. Trouvé: C, 84,0; H, 5,1; N, 10,7.

Diméthyl-2,5 diphenyl-1,3 pyrrolo[3,4-*b*]carbazole (**11**).

On dissout à chaud 0,389 g (1 mmole) de méthyl-9 dibenzoyl-2,3 carbazole dans 15 ml d'éthanol. On ajoute alors 8 ml d'une solution aqueuse de méthylamine à 40%. On porte à reflux durant 1 minute puis on ajoute immédiatement par petites portions 0,15 g d'hydroborure de potassium. Après refroidissement, le précipité formé est filtré puis séché. On obtient ainsi 0,34 g (rendement: 88%) du produit **11**, F = 156-158° déc.; *rmn* (deutériochloroforme) δ ppm: 3,6 (singulet, 3H, N-CH₃ en 2), 3,9 (singulet, 3H, N-CH₃ en 5), 7 à 7,75 (massif, 14H, H₄, H₆, H₇, H₈ protons benzéniques), 7,93 (multiplet, 1H, H₉), 8,22 (doublet, 1H, H₁₀, J_{H₁₀-H₄} = 1 Hz); spectre de masse: 386 (M⁺).

Anal. Calculé pour C₂₈H₂₂N₃: C, 87,0; H, 5,7; N, 7,2. Trouvé: C, 86,9; H, 5,5; N, 7,1.

Adduit **12**

On porte à 80° sous agitation et atmosphère d'azote, un mélange composé de 0,1 g (0,26 mmole) de **11** et 0,045 g (0,26 mmole) de *N*-phénylmaléimide dans 30 ml d'heptane. Au bout de 5 minutes, on observe la disparition de la fluorescence verte et l'apparition d'un précipité. On agite le mélange 10 minutes supplémentaires, on refroidit et filtre le précipité formé. Après séchage, on obtient 0,1 g d'adduit **12** (rendement: 69%), F = 200-205° déc.; *rmn* (DMSO-d₆) δ ppm: 1,88 (singulet, 3H, N-CH₃ ponté), 3,67 (singulet, 3H, N-CH₃), 4,67 (singulet, 2H, H_B et H_{B'}), 5,93 à 6,17 (massif, 2H, H_A et H_{A'}), 6,72 à 8,1 (massif, 19H).

Anal. Calculé pour C₃₈H₂₉N₃O₂: C, 81,5; H, 5,2; N, 7,5. Trouvé: C, 81,4; H, 5,3; N, 7,2.

Adduit **13**

On met en suspension 0,1 g (0,26 mmole) de **11** dans 30 ml d'heptane et on ajoute 0,04 g (0,28 mmole) d'acétylène dicarboxylate de méthyle. Le mélange est porté à reflux sous atmosphère d'azote pendant ½ heure. La solution est filtrée à

chaud. Par refroidissement, la solution laisse déposer 0,1 g d'adduit **13** (rendement: 72%), F = 228-230°; *rmn* (deutériochloroforme) δ ppm: 1,85 (singulet, 3H, N-CH₃ ponté), 3,63 (singulet, 6H, 2 x OCH₃), 3,80 (singulet, 3H, N-CH₃), 7 à 7,95 (massif, 15H, H₁, H₂, H₃, H₄, H₆, protons benzéniques), 8,03 (singulet, 1H, H₁₁).

Anal. Calculé pour C₃₄H₂₈N₂O₄: C, 77,2; H, 5,3; N, 5,3. Trouvé: C, 77,6; H, 5,5; N, 5,2.

BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- (1) W. Winter, *Chem Z.*, **98**, 616 (1974).
- (2) C.I.B.A., British Patent 880 556, Oct. 25, (1961); *Chem. Abstr.*, **59**, 3899b (1963).
- (3) N. N. Suvorov, Zh. D. Ovchimikova et Yu. N. Scheinker, *Zh. Obshch. Khim.*, **31**, 233 (1961).
- (4) T. Nozoe, H. Horino et T. Toda, *Tetrahedron Letters*, **42**, 5349 (1967).
- (5) T. Toda, H. Horino et T. Nozoe, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 226 (1972).
- (6) M. Robba, H. Landelle, M. Cugnon de Sévricourt et D. Laduré, *C. R. Acad. Sci., Sér. C*, **282**, 635 (1976).
- (7) M. J. Haddadin, N. C. Chelhot et M. Pieridou, *J. Org. Chem.*, **22**, 3278 (1974).
- (8) J. Duflos, G. Quéguiner et P. Pastour, *J. Chem. Res.*, **39**, (1978).
- (9) W. Thielacker et W. Schmidt, *Ann. Chem.*, **597**, 95 (1955).
- (10) M. Ahmed, L. J. Kricka et J. M. Vernon, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I.*, 71 (1975).
- (11) M. P. Cava, N. M. Pollack, O. A. Mamer et M. J. Mitchell, *J. Org. Chem.*, **25**, 3932 (1971).
- (12) M. P. Cava et J. Mc Grady, *ibid.*, **40**, 72 (1975).
- (13) J. E. Shields, D. E. Remy et J. Bornstein, *ibid.*, **40**, 477 (1975).

English Summary.

In this work we present a new approach for the synthesis of tri and tetracyclic heterocycles in the indole series.