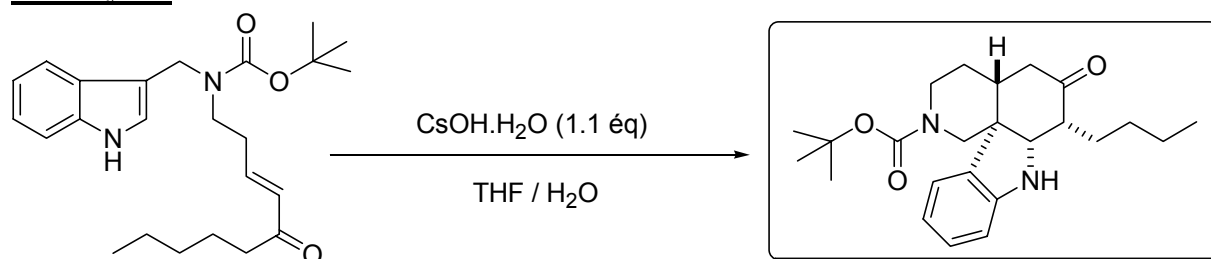


tert-butyl 7-butyl-6-oxo-3,4,4a,5,6,7,7a,8-octahydropyrido[4,3-d]carbazole-2(1H)-carboxylate

Sous argon, dans un ballon bicol de 25 ml, le CsOH.H₂O (0.072 g, 0.1809 mmol, 1 éq) est additionné à une solution d'énone (0.033 g, 0.1989 mmol, 1.1 éq) dans 10 ml d'un mélange THF : H₂O (1 : 1). Après 16 heures à température ambiante, 10 ml d'une solution aqueuse saturée en NaCl est ajoutée puis la phase aqueuse est extraite par 3x10 ml d'éther. Les phases organiques sont combinées, séchées sur MgSO₄ anhydre, filtrées puis évaporées sous pression réduite.

La purification est effectuée par colonne chromatographique sur gel de silice flash : Et₂O / E.P. = ½.

On récupère une poudre blanche (0.068 g)

Rendement : 94%

	Aspect physique : solide blanc Masse moléculaire : 398.54 g.mol⁻¹ Formule brute : C₂₄H₃₄N₂O₃
--	---

L'analyse RMN nous montre la présence de rotamères. L'enregistrement du spectre à 70°C dans le benzène deutérié conduit rapidement à la dégradation du produit.

RMN H¹ (300 MHz, CDCl₃)

N°	δ(ppm)	mult.	Couplages (Hz)	Int.
1	1.26	s	-	9
4H _A	4.22	m	-	1
4H _B	2.88	m	-	1
7	7.14	d	J ₇₋₈ =7.8	1
8	6.57	t	J ₈₋₉ =7.8 / J ₈₋₇ =7.8	1
9	6.99	t	J ₉₋₈ =7.8 / J ₉₋₁₀ =7.8	1
10	6.48	d	J ₁₀₋₉ =7.8	1
12	3.91	s	-	1
13	3.85	d	J ₁₃₋₁₄ =2.4	1

N°	δ(ppm)	mult.	Couplages (Hz)	Int.
14H _A	4.2	m	-	1
14H _B	2.9	m	-	1
15, 16, 17H _B , 20H _A	1.2-1.7	m	-	5
17H _A	2.15	m	-	1
19	2.59	m	-	1
20H _B	1.9	m	-	1
21, 22	1.2-1.7	m	-	4
23	0.93	t	J ₂₃₋₂₂ =6.6	3

R.M.N. C^{13} (75 MHz, $CDCl_3$):

N°	δ (ppm)
1	28.77
2	80.20
3	155.04
4	43.12
5	55.68
6	111.21
7	127.24
8	118.68

N°	δ (ppm)
9	128.97
10	109.31
11	148.4
13	64.51
14	43.62
15	26.48
16	38.59
17	50.54

N°	δ (ppm)
18	211.15
19	49.36
20	30.70
21	29.99
22	23.42
23	14.55

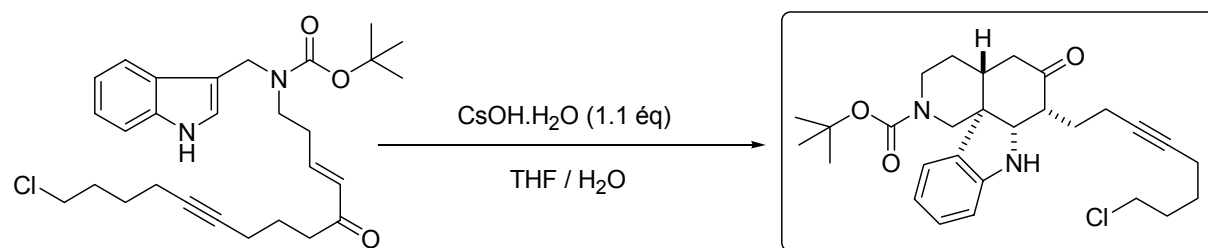
I.R. (cm^{-1}):

3323 (fort, N-H), 2954, 2927 (fort), 2897, 2858, 1718 (fort, $C=O_{\text{cétone}}$), 1676 (fort, $C=O_{\text{carbamate}}$)

S.M. (CI / CH_4-N_2O) m/z :

398.4 (12, M^+), 399.4 (6, M^++1), 343.3 (32, $M^++2\text{-But}$), 268.1 (21), 269.1 (100), 270.2 (16).

tert-butyl 7-(8-chloro-3-octynyl)-6-oxo-3,4,4a,5,6,7,7a,8-octahydropyrido[4,3-d]carbazole-2(1H)-carboxylate

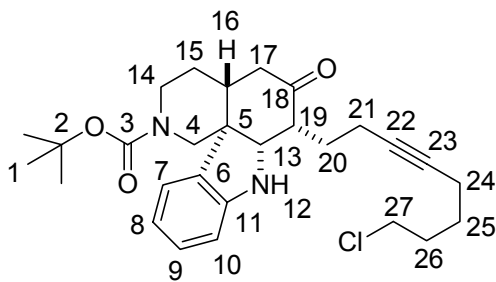


Sous argon, dans un ballon bicol de 25 ml, le $CsOH.H_2O$ (0.189 g, 1.125 mmol, 1.1 éq) est additionné à une solution d'énone (0.5 g, 1.023 mmol, 1 éq) dans 20 ml d'un mélange THF : H_2O (1 : 1). Après 16 heures à température ambiante, 20 ml d'une solution aqueuse saturée en NaCl est ajoutée puis la phase aqueuse est extraite par 3x20 ml d'éther. Les phases organiques sont combinées, séchées sur $MgSO_4$ anhydre, filtrées puis évaporées sous pression réduite.

La purification est effectuée par colonne chromatographique sur gel de silice flash : Ether / E.P. = 1/4

On récupère une solide blanc (0.320 g)

Rendement : 64%

	Aspect physique : solide blanc				
	Masse moléculaire : 484.25 g.mol⁻¹				
	Analyse élémentaire pour C₂₈H₃₇ClN₂O₃				
	Elément	C	H	N	Cl
	Calculé (%)	69.33	7.69	5.78	7.31
	Trouvé (%)	69.18	7.70	5.67	6.93
	Ecart (%)	0.15	0.01	0.11	0.38

RMN H¹ (300 MHz, CDCl₃):

N°	δ(ppm)	mult.	Couplages (Hz)	Int.
1	1.27	s	-	9
4H _A	4.22	m	-	1
4H _B	2.88	m	-	1
7	7.14	d	$J_{7-8}=7.8$	1
8	6.57	t	$J_{8-9}=7.8 / J_{8-7}=7.8$	1
9	6.99	t	$J_{9-8}=7.8 / J_{9-10}=7.8$	1
10	6.48	d	$J_{10-9}=7.8$	1

N°	δ(ppm)	mult.	Couplages (Hz)	Int.
13	3.87	d	$J_{13-14}=4.5$	1
14H _A	4.2	m	-	1
14H _B	2.9	m	-	1
15, 16, 17, 19, 20, 21, 24, 25, 26	1.2-2.29	m	-	21
19	2.90	m	-	1
27	3.56	t	$J_{27-26}=6.0$	2

R.M.N. C¹³ (75 MHz, CDCl₃):

N°	δ(ppm)
1	28.53
2	80.61
3	154.80
4	42.82
5	55.42
6	111.21
7	127.04
8	118.53
9	128.72

N°	δ(ppm)
10	109.11
11	148.4
13	64.22
14	44.81
15	26.44
16	38.43
17	43.34
18	210.64
19	49.09

N°	δ(ppm)
20	24.93
21	16.81
22	79.97
23	80.09
24	18.37
25	26.46
26	31.94
27	44.83

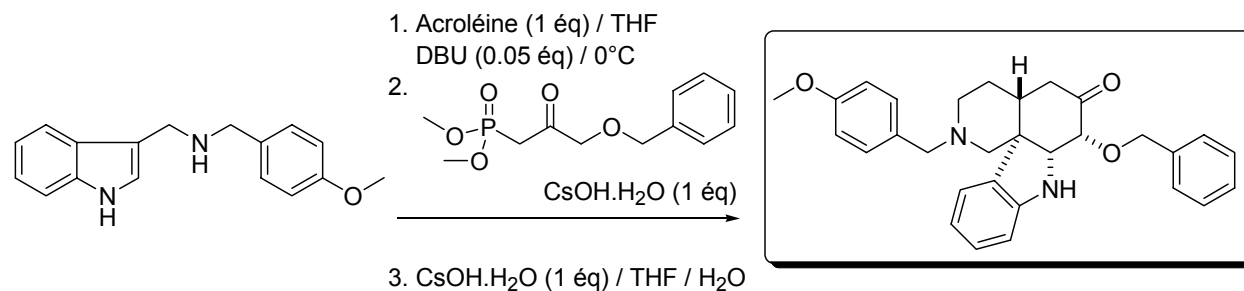
I.R. (cm⁻¹):

3340 (large, N-H), 2976, 2933, 2866, 2248, 1714 (fort, C=O_{cétone}), 1681 (fort, C=O_{carbamate}), 1606.

S.M. (APCI) *m/z*:

485.0 (80, M⁺), 486.0 (25), 487.0 (26), 488.0 (7), 429.1 (37), 430.1 (9), 431.1 (12), 432.1 (2), 385.2 (100), 386.2 (23), 387.2 (25), 388.2 (6), 229.1 (19), 156.1 (14).

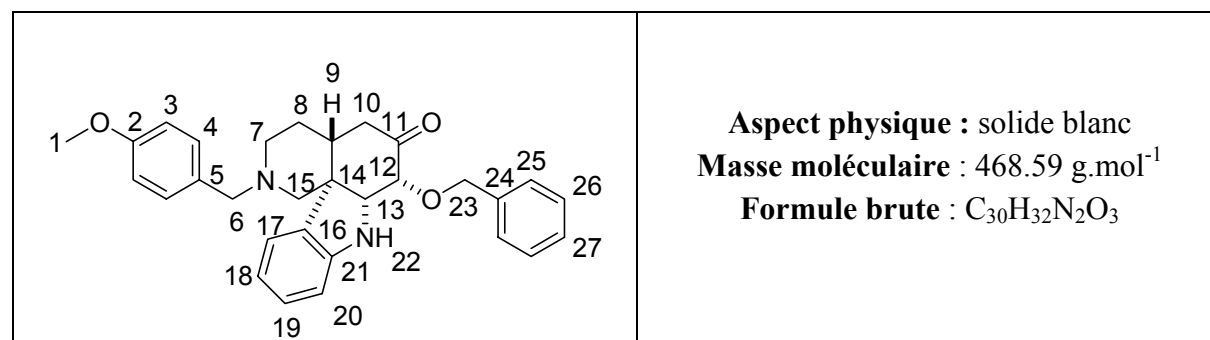
7-Benzoyloxy-2-(4-méthoxy-benzyl)-1,2,3,4,4a,5,7a,8-octahydro-7H-pyrido[4,3-d]carbazol-6-one



Méthode B

La purification du produit se fait par chromatographie sur colonne de silice flash :
A.E. / E.P. = 1 / 4 ; R.f.=0.2, ninhydrine (jaune)

Rendement : 42%



RMN H¹ (300 MHz, CDCl₃)

N°	δ(ppm)	mult.	Couplages (Hz)	Intégrations
1	3.75	s	-	3
3	6.76	d	$J_{3-4}=8.7$	2
4	7.17	d	$J_{4-3}=8.7$	2
6H _A	3.35	d	$J_{6HA-6HB}=12.9$	1
6H _B	3.52	d	$J_{6HB-6HA}=12.9$	1
7H _A	3.03	m	-	1
9	1.54	m	-	1
7H _B , 8 et 10	1.9-2.4	m	-	5
12	3.92	d	$J_{12-13}=5.7$	1
13	4.23	d	$J_{13-12}=5.7$	1
15H _A	3.05	d	$J_{15HA-15HB}=9.6$	1
15H _B	2.3	d	$J_{15HB-15HA}=6$	1
17	7.67	d	$J_{17-18}=7.8$	1
18	6.68	t	$J_{18-17}=J_{18-19}=7.8$	1
19	7.02	t	$J_{19-18}=J_{19-20}=7.8$	1
20	6.48	d	$J_{20-19}=7.8$	1
23H _A	4.53	d	$J_{23HA-23HB}=12.3$	1
23H _B	4.92	d	$J_{23HB-23HA}=12.3$	1
25, 26, 27	7.35	m	-	5

R.M.N. C^{13} (75 MHz, $CDCl_3$):

N°	δ (ppm)	N°	δ (ppm)
1	55.39	14	50.24
2	158.59	15	52.96
3	113.63	16	129.73
4	128.63	17	128.72
5	130.62	18	117.96
6	62.33	19	129.93
7	65.15	20	109.34
8	27.50	21	150.53
9	36.61	23	65.34
10	42.86	24	137.61
11	208.14	25	127.04
12	80.47	26	128.61
13	72.32	27	127.04

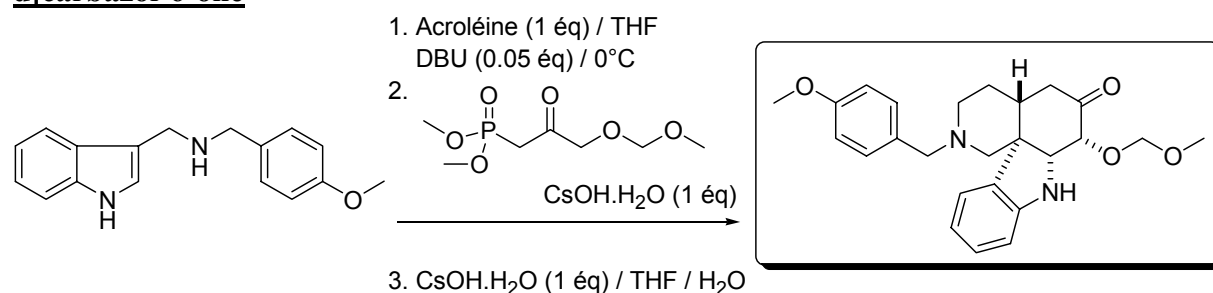
I.R. (cm^{-1}):

3394 (large, faible, NH), 2935, 2752, 2250, 1726 (fort, C=O), 1510

S.M. (APCI) m/z :

470.1 (27, M^++2), 469.1 (100, M^++1), 121.1 (14)

2-(4-Méthoxy-benzyl)-7-méthoxyméthoxy-1,2,3,4,4a,5,7a,8-octahydro-7H-pyrido[4,3-d]carbazol-6-one



Méthode B

La purification du produit se fait par chromatographie sur colonne de silice flash :

A.E. / E.P. = 1 / 4 ; R.f.=0.2, ninhydrine (jaune)

Rendement : 42%

	Aspect physique : solide blanc Masse moléculaire : 422.52 g.mol⁻¹ Formule brute : C₂₅H₃₀N₂O₄
--	---

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3)

N°	$\delta(\text{ppm})$	mult.	Couplages (Hz)	Intégrations
1	3.78	s	-	3
3	6.81	d	$J_{3-4}=8.4$	2
4	7.17	d	$J_{4-3}=8.4$	2
6H _A	3.4	d	$J_{6\text{HA}-6\text{HB}}=13.5$	1
6H _B	3.52	d	$J_{6\text{HB}-6\text{HA}}=13.5$	1
7H _A	3.09	m	-	1
9	1.6	m	-	1
7H _B , 8 et 10	2-2.4	m	-	5
12	3.97	d	$J_{12-13}=6$	1
13	4.57	d	$J_{13-12}=6$	1
15H _A	3.11	d	$J_{15\text{HA}-15\text{HB}}=6$	1
15H _B	2.3	d	$J_{15\text{HB}-15\text{HA}}=6$	1
17	7.73	d	$J_{17-18}=7.8$	1
18	6.71	t	$J_{18-17}=J_{18-19}=7.8$	1
19	7.05	t	$J_{19-18}=J_{19-20}=7.8$	1
20	6.47	d	$J_{20-19}=7.8$	1
22	4.41	s	-	1
23	4.78	s	-	2
24	3.43	s	-	3

R.M.N. C^{13} (75 MHz, CDCl_3):

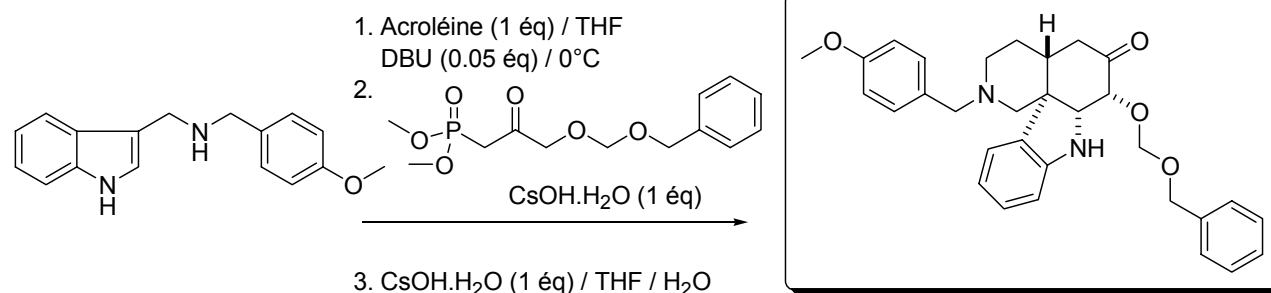
N°	$\delta(\text{ppm})$	N°	$\delta(\text{ppm})$
1	55.42	13	65.19
2	158.62	14	50.31
3	113.66	15	53.09
4	129.96	16	129.78
5	130.65	17	128.73
6	62.37	18	118.06
7	65.17	19	129.96
8	27.46	20	109.24
9	36.79	21	150.43
10	42.72	23	95.95
11	207.60	24	56.19
12	78.02		

I.R. (cm^{-1}):

3384 (large, moyen, NH), 3050, 2995, 2800, 2797, 2752, 1732 (fort, C=O), 1609, 1511, 1483.

S.M. (APCI) m/z :

423.1 (100, M^++1), 424,1 (22, M^++2), 391.1 (10), 121.1 (27)

7-Benzoyloxyméthoxy-2-(4-méthoxy-benzyl)-1,2,3,4,4a,5,7a,8-octahydro-7H-pyrido[4,3-d]carbazol-6-one**Méthode B**

La purification du produit se fait par chromatographie sur colonne de silice flash :
A.E. / E.P. = 1 / 4 ; R.f.=0.2, ninhydrine (jaune)

Rendement : 37%

	Aspect physique : solide blanc Masse moléculaire : 498.61 g.mol⁻¹ Formule brute : C₃₁H₃₄N₂O₄
--	---

RMN H¹ (300 MHz, CDCl₃)

N°	δ(ppm)	mult.	Couplages (Hz)	Intégrations
1	3.69	s	-	3
3	6.73	d	$J_{3-4}=8.4$	2
4	7.10	d	$J_{4-3}=8.4$	2
6H _A	3.3	d	$J_{6HA-6HB}=13.5$	1
6H _B	3.42	d	$J_{6HB-6HA}=13.5$	1
7H _A	2.98	m	-	1
9	1.49	m	-	1
7H _B , 8, 10 et 15H _A	2-2.4	m	-	6
12	3.73	d	$J_{12-13}=5.7$	1
13	4.51	d	$J_{13-12}=5.7$	1
15H _B	3.00	d	$J_{15HA-15HB}=6$	1
17	7.63	d	$J_{17-18}=7.8$	1
18	6.62	t	$J_{18-17}=J_{18-19}=7.8$	1
19	6.96	t	$J_{19-18}=J_{19-20}=7.8$	1
20	6.42	d	$J_{20-19}=7.8$	1
22	4.3	s	-	1
23	4.59	s	-	2
24H _A	4.80	d	$J_{24HA-24HB}=7.2$	1
24H _B	4.90	d	$J_{24HB-24HA}=7.2$	1
26, 27 et 28	7.35	m	-	5

R.M.N. C^{13} (75 MHz, INEPT et C^{13} , $CDCl_3$):

N°	δ (ppm)	Assignements (INEPT)
1	55.40	CH_3
2	158.59	-
3	113.63	CH
4	129.96	CH
5	130.63	-
6	62.35	CH_2
7	65.12	CH_2
8	27.37	CH_2
9	36.79	CH
10	42.67	CH_2
11	207.67	-
13	78.07	CH
14	50.24	-

N°	δ (ppm)	Assignements (INEPT)
15	53.03	CH_2
16	129.78	-
17	128.73	CH
18	118.06	CH
19	129.96	CH
20	109.22	CH
21	150.40	-
23	94.32	CH_2
24	70.66	CH_2
25	137.64	-
26	128.11	CH
27	128.66	CH
28	128.73	CH

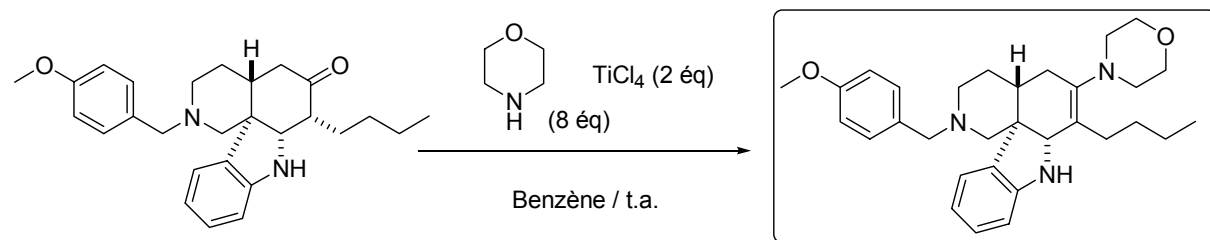
I.R. (cm^{-1}):

3383 (large, moyen, NH), 3032, 2932, 2835, 2794, 2752, 1730 (fort, C=O), 1608, 1511, 1483.

S.M. (APCI) m/z :

499.6 (100, $M^+ + 1$), 500.1 (24, $M^+ + 2$), 391.3 (4), 121.3 (10)

XIII.2.7. Modifications structurales et macrocyclisation

7-butyl-2-(4-méthoxybenzyl)-6-morpholino-1,2,3,4,4a,5,7a,8-octahydropyrido[4,3-d]carbazole

Sous argon, dans un ballon bicol de 50 ml séché à la flamme, le tétracycle (0.1 g, 0.239 mmol, 1 éq) est dissous dans 20ml de benzène fraîchement distillé. A température ambiante, la morpholine (0.166 ml, 1.91 mmol, 8 éq) est additionnée d'un coup suivie du TiCl_4 (52 μl , 0.46 mmol, 2 éq) goutte-à-goutte. Le mélange prend très rapidement une coloration brune.

La réaction est stoppée par l'addition de l'alumine basique (0.4 g). Le benzène est ensuite évaporée sous pression réduite puis l'alumine est déposée sur colonne d'alumine éluee avec ether / E.P. = 1 / 2. Le mélange est ainsi chromatographié.

On récupère ainsi un solide blanc (0.195 g).

Rendement : 81.5%

	Aspect physique : poudre blanche Masse moléculaire : 487.68 g.mol⁻¹ Formule brute : C₃₁H₄₁N₃O₃
--	---

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3):

N°	$\delta(\text{ppm})$	Mult.	Couplages (Hz)	Int.
1	3.75	s	-	3
3	6.72	d	$J_{3-4}=8.4$	2
4	7.0	d	$J_{4-3}=8.4$	2
6H _A	3.3	d	$J_{6\text{HA}-6\text{HB}}=13.5$	1
6H _B	3.4	d	$J_{6\text{HB}-6\text{HA}}=13.5$	1
7H _A	3.0	m	-	1
10H _A	2.75	m	-	1
13	3.74	s	-	1
15H _A	3.0	d	$J_{15\text{HA}-15\text{HB}}=10.2$	1
17	7.53	d	$J_{17-18}=7.5$	1
18	6.7	m	-	1
19	7.02	dt	$J_{19-18}=J_{19-20}=7.5 / J_{19-17}=0.6$	1
20	6.47	d	$J_{20-19}=7.5$	1
26	0.93	t	$J_{26-25}=6.9$	3
7H _B , 8, 9, 10H _A , 15H _B , 23, 24, 25	1.2-2.2	m	-	12
27	2.44	m	-	4
28	3.62	m	-	4

R.M.N. C^{13} (APT, 75 MHz, CDCl_3):

N°	$\delta(\text{ppm})$	Attributions
1	55.73	CH ₃
2	158.72	C
3	113.52	CH
4	129.75	CH
5	131.31	C
6	62.21	CH ₂
7	64.62	CH ₂
8	23.11	CH ₂
9	37.98	CH
10	29.22	CH ₂
11	144.89	C
12	129.25	C
13	65.81	CH
14	48.75	C

N°	$\delta(\text{ppm})$	Attributions
15	53.45	CH ₂
16	132.44	C
17	127.80	CH
18	117.97	CH
19	127.37	CH
20	110.31	CH
21	150.76	C
23	30.44	CH ₂
24	26.44	CH ₂
25	23.11	CH ₂
26	14.29	CH ₃
27	67.49	CH ₂
28	50.73	CH ₂

I.R. (cm^{-1})

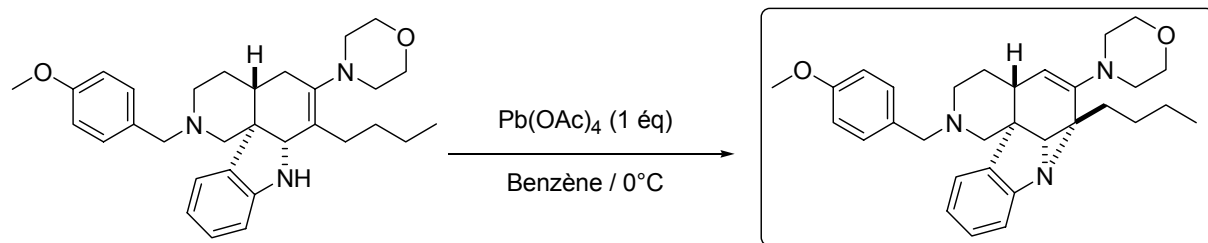
3400 (large, N-H), 2936, 2912, 2751, 2252 (fort), 1606 (faible).

S.M. (CI / $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{O}$) m/z :

488.5 (100, M^++H), 401.6 (5, M^+ -morpholine), 305 (16), 121.1 ($\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_6\text{OCH}_3^+$)

6a-butyl-2-(4-méthoxybenzyl)-6-morpholino-2,3,4,4a,6a,11c-hexahydro-1H-azireno[1,2,3-*lm*]pyrido[4,3-*d*]carbazole

Méthode A:



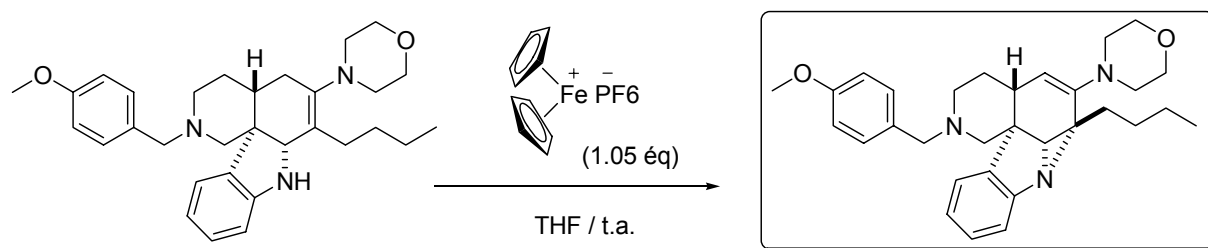
Sous argon, dans un ballon monocol de 100 ml, du Pb(OAc)_4 (2.2 g, 4.51 mmol, 1.0 éq) est additionné sur une solution de l'énamine (2.0 g, 4.51 mmol, 1.0 éq) dans le benzène fraîchement distillé.

Après 20 minutes, la réaction est stoppée par l'addition de l'alumine basique (3 g). Le benzène est ensuite évaporée sous pression réduite puis l'alumine est déposée sur une colonne d'alumine éluee avec éther/E.P. = 1/1. Le mélange est ainsi chromatographié.

On récupère un solide blanc (1.6 g)

Rendement : 73%

Méthode B :

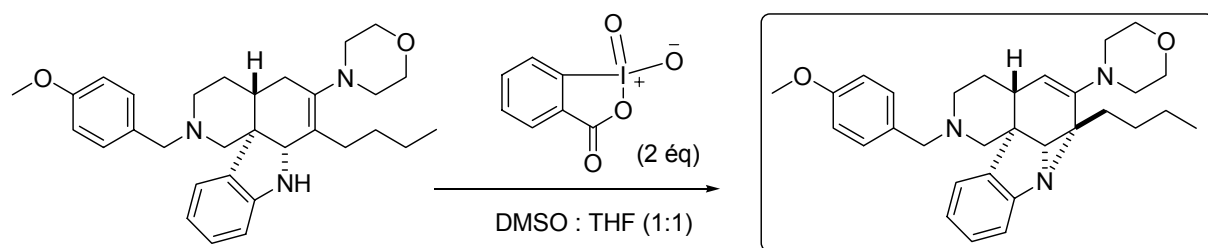


Sous argon, dans un ballon bicol de 25 ml sec refroidit par un bain de glace, le FeCp_2PF_6 (0.069 g, 0.2122 mmol, 1.05 éq) est additionné sur une solution d'énamine (0.09 g, 0.2022 mmol, 1.0 éq) dans 10 ml de THF fraîchement distillé. Après 2 heures de réaction, le solvant est évaporé et le brut réactionnel est déposé sur une colonne d'alumine basique éluee avec éther/E.P. = 1/1.

On récupère ainsi un solide blanc (0.062 g).

Rendement : 69%

Méthode C :



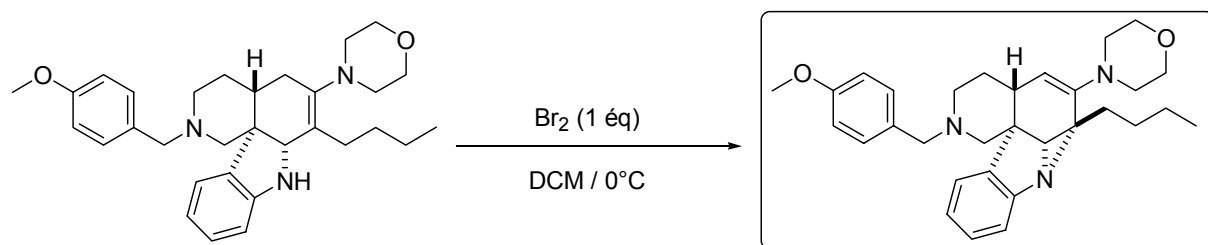
Sous argon, dans un ballon bicol de 50 ml sec refroidit par un bain de glace, le IBX (0.261 g, 0.988 mmol, 2.0 éq) est additionné sur une solution d'énamine (0.22 g, 0.494 mmol, 1.0 éq) dans 20 ml de THF fraîchement distillé et 10 ml de DMSO (P.A.). Après 16 heures de réaction, 20 ml d'une solution aqueuse saturée en NaHCO_3 . La phase aqueuse est extraite par 3x10 ml d'éther puis les phases organiques sont combinées, séchées sur MgSO_4 anhydre, filtrées et évaporées sous pression réduite.

La purification est effectuée par colonne chromatographique sur gel d'alumine basique : éther/E.P. = 1/1.

On récupère ainsi un solide blanc (0.18 g).

Rendement : 82%

Méthode D :



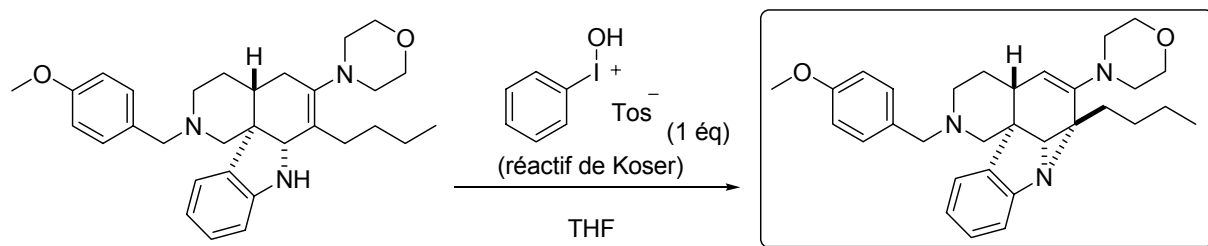
Sous argon, dans un ballon bicol de 50 ml sec refroidit par un bain de glace, le Br_2 (ml, mmol, 1.0 éq) est additionné sur une solution d'énamine (0.2 g, mmol, 1.0 éq) dans 10 ml de DCM fraîchement distillé. Après 1 heure de réaction, 2 ml d'une solution aqueuse saturée en $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sont additionnés. La phase aqueuse est extraite par 3x10 ml d'éther puis les phases organiques sont combinées, séchées sur MgSO_4 anhydre, filtrées et évaporées sous pression réduite.

La purification est effectuée par colonne chromatographique sur gel d'alumine basique : éther/E.P. = 1/1.

On récupère ainsi un solide blanc (0.18 g).

Rendement : 52%

Méthode E :



Sous argon, dans un ballon bicol de 50 ml sec refroidit par un bain de glace, le réactif de Koser (0.16 g, 0.41 mmol, 1.0 éq) est additionné sur une solution d'énamine (0.2 g, 0.41 mmol, 1.0 éq) dans 10 ml de THF fraîchement distillé. Après 2 heures de réaction, 10 ml d'une solution aqueuse saturée en NaHCO_3 . La phase aqueuse est extraite par 3x10 ml d'éther puis les phases organiques sont combinées, séchées sur MgSO_4 anhydre, filtrées et évaporées sous pression réduite.

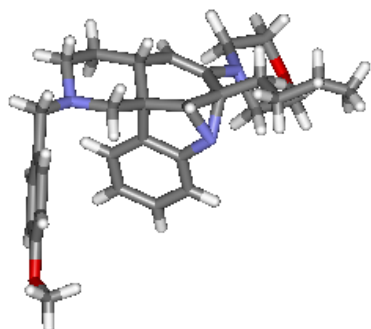
La purification est effectuée par colonne chromatographique sur gel d'alumine basique : éther/E.P. = 1/1.

On récupère ainsi un solide blanc (0.161 g).

Rendement : 81%

	Aspect physique : poudre blanche Masse moléculaire : $485.66 \text{ g.mol}^{-1}$ Formule brute : $\text{C}_{31}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_2$
--	---

R.X.:



RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3):

N°	$\delta(\text{ppm})$	Mult.	Couplages (Hz)	Int.
1	3.78	s	-	3
3	6.82	d	$J_{3,4}=8.5$	2
4	7.21	d	$J_{4,3}=8.5$	2
6H _A	3.42	d	$J_{6\text{HA}-6\text{HB}}=13.0$	1
6H _B	3.49	d	$J_{6\text{HB}-6\text{HA}}=13.0$	1
7H _A	3.06	m	-	1
9	2.53	ddd	$J_{9,8\text{HA}}=13.3 / J_{9,8\text{HB}}=4.8 / J_{9,10}=2.0$	1
10	4.38	d	$J_{10,9}=2.0$	1
13	2.82	s	-	1
15H _A	2.21	d	$J_{15\text{HA}-15\text{HB}}=10.8$	1
15H _B	3.11	d	$J_{15\text{HB}-15\text{HA}}=10.8$	1
17	7.85	d	$J_{17,18}=7.1$	1
18	7.01	dt	$J_{18,17}=7.1=J_{18,19}=7.1 / J_{18,20}=1.1$	1
19	7.12	dt	$J_{19,18}=7.1=J_{19,20}=7.1 / J_{19,17}=1.1$	1
20	7.05	d	$J_{20,19}=7.1$	1
22H _A	2.25	m	-	1
7H _B , 8, 22H _B , 23, 24	1.1-2.1	m	-	8
25	0.93	t	$J_{25,24}=6.6$	3
26H _A	2.77	m	-	2
26H _B	2.25	m	-	2
27	3.62	m	-	4

R.M.N. ^{13}C (125 MHz, CDCl_3):

N°	δ (ppm)
1	55.07
2	158.42
3	113.41
4	129.83
5	141.7
6	62.49
7	53.18
8	26.75
9	40.18
10	110.33

N°	δ (ppm)
11	144.62
12	47.12
13	56.92
14	49.14
15	62.15
16	130.60
17	126.98
18	123.51
19	120.33
20	127.05

N°	δ (ppm)
21	152.84
22	35.82
23	28.20
24	22.57
25	13.95
26	48.74
27	66.57

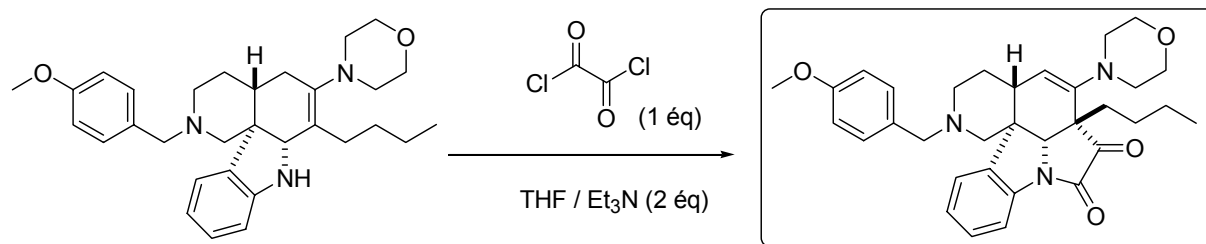
I.R. (cm^{-1})

2954 (moyen), 2933, 2854, 2815, 2752 (faible), 1655 (faible), 1627 (faible), 1585 (faible), 1511 (fort)

S.M. ($\text{CI} / \text{CH}_4\text{-N}_2\text{O}$) m/z :

485.9 (100, M^+), 417.4 (12), 366.3 (12), 136.9 (30), 88.8 (48)

6a-butyl-2-(4-méthoxybenzyl)-6-morpholino-2,3,4,4a,6a,13c-hexahydro-1H-pyrido[4,3-d]pyrrolo[1,2,3-*lm*]carbazole-7,8-dione



Sous argon, dans un ballon bicol de 100 ml séché à la flamme, le chlorure d'oxalyle (0.31 ml, 3.17 mmol, 1 éq) est additionné à 0°C sur une solution d'énamine (1.55 g, 3.17 mmol, 1 éq) et de triéthylamine (0.99 ml, 6.35 mmol, 2 éq) dans le THF (30 ml) fraîchement distillé.

La réaction est stoppée par l'addition de 20 ml d'une solution saturée en NaHCO₃. La phase aqueuse est extraite par 3x30 ml d'éther. Les phases organiques sont combinées, séchées sur MgSO₄ anhydre, filtrées puis évaporées sous pression réduite. On récupère une poudre orange.

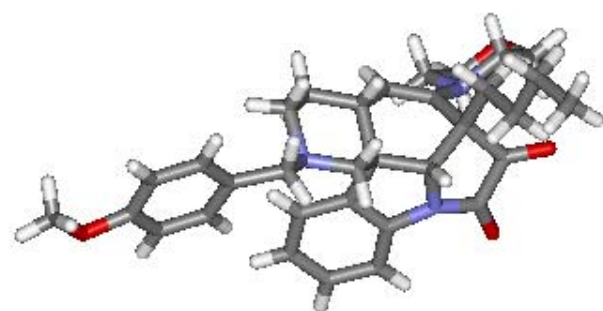
La purification est effectuée par colonne chromatographique sur gel de silice flash :

On obtient alors une poudre jaune (1.39 g).

Rendement : 81%

	Aspect physique : poudre jaune Masse moléculaire : 541.68 g.mol⁻¹ Formule brute : C₃₃H₃₉N₃O₄
--	---

R.X.:



RMN H^1 (500 MHz, $CDCl_3$):

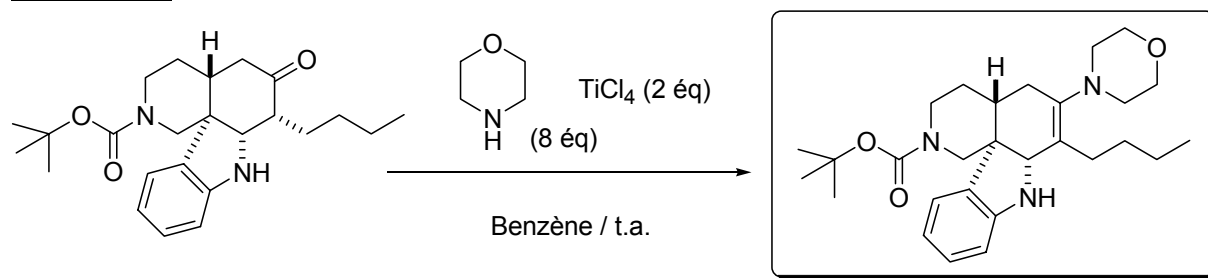
N°	δ (ppm)	Mult.	Couplages (Hz)	Int.
1	3.77	s	-	3
3	6.81	d	$J_{3-4}=8.5$	2
4	7.19	d	$J_{4-3}=8.5$	2
6	3.48	s	-	2
7H _A	3.19	m	-	1
9	2.31	ddd	$J_{9-8HA}=12.3 / J_{9-8HB}=4.8 / J_{9-10}=4.5$	1
10	4.72	d	$J_{10-9}=4.5$	1
13	4.30	s	-	1
15H _A	2.30	d	$J_{15HA-15HB}=10.23$	1
15H _B	3.04	d	$J_{15HB-15HA}=10.23$	1
17	8.12	d	$J_{17-18}=7.8$	1
18	7.16	dt	$J_{18-17}=7.8=J_{18-19}=7.8 / J_{18-20}=0.8$	1
19	7.29	dt	$J_{19-18}=7.8=J_{19-20}=7.8 / J_{19-17}=0.8$	1
20	7.75	dd	$J_{20-19}=7.8 / J_{20-18}=0.8$	1
24H _A	2.19	m	-	1
7H _B , 8, 22H _B , 24H _B , 25, 26	1.4-2.2	m	-	9
27	0.97	t	$J_{27-26}=6.9$	3
28H _A	2.80	m	-	2
28H _B	2.18	m	-	2
29	3.46	m	-	4

R.M.N. C^{13} (125 MHz, $CDCl_3$):

N°	δ (ppm)
1	55.10
2	158.63
3	113.54
4	129.84
5	141.40
6	62.19
7	53.32
8	24.72
9	41.17
10	110.45

N°	δ (ppm)
11	134.61
12	63.81
13	68.08
14	50.1
15	64.42
16	130.17
17	129.84
18	124.58
19	128.31
20	114.03

N°	δ (ppm)
21	159.13
22	150.16
23	200.58
24	29.69
25	28.28
26	23.22
27	13.78
28	50.53
29	66.12

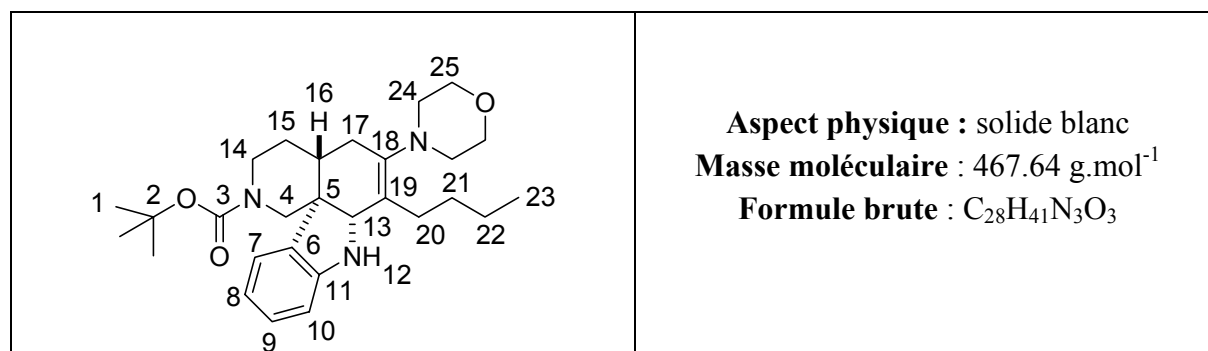
tert-butyl 7-butyl-6-morpholino-3,4,4a,5,7a,8-hexahydropyrido[4,3-d]carbazole-2(1H)-carboxylate

Sous argon, dans un ballon bicol de 50 ml séché à la flamme, le tétracycle (0.175 g, 0.439 mmol, 1 éq) est dissous dans 20ml de benzène fraîchement distillé. A température ambiante, la morpholine (0.306 ml, 3.51 mmol, 8 éq) est additionnée d'un coup suivie du TiCl_4 (0.096 ml, 0.879 mmol, 2 éq) goutte-à-goutte. Le mélange prend très rapidement une coloration brune.

La réaction est stoppée par l'addition d'alumine basique (0.8 g). Le benzène est ensuite évaporée sous pression réduite puis l'alumine est déposée sur un colonne d'alumine éluée avec Et_2O / Hexane = 1 / 3. Le mélange est ainsi chromatographié.

On récupère ainsi un solide blanc (0.181 g).

Rendement : 88%



L'analyse RMN nous montre la présence de rotamères. L'enregistrement du spectre à 70°C dans le benzène deutérié conduit rapidement à la dégradation du produit.

RMN H¹ (300 MHz, CDCl₃)

N°	δ(ppm)	Mult.	Couplages (Hz)	Int.
1	1.1	s	-	9
4H _A	4.19	d	$J_{4\text{H}_A-4\text{H}_B}=12.3$	1
4H _B	2.7	d	$J_{4\text{H}_B-4\text{H}_A}=12.3$	1
7	7.18	d	$J_{7-8}=7.5$	1
8	6.60	t	$J_{8-9}=7.5$ / $J_{8-7}=7.5$	1
9	6.99	t	$J_{9-8}=7.5$ / $J_{9-10}=7.5$	1
10	6.58	d	$J_{10-9}=7.5$	1
12	3.96	s	-	1

N°	δ(ppm)	mult.	Couplages (Hz)	Int.
13	3.75	s	-	1
14H _A	4.49	m	-	1
14H _B	2.8	m	-	1
15, 16, 17, 20, 21, 22	1.4-2.2	m	-	11
23	0.94	t	$J_{23-22}=6.9$	3
24	2.45	m	-	4
25	3.6	m	-	4

R.M.N. C^{13} (75 MHz, $CDCl_3$):

N°	δ (ppm)
1	28.33
2	79.20
3	154.47
4	43.43
5	48.54
6	130.03
7	127.61
8	118.70

N°	δ (ppm)
9	125.94
10	110.32
11	150.51
13	65.11
14	54.59
15	27.03
16	37.89
17	30.41

N°	δ (ppm)
18	144.53
19	126.88
20	30.41
21	26.62
22	23.19
23	14.33
24	50.72
25	67.45

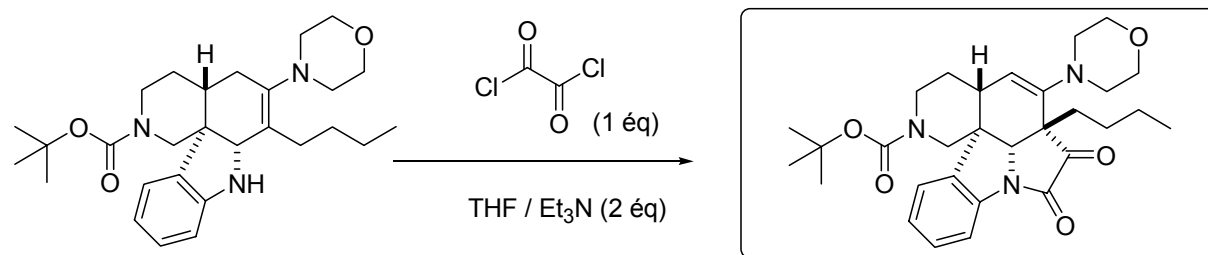
I.R. (cm^{-1}):

3360 (large, N-H), 2956, 2928 (fort), 2893, 2854, 1680 (fort, $C=O_{\text{carbamate}}$), 1606 (moyen)

S.M. (APCI) m/z :

468.3 (100, M^++1), 469.3 (27, M^++2), 412.3 (31).

tert-butyl 6a-butyl-6-morpholino-7,8-dioxo-4,4a,6a,7,8,13c-hexahydro-1H-pyrido[4,3-d]pyrrolo[1,2,3-lm]carbazole-2(3H)-carboxylate



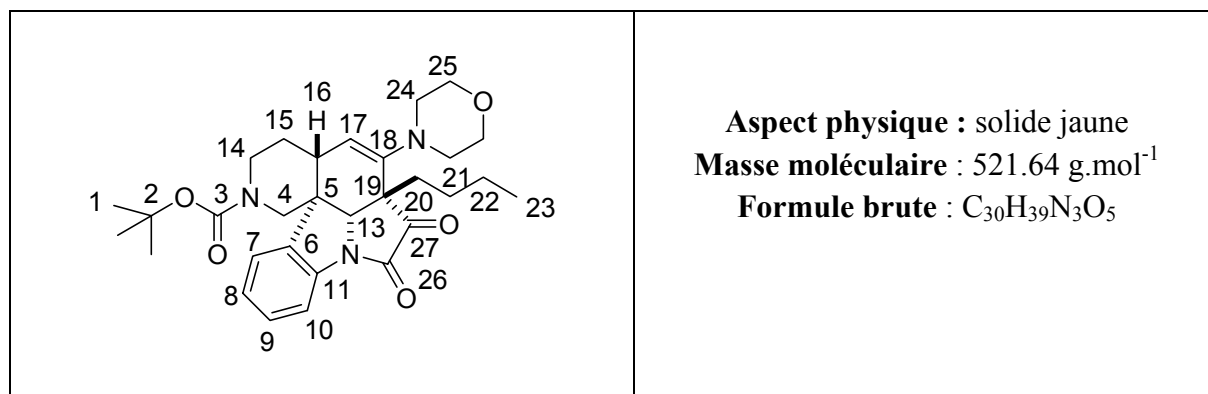
Sous argon, dans un ballon bicol de 25 ml séché à la flamme, le chlorure d'oxalyle (35 μ l, 0.399 mmol, 1 équ) est additionné à 0°C sur une solution d'énamine (0.180 g, 0.399 mmol, 1 équ) et de triéthylamine (58 μ l, 0.798 mmol, 2 équ) dans 5 ml de THF fraîchement distillé.

La réaction est stoppée par l'addition de 5 ml d'une solution saturée en $NaHCO_3$. La phase aqueuse est extraite par 3x10 ml d'éther. Les phases organiques sont combinées, séchées sur $MgSO_4$ anhydre, filtrées puis évaporées sous pression réduite. On récupère une poudre orange.

La purification est effectuée par colonne chromatographique sur gel de silice flash : Ether / E.P. = 1/2

On obtient un solide jaune (0.201 g).

Rendement : 99%



L'analyse RMN nous montre la présence de rotamères. L'enregistrement du spectre à 70°C dans le benzène deutérié conduit rapidement à la dégradation du produit.

RMN H¹ (300 MHz, CDCl₃)

N°	δ(ppm)	mult.	Couplages (Hz)	Int.	N°	δ(ppm)	mult.	Couplages (Hz)	Int.
1	1.23	s	-	9	14H _B	2.9	m	-	1
4H _A	4.22	m	-	1	16	2.43	dt	$J_{16-15HA}=J_{16-17}=3.9$ / $J_{16-15HB}=12.9$	1
4H _B	2.7	m	-	1	17	4.64	d	$J_{17-16}=3.9$	1
7	7.29	d	$J_{7-8}=7.5$	1	15, 20, 21, 22	1.2-2.2	m	-	8
8	6.99	t	$J_{8-9}=7.5$ / $J_{8-7}=7.5$	1	23	0.89	t	$J_{23-22}=6.9$	3
9	7.22	t	$J_{9-8}=7.5$ / $J_{9-10}=7.5$	1	24H _A	2.20	m	-	2
10	7.71	d	$J_{10-9}=7.5$	1	24H _B	2.74	m	-	2
13	4.31	s	-	1	25	3.39	m	-	4
14H _A	4.60	m	-	1					

R.M.N. C¹³ (75 MHz, C¹³ et INEPT, CDCl₃):

N°	δ(ppm)	Attributions (INEPT)
1	28.50	CH ₃
2	80.45	-
3	159.15	-
4	43.45	CH ₂
5	49.5	-
6	130.17	-
7	128.86	CH
8	125.42	CH
9	127.46	CH
10	114.75	CH
11	150.48	-
12	129.25	-
13	67.45	CH
14	54.90	CH ₂

N°	δ(ppm)	Attributions (INEPT)
15	28.73	CH ₂
16	41.06	CH
17	110.18	CH
18	133.36	-
19	63.75	-
20	29.87	CH ₂
21	24.29	CH ₂
22	23.55	CH ₂
23	14.14	CH ₃
24	50.77	CH ₂
25	66.34	CH ₂
26	150.16	-
27	200.21	-

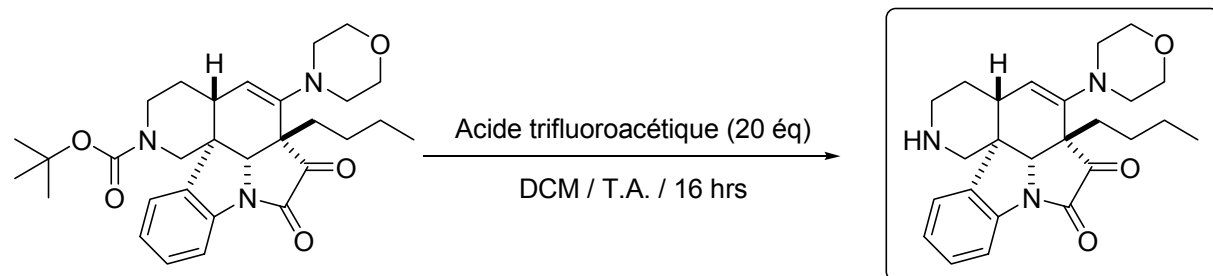
I.R. (cm⁻¹):

2960 (fort), 2931, 2860, 2249, 1764 (fort, C=O_{amide}), 1718 (fort, C=O_{cétone}), 1680 (fort, C=O_{carbamate}).

S.M. (APCI) m/z :

522.2 (100, $M^{+}+1$), 523.2 (28, $M^{+}+2$), 466.2 (16).

6a-butyl-6-morpholino-2,3,4,4a,6a,13c-hexahydro-1H-pyrido[4,3-d]pyrrolo[1,2,3-*lm*]carbazole-7,8-dione



Sous argon, dans un ballon bicol séché à la flamme, l'acide trifluoroacétique (0.115 ml, 1.496 mmol, 20 éq) est additionné à température ambiante sur une solution d'énamine (0.039 g, 0.0748 mmol, 1 éq) dans 2 ml de DCM fraîchement distillé.

Après 16 heures sous bonne agitation, 5 ml d'une solution aqueuse saturée en NaHCO_3 est additionnée et la phase aqueuse est extraite par 3x4 ml de DCM. Les phases organiques sont combinées, séchées sur MgSO_4 anhydre, filtrées et concentrées sous pression réduite.

La purification est effectuée par colonne chromatographique sur gel de silice flash : CHCl_3 / MeOH / $\text{NH}_4\text{OH}_{25\%} = 6 / 1 / 0.1$

On obtient un solide jaune (0.029 g).

Rendement : 93%

	Aspect physique : solide jaune Masse moléculaire : $421.53 \text{ g.mol}^{-1}$ Formule brute : $\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_3$
--	---

RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3)

N°	$\delta(\text{ppm})$	mult.	Couplages (Hz)	Int.	N°	$\delta(\text{ppm})$	mult.	Couplages (Hz)	Int.
2H _A	3.18	d	$J_{2\text{H}_\text{A}-2\text{H}_\text{B}}=10.8$	1	14H _B	2.13	m	-	1
2H _B	2.86	d	$J_{2\text{H}_\text{B}-2\text{H}_\text{A}}=10.8$	1	15	2.45	dt	$J_{15-16}=J_{15-14\text{H}_\text{A}}=4.8 / J_{15-14\text{H}_\text{B}}=12.9$	1
5	7.79	d	$J_{5-6}=7.5$	1	16	4.71	d	$J_{16-15}=4.8$	1
6	7.30	t	$J_{6-5}=J_{6-7}=7.5$	1	19H _A	2.24	m	-	1
7	7.14	t	$J_{7-6}=J_{7-8}=7.5$	1	19H _B	1.89	m	-	1
8	7.99	d	$J_{8-7}=7.5$	1	20 et 21	1.40	m	-	4
12	4.30	s	-	1	22	0.96	t	$J_{22-21}=4.2$	3
13H _A	3.4	m	-	1	23	3.46	m	-	4
13H _B	2.90	m	-	1	24H _A	2.8	m	-	2
14H _A	1.72	m	-	1	24H _B	2.17	m	-	2

R.M.N. ^{13}C (125 MHz, CDCl_3):

N°	$\delta(\text{ppm})$
2	57.71
3	46.49
4	141.70
5	114.45
6	129.49
7	124.95
8	128.90
9	134.69

N°	$\delta(\text{ppm})$
10	159.40
11	200.68
13	67.97
14	25.20
15	41.23
16	111.12
17	150.05
18	50.31

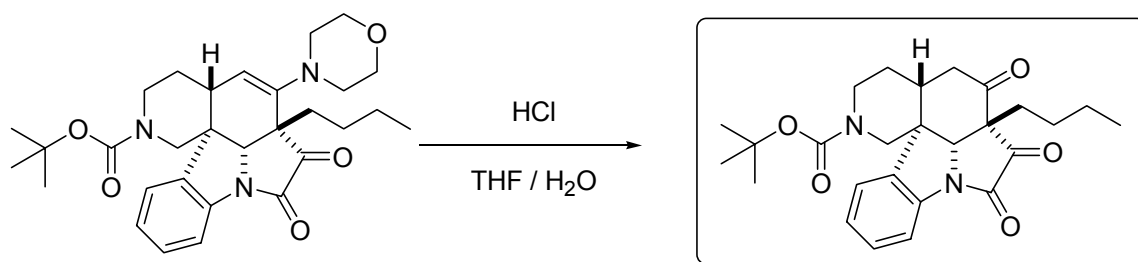
N°	$\delta(\text{ppm})$
19	29.93
20	28.42
21	23.32
22	13.88
23	50.66
24	66.24

I.R. (cm^{-1}):

3358 (large, N-H), 2955, 2933, 2859, 1762 (fort, $\text{C}=\text{O}_{\text{amide}}$), 1717 (fort, $\text{C}=\text{O}_{\text{cétone}}$)

S.M. (APCI) m/z :

422.2 (100, M^++1), 423.2 (24, M^++2), 367.2 (16).

tert-butyl 6a-butyl-6,7,8-trioxo-4,4a,5,6,6a,7,8,13c-octahydro-1H-pyrido[4,3-d]pyrrolo[1,2,3-lm]carbazole-2(3H)-carboxylate


Dans un ballon monocol de 25 ml, une solution aqueuse 1M de HCl (5 ml) est additionné sur une solution de l'énamine (0.1 g, 0.191 mmol, 1 éq) dans le THF (10 ml). Le mélange est agité durant 5 heures à température ambiante.

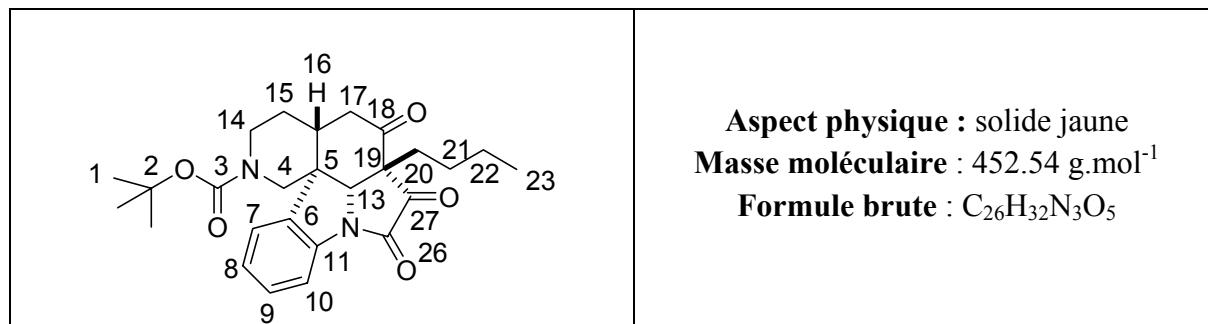
La réaction est stoppée par l'addition de 5 ml d'une solution aqueuse saturée en NaHCO_3 . La phase aqueuse est extraite par 3x10 ml d'éther. Les phases organiques sont combinées,

séchées sur MgSO_4 anhydre, filtrées puis évaporées sous pression réduite. On récupère une poudre orange.

La purification est effectuée par colonne chromatographique sur gel de silice flash : Ether

On obtient un solide jaune (0.061 g).

Rendement: 70%



RMN ^1H (52°C, 500 MHz, CDCl_3)

N°	$\delta(\text{ppm})$	mult.	Couplages (Hz)	Int.	N°	$\delta(\text{ppm})$	Mult.	Couplages (Hz)	Int.
1	1.42	s	-	9	14H _A	4.59	m	-	1
4H _A	4.43	d	$J_{4\text{H}_A-4\text{H}_B}=12.7$	1	14H _B	2.96	m	-	1
4H _B	3.02	d	$J_{4\text{H}_B-4\text{H}_A}=12.7$	1	16	2.23	m	-	1
7	7.48	d	$J_{7-8}=7.5$	1	17H _A	1.8	dd	$J_{17\text{H}_A-17\text{H}_B}=17.7 / J_{17\text{H}_A-16}=2.1$	1
8	7.21	t	$J_{8-9}=7.5 / J_{8-7}=7.5$	1	15H _A , 21, 22	1.42-1.54	m	-	5
9	7.43	t	$J_{9-8}=7.5 / J_{9-10}=7.5$	1	17H _B , 20, 15H _B	1.99-2.36	m	-	4
10	7.94	d	$J_{10-9}=7.5$	1	23	0.96	t	$J_{23-22}=6.9$	3
13	4.37	s	-	1					

R.M.N. C^{13} (125 MHz, CDCl_3):

N°	$\delta(\text{ppm})$	N°	$\delta(\text{ppm})$
1	28.31	13	65.05
2	80.71	14	43.48
3	154.59	15	24.91
4	54.57	16	40.60
5	46.18	17	42.50
6	131.73	18	199.08
7	129.80	19	71.06
8	126.54	20	32.28
9	128.09	21	27.88
10	115.40	22	22.95
11	140.08	23	13.55

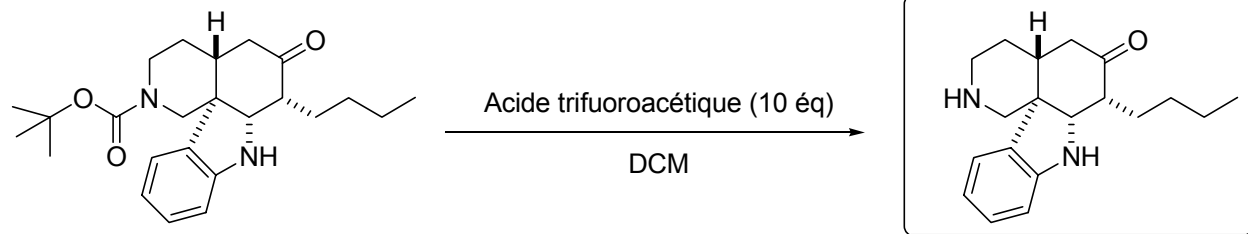
I.R. (cm^{-1}):

2960, 2930, 2856 (faible), 2360, 2253 1717 (fort, $\text{C}=\text{O}$), 1718 (fort, $\text{C}=\text{O}$), 1685 (fort, $\text{C}=\text{O}$)

S.M. (APCI) m/z :

696.4 (15), 695.4 (37), 556.1 (24), 556.2 (30), 453.1 (21, $M^{+}+1$), 430.3 (24), 429.2 (100), 411.2 (16), 385.3 (34), 353.3 (29)

7-Butyl-1,2,3,4,4a,5,7a,8-octahydro-7H-pyrido[4,3-d]carbazol-6-one



Sous argon, dans un ballon monocol de 10 ml, l'acide trifluoroacétique (0.092 ml, 1.19 mmol, 10 éq) est additionné goutte à goutte sur une solution du tétracycle protégé (0.05 g, 0.119 mmol, 1 éq) dans 5 ml de DCM fraîchement distillé. Après une nuit à température ambiante, la réaction est arrêtée par l'addition de 3 ml d'une solution aqueuse saturée en NaHCO_3 . La phase aqueuse est extraite avec 3x5 ml de DCM puis les phases organiques sont combinées, séchées sur MgSO_4 anhydre, filtrées puis évaporées sous pression réduite.

Le solide résiduel est purifié par colonne chromatographique sur gel de silice flash : CHCl_3 / MeOH / $\text{NH}_4\text{OH}_{25\%}$ = 6 / 1 / 0.1

On récupère ainsi 35 mg d'un solide blanc.

Rendement: 99%

	Aspect physique : solide blanc Masse moléculaire : 298.42 g.mol⁻¹ Formule brute : C₁₉H₂₆N₂O
--	---

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3):

N°	$\delta(\text{ppm})$	mult.	Couplages (Hz)	Int.
2	6.43	d	$J_{1-2}=7.8$	1
3	6.95	t	$J_{2-1}=J_{2-3}=7.8$	1
4	6.58	t	$J_{3-2}=J_{3-4}=7.8$	1
5	7.44	d	$J_{5-4}=7.8$	1
8	3.77	d	$J_{8-16}=5.4$	1
9	3.83	s	-	1
10H _A et 11H _A	3.20-3.33	m	-	2
9, 10H _B , 11H _B , 12, 13, 14, 17, 18 et 19	1.23-2.28	m	-	14
16	2.8	m	-	1
20	0.86	t	$J_{20-19}=6$	3

R.M.N. C^{13} (75 MHz, $CDCl_3$):

N°	δ (ppm)
1	150.46
2	109.22
3	127.18
4	118.10
5	128.83
6	128.66
7	49.18
8	65.52
10	44.56
11	46.14

N°	δ (ppm)
12	27.73
13	37.43
14	43.70
15	211.08
16	50.54
17	25.29
18	29.74
19	23.21
20	14.31
21	56.37

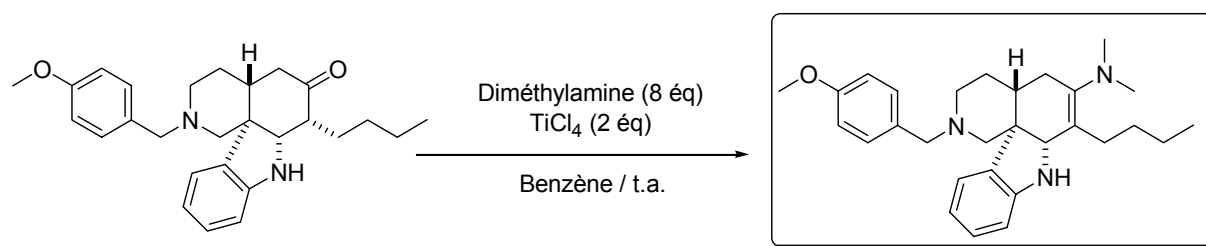
I.R. (cm^{-1})

3385 (faible, large, NH), 2953 (moyen), 2929 (moyen), 2869 (moyen), 1708 (fort, C=O)

S.M. (APCI) m/z :

299.3 (100, $M^{+}+1$), 311.2 (24)

7-butyl-2-(4-méthoxybenzyl)-6-N-diméthyl-1,2,3,4,4a,5,7a,8-octahydroyrido[4,3-d]carbazole



Sous argon, dans un ballon bicol de 100 ml séché à la flamme, le tétracycle (1 g, 2.39 mmol, 1 éq) est dissous dans 50 ml de benzène fraîchement distillé. A température ambiante, la diméthylamine (1M dans le THF) (19.12 ml, 19.12 mmol, 8 éq) est additionnée d'un coup suivie du TiCl₄ (0.52 ml, 4.78 mmol, 2 éq) goutte-à-goutte. Le mélange prend très rapidement une coloration brune.

Après 4 heures à température ambiante, la réaction est stoppée par l'addition de l'alumine basique (2 g). Le benzène est ensuite évaporé sous pression réduite puis l'alumine est déposée sur une colonne d'alumine éluée avec un mélange éther/E.P. = 1/2. Le mélange est ainsi chromatographié.

On récupère ainsi un solide blanc (0.655 g).

Rendement : 63%

	Aspect physique : poudre blanche Masse moléculaire : 445.64 g.mol⁻¹ Formule brute : C₂₉H₃₉N₃O
--	---

RMN H¹ (300 MHz, CDCl₃):

N°	δ(ppm)	Mult.	Couplages (Hz)	Int.
1	3.75	s	-	3
3	6.72	d	$J_{3-4}=8.4$	2
4	7.05	d	$J_{4-3}=8.4$	2
6H _A	3.31	d	$J_{6HA-6HB}=13.5$	1
6H _B	3.42	d	$J_{6HB-6HA}=13.5$	1
7H _A	3.0	m	-	1
10H _A	2.75	m	-	
13	3.76	s	-	1
15H _A	3.0	d	$J_{15HA-15HB}=10.2$	1
17	7.52	d	$J_{17-18}=7.5$	1
18	6.7	m	-	1
19	7.02	dt	$J_{19-18}=J_{19-20}=7.5 / J_{19-17}=0.6$	1
20	6.47	d	$J_{17-18}=7.5$	1
26	0.93	t	$J_{26-25}=6.9$	3
7H _B , 8, 9, 10H _A , 15H _B , 23, 24, 25	1.2-2.2	m	-	12
27	2.22	s	-	6

R.M.N. C¹³ (75 MHz, CDCl₃):

N°	δ(ppm)
1	55.39
2	158.34
3	113.44
4	129.68
5	131.26
6	62.24
7	64.70
8	23.23
9	38.09
10	29.26
11	145.71
12	125.15
13	65.82
14	48.77

N°	δ(ppm)
15	53.45
16	132.47
17	127.69
18	117.77
19	127.21
20	110.31
21	150.83
23	30.33
24	25.72
25	27.30
26	14.43
27	43.09

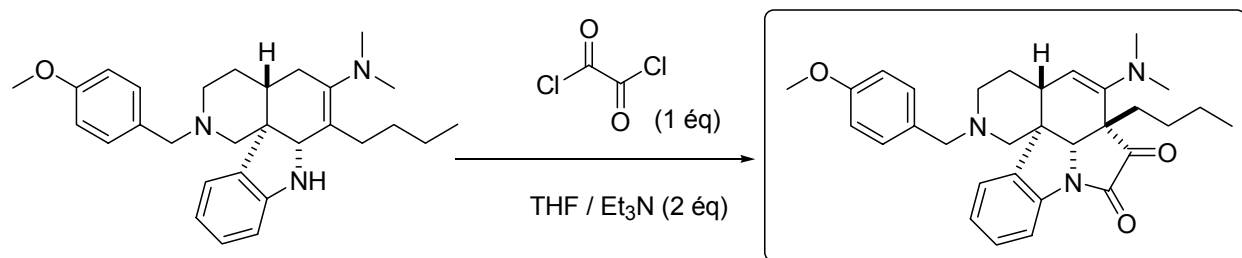
I.R. (cm⁻¹)

3420 (large, faible, N-H), 3052, 2955, 2933, 2859, 2785, 1605 (faible), 1511, 1482, 1265 (fort).

S.M. (CI / CH₄-N₂O) *m/z*:

444.4 (17, M⁺-1), 445.4 (55, M⁺), 446.5 (100 M⁺+1), 447.5 (34, M⁺+2)

6a-butyl-2-(4-méthoxybenzyl)-6-diméthylamino-2,3,4,4a,6a,13c-hexahydro-1H-pyrido[4,3-d]pyrrolo[1,2,3-*lm*]carbazole-7,8-dione



Sous argon, dans un ballon bicol de 25 ml séché à la flamme, le chlorure d'oxalyle (117 µl, 1.34 mmol, 1 éq) est additionné à 0°C sur une solution d'énamine (0.60 g, 1.34 mmol, 1 éq) et de triéthylamine (194 µl, 1.68 mmol, 2 éq) dans 15 ml de THF fraîchement distillé.

La réaction est stoppée par l'addition de 5 ml d'une solution saturée en NaHCO₃. La phase aqueuse est extraite par 3x25 ml d'éther. Les phases organiques sont combinées, séchées sur MgSO₄ anhydre, filtrées puis évaporées sous pression réduite. On récupère une poudre orange.

La purification est effectuée par colonne chromatographique sur gel de silice flash : Ether / E.P. = 1/2

On obtient un solide jaune (0.53 g).

Rendement : 80%

	Aspect physique : poudre jaune Masse moléculaire : 499.64 g.mol⁻¹			
	Analyse élémentaire pour C₃₁H₃₇N₃O₃			
	Elément	C	H	N
	Calculé (%)	74.58	7.47	8.42
	Trouvé (%)	74.43	7.58	8.18
	Ecart (%)	0.15	0.11	0.24

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3):

N°	$\delta(\text{ppm})$	Mult.	Couplages (Hz)	Int.
1	3.78	s	-	3
3	6.82	d	$J_{3,4}=8.4$	2
4	7.19	d	$J_{4,3}=8.4$	2
6	3.49	s	-	2
7H_A	3.18	m	-	1
10	4.65	d	$J_{10,9}=4.5$	1
13	4.27	s	-	1
15H_A	3.03	d	$J_{15\text{HB}-15\text{HA}}=10.5$	1
17	8.13	d	$J_{17,18}=7.8$	1
18	7.16	dt	$J_{18,17}=7.8=J_{18,19}=7.8 / J_{17,20}=0.8$	1
19	7.29	dt	$J_{19,18}=7.8=J_{19,20}=7.8 / J_{19,17}=0.8$	1
20	7.75	dd	$J_{20,19}=7.8 / J_{20,18}=0.8$	1
7H_B , 8, 9, 15H_B , 25, 26	1.4-2.2	m	-	9
27	0.98	t	$J_{27,26}=6.9$	3
28	2.23	s	-	6

R.M.N. ^{13}C (125 MHz, CDCl_3):

N°	δ (ppm)
1	55.46
2	158.74
3	113.78
4	130.11
5	141.57
6	62.54
7	53.78
8	25.17
9	41.56
10	108.94

N°	δ (ppm)
11	135.00
12	64.32
13	68.38
14	50.35
15	64.69
16	130.51
17	123.05
18	124.75
19	128.49
20	114.28

N°	δ (ppm)
21	159.45
22	151.27
23	200.41
24	29.65
25	28.66
26	23.66
27	14.24
28	42.74

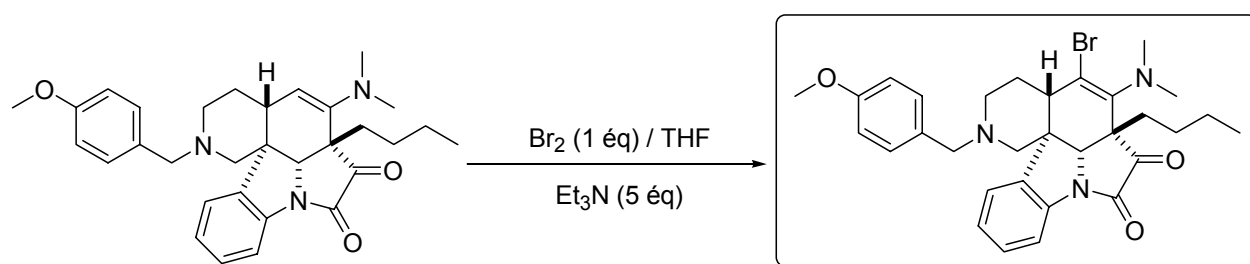
I.R. (cm^{-1})

3054 (faible), 2956, 2934 (moyen), 2871, 2793, 2755, 1762 (fort, $\text{C}=\text{O}$), 1717 (fort, $\text{C}=\text{O}$).

S.M. ($\text{CI} / \text{CH}_4\text{-N}_2\text{O}$) m/z :

500.2 (100, M^++1), 501.3 (25, M^++2), 378.2 (9).

6a-butyl-5-bromo-2-(4-méthoxybenzyl)-6-diméthylamino-2,3,4,4a,6a,13c-hexahydro-1H-pyrido[4,3-d]pyrrolo[1,2,3-*lm*]carbazole-7,8-dione



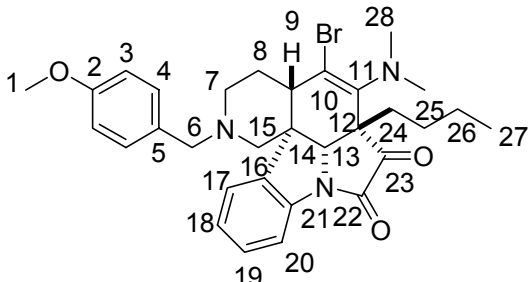
Sous argon, dans un ballon bicol de 25 ml séché à la flamme, le brome (51 μ l, 1 mmol, 1 éq) est additionné à 0°C sur une solution d'énamine (0.5 g, 1 mmol, 1 éq) dans du THF fraîchement distillé (15 ml).

La réaction est stoppée après une heure par l'addition de triéthylamine (539 μ l, 1.68 mmol, 5 éq). Après une heure, la coloration passe de orange à jaune et une solution aqueuse saturée en NaHCO_3 (5 ml) est additionnée. La phase aqueuse est extraite par 3x25 ml d'éther. Les phases organiques sont combinées, séchées sur MgSO_4 anhydre, filtrées puis évaporées sous pression réduite.

La poudre orange résiduelle est purifiée par colonne chromatographique sur gel d'alumine basique : Ether.

On obtient un solide jaune (0.423 g).

Rendement : 73%

	Aspect physique : solide jaune Masse moléculaire : 578.54 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ Formule brute : $\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{BrN}_3\text{O}_3$
--	---

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3):

N°	$\delta(\text{ppm})$	Mult.	Couplages (Hz)	Int.
1	3.77	s	-	3
3	6.80	d	$J_{3-4}=8.7$	2
4	7.19	d	$J_{4-3}=8.7$	2
6	3.48	s	-	2
7H _A	3.23	m	-	1
9	2.68	dd	$J_{9-8\text{HA}}=12$ $J_{9-1\text{HB}}=3.6$	1
13	4.26	s	-	1
15H _B	3.04	d	$J_{15\text{HB}-15\text{HA}}=10.5$	1
17	8.07	d	$J_{17-18}=7.8$	1
18	7.18	dt	$J_{18-17}=7.8=J_{18-19}=7.8$ / $J_{17-20}=0.8$	1
19	7.32	dt	$J_{19-18}=7.8=J_{19-20}=7.8$ / $J_{19-17}=0.8$	1
20	7.78	d	$J_{20-19}=7.8$	1
7H _B , 8, 25, 26	1.4-2.2	m	-	7
27	0.97	t	$J_{27-26}=6.9$	3
28	2.33	s	-	6

R.M.N. C^{13} (125 MHz, $CDCl_3$):

N°	δ (ppm)
1	55.45
2	158.82
3	113.81
4	130.02
5	141.98
6	62.18
7	53.58
8	25.87
9	51.21
10	114.63

N°	δ (ppm)
11	133.73
12	66.72
13	68.22
14	50.21
15	64.82
16	130.18
17	125.02
18	129.78
19	128.95
20	114.33

N°	δ (ppm)
21	159.61
22	146.53
23	197.32
24	29.28
25	28.09
26	23.63
27	14.23
28	46.82

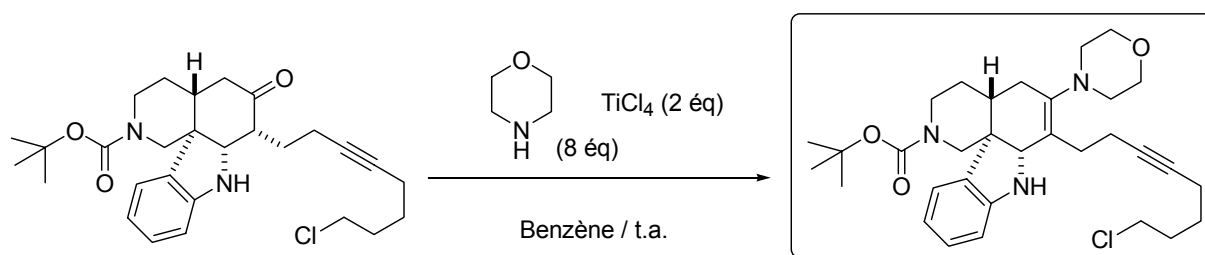
I.R. (cm^{-1})

3062 (faible), 2946, 2931 (moyen), 2871, 2794, 2755, 1764 (fort, C=O), 1718 (fort, C=O).

S.M. (APCI) m/z :

578.2 (100, $M^{+}+1$), 580.2 (98), 579.2 (35).

tert-butyl 7-(8-chloro-3-octynyl)-6-morpholino-3,4,4a,5,7a,8-hexahydropyrido[4,3-d]carbazole-2(1H)-carboxylate

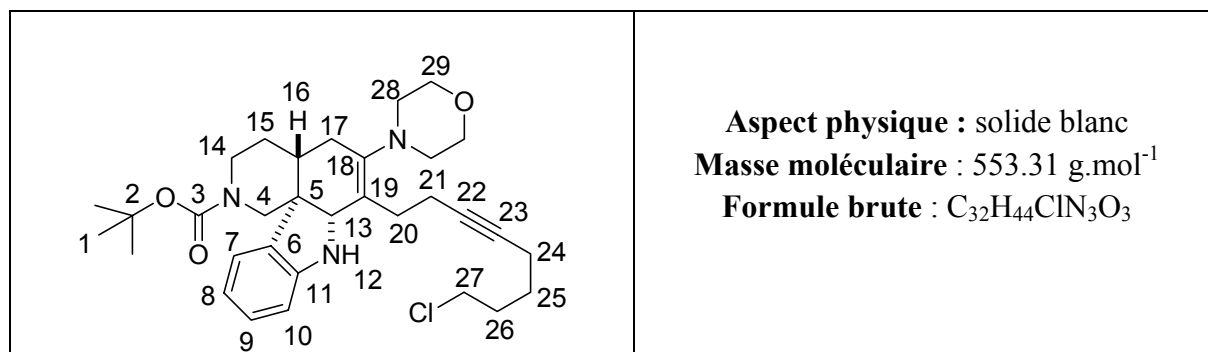


Sous argon, dans un ballon bicol de 20 ml séché à la flamme, le tétracycle (0.300 g, 0.619 mmol, 1 éq) est dissous dans 10ml de benzène fraîchement distillé. A température ambiante, la morpholine (0.432 ml, 4.953 mmol, 8 éq) est additionnée d'un coup suivie du $TiCl_4$ (0.136 ml, 1.238 mmol, 2 éq) goutte-à-goutte. Le mélange prend très rapidement une coloration brune.

La réaction est stoppée par l'addition de l'alumine basique (1 g). Le benzène est ensuite évaporée sous pression réduite puis l'alumine est déposée sur une colonne d'alumine éluee avec ether / Hexane = 1 / 3. Le mélange est ainsi chromatographié.

On récupère ainsi un solide blanc (0.22 g).

Rendement : 64%



RMN H¹ (300 MHz, CDCl₃)

N°	δ(ppm)	mult.	Couplages (Hz)	Int.
1	1.1	s	-	9
4H _A	4.17	d	$J_{4H_A-4H_B}=12.3$	1
4H _B	2.7	d	$J_{4H_B-4H_A}=12.3$	1
7	7.17	d	$J_{7-8}=7.5$	1
8	6.58	t	$J_{8-9}=7.5$ / $J_{8-7}=7.5$	1
9	6.99	t	$J_{9-8}=7.5$ / $J_{9-10}=7.5$	1
10	6.58	d	$J_{10-9}=7.5$	1

N°	δ(ppm)	mult.	Couplages (Hz)	Int.
13	3.79	s	-	1
14H _A	4.47	m	-	1
14H _B	2.8	m	-	1
15, 16, 17, 20, 21, 24, 25, 26	1.4-2.2	m	-	11
27	3.56	t	$J_{23-22}=6$	3
28	2.47	m	-	4
29	3.63	m	-	4

R.M.N. C¹³ (75 MHz, CDCl₃):

N°	δ(ppm)
1	28.20
2	80.86
3	154.30
4	44.70
5	48.54
6	130.23
7	127.54
8	118.52
9	125.82
10	110.15

N°	δ(ppm)
11	150.31
13	65.24
14	54.42
15	27.34
16	37.86
17	28.50
18	145.73
19	126.24
20	31.81
21	17.95

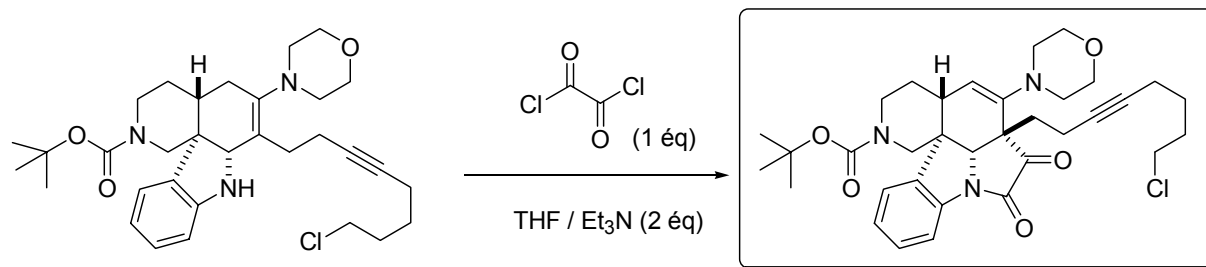
N°	δ(ppm)
22	79.08
23	80.07
24	18.34
25	26.39
26	31.81
27	44.70
28	50.54
29	67.26

I.R. (cm⁻¹):

3360 (large, N-H), 2954, 2931, 2856, 2246, 1681 (fort, carbamate)

S.M. (APCI) *m/z*:

554.2 (86, M⁺+1), 555.2 (24), 556.2 (30), 557.2 (6), 498.3 (31), 229.1 (100), 185.1 (30), 156.1 (59)

tert-butyl 6a-(8-chloro-3-octynyl)-6-morpholino-7,8-dioxo-4,4a,6a,7,8,13c-hexahydro-1H-pyrido[4,3-d]pyrrolo[1,2,3-*lm*]carbazole-2(3H)-carboxylate

Sous argon, dans un ballon bicol de 25 ml séché à la flamme, le chlorure d'oxalyle (245 μ l, 0.2818 mmol, 1 éq) est additionné à 0°C sur une solution d'énamine (0.156 g, 0.2818 mmol, 1 éq) et de triéthylamine (72 μ l, 0.5636 mmol, 2 éq) dans 5 ml de THF fraîchement distillé.

La réaction est stoppée par l'addition de 5 ml d'une solution saturée en NaHCO_3 . La phase aqueuse est extraite par 3x10 ml d'éther. Les phases organiques sont combinées, séchées sur MgSO_4 anhydre, filtrées puis évaporées sous pression réduite. On récupère une poudre orange.

La purification est effectuée par colonne chromatographique sur gel de silice flash : Ether / E.P. = 1/4

On obtient un solide jaune (0.14 g).

Rendement : 81.6%

	Aspect physique : solide jaune Masse moléculaire : 608.17 g.mol⁻¹ Formule brute : C₃₄H₄₂ClN₃O₅
--	---

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3)

N°	δ (ppm)	mult.	Couplages (Hz)	Int.
1	1.24	s	-	9
4H _A	4.22	m	-	1
4H _B	2.9	m	-	1
7	7.3	d	$J_{7-8}=7.5$	1
8	7.0	t	$J_{8-9}=7.5$ / $J_{8-7}=7.5$	1
9	7.22	t	$J_{9-8}=7.5$ / $J_{9-10}=7.5$	1
10	7.72	d	$J_{10-9}=7.5$	1
13	5.54	s	-	1
14H _A	4.4	m	-	1

N°	δ (ppm)	mult.	Couplages (Hz)	Int.
14H _B	2.8	m	-	1
16	2.43	dt	$J_{16-15\text{HA}}=J_{16-17}=4.2$ / $J_{16-15\text{HB}}=13.2$	1
17	4.67	d	$J_{17-16}=4.2$	1
15, 20, 21, 24, 25, 26	1.4-2.2	m	-	14
27	3.48	t	$J_{23-22}=6.6$	2
28H _A	2.2	m	-	2
28H _B	2.73	m	-	2
29	3.39	m	-	4

R.M.N. C^{13} (C13 et INEPT, 75 MHz, $CDCl_3$):

N°	δ (ppm)	Attributions (INEPT)
1	28.53	CH_3
2	80.49	-
3	159.03	-
4	43.46	CH_2
5	49.82	-
6	63.2	-
7	128.92	CH
8	125.52	CH
9	127.46	CH
10	114.79	CH
11	150.00	-
13	67.28	CH
14	54.75	CH_2
15	29.27	CH_2
16	40.97	CH

N°	δ (ppm)	Attributions (INEPT)
17	111.01	CH
18	133.36	-
19	62.95	-
20	28.54	CH_2
21	16.20	CH_2
22	82.63	-
23	79.54	-
24	18.34	CH_2
25	26.09	CH_2
26	31.84	CH_2
27	44.68	CH_2
28	66.34	CH_2
29	50.88	CH_2
30	154.78	-
31	199.41	-

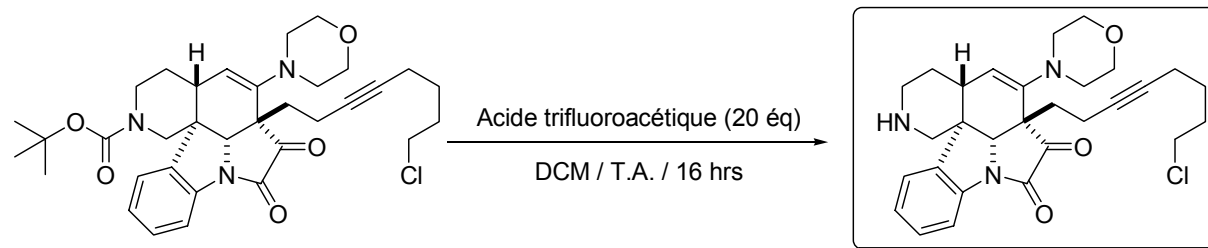
I.R. (cm^{-1}):

2956, 2933, 2858, 2249, 1764 (fort, $C=O_{amide}$), 1719 (fort, $C=O_{cétone}$), 1695 (fort, $C=O_{carbamate}$), 1624 (faible)

S.M. (APCI) m/z :

608.2 (100, $M^{+}+1$), 609.2 (36), 610.2 (34), 611.2 (12), 552.2 (77), 553.2 (20), 554.2 (35), 555.2 (10), 508.3 (50), 509.3 (12), 510.3 (17), 453.2 (46), 454.2 (14), 455.2 (15)

6a-(8-chloro-3-octynyl)-6-morpholino-2,3,4,4a,6a,13c-hexahydro-1H-pyrido[4,3-d]pyrrolo[1,2,3-lm]carbazole-7,8-dione

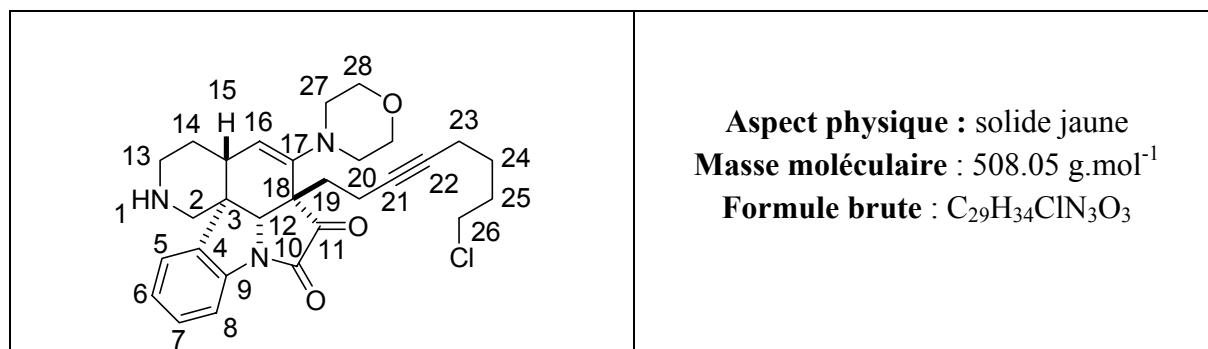


Sous argon, dans un ballon bicol séché à la flamme, l'acide trifluoroacétique (0.197 ml, 2.566 mmol, 20 éq) est additionné à température ambiante sur une solution d'énamine (0.078 g, 0.1283 mmol, 1 éq) dans 5 ml de DCM fraîchement distillé. Après 16 heures sous bonne agitation, 10 ml d'une solution aqueuse saturée en $NaHCO_3$ est additionnée et la phase aqueuse est extraite par 3x5 ml de DCM. Les phases organiques sont combinées, séchées sur $MgSO_4$ anhydre, filtrées et concentrées sous pression réduite.

La purification est effectuée par colonne chromatographique sur gel de silice flash : DCM / MeOH = 20 / 1

On obtient un solide jaune (0.0453 g).

Rendement : 64%



RMN H¹ (300 MHz, CDCl₃)

N°	δ(ppm)	mult.	Couplages (Hz)	Int.
2H _A	3.17	d	$J_{2H_A-2H_B}=11.1$	1
2H _B	3.04	d	$J_{2H_B-2H_A}=11.1$	1
5	7.78	d	$J_{5-6}=7.5$	1
6	7.30	t	$J_{6-5}=J_{6-7}=7.5$	1
7	7.14	t	$J_{7-6}=J_{7-8}=7.5$	1
8	7.99	d	$J_{8-7}=7.5$	1
12	4.50	s	-	1
13H _A	3.45	m	-	1
13H _B	2.90	m	-	1

N°	δ(ppm)	mult.	Couplages (Hz)	Int.
14H _A	1.72	m	-	1
14H _B	2.13	m	-	1
16	4.75	d	$J_{16-15}=4.2$	1
15, 19, 20, 21, 23, 24, 25	1.6-2.6	m	-	13
26	3.56	t	$J_{26-25}=6.3$	2
27	3.46	m	-	4
28H _A	2.8	m	-	2
28H _B	2.18	m	-	2

R.M.N. C¹³ (75 MHz, CDCl₃):

N°	δ(ppm)	Attributions (INEPT)
2	57.93	CH ₂
3	63.11	-
4	141.79	-
5	114.59	CH
6	129.10	CH
7	125.16	CH
8	128.62	CH
9	134.94	-
10	159.39	-

N°	δ(ppm)	Attributions (INEPT)
11	199.95	-
13	46.9	CH ₂
14	25.66	CH ₂
15	41.53	CH
16	112.25	CH
17	149.63	-
18	50.31	-
19	29.50	CH ₂
20	16.32	CH ₂

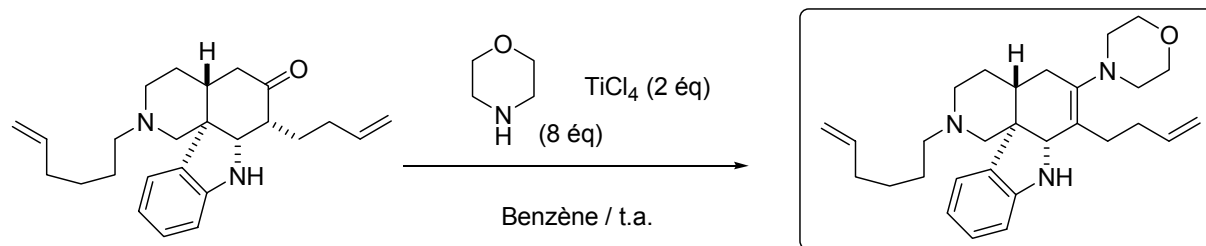
N°	δ(ppm)	Attributions (INEPT)
21	82.55	-
22	79.58	-
23	18.39	CH ₂
24	26.20	CH ₂
25	31.91	CH ₂
26	44.82	CH ₂
27	66.46	CH ₂
28	51.00	CH ₂

I.R. (cm⁻¹):

3347 (faible, N-H), 2943 (moyen), 2859, 2250 (faible), 1762 (fort, C=O_{amide}), 1718 (fort, C=O_{cétone})

S.M. (APCI) *m/z*:

508.3 (100, M⁺), 509.3 (29), 510.3 (35), 511 (11), 453.2 (24), 454.2 (7), 455.2 (7), 167.2 (62), 168 (5).

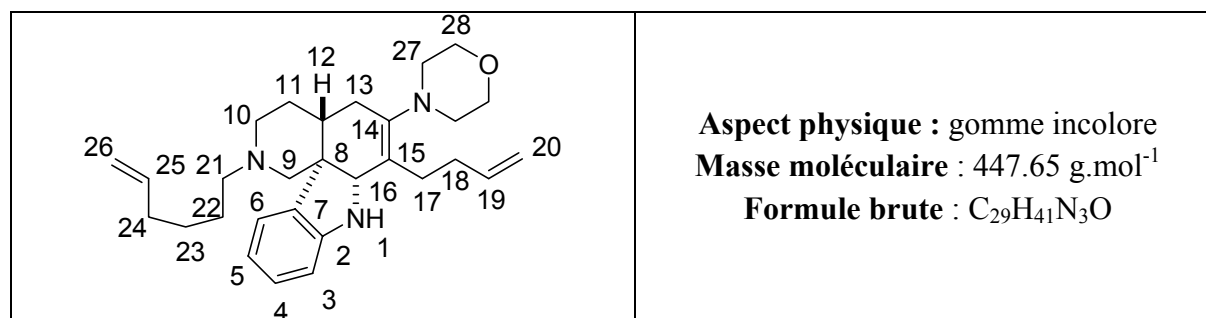
7-(3-butenyl)-2-(5-hexényl)-6-morpholino-1,2,3,4,4a,5,7a,8-octahydropyrido[4,3-d]carbazole

Sous argon, dans un ballon bicol de 100 séché à la flamme, le tétracycle (0.4221 g, 1.115 mmol, 1 éq) est dissous dans 40 ml de benzène fraîchement distillé. A température ambiante, la morpholine (0.78 ml, 8.92 mmol, 8 éq) est additionnée d'un coup suivie du TiCl_4 (0.24 ml, 2.23 mmol, 2 éq) goutte-à-goutte. Le mélange prend très rapidement une coloration brune.

La réaction est stoppée par l'addition de l'alumine basique (1 g). Le benzène est ensuite évaporée sous pression réduite puis l'alumine est déposée sur un colonne d'alumine éluée avec ether / E.P. = 1 / 2. Le mélange est ainsi chromatographié.

On récupère ainsi une gomme incolore (0.2673 g).

Rendement : 54%



RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3):

N°	δ (ppm)	Mult.	Couplages (Hz)	Intégration
3	6.56	d	$J_{3-4}=7.5$	1
4	6.97	dt	$J_{4-3}=J_{4-5}=7.5$ / $J_{4-6}=1.5$	1
5	6.64	t	$J_{5-4}=J_{5-3}=7.5$	1
6	7.41	d	$J_{6-5}=7.5$	1
9H _A	2.95	d	$J_{9\text{HA}-9\text{HB}}=10.5$ (GEM)	1
10H _A	3.05	m	$J_{10\text{HB}-10\text{HA}}=8.4$ (GEM)	1
13H _A	2.76	m	-	1
16	3.74	s	-	1
1, 9H _B , 10H _B , 11, 12, 13H _B , 17, 18, 21, 22, 23, 24	1.3-2.4	m	-	20
19 ou 25	5.69	m	-	1
19 ou 25	5.83	m	-	1
20 et 26	5.0	m	-	4
27	2.44	m	-	4
28	3.6	m	-	4

R.M.N. C^{13} (75 MHz, C^{13} et INEPT, $CDCl_3$):

N°	δ (ppm)	Attribution (INEPT)
2	150.72	-
3	110.43	CH
4	127.45	CH
5	115.05	CH_2
6	127.87	CH
7	132.59	-
8	48.90	-
9	64.74	CH_2
10	54.64	CH_2
11	26.71	CH_2
12	38.42	CH
13	29.59	CH_2
14	145.81	-
15	126.84	-

N°	δ (ppm)	Attribution (INEPT)
16	66.45	CH
17	26.75	CH_2
18 ou 24	32.87	CH_2
19	139.04	CH
20 ou 26	115.45	CH_2
21	58.40	CH_2
22	26.83	CH_2
23	27.26	CH_2
18 ou 24	34.00	CH_2
25	139.53	CH
20 ou 26	114.45	CH_2
27	50.97	CH_2
28	67.71	CH_2

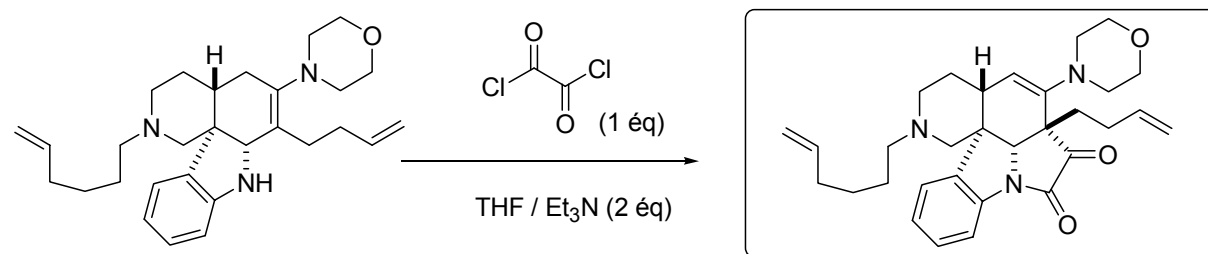
I.R. (cm^{-1})

3363 (large, N-H), 3072, 3047 (faible), 2936, 2851, 2807, 2753 (fort), 1639 (moyen), 1604, 1482 (fort)

S.M. (APCI) m/z :

448.4 (100, $M^{+}+1$), 449.4 (30, $M^{+}+2$), 450.4 (22, $M^{+}+3$), 451.4 (8, $M^{+}+4$), 379.4 (12, $M^{+}-C_5H_{10}$)

6a-(3-butenyl)-2-(5-hexényl)-6-morpholino-2,3,4,4a,6a,13c-hexahydro-1H-pyrido[4,3-d]pyrrolo[1,2,3-lm]carbazole-7,8-dione



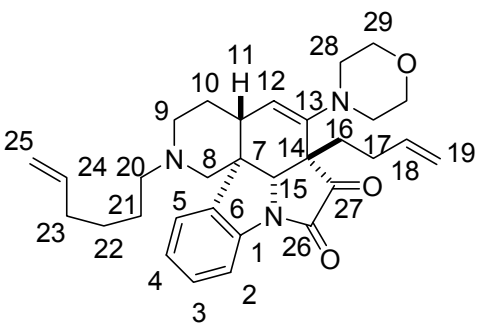
Sous argon, dans un ballon bicol de 25 ml séché à la flamme, le chlorure d'oxalyle (51 μ l, 0.597 mmol, 1 éq) est additionné à 0°C sur une solution d'énamine (0.267 g, 0.597 mmol, 1 éq) et de triéthylamine (166 μ l, 1.19 mmol, 2 éq) dans 10 ml de THF fraîchement distillé.

La réaction est stoppée par l'addition de 10 ml d'une solution saturée en $NaHCO_3$. La phase aqueuse est extraite par 3x30 ml d'éther. Les phases organiques sont combinées, séchées sur $MgSO_4$ anhydre, filtrées puis évaporées sous pression réduite. On récupère une poudre orange.

La purification est effectuée par colonne chromatographique sur gel de silice flash : Ether / E.P. = 1/1

On obtient alors un solide jaune (0.135 g).

Rendement : 47.6%

	Aspect physique : solide jaune Masse moléculaire : 501.66 g.mol⁻¹ Formule brute : C₃₁H₃₉N₃O₃
---	---

RMN H¹ (300 MHz, CDCl₃):

N°	δ (ppm)	Mult.	Couplages (Hz)	Intégration
2	7.75	d	$J_{2-3}=7.8$	1
3	7.29	t	$J_{3-2}=J_{3-4}=7.8$	1
4	7.09	t	$J_{4-3}=J_{4-2}=7.8$	1
5	8.04	d	$J_{5-4}=7.8$	1
8H _A	3.03	d	$J_{8HA-8HB}=9.9$ (GEM)	1
9H _A	3.23	m	$J_{9HA-9HB}=8.1$ (GEM)	1
12	4.76	d	$J_{12-11}=3$	1
15	4.36	s	-	1
8H _B , 9H _B , 10, 11, 16, 17, 20 21, 22, 23	1.3-2.5	m	-	17
18 et 24	5.8	m	-	2
19 et 25	5.0	m	-	4
28	2.18	m	-	4
29	3.46	m	-	4

R.M.N. C¹³ (C13 et INEPT, 75 MHz, CDCl₃):

N°	δ (ppm)	Attribution (INEPT)
1	149.96	-
2	114.10	CH
3	128.41	CH
4	124.88	CH
5	130.09	CH
6	134.87	-
7	50.28	-
8	64.75	CH ₂
9	53.99	CH ₂
10	25.09	CH ₂
11	41.53	CH
12	111.09	CH
13	141.35	-
14	63.71	-
15	68.29	CH

N°	δ (ppm)	Attribution (INEPT)
16	29.31	CH ₂
17	27.14	CH ₂
17 ou 23	30.54	CH ₂
18	137.31	CH
19	115.92	CH ₂
20	57.87	CH ₂
21	26.47	CH ₂
22	25.09	CH ₂
17 ou 23	33.57	CH ₂
24	138.81	CH
25	114.49	CH ₂
26	159.13	-
27	200.42	-
28	50.79	CH ₂
29	66.34	CH ₂

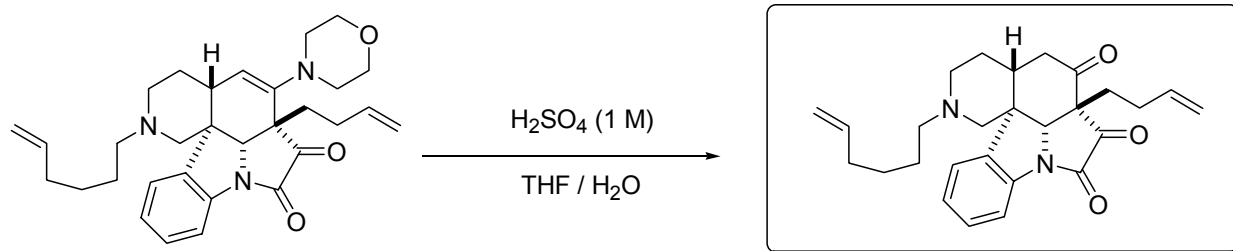
I.R. (cm^{-1})

3076 (faible), 2934 (fort), 2934 (fort), 2858, 2823, 2761, 2248 (faible), 1765 (fort, C=O amide), 1726 (fort, C=O), 1640 (moyen), 1624, 1602, 1480.

S.M. (APCI) m/z :

502.3 (100, $M^+ + 1$), 503.2 (30, $M^+ + 2$), 504.2 (20, $M^+ + 3$), 505.2 (6, $M^+ + 4$)

6a-(3-butényl)-2-(5-hexényl)-6,7,8-trioxo-4,4a,5,6,6a,7,8,13c-octahydro-1H-pyrido[4,3-d]pyrrolo[1,2,3-lm]carbazole-2(3H)



Dans un ballon monocol de 25 ml, une solution aqueuse d' H_2SO_4 1M (5 ml) est additionné sur une solution de l'énamine (0.115 g, 0.244 mmol, 1 éq) dans 10 ml de THF.

Après 4 heures à température ambiante, la réaction est stoppée par l'addition d'une solution aqueuse saturée en NaHCO_3 (10 ml). La phase aqueuse est extraite par 3x10 ml d'éther. Les phases organiques sont combinées, séchées sur MgSO_4 , filtrées puis évaporées sous pression réduite.

La purification est effectuée par colonne chromatographique sur gel de silice flash : Ether / E.P. = 1/1

On obtient alors une gomme jaune (0.054 g).

Rendement : 52%

	Aspect physique : gomme jaune Masse moléculaire : $432.55 \text{ g.mol}^{-1}$ Formule brute : $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_3$
--	--

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3):

N°	δ (ppm)	Mult.	Couplages (Hz)	Intégration
2	7.82	d	$J_{2,3}=7.5$	1
3	7.33	t	$J_{3,2}=J_{3,4}=7.5$	1
4	7.16	t	$J_{4,3}=J_{4,2}=7.5$	1
5	8.11	d	$J_{5,4}=7.5$	1
8H _A	3.04	d	$J_{8\text{HA}-8\text{HB}}=9.9$ (GEM)	1
9H _A	3.17	M	-	1
15	4.32	s	-	1
8H _B , 9H _B , 10, 11, 16, 17, 20 21, 22, 23	1.3-2.5	m	-	17
18 et 24	5.7	m	-	2
19 et 25	4.96	m	-	4

R.M.N. ^{13}C (C13 et INEPT, 75 MHz, CDCl_3):

N°	δ (ppm)	Attribution (INEPT)
1	139.85	-
2	114.65	CH
3	130.95	CH
4	126.41	CH
5	136.80	CH
6	133.40	-
7	46.73	-
8	64.71	CH ₂
9	53.69	CH ₂
10	26.00	CH ₂
11	41.29	CH
12	42.82	CH ₂
13	199.95	-
14	71.06	-

N°	δ (ppm)	Attribution (INEPT)
15	65.66	CH
16	33.62	CH ₂
17	27.10	CH ₂
17 ou 23	30.07	CH ₂
18	138.78	CH
19	116.62	CH ₂
20	57.87	CH ₂
21	26.51	CH ₂
22	26.72	CH ₂
17 ou 23	31.73	CH ₂
24	138.78	CH
25	114.92	CH ₂
26	156.99	-
27	193.26	-

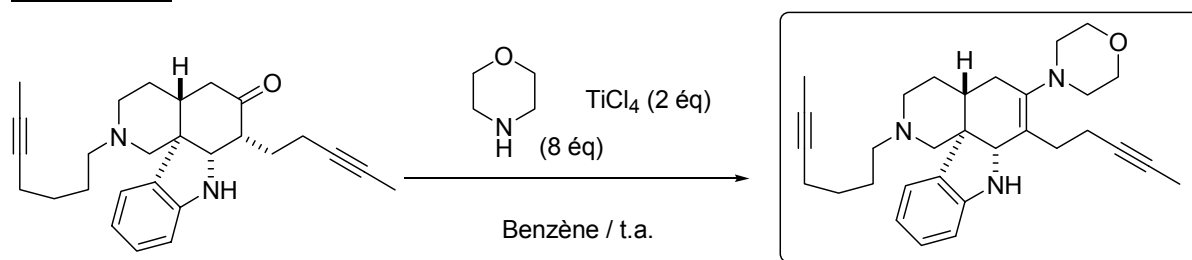
I.R. (cm^{-1})

3078 (faible), 2932 (fort), 2861 (fort), 2807, 2767, 2361 (faible), 2343 (faible), 1772 (fort, C=O), 1716 (fort, C=O).

S.M. (APCI) m/z :

433.3 (100, M^++1), 434.3 (20, M^++2), 282.2 (12).

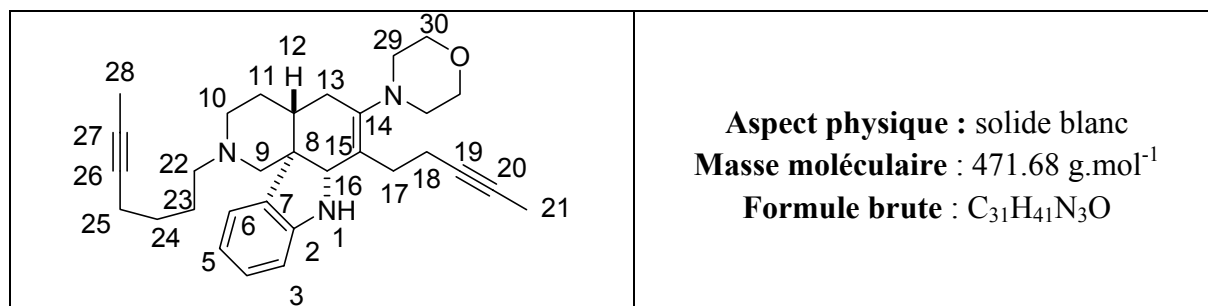
2-Hept-5-ynyl-6-morpholin-4-yl-7-pent-3-ynyl-1,2,3,4,4a,5,7a,8-octahydro-pyrido[4,3-d]carbazole



Sous argon, dans un ballon bicol de 100 séché à la flamme, le tétracycle (0.2 g, 0.4968 mmol, 1 éq) est dissous dans 20 ml de benzène fraîchement distillé. A température ambiante, la morpholine (0.347 ml, 3.9744 mmol, 8 éq) est additionnée d'un coup suivie du TiCl_4 (0.106 ml, 0.9936 mmol, 2 éq) goutte-à-goutte. Le mélange prend très rapidement une coloration brune. La réaction est stoppé par l'addition de l'alumine basique (0.5 g). Le benzène est ensuite évaporée sous pression réduite puis l'alumine est déposée sur un colonne d'alumine éluée avec Ether / E.P. = 1 / 2. Le mélange est ainsi chromatographié.

On récupère ainsi un solide blanc (0.13 g).

Rendement : 56%



RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃):

N°	δ (ppm)	Mult.	Couplages (Hz)	Intégration
3	6.56	d	$J_{3-4}=7.5$	1
4	6.98	t	$J_{4-3}=J_{4-5}=7.5$	1
5	6.64	t	$J_{5-4}=J_{5-3}=7.5$	1
6	7.40	d	$J_{6-5}=7.5$	1
9H _A	2.95	d	$J_{9\text{HA}-9\text{HB}}=10.5$ (GEM)	1
10H _A	3.07	m	-	1
13H _A	2.7	m	-	1
16	3.77	s	-	1
1, 9H _B , 10H _B , 11, 12, 13H _B , 17, 18, 22, 23, 24 et 25	1.3-2.4	m	-	19
21 ou 28	1.75	t	$J=2.4$	1
21 ou 28	1.81	t	$J=2.4$	1
29	2.4	m	-	4
30	3.64	m	-	4

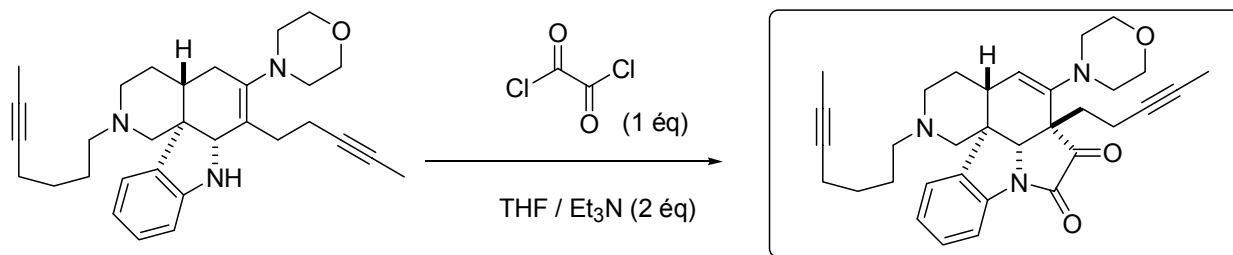
R.M.N. C¹³ (75 MHz, APT, CDCl₃):

N°	δ (ppm)	Attribution
2	150.47	C
3	110.21	CH
4	127.25	CH
5	117.99	CH ₂
6	127.62	CH
7	132.29	C
8	48.74	C
9	64.57	CH ₂
10	54.23	CH ₂
11	26.77	CH ₂

N°	δ (ppm)	Attribution
12	38.30	CH
13	29.30	CH ₂
14	146.25	C
15	126.88	C
16	66.51	CH
17	26.36	CH ₂
18	18.61	CH ₂
19	79.64	C
20	76.33	C
21	3.79	CH ₃

N°	δ (ppm)	Attribution
22	57.76	CH ₂
23	27.93	CH ₂
24	26.09	CH ₂
25	18.22	CH ₂
26	79.57	C
27	75.48	C
28	3.92	CH ₃
29	50.64	CH ₂
30	67.43	CH ₂

2-(5-heptynyl)-7-(3-pentynyl)-6-morpholino-2,3,4,4a,6a,13c-hexahydro-1H-pyrido[4,3-d]pyrrolo[1,2,3-lm]carbazole-7,8-dione



Sous argon, dans un ballon bicol de 25 ml séché à la flamme, le chlorure d'oxalyle (18.11 μ l, 0.212 mmol, 1 éq) est additionné à 0°C sur une solution d'énamine (0.1 g, 0.212 mmol, 1 éq) et de triéthylamine (59 μ l, 0.424 mmol, 2 éq) dans 5 ml de THF fraîchement distillé.

La réaction est stoppée par l'addition de 5 ml d'une solution saturée en NaHCO_3 . La phase aqueuse est extraite par 3x10 ml d'éther. Les phases organiques sont combinées, séchées sur MgSO_4 anhydre, filtrées puis évaporées sous pression réduite. On récupère une poudre orange.

La purification est effectuée par colonne chromatographique sur gel de silice flash : Ether / E.P. = 1/1

On obtient alors un solide jaune (0.052 g).

Rendement : 47%

	Aspect physique : solide jaune Masse moléculaire : 525.68 g.mol^{-1} Formule brute : $\text{C}_{33}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_3$
--	--

RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3):

N°	δ (ppm)	Mult.	Couplages (Hz)	Intégration
2	7.76	d	$J_{2-3}=7.5$	1
3	7.28	t	$J_{3-2}=J_{3-4}=7.5$	1
4	7.11	t	$J_{4-3}=J_{4-2}=7.5$	1
5	8.03	d	$J_{5-4}=7.5$	1
8H _A	3.0	d	$J_{8\text{HA}-8\text{HB}}=10.2$ (GEM)	1
9H _A	3.24	m	-	1
12	4.76	d	$J_{12-11}=3.6$	1
15	4.56	s	-	1
8H _B , 9H _B , 10, 11, 16, 17, 18, 21, 22, 23, 24 et 30H _B	1.3-2.5	m	-	21
20 et 27	1.75	m	-	6
30H _A	2.80	m	-	2
31	3.46	m	-	4

R.M.N. C^{13} (125 MHz, $CDCl_3$):

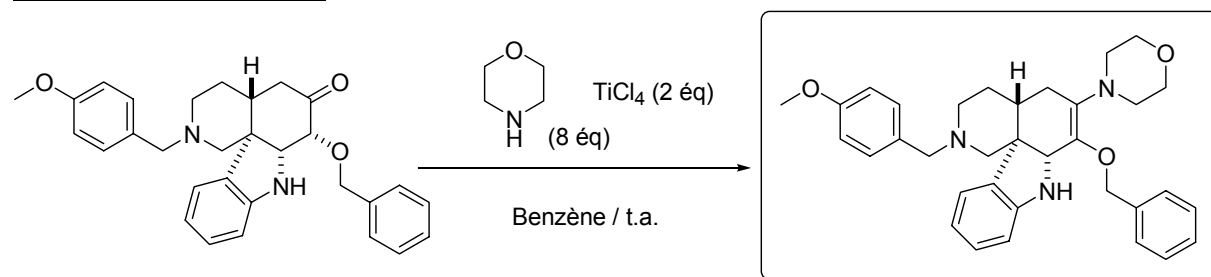
N°	δ (ppm)
1	149.66
2	114.00
3	128.32
4	124.78
5	129.81
6	134.69
7	50.07
8	64.27
9	53.70
10	28.82
11	41.09
12	111.32
13	141.28
14	63.12
15	67.86
16	28.95

N°	δ (ppm)
17	15.77
18	78.10
19	78.32
20	3.43
21	57.40
22	25.86
23	26.51
24	18.30
25	78.83
26	75.84
27	3.33
28	159.00
29	199.80
30	50.62
31	66.10

S.M. (APCI) m/z :

526.2 (100, $M^{+}+1$), 527.2 (25, $M^{+}+2$), 560.2 (17)

7-Benzoyloxy-2-(4-méthoxy-benzyl)-6-morpholin-4-yl-1,2,3,4,4a,5,7a,8-octahydro-pyrido[4,3-d]carbazole

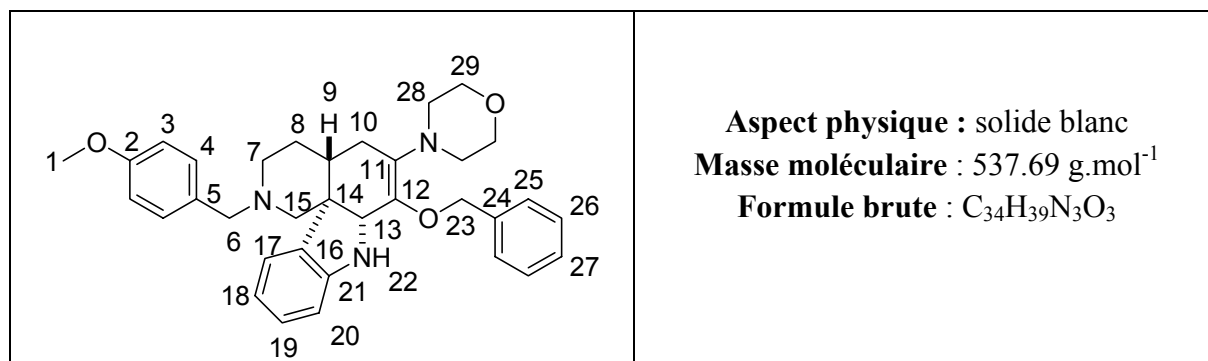


Sous argon, dans un ballon bicol de 100 ml séché à la flamme, le tétracycle (1 g, 2.13 mmol, 1 éq) est dissous dans 50 ml de benzène fraîchement distillé. A température ambiante, la morpholine (5.4 ml, 17.04 mmol, 8 éq) est additionnée d'un coup suivie du $TiCl_4$ (0.48 ml, 4.26 mmol, 2 éq) goutte-à-goutte. Le mélange prend très rapidement une coloration brune.

La réaction est stoppée par l'addition de l'alumine basique (2 g). Le benzène est ensuite évaporée sous pression réduite puis l'alumine est déposée sur un colonne d'alumine éluee avec Et_2O / E.P. = 1 / 2. Le mélange est ainsi chromatographié.

On récupère ainsi un solide blanc (1.14 g).

Rendement : 72%



RMN H¹ (300 MHz, CDCl₃):

N°	δ(ppm)	Mult.	Couplages (Hz)	Int.
1	3.73	S	-	3
3	6.72	D	$J_{3-4}=8.4$	2
4	7.0	D	$J_{4-3}=8.4$	2
6H _A	3.3	D	$J_{6HA-6HB}=13.5$	1
6H _B	3.4	D	$J_{6HB-6HA}=13.5$	1
7H _A	3.0	M	-	1
13	3.7	S	-	1
15H _A	3.0	D	$J_{15HA-15HB}=10.2$	1
17	7.5	D	$J_{17-18}=7.2$	1
18	6.7	M	-	1
19	7.02	M	-	1
20	6.52	D	$J_{20-19}=7.8$	1
23H _A	4.82	D	$J_{23HA-23HB}=11.4$	1
23H _B	4.88	D	$J_{23HB-23HA}=11.4$	1
25, 26 et 27	7.36	M	-	5
7H _B , 8, 9, 10, 15H _B ,	1.6-2.2	M	-	7
28H _A	2.6	M	-	2
28H _B	2.8	M	-	2
29	3.62	M	-	4

R.M.N. C¹³ (75 MHz, INEPT et C¹³, CDCl₃):

N°	δ(ppm)	Attributions
1	55.36	CH ₃
2	158.38	C
3	113.46	CH
4	129.66	CH
5	131.03	C
6	62.13	CH ₂
7	64.04	CH ₂
8	28.69	CH ₂
9	37.26	CH
10	29.06	CH ₂
11	139.88	C
12	133.56	C
13	65.21	CH
14	49.04	C

N°	δ(ppm)	Attributions
15	53.31	CH ₂
16	132.13	C
17	128.11	CH
18	118.10	CH
19	127.48	CH
20	111.01	CH
21	150.71	C
23	72.42	CH ₂
24	139.48	C
25	128.59	CH
26	128.35	CH
27	128.02	CH
28	49.59	CH ₂
29	67.59	CH ₂

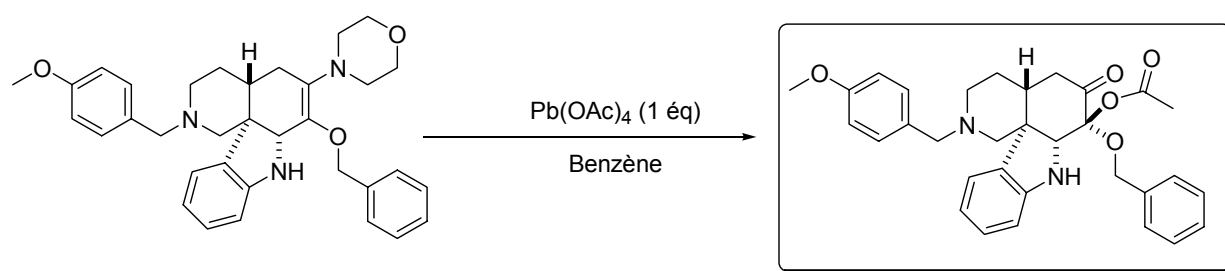
I.R. (cm^{-1})

3377 (large, N-H), 3031, 2951, 2909, 2852, 2833, 2792, 275, 1606 (faible), 1511 (fort), 1461, 1245..

S.M. (APCI) m/z :

538.2 (100, $M^{+}+1$), 539.2 (34, $M^{+}+2$), 446.1 (77), 447.2 (34), 149.1 (28), 121.1 (30).

Acétic acid 7-benzyloxy-2-(4-méthoxy-benzyl)-6-oxo-1,2,3,4,4a,5,6,7,7a,8-décahydro-pyrido[4,3-d]carbazol-7-yl ester



Sous argon, dans un ballon monocol de 100 ml, le tétraacétate de plomb (0.82, 1.85 mmol, 1 éq) est additionné par petites portions sur une solution d'énamine (1 g, 1.85 mmol, 1 éq) dans le benzène (60 ml). Après 16 heures à température ambiante, la réaction est stoppée par l'addition d'eau (20 ml). La phase aqueuse est extraite avec 3x20 ml d'éther. Les phases organiques sont combinées, séchées sur MgSO_4 anhydre, filtrées puis évaporées sous pression réduite.

Le solide brune résiduel est chromatographié sur gel de silice flash : A.E./DCM= 1/1

On récupère ainsi un solide blanc (0.74 g).

Rendement : 76%

	Aspect physique : solide blanc Masse moléculaire : $526.62 \text{ g.mol}^{-1}$ Formule brute : $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{N}_3\text{O}_5$
--	---

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3):

N°	$\delta(\text{ppm})$	Mult.	Couplages (Hz)	Int.
1	3.80	s	-	3
3	6.89	d	$J_{3,4}=8.7$	2
6H _A	3.58	d	$J_{6\text{HA}-6\text{HB}}=13.2$	1
6H _B	3.64	d	$J_{6\text{HB}-6\text{HA}}=13.2$	1
7H _A	2.91	m	-	1
7H _B et 10	1.8-2.0	m	-	3
8 et 9	1-1.4	m	-	3
13	4.31	s	-	1
15H _A	3.46	d	$J_{15\text{HA}-15\text{HB}}=10.5$	1
15H _B	2.26	d	$J_{15\text{HB}-15\text{HA}}=10.5$	1
17	7.5	d	$J_{17-18}=6.9$	1
4, 18, 19, 20, 25, 26 et 27	7.15-7.32	m	-	7
22	3.41	s	-	1
23H _A	4.94	d	$J_{23\text{HA}-23\text{HB}}=12.3$	1
23H _B	5.12	d	$J_{23\text{HB}-23\text{HA}}=12.3$	1
29	1.88	s	-	3

R.M.N. C^{13} (INEPT, C^{13} , 75 MHz, CDCl_3):

N°	$\delta(\text{ppm})$	Attributions (INEPT)
1	55.33	CH ₃
2	158.86	-
3	113.82	CH
4	130.36	CH
5	129.93	-
6	62.88	CH ₂
7	67.39	CH ₂
8	26.16	CH ₂
9	44.88	CH
10	54.34	CH ₂
11	198.57	-
12	98.98	-
13	71.59	CH
14	56.02	-

N°	$\delta(\text{ppm})$	Attributions (INEPT)
15	55.43	CH ₂
16	145.00	-
17	128.42	CH
18	127.71	CH
19	127.82	CH
20	119.60	CH
21	148.72	-
23	55.49	CH ₂
24	137.68	-
25	127.71	CH
26	127.21	CH
27	127.02	CH
28	168	CH ₂
29	21.38	CH ₂

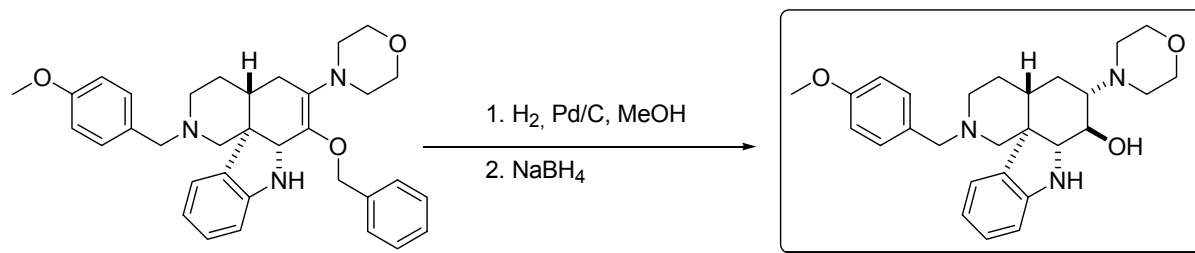
I.R. (cm^{-1})

3360 (large, N-H), 3031, 2951, 2909, 2852, 2833, 2792, 1767 (fort, C=O), 1610 (faible), 1511 (fort), 1459.

S.M. (APCI) m/z :

525.0 (74, M^+), 465.1 (52, M^++1), 767.1 (100), 768.1 (45), 121.1 (50), 857.1 (30).

2-(4-Méthoxy-benzyl)-6-morpholin-4-yl-1,2,3,4,4a,5,6,7,7a,8-décahydro-pyrido[4,3-d]carbazol-7-ol



Une solution d'énamine (0.2 g, 0.371 mmol, 1 éq) et de palladium sur charbon (10 mol%) dans le méthanol (10 ml) est placée sous atmosphère d'hydrogène. Après une heure à température ambiante, le NaBH_4 (0.015 g, 0.371 mmol, 1 éq) est additionné par petites portions. Après une heure à température ambiante, une solution d'ammoniaque concentrée (10 ml) est additionnée. Après 30 minutes sous bonne agitation, la phase aqueuse est extraite par 3x10 ml de DCM. Les phases organiques sont combinées, séchées sur MgSO_4 anhydre, filtrées puis évaporées sous pression réduite.

Le solide résiduel est chromatographié sur gel de silice flash : CHCl_3 / MeOH / $\text{NH}_4\text{OH}_{25\%}$ = 6 / 1 / 0.1

On récupère ainsi un solide blanc (0.159 g).

Rendement : 95%

	Aspect physique : solide blanc Masse moléculaire : $449.59 \text{ g.mol}^{-1}$ Formule brute : $\text{C}_{27}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}_3$
--	---

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3):

N°	$\delta(\text{ppm})$	Mult.	Couplages (Hz)	Int.
1 et 13	3.68	m	-	4
3	6.65	d	$J_{3,4}=8.7$	2
4	6.96	d	$J_{4,3}=8.7$	2
6H _A	3.29	d	$J_{6\text{HA}-6\text{HB}}=6.6$	1
6H _B	3.34	m	$J_{6\text{HB}-6\text{HA}}=6.6$	1
7H _A	2.97	m	-	1
11	3.29	m	-	1
12	3.87	t	$J_{12-11}=J_{12-13}=4.8$	1
15H _A	2.84	d	$J_{15\text{HA}-15\text{HB}}=11.1$	1
15H _B	1.88	d	$J_{15\text{HB}-15\text{HA}}=11.1$	1
17	7.5	d	$J_{17-18}=7.5$	1
18	6.67	m	-	1
19	7.00	dt	$J_{19-18}=J_{19-20}=7.8$ $J_{19-17}=1.2$	1
20	6.65	d	$J_{12-13}=7.8$	1
7H _B , 8, 9 et 10	1-2.6	m	-	6
24	2.55	m	-	4
25	3.6	m	-	4

R.M.N. C^{13} (75 MHz, INEPT et C^{13} , CDCl_3):

N°	$\delta(\text{ppm})$	Attributions (INEPT)
1	55.43	CH ₃
2	158.43	-
3	113.53	CH
4	129.72	CH
5	131.10	-
6	62.20	CH ₂
7	67.61	CH ₂
8	25.79	CH ₂
9	40.23	CH
10	28.73	CH ₂
11	64.92	CH
12	67.36	CH

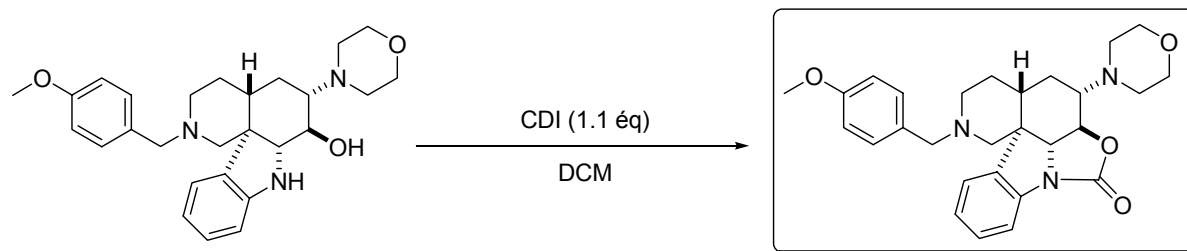
N°	$\delta(\text{ppm})$	Attributions (INEPT)
13	66.35	CH
14	49.18	-
15	54.09	CH ₂
16	132.70	-
17	108.65	CH
18	127.82	CH
19	127.96	CH
20	117.69	CH
21	152.34	-
24	50.81	CH ₂
25	65.76	CH ₂

I.R. (cm^{-1})

3350 (large, N-H, OH), 3045, 2949, 2912, 2850, 2748, 1606 (fort), 1510 (fort), 1461, 1245.

S.M. (APCI) m/z :

540.3 (24), 541.4 (10), 450.3 (100, M^++1), 451.1 (45, M^++2), 462.2 (11), 121.1 (11).

2-(4-Méthoxy-benzyl)-6-morpholin-4-yl-1,2,3,4,4a,5,6,7,7a,8-décahydro-pyrido[4,3-d]carbazol-N,7-carbamate

Sous argon, dans un ballon monocol de 25 ml, le CDI (0.039 g, 0.2446 mmol, 1.1 équ) est additionné d'un coup sur une solution de l'aminoalcool (0.1 g, 0.2224 mmol, 1 équ) dans le DCM (10 ml) fraîchement distillé. Après 16 heures à température ambiante, la réaction est stoppée par l'addition d'une solution aqueuse saturée en NH_4Cl (5 ml). La phase aqueuse est extraite par 3x10 ml de DCM. Les phases organiques sont combinées, séchées sur MgSO_4 anhydre, filtrées puis évaporées sous pression réduite.

Le solide résiduel est chromatographié sur gel de silice flash : CHCl_3 / MeOH / $\text{NH}_4\text{OH}_{25\%}$ = 6 / 1 / 0.1

On récupère ainsi un solide blanc (0.09 g).

Rendement : 85%

	Aspect physique : solide blanc Masse moléculaire : 475.58 g.mol⁻¹ Formule brute : $\text{C}_{28}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_4$
--	--

RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3):

N°	$\delta(\text{ppm})$	Mult.	Couplages (Hz)	Int.
1	3.78	s	-	3
3	6.82	d	$J_{3-4}=8.5$	2
4	7.16	d	$J_{4-3}=8.5$	2
6	3.45	s	-	2
7H _A	3.13	m	-	1
7H _B et 8	1.1-1.3	m	-	3
9	2.1	m	-	1
10	1.2	m	-	2
11	2.83	m	-	1
12	5.03	dd	$J_{12-13}=8.3$ $J_{12-11}=7.8$	1

N°	$\delta(\text{ppm})$	Mult.	Couplages (Hz)	Int.
13	4.47	d	$J_{13-12}=8.3$	1
15H _A	2.91	d	$J_{15\text{H}_A-15\text{H}_B}=10.4$	1
15H _B	2.18	d	$J_{15\text{H}_B-15\text{H}_A}=10.4$	1
17	8.04	d	$J_{17-18}=7.7$	1
18	7.11	t	$J_{18-17}=J_{18-19}=7.7$	1
19	7.32	t	$J_{19-18}=J_{19-20}=7.7$	1
20	7.49	d	$J_{12-13}=7.7$	1
24	2.61	m	-	4
25	3.66	m	-	4

R.M.N. C^{13} (75 MHz, APT, $CDCl_3$):

N°	δ (ppm)	Attributions
1	55.78	CH_3
2	159.25	C
3	114.17	CH
4	130.55	CH
5	135.28	C
6	62.75	CH_2
7	67.51	CH_2
8	26.80	CH_2
9	44.71	CH
10	27.35	CH_2
11	65.88	CH
12	77.71	CH

N°	δ (ppm)	Attributions
13	65.96	CH
14	48.09	C
15	54.07	CH_2
16	135.28	C
17	114.48	CH
18	122.83	CH
19	129.38	CH
20	130.73	CH
21	142.20	C
22	156.98	C
23	51.87	CH_2
24	67.51	CH_2

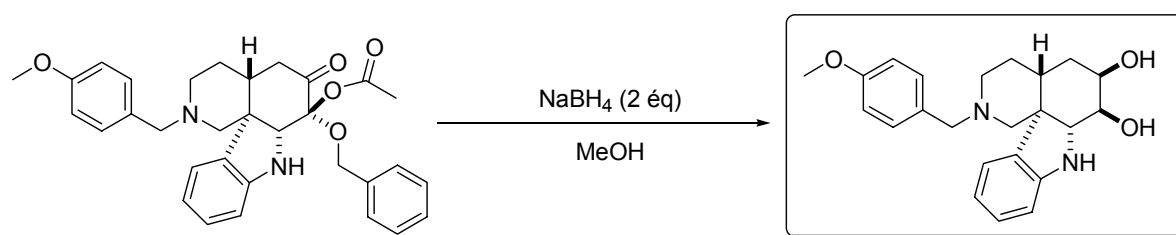
I.R. (cm^{-1})

2956, 2910, 2855, 2758 (moyen), 1762 (fort), 1511 (fort), 1480, 1480.

S.M. (APCI) m/z :

540.3 (90), 541.4 (25), 476.3 (100, $M^+ + 1$), 477.3 (27, $M^+ + 2$), 121.1 (11).

2-(4-Méthoxy-benzyl)-1,2,3,4,4a,5,6,7,7a,8-décahydro-pyrido[4,3-d]carbazole-6,7-diol



Sous argon, dans un ballon monocol de 25 ml, le $NaBH_4$ (0.030 g, 0.7595 mmol, 2 équ) est additionné par petites portions sur une solution de la cétone (0.2 g, 0.3797 mmol, 1 équ) dans le méthanol (10 ml). Après 6 heures à température ambiante, la réaction est stoppée par l'addition d'ammoniaque (5 ml). Après 1 heure sous bonne agitation, la phase aqueuse est extraite avec 3x10 ml de DCM. Les phases organiques sont combinées, séchées sur $MgSO_4$ anhydre, filtrées puis évaporées sous pression réduite.

Le solide résiduel est chromatographié sur gel de silice flash : $CHCl_3$ / MeOH / $NH_4OH_{25\%}$ = 6 / 1 / 0.1

On récupère ainsi un solide blanc (0.145 g).

Rendement : 85%

	Aspect physique : solide blanc Masse moléculaire : 380.48 g.mol⁻¹ Formule brute : C₂₃H₂₈N₂O₃
--	---

RMN H¹ (500 MHz, CDCl₃):

N°	δ(ppm)	Mult.	Couplages (Hz)	Int.
1	3.80	s	-	3
3	6.88	d	$J_{3-4}=8.7$	2
4	7.28	d	$J_{4-3}=8.7$	2
6	3.52	s	-	2
7H _A	2.9	m	-	1
7H _B , 8, 9 et 10	1-2.2	m	-	6
11	4.44	m	-	1
12	4.22	m	-	1
13	3.55	d	$J_{13-12}=4.8$	1
15H _A	3.43	d	$J_{15HA-15HB}=10.5$	1
15H _B	2.33	d	$J_{15HB-15HA}=10.5$	1
17	7.5	d	$J_{17-18}=6.9$	1
18, 19 et 20	7-7.15	m	-	3
23 et 24	4	s	-	2

R.M.N. C¹³ (APT, 125 MHz, CDCl₃):

N°	δ(ppm)	Attributions
1	55.49	CH ₃
2	158.84	C
3	113.83	CH
4	130.46	CH
5	131.41	C
6	63.13	CH ₂
7	55.30	CH ₂
8	26.51	CH ₂
9	39.52	CH
10	30.93	CH ₂
11	72.24	CH

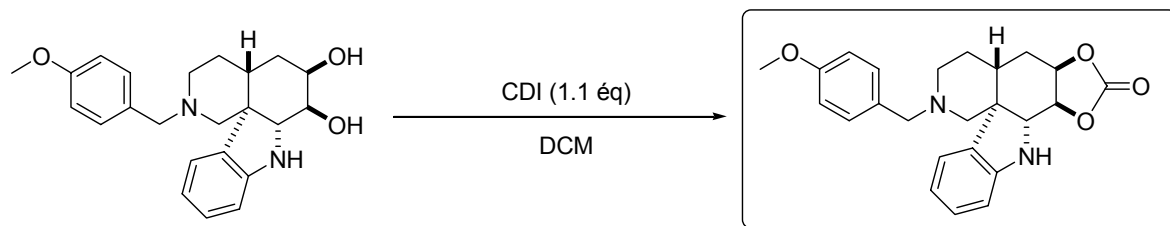
N°	δ(ppm)	Attributions
12	71.40	CH
13	71.59	CH
14	68.10	C
15	54.78	CH ₂
16	146.87	C
17	127.03	CH
18	126.57	CH
19	125.43	CH
20	118.41	CH
21	149.92	C

I.R. (cm⁻¹)

3400 (large, N-H, O-H), 3072, 2956, 2937, 2758, 2253, 1667, 1612, 1512.

S.M. (APCI) *m/z*:

379.2 (100, M⁺-1), 380.2 (22, M⁺), 121.1 (32).

2-(4-Méthoxy-benzyl)-1,2,3,4,4a,5,6,7,7a,8-décahydro-pyrido[4,3-d]carbazole-6,7-carbonate

Sous argon, dans un ballon monocol de 25 ml, le CDI (0.047 g, 0.2891 mmol, 1.1 éq) est additionné d'un coup sur une solution de diol (0.1 g, 0.2628 mmol, 1 éq) dans le DCM (10 ml) fraîchement distillé. Après 16 heures à température ambiante, la réaction est stoppée par l'addition d'une solution aqueuse saturée en NH_4Cl (5 ml). La phase aqueuse est extraite par 3x10 ml de DCM. Les phases organiques sont combinées, séchées sur MgSO_4 anhydre, filtrées puis évaporées sous pression réduite.

Le solide résiduel est chromatographié sur gel de silice flash : CHCl_3 / MeOH / $\text{NH}_4\text{OH}_{25\%}$ = 6 / 1 / 0.1

On récupère ainsi un solide blanc (0.097 g).

Rendement : 91%

	Aspect physique : solide blanc Masse moléculaire : $406.47 \text{ g.mol}^{-1}$ Formule brute : $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$
--	---

RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3):

N°	$\delta(\text{ppm})$	Mult.	Couplages (Hz)	Int.
1	3.82	s	-	3
3	6.90	d	$J_{3-4}=8.5$	2
4	7.30	d	$J_{4-3}=8.5$	2
6, 15H _A et 22	3.52	m	-	4
7H _A	2.99	m	-	1
7H _B	2.13	m	-	1
8H _A	0.9	m	-	1
8H _B	1.42	m	-	1
9	1.78	m	-	1
10	1.21	m	-	1
11	5.28	m	-	1
12	4.91	m	-	1
13	3.69	d	$J_{13-12}=4.9$	1
15H _B	2.33	d	$J_{15\text{HB}-15\text{HA}}=10.45$	1
17	7.85	d	$J_{17-18}=7.8$	1
18 et 19	7-7.15	m	-	2
20	7.08	d	$J_{20-19}=7.4$	1

R.M.N. C^{13} (APT, 125 MHz, CDCl_3):

N°	$\delta(\text{ppm})$	Attributions
1	55.48	CH ₃
2	158.97	C
3	113.91	CH
4	130.46	CH
5	131.09	C
6	62.86	CH ₂
7	55.46	CH ₂
8	26.26	CH ₂
9	40.39	CH
10	29.89	CH ₂
11	80.26	CH

N°	$\delta(\text{ppm})$	Attributions
12	76.80	CH
13	82.13	CH
14	66.05	C
15	53.94	CH ₂
16	145.82	C
17	127.30	CH
18	127.26	CH
19	126.01	CH
20	118.92	CH
21	148.81	C
23	156.01	C

I.R. (cm^{-1})

3400 (large, N-H), 2958, 2937, 2800, 2760, 1810 (fort, C=O).

S.M. (APCI) m/z :

405.1 (100, M^+-1), 406.1 (19, M^+), 121.1 (75).