

Jean-Marie Gazengel, Jean-Charles Lancelot, Sylvain Rault et Max Robba\*

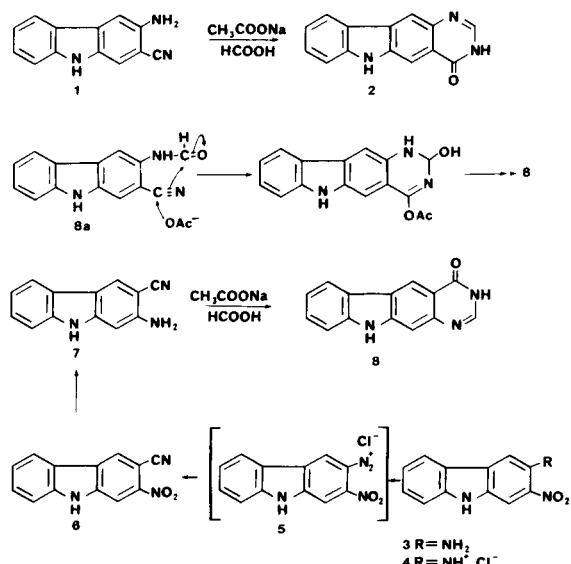
Laboratoire de Chimie Thérapeutique, U. F. R. des Sciences Pharmaceutiques, Université de Caen,  
1, rue Vaubénard, 14032, Caen cedex, France  
Reçu le 12 Janvier 1989

Les dihydropyrimidinocarbazoles **12**, **15** et **18** sont accessibles par cyclisation des tétrahydrocarbazolones **11**, **14** et **17** au moyen du triformamidométhane dans le formamide. Leur oxydation par le permanganate conduit aux pyrimidinocarbazoles **13**, **16** et **19**. Les aminocyanocarbazoles **1** et **7** constituent des intermédiaires permettant l'accès aux oxo 6*H*-pyrimidinocarbazoles **2** et **8**. La quinazolinylhydrazone **9**, par chauffage en milieu acide permet, après cyclisation, d'accéder au tétrahydro 6*H*-pyrimidinocarbazole **10**. Les spectres de rmn confirment la structure des dérivés obtenus.

*J. Heterocyclic Chem.*, **26**, 1135 (1989).

Dans le cadre de notre étude portant sur la synthèse et l'évaluation de l'activité biologique d'hétérocycles polycycliques azotés à visée antinéoplasique, nous décrivons ici la synthèse et l'étude physicochimique de nouveaux pyrimidinocarbazoles [1,2,3,4].

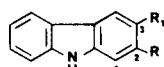
Tableau I



Les matières premières nécessaires à l'élaboration du dihydro-3,4 oxo-4 6*H*-pyrimidino[5,4-*b*]carbazole **2** et du dihydro-1,2 oxo-1 6*H*-pyrimidino[4,5-*b*]carbazole **8** sont l'amino-3 cyano-2 9*H*-carbazole [1] **1** et l'amino-3 nitro-2 9*H*-carbazole **3** [1]. Le chlorhydrate d'ammonium **4**, préparé au moyen d'acide chlorhydrique en solution éthanolique, puis converti en sel de diazonium, réagit avec le cyanure cuivreux selon la réaction de Sandmeyer pour former le cyano-3 nitro-2 carbazole **6**. Sa réduction au moyen du chlorure stanneux [5] en solution chlorhydrique fournit l'amino-2 cyano-3 carbazole **7** avec un rendement de 48%. L'application de la méthode de Bogert et Hand [6] à ces aminocyanocarbazoles **1-7**, à savoir un traitement à 100° dans l'acide formique en présence d'acétate de sodium conduit à la formation du dihydro-3,4 oxo-4 pyrimidinocarbazole **2** et du dihydro-1,2 oxo-1 pyrimidinocarbazole **8**. Le mécanisme de cette réaction demeure obscur mais il paraît vraisemblable qu'il fasse intervenir l'attaque du groupement nitrile par un ion acétate (Tableau I). Une autre voie de synthèse a été étudiée en mettant en oeuvre la réaction de Japp-Klingemann [7] à partir du sel de diazonium de l'amino-6 quinazoline **9b**. Celui-ci est condensé avec l'hydroxyméthylène cyclohexanone- **9a** pour fournir la quinazolinylhydrazone **9**. Cette

Tableau II

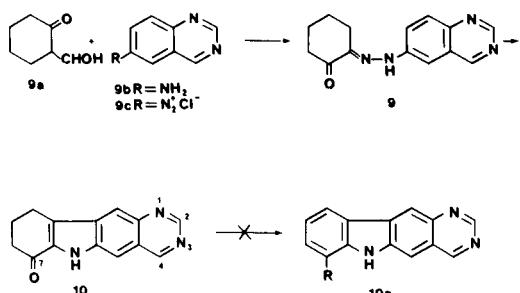
Paramètres rmn relatifs aux protons des dérivés carbazoliques



No.	R	R <sub>1</sub>	H1	H4	H5	H6	H7	H8	Autres Protons
<b>4</b>	NO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	8,18	8,03	8,03	7,50	7,16	7,50	NH = 11,76 NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> = 8,86
<b>6</b>	NO <sub>2</sub>	CN	8,96	8,50	8,36	7,60	7,30	7,60	NH = 12,32
<b>7</b>	NH <sub>2</sub>	CN	6,73	8,16	7,90	7,26	7,06	7,26	NH = 11,09 NH <sub>2</sub> = 5,80

dernière peut subir une cyclisation indolique de Fischer en milieu chlorhydrique pour conduire à l'oxo-7 tétrahydro-7,8,9,10 6*H*-pyrimidino[5,4-*b*]carbazole **10a**. Cette voie qui paraissait prometteuse n'a jusqu'ici pas permis de réaliser les pyrimidinocarbazoles **10a**.

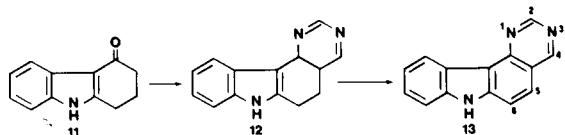
Tableau III



L'étude des spectres de rmn relevés dans le DMSO-d<sub>6</sub> confirme les structures proposées. Dans le cas de l'oxo-7 pyrimidinocarbazole **10**, la mesure d'une constante de couplage JH<sub>11</sub>-H<sub>5</sub> = 0,76 Hz et déterminante pour attribuer sans ambiguïté le site de cyclisation.

La méthode de Bredereck, Gompper et Geiger [8] basée sur la cyclisation des cétones avec le triformamidométhane constitue un procédé élégant de synthèse de pyrimidinocarbazoles. Elle a pu être appliquée avec succès à la tétrahydro-1,2,3,4 carbazolone-4 [9] **11**. La réaction qui est catalysée par l'acide paratoluène sulfonique dans le formamide, nous a permis d'accéder au dihydro-6,7 5*H*-pyrimidino[5,4-*c*]carbazole **12** qui, par oxydation au moyen du permanganate de potassium, produit le 7*H*-pyrimidino-[5,4-*c*]carbazole **13** [1].

Tableau IV



Cette réaction de cyclisation a pu être étendue à la tétrahydro-1,2,3,4 carbazolone-1 [3] **14** qui conduit au dihydro-6,11 5*H*-pyrimidino[4,5-*a*]carbazole **15** et à la carbazolone-2 **17** qui donne le dihydro-5,6 11*H*-pyrimidino-[5,4-*a*]carbazole **18** et non pas le dérivé linéaire **20**. L'attribution du site de cyclisation a été réalisé par l'analyse des spectres de rmn du dérivé **19** obtenu par traitement de **18** au moyen du permanganate potassium dans l'acétone.

L'analyse des spectres de rmn (enregistrés dans le DMSO-d<sub>6</sub>) des dérivés dihydrogénés **12** et **15** est réalisable au premier ordre et permet d'attribuer sans ambiguïté le signal pyrimidinique le plus déblindé au proton H<sub>2</sub> qui subit l'effet inducteur des deux hétéroatomes [10]. En revanche, dans le cas des pyrimidinocarbazoles **13** et **16**, l'analyse des spectres de rmn montre que le proton H<sub>4</sub> est cette fois plus déblindé que le proton H<sub>2</sub>, ceci est en conformité avec les études faites sur la quinazoline et les thiénopyrimidines [11-12]. La distinction entre les protons H<sub>5</sub> et H<sub>6</sub> a pu être établie en tenant compte de l'effet péri des protons H<sub>4</sub> sur les protons H<sub>5</sub>. Enfin, l'attribution des protons de tous ces dérivés a été faite soit par irradiation selective, soit en mettant en oeuvre l'effet Overhauser.

Tableau V

Paramètres relatifs aux protons du dihydro-3,4 oxo-4 6*H*-pyrimidino[5,4-*b*]carbazole, du dihydro-1,2 oxo-1 6*H*-pyrimidino[4,5-*b*]carbazole et de l'oxo-7 tétrahydro-7,8,9,10 6*H*-pyrimidino[5,4-*b*]carbazole

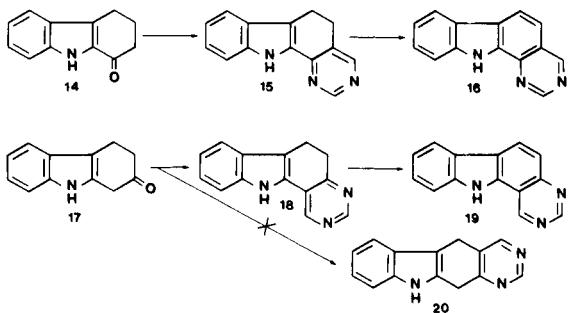
No.	H <sub>2</sub>	H <sub>3</sub>	H <sub>4</sub>	H <sub>5</sub>	H <sub>7</sub>	H <sub>8</sub>	H <sub>9</sub>	H <sub>10</sub>	H <sub>11</sub>	Autres Protons
<b>2</b>	8,45	—	—	8,13	7,35	7,35	7,35	8,26	7,93	NH = 7,35 et 11,57
<b>8</b>	—	8,92	—	8,11	7,53	7,53	7,53	8,33	8,16	NH = 11,58 et 11,92
<b>10</b>	9,00	—	9,60	8,00	—	—	—	—	8,26	NH = 11,95 CH <sub>2</sub> = 3,06, 2,60 et 2,20

Tableau VI

Paramètres rmn relatifs aux protons des dihydropyrimidino carbazoles et des pyrimidinocarbazoles

No.	H <sub>1</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>3</sub>	H <sub>4</sub>	H <sub>7</sub>	H <sub>8</sub>	H <sub>9</sub>	H <sub>10</sub>	H <sub>11</sub>	Autres Protons
<b>12</b>	—	8,80	—	8,31	—	7,35	7,08	7,08	8,16	CH <sub>2</sub> = 3,01 (s) NH = 11,68
<b>15</b>	—	8,92	—	8,46	7,50	6,95	7,13	7,46	—	CH <sub>2</sub> (s) = 2,96 NH = 11,75
<b>18</b>	8,90	—	8,90	—	7,46	7,10	7,10	7,46	—	NH = 11,56 CH <sub>2</sub> (s) = 3,43 CH <sub>2</sub> (s) = 3,06

Tableau VIII



## PARTIE EXPERIMENTALE

Les points du fusion sont pris au Bloc Maquenne. Les spectres ir sont enregistrés dans le bromure de potassium sur Perkin Elmer 257G. Les spectres de (rmn) ont été mesurés à 90 MHz sur un spectromètre Varian EM 390 et en solution dans le DMSO-d<sub>6</sub>. Les déplacements chimiques ( $\delta$ ) sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane utilisé comme référence interne.

## Chlorhydrate d'amino-3 nitro-2 carbazole 4.

On dissout dans 200 ml d'éthanol à 50°, 17 g (0,074 mole) d'amino-3 nitro-2 carbazole 3 et on fait passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux pendant 10 minutes. La solution est concentrée de moitié et les cristaux jaunes formés sont essorés, lavés à l'éther, puis recristallisés dans l'acétonitrile F dec = 267°, p = 15 g, rendement 77%; ir (bromure de potassium): cm<sup>-1</sup> 3300, 2740, 2600, 1620 (NH et NH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>), 1310 (NO<sub>2</sub>).

*Anal.* Calculé pour C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>2</sub>: C, 54,64; H, 3,79; Cl, 13,47. Trouvé: C, 54,61; H, 3,82; Cl, 13,53.

## Cyanoo-3 nitro-2 carbazole 6.

Une suspension de 13 g (0,049 mole) de chlorhydrate d'amino-3 nitro-2 carbazole 4 est agitée à 5° dans 60 ml d'acide chlorhydrique à 10%, puis on additionne goutte à goutte 4,05 g (0,058 mole) de nitrite de sodium dissout dans 25 ml d'eau froide. On poursuit l'agitation 1 heure sans dépasser 5°. L'abondant précipité rouge du sel de diazonium 5 formé est essoré, lavé avec 30 ml d'eau glacé puis additionné de 43,8 g (0,48 mole) de cyanure cuivreux en solution dans 200 ml d'eau (le cyanure cuivreux doit être préalablement préparé avant l'addition). On agite 15 minutes à température ambiante puis on porte à 70° pendant 1 heure 30 minutes. Le précipité violet formé est essoré, lavé avec 500 ml d'eau, séché et recristallisé dans l'éthanol, cristaux blancs, F = 268°, p = 6,5 g, rendement = 56%; ir (bromure de potassium): cm<sup>-1</sup> 3380 (NH), 2230 (C≡N), 1330 (NO<sub>2</sub>).

*Anal.* Calculé pour C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>: C, 65,82; H, 2,97; N, 17,72. Trouvé: C, 65,75; H, 2,68; N, 17,62.

## Amino-2 cyano-3 carbazole 7.

Une solution de 60 ml d'acide chlorhydrique concentré et 30 ml d'acide acétique contenant 18,9 g (0,083 mole) de chlorure stanneux dihydraté est agitée à 10° pendant 20 minutes puis on ajoute une solution chaude de 45 ml de diméthylformamide contenant 9,5 g (0,040 mole) de cyano-3 nitro-2 carbazole 6 en une seule fois. La réaction exothermique refroidie par un bain de glace est agitée 20 minutes. Le mélange réactionnel est versé sous agitation dans 400 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium à 40%. Le précipité beige est essoré, lavé avec 500 ml d'eau, séché et recristallisé dans l'éthanol, cristaux blancs, F = 258°, p = 4 g, rendement 48%; ir (bromure de potassium): cm<sup>-1</sup> 3425, 3350, 3240, 1635 (NH) (NH<sub>2</sub>), 2210, (C≡N).

Tableau VII  
Paramètres rmn des pyrimidinocarbazoles

No.	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8	H9	H10	H11	Autres Protons
13	—	9,40	—	9,65	8,05	8,05	—	7,70	7,40	7,40	8,75	NH = 12,53
16	—	9,37	—	9,61	7,75	8,45	8,27	7,26	7,52	7,75	—	NH = 12,70
19	10,06	—	9,26	—	7,66	8,70	8,23	7,36	7,36	—	—	NH = 12,63

*Anal.* Calculé pour  $C_{15}H_{11}N_3$ : C, 75,34; H, 4,38; N, 20,28.  
Trouvé: C, 75,22; H, 4,37; N, 20,18.

#### Dihydro-3,4 oxo-4 6*H*-pyrimidino[5,4-*b*]carbazole 2.

Une solution d'amino-3 cyano-2 carbazole **1** (2 g) et d'acétate de sodium (1,5 g) dans 30 ml d'acide formique est portée au reflux pendant 6 heures. Après refroidissement, le mélange est évaporé sous pression réduite et le résidu est dissous dans une solution de soude aqueuse à 20% (50 ml). La solution est décolorée avec du charbon, filtrée et rendue acide avec de l'acide chlorhydrique à 10%. Le précipité est filtré, lavé avec de l'eau séchée et sublimé à 320° sous 0,05 mm Hg pour donner des cristaux blancs, F = 292°, p = 1,2 g, rendement = 36%; ir (bromure de potassium):  $\text{cm}^{-1}$  3380, 3240 (NH), 1630 (CO), bandes principales à 1585, 1500, 1415, 1335, 1240, 1125, 1050, 935, 810 et 760.

*Anal.* Calculé pour  $C_{14}H_{11}N_3O$ : C, 71,48; H, 3,86; N, 17,86.  
Trouvé: C, 71,52; H, 3,89; N, 17,72.

#### Dihydro-1,2 oxo-1 6*H*-pyrimidino[4,5-*b*]carbazole 8.

On porte au reflux pendant 6 heures, 2,5 g (0,012 mole) d'amino-2 cyano-3 carbazole **7** dans 40 ml d'acide formique et 1,5 g (0,018 mole) d'acétate de sodium. Après refroidissement, la solution est évaporée sous pression réduite, le résidu est repris dans 40 ml d'hydroxyde de sodium à 20%, passé au charbon animal, filtré et acidifié par une solution d'acide chlorhydrique 6*N*. Le précipité blanc est essoré, lavé à l'eau, séché puis sublimé à 320° sous 0,05 mm, cristaux blancs, F = 318°, p = 0,9 g, rendement = 31%; ir (bromure de potassium):  $\text{cm}^{-1}$  3300, 3160 (NH), 1670 (C=O); bandes principales à 1605, 1550, 1455, 1425 1325, 1245, 1145, 1020, 925, 850, 795 et 725.

*Anal.* Calculé pour  $C_{14}H_{11}N_3O$ : C, 71,48; H, 3,86; N, 17,86.  
Trouvé: C, 71,54; H, 3,72; N, 17,58.

#### Quinazolinylhydrazone de la cyclohexanone-1,2 9.

On réalise à 0° une solution d'amino-6 quinazoline **9b** (2,2 g) (0,015 mole) dans 60 ml d'acide chlorhydrique 4*N*. On ajoute goutte à goutte une solution de 5 g de nitrite de sodium dans 35 ml d'eau. La température est maintenue à 0° pendant 1 heure. Une solution de 2 g (0,015 mole) d'hydroxyméthylène cyclohexanone **9a** dans 20 ml de méthanol et de 5 g d'acétate de sodium dans 30 ml d'eau est réalisée à 0° sous agitation. On ajoute goutte à goutte la solution de sel de diazonium et on vérifie le pH qui doit être entre 5 et 6. Après 24 heures, un précipité est filtré, séché, lavé à l'eau et recristallisé dans l'éthanol, F = 182°, p = 1,4 g, rendement = 36% (cristaux jaunes); ir (bromure de potassium):  $\text{cm}^{-1}$  3260 (NH), 1670 (CO), 1535, 1490, 1300, 1220, 1150, 1100, 930, 860 (bandes principales); rmn (DMSO-d<sub>6</sub>): 9,53 (H4), 9,05 (H2), 7,73 (H5), 8,06 (H7), 7,90 (H8), 2,60 et 1,83 (CH<sub>2</sub>), 10,23 (NH).

*Anal.* Calculé pour  $C_{14}H_{14}ON_4$ : C, 66,12; H, 5,55; N, 22,04.  
Trouvé: C, 66,51; H, 5,56; N, 22,04.

#### Tétrahydro-7,8,9,10 oxo-7 6*H*-pyrimidino[5,4-*b*]carbazole 10.

L'hydrazone **9** (1,2 g) (0,0047 mole) est mise en solution dans 15 ml d'acide acétique et 5 ml d'acide chlorhydrique 12*N*, puis portée au reflux pendant 10 minutes. La solution est versée dans 100 ml d'eau. Un précipité est filtré, séché et recristallisé dans l'éthanol, cristaux jaunes, F = 270°, p = 300 mg, rendement = 27%; ir (bromure de potassium):  $\text{cm}^{-1}$  3220 (NH), 1650 (CO), 1580, 1460, 1410, 1360, 1280, 1180, 1130 (bandes principales).

*Anal.* Calculé pour  $C_{14}H_{11}ON_3$ : C, 70,87; H, 4,67; O, 6,74; N,

17,71. Trouvé: C, 70,70; H, 4,80; O, 6,60; N, 17,72.

#### Dihydro-6,11 5*H*-pyrimidino[4,5-*a*]carbazole 15.

Le dérivé est préparé à partir de 7,6 g (0,041 mole) de tétrahydro-1,2,3,4 carbazolone-1 **14**, 15,2 g (0,1 mole) de triformalidométhane et 4 g (0,023 mole) d'acide *p*-toluène sulfonique dans 100 ml de formamide. Le mélange est versé dans 21 d'eau, cristaux jaunes (méthanol), F = 191°, p = 3,5 g, rendement = 38%; ir (bromure de potassium):  $\text{cm}^{-1}$  3100 (NH), bandes principales à 1580, 1325, 740.

*Anal.* Calculé pour  $C_{14}H_{11}N_3$ : C, 75,99; H, 5,01; N, 18,89.  
Trouvé: C, 76,01; H, 5,14; N, 18,83.

#### 11*H*-Pyrimidino[4,5-*a*]carbazole 16.

On dissout 17 g (0,077 mole) de dihydro-6,11 5*H*-pyrimidino-[4,5-*a*]carbazole **15** dans 2 litres de chloroforme. On ajoute en 3 fois 102 g de bioxyde de manganèse. Le reflux est maintenu pendant 10 heures. La solution est filtrée. L'insoluble est lavé abondamment avec du chloroforme bouillant. Le filtrat est évaporé, cristaux jaunes clairs (méthanol), F = 220°, p = 11,5 g, rendement = 68%; ir (bromure de potassium):  $\text{cm}^{-1}$  3140 (NH), bandes principales à 1615, 1590, 1380, 1235, 900 et 730.

*Anal.* Calculé pour  $C_{14}H_9N_3$ : C, 76,69; H, 4,14; N, 19,17.  
Trouvé: C, 76,64; H, 4,36; N, 19,10.

La réaction a été suivie en chromatographie en phase gazeuse utilisant une colonne OV 17 3% en verre. La température de la colonne est à 250°, injecteur à 170°, détecteur à 265°. Le débit de l'azote est de 10 ml/25 secondes. Le temps de rétention du dérivé **15** étant différent de celui du dérivé **16**, nous avons pu déterminer ainsi les bonnes conditions opératoires.

#### Méthode b.

Quatre-vingt-un g de permanganate de potassium sont dissous dans 4 l d'acétone à froid. On ajoute 10,8 g (0,049 mole) de dérivé **15**. On agite à froid pendant 12 heures. Le bioxyde de manganèse est filtré et lavé avec de l'acétate d'éthyle. Les filtrats sont évaporés, cristaux jaunes, F = 220°, p = 3,8 g, rendement = 35%. Le spectre ir est identique à celui du dérivé obtenu par la méthode a.

#### Méthode c.

On dissout 4 g (0,018 mole) de composé **15** dans 250 ml de cumène à température d'ébullition. On ajoute 5 g de charbon palladié. Le chauffage est maintenu pendant 24 heures. On filtre le charbon et on le lave avec de l'acétone bouillant. On évapore l'acétone, cristaux jaunes, F = 220°, p = 1 g, rendement = 25%. Le spectre ir est identique à celui du dérivé obtenu par la méthode a.

#### Dihydro-5,6 11*H*-pyrimidino[5,4-*a*]carbazole 18.

On réalise une solution de 5 g (0,029 mole) d'oxo-2 tétrahydro-carbazole **17**, de 7,9 g (0,055 mole) de triformalidométhane et de 1,2 g d'acide *p*-toluène sulfonique dans 60 ml de formamide. Le mélange est chauffé à 130° pendant 2 heures 30. La réaction est suivie en chromatographie en phase gazeuse; lorsque le pic correspondant au dérivé **17** n'apparaît plus, on refroidit le mélange puis on le verse sur 300 ml d'eau. Le précipité est filtré, lavé à l'eau et repris dans le chlorure de méthylène. Cette phase organique est purifiée par chromatographie sur colonne de silice, cristaux jaunes F = 182°, p = 500 mg, rendement = 10%; ir (bromure de potassium):  $\text{cm}^{-1}$  3200 (NH), 1540, 1400, 1240, 1220

et 740 (bandes principales).

*Anal.* Calculé pour C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>; C, 75,99; H, 5,01; N, 19,01. Trouvé: C, 76,06; H, 5,01; N, 19,24.

### 11*H*-Pyrimidino[5,4-*a*]carbazole 19.

Une solution de 0,45 g (0,002 mole) de dérivé 18 et de 3,4 g de permanganate de potassium est réalisée dans 500 ml d'acétone. L'agitation est maintenue pendant 24 heures puis le bioxyde de manganèse formé est filtré. Le filtrat est évaporé. Le résidu est sublimé sous vide (0,5 mm, 200°), cristaux jaunes, F = 230°, p = 50 mg, rendement = 11%; ir (bromure de potassium): 3140 (NH), bandes principales à 1615, 1350, 1240,900 et 730.

*Anal.* Calculé pour C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>; C, 76,69; H, 4,13; N, 19,15. Trouvé: C, 76,49; H, 4,17; N, 19,09.

### BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- [1a] J. C. Lancelot, J.-M. Gazengel et M. Robba, *Chem. Pharm. Bull.*, **31**, 2652 (1983); [b] J. C. Lancelot, H. Landelle et M. Robba, *ibid.*, **32**, 902 (1984); [c] J. C. Lancelot, J. M. Gazengel, N. H. Dung et M. Robba, *ibid.*, **33**, 842 (1985); [d] J. C. Lancelot, S. Rault, N. H. Dung et M. Robba, *ibid.*, **35**, 425 (1987); [e] J. C. Lancelot, J.-M. Gazengel, S. Rault et M. Robba, *ibid.*, **32**, 4447 (1984).
- [2] J.-C. Lancelot, J.-M. Gazengel et M. Robba, *J. Heterocyclic Chem.*, **18**, 1281 (1981).
- [3] M. Robba et N. Boutamine, *C. R. Acad. Sci. Ser. C.*, **282**, 671 (1976).
- [4] T. Tabka, J.-F. Heron, P. Gauduchon, J.-Y. Le Talaer, J.-C. Lancelot, S. Rault et M. Robba, *Eur. J. Med. Chem.*, **23**, 119, 124 (1988).

[5] E. Sawicki, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 664 (1954).

[6a] M. T. Bogert et F. Hand, *J. Am. Chem. Soc.*, **24**, 1031 (1902)  
[b] *ibid.*, **25**, 935 (1903).

[7] F. R. Japp et K. Klingemann, *Chem. Ber.*, **101**, 549 (1988).

[8] H. Bredereck, R. Gompper et B. Geiger, *Chem. Ber.*, **93**, 1402 (1960).

[9] G. R. Clemen et D. G. I. Felton, *J. Chem. Soc.*, 700 (1951).

[10] M. Ogata, H. Watanabe, K. Tori et H. Hano, *Tetrahedron Letters*, 487 (1964).

[11] W. L. F. Armarego, T. J. Batterham, *J. Chem. Soc. (C)*, 750 (1966).

[12] M. Robba, J.-M. Lecomte et M. Cugnon de Sevrincourt, *Tetrahedron*, **27**, 487 (1971).

### English Summary.

The synthesis of dihydropyrimidinocarbazoles **12**, **15** and **18** was achieved by cyclization of tetrahydrocarbazolones with triformamidomethane. The oxidation with potassium permanganate of dihydropyrimidinocarbazoles gave the pyrimidinocarbazoles **13**, **16** and **19**. The application of the Sandemeyer reaction to aminonitrocarbazoles gave cyanonitrocarbazoles which could be reduced to aminocyanocarbazoles **1** and **7**. Intramolecular cyclization of the carbazoles **1** and **7** afforded 3,4-dihydro-4-oxo-6*H*-pyrimidino[5,4-*b*]carbazole **2** and 1,2-dihydro-1-oxo-6*H*-pyrimidino[4,5-*b*]carbazole **8**. The 7-oxo-7,8,9,10-tetrahydro-6*H*-pyrimidino[5,4-*b*]carbazole **10** was obtained by cyclization of quinazolinyl hydrazone **9** with hydrochloric acid and acetic acid. The structure of the derivatives was determined by <sup>1</sup>H-nmr and the Overhauser effect.