

## Synthèse de la Formyl-3 hydroxy-2 pyridine et de 2*H*-Pyrano[2,3-*b*]pyridines one-2 (1)

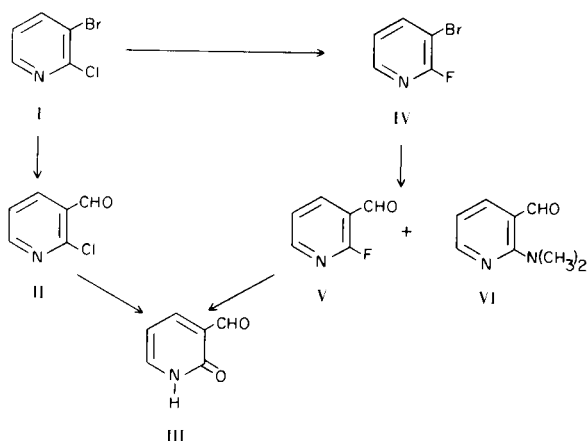
*D. Bonnetaud, G. Queguiner et P. Pastour*

Institut National Supérieur de Chimie Industrielle de Rouen - 76 - Mont Saint-Signan, France

Received September 24, 1971

Monsieur,

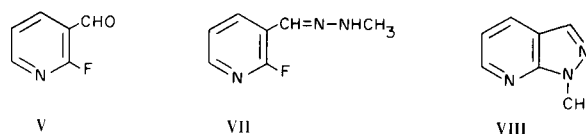
La formyl-3 hydroxy-2 pyridine, dernier homologue inconnu de l'aldéhyde salicyclique en série pyridinique, a été préparée à partir des chloro-2 bromo-3 et fluoro-2 bromo-3 pyridines.



La bromo-3 chloro-2 pyridine (I) (2) traitée à  $-65^{\circ}$  par une solution de butyllithium dans l'éther, conduit, après addition de diméthyl formamide et hydrolyse du mélange, à la chloro-2 formyl-3 pyridine (II). Celle-ci, hydrolysée par l'acide chlorhydrique 3*N*, donne avec un assez bon rendement, la formyl-3 hydroxy-2 pyridine (III),  $F = 224^{\circ}$ . Le point de fusion relativement élevé, la faible solubilité dans l'eau ainsi que les spectres infrarouge et de RMN montrent que III se présente exclusivement sous la forme 1-*H*-pyridone-2.

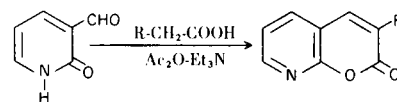
La bromo-3 chloro-2 pyridine permet d'obtenir avec 50% de rendement la bromo-3 fluoro-2 pyridine (IV) (3). Celle-ci, traitée dans les mêmes conditions que le composé I, conduit à deux nouveaux aldéhydes, la fluoro-2 formyl-3 pyridine (V) et la diméthylamino-2 formyl-3 pyridine (VI). Le produit (V) hydrolysé par l'eau à l'ébullition, donne à nouveau la pyridone III.

La méthylhydrazine condensée avec les aldéhydes II, III et V ne permet d'obtenir que les méthylhydrazones correspondantes.



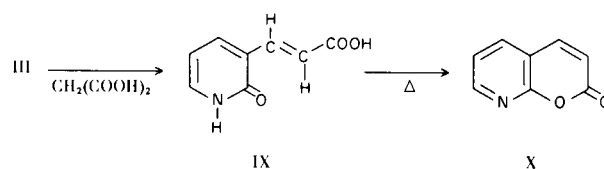
Cependant, la fluoro-2 méthylaminoiminométhyl-3 pyridine (VII) obtenue par réaction de la méthylhydrazine avec la fluoro-2 formyl-3 pyridine (V) se cyclise en milieu basique en méthyl-1 pyrazolo[3,4-*b*]pyridine (VIII),  $F = 13,5^{\circ}$  (4).

La réaction de Perkin appliquée à la formyl-3 pyridone-2 (III) permet d'obtenir des 2-*H*-pyrano[2,3-*b*]pyridinone-2 substituées en 3. Des dérivés analogues avaient été préparés par R. B. Moffet (5).



R = -phényl  
-fluoro-4 phényl  
-bromo-4 phényl  
-chloro-2 phényl  
-méthoxy-4 phényl  
-triméthoxy-3,4,5 phényl

Toutefois, cette méthode n'a pas permis d'accéder à l'hétérocycle fondamental, la 2-*H*-pyrano[2,3-*b*]pyridinone-2, que nous avons cependant pu obtenir de la manière suivante.



La condensation de l'acide malonique avec l'aldéhyde III effectuée dans la pyridine en présence de pipéridine conduit à la (carboxy-2 vinyl)-3 hydroxy-2 pyridine (IX) (forme *trans*), qui se sublime aisément pour donner la 2-*H*-pyrano[2,3-*b*]pyridinone-2 (X).

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) Ce sujet a fait l'objet d'une communication orale aux journées de Chimie Organique d'Orsay du 12 mars 1971. Bulletin de la Société Chimique de France, fascicule n° 4 b, page 4, 1971.
- (2) M. J. Den Hertog and N. A. I. M. Boelrijk, *Rec. Trav. Chim.*, **70**, 578 (1951).
- (3) M. Mallet, G. Quéguiner et P. Pastour, *Comptes Rendus*, en cours de publication.
- (4) B. M. Lynch, A. J. Robertson, J. G. K. Webb, *Can. J. Chem.*, **47**, 1129 (1969).
- (5) R. B. Moffet, *J. Org. Chem.*, **35**, 3596 (1970).