

Synthèse de l'oxo-7(7H)cyclohepta[b]pyridine et de quelques dérivés

MM. D. Letouzé, J. Duflos, G. Queguiner, et P. Pastour

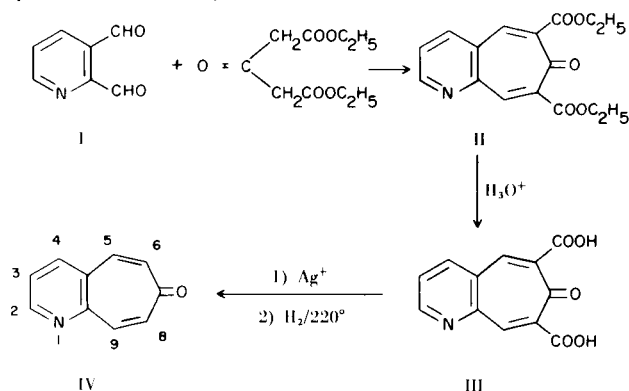
Institut National Supérieur de Chimie Industrielle de Rouen,
Institut Scientifique de Haute-Normandie, 76 - Mont-Saint-Aignan, FRANCE

Reçu le 9 Avril 1973

Monsieur:

Dans la série des oxo-7(7H)cyclohepta[b]pyridines seuls quelques dérivés hydroxylés et méthoxylés sur le cycle de la tropone étaient connus (1 à 4). Nous avons préparé l'hétérocycle fondamental, puis de nouveaux dérivés de ce dernier.

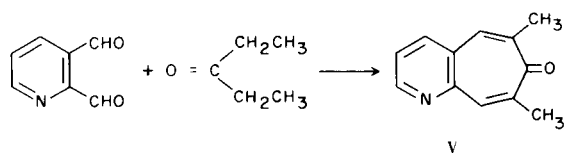
L'oxo-7(7H)cyclohepta[b]pyridine (IV) a été obtenue à partir de la diformyl-2,3 pyridine (5) (I):



La diformyl-2,3 pyridine (I) et l'oxo-3 pentane-dioate d'éthyle sont dissous dans du benzène et chauffés au reflux en présence d'une base. On obtient la diéthoxycarbonyl-6,8 oxo-7(7H)cyclohepta[b]pyridine (II) F = 64°. L'hydrolyse de l'ester (II) conduit à la dicarboxy-6,8 oxo-7(7H)cyclohepta[b]pyridine (III), dont la décarboxylation du sel d'argent en présence d'hydrogène permet d'obtenir l'oxo-7(7H)cyclohepta[b]pyridine (IV) F = 111°.

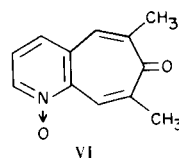
RMN (deuteriodiméthylsulfoxyde): δ H₂ 6,39; H₃ 5,15; H₄ 5,82; H₅ 5,20; H₆ 4,28; H₈ 4,38; H₉ 5,30.

La condensation en milieu basique de la diformyl-2,3 pyridine avec les cétones symétriques conduit à des dérivés dialkylés de l'oxo-7(7H)cyclohepta[b]pyridines. Par exemple, avec la diéthylcétone, on obtient la diméthyl-6,8 oxo-7(7H)cyclohepta[b]pyridine, F = 107°.



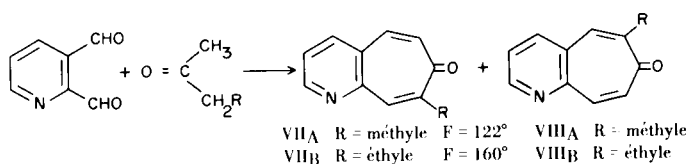
RMN (deuteriodiméthylsulfoxyde): δ H₂ 6,30; H₃ 5,10; H₄ 5,70; H₅ 5,30; H₉ 5,45; H(CH₃)-0,30.

Le N-oxyle correspondant (VI) F = 212° est obtenu par action de l'acide paranitroperbenzoïque.



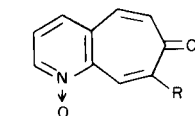
RMN (deuteriodiméthylsulfoxyde): δ H₂ 6,05; H₃ 5,15; H₄ 5,15; H₅ 5,30; H₉ 6,20; H(CH₃)-0,30.

Au cours de la condensation de méthyl-cétones avec la diformyl-2,3 pyridine, on observe la formation de deux isomères monosubstitués (VII) et (VIII) en proportions très différentes. Seuls les composés prépondérants (VIIA) et (VIIB) ont été isolés. Leur structure est démontrée par la comparaison de leurs spectres de RMN avec ceux des N-oxyles correspondants (IX) et (X) décrits ci-dessous. En effet, le proton H₉, voisin du groupe N-O, subit un déplacement important vers les champs faibles.



RMN (deuteriodiméthylsulfoxyde): VIIA: δ H₂ 6,35; H₃ 5,15; H₄ 5,80; H₅ 5,20; H₆ 4,30; H₉ 5,50; H(CH₃)-0,35. VIIB: δ H₂ 6,35; H₃ 5,10; H₄ 5,75; H₅ 5,15; H₆ 4,30; H₉ 5,35; H(CH₂) 0,05; H(CH₃)-1,35.

Par action de l'acide *para* nitrobenzoïque, on obtient les N-oxyles correspondants aux composés (VIIA) et (VIIB).



IX R = méthyle F = 162°
X R = éthyle F = 146°

RMN (deuteriodiméthylsulfoxyde): IX: δ H₂ 6,05; H₃ 5,20; H₄ 5,20; H₅ 5,15; H₆ 4,30; H₉ 6,25; H(CH₃)-0,25. X: H₂ 6,10; H₃ 5,10; H₄ 5,10; H₅ 5,15; H₆ 4,30; H₉ 6,20; H(CH₂)+0,15; H(CH₃)-1,35.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Kameji et Yamane, *Nippon Kagaku Zasshi*, **75**, 1175 (1959); *ibid.*, **80**, 534 (1959); *ibid.*, **80**, 620 (1968); *ibid.*, **81**, 295 (1966).
(2) Yamane et Kameji, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 42 (1961).

(3) Kikuchi et Muroi, *Yamagata Daigaku Kiys Shizen Kagaku*, **6**, 279 (1965); *Chem. Abstr.*, **65**, 3788 (1966).

(4) C. Fugier, G. Queguiner, et P. Pastour, *C. R. Acad. Sci.*, **269**, 925 (1969).

(5) G. Queguiner et P. Pastour, *ibid.*, **262**, 1335 (1966).

English Summary.

This communication describes the synthesis of 7-one (7H) cyclohepta[b]pyridine and some derivatives (6,8-dimethyl; 8-methyl; 8-ethyl....). These compounds have been obtained by condensation of ketones with 2,3-diformylpyridine.