

Synthèse des pyrido[2,3-*d*] et [3,2-*d*]-s-triazolo[3,4-*f*]pyrimidines
et de (pyrazolyl-1')-4 pyrido[2,3-*d*] et [3,2-*d*]pyrimidines

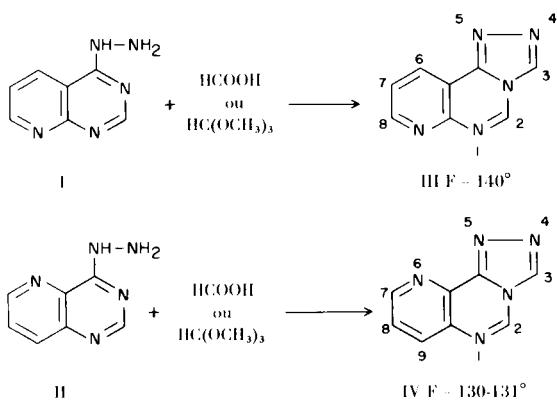
MM. L. Codefroy, G. Queguiner, et P. Pastour

Institut National Supérieur de Chimie Industrielle de Rouen.
Institut Scientifique de Haute-Normandie - 76130 - Mont-Saint-Aignan, FRANCE

Reçu le 9 Avril 1973

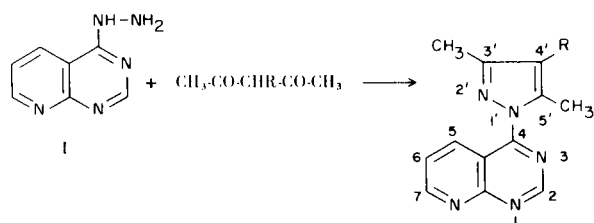
Monsieur:

Nous avons synthétisé deux nouveaux hétérocycles fondamentaux qui, à notre connaissance, n'ont pas encore été décrits; il s'agit des pyrido[2,3-*d*] et [3,2-*d*]-s-triazolo[3,4-*f*]pyrimidines (III) et (IV) qui ont été préparés par condensation de l'orthoformiate de méthyle ou de l'acide formique avec les hydrazino-4 pyrido[2,3-*d*]pyrimidine (I) (1) et hydrazino-4 pyrido[3,2-*d*]pyrimidine (II) (2,3) qui est obtenue comme son homologue.



RMN (deutériorchloroforme): III: δ H₂ 9,42; H₈ 9,11; H₆ 8,87; H₃ 8,44; H₇ 7,72. IV: δ H₂ 9,37; H₇ 9,12; H₃ 8,56; H₉ 8,44; H₈ 7,90.

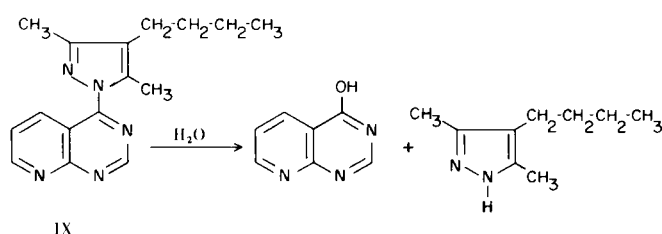
De nouveaux hétérocycles dérivés de la pyrido[2,3-*d*]pyrimidine: les (pyrazolyl-1')-4 pyrido[2,3-*d*]pyrimidines, sont obtenus par la condensation de β -dicétones avec l'hydrazino-4 pyrido[2,3-*d*]pyrimidine (I).



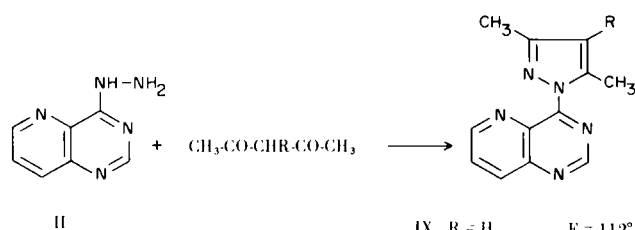
V	R = H	F = 159°
VI	R = éthyle	F = 157°
VII	R = <i>n</i> -propyle	F = 106°
VIII	R = <i>n</i> -butyle	F = 80-81°

RMN (deutériorchloroforme): V: δ H(H₅, H₂, H₇) 9,15 à 9,55; H₆ 7,58; H(CH₄') 6,14; H(CH₃-5') 2,65; H(CH₃-3') 2,33. VI: δ H(H₅, H₂, H₇) 9,20 à 9,60; H₆ 7,65; H(CH₃-5') 2,61; H(CH₂) 2,52; H(CH₃-3') 2,34; H(CH₃) 1,17. VII: δ H₅ 9,38; H₂ 9,26; H₇ 9,20; H₆ 7,58; H(CH₃-5') 2,57; H(CH₂-4') 2,45; H(CH₃-3') 2,30; H(CH₂) 1,57; H(CH₃) 0,93. VIII: δ H₅ 9,40; H₂ 9,30; H₇ 9,20; H₆ 7,60; H(CH₃-5') 2,59; H(CH₂-4') 2,47; H(CH₃-3') 2,32; H(-CH₂-CH₂-CH₃) 1,65 à 0,90.

L'hydrolyse de la (*n*-butyl-4' diméthyl-3',5' pyrazolyl-1')-4 pyrido[2,3-*d*]pyrimidine (VIII) conduit à une coupure entre le cycle du pyrazole et le reste de la molécule. On obtient le butyl-4 diméthyl-3,5 pyrazole (4) et l'hydroxy-4 pyrido[2,3-*d*]pyrimidine (I).



La condensation de β -dicétones avec l'hydrazino-4 pyrido[3,2-*d*]pyrimidine (II) permet d'obtenir des (pyrazolyl-1')-4 pyrido[3,2-*d*]pyrimidines (IX) et (X).

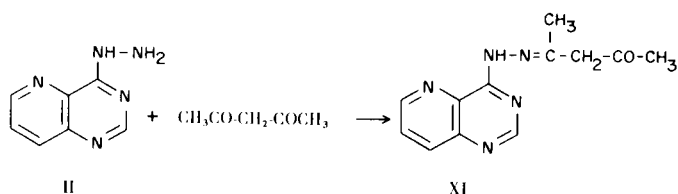


IX	R = H	F = 112°
X	R = <i>n</i> -propyle	F = 84°

RMN (deutériorchloroforme): IX: δ H₂ 9,30; H₆ 9,16; H₈ 8,42; H₇ 7,85; H(CH₃-4') 6,20; H(CH₃-5') 2,46; H(CH₃-3') 2,38. X: δ H₂ 9,26; H₆ 9,13; H₈ 8,40; H₇ 7,79; H(CH₂-4') 2,45; H(CH₃-5') 2,40; H(CH₃-3') 2,33; H(CH₂) 1,50; H(CH₃) 0,96.

Remarque:

Dans des conditions plus douces, la condensation de l'acétylacétone avec l'hydrazino-4 pyrido[3,2-*d*]pyrimidine n'est pas complète, elle donne la [(méthyl-1 oxo-3 butylidène)-2' hydrazino]-4 pyrido[3,2-*d*]pyrimidine (XI) $F = 245^\circ$.



BIBLIOGRAPHIE

- (1) R. K. Robins et G. H. Hitching, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2256 (1955).
- (2) W. L. F. Armarégo, *J. Chem. Soc.*, **4**, 4094 (1962).
- (3) En cours de publication.
- (4) S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4948 (1967).

English Summary.

The synthesis of two new heterocycles is described: pyrido[2,3-*d*]-*s*-triazolo[3,4-*f*]pyrimidine and pyrido[3,2-*d*]-*s*-triazolo[3,4-*f*]pyrimidine. 4-[1'-Pyrazolyl]pyrido[2,3-*d*]pyrimidines and 4-[1'-pyrazolyl]pyrido[3,2-*d*]pyrimidine are obtained by the action of 4-hydrazinopyrido[2,3-*d*]pyrimidine and 4-hydrazinopyrido[3,2-*d*]pyrimidine with several β -diketones.