

## Synthèse de la pyrido[2,3-*f*]phtalazine et des diformyl-6,7; -4,6; -4,7; -2,4 quinoléines

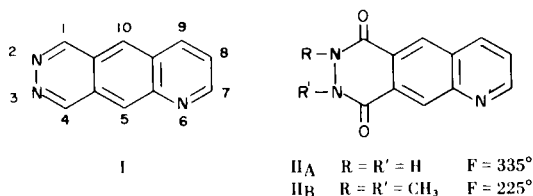
MM. P. Duballet, A. Godard, C. Queguiner, et P. Pastour

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

Reçu le 9 Avril 1973

### Monsieur:

La pyrido[2,3-*f*]phtalazine (I), F = 223-224°, nouvel hétérocycle fondamental dont le squelette n'a pas encore été décrit, est préparée en condensant l'hydrazine avec la diformyl-6,7 quinoléine (IV).

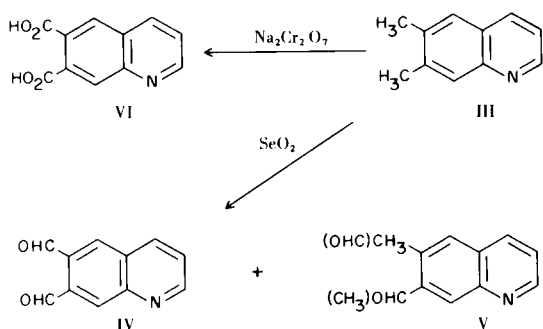


RMN de (I): (deutériochloroforme,  $\delta$ ): H<sub>1</sub>, H<sub>4</sub> 9,70; H<sub>5</sub> 8,78; H<sub>7</sub> 9,18; H<sub>8</sub> 7,59; H<sub>10</sub> 8,55; H<sub>9</sub> 8,47.

Les dérivés (II) de l'hétérocycle sont préparés par condensation de l'hydrazine et de la *N,N'*-diméthylhydrazine avec l'anhydride de l'acide quinoléinedicarboxylique-6,7 (1) (VI), obtenu avec de bons rendements par oxydation de la diméthyl-6,7 quinoléine (2) (III) par le bichromate de sodium.

Les dialdéhydes de la quinoléine ont été peu étudiés. Seuls les diformyl-2,3 et -2,4 quinoléine (3,4) sont connus. Nous en avons synthétisés trois autres ainsi que la diformyl-2,4 quinoléine par une autre voie.

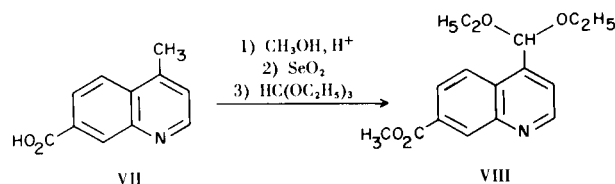
L'oxydation de la diméthyl-6,7 quinoléine (III) par l'anhydride sélénieux conduit à un mélange de diformyl-6,7 quinoléine (IV) F = 177°, et des deux méthyl-6 ou (-7) formyl-7 ou (-6) quinoléines (V).



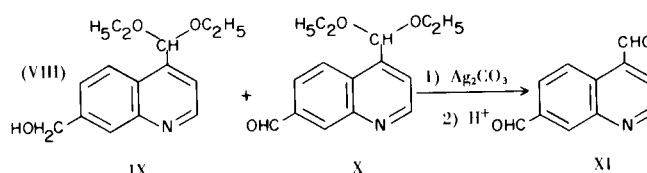
Le spectre de RMN du mélange montre qu'il se forme environ 85% de (V) et 15% de (IV). Le dialdéhyde a été isolé.

RMN de (IV): (deutériochloroforme,  $\delta$ ): H aldehyde 10,73 et 10,59; H<sub>2</sub> 9,15; H<sub>3</sub> 7,63; H<sub>4</sub> 8,38; H<sub>5</sub> 8,47; H<sub>8</sub> 8,66.

La diformyl-4,7 quinoléine est préparée à partir de la méthyl-4 carboxy-7 quinoléine (VII) obtenue par condensation de l'hydroxy-4 butanone-2 avec l'acide *m*-amino-benzoïque. Le composé (VII) conduit à la diéthoxyméthyl-4 méthoxycarbonyl-7 quinoléine (VIII).

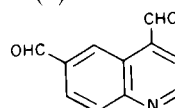


La réduction de l'ester (VIII) par l'hydrure de diisobutylaluminium à -65° dans le toluène donne un mélange de diéthoxyméthyl-4 hydroxyméthyl-7 quinoléine (IX) et de diéthoxyméthyl-4 formyl-7 quinoléine (X). L'oxydation de ce mélange par le carbonate d'argent sur célite (5) donne après hydrolyse, la diformyl-4,7 quinoléine (XI) F = 155°.



RMN de (XI): (deutériochloroforme,  $\delta$ ): H aldehyde 10,53 et 10,27; H<sub>2</sub> 9,32; H<sub>3</sub> 7,91; H<sub>5</sub> 9,14; H<sub>6</sub> 8,18; H<sub>8</sub> 8,65.

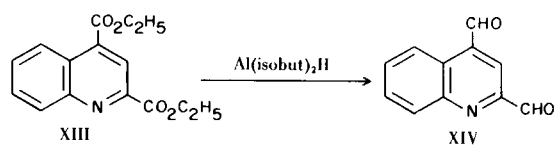
La diformyl-4,6 quinoléine (XII) F = 171° est synthétisée de manière analogue à partir de la méthyl-4 carboxy-6 quinoléine (6).



RMN (deutériochloroforme,  $\delta$ ): H aldehyde 10,51 et 10,25; H<sub>2</sub> 9,34; H<sub>3</sub> 7,93; H<sub>5</sub> 9,57; H<sub>7</sub>, H<sub>8</sub> (2 pics fins) 8,30.

Enfin la diformyl-2,4 quinoléine (XIV) déjà synthétisée en très petite quantité par oxydation de la diméthyl-2,4 quinoléine (4) est obtenue avec de bons rendements par réduction du diester correspondant (XIII) à l'aide d'hydrure de diisobutylaminium à  $-65^\circ$  dans le toluène.

RMN (deutériochloroforme,  $\delta$ ): H aldehyde 10,42 et 10,33; H<sub>3</sub> 8,44.



## BIBLIOGRAPHIE

- (1) J. Linder, J. Sellner, E. Hofmann, et J. Hager, *Monatsh. Chem.*, **72**, 335 (1939).
- (2) J. P. Wibaut et H. Boer, *Rec. Trav. Chim.*, **74**, 249 (1955).
- (3) G. Joly, G. Queguiner, et P. Pastour, *C. R. Acad. Sci.*, **263**, 307 (1966).
- (4) Muvaffak Seyhan, *Rev. Faculté Sci. Univ. Istanbul*, **16A**, 252 (1951); *Chem. Abstr.*, **47**, 3312 (1953).
- (5) M. Fétizon et M. Golfier, *C. R. Acad. Sci.*, **267**, 900 (1968).
- (6) W. v. Miller, *Ber.*, **23**, 2265 (1890); Arvin P. Shroff, Hatif Jaleel, et F. Miller, *J. Pharm. Sci.*, **55**, 844 (1966).

## English Summary.

This article describes the synthesis of a new heterocycle, pyrido[2,3-*f*]phtalazine and three new diformylquinolines.