

Synthèse de Pyridazino Pyridazines

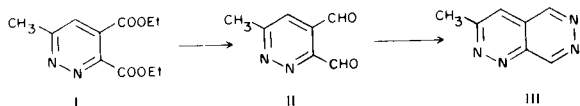
A. Turck, G. Queguiner, et P. Pastour

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

Requ le 20 Avril 1973

Monsieur:

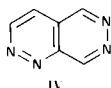
La méthyl-3 pyridazino[4,5-*c*]pyridazine (III) a été préparée en condensant l'hydrazine avec la méthyl-3 diformyl-5,6 pyridazine (II). Ce dialdéhyde a été obtenu par réduction de la méthyl-3 pyridazine dicarboxylate d'éthyle-5,6 (I) (1), à basse température et à l'aide d'hydrures métalliques.



II: Méthyl-3 diformyl-5,6 pyridazine: RMN (deutérochloroforme) δ : H(CH₃ en 3): 2,90; H₄: 7,70; H(CHO en 6): 10,45; H(CHO en 5): 10,75.

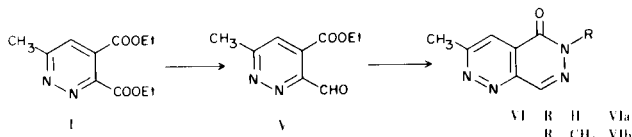
III: Méthyl-3 pyridazino[4,5-*c*]pyridazine: RMN (deutérochloroforme) δ : H(CH₃ en 3): 3,11; H₄: 7,73; H₅: 9,58; H₈: 10,08.

La pyridazino[4,5-*c*]pyridazine (IV) qui n'a pas encore été décrite, a été synthétisée avec un rendement faible par la même méthode à partir de la pyridazine dicarboxylate d'éthyle-3,4.



IV: Pyridazino[4,5-*c*]pyridazine: RMN (deutérochloroforme) δ : H₄: 8,17; H₃: 9,88; H₅: 9,78; H₈: 10,20; J_{3,4}: 6 Hz.

Des dérivés de cet hétérocycle VIa et VIb ont été préparés par condensation d'hydrazines substituées avec la méthyl-3 formyl-6 pyridazine carboxylate d'éthyle-5 (V), $F = 90^\circ$ (2). Ce produit est obtenu par réduction du diester I à basse température avec des quantités contrôlées d'hydrures métalliques.

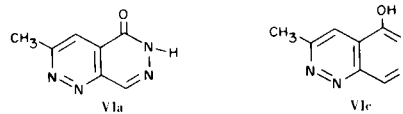


VIa: Méthyl-3 oxo-5 dihydro-5,6 pyridazino[4,5-*c*]pyridazine: RMN (diméthylsulfoxyde-*d*₆) δ par rapport au DMSO: H(CH₃ en 3): 0,41; H₄: 5,74; H₈: 6,25.

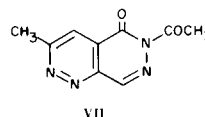
VIb: Diméthyl-3,6 oxo-5 dihydro-5,6 pyridazino[4,5-

c]pyridazine: RMN (diméthylsulfoxyde-*d*₆) δ par rapport au DMSO: H(CH₃ en 3): 0,40; H(CH₃ en 6): 1,23; H₄: 5,87; H₈: 6,41.

Le composé VIb a été synthétisé en faisant agir le sulfate de diméthyle avec l'hydrazide cyclique VIa; il n'a pas été observé la formation de l'isomère *O*-méthyle. Le spectre infrarouge du produit VIa dispersé dans le bromure de potassium présente une bande ν CO très importante à 1685 cm⁻¹; l'hydrazide cyclique se présente donc essentiellement sous la forme VIa dans le bromure de potassium.



Avec l'anhydride acétique, on accède au dérivé acétylé VII:



VII: Méthyl-3 oxo-5 acétyl-6 dihydro-5,6 pyridazino[4,5-*c*]pyridazine: RMN (deutérochloroforme) δ : H(NC(O)CH₃): 2,75; H(CH₃ en 3): 3,04; H₄: 8,22; H₈: 8,79.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) R. G. Jones, *J. Org. Chem.*, 25, 956 (1960).
- (2) A. Turck, G. Queguiner, et P. Pastour, *C. R. Acad. Sci. Ser. C.* (publication en cours).

English Summary.

We describe the unsubstituted pyridazino[4,5-*c*]pyridazine and some hydroxy and methyl derivatives.