

Synthèse du Méthyl-1 Diformyl-2,3 Pyrrole, de la Méthyl-1
Pyrrolo[2,3-*d*]pyridazine et de la Méthyl-1 oxo-6 (6*H*)cycloheptatrieno[*b*]pyrrole

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

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

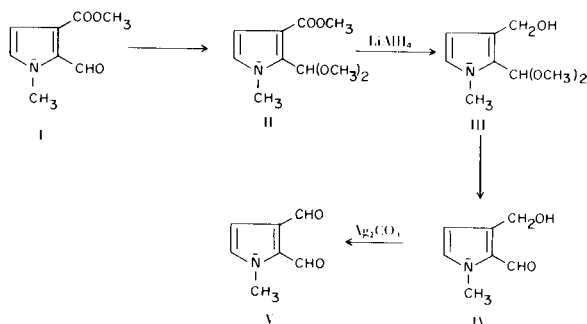
Reçu le 20 Avril 1973

Monsieur:

Dans la série des dialdéhydes du *N*-méthyl pyrrole, seul le méthyl-1 diformyl-2,5 pyrrole (I) était connu jusqu'à présent.

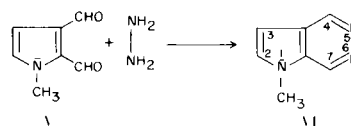
Nous avons préparé le méthyl-1 diformyl-2,3 pyrrole et étudié quelques condensations afin d'accéder à la méthyl-1 pyrrolo[2,3-*d*]pyridazine (VI) (3) et au méthyl-1 oxo-6 (6*H*)cycloheptatrieno[*b*]pyrrole (IX) dont le squelette n'a pas encore été décrit.

Le méthyl-1 diformyl-2,3 pyrrole (V) a été obtenu à partir du méthyl-1 formyl-2 pyrrole carboxylate de méthyle-3 (I) (2).

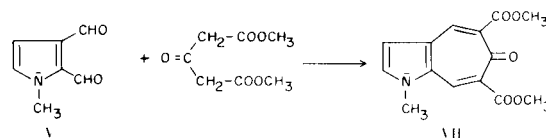


L'acétal II réduit par l'hydruire d'aluminium lithium conduit à l'alcool correspondant III. Ce composé III peu stable en milieu acide faible, est hydrolysé facilement en méthyl-1 formyl-2 hydroxyméthyl-3 pyrrole (IV), dont la fonction alcool a été oxydée suivant Fetizon et Golfier (4) pour donner le méthyl-1 diformyl-2,3 pyrrole (V), $F = 77^\circ$; RMN (deutérochloroforme) δ : H(CH₃) 4,00; H₄ 6,68; H₅ 6,88; H(CHO) 10,13-10,30.

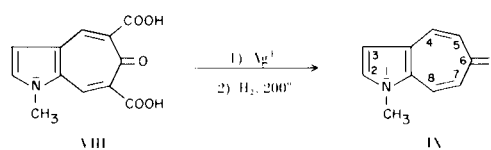
La condensation de l'hydrazine en milieu alcoolique à température ordinaire permet d'obtenir directement la méthyl-1 pyrrolo[2,3-*d*]pyridazine (VI) déjà préparée selon une autre méthode par Marquet, Andre-Louisfert et Bisagni (3). $F = 111^\circ$; RMN (deutérochloroforme) δ : H(CH₃) 3,91; H₂ 7,29; H₃ 6,58; H₄ 9,35; H₇ 9,25.



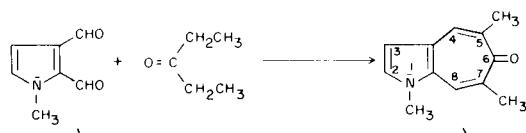
A notre connaissance, aucun dérivé du méthyl-1 oxo-6 (6*H*)cycloheptatrieno[*b*]pyrrole (IX) n'est décrit dans la littérature. Afin d'accéder à cette pyrrolo-tropone et à quelques-uns de ses dérivés, nous avons condensé le méthyl-1 diformyl-2,3 pyrrole (V) et l'oxo-3 pentanedioate de méthyle en présence d'une base. On obtient le méthyl-1 dicarbométhoxy-5,7 oxo-6 (6*H*)cycloheptatrieno[*b*]pyrrole (VII). $F = 174^\circ$; RMN (deutérochloroforme) δ : H|N-CH₃ et 2 x (O-CH₃)| 3,88; H₂ 7,08; H₃ 6,64; H₄ 8,08; H₈ 8,0.



L'hydrolyse de ce diester VII conduit au méthyl-1 dicarboxy-5,7 oxo-6 (6*H*)cycloheptatrieno[*b*]pyrrole (VIII); la décarboxylation du sel d'argent de l'acide en présence d'hydrogène permet d'obtenir le méthyl-1 oxo-6 (6*H*)cycloheptatrieno[*b*]pyrrole (IX). Composé IX, $F = 118^\circ$; RMN (deutérochloroforme) δ : H(CH₃) 3,85; H₂ 7,00; H₃ 6,54; H₄ 7,48; H₅ et H₇ 6,78; H₈ 7,40.



La condensation du méthyl-1 diformyl-2,3 pyrrole (V) avec la diéthylcétone donne le triméthyl-1,5,7 oxo-6 (6*H*)cycloheptatrieno[*b*]pyrrole (X). Composé X, F = 169°; RMN (deutérochloroforme) δ : H(N-CH₃) 3,80; H(CH₃) 2,37-2,31; H₂ 6,93; H₃ 6,47; H₄ 7,71; H₈ 7,56.



BIBLIOGRAPHIE

- (1) T. M. Cresp et M. V. Sargent, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 13, 807 (1972).
- (2) E. Bisagni, J. Andre-Louisfert, et J. P. Marquet, *Bull. Soc. Chim. France*, 2, 637 (1968).
- (3) J. P. Marquet, J. Andre-Louisfert, et E. Bisagni, *C. R. Acad. Sci. Paris, Serie C*, 265, 127 (1967).
- (4) M. Fetizon et M. Golfier, *ibid.*, 267, 900 (1968).

English Summary.

This communication describes the synthesis of 1-methyl-2,3-diformylpyrrole. This new compound is used to prepare a new heterocycle, 1-methylcyclohepta[*b*]pyrrol-6-one and thus allows a new synthesis of 1-methylpyrrolo[2,3-*d*]pyridazine.