

SYNTHÈSE DE NOUVEAUX HÉTÉROCYCLES PYRROLIQUES A NOYAUX CONDENSÉS

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.

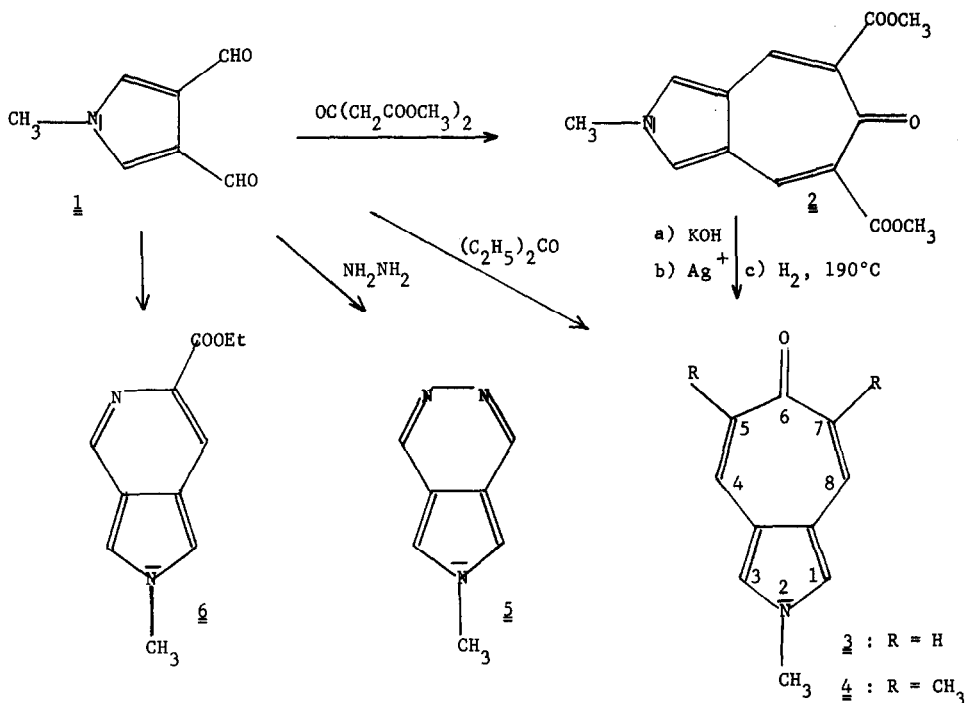
(Received in France 16 July 1973; received in UK for publication 23 July 1973)

La synthèse du méthyl-1 diformyl-3,4 pyrrole 1 nous a permis d'accéder aux hétérocycles à noyaux condensés suivants : la méthyl-6 pyrrolo [3,4-d] pyridazine 2, le méthyl-2 oxo-6 [6H] cyclohepta (c) pyrrole 3 et la méthyl-2 carbéthoxy-6 pyrrolo [3,4-c] pyridine 4. Dans ces séries ayant pour cycle de base le N méthyl pyrrole, seuls quelques termes étaient connus (1)(2)(3).

Le méthyl-1 diformyl-3,4 pyrrole 1 a été obtenu à partir du méthyl-1 pyrrole dicarboxylate d'éthyle-3,4 (4). Ce diester est réduit en méthyl-1 dihydroxyméthyl-3,4 pyrrole, puis l'alcool obtenu est oxydé à l'aide du carbonate d'argent (5) en 1. F = 169°C. R.M.N. (CDCl₃) Réf. interne TMS δ ppm : 3,77 s 3H ; 7,30 s 2H ; 10,13 s 2H (ald).

Le méthyl-1 diformyl-3,4 pyrrole 1 et l'oxo-3 pentane-dioate de méthyle sont condensés en présence d'acétate de pipéridinium dans le benzène. On obtient le méthyl-2 diméthoxy carbonyl-5,7 oxo-6 [6H] cyclohepta (c) pyrrole 2. Après hydrolyse et décarboxylation du sel d'argent de l'acide en présence d'hydrogène, nous obtenons : le méthyl-2 oxo-6 [6H] cyclohepta (c) pyrrole 3. F = 132°C. R.M.N. (CDCl₃) δ ppm : 3,78 s 3H ; 7,02 s 2H ; 6,39 m 2H ; 7,25 m 2H ; J_{H₄-H₅} et J_{H₇-H₈} = 12 Hz.

La condensation du méthyl-1 diformyl-3,4 pyrrole 1 avec la diéthyl cétone conduit au triméthyl-2,5,7 oxo-6 [6H] cyclohepta (c) pyrrole 4. F = 132°C. R.M.N. (CDCl₃) δ ppm : 2,20 d 6H ; 7,44 q 2H ; J_{H₄-(CH₃)₅} et J_{H₈-(CH₃)₇} = 1 Hz ; 6,96 s 2H ; 3,80 s 3H (N-CH₃).



La condensation du méthyl-1 diformyl-3,4 pyrrole avec l'hydrazine en milieu méthanolique très dilué à température ordinaire nous donne la méthyl-6 pyrrolo [3,4-d] pyridazine 5. F = $92^\circ C$ en tube scellé.

R.M.N. ($CDCl_3$) δ ppm : 4,06 s 3H ; 7,26 s 2H ; 9,19 s 2H.

Avec l'acétate d'éthyle en présence de diéthylamine, au reflux de l'éthanol, nous obtenons la méthyl-2 carbéthoxy-6 pyrrolo [3,4-c] pyridine 6. F = $111^\circ C$.

R.M.N. ($CDCl_3$) δ ppm : 4,01 s 3H (N- CH_3) ; 4,45 q 2H (CH_2 éthyle) ; 1,41 t 3H (CH_3 éthyle) J=7 Hz ;

7,21 m 1H ; 7,30 m 1H ; 8,32 m 1H ; 9,01 m 1H.

REFERENCES :

- 1) R. G. Jones, J. Am. Chem. Soc., 1956, 78, 159.
- 2) R. Kreher et G. Vogt, Angew. Chem., 1970, 9, 955.
- 3) W. L. F. Armarego, A. B. Milloy et S. C. Sharma, J. Chem. Soc., 1972, 20, 2485.
- 4) E. C. Kornfeld et R. G. Jones, J. Org. Chem., 1954, 19, 1677.
- 5) M. Fétizon et M. Golfier, C. R. Acad. Sci. Paris, 1968, 267, (C), 900.