

## Réduction Régiospécifique des Bipyridines

Jean-Christophe Plaquevent\* et Ilhame Chichaoui

Unité de Recherche Associée au CNRS, Institut de Recherche en Chimie Organique Fine  
Faculté des Sciences de Rouen, F.76821 MONT-SAINT-AIGNAN CEDEX

**Abstract:** A method for the specific reduction of bipyridines through the use of the N - oxo derivatives is described.

Notre intérêt pour l'évolution chimique des alcaloïdes du tabac <sup>1,2</sup> nous a conduits à étudier certains aspects de la réactivité des bipyridines, en particulier la sélectivité de réactions sur les termes non symétriques. La difficulté à contrôler l'alkylation et la réduction spécifiques d'un seul noyau aromatique est attestée par deux articles récents <sup>3,4</sup> qui nous incitent à présenter une partie de nos résultats.

Nous proposons dans ce travail l'utilisation des N-oxydes de bipyridines comme intermédiaires pour ce type de réactions. Ainsi, la réduction spécifique d'un des deux noyaux aromatiques peut être contrôlée par une séquence d'oxydation et d'hydrogénation (Schéma 1). En effet, pour les 2,3' et 2,4' bipyridines, la N-oxydation en condition stoechiométrique conduit tout comme une alkylation à la réaction de l'azote en position 1' le moins encombré stériquement. Cette réaction, décrite avec un faible rendement <sup>5</sup> à l'aide du peroxyde d'hydrogène a été améliorée lorsque l'oxydation a été réalisée par l'acide métachloroperoxybenzoïque <sup>6</sup> (AMCPB). L'hydrogénation catalytique des composés obtenus provoque spécifiquement la réduction du cycle N-oxydé. Cette fonction sert ainsi à activer l'hétérocycle, à orienter la réaction et présente l'intérêt d'être réduite dans l'étape d'hydrogénation, ce qui évite une déprotection ultérieure.

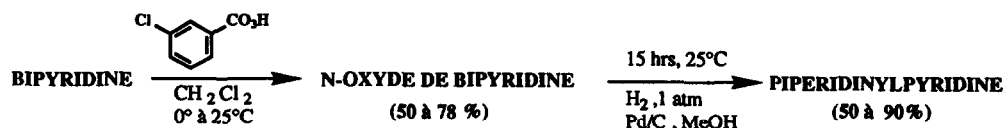
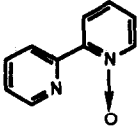
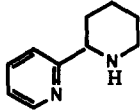
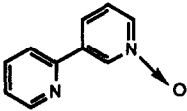
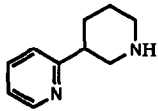
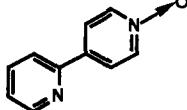
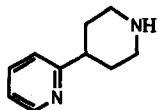
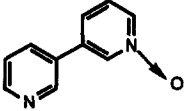
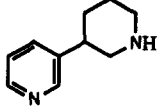
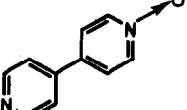
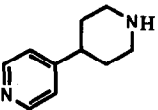


Schéma 1

La comparaison des résultats décrits dans le Tableau 1 avec les valeurs publiées dans la littérature semble en faveur de la méthode décrite dans ce travail (rendements supérieurs, résultats indépendants de la structure de la bipyridine de départ, récupération et recyclage possibles de la bipyridine initiale retrouvée comme impureté après l'étape de réduction).

TABLEAU 1: PREPARATION DES PIPERIDINYLPYRIDINES A PARTIR DES BIPYRIDINES

Bipyridine initiale	N-oxyde intermédiaire	Pipéridinylpyridine	Rdt <sup>a</sup> global	Rdt lit. (ref 4)
2,2'			42%	9%
2,3'			39%	29%
2,4'			38%	39%
3,3'			37%	traces
4,4'			42%	12%

a) Sur les deux étapes après purification par chromatographie éclair, les caractéristiques spectrales sont en accord avec la littérature (ref. 4) excepté pour la 2-(4'-pipéridinyl)-pyridine (note 7).

Les résultats décrits dans ce travail offrent une nouvelle approche pour la réduction régiospécifique des bipyridines, utile pour la synthèse de molécules issues du tabac ou apparentées à ses alcaloïdes.

#### BIBLIOGRAPHIE ET NOTES :

1. Plaquevent, J.C., Chichaoui, I., *New J. Chem.*, **1993**, sous presse.
2. Chichaoui, I., Thèse de Doctorat, en préparation, Université de Rouen.
3. Zoltewicz, J.A., Bloom, L.B., Kern, W.R., *J. Org. Chem.*, **1992**, *57*, 2392-2395.
4. Lunn, G., *J. Org. Chem.*, **1992**, *57*, 6317-6320.
5. Moran, D.B., Powell, D.W., Albright, J.D., US Patent 4,550,166 déposé le 29 Octobre 1985.
6. Wenkert, D., Woodward, R.B., *J. Org. Chem.*, **1983**, *48*, 283-289.
7. Les valeurs publiées pour le spectre de RMN <sup>13</sup>C de la 2-(4'-pipéridinyl)-pyridine doivent être corrigées comme suit : 164.9 (C2) ; 149.8 (C6) ; 136.4 (C4) ; 121.2 (C5) ; 120.7 (C3) ; 46.5 (C2' et C6') ; 44.7 (C4') ; 32.7 (C3' et C5'). La concordance de ces valeurs avec un échantillon authentique nous a été confirmée par une communication personnelle de Lunn, G.