

Christian Bellec, Nicole Vinot et Pierre Maitte*

Laboratoire de Chimie des Hétérocycles, Université Pierre et Marie Curie, Bâtiment F, 4, Place Jussieu
75230 Paris Cedex 05, France

Reçu le 18 Juin 1985

La réduction électrochimique des benzopyranno-1-[4,3-*e*]-*as*-triazinones-3 fournit un dérivé dihydro-géné-1,4 qui se réarrange en dihydro-4,4a, celui-ci est réductible ultérieurement avec contraction de cycle et conduit aux benzopyrannimidazolones. L'action des organomagnésiens sur les benzopyranno-1 *as*-triazines provoque la réduction en α du noyau aromatique (dihydro-4,4a) tandis que la réduction électrochimique conduit, *via* les dihydro-1,4, à des dérivés dihydrogénés en position-1,10a. Les dihydro-1,4 benzopyrannotriazines subissent également par réduction une contraction du cycle triazine, fournissant des benzopyrannimidazolones. Les dihydro-1,10a, selon qu'elles possèdent ou non le motif hydrazone, sont réduites en imidazoles ou conduisent aux dérivés tétrahydrogénés.

J. Heterocyclic Chem., **23**, 491 (1986).

Afin de confirmer la structure de benzopyrannotriazines isomères nous avons été amenés, dans une étude antérieure, [1] à réduire ces composés par le zinc dans l'acide acétique. Les dérivés dihydrogénés obtenus, **3a** et **4**, facilement séparables, présentaient des spectres *rmn* suffisamment différents pour permettre sans ambiguïté l'identification des triazinones de départ **1a** et **2** (Figure 1 et Schéma 1).

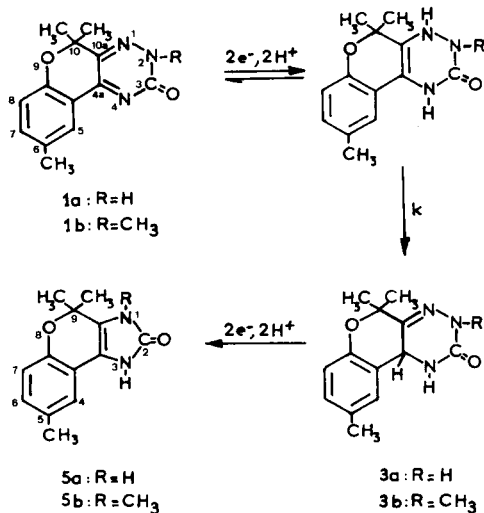


SCHÉMA 1

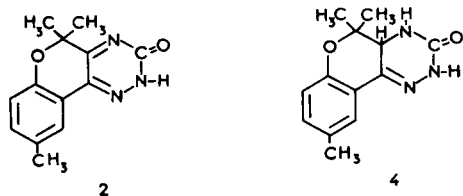


FIGURE 1

Nous avons voulu poursuivre ce travail concernant les dérivés réduits par l'étude électrochimique de quelques benzopyrannotriazinones puis par l'examen successif des réductions chimique et électrochimique de diverses benzopyrannotriazines, préparées et décrites dans un mémoire qui doit paraître incessamment [2]. Enfin nous avons étudié l'action des organomagnésiens sur ces mêmes composés.

I - Etude électrochimique des benzopyranno-1 triazinones-3.

Les benzopyrannotriazinones **1a** et **1b** présentent sur toute l'échelle de pH une seule vague polarographique de hauteur constante proche de deux électrons et dont le potentiel de demi-vague varie linéairement avec le pH : ainsi pour **1b** ($c = 10^{-3}$ M; 30% d'acétonitrile) on a $E_{1/2}$ (V) = $-0,3 - 0,058$ pH.

Des électrolyses faites dans les mêmes conditions, en solution diluée acide, (pH = 1,40; $E = -1,15$ V) montrent, outre la disparition progressive de la vague cathodique de **1b**, l'apparition d'une vague anodique dont le potentiel de demi-vague est très proche de celui de cette même vague cathodique. La vague anodique croît tout d'abord jusqu'au tiers environ de sa hauteur théorique, puis décroît, tandis qu'apparaît une nouvelle vague cathodique de $E_{1/2}$ plus négatif que celui de **1b**. Une électrolyse analogue effectuée vers pH = 11 permet de constater uniquement la disparition de la vague de **1b**. Aucune autre vague, cathodique ou anodique n'apparaît.

Par électrolyse de **1a** et **1b**, à l'échelle préparative, vers pH 11 on isole respectivement les dihydro-4,4a benzopyranno-1-[4,3-*e*]-*as*-triazinones-3: (**3a**) et (**3b**) avec de bons rendements.

Par analogie avec le comportement des triazinones simples étudiées par J. Pinson et coll. [3], l'évolution des polarogrammes en cours d'électrolyse permet de proposer le schéma de réduction suivant: les triazinones **1a** et **1b** se réduisent initialement en dérivés dihydrogénés-1,4 (l'existence d'une vague anodique montre qu'ils sont aisément

oxydables) qui eux-mêmes se réarrangent en dihydro-4,4a, très rapidement en milieu basique, plus lentement en milieu acide (schéma 1).

Les dihydro-4,4a **3a** et **3b** sont elles-mêmes électroréductibles: nous avons étudié leur comportement polarographique. Ces composés possèdent une seule vague cathodique, qui ne se présente que sur un faible intervalle de pH. La hauteur de cette vague décroît très rapidement lorsque le pH augmente. Pour **3b** par exemple, elle n'a plus, à pH = 4, que le quart de sa hauteur théorique et a complètement disparu au delà de pH = 4,5. Sur ce faible intervalle, E 1/2 varie linéairement avec le pH. Pour **3b** (c = 5.10⁻⁴ M; 30% d'acétonitrile) on note E 1/2 (V) = -0,94 -0,061 pH.

Des électrolyses préparatives de **3a** et **3b** en milieu acide permettent d'obtenir avec de bons rendements les 2*H,8H*-benzopyranno-1-[4,3-*d*]imidazolones-2 (**5a**) et (**5b**) (schéma 1). On observe donc dans ce cas une contraction du cycle triazinique, comme J. Pinson et coll. [3] l'avaient mentionné pour les triazinones simples. Les composés **5a** et **5b** n'étaient pas décrits.

L'existence de la vague de réduction de **3a** et **3b** sur un faible intervalle de pH n'a pas permis de réaliser des électrolyses en milieu neutre ou faiblement basique, conditions nécessaires, avec les triazinones simples, pour accéder à des dérivés tétrahydrogénés.

Un essai de réduction des dihydro **3a** et **3b** par le borohydrure de sodium dans l'éthanol a échoué: les seuls

produits récupérés ont été respectivement **1a** et **1b**, les dérivés réduits s'oxydant à la longue dans ce solvant.

II - Etude des benzopyranno-1 *as*-triazines.

a) Réduction chimique.

La réduction des triazines, par voie chimique n'a pratiquement pas été étudiée. Metzger [4] a réduit quelques *as*-triazines substituées en 5,6 par le nickel de Raney ou par le zinc et l'acide acétique: les rendements ne dépassent pas 30%.

Les essais de réduction des triazines **6a**, **6b** et **7** par le zinc et l'acide acétique ont conduit à la formation d'une importante quantité de résines et d'un mélange de produits dont la structure n'a pu être déterminée. Le borohydrure de sodium aussi bien que l'aluminohydrure de lithium n'ont donné aucun résultat, il y a récupération totale du produit non réduit.

b) Action des organomagnésiens.

Il n'a pas été possible de faire agir l'iodure de méthylmagnésium sur les triazinones **1a** et **2** du fait de la trop grande insolubilité de ces composés. Par contre cet organomagnésien réagit sur les triazines **6a**, **6b** et **7** avec fixation, dans tous les cas, du méthyle en position benzylique. Les composés **8b** et **9** sont obtenus avec des rendements dépassant 60% alors que **8a** ne se forme qu'avec un très faible rendement.

Tableau

Composé	Formule brute	Analyse élémentaire				solvant [a]	(CH ₃) ₂ C (s)	CH ₃ (s) en -6 ou -5	Spectres rnm ¹ H δ ppm		H ₄ (d)	H ₇ (d × d) ou H ₄ , H ₆ , H ₇ [b]	H ₄ (d) [e]
		Calculé/Trouvé	C	H	N				S	H _{4a} et/ou H _{10a} CH ₃ en 4a			
3b	C ₁₄ H ₁₇ N ₃ O ₂	64,84	6,61	16,21	-	B	1,38	2,25	5,28	-	7,52	7,03	6,71
		64,53	6,54	16,49	-	-	1,45	[c]	-	-	-	-	-
5a	C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O ₂	67,81	6,13	12,17	-	C	1,15	2,27	-	-	6,7-7,1	multiplet	
		68,02	6,09	12,03	-	-	1,27	-	-	-	-	-	-
5b	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₂	68,83	6,60	11,47	-	B	1,07	2,21	-	-	6,7-7,15	multiplet	
		68,59	6,66	11,41	-	-	1,19	[d]	-	-	-	-	-
8a	C ₁₄ H ₁₇ N ₃ O	69,11	7,04	17,27	-	C	1,19	2,30	1,73	7,32	7,47	6,94	6,68
		68,95	7,20	17,44	-	-	1,24	-	-	-	-	-	-
8b	C ₁₃ H ₁₆ N ₃ OS	62,26	6,62	14,52	11,07	A	1,28	2,35	1,72	2,58	7,63	7,00	6,77
		61,90	6,62	14,68	11,02	-	1,30	-	-	-	-	-	-
9	C ₁₄ H ₁₇ N ₃ O	69,11	7,04	17,27	-	A	1,17	2,28	1,53	7,33	7,67	7,08	6,73
		69,32	7,15	17,51	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10a	C ₁₃ H ₁₅ N ₃ O	68,10	6,09	18,33	-	A	1,41	2,37	4,25	7,37	7,51	7,05	6,77
		67,88	6,07	18,52	-	-	1,60	-	-	-	-	-	-
10b	C ₁₄ H ₁₇ N ₃ OS	61,08	6,22	15,26	11,62	A	1,37	2,37	4,37	2,57	7,58	7,05	6,80
		61,17	6,27	15,12	11,75	-	1,58	-	-	-	-	-	-
11a	C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O	72,87	6,59	13,08	-	A	1,68	2,20	-	7,63	6,8-7,25	multiplet	
		72,76	6,57	13,20	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11b	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ OS	64,60	6,20	10,76	12,29	A	1,65	2,17	-	2,55	6,83 (m) 2H	7,08 (m) 1H	-
		64,52	6,28	10,89	12,33	-	-	-	-	-	-	-	-
12	C ₁₃ H ₁₅ N ₃ O	68,10	6,59	18,33	-	A	1,21	2,27	3,77	7,30	7,60	7,10	6,70
		68,32	6,55	18,24	-	-	1,65	-	-	-	-	-	-
13	C ₁₃ H ₁₇ N ₃ O	67,50	7,41	18,17	-	D	1,20	2,25	3,90	7,35	7,70	7,03	6,68
		67,71	7,50	18,08	-	-	1,43	-	4,45	-	-	-	-

[a] A = deutériochloroforme; B = DMSO_d; C = deutériochloroforme + DMSO_d; D = DMSO_d + 1 goutte d'acide trifluoroacétique. [b] dans le cas de **5a**, **5b**, **11a** et **11**. [c] N-CH₃(s): 3,18. [d] N-CH₃(s): 3,20. [e] J_{H₅} · H₇ = 2 Hz; J_{H₄} · H₆ = 8,5 Hz.

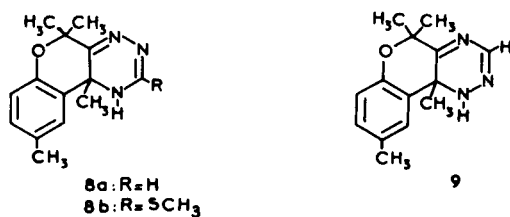


FIGURE 2

La réduction de l'une des doubles liaisons carbone-azote des *as*-triazines par les organomagnésiens n'a pas fait l'objet d'une étude systématique. On connaît quelques exemples de cette réaction décrite par Daunis [5] à partir de méthylthio-3 et méthoxy-3-*as*-triazines. Dans tous les exemples cités il y a saturation de la double liaison en 4,5 sauf pour les diphenyl-5,6 méthylthio et méthoxy-3-*as*-triazines qui mises en présence de bromure de phénylmagnésium ne donnent pas le produit attendu.

Dans le cas des triazines que nous avons étudiées nous constatons que la réduction se fait toujours en $-\alpha$ du noyau aromatique quelle que soit la triazine de départ. On peut penser que l'encombrement des deux méthyles portés par le noyau pyranne est tel que le magnésien ne peut pas réagir sur la double liaison carbone-azote située de ce côté du cycle.

c) Réduction électrochimique.

Le comportement polarographique des benzopyrannotriazines **6a**, **6b** et **7** est très proche. On observe, entre *pH* 1 et 7 environ, deux vagues cathodiques, chacune de hauteur voisine de deux électrons. Au delà, seule la première vague subsiste. Son potentiel de demi-vague varie linéairement avec le *pH*, pour **6a** par exemple: $E_{1/2}$ (V) = $-0,2 - 0,07 \text{ pH}$ ($c = 10^{-3} \text{ M}$; 30% d'acétonitrile). Dans le cas de **6b** la seconde vague est mal définie sauf vers *pH* 3-4, et pour **7** elle n'est présente que jusqu'à *pH* = 7,5. Les $E_{1/2}$ de la première vague polarographique de **7** sont pratiquement identiques à ceux de son isomère **6a**, au même *pH*.

Lors d'électrolyses en solution diluée suivies par polarographie, il apparaît, tout comme dans le cas des triazinones **1**, une vague anodique, preuve de la réduction primaire de **6** et **7** en dérivés dihydro-1,4, aisément oxydables.

Des électrolyses préparatives de **6a** et **6b** en milieu basique (*pH* \approx 13; $E = -1,20 \text{ V}$) permettent d'isoler respectivement les dihydro-1,10a benzopyrannotriazines (**10a**) et (**10b**). Lorsqu'on effectue des électrolyses préparatives de **6a** et **6b** en milieu neutre (*pH* \approx 6,5) on obtient respectivement les 2*H*,8*H*-benzopyrannotriazines (**11a**) et (**11b**) provenant de la contraction du cycle triazinique.

Dans le cas de **7**, *as*-triazine dont l'accolement au cycle

pyrannique est différent de celui de **6a**, des électrolyses préparatives en milieu basique conduisent à la dihydro-1,10a-benzopyrannotriazine (**12**).

Lorsque les électrolyses sont réalisées en milieu neutre au niveau du palier de la seconde vague, $E = -1,55 \text{ V}$, on isole uniquement le benzopyrannimidazole **11a** déjà obtenu par réduction de **6a**, l'isomère de **7**, dans des conditions analogues (Schéma 2).

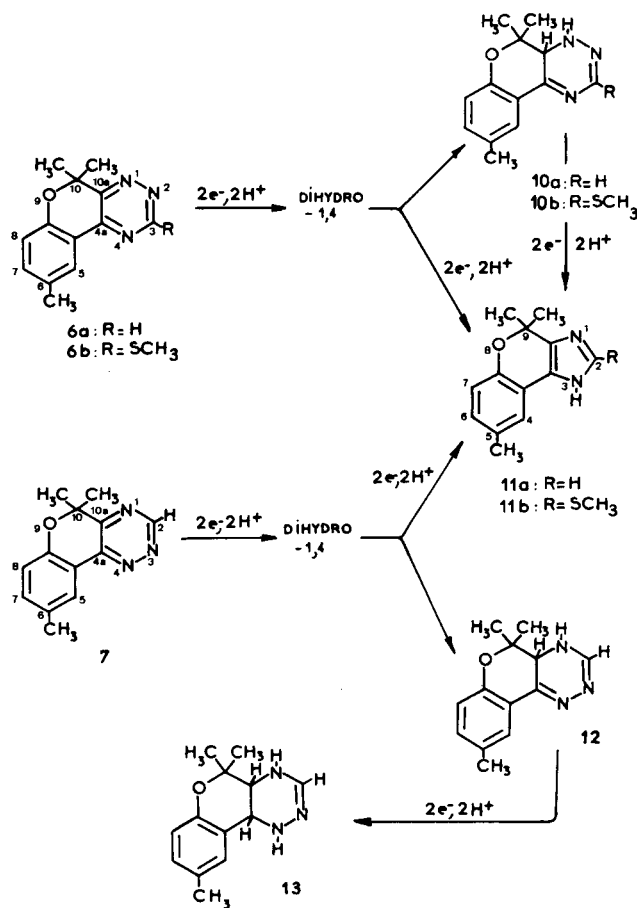


Schéma 2

Les dihydro-1,10a benzopyrannotriazines **10a**, **10b** et **12** sont elles mêmes électroréductibles. Elles présentent, entre *pH* 1 et 7 une seule vague polarographique dont le $E_{1/2}$ varie linéairement avec le *pH*. A des *pH* supérieurs cette vague disparaît. On note pour **12** ($c = 10^{-3} \text{ M}$; 30% d'acétonitrile) $E_{1/2}$ (V) = $-0,8 - 0,049 \text{ pH}$. Pour **10b** dont la vague est perturbée par des phénomènes d'adsorption ($c = 5.10^{-4} \text{ M}$, 30% d'acétonitrile) les résultats sont très voisins puisque $E_{1/2} = -0,81 - 0,05 \text{ pH}$.

Une électrolyse préparative de **12** réalisée vers *pH* = 3,40; $E = -1,20 \text{ V}$, conduit à la tétrahydro-1,4,4a,10a benzopyrannotriazine **13**. Par contre des électrolyses de **10b** effectuées à *pH* = 2,50 ne permettent d'isoler que le benzopyrannimidazole **11b**.

d) Discussion.

L'étude polarographique et les résultats des électrolyses préparatives montrent que la réduction électrochimique des benzopyrannotriazinones-3 (**1**) s'effectue de façon identique à celle des triazinones simples [3]: elle conduit aux dérivés dihydrogénés-4,4a **3**, obtenus également par réduction chimique à l'aide du zinc dans l'acide acétique [1]. On peut remarquer que ce schéma de réduction semble très général puisque des résultats analogues sont obtenus par réduction des triazinones-3 par le borohydrure de sodium ou l'aluminohydrure de lithium [6,7] ou par le zinc dans l'acide acétique [8].

La contraction de cycle observée peut s'expliquer par un mécanisme identique à celui de la réduction des phénylhydrazones en milieu acide [9,3], il y a protonation de l'azote N₂ et formation d'un ammonium quaternaire, bon groupe partant, qui facilite la coupure réductrice de la liaison N₁-N₂.

Dans le cas des benzopyrannotriazines, l'étape primaire de réduction conduit, comme pour les triazinones, à un dérivé dihydrogéné-1,4 mais celui-ci se réarrange différemment selon qu'il s'agit de **6** ou de **7**. Pour **6** cette isomérisation se traduit par une saturation de la double liaison C=N en - α de la liaison N₁-N₂ tandis que dans le cas de **7** on sature la liaison C=N en - γ de la liaison N₁-N₂. Ce résultat montre l'importance de la nature des substituants portés par le cycle triazinique sur la structure du dérivé dihydrogéné isolé.

Tout comme pour les benzopyrannotriazinones, on observe ici, dans le cas des réductions de **6** et **7** au niveau du second palier, une contraction du cycle triazine conduisant aux benzopyrannotriazines **11**. Ces dérivés n'étaient pas décrits. Il est intéressant de noter que les deux isomères **6a** et **7** conduisent au même imidazole **11a** mais le résultat le plus remarquable est la réduction des dérivés dihydrogénés eux-mêmes. En effet, alors que **12** permet d'obtenir un dérivé tétrahydrogéné-1,4,4a,10a: **13**, la réduction de **10** dans des conditions semblables ne permet d'isoler que les imidazoles **11** (Schéma 2). Ce résultat est original puisque la réduction des dihydrotriazines simples étudiée par J. Pinson et coll. [3] conduit exclusivement aux dérivés tétrahydrogénés et que les imidazoles ne sont obtenus que via la réduction de la dihydro-1,4.

La contraction de cycle inattendue observée lors de la réduction des dérivés dihydrogénés **10** peut s'expliquer par l'existence dans ces composés de l'enchaînement de type hydrazone >C=N-NH- , enchaînement absent dans **12**. En effet, le schéma proposé pour la contraction de cycle des dihydrotriazines **3** est également applicable au cas des benzopyrannotriazines ou de leurs dérivés réduits.

Ce motif hydrazone existe dans les dihydrotriazines **3**, dans les dihydro-1,4 benzopyrannotriazines issues de **6** et **7** ainsi que dans les dihydrotriazines **10**, or la réduction

de tous ces composés s'accompagne d'une contraction de cycle conduisant aux imidazolones ou aux imidazoles. Par contre pour **12** dans lequel l'enchaînement >C=N-NH- est absent, la réduction ne provoque pas d'ouverture du cycle triazine mais simplement la saturation d'une seconde liaison C=N.

Il est clair que c'est l'existence ou non de ce type d'enchaînement dans le dérivé dihydrogéné (-1,4; 4,4a ou 1,10a) issu de la réduction primaire qui conditionne son mode de réduction ultérieure, contraction de cycle ou réduction en tétrahydro. On peut remarquer qu'il est normal que les auteurs d'un travail antérieur [3], n'aient observé que cette seconde voie dans le cas des triazines simples puisque la structure avancée pour leur dérivé dihydrogéné ne présente pas ce type d'enchaînement hydrazone.

La réduction électrochimique des benzopyrannotriazines présente donc un double intérêt. Elle permet d'une part d'accéder à des composés nouveaux, dihydro ou imidazole, dérivés non accessibles par d'autres voies puisque les essais de réduction chimique par les métaux ou les hydrures ont été négatifs. D'autre part son intérêt réside également dans l'obtention sélective de dérivés dihydrogénés (-1,10a) dont la double liaison C=N saturée est distincte de ceux (-4,4a) auxquels conduit l'action des organomagnésiens.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion ont été pris soit au banc Kofler soit en tube capillaire sur appareil Buchi-Tottoli. Les analyses ont été effectuées au Laboratoire de Microanalyse de l'Université Pierre et Marie Curie. Les spectres de masse ont été enregistrés sur appareil Kratos MS50. Les spectres ¹H nmr ont été enregistrés sur appareil Varian A 60 avec le tétraméthylsilane comme référence interne. Les abréviations suivantes sont utilisées dans la description des spectres: s = singulet, d = doublet, d x d = doublet de doublet, m = multiplet. Les polarogrammes sont enregistrés sur polarographe Tacussel type Tipol EPL 1B avec une cellule CPRA. Les électrolyses à potentiel contrôlé sont effectuées sur nappe de mercure sous balayage d'azote ou d'argon. Tous les potentiels sont donnés par rapport à l'électrode au calomel saturé (ecs). Lors des électrolyses, le potentiel est fixé par un potentiostat Tacussel ASA 4F2. le nombre de coulombs est lu sur un intégrateur Tacussel IG 31B. Les pH sont mesurés à l'aide d'un pHmètre Tacussel pHN75.

I - Action des organomagnésiens.

Mode opératoire général: l'iodure de méthylmagnésium est préparé, dans l'éther anhydre, à partir de 0,6 g (2,5 10⁻² atome) de magnésium et de 3,55 g (2,5 10⁻² mole) d'iodure de méthyle. On ajoute ensuite, goutte à goutte, en agitant, une solution de 5.10⁻³ mole de triazine dans 20 ml d'éther anhydre. Le complexe de couleur foncée obtenu est porté au reflux, à l'aide d'un bain-marie, pendant 3 heures. Après refroidissement le complexe est décomposé par une solution de chlorure d'ammonium à 25%. Après élimination du solvant on recueille un produit qui est purifié par recristallisation.

Dihydro-4,4a tétraméthyl-4a,6,10,10 9H-benzopyrannotriazine-1-{4,3-e}-as-triazine (**8a**).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 9%, F = 202° (hexane).

Dihydro-4,4a tétraméthyl-4a,6,10,10 9*H*-benzopyranno-1-[3,4-*e*]-*as*-triazine (**9**).

Elle a été préparée avec un rendement de 64%, $F = 174^\circ$ (hexane).

Dihydro-4,4a méthylthio-3 tétraméthyl-4a,6,10,10,9*H*-benzopyranno-1-[4,3-*e*]-*as*-triazine (**8b**).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 65%, $F = 173^\circ$ (éthanol); spectre de masse: *m/e* (abondance relative) 289 (5, M^+), 274 (100), 259 (26), 245 (5), 174 (12), 135 (5), 129 (22).

II - Réduction chimique.

Préparation de la dihydro-4,4a tétraméthyl-2,6,10,10,3*H*,9*H*-benzopyranno-1-[4,3-*e*]-*as*-triazinone-3 (**3b**).

Ce composé est préparé par réduction par le zinc et l'acide acétique de la triazinone **1b** par le mode opératoire que nous avons déjà décrit [1]. Le rendement de la réaction est de 47%, $F = 150^\circ$ (éthanol).

III - Réductions électrochimiques.

Electrolyse de **1a** en milieu basique: Préparation de **3a**.

On prépare 250 ml de solution à partir de 125 ml d'acétonitrile, 50 ml d'hydrogénécarbonate de sodium 0,5 *M*, 5 ml de soude 1 *M* et 70 ml d'eau. On dissout partiellement 700 mg de **1a** ($2,9 \cdot 10^{-3}$ mole) dans 200 ml de cette solution ($pH = 11,16$); $E = -1,15$ V. L'électrolyse est arrêtée après passage de 545 coulombs ($i < 2$ mA; $2F = 556$ C). L'acétonitrile est évaporé. Le solide blanc qui précipite est filtré, lavé à l'eau puis séché. On obtient 565 mg de dihydro-4,4a triméthyl-6,10,10,3*H*,9*H*-benzopyranno-1-[4,3-*e*]-*as*-triazinone-3 (**3a**), rendement 81%, $F = 209-211^\circ$, litt 212° [1].

Electrolyse de **1b** en milieu basique: Préparation de **3b**.

L'électrolyse est réalisée de façon analogue à partir de 75 ml d'acétonitrile, 50 ml d'hydrogénécarbonate de sodium 0,5 *M*, 5 ml de soude 1 *M* et 120 ml d'eau. On dissout 500 mg ($1,95 \cdot 10^{-3}$ mole) de **1b** dans 200 ml de cette solution ($pH = 11,23$); $E = -1,15$ V. L'électrolyse est arrêtée après passage de 395 C. L'acétonitrile est évaporé et le précipité obtenu lavé à l'eau et séché. On obtient ainsi 430 mg de dihydro-4,4a tétraméthyl-2,6,10,10,3*H*,9*H*-benzopyranno-1-[4,3-*e*]-*as*-triazinone-3 (**3b**), rendement 85%, $F = 147-149^\circ$.

Electrolyse de **3a** en milieu acide: Préparation de **5a**.

On prépare 250 ml de solution contenant 75 ml d'acétonitrile, 25 ml d'acide sulfurique 1 *M* et 150 ml d'eau. Le compartiment cathodique contient 350 mg de **3a** ($1,43 \cdot 10^{-3}$ mole) dans 200 ml de cette solution. Le reste sert à remplir le compartiment anodique ($pH = 1,22$). Le potentiel est fixé à $E = -1,15$ V. Après passage de 590 C (552 C = 4 Faraday) l'électrolyse est arrêtée ($i < 4$ mA). L'acétonitrile est évaporé. Le solide qui précipite est lavé à l'eau et séché. On obtient 275 mg de triméthyl-5,9,9,2*H*,8*H*-benzopyranno-1-[4,3-*d*]-imidazole-2 (**5a**), rendement 83%, $F = 234-236^\circ$.

Electrolyse de **3b** en milieu acide: Préparation de **5b**.

L'électrolyse est conduite de façon analogue à partir d'une solution contenant 75 ml d'acétonitrile, 25 ml d'acide sulfurique 1 *M* et 150 ml d'eau. On dissout 340 mg de **3b** ($1,3 \cdot 10^{-3}$ mole) dans 200 ml de cette solution ($pH = 1,17$) $E = -1,15$ V. Après passage de 517 C (506 C = 4 F) l'électrolyse est arrêtée. L'acétonitrile est évaporé sous pression réduite. Un précipité blanc apparaît. Il est lavé à l'eau et séché à l'air pour donner 220 mg de tétraméthyl-1,5,9,9,2*H*,8*H*-benzopyranno-1-[4,3-*d*]-imidazole-2 (**5b**), rendement 68% $F = 236-238^\circ$.

Réduction électrochimique de **6a** en milieu basique: Préparation de **10a**.

On prépare 250 ml de solution contenant 125 ml d'acétonitrile, 25 ml de soude 1 *M* et 100 ml d'eau ($pH = 13,20$). On dissout 620 mg de **6a** ($2,75 \cdot 10^{-3}$ mole) dans 200 ml de cette solution. $E = -1,20$ V. Après passage de 540 coulombs ($2F = 570$ C) l'intensité est voisine de 2 mA. L'électrolyse est arrêtée. L'acétonitrile est évaporé. Un solide précipite.

Il est filtré, lavé à l'eau et séché. On obtient 490 mg de dihydro-1,10a-triméthyl-6,10,10,9*H*-benzopyranno-1-[4,3-*e*]-*as*-triazine (**10a**), rendement 79%, $F = 165-167^\circ$.

Electrolyse de **6a** en milieu neutre au niveau du second palier: Préparation de **11a**.

On prépare 250 ml de solution à partir de 75 ml d'acétonitrile, 50 ml d'acide phosphorique 0,5 *M*, 30 ml de soude 1 *M* et 95 ml d'eau ($pH = 6,45$). Le compartiment cathodique contient 450 mg de **6a** ($\sim 2 \cdot 10^{-3}$ mole) partiellement dissous dans 200 ml de cette solution. On fixe le potentiel à $E = -1,55$ V. L'électrolyse est arrêtée après passage de 850 C ($4F = 772$ C). L'acétonitrile est évaporé. Un solide blanc précipite. Il est lavé à l'eau et séché. On obtient 295 mg de triméthyl-5,9,9,8*H*-benzopyranno-1-[4,3-*d*]-imidazole (**11a**), rendement 69%, $F = 132-134^\circ$.

Réduction électrochimique de **6b** en milieu basique: Préparation de **10b**.

L'électrolyse est conduite comme précédemment à partir d'une solution contenant 125 ml d'acétonitrile, 25 ml de soude 1 *M* et 100 ml d'eau. On dissout partiellement 682 mg de **6b** ($2,5 \cdot 10^{-3}$ mole) dans 200 ml de cette solution, $E = -1,25$ V. Après passage de 517 C ($2F = 482$ C) l'intensité est inférieure à 2 mA. L'électrolyse est arrêtée. Après évaporation du solvant on récupère 450 mg de dihydro-1,10a-méthylthio-3-triméthyl-6,10,10,9*H*-benzopyranno-1-[4,3-*e*]-*as*-triazine (**10b**), rendement 66%, $F = 147-149^\circ$.

Electrolyse de **10b** en milieu acide: Préparation de **11b**.

On prépare 250 ml d'une solution contenant 125 ml d'acétonitrile, 50 ml d'acide phosphorique 0,5 *M*, 11 ml de soude 1 *M* et 64 ml d'eau. Dans 200 ml de cette solution sont dissout 440 mg ($1,6 \cdot 10^{-3}$ mole) de **10b**, $pH = 2,50$. Le potentiel est fixé à $E = -1,1$ V. Après passage de 350 C ($2F = 308$ C) le courant a une intensité négligeable. L'électrolyse est arrêtée et l'acétonitrile évaporé. On ajoute à la solution 1 g d'hydrogénécarbonate de sodium. Un précipité blanc apparaît. Il est lavé et séché. On obtient 310 mg de méthylthio-2 triméthyl-5,9,9,8*H*-benzopyranno-1-[3,4-*d*]-imidazole (**11b**), rendement 74%, $F = 106-108^\circ$; spectre de masse: *m/e* (abondance relative) 260 (16, M^+), 246 (10), 245 (100), 230 (15), 203 (2), 115 (5), 91 (7).

Electrolyse de **7** en milieu basique: Préparation de **12**.

L'électrolyse est conduite de façon analogue à partir d'une solution contenant 82,5 ml d'acétonitrile, 25 ml de soude 1 *M* et 142,5 ml d'eau. On dissout 400 mg ($1,76 \cdot 10^{-3}$ mole) de **7** dans 200 ml de cette solution, ($pH = 13,31$), $E = -1,20$ V. L'électrolyse est arrêtée ($i < 1$ mA) après passage de 345 C (340 C = 2 F). Au cours de l'électrolyse un solide blanc a précipité. Le solvant est évaporé sous pression réduite. On récupère 275 mg de dihydro-1,10a triméthyl-6,10,10,9*H*-benzopyranno-1-[3,4-*e*]-*as*-triazine (**12**), rendement 68%, $F = 169-171^\circ$.

Electrolyse de **7** en milieu neutre au niveau du second palier: Préparation de **11a**.

L'électrolyse est réalisée comme précédemment à partir d'une solution contenant 82,5 ml d'acétonitrile, 50 ml d'acide phosphorique 0,5 *M*, 30 ml de soude 1 *M* et 95 ml d'eau ($pH = 6,53$). Le compartiment cathodique contient 350 mg de **7** ($1,54 \cdot 10^{-3}$ mole) dans 200 ml de cette solution, $E = -1,55$ V. L'électrolyse est arrêtée après passage de 870 C. Après évaporation de l'acétonitrile, un solide blanc précipite. Il est lavé à l'eau et séché. On obtient 183 mg de triméthyl-5,9,9,8*H*-benzopyranno-1-[4,3-*d*]-imidazole (**11a**), rendement 55%, $F = 133-134^\circ$; spectre de masse: *m/e* (abondance relative) 214 (13, M^+), 199 (70), 149 (100).

Electrolyse de **12** en milieu acide: Préparation de **13**.

On prépare une solution contenant 87,5 ml d'acétonitrile, 50 ml d'acide phosphorique 0,5 *M*, 21,5 ml de soude 1 *M* et 91 ml d'eau. Dans 200 ml de cette solution, on dissout 468 mg ($2 \cdot 10^{-3}$ mole) de **12**, $E = -1,20$ V. Quelques gouttes d'acide phosphorique 0,5 *M* sont ajoutées en cours d'électrolyse pour maintenir le pH sensiblement constant. L'électrolyse est arrêtée après passage de 708 C. Le produit qui a précipité

durant l'électrolyse est lavé à l'eau puis séché. On récupère ainsi 182 mg de tétrahydro-1,4,4a,10a-triméthyl-6,10,10,9*H*-benzopyranno-1-[3,4-*e*]-*as*-triazine (**13**), rendement 39% F = 154-156°.

BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- [1] N. Vinot et P. Maitte, *J. Heterocyclic Chem.*, **22**, 33 (1985).
- [2] N. Vinot et P. Maitte, *J. Heterocyclic Chem.*, sous presse.
- [3] J. Pinson, J. P. M'Packo, N. Vinot, J. Armand et P. Bassinet, *Can. J. Chem.*, **50**, 1581 (1972).
- [4] R. Metzke et G. Scherowsky, *Chem. Ber.*, **92**, 2481 (1959).
- [5] J. Daunis et C. Pigière, *Bull. Soc. Chim. France*, 2493 (1973).
- [6] C. M. Atkinson et M. D. Cossey, *J. Chem. Soc.*, 1628 (1963).
- [7] T. Sasaki, K. Minamoto et K. Harada, *J. Org. Chem.*, **45**, 4587 (1980).

[8] A. Ibrahim El Sabai, S. A. Shams El Dine, S. G. Soliman Farid, M. Labouta Ibrahim, *Z. Naturforsch.*, **33B**, 1503 (1978).

[9] H. Lund, *Acta Chem. Scand.*, **13**, 249 (1959).

English Summary.

Electrochemical reduction of [1]benzopyranno[4,3-*e*]-*as*-triazinones gives 1,4-dihydro derivatives which can either rearrange into 4,4a-dihydro compounds or be reduced with ring contraction into benzopyrannimidazolones. The reaction of Grignard reagents on benzopyrannotriazines leads to a reduction in $-\alpha$ position of the benzene ring (4,4a-dihydro). Electrochemical reduction gives the 1,4-dihydro derivative which rearrange into the 1,10a-dihydro compound. The 1,4-dihydro derivatives are reduced with triazine ring contraction to give benzopyrannimidazoles. Dihydro-1,10a compounds can be reduced into imidazoles or into tetrahydro derivatives.