

Nicole Vinot et Pierre Maitte\*

Laboratoire de Chimie des Hétérocycles, Bâtiment F, 4, Place Jussieu,  
75230 Paris Cedex 05, France  
Reçu le 7 Mai 1985

Par des réactions de substitution sur le carbonyle des benzopyranno-1 *as*-triazinones **1** et **2** il est facile de préparer les chloro, hydrazino et aminobenzopyranno-1 *as*-triazines. Ces composés, par condensation avec les acides ou les cétones  $\alpha$ -bromées, ont permis la synthèse de triazolo et imidazolobenzopyranno-1 *as*-triazines **9**, **10**, **17**, **18**. Enfin la réaction classique du nitrite de sodium sur les hydrazinotriazines donne les tétrazolotriazines **13**, **14**.

*J. Heterocyclic Chem.*, **23**, 721 (1986).

Un certain nombre d'antibiotiques tels que la toxoflavine, la fervenuline, le MSD-92 [1] possèdent un noyau triazine accolé à un hétérocycle polyazoté. Des triazines substituées en -3 semblent avoir des propriétés pharmacologiques qui n'ont pas conduit à exploitation [2]. Enfin, des triazolotriazines possèdent des propriétés herbicides [3]. Il était donc intéressant à partir des nouveaux composés que sont les benzopyrannotriazines **1** et **2** de préparer des systèmes plus condensés et en particulier, des molécules ayant plusieurs hétérocycles azotés accolés.

Dans un mémoire précédent [4] nous avons décrit la préparation, à partir de la triméthyl-2,2,6 chromanedione-3,4 et du chlorhydrate de semicarbazide, des deux triméthyl-6,10,10 benzopyranno-1 *as*-triazinones (**1**) et (**2**). Par une suite de substitutions sur le carbonyle, il est possible d'avoir accès à des triazines fonctionnalisées, telles que les amino et hydrazino *as*-triazines. Ces composés, par action d' $\alpha$ -bromocétones, d'acides organiques ou du nitrite de sodium, se cyclisent et donnent ainsi accès à de nouveaux produits possédant l'accolement d'un hétérocycle polyazoté à cinq chaînons sur le cycle benzopyrannotriazine.

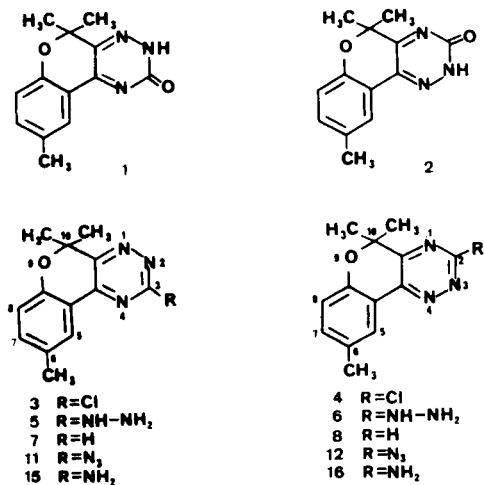


Schéma 1

Tous les composés préparés sont issus des deux chlorotriazines **3** et **4** facilement accessibles par action de l'oxychlorure de phosphore sur les triazinones **1** et **2**. Si la chlorotriazine **3** peut être obtenue à l'état pur, il n'en est pas de même de l'isomère **4**. En effet, la triazinone **2** de départ est toujours accompagnée d'environ 25% de **1** qu'il est impossible d'éliminer [4]. Les réactions décrites à partir de **4** ont donc été effectuées sur le mélange des deux chlorotriazines, ce qui conduit à avoir un pourcentage plus ou moins important de l'isomère indésirable, mais qui cette fois, peut être éliminé dans certains cas par recristallisation.

#### I - Synthèses à partir des hydrazino *as*-triazines.

Par action de l'hydrate d'hydrazine sur les chlorotriazines **3** et **4**, il est possible de préparer, avec d'excellents rendements, les hydrazinotriazines **5** et **6**, chacun des isomères étant accessible à l'état pur.

L'action du sulfate cuivrique, en solution aqueuse, sur chacune des hydrazinotriazines, donne un moyen d'accès aux triazines **7** et **8** ne possédant pas de fonction en position 2 ou 3 du cycle triazinique [5].

Une synthèse directe des triazines, à partir des  $\alpha$ -dicétones et des amidrazones a été mise au point et développée par Neunhoeffer et son équipe [6]. Cette méthode de préparation n'est pas ambiguë si la dicétone est symétrique, mais dans le cas de la triméthyl-2,2,6 chromanedione-3,4, on peut s'attendre à avoir un mélange des triazines **7** et **8**. En fait, la réaction de la formamidrazone sur la triméthylchromanedione ne donne que la triazine **8**, avec un rendement dépassant 50%.

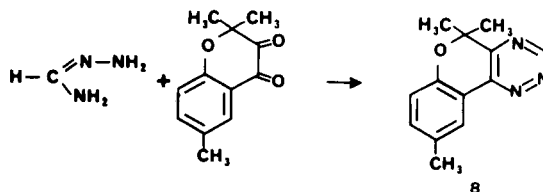


Schéma 2

Tableau

Composé	Formule brute	Analyse élémentaire			Solvant [b]	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C (singulet)	CH <sub>3</sub> (singulet)	Spectres rnm H' δ ppm			H
		Calculé/Trouvé						H <sub>s</sub> ou H <sub>1,2</sub> [d] (doublet)	H <sub>7</sub> ou H <sub>10</sub> [d] (doublet de doublet)	H <sub>8</sub> ou H <sub>9</sub> [d] (doublet)	
		C	H	N							
<b>3</b>	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>3</sub> O [a]	59,66	4,59	16,06	A	1,82	2,36	8,00	7,36	6,90	
		59,43	4,73	16,34							
<b>4</b>	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> CLN <sub>3</sub> O	60,68	5,88	27,22	A	1,72	2,40	8,17	7,30	6,91	
		60,68	5,78	27,26							
<b>5</b>	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>5</sub> O	60,68	5,88	27,22	A	1,78	2,35	7,92	7,25	6,88	
		60,46	5,70	27,42							
<b>6</b>	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>5</sub> O	60,68	5,88	27,22	A	1,71	2,38	7,75	7,34	6,97	
		60,46	5,70	27,42							
<b>7</b>	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O	68,70	5,77	18,49	A	1,81	2,36	8,04	7,31	6,88	
		68,44	6,03	18,70							
<b>8</b>	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O	68,70	5,77	18,49	A	1,70	2,39	8,20	7,25	6,89	
		68,83	5,89	18,52							
<b>9</b>	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O	62,91	4,90	26,20	B	1,84	2,38	8,09	7,50	6,98	
		62,54	4,80	26,31							
<b>10</b>	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O	62,91	4,90	26,20	A	1,80	2,37	7,90	7,30	6,96	
		62,99	4,96	26,12							
<b>13</b>	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>6</sub> O	58,20	4,51	31,33	B	1,91	2,42	8,15	7,48	7,00	
		58,06	4,79	31,53							
<b>14</b>	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>6</sub> O	58,20	4,51	31,33	B	1,87	2,42	8,03	7,43	7,00	
		58,48	4,46	31,56							
<b>15</b>	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O	64,44	5,82	23,13	B	1,77	2,39	7,98	7,58	7,00	
		64,50	5,63	23,10							
<b>16</b>	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O	64,44	5,82	23,13	B	1,73	2,36	7,75	7,37	6,95	
		64,60	5,81	23,18							
<b>17</b>	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O	73,66	5,30	16,36	A	1,78	2,38	7,12 à 7,60 [c]		6,90	
		73,61	5,27	16,33				7,98 à 8,27			
<b>18</b>	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O	73,66	5,30	16,36	B	1,80	2,42	7,30 à 8,00 [c]		7,00	
		73,72	5,32	16,29							

[a] Cl: calculé: 13,55, trouvé: 12,95. [b] A = deutériochloroforme; B = deutériochloroforme + acide trifluoroacétique. [c] Massifs de 7 protons correspondant au phényl en 3 ou en 4 et à H<sub>10</sub> et H<sub>12</sub>. [d] J<sub>H<sub>7</sub>-H<sub>8</sub></sub> ou J<sub>H<sub>9</sub>-H<sub>10</sub></sub> = 9 Hz; J<sub>H<sub>5</sub>-H<sub>7</sub></sub> ou J<sub>H<sub>10</sub>-H<sub>12</sub></sub> = 2 Hz.

Cette sélectivité avait d'ailleurs déjà été observée dans le cas des arylglyoxals: ils ne fournissent qu'un seul isomère, qui est toujours l'aryl-5 triazine. Pour les dicétones non symétriques, les résultats sont généralement plus complexes et des mélanges des deux isomères possibles sont souvent obtenus en proportions variables [6].

Par reflux dans l'acide formique, les hydrazinotriazines **5** et **6** se cyclisent en benzopyrannotriazolotriazines **9** et **10**. A priori, cette cyclisation pourrait se faire sur l'azote en 2 ou en 4. Une synthèse faite à partir du chlorhydrate de diamino-3,4-4*H*-triazole et de la triméthylchromanone, selon la méthode décrite par Trust [7], permet de lever l'ambiguïté. En effet, cette réaction donne uniquement le composé de structure **10**, avec un rendement qui ne dépasse pas 30%. Nos résultats sont en accord avec ceux de Daunis [8] et confirmés par Nishigaki [9] qui a travaillé sur des molécules plus complexes.

Il est possible, à partir des hydrazinotriazines **5** et **6**, de préparer les benzopyrannotétrazolotriazines **13** et **14** par action du nitrite de sodium. Cette synthèse se fait par l'intermédiaire des azides correspondants **11** et **12** dont l'existence est mise en évidence par spectroscopie infra-rouge. La présence d'une bande intense à 2140 cm<sup>-1</sup> est caractéristique de cette fonction. Ces azides se cyclisent très facilement en tétrazolotriazines **13** et **14**, par chauffage de quelques minutes au reflux de l'éthanol. Nous avons attribué les structures de nos composés par comparaison avec les produits préparés dans la même série d'hétérocycles [10].

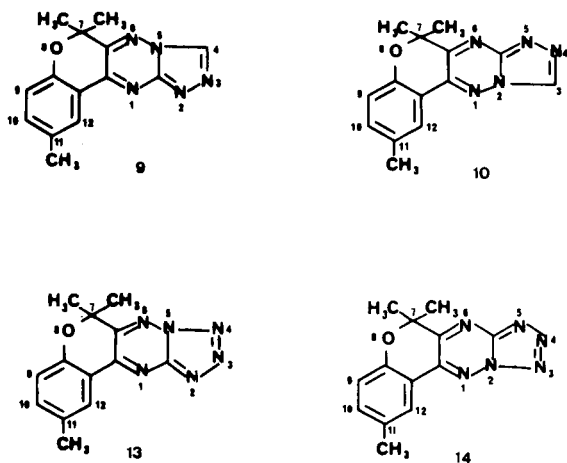


Schéma 3

## II - Synthèses à partir des aminotriazines.

Deux voies s'offrent pour la préparation des aminotriazines: la substitution par l'ammoniac à partir des chlorotriazines et la condensation d'un composé  $\alpha$ -dicarbonylé avec le carbonate d'aminoguanidine.

Par action de l'ammoniac, en solution alcoolique sur les chlorotriazines **3** et **4**, on peut préparer les deux aminotriazines **15** et **16** avec de bons rendements. Cette préparation permet d'obtenir l'amine **15** à l'état pur mais son isomère **16** contient toujours environ 25% de **15** qu'il est impossible d'éliminer du mélange.

En milieu acétique, la triméthyl-2,2,6 chromannedione-3,4 se condense avec le carbonate d'aminoguanidine pour donner un mélange des deux aminotriazines **15** et **16** dans des proportions de 35-65. Si la réaction est effectuée en présence d'un excès de soude aqueuse à 30%, il ne se forme que **16** avec un rendement de 23%. Dans l'éthanol, au contraire, seul **15** se forme et le rendement de la réaction dépasse 65%. Ces résultats concernant la sélectivité de la réaction sont en accord avec ceux observés par Daunis [11] et par Elvidge [12] dans la condensation du carbonate ou du chlorhydrate d'aminoguanidine avec les phényl et méthylglyoxals.

La structure des deux aminotriazines préparées est confirmée par leur désamination qui donne les triazinones **1** et **2** facilement identifiables par leurs spectres rmn.

La condensation des  $\alpha$ -bromocétones sur les aminotriazines conduit à des imidazolotriazines. Cette réaction a fait l'objet d'un certain nombre de travaux: les composés formés ont une fluorescence souvent très intense, et présentent un intérêt en optique laser [13].

Par action de l' $\alpha$ -bromoacétophénone respectivement sur les aminotriazines **15** et **16** il se forme, dans de bonnes conditions, les benzopyrannimidazolotriazines **17** et **18**. Le composé **17** présente une fluorescence verte très intense alors que **18** est relativement peu fluorescent.

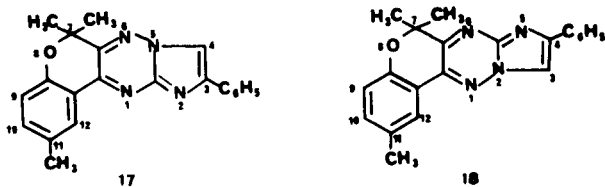


Schéma 4

## III - Conclusion.

Cette étude de quelques réactions de substitution à partir de deux benzopyrannotriazinones conduit à la préparation d'hétérocycles polyazotés présentant un type d'acolement nouveau.

De plus, la condensation de la triméthyl-2,2,6 chromannedione-3,4 avec des composés comportant deux fonctions

du type amine permet, en choisissant les conditions opératoires, d'obtenir dans bien des cas un seul des deux isomères possibles. Ce type de condensation évite de préparer les triazinones: on a vu que les réactions faites à partir de **2** non purifiable conduisent à des mélanges.

La plus ou moins grande sélectivité de cette condensation de la triméthylchromannedione avec les diamines peut s'expliquer en considérant la différence de réactivité des deux fonctions carbonylées et aminées. Dans la majorité des cas le  $-NH_2$  le plus réactif de la diamine ou composé apparenté est bloqué sous forme de sel, si bien que la fonction amine restée libre va se condenser avec le carbonyle en position -3 qui est le plus réactif. Ceci conduit à des composés tels que **8**, **10** et **16** exclusivement ou en majorité. Dans le cas où les deux groupes  $-NH_2$  sont libres, il y a bien inversion du sens de la condensation, et des composés du type **15** sont alors obtenus.

## PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion ont été pris soit au banc Kofler, soit en capillaire sur appareil Büchi. Les analyses ont été effectuées au laboratoire de Microanalyse de l'Université Pierre et Marie Curie. Les spectres ir, rmn et de masse ont été enregistrés respectivement sur appareils Beckman IR 20, Varian A 60 et AEI MS 30.

Les caractéristiques des produits préparés sont résumées dans le tableau.

Chloro-3 triméthyl-6,10,10 9H-benzopyranno-1-[4,3-e]-as-triazine (**3**).

On dissout 6,4 g ( $2,6 \cdot 10^{-2}$  moles) de triazinone **1** dans 85 ml d'oxychlorure de phosphore et 1 ml de pyridine. On chauffe au bain-marie, avec agitation, jusqu'à cessation de dégagement gazeux ce qui nécessite environ 3 heures. Après refroidissement l'excès d'oxychlorure de phosphore est éliminé sous vide. Le résidu solide est versé dans un excès d'eau. Le rendement est de 74%,  $F = 143^\circ$  (éthanol).

Chloro-2-triméthyl-6,10,10 9H-benzopyranno-1-[3,4-e]-as-triazine (**4**).

Ce composé est préparé à partir du mélange de **2** + **1**, par le mode opératoire décrit précédemment, avec un rendement global de 66%. Ce produit contient environ 15% de **3** non séparable.

Hydrazino-3 triméthyl-6,10,10 9H-benzopyranno-1-[4,3-e]-as-triazine (**5**).

On dissout 2,61 g ( $10^{-2}$  mole) de chlorotriazine **3** dans 65 ml d'éthanol à 95%. On ajoute 5,2 ml d'hydrate d'hydrazine à 98% et on porte au reflux, avec agitation, pendant 1 heure. Par refroidissement il précipite un solide jaune avec un rendement de 89%,  $F = 165^\circ$  (éthanol); ir (bromoforme):  $\nu \text{ cm}^{-1}$  3320 ( $NH-NH_2$ ).

Hydrazino-2 triméthyl-6,10,10 9H-benzopyranno-1-[3,4-e]-as-triazine (**6**).

Ce solide jaune est préparé à partir de **4** + **3** par le mode opératoire précédent. Par recristallisation dans l'éthanol, **6** se sépare à l'état pur avec un rendement de 75%,  $F = 185^\circ$ ; ir (bromoforme):  $\nu \text{ cm}^{-1}$  3420-3220 ( $NH-NH_2$ ).

Triméthyl-6,10,10 9H-benzopyranno-1-[4,3-e]-as-triazine (**7**).

On dissout 0,5 g ( $1,95 \cdot 10^{-3}$  moles) d'hydrazinotriazine **5** dans 5 ml d'acide acétique et 20 ml d'eau. On ajoute une solution de 1 g ( $4 \cdot 10^{-3}$  moles) de sulfate de cuivre dans 10 ml d'eau. Le mélange verdâtre est porté 1 heure au reflux, avec agitation. Après refroidissement on ajoute une solution de soude à 10% jusqu'à basicité. On extrait à l'éther et on sèche la solution étherée sur sulfate de sodium. Le résidu obtenu après élimination du solvant est purifié par sublimation sous vide. Le rendement en solide jaune pâle est de 61%,  $F = 112^\circ$ ; spectre de masse: m/e

(abondance relative) 227 (33 M<sup>+</sup>), 212 (83), 149 (100), 112 (42), 84 (42).

Triméthyl-6,10,10 9*H*-benzopyranno-1-[3,4-*e*]-*as*-triazine (**8**).

Cette triazine peut être préparée:

a) à partir de l'hydrazine **6** avec un rendement du 58%, F = 86° (sublimation sous vide),

b) à partir de la triméthyl-2,2,6 chromannedione-3,4: à une solution agitée de 0,51 g (4,9.10<sup>-3</sup> moles) d'acétate de formamidine dans 6 ml de méthanol anhydre, on ajoute 0,24 ml d'hydrazine anhydre dans 2 ml de méthanol anhydre. On agite 5 minutes à température ambiante. On verse cette solution dans 1 g (4,9.10<sup>-3</sup> moles) de triméthyl-2,2,6 chromannedione-3,4 dissoute dans 6 ml de méthanol anhydre, on ajoute 0,7 ml de triéthylamine. On laisse en contact à température ambiante, pendant 24 heures. Après élimination du solvant sous vide, le résidu est dissous dans le chloroforme, la solution est lavée à la soude 1*M*. Le produit est sublimé sous vide après élimination du solvant. Le rendement est de 54%.

Triméthyl-7,7,11 8*H*-benzopyranno-1-[4,3-*e*]-triazolo-[4,3-*b*]-*as*-triazine (**9**).

On porte 5 heures au reflux une solution de 0,5 g (1,9.10<sup>-3</sup> moles) d'hydrazinotriazine **5** dans 10 ml d'acide formique à 90%. Après refroidissement on verse dans un excès d'eau, il précipite un solide jaune avec un rendement de 75%, F = 227° (éthanol).

Triméthyl-7,7,11 8*H*-benzopyranno-1-[3,4-*e*]-triazolo-[4,3-*b*]-*as*-triazine (**10**).

a) A partir de l'hydrazinotriazine **6**: elle est obtenue avec un rendement de 54% par le mode opératoire précédent, F = 232° (éthanol).

b) A partir de la triméthyl-2,2,6 chromannedione-3,4: on agite 1 heure, à température ambiante, un mélange de 0,62 g (4,9.10<sup>-3</sup> moles) de chlorhydrate de diamino-3,4 4*H* triazole [7] et de 1 g (4,9.10<sup>-3</sup> moles) de triméthyl-2,2,6 chromannedione-3,4 dans 5 ml d'acide acétique à 80%. On chauffe ensuite 4 heures au reflux. Après refroidissement, l'addition d'éther fait précipiter le produit avec un rendement de 32%.

Triméthyl-7,7,11 8*H*-benzopyranno-1-[4,3-*e*]-tétrazolo[1,5-*b*]-*as*-triazine (**13**).

On dissout 0,5 g (1,95.10<sup>-3</sup> moles) d'hydrazinotriazine **5** dans 7 ml d'une solution aqueuse d'acide acétique 2 *M*. On ajoute une solution de 0,3 g (4,35.10<sup>-3</sup> moles) de nitrite de sodium dans 3 ml d'eau. Il se forme immédiatement un précipité jaune. On agite 1 heure à température ambiante. Le spectre ir, du produit filtré, pris dans le bromoforme présente une bande intense à 2140 cm<sup>-1</sup> caractéristique de la fonction azide. Ce composé **11** est instable, il se transforme en tétrazole par ébullition dans l'éthanol avec un rendement de 79% calculé à partir de l'hydrazine **5**, F = 175° (éthanol); spectre de masse: m/e (abondance relative) 268 (27 M<sup>+</sup>), 212 (100), 197 (27), 185 (16), 172 (86), 115 (35).

Triméthyl-7,7,11 8*H*-benzopyranno-1-[3,4-*e*]-tétrazolo[1,5-*b*]-*as*-triazine (**14**).

Ce composé est préparé à partir de **6** selon le mode opératoire précédent. Le produit brut de la réaction correspond à l'azide **12** caractérisé par la présence, dans son spectre ir pris dans le bromoforme, d'une bande à 2140 cm<sup>-1</sup>. La cyclisation en tétrazole se fait par ébullition de quelques minutes dans l'éthanol. Le rendement est de 88% calculé à partir de l'hydrazine **6**, F = 198° (éthanol).

Amino-3 triméthyl-6,10,10 9*H*-benzopyranno-1-[4,3-*e*]-*as*-triazine (**15**).

a) A partir de la chloro-3 triazine **3**: on chauffe en autoclave pendant 6 heures, à 140°, une solution de 2 g (7,6.10<sup>-3</sup> moles) de **3** dans 100 ml de méthanol anhydre saturé d'ammoniac. Après refroidissement, on filtre le solide formé, le rendement est de 86%, F = 224° (éthanol); ir (bromoforme): ν cm<sup>-1</sup> 3460 et 3230 (NH<sub>2</sub>).

b) A partir du carbonate d'aminoguanidine: à 0,7 g (5,15.10<sup>-3</sup> moles) de carbonate d'aminoguanidine, on ajoute une solution d'acide chlorhydrique 2 *M* jusqu'à acidité. On verse dans ce mélange une solution de 1 g (4,9.10<sup>-3</sup> moles) de triméthyl-2,2,6 chromannedione-3,4 dans 15 ml

d'éthanol. Après 1 heure de reflux, on refroidit et on neutralise par une solution de soude à 10%. L'aminotriazine précipite avec un rendement de 67%.

Amino-2 triméthyl-6,10,10 9*H*-benzopyranno-1-[3,4-*e*]-*as*-triazine (**16**).

a) A partir du mélange des chlorotriazines **4** + **3**: le mode opératoire est identique à celui décrit pour la préparation de l'aminotriazine **15**. Le rendement global de la réaction est de 67% mais le composé obtenu contient environ 25% de l'isomère **15** qu'il est difficile d'éliminer totalement.

b) A partir du carbonate d'aminoguanidine en milieu acide acétique: on porte 3 heures au reflux une solution de 1 g (4,9.10<sup>-3</sup> moles) de triméthyl-2,2,6 chromannedione-3,4 et de 0,67 g (4,9.10<sup>-3</sup> moles) de carbonate d'aminoguanidine dans 10 ml d'acide acétique cristallisable. Après refroidissement, on verse dans un excès d'eau. Il précipite un solide jaune pâle, avec un rendement de 80%, constitué de 2/3 de **16** et 1/3 de **15**.

c) A partir du carbonate d'aminoguanidine en milieu basique: on dissout 1 g (4,9.10<sup>-3</sup> moles) de triméthyl-2,2,6 chromannedione-3,4 dans 15 ml d'éthanol. On ajoute 3 ml de soude à 30% et ensuite 0,7 g (5,15.10<sup>-3</sup> moles) de carbonate d'aminoguanidine préalablement transformé en chlorhydrate par addition de la quantité nécessaire d'acide chlorhydrique 2 *M*. On porte ce mélange 1 heure au reflux. Après refroidissement, on verse dans un excès d'eau, il précipite un solide avec un rendement de 23%, F = 224° (éthanol); ir (bromoforme): ν cm<sup>-1</sup> 3420 et 3240 (NH<sub>2</sub>). Ce composé est l'aminotriazine **16** exempt de son isomère **15**.

d) Hydrolyse du mélange obtenu par la méthode b): on porte 8 heures au reflux 0,2 g du mélange des aminotriazines dans 10 ml de solution de soude à 10%. Après refroidissement, on filtre le solide restant. Le filtrat est acidifié par une solution d'acide sulfurique à 5%. Le précipité jaune pâle formé est constitué du mélange des triazinones **1** et **2** dans les proportions 1/3-2/3 d'après l'intégration des signaux caractéristiques du spectre rmn H<sup>1</sup> [4].

Phényl-3 triméthyl-7,7,11 8*H*-benzopyranno-1-[4,3-*e*]imidazolo[1,2-*b*]-*as*-triazine (**17**).

On porte 2 heures au reflux, un mélange de 0,48 g (2.10<sup>-3</sup> moles) d'aminotriazine **15**, de 0,42 g (2,1.10<sup>-3</sup> moles) d'α-bromoacétophénone fraîchement distillée et de 0,17 g (2.10<sup>-3</sup> moles) de bicarbonate de sodium dans 20 ml d'éthanol absolu. Après refroidissement, il se dépose un solide orange présentant une intense fluorescence verte en solution dans les solvants organiques. Le rendement est de 79%, F = 184° (éthanol); spectre de masse m/e (abondance relative): 342 (49 M<sup>+</sup>), 327 (100), 300 (38), 149 (11), 77 (12).

Phényl-4 triméthyl-7,7,11 8*H*-benzopyranno-1-[3,4-*e*]imidazolo[1,2-*b*]-*as*-triazine (**18**).

Ce composé est préparé, avec un rendement de 77%, par le procédé décrit ci-dessus. C'est un solide jaune présentant une faible fluorescence verte dans les solvants organiques, F = 259° (éthanol).

## BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

[1] C. D. Daves Jr, R. K. Robins et C. C. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3904 (1961); *J. Org. Chem.*, **26**, 5256 (1961); H. E. Latusan et W. Berends, *Biophys. Acta*, **52**, 502 (1961); E. C. Taylor et F. Sownski, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 2143 (1969).

[2] T. Zsolnai, *Biochem. Pharmacol.*, **11**, 995 (1962); *Chem. Abstr.*, **58**, 837 (1963); P. Mantegazza, R. Tommasini, R. Fusco et S. Rossi, *Arch. Int. Pharmacodyn.*, **95**, 123 (1953); *Chem. Abstr.*, **48**, 3548 (1954).

[3] K. Dickore et L. Eue, Brevet allemand 1.965.739 (8 Juillet 1971); *Chem. Abstr.*, **75**, 129842 (1971); M. Jautelat, K. Key et L. Eue, Brevet allemand 2.236.340 (7 Février 1974); *Chem. Abstr.*, **80**, 108585 (1974).

[4] N. Vinot et P. Maitte, *J. Heterocyclic Chem.*, **22**, 33 (1985).

[5] P. V. Laakso, R. Robinson et H. P. Vandrewala, *Tetrahedron*, **1**, 103 (1957).

[6] E. Neunhoeffer et P. F. Wiley, "The Chemistry of Heterocyclic

Compounds'', Vol. **33**, 1978, J. Wiley, New-York et références citées.

[7] R. I. Trust, J. D. Albright, F. M. Lovell et N. A. Perkinson, *J. Heterocyclic Chem.*, **16**, 1393 (1979).

[8] J. Daunis, H. Lopez et G. Maury, *J. Org. Chem.*, **42**, 1018 (1977), J. Daunis, R. Jacquier et P. Viallefont, *Bull. Soc. Chim. France*, 2492 (1969).

[9] S. Nishigaki, M. Ichiba et K. Senga, *J. Org. Chem.*, **48**, 1628 (1983).

[10] M. M. Goodmann, J. L. Atwood, R. Carlin, W. Hunter et W. W. Paudler, *J. Org. Chem.*, **41**, 2860 (1976); G. Hajòs, A. Messmer, A. Neszmélyi et L. Párkány, *J. Org. Chem.*, **49**, 3199 (1984).

[11] J. Daunis, R. Jacquier et P. Viallefont, *Bull. Soc. Chim. France*, 3675 (1969).

[12] J. A. Elvidge, G. T. Newbold, I. R. Senciall et T. G. Symes, *J. Chem. Soc.*, 4157 (1964).

[13] M. V. Povstyanoi, V. P. Kruglenko, M. P. Kochergin, *Ukr. Khim. Zh.*, **42**, 1166 (1976); *Chem. Abstr.* **86** 89770x (1977); H. Beyer, A. Hetzheim, H. Honeck, D. L. Ling et T. Pyl, *Chem. Ber.*, **101**, 3151 (1968); A. Hetzheim, M. Pusch et H. Beyer, *ibid.*, **103**, 3533, (1970); R. Fusco et S. Rossi, *Rend. Ist. lombardo Sci. Lettere Part. I Cl. Sci. mat. natur.*, **88**, 194 (1955); *Chem. Abstr.*, **50**, 10743 (1956); B. Mariani et E. Sgarbi, *Chim. Ind. (Milano)*, **46**, 630 (1964); *Chem. Abstr.*, **61** 12117 (1964).

English Summary.

From benzopyranno-1-as-triazinones **1** and **2**, chloro, hydrazino and aminobenzopyranno-1-as-triazines have easily been prepared by transformation of the carbonyl function. These compounds lead to triazolo and imidazolobenzopyranno-1-as-triazines by reaction with acids or  $\alpha$ -bromoketones. Tetrazolotriazines have been obtained by reaction of sodium nitrite with hydrazinotriazines.