

Réductions chimique et électrochimique de 5*H*-benzopyranno[1][4,3-*d*]pyrimidines

Christian Bellec, Marie-Claude Bellassoued-Fargeau, Bernadette Graffe,
Marie-Claude Sacquet et Pierre Maitte

Laboratoire de Chimie des Hétérocycles, Université Pierre et Marie Curie, 4, Place Jussieu,
75252 Paris Cedex 05, - France

Reçu le 11 Avril 1989

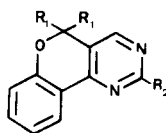
La réduction chimique par l'aluminohydruure de lithium des 5*H*-benzopyranno[1][4,3-*d*]pyrimidines conduit aux dérivés dihydrogénés en position-3,4. L'étude électrochimique par polarographie met en évidence deux vagues cathodiques monoélectroniques en milieu acide. En milieu neutre ou basique une seule vague biélectronique est observée pour les composés substitués sur le noyau pyrimidine tandis que deux vagues biélectroniques sont présentes lorsque l'hétérocycle azoté n'est pas substitué. Dans tous les cas les électrolyses préparatives à potentiel contrôlé fournissent un hydrodimère de jonction en position 4,4'.

J. Heterocyclic Chem., **27**, 551 (1990).

La réduction électrochimique des pyrimidines simples a été effectuée dès 1962 par Smith et Elving [1,2]. Plusieurs publications postérieures précisent le comportement de ces composés [3-7] mais les produits de réduction, caractérisés par des méthodes spectroscopiques, n'ont pas été isolés. Cette lacune a été comblée assez récemment par Martigny et Lund [8]. Ces derniers auteurs se sont également intéressés à la réduction électrochimique des quinazolines (benzopyrimidines) [9,10]. Par contre, à notre connaissance, aucune étude d'hétérocycles fusionnés plus complexes possédant le noyau pyrimidine n'a été entreprise.

Dans le cadre d'une étude plus complète de la réactivité des 5*H*-benzopyranno[1][4,3-*d*]pyrimidines actuellement en cours, nous décrivons dans ce mémoire les réductions chimique et électrochimique des hétérocycles **1-4** synthétisés au laboratoire [11] (Schéma 1).

Schéma 1



1 : $R_1 = R_2 = H$

3 : $R_1 = R_2 = CH_3$

2 : $R_1 = H$; $R_2 = CH_3$

4 : $R_1 = H$; $R_2 = C_6H_5$

Réduction chimique des benzopyrannopyrimidines **1-4**.

Quelques réductions chimiques de pyrimidines simples sont décrites dans la littérature. L'hydrogénation catalytique sur charbon palladié à 10% dans l'acide chlorhydrique conduit aux chlorhydrates des dérivés tétrahydrogénés [12,13]. La réduction par le borohydruure de sodium de dérivés dihydro *N*-substitués par un groupe phényle conduit également aux dérivés tétrahydrogénés, qui subissent ensuite une ouverture du cycle [14]. La réduction par l'aluminohydruure de lithium de diphenyl-4,6 pyrimidines conduit aux dihydro-1,2 pyrimidines en équilibre avec les

dihydro-2,5 pyrimidines [15].

La réduction des quinazolines par le borohydruure de sodium conduit aux dérivés dihydrogénés-3,4 dans l'eau, et aux dérivés tétrahydrogénés-1,2,3,4 dans le méthanol [16]. La même réaction, faite en présence d'acide trifluoroacétique dans le tétrahydrofurane, donne des dihydro-1,2 quinazolines [17].

Dans notre cas les benzopyrannopyrimidines **1, 2, 3 et 4** résistent aussi bien à la réduction chimique par le borohydruure de sodium dans l'éthanol qu'à l'hydrogénation catalytique sur charbon palladié à 5% dans le méthanol; le produit de départ est toujours retrouvé inchangé.

Par contre, la réduction de ces mêmes composés par l'aluminohydruure de lithium dans le tétrahydrofurane conduit aux dérivés **5, 6, 7 et 8** dihydrogénés en position-3,4. Leurs spectres de 1H sont reportés dans le tableau 1.

Etude électrochimique des benzopyrannopyrimidines **1-4**.

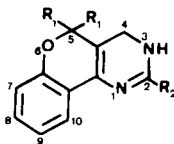
Les benzopyrannopyrimidines **1-4** ont des comportements électrochimiques très proches. L'étude polarographique de base a donc été effectuée sur le composé **2**, puis étendue aux autres composés **1, 3 et 4**.

Comportement polarographique.

Pour les benzopyrannopyrimidines **1-3** en solution hydroorganique ($c = 10^{-3}$ mol. l^{-1} ; méthanol 50%) on observe entre *pH* 1 et 4 deux vagues cathodiques, chacune de hauteur voisine de $1 e^-$ par molécule.

Le potentiel de demi-vague de la première vague varie linéairement avec le *pH*, tandis que celui de la seconde reste pratiquement constant. Dans le cas du composé **2**, pour un *pH* inférieur à 2 on a $E_{1/2}(V) = -0,59-0,054 \text{ pH}$ alors que pour un *pH* compris entre 2 et 4, $E_{1/2}(V) = -0,46-0,110 \text{ pH}$. Pour le composé **1** lorsque $1 < \text{pH} < 4$, $E_{1/2}(V) = -0,53-0,090 \text{ pH}$. Le $E_{1/2}$ de la seconde vague monoélectronique est proche de $-1,00$ V pour **1** et $-1,05$ V pour **2 et 3** sur l'intervalle de *pH* 1-4. Au delà de *pH* 4-4,5,

Tableau 1
Spectre de rmn^1H des dérivés dihydrogénés **5**, **6**, **7** et **8**. Solvant deutériochloroforme.



	R ₁	R ₂	R ₁	R ₂	H-3	H-4	H-7 H-8 H-9	H-10
5	H	H	4, 58 (s)	7, 07 (s)	3, 60 [a]	3, 95 (s)	6, 60-7, 27 (m)	7, 50
6	H	CH ₃	4, 55 (s)	1, 96 (s)	5, 52 [a]	4, 01 (s)	6, 60-7, 30 (m)	7, 47
7	CH ₃	CH ₃	1, 35 (s)	1, 95 (s)	5, 24 [a]	4, 05 (s)	6, 60-7, 25 (m)	7, 48
8	H	C ₆ H ₅	4, 52 (s)	6, 50-7, 40 (m)	5, 10 [a]	3, 87 (s)		6, 50-7, 40 (m)

[a] Proton échangeable par l'eau lourde.

pour les pyrimidines **2** et **3** on ne note plus qu'une seule vague de hauteur proche de $2 e^-$ par molécule. Pour **2** par exemple, entre $p\text{H}$ 4,5 et 13, le potentiel de demi-vague varie selon $E_{1/2}(\text{V}) = -0,69-0,070 p\text{H}$. Par contre dans le cas de **1** une seconde vague de hauteur $2 e^-$ par molécule suit la première au delà de $p\text{H}$ 5. Les variations des $E_{1/2}$ de ces deux vagues biélectroniques sont données respectivement par $E_{1/2}(\text{V}) = -0,74-0,065 p\text{H}$ et $E_{1/2}(\text{V}) = -1,02-0,063 p\text{H}$.

Le composé **4** se distingue par sa grande insolubilité en milieu hydroorganique. Les polarogrammes de solutions $4.10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ (méthanol 60%) sont proches de ceux des pyrimidines **1-3**: on observe deux vagues monoélectroniques qui coalescent en une seule vague biélectronique. Cette coalescence se manifeste dès $p\text{H}$ 2,5 pour **4** tandis qu'elle n'apparaît qu'à $p\text{H}$ voisin de 4,5 dans le cas des autres composés.

Le comportement polarographique des benzopyrannopyrimidines est donc assez proche de celui de la pyrimidine [1] ou de celui des quinazolines [9]. Il faut toutefois noter que pour les dérivés substitués sur le noyau pyrimidine en position -2 on observe dans notre cas, après coalescence des deux vagues monoélectroniques, une seule vague biélectronique. Par contre, pour **1**, cette vague est suivie d'une seconde vague biélectronique correspondant à la réduction en dérivé tétrahydrogéné, comme dans le cas de l'hétérocycle fondamental ou des quinazolines, elles-mêmes.

Electrolyses en solution diluée.

Des électrolyses en solution diluée de **2**, en milieu acide, ($p\text{H} = 1,40$) au niveau du palier de la première vague ($E = -0,9 \text{ V}$) consomment $1 e^-$ par molécule; suivies par po-

larographie, elles montrent la disparition progressive des deux vagues cathodiques.

De façon analogue une électrolyse de **2** en milieu neutre, ($p\text{H} = 7,25$; $E = -1,50 \text{ V}$), fait décroître progressivement, jusqu'à disparition complète en fin d'électrolyse, la vague unique qui correspond à la consommation de $2 e^-$ par molécule.

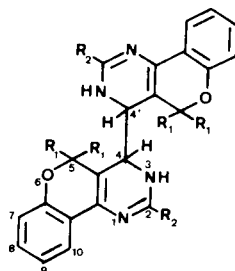
Le comportement des composés **1** et **3** est analogue à celui de **2**.

Electrolyses à l'échelle préparative.

Des électrolyses préparatives des composés **1**, **2** et **3** ont été réalisées en milieu acide à $p\text{H} = 1,40$ aussi bien au niveau du palier de la première vague ($E = -0,9 \text{ V}$ pour **2** par exemple) qu'au niveau de la seconde vague ($E = -1,15 \text{ V}$ pour **1** et $E = -1,20 \text{ V}$ pour **2** et **3**). Dans les deux cas elles consomment une quantité d'électricité proche de 1 Faraday par mole et permettent d'isoler les dimères **9**, **10** et **11**. Ceux-ci sont parfois accompagnés, comme le montrent les spectres de rmn^1H , d'une faible quantité (inférieure à 10%) de produit de départ (respectivement **1**, **2** ou **3**). Il ne s'agit pas de composé non réduit lors des électrolyses mais de produit issu de la réoxydation partielle du dimère lors de son isolement. Ces dimères sont en effet relativement oxydables. Ainsi, l'examen par rmn^1H d'une solution de **11** dans le chloroforme deutérié montre, après quelques heures, la disparition complète des signaux attribuables au dimère; seuls sont présents les signaux de **3**: l'oxydation de **11** a donc été totale.

Des électrolyses préparatives de **1**, **2** et **3** effectuées en milieu neutre ($p\text{H} = 7,30$; $E = -1,50 \text{ V}$) ou en milieu basique ($p\text{H} = 12,69$; $E = -1,90 \text{ V}$) au niveau de la vague cathodique biélectronique ne permettent dans les deux cas que l'isolement, après évaporation du solvant, des di-

Tableau 2
Spectres de rmn^1H des dimères 9, 10, et 11



	R ₁	R ₂	R ₁	R ₂	H-3 (c)	H-4	H-7 H-8 H-9	H-10
9 (a)	H	H	4, 70 4 raies	6, 60-7, 40	7, 32	4, 12 (s)	6, 60-7, 40 (m)	7, 55 (dxd)
10 (a)	H	CH ₃	4, 72 4 raies	1, 84 (s)	7, 50	3, 88 (s)	6, 60-7, 40 (m)	7, 69 (dxd)
11 (b)	CH ₃	CH ₃	1, 49 (d)	1, 97 (s)	-	3, 87 (s)	6, 60-7, 30 (m)	7, 73 (dxd)

a) Solvant DMSO d₆ b) Solvant deutériochloroforme c) Proton échangeable par l'eau lourde.

mères 9, 10 et 11.

Les spectres rmn^1H des dimères sont reportés dans le tableau 2. Leur analyse montre que parmi les dimères possibles il ne s'en forme qu'un seul, symétrique, et qu'il s'agit du dimère de jonction en position 4, 4'.

Discussion.

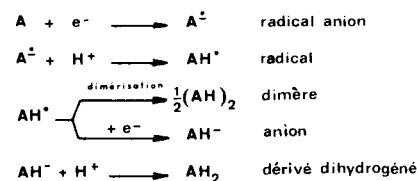
On peut noter, au vu des structures des composés 9, 10 et 11, que la dimérisation s'effectue sur le même sommet du noyau pyrimidinique que celui proposé par Elving [1] dans le cas des pyrimidines simples. Ce résultat est en accord avec ceux observés d'une part par Lund et coll. [8] dans le cas des pyrimidines substituées et des quinazolines et d'autre part par J. P. Launay pour la pyrimidine elle-même [18].

L'examen des spectres rmn^1H des dimères montre que les deux protons ou les deux groupes méthyle en position -5 ne sont pas équivalents. Ceci est également observé pour des dimères de phthalazines en position 3,3'.

Si l'obtention d'un dimère est attendue en milieu acide lors d'électrolyses sur le palier de la première vague cathodique correspondant à 1 e⁻ par molécule, elle est plus surprenante dans le même milieu lorsque l'on se place sur le palier de la seconde vague correspondant à 2 e⁻ par molécule. Sur le palier de la vague unique biélectronique, quel que soit le pH, les électrolyses préparatives ne permettent d'isoler que les dimères 9, 10 et 11 après le passage d'une quantité d'électricité légèrement supérieure à 1 e⁻ par molécule. Ceci signifie (en notant A la molécule initiale) que la vitesse de dimérisation du radical AH[•], formé dans la seconde étape du mécanisme ecec (schéma 2), est nettement

plus rapide que la fixation du deuxième électron. La formation de l'anion AH⁻ et sa protonation en dérivé dihydrogéné AH₂ sont alors empêchées.

Schéma 2



Sur le palier de la vague biélectronique, en solution très diluée, il y a consommation d'environ deux Faraday par mole alors qu'à l'échelle préparative (dans les mêmes conditions mais en solution concentrée) on observe la consommation d'un seul Faraday par mole. Cette différence de résultats est en accord avec le schéma des deux réactions compétitives: dimérisation et fixation du deuxième électron. La dimérisation est favorisée par des concentrations élevées en substrat puisque sa vitesse est proportionnelle au carré de la concentration en radical AH[•] -donc en composé A - (réaction d'ordre 2).

Il aurait été intéressant d'effectuer des électrolyses préparatives du composé 4 puisque la présence d'un noyau phényle entre les deux atomes d'azote de l'hétérocycle induisait un comportement particulier dans la réduction des pyrimidines étudiées par Lund et coll. [8]. Ces auteurs observaient alors une contraction du noyau pyrimidine en pyrrole. Nous avons constaté un phénomène analogue lors de notre étude de benzopyrannotriazines qui, sous certaines conditions, conduisent à des benzopyranno-

imidazoles [19]. Dans le cas présent, aucune électrolyse préparative n'a pu être conduite sur **4** en milieu hydroorganique en raison de sa très grande insolubilité.

En conclusion, cette étude des benzopyranno[4,3-*d*]pyrimidines a permis, par l'utilisation combinée des méthodes de réduction chimique et électrochimique, d'accéder à des composés nouveaux, dérivés dihydrogénés et dimères correspondant à des degrés de réduction différents du cycle pyrimidinique.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion ont été pris soit au banc Kofler soit en tube capillaire sur appareil Büchi-Tottoli. Les analyses ont été effectuées au Laboratoire de Microanalyse de l'Université Pierre et Marie Curie. Les spectres rmn^1H ont été enregistrés sur appareil Varian A 60 ou Bruker 80 avec le tétraméthylsilane comme référence interne. Les abréviations suivantes sont utilisées dans la description des spectres: s = singulet, d = doublet, $d \times d$ = doublet de doublet, m = multiplet. Les polarogrammes sont enregistrés sur polarographe Tacussel type EPLIB 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 *pH* mètre Tacussel *pH* N75.

Les composés étudiés, **1-4**, ont été préparés selon les modes opératoires décrits dans un travail antérieur de plusieurs d'entre nous [11].

I - Réduction chimique par l'alumino hydrure de lithium: 5*H*-Dihydro-3,4 benzopyranno[1][4,3-*d*]pyrimidine (**5**).

On dissout 552 mg ($3 \cdot 10^{-3}$ mol) de **1** dans 20 ml de tétrahydrofurane fraîchement distillé. On introduit alors 700 mg d'aluminohydrure de lithium; le mélange est agité à température ambiante pendant 3 h. 30. On ajoute 3 ml d'eau pour détruire l'hydrure en excès puis on filtre. Le solvant est alors évaporé. Le solide qui précipite est filtré, lavé avec 3 ml d'acétate d'éthyle puis 4 ml de chloroforme. On récupère 380 mg de composé **5**. Rendement 68%, $F = 168-170^\circ$; rmn^1H voir tableau 1.

Anal. Calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$: C, 70,95; H, 5,41; N, 15,05. Trouvé: C, 71,09; H, 5,53; N, 14,93.

5*H*-Dihydro-3,4 méthyl-2 benzopyranno[1][4,3-*d*]pyrimidine (**6**).

Selon un mode opératoire analogue à celui décrit pour **5** on dissout 400 mg ($2,02 \cdot 10^{-3}$ mol) de **2** dans 25 ml de tétrahydrofurane. Après réaction, hydrolyse, filtration et évaporation du solvant l'huile obtenue est laissée une nuit au dessiccateur sur pentoxyde de phosphore. Le solide amorphe obtenu est cristallisé par addition de 1 à 2 ml d'acétate d'éthyle. Le composé **6**, recristallisé dans ce solvant, est obtenu avec un rendement de 74% (298 mg) $F = 150-152^\circ$ déc; rmn^1H voir tableau 1.

Anal. Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$: C, 71,98; H, 6,04; N, 13,99. Trouvé: C, 71,79; H, 6,10; N, 13,82.

5*H*-Dihydro-3,4 triméthyl-2,5,5 benzopyranno[1][4,3-*d*]pyrimidine (**7**).

A partir de 400 mg ($1,77 \cdot 10^{-3}$ mol) de **3** dissous dans 20 ml de

tétrahydrofurane et de 460 mg d'aluminohydrure de lithium, traités comme précédemment on récupère 245 mg de composé **7**. Rendement 60%, $F = 140-142^\circ$; rmn^1H voir tableau 1.

Anal. Calculé pour $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$: C, 73,65; H, 7,06; N, 12,27. Trouvé: C, 73,78; H, 6,99; N, 12,34.

5*H*-Dihydro-3,4 phényl-2 benzopyranno[1][4,3-*d*]pyrimidine (**8**).

Selon le même mode opératoire que précédemment, on traite 455 mg ($1,75 \cdot 10^{-3}$ mole) de **4** dissous dans 25 ml de tétrahydrofurane et 500 mg d'aluminohydrure de lithium. On obtient après recristallisation dans l'acétate d'éthyle 307 mg de composé **8**. Rendement 67%, $F = 167-169^\circ$ déc; rmn^1H voir tableau 1.

Anal. Calculé pour $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$: C, 77,84; H, 5,08; N, 10,68. Trouvé: C, 78,01; H, 5,03; N, 10,59.

II - Réductions électrochimiques.

Electrolyse de **2** en milieu acide au niveau du premier palier: Préparation de **10**.

On prépare 150 ml d'une solution contenant 75 ml de méthanol, 15 ml d'acide sulfurique ($0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) et 60 ml d'eau. On dissout 396 mg de **2** ($2 \cdot 10^{-3}$ mol) dans 100 ml de cette solution ($\text{pH} = 1,43$). Le reste sert à remplir le compartiment anodique. Le potentiel est fixé à $E = -0,9 \text{ V}$. Après passage de 197 C ($193 \text{ C} = 1 \text{ Faraday}$ par mole) l'électrolyse est arrêtée ($i < 2 \text{ mA}$). Le méthanol est évaporé sans chauffer à l'évaporateur rotatif puis la solution est neutralisée par addition d'hydrogénocarbonate de sodium solide jusqu'à $\text{pH} \approx 8$. Un solide blanc précipite. Il est filtré, lavé à l'eau et séché sous vide sur pentoxyde de phosphore. On obtient ainsi 285 mg de produit. L'analyse du spectre rmn^1H montre qu'il s'agit d'un mélange 90/10 de dimère **10** (rendement 59%) et de produit de départ **2**.

Electrolyse de **2** en milieu acide au niveau du second palier: Préparation de **10**.

L'électrolyse est conduite de façon analogue à partir d'une solution contenant 120 ml de méthanol, 30 ml d'acide sulfurique $0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ et 150 ml d'eau. On dissout 600 mg ($3 \cdot 10^{-3}$ mol) de **2** dans 200 ml de cette solution ($\text{pH} = 1,40$). Le potentiel imposé est $E = -1,20 \text{ V}$. Après passage de 275 C ($580 \text{ C} = 2 \text{ Faraday}$ par mole) $i < 3 \text{ mA}$, l'électrolyse est arrêtée. Après évaporation du solvant et neutralisation on obtient un solide qui est filtré, lavé à l'eau et séché sous vide: 416 mg (rendement 70%). Il s'agit du dimère **10**, $F = 96-98^\circ$; rmn^1H voir tableau 2.

Anal. Calculé pour $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2$: C, 72,34; H, 5,57; N, 14,06. Trouvé: C, 72,15; H, 5,62; N, 13,96.

Electrolyse de **2** en milieu basique.

On prépare 150 ml d'une solution contenant 75 ml de méthanol, 15 ml de soude ($1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) et 60 ml d'eau. Dans 100 ml de cette solution on dissout 350 mg ($1,77 \cdot 10^{-3}$ mol) de **2** ($\text{pH} = 12,69$). Le potentiel est fixé à $E = -1,90 \text{ V}$. Un solide blanc précipite en cours d'électrolyse. Après passage d'un peu plus d'un Faraday par mole, l'intensité est inférieure à 3 mA. L'électrolyse est arrêtée, la solution filtrée. L'évaporation du méthanol provoque la précipitation d'un solide blanc. Les deux fractions sont réunies, lavées à l'eau et séchées. On obtient 255 mg de produit dont l'analyse du spectre de rmn^1H montre qu'il s'agit du dimère **10** pur (Rendement 72%).

Electrolyse de **3** en milieu acide au niveau du second palier: Préparation de **11**.

On prépare 150 ml de solution contenant 75 ml de méthanol, 15 ml d'acide sulfurique (0,5 mol. l⁻¹) et 60 ml d'eau. On dissout 560 mg de **3** (2,48.10⁻³ mol) dans 100 ml de cette solution (pH = 1,41). Le potentiel est fixé à E = -1,20 V. L'électrolyse est arrêtée (i < 2 mA) après passage de 255 C (240 C = 1 Faraday par mole). Le méthanol est évaporé, la solution neutralisée par addition d'hydrogencarbonate de sodium. Le solide qui précipite est filtré, lavé à l'eau puis séché. On obtient 433 mg de dimère **11**, (Rendement 76%) F = 108-110° déc; rmn¹H voir tableau 2.

Anal. Calculé pour C₂₈H₃₀N₄O₂: C, 73,98; H, 6,65; N, 12,33. Trouvé: C, 74,12; H, 6,73; N, 12,07.

Electrolyse de **1** en milieu acide au niveau du second palier:
Préparation de **9**.

L'électrolyse est conduite de façon analogue à partir d'une solution contenant 75 ml de méthanol, 15 ml d'acide sulfurique (0,5 mol. l⁻¹) et 60 ml d'eau. On dissout 460 mg (2,5.10⁻³ mol) de **1** dans 100 ml de cette solution (pH = 1,39); E = -1,15 V. L'électrolyse est arrêtée (i < 4 mA) après passage de 280 C (260 C = 1 Faraday par mole) Un peu de produit précipite en cours d'électrolyse. Après évaporation du méthanol, neutralisation de la solution et filtration, on obtient un solide, qui est lavé à l'eau et séché. On récupère ainsi 340 mg de dimère **9** (Rendement 73%), F = 100-102° déc; rmn¹H voir tableau 2.

Anal. Calculé pour C₂₂H₁₈N₄O₂: C, 71,33; H, 4,90; N, 15,13. Trouvé: C, 71,22; H, 4,95; N, 15,26.

BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- [1] D. L. Smith et P. J. Elving, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2741 (1962).
[2] D. L. Smith et P. J. Elving, *Anal. Chem.*, **34**, 930 (1962).

- [3] J. E. O'Reilly et P. J. Elving, *J. Electroanal. Chem.*, **21**, 169 (1969).
[4] P. J. Elving, S. J. Pace et J. E. O'Reilly, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 647 (1973).
[5] D. Thevenot, *J. Electroanal. Chem.*, **46**, 89 (1973).
[6] J. E. O'Reilly et P. J. Elving, *J. Electroanal. Chem.*, **75**, 507 (1977).
[7] B. Czochralska et P. J. Elving, *Electrochim. Acta*, **26**, 1755 (1981).
[8] P. Martigny et H. Lund, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **33**, 575 (1979).
[9] H. Lund, *Acta Chem. Scand.*, **18**, 1984 (1964).
[10] S. Kwee et H. Lund, *Acta Chem. Scand.*, **25**, 1813 (1971).
[11] B. Graffe, M. C. Sacquet, M. C. Bellassoued-Fargeau et P. Maitte, *J. Heterocyclic Chem.*, **23**, 1753 (1986).
[12] V. H. Smith et B. E. Christensen, *J. Org. Chem.*, **20**, 829 (1955).
[13] R. F. Evans et J. S. Shannon, *J. Chem. Soc.*, 1406 (1965).
[14] C. Kashima, M. Shimizu, A. Katoh et Y. Omote, *J. Heterocyclic Chem.*, **21**, 441 (1984).
[15] A. L. Weis, F. Prolov et R. Vishkautsan, *J. Org. Chem.*, **51**, 4623 (1986).
[16] R. F. Smith, P. C. Briggs, R. A. Kent, J. A. Albright et E. J. Walsh, *J. Heterocyclic Chem.*, **2**, 157 (1965).
[17] R. C. Bugle et R. A. Oosteryoung, *J. Org. Chem.*, **44**, 1719 (1979).
[18] G. Tapolsky, F. Robert et J. P. Launay, *New. J. Chem.*, **12**, 761 (1988).
[19] Ch. Bellec, N. Vinot et P. Maitte, *J. Heterocyclic Chem.*, **23**, 491 (1986).

English summary.

The chemical reduction of 5H-[1]benzopyranno[4,3-d]pyrimidines with lithium aluminum hydride leads to 3,4-dihydro derivatives. The electrochemical reduction in acidic medium shows two mono-electronic cathodic waves. In neutral or basic medium, substituted compounds in 2 position show a single bi-electronic wave while two bi-electronic waves are observed for unsubstituted compounds. In all cases, preparative electrolysis lead to a hydrodimer in the 4,4'-position.