

**Pyrrolo[1,2-*d*]triazines-1,2,4 III. Etude de la dioxo-1,4  
tetrahydro-1,2,3,4 pyrrolo[1,2-*d*]triazine-1,2,4**  
*Jean-Charles Lancelot, Daniel Maume et Max Robba*

Laboratoire de Chimie Thérapeutique, U.E.R. des Sciences Pharmaceutiques, Université de Caen  
1, rue Vaubénard, 14032 Caen Cedex, France  
Reçu le 10 Novembre 1980

La synthèse de la dioxo-1,4 térahydro-1,2,3,4 pyrrolo[1,2-*d*]triazine-1,2,4 (**1**) est réalisée par cyclisation du *N*-carbéthoxyhydrazide de l'acide pyrrole-carboxylique-2 (**2**) et par réarrangement de la (pyrrolyl-2)-2 oxadiazolone-5 (**3**). Les réactions de méthylation de la dione **1** effectuée avec le sulfate diméthylique et avec le diazométhane conduisent à des mélanges de dérivés *O*-méthylés et *N*-méthylés qui sont séparés par chromatographie en phase gazeuse et dont la structure est établie à l'aide des spectres ir et de rmn <sup>1</sup>H.

*J. Heterocyclic Chem.*, **18**, 743 (1981).

Dans la suite d'une étude générale de la pyrrolo[1,2-*d*]triazine-1,2,4 et de ses dérivés (1,2,3), nous avons procédé à la synthèse et à l'étude des réactions de substitution de la pyrrolotriazinedione **1**.

La synthèse de la dioxo-1,4 térahydro-1,2,3,4 pyrrolo[1,2-*d*]triazine-1,2,4 (**1**) a pu être réalisée selon deux méthodes différentes, à savoir par cyclisation monomoléculaire du *N*-carbéthoxyhydrazide du carboxy-2 pyrrole (**2**) ou par réarrangement de la (pyrrolyl-2) oxadiazolone (**3**).

La cyclisation du *N*-carbéthoxyhydrazide **2** est réalisable par chauffage dans une solution éthanolique de potasse. La (pyrrolyl-2) oxadiazolone **3**, qui est accessible par cyclisation de l'hydrazide **2** au moyen de l'oxychlorure de phosphore peut par ailleurs être transposée en pyrrolotriazinedione **1** après chauffage dans une solution de propylate de sodium dans le propanol. On peut noter que dans les mêmes conditions opératoires, la *N*-carbéthoxy oxadiazolone **5** subit une alcoolysé puis une transposition analogue en dione **1**. En fait cette réaction était tentée en vue d'accéder à une dione *N*-carbéthoxylée de structure univoque. Par contre, la méthyl-3 (pyrrolyl-2)-5 oxadiazolone **4** subit normalement la transposition en milieu alcalin pour conduire à la méthyl-3 pyrrolotriazine dione (**6**).

La dione **1** présente la tautométrie lactame lactime et une forme bis lactime telle que **1**-bis ou des formes mixtes lactame-lactime telle que **7** sont également possibles. Notons que le spectre infrarouge de la dione **1** à l'état solide présente deux bandes carbonyles caractéristiques, (à 1725 et à 1650 cm<sup>-1</sup>) ce qui est la preuve de la prépondérance de la forme bis-lactamique. En vue d'étudier l'évolution de cette tautométrie en solution nous avons mis en oeuvre une série de méthylations par le diazométhane et par le sulfate diméthylique et nous avons observé la formation d'un mélange de dérivés *O*- et *N*-substitués. En vue de faciliter la détermination des structures de ces dérivés méthylés, les mêmes réactions de substitution ont été opérées sur la méthyl-3 pyrrolotriazinedione (**6**) préparée par synthèse univoque.

La méthylation de la dione **6** au moyen du diazométhane en solution dans l'éther éthylique conduit à un mélange de deux isomères diméthylés. Il s'agit de la dihydro-3,4 méthoxy-1 méthyl-3 pyrrolotriazinone-4 (**8**) et de la diméthyl-2,3 térahydro-1,2,3,4 pyrrolotriazinedione-1,4 (**9**) qui ont été séparées par chromatographie en phase gazeuse préparative et identifiées par l'étude des spectres ir et de rmn <sup>1</sup>H. Ainsi, on relève sur le spectre de rmn de la pyrrolo triazinone **8** un signal à 3,9 ppm correspondant au déplacement chimique des protons du groupement OCH<sub>3</sub>, distinct d'un signal à 3,6 ppm correspondant aux protons du groupement NCH<sub>3</sub>. Au contraire, dans le spectre de la pyrrolotriazinedione **9** on n'observe qu'un signal unique à 3,6 ppm correspondant au déplacement chimique des protons des groupements NCH<sub>3</sub>.

La structure des dérivés **6**, **8** et **9** étant ainsi déterminée de façon univoque, nous avons été en mesure d'étudier les divers produits de la méthylation de la dione **1**.

Les réactions mettant en jeu le diazométhane en solution dans l'éther conduisent à des mélanges complexes de composés monométhylés et diméthylés dérivant de la forme tautomère bis-lactame **1** ou de la forme tautomère monolactime en -1,2 **1** bis. Il s'agit des deux pyrrolotriazinones **8** et **10** ainsi que les deux pyrrolotriazinediones **6** et **9**, qui ont été séparées par chromatographie gazeuse préparative et dont les structures sont établies au moyen de synthèses univoques ou après étude des spectres ir et de rmn <sup>1</sup>H. Les quatre composés identifiés sont respectivement par ordre de passage: (1) La dihydro-3,4 méthoxy-1 méthyl-3 pyrrolotriazinone (**8**) identifiée par son spectre de rmn ( $\delta$  OCH<sub>3</sub> à 3,9 ppm et  $\delta$  NCH<sub>3</sub> à 3,6 ppm). (2) La dihydro-3,4 méthoxy-1 pyrrolotriazinone (**10**) ( $\delta$  OCH<sub>3</sub> à 3,9 ppm). (3) La méthyl-3 térahydro-1,2,3,4 pyrrolotriazinone (**6**) ( $\delta$  NCH<sub>3</sub> à 3,5 ppm) dont la structure est établie par comparaison du spectre ir avec celui du dérivé résultant du réarrangement de la pyrrolyloxadiazolone **4**. (4) La diméthyl-2,3 térahydro-1,2,3,4 pyrrolotriazinedione-1,4 (**9**) ( $\delta$  NCH<sub>3</sub> à 3,6 ppm).

Par contre, l'action du sulfate diméthylique sur la dione **1** en solution dans la soude ne conduit qu'à un mélange des deux dérivés **6** et **8** identifiés par leurs spectres ir et de rmn et par comparaison avec ceux des composés résultant de la méthylation avec le diazométhane.

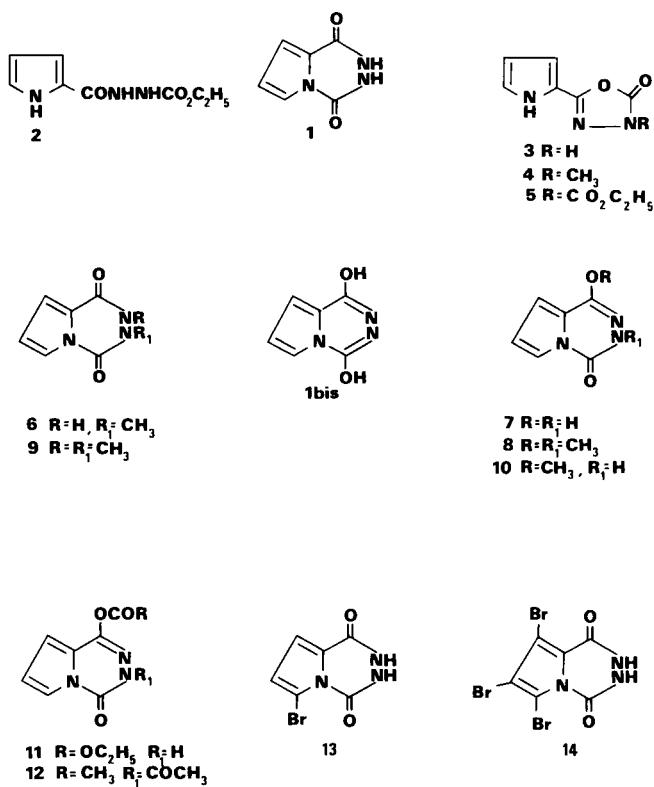
Par ailleurs, la méthylation de la méthoxypyrrrolotriazinone **10** avec le sulfate diméthylique donne également le dérivé **8** alors que la méthylation de la méthyl-3 pyrrolotriazinedione **6** avec le diazométhane conduit à un mélange de méthoxy-1 méthyl-3 pyrrolotriazinone (**8**) et de diméthyl-2,3 pyrrolotriazinedione (**9**) qui sont séparées par cristallisation fractionnée.

L'étude de la réaction du chloroformate d'éthyle et de l'anhydride acétique sur la pyrrolotriazinedione **1** confirme l'existence du tautomère **1 bis** en solution. La structure des dérivés obtenus est établie par étude des spectres ir et de rmn ainsi que par analogie avec les résultats de la substitution par le sulfate diméthylique. Le chloroformate d'éthyle au reflux conduit à un dérivé monosubstitué **11** dont le spectre ir ne révèle qu'une bande CO à 1725 cm<sup>-1</sup> et dont le spectre de rmn présente une modification caractéristique au niveau de proton H8 par rapport au proton analogue de la dione **1**.

Il s'agit d'un déblindage ( $\Delta\delta = + 0,5$  ppm) qui est dû à la situation du proton H8 dans le cône de déblindage du groupement carbonyle de l'ester fixé sur le sommet 1.

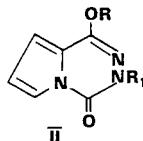
Avec l'anhydride acétique, la dione **1** réagit également pour donner un dérivé diacétyle **12** ( $\nu$  CO = 1750 et 1715

cm<sup>-1</sup>) dont le déblindage des protons H8 est également caractéristique ( $\Delta\delta = + 0,6$  ppm) en comparaison avec celui de la dione **1**.



Tableau

Paramètres rmn relatifs aux protons des pyrrolotriazine diones



No.	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Structure	$\delta$ H6	$\delta$ H7	$\delta$ H8	$\delta$ Autres protons
<b>1</b>	H	H	H	I	7,7	6,7	6,7	NH: 11,4
<b>6</b>	H	CH <sub>3</sub>	H	I	7,7	6,7	6,7	NH: 10,9 CH <sub>3</sub> : 3,50
<b>9</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	I	7,6	6,68	7,0	CH <sub>3</sub> : 3,60
<b>13 (a)</b>	H	H	Br	I	--	6,88	7,20	NH: 11,4
<b>8</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	--	II	7,7	6,7	6,7	NCH <sub>3</sub> = 3,6 OCH <sub>3</sub> = 3,9
<b>10</b>	CH <sub>3</sub>	H	--	II	7,7	6,7	6,7	CH <sub>3</sub> = 3,9 NH = 11,4
<b>11</b>	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	--	II	7,6	6,6	7,2	CH <sub>2</sub> = 4,3 CH <sub>3</sub> = 1,3
<b>12</b>	COCH <sub>3</sub>	COCH <sub>3</sub>	--	II	7,7	6,6	7,3	CH <sub>3</sub> = 2,5 et 2,6

(a) J H7 H8 = 4 Hz. Les déplacements chimiques ( $\delta$ ) sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane utilisé comme référence interne. Le solvant utilisé est le DMSO-d<sub>6</sub>.

La pyrrolotriazinedione **1** se prête également à des réactions de substitution électrophile au niveau du cycle pyrrolique. Ainsi, par action du brome il est possible de réaliser des mono- ou des trisubstitutions. Par contre, aucun dérivé nitré n'a pu être obtenu par action de l'acide nitrique. Engagée en solution chloroformique avec un équivalent de brome la dione **1** conduit à un dérivé monobromé en **6** **13** dont la structure est établie par examen du spectre de rmn. En effet, celui-ci montre la persistance du couplage ortho intervenant entre les protons H7 et H8 ( $J = 4$  Hz) et l'absence d'une constante méta. Dans des conditions de réactions plus drastiques (brome sans solvant ou chauffage au reflux dans un solvant) la dione **1** conduit directement au dérivé tribromé **14** sans qu'il soit possible d'isoler de dérivé dibromé intermédiaire.

Notons, que les réactions de chlorodeshydroxylation de la dione **1** avec des agents tels que l'oxychlorure ou le pentachlorure de phosphore en vue d'aboutir à la dichloro-1,4 pyrrolotriazine et ensuite à l'hétérocycle fondamental par déshalogénéation n'ont pas donné de produit isolable. Comme nous l'indiquerons dans une publication ultérieure la pyrrolo[1,2-d]triazine-1,2,4 a pu être synthétisée par d'autre voies.

On peut mettre en évidence en conclusion qu'au cours des réactions de méthylation au moyen du sulfate diméthylique et du diazométhane la pyrrolotriazinedione **1** réagit sous la forme dilactame ou en évoluant vers la forme tautomère hydroxy-1 pyrrolotriazinone-4 **7**.

## PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion sont pris au bloc Maquenne. Les spectres ir sont faits dans le nujol sur Perkin-Elmer 257. Les spectres de rmn on été mesurés à 60 MHz sur des appareils Varian A 60 et EM 360. Les déplacements chimiques ( $\delta$ ) sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane utilisé comme référence interne. Les constantes de couplage sont exprimées en Hertz. Les chromatographies en phase gazeuse préparative ont été réalisées sur un appareil Varian 1400 équipé d'une colonne comportant 20% de SE 30 sur chromosorb W.

### Matières premières.

Le *N*-carbéthoxyhydrazide du carboxy-2 pyrrole (**2**) est préparé par action du chloroformate d'éthyle sur l'hydrazide de l'acide pyrrolecarboxylique-2 (**2**), (4), (5). La pyrrolyl-2 oxadiazolone **3** est obtenue par cyclisation de l'hydrazide **2** avec l'oxychlorure de phosphore (**2**). La substitution par le sulfate diméthylique conduit à la *N*-méthyloxadiazolone **4** et celle par le chloroformate d'éthyle à la *N*-carbéthoxyoxadizolone **5** (**2**).

### Dioxo-1,4 tétrahydro-1,2,3,4 pyrrolo[1,2-d]triazine-1,2,4 (**1**).

#### Méthode a.

A une solution de 1,50 g d'hydroxyde de potassium dans 200 cm<sup>3</sup> d'éthanol absolu, on ajoute 1,5 g de *N*-carbéthoxyhydrazide de l'acide pyrrole carboxylique-2 (**2**) et on chauffe au reflux pendant 2 heures 30. Le précipité est essoré et repris dans 100 cm<sup>3</sup> d'eau. La solution est acidifiée par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 5% jusqu'à pH = 1. Le précipité est essoré, séché et recristallisé dans le dioxane, sublimable à 250° sous 0,05 mm, F = 268°, p = 1 g, rendement = 98%; ir:  $\nu$  cm<sup>-1</sup> 3120 (NH) 1740 et 1700 (CO), 1280, 1260, 1220, 1130, 1080, 1060 et 720.

*Anal.* Calculé pour C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>: C, 47,68; H, 3,34; N, 27,81; O, 21,18. Trouvé: C, 47,79; H, 3,36; N, 27,77; O, 20,90.

#### Méthode b.

A une solution de 3,70 g de propylate de sodium dans 200 cm<sup>3</sup> de propanol, on ajoute 2,5 g de dihydro-2,3 oxo-2 (pyrrolyl-2)-5 oxadiazole-1,3,4 (**3**) et on chauffe au reflux 17 heures. Le précipité formé est essoré, dissout dans l'eau, précipité dans une solution d'acide chlorhydrique à 5% et séché, sublimable à 250° sous 0,05 mm, F = 268°, p = 0,5 g, rendement = 20,8%. Le spectre ir est identique à celui du composé obtenu par la méthode a.

#### Méthode c.

On porte au reflux 1 heure, une solution de 1 g de dihydro-4,5 carbéthoxy-4 oxo-5 (pyrrolyl-2)-2 oxadiazole-1,3,4 (**5**) dans 100 cm<sup>3</sup> de propanol contenant 1,6 g de propylate de sodium. On évapore à sec sous vide, reprend dans l'eau et extrait comme dans la méthode b, F = 268°, p = 0,4 g, rendement = 60%. Le spectre ir est identique à celui du composé obtenu selon les méthodes a et b.

### Dioxo-1,4 methyl-3 tétrahydro-1,2,3,4 pyrrolo[1,2-d]triazine-1,2,4 (**6**).

#### Méthode a.

Une solution de 1,05 g d'éthylate de sodium et de 1 g de dihydro-4,5 méthyl-4 oxo-5 (pyrrolyl-2)-2 oxadiazole-1,3,4 (**4**) dans 100 cm<sup>3</sup> de propanol, est chauffée au reflux 17 heures. Le précipité est essoré, dissout dans l'eau et reprécipité à pH 4 par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 5%. Le filtrat est évaporé sous pression réduite, le résidu est dissout dans l'eau et on précipite par de l'acide chlorhydrique à 5%. Les deux jets sont recristallisés dans l'éthanol, F = 240° sublimable à 200° sous 0,05 mm, p = 0,6 g, rendement = 61%; ir:  $\nu$  cm<sup>-1</sup> 3120 (NH), 1685 et 1645 (CO), 1340, 1305, 1235, 1215, 1135, 1075, 770 et 725.

*Anal.* Calculé pour C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>: C, 50,91; H, 4,27; N, 25,45. Trouvé: C, 51,07; H, 4,30; N, 25,59.

#### Méthode b.

On dissout à froid dans 60 cm<sup>3</sup> de potasse à 20%, 2 g de dioxo-1,4 tétrahydro-1,2,3,4 pyrrolotriazine (**1**). On ajoute 8,19 g de sulfate diméthylique et agite 1 heure, 0,7 g de dihydro-3,4 méthoxy-1 méthyl-3 oxo-4 pyrrolotriazine (**8**) sont essorés, séchés et recristallisés dans l'éther, F = 140°, cristaux blancs, rendement = 23%. Le spectre ir est identique à celui du composé obtenu lors de la méthylation par le sulfate diméthylique de la dihydro-3,4 méthoxy-1 oxo-4 pyrrolotriazine (**10**). Le filtrat est acidifié à pH 1 par une solution d'acide chlorhydrique à 5%. On obtient 0,6 g de dioxo-1,4 méthyl-3 tétrahydro-1,2,3,4 pyrrolotriazine (**6**) qui précipite, F = 240°, rendement = 28%. Le spectre ir est identique à celui du composé obtenu par réarrangement du dihydro-4,5 méthyl-4 oxo-5 (pyrrolyl-2)-2 oxadiazole-1,3,4 (**4**).

### Dihydro-3,4 méthyl-3 methoxy-1 oxo-4 pyrrolo[1,2-d]triazine-1,2,4 (**8**).

#### Méthode a.

A une solution de 0,06 g d'éthylate de sodium dans 50 cm<sup>3</sup> d'éthanol absolu, on ajoute 0,12 g de dihydro-3,4 méthoxy-1 oxo-4 pyrrolotriazine (**10**) et porte au reflux 1 heure. On ajoute ensuite 0,14 g de sulfate diméthylique et on poursuit le reflux 3 heures. Le solvant est évaporé sous pression réduite et le résidu est recristallisé dans l'éther, F = 140°, p = 0,06 g, rendement = 46%; ir:  $\nu$  cm<sup>-1</sup> 1710 (CO), 1555, 1275, 1215, 1140, 985, 885, 770 et 730.

*Anal.* Calculé pour C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>: C, 53,62; H, 5,06; N, 23,45. Trouvé: C, 53,43; H, 5,10; N, 23,70.

#### Méthode b.

A une solution de 0,4 g de dioxo-1,4 méthyl-3 pyrrolotriazine (**6**) dans 100 cm<sup>3</sup> d'éther éthylique et 15 cm<sup>3</sup> d'éthanol, on ajoute à 5°, 5 équivalents de diazométhane en solution dans l'éther et laisse 20 mn à cette température. Le solvant est évaporé et le résidu est repris dans l'éther. L'insoluble est essoré, puis recristallisé dans l'éthanol. F =

105°. Il s'agit de la diméthyl-2,3 dioxo-1,4 tétrahydro-1,2,3,4 pyrrolotriazine (**9**); rendement = 23%. Spectre ir identique à celui du composé isolé par chromatographie après la méthylation avec le diazométhane de la dione **1**. Le filtrat est évaporé et le résidu est recristallisé dans l'éther, cristaux blancs, F = 140°. Il s'agit de la dihydro-3,4 méthoxy-1 méthyl-3 oxo-4 pyrrolotriazine (**8**), rendement = 35%. Spectre ir identique à celui du composé obtenu par la méthode a.

#### Diméthyl-2,3 dioxo-1,4 tétrahydro-1,2,3,4 pyrrolo[1,2-d]triazine-1,2,4 (**9**).

On dissout dans 100 cm<sup>3</sup> d'éthanol 2 g de dioxo-1,4 tétrahydro-1,2,3,4 pyrrolotriazine (**1**). La solution est ensuite refroidie vers 5° et on ajoute 5 équivalents de diazométhane en solution dans 100 cm<sup>3</sup> d'éther en maintenant la température à 5°. On agite 1 heure 30 à cette température et on évapore sous pression réduite. Le résidu (p = 1,8 g) est dissout dans l'éthanol puis séparé par chromatographie en phase gazeuse préparative sur un appareil Varian 1400 équipé d'une colonne comportant 20% de SE 30 sur chromosorb W. On isole ainsi quatre composés qui sont respectivement par ordre de passage.

#### a) Dihydro-3,4 méthoxy-1 méthyl-3 oxo-4 pyrrolotriazine (**8**).

Le spectre ir est identique à celui du composé obtenu par méthylation avec le sulfate diméthyle de la dihydro-3,4 méthoxy-1 oxo-4 pyrrolotriazine (**10**), rendement = 35%.

#### b) Dihydro-3,4 méthoxy-1 oxo-4 pyrrolotriazine (**10**).

Ce composé a F = 140°, rendement 10%; ir:  $\nu$  cm<sup>-1</sup> 3120 (NH), 1710 (CO), 1555, 1250, 1210, 1105, 1050, 960, 840, 785 et 725.

*Anal.* Calculé pour C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: C, 50,91; H, 4,27; N, 25,45. Trouvé: C, 51,10; H, 4,51; N, 25,40.

#### c) Dioxo-1,4 méthyl-3 tétrahydro-1,2,3,4 pyrrolotriazine (**6**).

Ce composé a F = 240°, rendement 15%. Spectre ir est identique à celui du dérivé obtenu par réarrangement de la (pyrrolyl-2) oxadiazolone (**4**).

#### d) Diméthyl-2,3 dioxo-1,4 tétrahydro-1,2,3,4 pyrrolotriazine (**9**).

Ce composé a F = 105°, rendement = 10%; ir:  $\delta$  cm<sup>-1</sup> 1695 et 1645 (CO), 1280, 1225, 1175, 975, 745 et 725.

*Anal.* Calculé pour C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: C, 53,62; H, 5,06; N, 23,45. Trouvé: C, 53,77; H, 5,16; N, 23,64.

#### Ethyloxycarbonyloxy-1 dihydro-3,4 oxo-4 pyrrolo[1,2-d]triazine-1,2,4 (**11**).

On porte au reflux pendant 1 heure, 1 g de dioxo-1,4 tétrahydro-1,2,3,4 pyrrolotriazine (**1**) dans 15 cm<sup>3</sup> de chloroformate d'éthyle. L'insoluble est essoré, lavé à l'éther et recristallisé dans l'éthanol, F = 165°, p = 1 g, rendement = 67%; ir:  $\nu$  cm<sup>-1</sup> 1725 (CO), 1310, 1280, 1250, 1220, 1160, 1025, 770 et 725.

*Anal.* Calculé pour C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: C, 48,43; H, 4,06; N, 18,83. Trouvé: C, 48,44; H, 4,20; N, 19,00.

#### Acétoxy-1 acétyl-3 dihydro-3,4 oxo-4 pyrrolo[1,2-d]triazine-1,2,4 (**12**).

On porte au reflux pendant 2 heures une solution de 1,51 g de

dioxo-1,4 tétrahydro-1,2,3,4 pyrrolotriazine (**1**) dans 50 cm<sup>3</sup> d'anhydride acétique. On ajoute 100 cm<sup>3</sup> d'eau et on essore le précipité. On séche et recristallise dans l'éthanol, cristaux blancs, F = 170°, p = 1,50 g, rendement = 64%; ir:  $\nu$  cm<sup>-1</sup> 1750 et 1715 (CO), 1570, 1300, 1270, 1200, 1150, 1050, 1010, 975, 745 et 725.

*Anal.* Calculé pour C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: C, 51,06; H, 3,86. Trouvé: C, 51,04; H, 4,00.

#### Bromo-6 dioxo-1,4 tétrahydro-1,2,3,4 pyrrolo[1,2-d]triazine-1,2,4 (**13**).

Une suspension de 1 g de dioxo-1,4 tétrahydro-1,2,3,4 pyrrolotriazine (**1**) dans une solution de 0,72 g de brome dans 40 cm<sup>3</sup> de chloroforme, est portée au reflux pendant 1 heure 30. Le solvant est évaporé sous pression réduite et on recristallise dans l'éthanol, F = 265°, sublimable à 260° sous 0,05 mm, p = 0,9 g, rendement = 65%; ir:  $\nu$  cm<sup>-1</sup> 3220 (NH), 1715 et 1645 (CO), 1270, 1200, 1170, 1110, 970, 940 et 725.

*Anal.* Calculé pour C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Br: C, 31,12; H, 1,75; N, 18,26; Br, 34,74. Trouvé: C, 31,13; H, 1,62; N, 18,33; Br, 35,00.

#### Tribromo-6,7,8 dioxo-1,4 tétrahydro-1,2,3,4 pyrrolo[1,2-d]triazine-1,2,4 (**14**).

Une suspension de 1,51 g de dioxo-1,4 tétrahydro-1,2,3,4 pyrrolotriazine (**1**) dans une solution de 7,99 g de brome dans 50 cm<sup>3</sup> de chloroforme, est portée au reflux pendant 2 heures 30. L'insoluble est essoré, lavé à l'éthanol et recristallisé dans eau-propanol, cristaux blancs, F = 350°, p = 2,6 g, rendement = 67%; ir:  $\nu$  cm<sup>-1</sup> 3120 (NH), 1710 et 1640 (CO), 1285, 1260 et 730.

*Anal.* Calculé pour C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>: C, 18,57; H, 0,51; N, 10,83; Br, 61,81. Trouvé: C, 18,39; H, 0,69; N, 11,12; Br, 62,00.

## BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

(1) M. Robba, D. Maume et J. C. Lancelot, *Tetrahedron Letters*, 3239 (1973).

(2) J. C. Lancelot, D. Maume et M. Robba, *J. Heterocyclic Chem.*, **17**, 625 (1980).

(3) J. C. Lancelot, D. Maume et M. Robba, *ibid.*, **17**, 631 (1980).

(4) B. Oddo, *Gazz. Chim. Ital.*, **39**, 649 (1909).

(5) H. L. Yale, K. Losee, J. Martins, M. Holsing, F. M. Perry et J. Bernstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1933 (1953).

## English Summary.

1,4-Dioxo-1,2,3,4-tetrahydro-1,2,4-pyrrolo[1,2-d]-1,2,4-triazine (**1**) was synthesized either by cyclising the *N*-carbethoxyhydrazide of pyrrole-2-carboxylic acid (**2**) or by alkaline rearrangement of 2-(2-pyrrolyl)-5-oxadiazolone (**3**). The methylation reactions of the dilactam **1** were achieved with dimethyl sulfate or diazomethane and afforded mixtures of *O*-methylated and *N*-methylated derivatives which were isolated by gas chromatography and the structures of which were assigned using ir and <sup>1</sup>H nmr spectra.