

sodium dans 35 cm³ d'acide sulfurique 2-n.; la quinone se dépose sous forme de cristaux violets; on essore et lave à l'eau. Rendement: 70 %.

Par cristallisation dans un mélange de benzène et d'alcool, on obtient de belles aiguilles violet foncé, fondant à 221° (corr.).

La comparaison de notre produit avec la 3-acétamino-1,2-naphtoquinone préparée d'après les indications de *Kehrmann* et *Zimmerli*¹⁾ prouva l'identité complète des deux composés.

3-Acétamino-1,2-naphtoquinone-oxime-1 (V).

On chauffe à 40—50° pendant deux heures 1 gr. de quinone pure, finement pulvérisée, 1 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine et 30 cm³ d'alcool. La quinone entre peu à peu en solution, tandis que l'oxime se dépose; après refroidissement, on essore. Rendement: 70 %. On purifie par cristallisation dans l'alcool. En traitant les eaux-mères alcooliques par l'eau, on récupère une certaine quantité de produit impur.

2,984 mgr. subst. ont donné 0,302 cm³ N₂ (23°, 751 mm.)

C₁₂H₁₀O₃N₂ Calculé N 12,18 Trouvé N 11,53%

La substance est identique au 1-nitroso-3-acétamino-2-naphtol (IV). Nous avons, en effet, constaté l'identité des points de fusion des deux composés et de leur mélange, ainsi que celle des laques métalliques mentionnées plus haut; d'autre part, par réduction et acétylation, l'oxime a donné le O,N,N'-triacétyl-1,3-diamino-2-naphtol, identique au composé obtenu par acétylation du 1,3-diamino-2-naphtol ou à partir du 1-nitroso-3-acétamino-2-naphtol (voir plus haut).

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

84. Quelques dérivés de la lin-benzoquinoxaline

par Henri Goldstein et Max Streuli²⁾.

(21. V. 37)

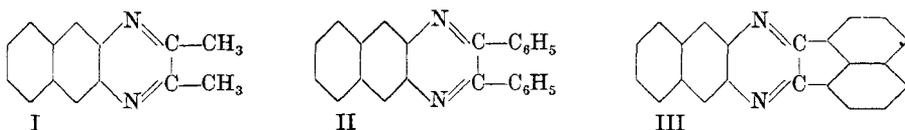
Poursuivant notre étude de la 2,3-naphtylène-diamine³⁾, nous avons préparé quelques dérivés de la benzoquinoxaline linéaire. Par condensation de la diamine avec le diacétyle, nous avons obtenu la 2,3-diméthyl-lin-benzoquinoxaline (I); de même, l'action du

¹⁾ L. c.

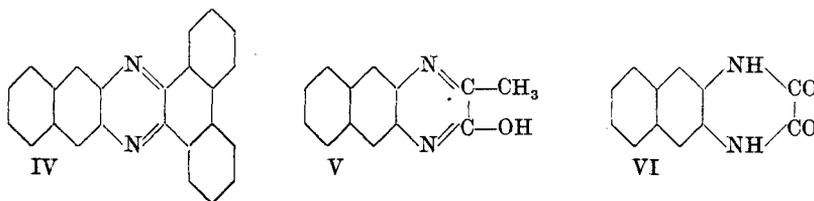
²⁾ Quelques vérifications ont été effectuées en collaboration avec MM. *Rolf Mohr* et *Philippe Gardiol*.

³⁾ Helv. **20**, 520 (1937).

benzile a donné le dérivé diphenylé correspondant (II) et l'acénaph-tène-quinone a conduit au composé III:



D'une façon analogue, en traitant la diamine par la phénanthrène-quinone, on obtient l'azine IV; la condensation avec l'acide pyruvique donne la 2-méthyl-3-oxy-lin-benzoquinoxaline (V) et l'action de l'oxalate de méthyle conduit à la 2,3-naphtylène-oxamide (VI), qui peut être considérée comme la forme tautomère de la 2,3-dioxy-lin-benzoquinoxaline.



Par contre, la réaction de la 2,3-naphtylène-diamine avec la β -naphtoquinone ne semble pas correspondre au schéma habituel et nous n'avons pas réussi à isoler un produit homogène; de même, les essais de condensation effectués avec la 4-oxy-, la 4-amino- et la 4-anilino-1,2-naphtoquinone n'ont pas conduit au résultat désiré.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

2,3-Diméthyl-lin-benzoquinoxaline (I).

On dissout 0,69 gr. de dichlorhydrate de 2,3-naphtylène-diamine dans 15 cm³ d'eau, chauffe à 80° et ajoute une solution de 0,3 cm³ de diacétyle dans 5 cm³ d'eau; le produit de condensation se dépose immédiatement. On essore après refroidissement et lave avec de l'eau chaude; en traitant l'eau-mère par l'acétate de sodium, on récupère une certaine quantité de produit.

Par cristallisation dans l'alcool, on obtient des aiguilles jaunes, fondant à 211° (corr.), solubles dans l'alcool, le benzène et l'acide acétique glacial. La substance se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une nuance vert olive; par dilution progressive avec de l'eau, la solution devient successivement rouge, orangée et finalement jaune.

4,791; 5,069 mgr. subst. ont donné 0,600; 0,626 cm³ N₂ (23°, 716 mm.; 23° 716 mm.)

C₁₄H₁₂N₂ Calculé N 13,46 Trouvé N 13,61 et 13,42%

2,3-Diphényl-lin-benzoquinoxaline (II).

On chauffe au reflux, pendant une heure, un mélange de 0,23 gr. de dichlorhydrate de 2,3-naphtylène-diamine, 0,21 gr. de benzile et 8 cm³ d'alcool à 70 %; le produit de condensation cristallise peu à peu; on essore après refroidissement.

On obtient le même composé en chauffant pendant une heure, à l'ébullition, 0,16 gr. de 2,3-naphtylène-diamine et 0,21 gr. de benzile dissous dans l'acide acétique glacial; on isole le produit en précipitant par l'eau.

Par cristallisation dans l'acide acétique à 50 % ou l'alcool à 70 %, on obtient des aiguilles jaunes, fondant à 192° (corr.), solubles dans l'alcool, le benzène et l'acide acétique glacial. Avec l'acide sulfurique concentré, on obtient une solution rouge sang; par addition d'eau, la nuance devient rouge brun, puis orange rougeâtre et finalement des flocons jaune orangé se déposent.

4,147; 4,479 mgr. subst. ont donné 0,314; 0,353 cm³ N₂ (22°, 719 mm.; 23°, 716 mm.)

C₂₄H₁₆N₂ Calculé N 8,44 Trouvé N 8,29 et 8,56%

2,3-Péri-naphtylène-lin-benzoquinoxaline (III).

On chauffe au reflux pendant trois heures 0,23 gr. de dichlorhydrate de 2,3-naphtylène-diamine, 0,18 gr. d'acénaphtène-quinone et 6 cm³ d'alcool à 70 %. L'acénaphtène-quinone entre lentement en solution, tandis que le produit de condensation se dépose. On essore après refroidissement et lave avec de l'alcool dilué.

On peut aussi chauffer à l'ébullition 0,16 gr. de 2,3-naphtylène-diamine et 0,18 gr. d'acénaphtène-quinone avec de l'acide acétique glacial; la réaction est plus rapide, car la quinone entre en solution beaucoup plus facilement. Le produit de condensation commence à se déposer déjà à chaud; après refroidissement, si la solution est trop diluée, on complète la précipitation par addition d'eau.

On purifie par cristallisation dans un mélange d'alcool et de benzène, puis dans un mélange de benzène et de ligroïne.

Fines aiguilles jaunes, agglomérées sous forme de petites boules, fondant à 360° (corr.), solubles à chaud dans le benzène, l'alcool et l'acide acétique glacial, insolubles dans l'éther et la ligroïne. L'acide sulfurique concentré donne une solution brun jaune; par addition d'eau, on obtient une nuance brun rouge, puis des flocons orangés.

4,488 mgr. subst. ont donné 0,365 cm³ N₂ (22°, 727 mm.)

C₂₂H₁₂N₂ Calculé N 9,21 Trouvé N 9,00%

Phénanthro-lin-naphtazine (IV).

On dissout, à chaud, 0,2 gr. de phénanthrène-quinone dans 10 cm³ d'acide acétique glacial et 0,23 gr. de chlorhydrate de 2,3-naphtylène-diamine dans 10 cm³ d'alcool et mélange à 60° les deux

solutions. Le produit de condensation se dépose rapidement; après refroidissement, on essore, lave avec de l'alcool dilué et cristallise dans l'acide acétique glacial.

Fines aiguilles jaunes, fondant à 302° (corr.), peu solubles dans l'alcool et le benzène, solubles à chaud dans l'acide acétique glacial. L'acide sulfurique concentré donne une solution violet rougeâtre; par addition d'eau, on obtient une nuance brune, puis un trouble jaune. 3,771; 5,742 mgr. subst. ont donné 0,292; 0,433 cm³ N₂ (23°, 723 mm.; 22°, 727 mm.)

C₂₄H₁₄N₂ Calculé N 8,49 Trouvé N 8,49 et 8,35%

2-Méthyl-3-oxy-lin-benzoquinoline (V).

On chauffe à l'ébullition 0,23 gr. de dichlorhydrate de 2,3-naphtylène-diamine avec 20 cm³ d'eau et ajoute 0,1 cm³ d'acide pyruvique; le produit de condensation commence à se déposer presque immédiatement; on laisse alors reposer pendant une heure, essore, lave à l'eau et cristallise dans l'alcool.

Fines aiguilles jaune clair, fondant avec décomposition à 290° (corr.), solubles dans l'alcool, le benzène et l'acide acétique glacial. La substance se dissout dans la soude caustique diluée et est reprécipitée par acidification. L'acide sulfurique concentré donne une solution brune, qui devient orangée lorsqu'on dilue avec de l'eau.

3,519 mgr. subst. ont donné 0,411 cm³ N₂ (25°, 758 mm.)

C₁₃H₁₀ON₂ Calculé N 13,33 Trouvé N 13,34%

2,3-Naphtylène-oxamide (VI) ou *2,3-Dioxy-lin-benzoquinoline*.

Ce composé a déjà été décrit brièvement par *Friedländer et Zakrzewski*¹⁾, qui l'ont obtenu par fusion de la 2,3-naphtylène-diamine avec l'acide oxalique. Nous avons trouvé plus commode de chauffer au reflux, pendant deux heures, 0,1 gr. de 2,3-naphtylène-diamine et 5 gr. d'oxalate de méthyle (ou d'oxalate d'éthyle); on élimine l'éther-sel en excès en traitant par l'eau bouillante et dissout le résidu dans l'alcool bouillant; par concentration de la solution alcoolique, la naphtylène-oxamide se dépose sous forme d'aiguilles jaunâtres. En recristallisant dans l'acide acétique glacial, en présence de noir animal, on obtient des paillettes incolores, fondant avec décomposition à 415° (corr.), solubles à chaud dans l'alcool, le benzène et l'acide acétique glacial; la substance se dissout, à froid, dans la soude caustique diluée et est reprécipitée par acidification.

2,960 mgr. subst. ont donné 0,344 cm³ N₂ (25°, 758 mm.)

C₁₂H₈O₂N₂ Calculé N 13,21 Trouvé N 13,28%

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

¹⁾ B. 27, 765 (1894).