

Dieser Forscher untersuchte bei dem Ferment Peroxydase:

1) Die Hydroperoxyd-Abhängigkeit der Peroxydase-Wirkung bei verschiedenen (aber im Bereiche der Kurve konstant bleibenden) Konzentrationen des Substrates, speziell Guajacol bei $p_H = 4,7$;

2) die Guajacol-Abhängigkeit der Peroxydase-Wirkung bei verschiedenen (aber im Bereiche der entsprechenden Kurve konstant bleibenden) Hydroperoxyd-Konzentrationen bei $p_H = 4,7$. Man erhält auf diese Weise zwei Diagramme; jedes Diagramm enthält mehrere Kurven, die sich voneinander durch verschiedene Lage ihrer Maxima in der geschilderten Art unterscheiden¹⁾.

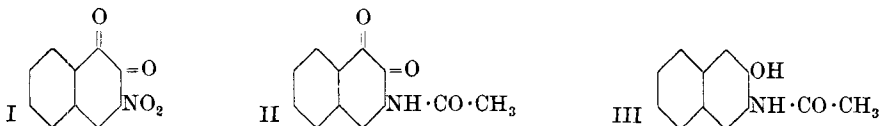
Prag, P. O. Box 56.

83. Une nouvelle synthèse de la 3-acétamino-1,2-naphtoquinone

par Henri Goldstein et Philippe Gardiol²⁾.

(21. V. 37)

Par nitration de la β -naphtoquinone, *Stenhouse* et *Groves*³⁾ ont obtenu la 3-nitro-1,2-naphtoquinone (I), dont la constitution a été établie par *Zincke*⁴⁾; le composé a été transformé en 3-acétamino-1,2-naphtoquinone (II) par *Kehrmann* et *Zimmerli*⁵⁾.



Nous avons réalisé une nouvelle synthèse de la 3-acétamino-1,2-naphtoquinone, qui permet de confirmer la constitution admise par les auteurs précédents.

En traitant le 3-acétamino-2-naphtol (III) par l'acide azoteux, nous avons obtenu le 1-nitroso-3-acétamino-2-naphtol (IV), qui peut être considéré comme la forme tautomère de la 3-acétamino-1,2-naphtoquinone-oxime-1 (V); la substance a été transformée par réduction en dérivé aminé correspondant (VI), qui a donné par

¹⁾ *P. I. G. Mann*, *Biochem. J.* **25**, 918 (1931). Ausführlich mitgeteilt bei *W. Franke* in *Chemie der Enzyme* von *Hans v. Euler*, zweiter Teil; 3. Abschnitt, München 1934. Verlag *I. F. Bergmann*.

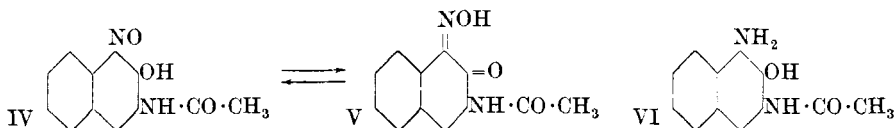
²⁾ Quelques vérifications ont été effectuées en collaboration avec Mlle. *Madeleine Comtesse*, M. *Georges Genton* et M. *Hans Fischer*.

³⁾ *A.* **189**, 155 (1877) et **194**, 203 (1878); *Soc.* **33**, 416 (1878).

⁴⁾ *A.* **268**, 257 (1892).

⁵⁾ *B.* **31**, 2405 (1898).

oxydation la 3-acétamino-1,2-naphtoquinone (II), identique au composé de *Kehrmann* et *Zimmerli*.



On sait que la β -naphtoquinone réagit avec l'hydroxylamine en position 2 et donne, par conséquent, l'oxime-2¹⁾. Dans une communication précédente²⁾, nous avons montré que la 4-acétamino-1,2-naphtoquinone se comporte de la même façon. Par analogie, on pouvait supposer que la 3-acétamino-1,2-naphtoquinone, dont la constitution est certainement o-quinonique, réagirait aussi en position 2 avec l'hydroxylamine; or, contrairement à notre attente, nous avons obtenu une oxime identique au 1-nitroso-3-acétamino-2-naphtol (IV \rightleftharpoons V): l'oximation s'est donc produite en position 1. Nous pensons que l'on peut attribuer cette anomalie apparente à l'empêchement stérique dû au groupe acétamino, des phénomènes analogues ayant été fréquemment constatés lors de l'oximation des quinones^{3) 4)}; le substituant en position 3 entraverait la réaction du groupe carbonyle 2 et c'est pourquoi l'oximation se produirait en position 1.

D'ailleurs, le cas de la β -naphtoquinone pourrait être interprété selon la même théorie: le noyau o-quinonique est substitué par une chaîne carbonée en position ortho par rapport au groupe carbonyle 1, tandis qu'il ne porte pas de substituant en position 3; il en résulte une diminution de la réactivité du groupe carbonyle 1 par rapport au groupe carbonyle 2 et c'est pourquoi celui-ci réagit le premier.

La 4-amino- et la 4-anilino-1,2-naphtoquinone, par contre, réagissent avec l'hydroxylamine en position 1, bien que la position 3 soit dépourvue de substituant; mais on sait que ces composés sont tautomères: l'oximation en position 1 peut s'expliquer par leur tendance à réagir sous la forme p-quinonique, ainsi que nous l'avons exposé dans la communication citée plus haut. Ajoutons cependant que l'oximation en position 1 ne permet pas de conclure que la forme p-quinonique soit prédominante dans l'équilibre, car, comme *L.* et *M. Fieser* l'ont très justement fait remarquer dans un mémoire récent⁵⁾, il suffit que cette forme réagisse beaucoup plus rapidement

¹⁾ *Goldschmidt*, B. **17**, 215, 801 et 2068 (1884).

²⁾ *Helv.* **16**, 241 (1933).

³⁾ Voir, par exemple: *Kehrmann*, B. **21**, 3315 (1888) et **23**, 135 (1890); *J. pr.* [2] **40**, 257 (1889).

⁴⁾ Nous employons l'expression « empêchement stérique » pour désigner la diminution de la réactivité d'une fonction sous l'action d'un substituant en position ortho, sans prétendre donner une interprétation de la cause du phénomène. Cette attitude est conforme au point de vue adopté par *Varon* dans le *Traité de chimie organique* publié sous la direction de *Grignard*, **2**, 876 (1936).

⁵⁾ *Am. Soc.* **56**, 1567 (1934).

que l'autre pour conduire au résultat indiqué, quelle que soit la proportion des deux formes tautomères.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1-Nitroso-3-acétamino-2-naphtol (IV).

On dissout 2 gr. de 3-acétamino-2-naphtol¹⁾ dans 50 cm³ de soude caustique n., ajoute 7 cm³ de nitrite de sodium à 10 %, refroidit à 10° et traite par 30 cm³ d'acide sulfurique 2-n.; le dérivé nitrosé précipite. On laisse reposer, puis on essore et lave à l'eau. Le rendement est à peu près quantitatif.

Par cristallisation dans l'alcool, on obtient des aiguilles violettes, virant au rouge par séchage et fondant avec décomposition à 193° (corr.). La substance est soluble dans les alcalis et les dissolvants usuels.

3,152 mgr. subst. ont donné 0,313 cm³ N₂ (24°, 767 mm.)

C₁₂H₁₀O₃N₂ Calculé N 12,18 Trouvé N 11,52%

En dissolvant un peu de dérivé nitrosé dans un grand volume d'alcool et ajoutant, à froid, une goutte d'une solution aqueuse d'un sel métallique, on obtient des colorations (laques) caractéristiques:

Solution primitive: jaune orangé; NaOH: jaune citron; FeSO₄: vert intense; FeCl₃: brun rouge; CoCl₂: rouge; CuSO₄: rouge brun; NiCl₂: aucun changement.

1-Amino-3-acétamino-2-naphtol (VI).

On dissout 5 gr. de chlorure stanneux dans 10 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et introduit peu à peu 2,3 gr. de dérivé nitrosé préalablement délayés dans un peu d'eau; il se produit un dégagement de chaleur; pour terminer la réaction, on chauffe encore cinq minutes au bain-marie, puis on laisse refroidir; le chlorhydrate se dépose. On recristallise par dissolution dans l'eau bouillante et addition d'acide chlorhydrique concentré. Rendement: 85%. Le chlorhydrate de 1-amino-3-acétamino-2-naphtol est incolore, mais il brunit assez rapidement à l'air.

Afin de confirmer la constitution admise, nous avons traité la substance par l'anhydride acétique, en présence d'acétate de sodium; nous avons obtenu le O,N,N'-triacétyl-1,3-diamino-2-naphtol, identique au composé précédemment décrit²⁾ (point de fusion et point de fusion du mélange).

3-Acétamino-1,2-naphtoquinone (II).

On dissout 1,7 gr. de chlorhydrate de 1-amino-3-acétamino-2-naphtol dans 100 cm³ d'eau chaude, refroidit rapidement et introduit, en une fois, une solution froide de 1,7 gr. de bichromate de

¹⁾ Helv. 20, 517 (1937).

²⁾ Helv. 20, 519 (1937).

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).