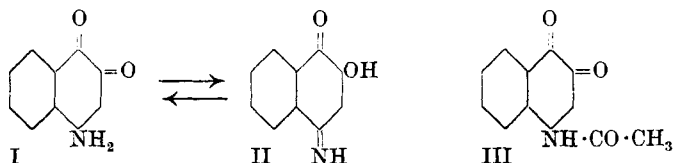


172. Contribution à l'étude des dérivés de la  
4-amino-1,2-naphtoquinone

par Henri Goldstein et Georges Genton.

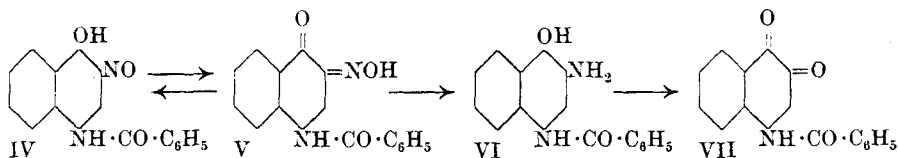
(7. X. 37.)

La transformation de la 4-amino-1,2-naphtoquinone ou 2-oxy-1,4-naphtoquinone-imine-4 (I  $\rightleftharpoons$  II) en son dérivé N-acétylé (III) a été décrite par *Kehrmann*<sup>1)</sup>; la méthode est assez compliquée: la quinone est tout d'abord réduite en 4-amino-1,2-dioxy-naphtalène, qui est transformé en dérivé triacétylé; la saponification partielle de ce dérivé conduit au 4-acétamino-1,2-dioxy-naphtalène, qui donne finalement par oxydation la 4-acétamino-1,2-naphtoquinone.



Nous avons constaté que la 4-amino-1,2-naphtoquinone peut être transformée directement en dérivé N-acétylé par simple traitement avec l'anhydride acétique.

La 4-benzoylamino-1,2-naphtoquinone (VII) était inconnue. Nous n'avons pas réussi à l'obtenir par benzylation directe de la 4-amino-1,2-naphtoquinone; la benzylation du 4-amino-1,2-dioxy-naphtalène ne nous a pas non plus donné le résultat désiré. Par contre, la méthode suivante nous a conduit au but cherché: le 4-benzoylamino-1-naphtol donne, sous l'action de l'acide azoteux, le 2-nitroso-4-benzoylamino-1-naphtol (IV); ce composé, auquel on peut attribuer la formule tautomère de 4-benzoylamino-1,2-naphtoquinone-oxime-2 (V), se transforme par réduction en 2-amino-4-benzoylamino-1-naphtol (VI), qui donne par oxydation la quinone VII.

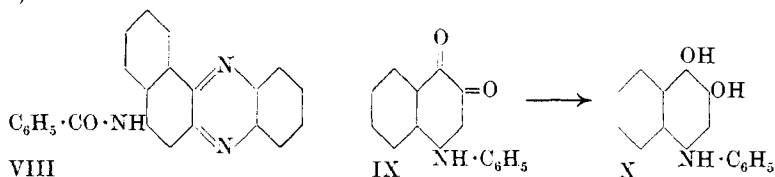


Sous l'action de l'hydroxylamine, la 4-benzoylamino-1,2-naphtoquinone a donné l'oxime V, identique au dérivé nitrosé IV; l'oximation s'est donc produite en position 2, comme dans le cas de la 4-acétamino-1,2-naphtoquinone<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> B. 27, 3340 (1894).

<sup>2)</sup> Helv. 16, 242 (1933).

Par condensation avec l'o-phénylène-diamine, la 4-benzoylamino-1,2-naphtoquinone a donné la 6-benzoylamino-naphtophénazine (VIII).



D'autre part, nous avons étudié la réduction de la 4-anilino-1,2-naphtoquinone (IX); nous avons obtenu le 4-anilino-1,2-dioxy-naphtalène (X), composé facilement oxydable, qui a été caractérisé par transformation en dérivés di- et triacétylés.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Les données bibliographiques concernant la préparation de la 4-amino-1,2-naphtoquinone étant très succinctes<sup>1)</sup>, nous croyons utile d'indiquer un mode opératoire détaillé.

##### *Chlorhydrate de 2-amino-1,4-naphtoquinone-imine-4.*

On chauffe à l'ébullition un mélange de 140 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré, 140 cm<sup>3</sup> d'eau et 36 gr. d'étain granulé et on introduit par petites portions 22 gr. de 2,4-dinitro-1-naphtol finement pulvérisé; l'opération dure environ vingt minutes. Après dissolution complète, on laisse refroidir et ajoute 50 gr. de zinc en lamelles, afin de déplacer l'étain; on laisse reposer pendant trois heures, puis on filtre. On ajoute alors par petites portions 32 cm<sup>3</sup> d'une solution contenant 1 gr. de chlorure ferrique par cm<sup>3</sup>, puis 30 gr. de chlorure de sodium pulvérisé. Le chlorhydrate de 2-amino-1,4-naphtoquinone-imine-4, de couleur rouge, cristallise; on laisse reposer pendant une demi-heure, essore et lave avec une solution saturée de chlorure de sodium. Rendement: 80%. On recristallise par dissolution dans l'eau à 55° et addition de chlorure de sodium pulvérisé.

##### *4-Amino-1,2-naphtoquinone ou 2-oxy-1,4-naphtoquinone-imine-4 (I $\rightleftharpoons$ II).*

On dissout 5 gr. de chlorhydrate de 2-amino-1,4-naphtoquinone-imine-4 dans 250 cm<sup>3</sup> d'eau chauffée à 55°, filtre, ajoute 10 cm<sup>3</sup> d'ammoniaque concentrée, chauffe jusqu'à 90° et laisse refroidir; on obtient un mélange de 2-amino-1,4-naphtoquinone et de 4-amino-1,2-naphtoquinone. On essore, triture le précipité dans un mortier avec 6 cm<sup>3</sup> de soude caustique 2-n., puis on ajoute 50 cm<sup>3</sup> d'eau et filtre rapidement sur un grand filtre plissé; la 2-amino-1,4-naphtoquinone reste insoluble; le filtrat est introduit dans 5 cm<sup>3</sup> d'acide acétique glacial et la 4-amino-1,2-naphtoquinone précipite; on essore et lave à l'eau. Rendement: 24%.

##### *4-Acétamino-1,2-naphtoquinone (III).*

On chauffe au bain-marie 0,2 gr. de 4-amino-1,2-naphtoquinone avec 15 cm<sup>3</sup> d'anhydride acétique jusqu'à dissolution complète, ce qui exige environ trois heures, puis on filtre rapidement; la 4-acétamino-1,2-naphtoquinone cristallise immédiatement sous forme d'aiguilles brun rouge; on essore après refroidissement et lave à l'eau. Rendement: 40%.

3,188 mgr. subst. ont donné 0,169 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (26°, 753 mm.)

C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N      Calculé N 6,51      Trouvé N 6,00%

<sup>1)</sup> Graebe et Ludwig, A. 154. 307, 314 et 318 (1870); Kehrman, l. c., note <sup>1)</sup>.

La substance a été identifiée avec un échantillon de 4-acétamino-1,2-naphtoquinone préparé d'après la méthode de *Kehrmann*<sup>1)</sup>; les deux produits présentent les mêmes propriétés: début de décomposition vers 220° (corr.), de même que leur mélange; solution orangée avec l'acide sulfurique concentré, la nuance virant au vert olive par chauffage au bain-marie.

*4-Benzoylamino-1-naphtol.*

Nous avons obtenu le composé en traitant le 4-amino-1-naphtol par l'anhydride benzoïque, d'après *Witt* et *Dedichen*<sup>2)</sup>; ces auteurs indiquent comme p. de f. 228—229° (non corr.), tandis que *Fuchs* et *Pirak*<sup>3)</sup> donnent 148°; nos observations concordent assez bien avec celles des premiers auteurs: nous avons trouvé, en effet, 239° (corr.).

*2-Nitroso-4-benzoylamino-1-naphtol (IV).*

Une solution de 5 gr. de 4-benzoylamino-1-naphtol dans 80 cm<sup>3</sup> de soude caustique n. est introduite dans un récipient muni d'un agitateur mécanique; on ajoute 2,5 gr. de nitrite de sodium dissous dans 10 cm<sup>3</sup> d'eau et 100 gr. de glace pilée; on laisse alors couler lentement 60 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique 2-n., puis on continue à agiter pendant environ une heure. Il se forme un précipité, d'abord vert, puis jaune. Onessore, lave à l'eau et sèche. Rendement: 95%. On cristallise dans l'alcool méthylique.

Aiguilles jaune citron, fondant avec décomposition à 189° (corr.), peu solubles à froid dans l'alcool, le benzène et l'acide acétique glacial, très solubles à chaud. La soude caustique diluée donne une solution orangée.

3,213 mgr. subst. ont donné 0,274 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (26°, 753 mm.)

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>      Calculé N 9,59      Trouvé N 9,64%

En dissolvant une petite quantité de substance dans un grand volume d'alcool et ajoutant à froid, goutte à goutte, une solution aqueuse d'un sel métallique jusqu'à ce que la teinte ne change plus, on obtient des colorations (laques) caractéristiques:

Solution primitive: jaune citron; FeSO<sub>4</sub>: vert émeraude; FeCl<sub>3</sub>: brun verdâtre; CoCl<sub>2</sub>: rouge cerise intense; NiCl<sub>2</sub>: jaune orange; CuSO<sub>4</sub>: brun rouge.

*2-Amino-4-benzoylamino-1-naphtol (VI).*

On dissout 2 gr. de chlorure stanneux dans 10 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré et introduit 1 gr. de 2-nitroso-4-benzoylamino-1-naphtol en suspension alcoolique; le mélange s'échauffe, tandis que la substance entre en solution. Pour terminer la réaction, on chauffe au bain-marie, puis on chasse l'alcool par évaporation.

Nous n'avons pas isolé le produit; pour la préparation de la 4-benzoylamino-1,2-naphtoquinone, nous avons utilisé directement

<sup>1)</sup> L. c.

<sup>2)</sup> B. 29, 2954 (1896).

<sup>3)</sup> B. 59, 2456 (1926).

la solution, après avoir éliminé l'étain: dans ce but, nous avons ajouté à froid 3 gr. de zinc en lamelles, laissé reposer une heure, puis filtré.

*4-Benzoylamino-1,2-naphtoquinone* (VII).

Le filtrat obtenu ci-dessus est traité immédiatement par 1,5 gr. de chlorure ferrique en solution aqueuse, puis dilué avec de l'eau; la quinone, qui précipite, est essorée et lavée à l'eau; le rendement est quantitatif. On recristallise dans un grand volume d'alcool.

Aiguilles orangées, fondant avec décomposition à 245° (corr.), peu solubles dans les dissolvants usuels; l'acide sulfurique concentré donne une solution rouge, dont la nuance vire au vert olive par chauffage au bain-marie.

4,829 mgr. subst. ont donné 12,965 mgr. CO<sub>2</sub> et 1,770 mgr. H<sub>2</sub>O

3,130 mgr. subst. ont donné 0,142 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23°, 757 mm.)

C <sub>17</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> N	Calculé C 73,62	H 4,00	N 5,06%
Trouvé „	73,22	„ 4,10	„ 5,21%

*4-Benzoylamino-1,2-naphtoquinone-oxime-2* (V).

On chauffe 0,5 gr. de quinone, 0,5 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine et 30 cm<sup>3</sup> d'alcool pendant deux heures à 40—50°; la quinone entre peu à peu en solution, tandis que l'oxime se dépose. On essore après refroidissement; rendement: 0,41 gr. En traitant les eaux-mères alcooliques par l'eau, on récupère 0,12 gr. de produit impur. On cristallise plusieurs fois dans l'alcool méthylique.

2,991 mgr. subst. ont donné 0,242 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (24°, 751 mm.)

C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	Calculé N 9,59	Trouvé N 9,19%
---	----------------	----------------

La substance est identique au 2-nitroso-4-benzoylamino-1-naphtol (IV). Les deux produits possèdent le même point de fusion et leur mélange n'accuse aucune dépression; d'autre part, les laques obtenues avec divers sels métalliques (voir plus haut) sont identiques.

*6-Benzoylamino-naphtophénazine* (VIII).

On laisse reposer à 20° pendant six heures 0,1 gr. de 4-benzoylamino-1,2-naphtoquinone finement pulvérisée, 0,12 gr. de chlorhydrate d'o-phénylène-diamine et 15 cm<sup>3</sup> d'alcool; la quinone entre peu à peu en solution, tandis que l'azine se dépose. Le rendement est quantitatif. On essore et cristallise dans l'alcool.

Aiguilles jaune soufre, fondant à 274° (corr.), peu solubles à froid dans l'alcool et l'acide acétique glacial, très solubles à chaud. L'acide sulfurique concentré donne une solution rouge rubis; par addition d'eau, la nuance devient successivement brune, verte et finalement orangée.

2,911 mgr. subst. ont donné 0,312 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (25°, 748 mm.)

C <sub>23</sub> H <sub>15</sub> ON <sub>3</sub>	Calculé N 12,04	Trouvé N 12,08%
---	-----------------	-----------------

*4-Anilino-1,2-dioxy-naphtalène (X).*

On dissout 12 gr. de chlorure stanneux dans 30 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré et introduit 3 gr. de 4-anilino-1,2-naphtoquinone (IX) en suspension alcoolique; la réduction se produit immédiatement, avec dégagement de chaleur, et une poudre cristalline incolore se dépose. Pour terminer la réaction, on ajoute encore de l'alcool et chauffe au bain-marie jusqu'à dissolution complète, puis on chasse l'alcool par évaporation; on ajoute alors à la solution un volume égal d'acide chlorhydrique concentré et on laisse reposer 24 heures. Le *chlorhydrate* de 4-anilino-1,2-dioxy-naphtalène cristallise en aiguilles incolores; on essore, lave avec de l'acide chlorhydrique concentré et sèche dans le vide. Rendement: 1,9 gr.

Le produit s'oxyde facilement en régénérant la 4-anilino-1,2-naphtoquinone.

*O, O'-Diacétyl-4-anilino-1,2-dioxy-naphtalène.*

On broie 1,5 gr. de chlorhydrate de 4-anilino-1,2-dioxy-naphtalène sec avec 1,5 gr. d'acétate de sodium anhydre, ajoute 10 cm<sup>3</sup> d'anhydride acétique et chauffe au bain-marie pendant une demi-heure; on ajoute alors un grand volume d'eau et chauffe au bain-marie, afin de décomposer l'anhydride en excès; le dérivé diacétylé se dépose par refroidissement. Rendement: 73%. Une partie du 4-anilino-1,2-dioxy-naphtalène s'oxyde avant que l'acétylation ait pu se produire. On purifie par cristallisation dans l'alcool dilué, en présence de noir animal.

Paillettes incolores, fondant à 177° (corr.), solubles dans l'alcool, le benzène et l'acide acétique glacial, peu solubles dans l'éther. En ajoutant un peu de soude caustique diluée à une solution alcoolique du composé, on provoque l'élimination immédiate des deux groupes acétyle; la substance s'oxyde alors rapidement à l'air et il suffit d'acidifier par l'acide chlorhydrique et d'ajouter de l'eau pour obtenir un précipité abondant de 4-anilino-1,2-naphtoquinone.

5,076 mgr. subst. ont donné 13,315 mgr. CO<sub>2</sub> et 2,320 mgr. H<sub>2</sub>O

C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> O <sub>4</sub> N	Calculé C	71,61	H	5,11%
	Trouvé ..	71,54	..	5,11%

*O, O', N-Triacétyl-4-anilino-1,2-dioxy-naphtalène.*

On chauffe à l'ébullition 0,5 gr. de dérivé diacétylé avec 5 cm<sup>3</sup> d'anhydride acétique et un peu de chlorure de zinc anhydre<sup>1)</sup>; après dissolution complète, on laisse refroidir, puis on ajoute de l'eau et chauffe au bain-marie afin de décomposer l'anhydride en excès; le dérivé triacétylé cristallise par refroidissement. Rendement: 90%. On recristallise dans l'alcool.

Aiguilles incolores, fondant à 167° (corr.), solubles dans les dissolvants usuels.

4,806 mgr. subst. ont donné 12,290 mgr. CO<sub>2</sub> et 2,160 mgr. H<sub>2</sub>O

C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> O <sub>5</sub> N	Calculé C	70,00	H	5,08%
	Trouvé ..	69,74	..	5,03%

En ajoutant un peu de soude caustique diluée à une solution alcoolique du composé, on provoque une saponification suivie d'une rapide oxydation à l'air; si l'on acidifie alors par l'acide chlorhydrique et ajoute de l'eau, il se forme un précipité floconneux brun; nous espérons obtenir ainsi la N-acétyl-4-anilino-1,2-naphtoquinone, mais nos essais n'ont pas donné de résultat satisfaisant.

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

<sup>1)</sup> Sur l'action catalytique du chlorure de zinc, voir *Kehrmann et Baumgartner*, *Helv.* **9**, 673 (1926).