

Petites aiguilles jaunâtres fondant avec décomposition à 278° (corr.).

4,869 mgr. subst. ont donné 9,935 mgr. CO₂ et 1,630 mgr. H₂O

C ₁₁ H ₉ O ₂ N ₂ Cl	Calculé C 55,80	H 3,83%
Trouvé „	55,65	„ 3,76%

En mélangeant la substance avec l'isomère obtenu à partir de l'acide 4,5-diaminé, nous avons constaté un abaissement considérable du point de fusion.

Acide 6-chloro-2,3-diphényl-quinoxaline-5-carbonique (XI).

Obtenu par condensation de l'acide 5,6-diamino-2-chloro-benzoïque avec le benzile, en procédant exactement comme dans le cas de l'acide 4,5-diaminé (voir plus haut).

Petites aiguilles incolores fondant à 248° (corr.).

4,440 mgr. subst. ont donné 11,430 mgr. CO₂ et 1,460 mgr. H₂O

3,241 mgr. subst. ont donné 0,214 cm³ N₂ (21,5°, 761 mm.)

C ₂₁ H ₁₃ O ₂ N ₂ Cl	Calculé C 69,89	H 3,61	N 7,77%
Trouvé „	70,21	„ 3,68	„ 7,67%

L'isomère obtenu à partir de l'acide 4,5-diaminé possède approximativement le même point de fusion, mais en mélangeant les deux composés nous avons constaté une dépression d'une quinzaine de degrés.

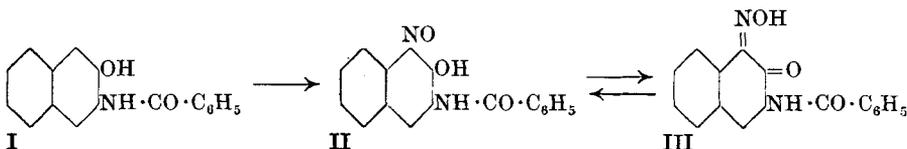
Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

9. Sur la 3-benzoylamino-1,2-naphtoquinone

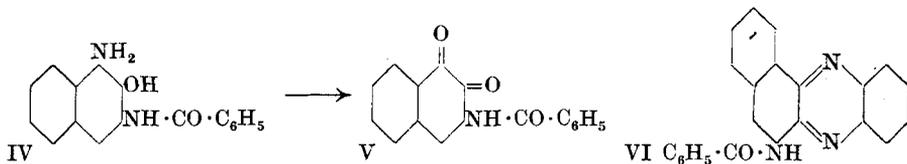
par Henri Goldstein et Georges Genton.

(23. XII. 37.)

Sous l'action de l'acide azoteux, le 3-benzoylamino-2-naphtol (I) se transforme en dérivé 1-nitrosé (II); ce composé peut être considéré comme la forme tautomère de la 3-benzoylamino-1,2-naphtoquinone-oxime-1 (III).



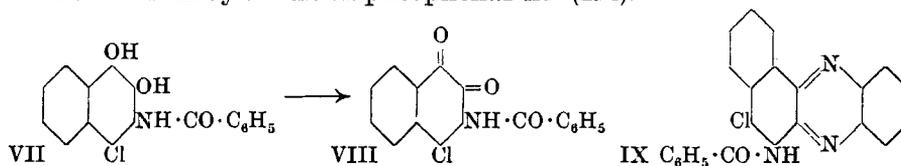
La réduction du dérivé nitrosé conduit au dérivé aminé IV, qui se transforme par oxydation en 3-benzoylamino-1,2-naphtoquinone (V).



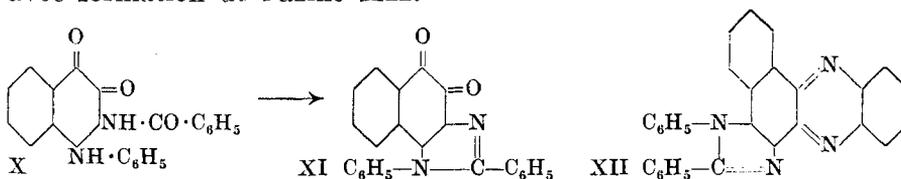
Sous l'action de l'hydroxylamine, la quinone V donne l'oxime III, identique au dérivé nitrosé II; l'oximation a donc lieu en position 1, comme dans le cas de la 3-acétamino-1,2-naphtoquinone¹⁾; ici encore, on peut attribuer ce fait à l'empêchement stérique dû au substituant situé en position 3.

La 3-benzoylamino-1,2-naphtoquinone se condense avec l'o-phénylène-diamine en donnant la 5-benzoylamino-naphtophénazine (VI).

*Kehrmann et Zimmerli*²⁾ ont constaté que, chez la 3-acétamino-1,2-naphtoquinone, l'atome d'hydrogène en position 4 est très mobile et peut être substitué très facilement; nous avons fait la même observation dans le cas de la 3-benzoylamino-1,2-naphtoquinone. En effet, ce composé se transforme sous l'action de l'acide chlorhydrique en 4-chloro-3-benzoylamino-1,2-dioxy-naphtalène (VII), qui donne par oxydation la 4-chloro-3-benzoylamino-1,2-naphtoquinone (VIII); celle-ci se condense avec l'o-phénylène-diamine avec formation de 6-chloro-5-benzoylamino-naphtophénazine (IX).



Sous l'action de l'aniline, la 3-benzoylamino-1,2-naphtoquinone subit une transformation analogue: le groupe phénylamino entre en position 4 et, par suite d'une oxydation à l'air, deux atomes d'hydrogène sont éliminés; on obtient ainsi la 4-anilino-3-benzoylamino-1,2-naphtoquinone (X). Par chauffage avec l'acide acétique glacé, ce composé perd une molécule d'eau en donnant le dérivé imidazolique XI; celui-ci se condense avec l'o-phénylène-diamine avec formation de l'azine XII.



PARTIE EXPÉRIMENTALE.

3-Benzoylamino-2-naphtol (I).

Ce composé a été obtenu par *Sachs*³⁾ en traitant le 3-amino-2-naphtol par le chlorure de benzoyle, d'après la méthode de *Schotten et Baumann*; nous avons préféré utiliser l'anhydride benzoïque.

On broie 4 gr. de 3-amino-2-naphtol⁴⁾, 4 gr. d'anhydride benzoïque et 2 gr. d'acétate de sodium anhydre, puis on ajoute 15 gr. d'acide

¹⁾ Helv. 20, 648 (1937). ²⁾ B. 31, 2405 (1898). ³⁾ B. 39, 3024 (1906).

⁴⁾ Nous remercions sincèrement l'I. G. Farbenindustrie A.-G., Filmfabrik, à Wolfen, qui a aimablement mis à notre disposition le 3-amino-2-naphtol nécessaire à nos essais.

acétique glacial; la température s'élève peu à peu; on complète la réaction en chauffant à 80°, au bain-marie, pendant cinq minutes, puis on laisse refroidir. On traite alors par 200 cm³ d'eau, chauffe au bain-marie pendant environ une demi-heure et essore après refroidissement. Rendement: 70%.

On purifie par dissolution dans la soude caustique 2-n. à 70°, filtration et précipitation par l'acide chlorhydrique; on recristallise dans l'alcool, en présence de noir animal. Paillettes incolores, fondant à 235° (corr.).

1-Nitroso-3-benzoylamino-2-naphtol (II).

On dissout 2 gr. de 3-benzoylamino-2-naphtol dans 80 cm³ de soude caustique n., à 70°; après refroidissement, on introduit la solution dans un récipient muni d'un agitateur mécanique, ajoute 1 gr. de nitrite de sodium dissous dans 5 cm³ d'eau, puis 100 gr. de glace pilée; on laisse alors couler lentement 60 cm³ d'acide sulfurique 2-n., puis on continue à agiter pendant environ une heure. Il se forme un précipité, d'abord rose, puis rouge violacé. On essore, lave à l'eau et sèche. Rendement: 95%. On cristallise dans l'alcool.

Aiguilles orange brunâtre, fondant avec décomposition à 202° (corr.), peu solubles à froid dans l'alcool, le benzène et l'acide acétique glacial, très solubles à chaud, peu solubles dans l'éther. La soude caustique diluée donne une solution jaune orangé.

2,870 mgr. subst. ont donné 0,243 cm³ N₂ (25°, 751 mm.)

C₁₇H₁₂O₃N₂ Calculé N 9,59 Trouvé N 9,53%

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; FeSO₄: vert; FeCl₃: brun verdâtre; CoCl₂: brun rouge; CuSO₄: orange; NiCl₂: aucun changement.

1-Amino-3-benzoylamino-2-naphtol (IV).

On dissout 2 gr. de chlorure stanneux dans 10 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et introduit 1 gr. de 1-nitroso-3-benzoylamino-2-naphtol en suspension alcoolique; le mélange s'échauffe, tandis que la substance entre en solution. On complète la réaction par chauffage au bain-marie et on chasse l'alcool par évaporation; le chlorhydrate précipite par refroidissement. Rendement: 85%. On purifie par dissolution dans l'eau bouillante, filtration et addition d'acide chlorhydrique concentré.

Le *chlorhydrate* forme des cristaux incolores, qui deviennent rapidement violacés par oxydation à l'air.

2,884 mgr. subst. ont donné 0,207 cm³ N₂ (24°, 755 mm.)

C₁₇H₁₄O₂N₂ · HCl Calculé N 8,91 Trouvé N 8,23%

1,3-Dibenzoylamino-2-naphтол.

On traite le chlorhydrate de 1-amino-3-benzoylamino-2-naphтол par l'anhydride benzoïque et l'acétate de sodium, d'après le mode opératoire indiqué pour la préparation du 3-benzoylamino-2-naphтол (voir plus haut). Rendement: 92%. On purifie par dissolution dans la soude caustique 2-n., à 50°, précipitation par l'acide chlorhydrique et cristallisation dans l'alcool.

Aiguilles incolores, fondant à 254° (corr.), peu solubles dans les dissolvants usuels et la soude caustique 2-n.

3,113 mgr. subst. ont donné 0,206 cm³ N₂ (25°, 748 mm.)

C₂₄H₁₈O₃N₂ Calculé N 7,33 Trouvé N 7,46%

3-Benzoylamino-1,2-naphthoquinone (V).

On dissout 1 gr. de chlorhydrate de 1-amino-3-benzoylamino-2-naphтол dans l'eau bouillante et filtre; puis on refroidit, acidifie faiblement par l'acide chlorhydrique et ajoute 1,5 gr. de chlorure ferrique en solution aqueuse; la quinone précipite immédiatement; on laisse reposer une demi-heure, puis on essore et lave à l'eau. Rendement: 40%.

Fines aiguilles violet foncé, fondant avec décomposition à 199° (corr.), peu solubles dans les dissolvants usuels; avec l'acide sulfurique concentré, on obtient une solution brun rouge, virant au jaune brun par chauffage au bain-marie ou par dilution avec une faible quantité d'eau.

4,970 mgr. subst. ont donné 13,390 mgr. CO₂ et 1,790 mgr. H₂O

3,384 mgr. subst. ont donné 0,154 cm³ N₂ (24°, 755 mm.)

C₁₇H₁₁O₃N Calculé C 73,62 H 4,00 N 5,06%

Trouvé „ 73,48 „ 4,03 „ 5,20%

3-Benzoylamino-1,2-naphthoquinone-oxime-1 (III).

On chauffe 0,2 gr. de quinone finement pulvérisée, 0,2 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine et 10 cm³ d'alcool pendant deux heures à 40—50°; la quinone entre peu à peu en solution, tandis que l'oxime se dépose. Après refroidissement, on essore; rendement: 0,18 gr. En ajoutant de l'eau aux eaux-mères alcooliques, on isole encore 0,05 gr. de produit impur. On cristallise plusieurs fois dans l'alcool.

2,262 mgr. subst. ont donné 0,191 cm³ N₂ (21°, 751 mm.)

C₁₇H₁₂O₃N₂ Calculé N 9,59 Trouvé N 9,69%

La substance est identique au 1-nitroso-3-benzoylamino-2-naphтол (II). En effet, les deux produits fondent à la même température et il en est de même de leur mélange; d'autre part, les laques obtenues avec divers sels métalliques (voir plus haut) sont identiques.

5-Benzoylamino-naphthénazine (VI).

On laisse reposer à 20° pendant six heures 0,1 gr. de 3-benzoylamino-1,2-naphthoquinone finement pulvérisée, 0,12 gr. de chlorhydrate d'o-phénylène-diamine et 5 cm³ d'alcool; la quinone entre peu à peu en solution, tandis que l'azine se dépose. On essore et cristallise dans l'alcool.

Aiguilles jaunes, fondant à 220° (corr.), solubles dans l'alcool et l'acide acétique glacial, très solubles dans le benzène, l'éther, l'acétone et le chloroforme. L'acide sulfurique concentré donne une solution rouge fuchsine, virant au rouge brun par chauffage au bain-marie; en ajoutant de l'eau, on obtient une nuance orange, puis jaune citron.

3,039 mgr. subst. ont donné 0,328 cm³ N₂ (26°, 748 mm.)

C₂₃H₁₅ON₃ Calculé N 12,04 Trouvé N 12,13%

4-Chloro-3-benzoylamino-1,2-dioxy-naphtalène (VII).

On agite énergiquement pendant cinq minutes 0,2 gr. de 3-benzoylamino-1,2-naphtoquinone, 10 cm³ d'acide acétique glacial et 2 cm³ d'acide chlorhydrique concentré; la quinone entre peu à peu en solution, le liquide se décolore et le produit de la réaction cristallise. On laisse reposer pendant une demi-heure et essore. Rendement: 0,16 gr. On peut récupérer 0,08 gr. de produit impur en ajoutant de l'eau aux eaux-mères. On recristallise dans l'alcool dilué.

Aiguilles incolores, fondant avec décomposition à 160° (corr.).

3,680 mgr. subst. ont donné 0,138 cm³ N₂ (24°, 754 mm.)

C₁₇H₁₂O₃NCl Calculé N 4,47 Trouvé N 4,28%

4-Chloro-3-benzoylamino-1,2-naphtoquinone (VIII).

On dissout 0,2 gr. de 4-chloro-3-benzoylamino-1,2-dioxy-naphtalène dans l'alcool chaud; après refroidissement, on acidifie légèrement par l'acide chlorhydrique et ajoute 0,6 gr. de chlorure ferrique dissous dans 6 cm³ d'eau; la quinone précipite immédiatement. On laisse reposer pendant une demi-heure, essore et lave à l'eau. Le rendement est quantitatif. On cristallise dans l'alcool.

Longues aiguilles orangées, fondant avec décomposition à 175° (corr.), peu solubles à froid dans l'alcool et le benzène, très solubles à chaud. L'acide sulfurique concentré donne une solution jaune orangé, dont la nuance ne change pas par chauffage au bain-marie; en ajoutant de l'eau avec précaution, on obtient une nuance jaune citron.

8,578 mgr. subst. ont donné 3,895 mgr. AgCl

C₁₇H₁₀O₃NCl Calculé Cl 11,38 Trouvé Cl 11,23%

6-Chloro-5-benzoylamino-naphtophénazine (IX).

On dissout 0,5 gr. de 4-chloro-3-benzoylamino-1,2-naphtoquinone dans 5 cm³ d'alcool chaud; après refroidissement, on acidifie faiblement par l'acide chlorhydrique et ajoute 0,5 gr. de chlorhydrate d'o-phénylène-diamine dissous dans 2 cm³ d'eau; l'azine précipite. On laisse reposer pendant une demi-heure, essore et cristallise dans l'alcool.

Aiguilles jaunes, fondant à 276° (corr.), peu solubles à froid dans le benzène, l'alcool et l'acide acétique glacial, très solubles

à chaud. L'acide sulfurique concentré donne une solution rouge fuchsine, qui devient jaune citron lorsqu'on ajoute de l'eau.

2,247; 2,610 mgr. subst. ont donné 0,780; 1,050 mgr. AgCl

$C_{23}H_{14}ON_3Cl$ Calculé Cl 9,24 Trouvé Cl 8,59; 9,95%

4-Anilino-3-benzoylamino-1,2-naphtoquinone (X).

On délaie 0,5 gr. de 3-benzoylamino-1,2-naphtoquinone dans 30 cm³ d'alcool, chauffe à 70°, ajoute 1—2 cm³ d'aniline fraîchement distillée et fait passer un courant d'air pendant une demi-heure. Après refroidissement, on essore et lave à l'alcool. Rendement: 92%.

Petits cristaux brun rouge, fondant à 296—297° (corr.), peu solubles à froid dans les dissolvants usuels, solubles dans l'acide sulfurique concentré avec une nuance orangée. Comme la substance se transforme facilement en dérivé imidazolique (voir ci-dessous), nous avons préféré éviter une recristallisation et nous avons soumis le produit brut à l'analyse.

3,003 mgr. subst. ont donné 0,206 cm³ N₂ (26°, 748 mm.)

$C_{23}H_{16}O_3N_2$ Calculé N 7,61 Trouvé N 7,71%

C, N-Diphényl-3,4-imidazolo-1,2-naphtoquinone (XI).

On chauffe au reflux 0,4 gr. de 4-anilino-3-benzoylamino-1,2-naphtoquinone avec 8 cm³ d'acide acétique glacial; la substance entre en solution, puis brusquement le composé imidazolique cristallise. On essore après refroidissement et recristallise dans l'acide acétique glacial. Rendement: 83%.

Aiguilles rouges, fondant à 312° (corr.), relativement peu solubles dans les dissolvants usuels, solubles dans l'acide sulfurique concentré avec une nuance orangée virant au jaune citron par addition d'eau.

5,068 mgr. subst. ont donné 14,570 mgr. CO₂ et 1,780 mgr. H₂O

$C_{23}H_{14}O_2N_2$ Calculé C 78,83 H 4,03%

Trouvé „ 78,41 „ 3,93%

C, N-Diphényl-5,6-imidazolo-naphtophénazine (XII).

On dissout à chaud 0,5 gr. de C, N-diphényl-3,4-imidazolo-1,2-naphtoquinone dans 5 cm³ d'acide acétique glacial, refroidit et ajoute 0,5 gr. de chlorhydrate d'o-phénylène-diamine dissous dans 2 cm³ d'eau. On laisse reposer pendant une demi-heure, puis on ajoute un peu d'eau; la solution se trouble et une poudre cristalline jaune se dépose peu à peu. Lorsque le précipité n'augmente plus, on essore et recristallise dans l'alcool.

Petites aiguilles jaunes, fondant à 295° (corr.), peu solubles dans l'alcool et l'éther, facilement solubles dans le benzène et l'acide acétique glacial. L'acide sulfurique concentré donne une solution brun foncé, dont la nuance vire au jaune orangé par addition d'eau.

3,040 mgr. subst. ont donné 0,345 cm³ N₂ (24°, 754 mm.)

$C_{29}H_{18}N_4$ Calculé N 13,28 Trouvé N 12,94%

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.