

82. Sur des dérivés de l'hydrindène-4,7-quinone I

par Théodore Posternak et Robert de Oliveira Castro.

(7 II 48)

L'hydrindène-4,7-quinone (I) présente un certain intérêt, car d'après la théorie de *Mills-Nixon*¹⁾ elle doit être soumise à une tension interne. Nous l'avons préparée, il y a quelques années, indépendamment d'*Arnold* et *Zaugg*²⁾, par une méthode différente de celle de ces deux auteurs, en déméthylant par l'acide bromhydrique le diméthoxy-4,7-hydrindène puis en oxydant l'hydrindène-hydroquinone ainsi formée.

Pour certaines raisons, il nous a intéressé de préparer un des dérivés hydroxylés de la substance I, l'hydroxy-5-hydrindène-4,7-quinone (II). La quinone I soumise à la réaction de *Thiele*³⁾ a fourni normalement le triacétoxy-4,5,7-hydrindène (IV) qui a été désacétylé par le méthanol chlorhydrique avec formation de trihydroxy-4,5,7-hydrindène (III). L'oxydation de ce dernier composé par le chlorure de fer(III) nous a fourni d'une manière inattendue un mélange de deux substances *incolores* répondant toutes deux à la formule $(C_9H_8O_3)_n$, c'est-à-dire ayant la même composition que l'hydroxy-hydrindène-quinone cherchée. La détermination du poids moléculaire par la méthode de *Barger-Rast*⁴⁾ indique que l'un des deux produits (A) est un dimère (formule $C_{18}H_{16}O_6$). Quant à la deuxième substance (B), sa très faible solubilité empêche de déterminer avec précision son poids moléculaire qui est sans doute élevé. En présence d'eau ou d'alcool, la substance A a tendance à se transformer spontanément en substance B; le chlorure de fer(III) accélère considérablement cette transformation.

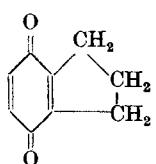
Les substances A et B donnent une coloration rouge avec le chlorure de fer (III) et se dissolvent en violet dans les alcalis. Elles contiennent un groupe $-OH$ par reste $(-C_9H_8O_3)$; c'est ainsi qu'on obtient à partir de A un diacétate $C_{22}H_{20}O_8$ et à partir de B un composé $(C_{11}H_{10}O_4)_x$. Les deux produits A et B fournissent aisément certains dérivés identiques à ceux qui devraient se former à partir de l'hydroxy-hydrindène-quinone I. C'est ainsi que par acétylation réductrice, A et B se transforment en triacétoxy-hydrindène IV; par traitement au moyen de l'*o*-phénylène-diamine, on obtient à partir

¹⁾ Soc. 1930, 3510.²⁾ Am. Soc. 63, 1317 (1941).³⁾ A. 311, 349 (1900).⁴⁾ Rast, B. 54, 1979 (1921).

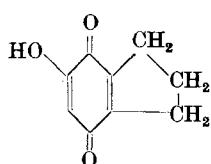
de A et B un composé jaune $C_{15}H_{12}ON_2$ ¹⁾ qui d'après ses propriétés doit répondre à la formule V qui est celle de l'azine dérivée de l'hydroxy-5-hydrindène-4,7-quinone (II).

Par désacétylation sous l'action de l'acide chlorhydrique en solution dans l'alcool méthylique, le produit d'acétylation $C_{22}H_{20}O_8$ de la substance A se transforme en un composé C, $C_{18}H_{16}O_6$ isomère de A. Par acétylation, C fournit le même diacétate que A. Il apparaît donc qu'une transposition se produit lors de l'acétylation de A. Sous l'action des alcalis les substances A, B et C se transforment en d'autres composés isomères dont nous ne parlerons pas ici, vu l'incertitude de leur constitution. D'autre part, nous renonçons pour le moment à proposer des formules de constitution pour les substances A, B et C²⁾.

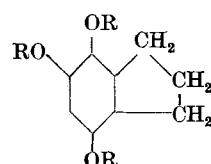
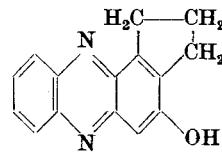
Nous avons préparé, d'autre part, une substance apparentée à l'hydrindène-quinone: l'endométhylène-1,4-tétrahydro-1,2,3,4-naphtoquinone-5,8 (VIII). Pour ce faire, l'endométhylène-1,4-dihydro-1,4-naphtoquinone-5,8 (VI)³⁾ a été hydrogénée en endométhylène-1,4-tétrahydro-1,2,3,4-naphtohydroquinone-5,8 (VII) qui, par oxydation, nous a fourni le composé VIII cherché. Le potentiel d'oxydoréduction E_0 de ce dernier, déterminé à 25° dans l'alcool à 50%, à $p_H 5,6$, est de 0,316 V., soit de 0,014 V., supérieur à celui de l'hydrindène-quinone⁴⁾; d'après les considérations d'Arnold et Zaugg, ceci indiquerait pour la substance VIII une tension de Mills-Nixon supérieure à celle de l'hydrindène-quinone. D'après nos essais préliminaires, le composé VIII fournit lui-aussi, par réaction de Thiele suivie de désacétylation puis d'oxydation, des composés incolores.



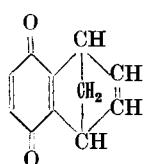
I



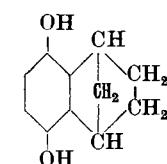
II

III R = H
IV R = Ac

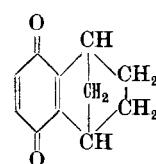
V



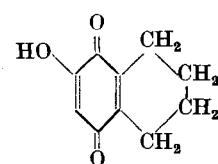
VI



VII



VIII



IX

¹⁾ Poids moléculaire du dérivé acétylé déterminé d'après Wendt-Rast.

²⁾ Diverses formules possibles ainsi que de nombreux détails expérimentaux sont indiqués dans la thèse de R. de Oliveira Castro, Lausanne (1946).

³⁾ Diels et Alder, B. 62, 2354 (1929).

⁴⁾ Nous remercions vivement M. le prof. Ch. Tschäppät de ses conseils.

Il est intéressant de constater que l'hydroxy-6-tétrahydro-1,2,3,4-naphtoquinone-5,8 (IX)¹⁾ qui, d'après la théorie de *Mills-Nixon*, ne comporterait pas de tension interne, est une substance jaune ayant des propriétés hydroxy-quinoniques tout à fait normales; en particulier elle ne manifeste pas de tendance à l'association.

Partie expérimentale.

Diméthoxy-4,7-hydrindène.

L'acide diméthoxy-2,5-cinnamique a été obtenu par condensation de la diméthoxy-2,5-benzaldéhyde avec l'acide malonique, dans la pyridine, en présence de pipéridine²⁾. Aiguilles (alcool) fondant à 148—149°. La réduction en *acide diméthoxy-2,5-hydrocinnamique* a été effectuée avec un rendement presque quantitatif au moyen de l'amalgame de sodium à 3% en milieu légèrement alcalin; aiguilles incolores (éther de pétrole) fondant à 66°. La cyclisation de ce dernier composé en *diméthoxy-4,7-hydrindone-1* (F. 125—126°) a été effectuée au moyen de l'anhydride phosphorique dans des conditions analogues à celles décrites par *Arnold* et *Zaugg*³⁾.

Diméthoxy-4,7-benzylidène-2-hydrindone-1. 100 mgr. de l'hydridène précédente et 0,1 cm³ de benzaldéhyde dissous dans 0,5 cm³ d'alcool méthylique sont traités par 5 gouttes de potasse caustique à 50%. Le mélange dépose après échauffement une poudre jaune que l'on recristallise dans le méthanol. Aiguilles jaunes fondant à 173—174°.

3,71 mgr. subst. ont donné 10,485 mgr. CO₂ et 1,965 mgr. H₂O

C₁₈H₁₆O₃ Calculé C 77,13 H 5,75%

Trouvé „ 77,11 „ 5,93%

Diméthoxy-4,7-hydrindène. Il a été préparé à partir de la diméthoxy-4,7-hydrindone par la méthode de *Clemmensen*. Le produit brut (8 gr.) obtenu après la cyclisation, au moyen de l'anhydride phosphorique, de l'acide diméthoxy-2,5-hydrocinnamique est ajouté à 80 gr. de zinc amalgamé recouvert d'acide chlorhydrique (mélange à volumes égaux d'acide chlorhydrique concentré et d'eau). On chauffe 3 h. à l'ébullition à reflux en ajoutant de temps en temps de l'acide chlorhydrique, puis on entraîne à la vapeur le diméthoxy-4,7-hydrindène qu'on recristallise dans l'alcool. F. 84—85°, identique à celui qu'indiquent *Arnold* et *Zaugg* qui ont préparé la substance par réduction au moyen du nickel de *Raney*. Le produit non entraîné à la vapeur consiste essentiellement en acide diméthoxy-2,5-hydrocinnamique.

Hydridène-4,7-quinone (I).

Dihydroxy-4,7-hydrindène. On chauffe à l'ébullition à reflux durant 2 h. 500 mgr. de diméthoxy-4,7-hydrindène dissous dans un mélange de 1,4 cm³ d'acide bromhydrique à 48% et de 6,8 cm³ d'acide acétique; pour finir, une prise d'essai diluée avec de l'eau ne doit plus donner de précipité; on obtient de meilleurs résultats lorsqu'on emploie de l'acide bromhydrique non fraîchement distillé. Après dilution par 10 cm³ d'eau on abandonne quelques heures à la glacière. Le liquide filtré est ensuite évaporé à sec dans le vide; le résidu est employé directement pour l'opération suivante. Un échantillon purifié a été obtenu par recristallisation dans du xylène additionné d'un peu d'acétone: F. 182—183°; *Arnold* et *Zaugg* indiquent 184—185°.

Hydridène-4,7-quinone (I). L'hydridène-hydroquinone brute obtenue précédemment (410 mgr.) est reprise par 10 cm³ d'eau; on porte à l'ébullition, ajoute 2,3 cm³ de FeCl₃ 3-n. et entraîne immédiatement à la vapeur la quinone formée. On obtient

¹⁾ *Skita*, B. **63**, 1473 (1930).

²⁾ Cf. *Brandt* et *Horn*, J. pr. **115**, 374 (1927).

³⁾ Am. Soc. **63**, 1317 (1941).

directement 110 mgr. d'hydrindène-4,7-quinone solide à l'état pur (F. 40—42°; *Arnold* et *Zaugg* indiquent 41—42°); par extraction du distillat à l'éther on isole encore 206 mgr. de produit moins pur.

Addition de cyclopentadiène. On ajoute 0,2 cm³ de cyclopentadiène fraîchement distillé à une solution de 50 mgr. d'hydrindène-quinone dans 0,1 cm³ d'alcool. La solution s'échauffe et se décolore. On évapore à sec et recristallise le résidu dans l'alcool. Petits prismes incolores fondant à 120—122°.

3,775 mgr. subst. ont donné 10,835 mgr. CO₂ et 2,22 mgr. H₂O

C₁₄H₁₄O₂ Calculé C 78,48 H 6,58%
Trouvé , , 78,32 , , 6,58%

Endométhylène-1,4-tétrahydro-1,2,3,4-naphtoquinone-5,8 (VIII).

Endométhylène-1,4-tétrahydro-1,2,3,4-naphtoquinone-5,8 (VII). 100 mgr. d'endométhylène-1,4-dihydro-1,4-naphtoquinone-5,8¹⁾ dissous dans 4 cm³ d'alcool sont hydrogénés en présence de 20 mgr. d'oxyde de platine (consommation: 2 mol. d'hydrogène). On filtre et évapore à sec. Le résidu (95 mgr., F. 165—172°) est recristallisé dans le toluène. Petits polyèdres fondant à 176—177°.

3,845 mgr. subst. ont donné 10,570 mgr. CO₂ et 2,340 mgr. H₂O

C₁₁H₁₂O₄ Calculé C 74,97 H 6,86%
Trouvé , , 75,02 , , 6,81%

Le dérivé diacétyle préparé par traitement au moyen d'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium anhydre, fond, après recristallisation dans le toluène, à 117—118°.

3,755 mgr. subst. ont donné 9,490 mgr. CO₂ et 2,055 mgr. H₂O

C₁₅H₁₆O₄ Calculé C 69,22 H 6,20%
Trouvé , , 68,97 , , 6,12%

Endométhylène-1,4-tétrahydro-1,2,3,4-naphtoquinone-5,8 (VIII). 500 mgr. de l'hydroquinone VII précédente sont dissous dans 6 cm³ d'eau. On porte à l'ébullition, introduit 1,9 cm³ de FeCl₃ 3-n. et entraîne immédiatement à la vapeur le produit formé. On obtient ainsi directement 260 mgr. de quinone solide (F. 39—40°); l'extraction du distillat à l'éther fournit encore 100 mgr. de produit impur. Par recristallisation dans l'éther de pétrole on obtient des petits cristaux jaunes à forte odeur quinonique fondant à 42—43°; ils se résinifient au bout de quelques semaines.

3,780 mgr. subst. ont donné 10,480 mgr. CO₂ et 2,00 mgr. H₂O

C₁₁H₁₀O₄ Calculé C 75,84 H 5,79%
Trouvé , , 75,66 , , 5,92%

Potentiels d'oxydo-réduction.

Les potentiels de l'hydrindène-quinone I et de l'endométhylène-1,4-tétrahydro-1,2,3,4-naphtoquinone-5,8 (VIII) ont été déterminés dans le milieu indiqué par *Arnold* et *Zaugg*. Milieu tampon: solution 0,1-m. d'acétate de sodium et 0,1-m. d'acide acétique dans l'alcool à 50%. Le mélange équimoléculaire de quinone et d'hydroquinone est en solution 0,003-m. dans ce milieu tampon. Electrode de référence au calomel, saturée en chlorure de potassium. Température 25°; p_H 5,6.

Hydrindène-4,7-quinone E₀ = 0,302 V²⁾.

Endométhylène-1,4-tétrahydro-1,2,3,4-naphtoquinone-5,8 E₀ = 0,316 V.

1) *Diels et Alder*, B. 62, 2354 (1929).

2) *Arnold* et *Zaugg* donnent une valeur de E₀ très différente de la nôtre (0,641 V.); elle correspond sans doute à un autre p_H. Ils n'indiquent pas la température à laquelle ils ont opéré.

Triacétoxy-4,5,7-hydrindène (IV).

50 mgr. d'hydrindène-4,7-quinone (I) sont dissous dans 0,3 cm³ d'un mélange de 9,5 vol. d'anhydride acétique et de 0,5 vol. d'acide sulfurique concentré. Au bout de 3 minutes on verse dans l'eau glacée. Le produit cristallise bientôt (93 mgr.); par recristallisation dans un peu d'alcool on obtient des petits octaèdres tronqués fondant à 92—92,5°.

3,705 mgr. subst. ont donné 8,380 mgr. CO₂ et 1,790 mgr. H₂O

C ₁₅ H ₁₆ O ₆	Calculé C 61,64	H 5,52%
	Trouvé , , 61,72	, , 5,41%

Trihydroxy-4,5,7-hydrindène (III).

100 mgr. de triacétoxy-4,5,7-hydrindène (IV) dissous dans 1 cm³ d'une solution HCl n. dans l'alcool méthylique absolu sont chauffés à l'ébullition à reflux durant 20 minutes. On évapore à sec, dans le vide, sur de la potasse caustique solide. Le résidu (F. 187—191°) est suffisamment pur pour l'opération suivante. Par recristallisation dans l'eau, on obtient des paillettes grisâtres fondant à 191°.

3,845 mgr. subst. ont donné 9,20 mgr. CO₂ et 2,095 mgr. H₂O

Une solution de 8,2 mgr. subst. dans 210 mgr. de dioxane a une conc. mol. comprise entre celles de solutions 0,25-m. et 0,225-m. d'azobenzène dans le dioxane.

C ₉ H ₁₀ O ₃	Calculé C 65,05	H 6,06%	P. mol. 166
	Trouvé , , 65,29	, , 6,10%	, , 165,5 ± 8,5

Substances A C₁₈H₁₆O₆ et B (C₉H₈O₃)_x.

950 mgr. de trihydroxy-hydrindène III sont dissous à chaud dans un mélange de 2 cm³ d'eau et de 2 cm³ d'alcool. Après refroidissement on ajoute 3,8 cm³ de FeCl₃ 3-n. Il se précipite une huile qui se fige peu à peu; on essore, lave à l'eau et sèche. La poudre grise ainsi obtenue (750 mgr.) est traitée au *Soxhlet* simplifié durant 20 minutes par une dizaine de cm³ de chloroforme. La solution chloroformique laisse par évaporation un résidu (400 mgr.; F. au bloc *Maquenne* 180—190°) consistant essentiellement en substance A. On le recristallise par dissolution dans 1,5 partie de dioxane suivie d'addition de 1 vol. de ligroïne ou encore par dissolution à chaud dans 45 parties de tétrachlorure de carbone. On obtient ainsi la substance A en fines aiguilles incolores (200—250 mgr.) fondant vers 200° (bloc *Maquenne*). Elle se dissout en violet dans le carbonate de sodium à 2% et dans la soude caustique; elle se dissout d'autre part très facilement dans l'acétone et le dioxane, moins facilement dans l'alcool et le chloroforme et très difficilement dans le benzène.

3,665 mgr. subst. ont donné 8,845 mgr. CO₂ et 1,615 mgr. H₂O

Une solution de 14,31 mgr. subst. dans 176 mgr. de dioxane est isotonique avec une solution 0,275-m. d'azobenzène dans le dioxane.

Une solution de 8,5 mgr. subst. dans 500 mgr. de chloroforme a une conc. mol. comprise entre celles de solutions 0,0625-m. et 0, 05-m. d'azobenzène dans le chloroforme.

C ₁₈ H ₁₆ O ₆	Calculé C 65,85	H 4,91%	P. mol. 328
	Trouvé , , 65,86	, , 4,93%	, , 295,5; 306 ± 34

La solution-mère aqueuse contenant les sels de fer est abandonnée durant une semaine. Le précipité qui s'est déposé peu à peu est recueilli et ajouté au résidu resté non dissous dans le chloroforme après 20 minutes d'extraction (voir plus haut). On extrait au *Soxhlet* par le dioxane durant une demi-heure. Par évaporation du dioxane on obtient un résidu partiellement cristallisé qui est repris par un peu d'alcool. Les cristaux (substance B; 200 mgr.) sont essorés et recristallisés dans 300 parties d'acide acétique. La substance B cristallise ainsi en petites tablettes hexagonales incolores solubles en violet dans le carbonate de sodium à 2% et dans la soude caustique, mais très peu solubles dans les dissolvants

organiques usuels. Elle fond à 358—360° au bloc *Maquenne*, mais charbonne sans fondre par chauffe en tube capillaire.

3,420 mgr. subst. ont donné 8,235 mgr. CO₂ et 1,480 mgr. H₂O

(C₆H₈O₃)_x Calculé C 65,85 H 4,91%

Trouvé „, 65,71 „, 4,84%

Transformation de la substance A en substance B. Cette transformation se produit facilement en présence de dissolvants hydroxylés (eau ou alcool). Exemple: 100 mgr. de substance A sont dissous dans 3 cm³ d'un mélange à vol. égaux de dioxane et d'eau. On chauffe 3 minutes à l'ébullition et abandonne la nuit. Il se dépose 30 mgr. de substance B identifiée par son F. de mélange ainsi que par celui de son dérivé acétylé.

Le chlorure de fer (III) favorise la transformation. 25 mgr. de substance A sont dissous dans 1 cm³ d'alcool; on ajoute 1 cm³ de FeCl₃ 0,3-n. Au bout de 2 h. il s'est déposé 21 mgr. de substance B.

Acétylation des substances A et B. Substance C.

Acétylation de la substance A. Des essais d'acétylation par l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium anhydre ou de pyridine n'ont fourni que des résines. On obtient par contre un produit cristallisé par un traitement de 5 minutes à froid par 5 parties d'anhydride acétique contenant 0,05 vol. H₂SO₄ concentré ou encore par l'anhydride acétique à l'ébullition durant 2 minutes en présence de chlorure de zinc. Le produit précipité par l'eau est recristallisé dans 10 parties d'anhydride acétique ou dans 500 parties d'alcool. Aiguilles fondant à 263—264° (bloc *Maquenne*).

3,325 mgr. subst. ont donné 7,820 mgr. CO₂ et 1,400 mgr. H₂O

Une solution de 10,3 mgr. subst. dans 552 mgr. de dioxane est isotonique avec une solution 0,0415-m. d'azobenzène dans le dioxane.

C₂₂H₂₀O₈ Calculé C 64,07 H 4,89% P. mol. 412

Trouvé „, 64,18 „, 4,71% „ „ 450

Substance C. Le produit d'acétylation obtenu précédemment se laisse désacétyler par une chauffe d'une demi-heure avec une solution 0,6-n. de gaz chlorhydrique dans l'alcool méthylique. On obtient après évaporation à sec et recristallisation dans l'alcool la substance C en cristaux incolores fondant à 243—244° (bloc *Maquenne*). Elle se dissout dans les alcalis en jaune-brun virant au violet après un certain temps.

3,425 mgr. subst. ont donné 8,215 mgr. CO₂ et 1,440 mgr. H₂O

Une solution de 8,2 mgr. subst. dans 451 mgr. chloroforme a une conc. mol. comprise entre celles de solutions 0,056-m. et 0,050-m. d'azobenzène dans le chloroforme.

C₁₈H₁₆O₈ Calculé C 65,85 H 4,91% P. mol. 328

Trouvé „, 65,44 „, 4,70% „ „ 344 ± 20

Par traitement du composé C au moyen de l'anhydride acétique en présence d'acide sulfurique concentré, le dérivé acétylé de F. 263—264° est régénéré.

Acétylation de la substance B. Traitée par l'anhydride acétique contenant 0,05 vol. H₂SO₄ concentré dans des conditions analogues à celles qui ont été décrites pour la substance A, la substance B fournit un composé qui, après recristallisation dans l'anhydride acétique, fond à 336—337° (bloc *Maquenne*). Petits prismes très peu solubles dans les dissolvants usuels.

3,720 mgr. subst. ont donné 8,775 mgr. CO₂ et 1,585 mgr. H₂O

(C₁₁H₁₀O₄)_x Calculé C 64,07 H 4,89%

Trouvé „, 64,37 „, 4,77%

Par désacétylation au moyen du méthanol chlorhydrique on régénère la substance B de départ.

Acétylations réductrices.

15 mgr. de substance A sont chauffés 2 minutes à l'ébullition avec un mélange de 0,15 cm³ d'anhydride acétique, de 45 mgr. de poudre de zinc et de 0,05 cm³ de pyridine anhydre. La solution d'abord rouge violacé vire au jaune. On essore le zinc, lave à l'acide acétique et jette les filtrats dans l'eau. Le produit ainsi précipité se fige à la longue et fond après recristallisation dans l'alcool à 89—92°. Il est identique, d'après le point de fusion de mélange, au triacétoxy-4,5,7-hydrindène.

On obtient également ce triacétoxy-hydrindène par acétylation réductrice de la substance B ou de son produit d'acétylation ($C_{11}H_{10}O_4$)_x. Le produit d'acétylation de la substance A $C_{22}H_{20}O_8$ fournit également par acétylation réductrice le triacétoxy-hydrindène à côté d'un autre composé fondant à 171—172°.

Hydroxy-6-hydrindéno-phénazine (V).

A partir de la substance A. On chauffe 5 minutes à l'ébullition 50 mgr. de substance A et 50 mgr. d'o-phénylène-diamine dans 2 cm³ d'alcool. Le précipité jaune formé (60 mgr.) est recristallisé dans 150 parties d'acide acétique. Petites aiguilles jaunes fondant à 345—346° au bloc *Maquenne*, insolubles dans le carbonate de sodium à 2%, mais solubles en rouge dans la soude caustique. La substance ressemble beaucoup à l'hydroxy-6-naphto-phénazine¹⁾.

3,130 mgr. subst. ont donné 0,333 cm³ N₂ (29°; 733 mm.)
 $C_{15}H_{12}ON_2$ Calculé N 11,86% Trouvé N 11,59%

Le dérivé acétylé de l'azine a été préparé en la traitant 1 minute à l'ébullition par 10 parties d'un mélange à vol. égaux de pyridine anhydre et d'anhydride acétique. Il se sépare par recristallisation dans l'alcool en aiguilles jaunes fondant à 173—173,5° insolubles dans NaOH dilué.

3,720 mgr. subst. ont donné 0,334 cm³ N₂ (21,5°; 739 mm.)
0,520 mgr. subst. dans 8,250 mgr. lactame²⁾ ont donné $\Delta = 9,0^0$
 $C_{17}H_{14}O_2N_2$ Calculé N 10,07% P. mol. 278
Trouvé „ 10,12% „ „ 280

A partir de la substance B. La substance B réagit plus difficilement en raison de sa faible solubilité. On la chauffe 2 h. à l'ébullition avec 1 partie d'o-phénylène-diamine et 100 parties d'alcool. La poudre jaune déposée est traitée par le carbonate de sodium à 2% pour dissoudre la substance de départ; l'insoluble recristallisé dans l'acide acétique (F. 345—346°, au bloc *Maquenne*) est identique à l'azine obtenue à partir de la substance A.

RÉSUMÉ.

Des essais de préparation de l'hydroxy-5-hydrindène-quinone-4,7 $C_9H_8O_3$ ont fourni un mélange de deux substances incolores ($C_9H_8O_3$)₂ et ($C_9H_8O_3$)_x. D'autre part, nous avons préparé une substance apparentée à l'hydrindène-quinone, l'endométhylène-1,4-tétrahydro-1,2,3,4-naphtoquinone-5,8; son potentiel d'oxydo-réduction a été mesuré.

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique
de l'Université.

¹⁾ *Kehrmann*, B. **23**, 2451 (1890).

²⁾ Lactame de l'acide cis-hexahydro-p-amino-benzoïque; voir *G. Wendt*, B. **75**, 425 (1942).