

Nicole Vinot et Pierre Maitte

Laboratoire de Chimie des Hétérocycles, Bâtiment F, 4, Place Jussieu, 75230 Paris cedex 05, France

Reçu le 8 octobre 1979

Les 6*H*-benzopyrano-1-[3,4-*b*]quinoxalines sont obtenues par condensation de l'*o*-phénylénediamine avec les chromannédiones-3,4 ou leurs dérivés. Les propriétés de la 6*H*-benzopyrano-1-[3,4-*b*]quinoxaline, dues à la présence d'hydrogènes particulièrement mobiles, sont étudiées.

J. Heterocyclic Chem., 17, 855 (1980).

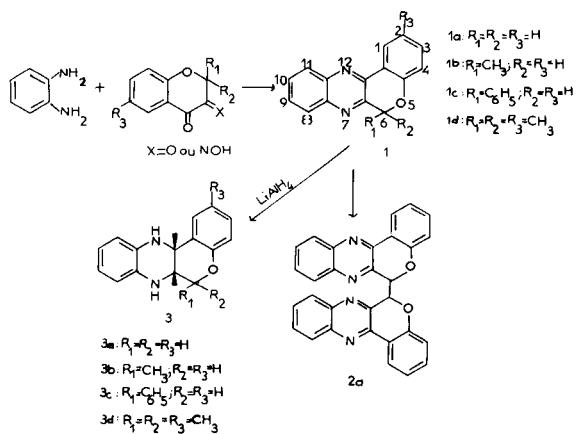
Très peu de 6*H*-benzopyrano-1-[3,4-*b*]quinoxalines sont connues. Les quelques représentants dans cette série d'hétérocycles ont été obtenus par condensation de l'*o*-phénylénediamine avec des chromannédiones libres ou partiellement bloquées, dans l'unique but d'identifier ces composés carbonylés (1). La 6*H*-benzopyrano-1-[3,4-*b*]quinoxaline, elle-même, n'a pas encore été décrite.

Le but de ce travail a donc été de mettre au point une méthode de préparation des 6*H*-benzopyrano-1-[3,4-*b*]quinoxalines les plus simples. Nous avons ensuite étudié la réduction de ces composés par l'aluminohydrure de lithium et les propriétés particulières de la 6*H*-benzopyrano-1-[3,4-*b*]quinoxaline liées à la présence de deux hydrogènes mobiles en position 6.

I - Préparation des quinoxalines.

La méthode de préparation des 6*H*-benzopyrano-1-[3,4-*b*]quinoxalines que nous décrivons ici se rattache à celle déjà mise au point par nous pour obtenir d'autres dérivés des quinoxalines ou des pyrazines (2); elle consiste en l'action d'orthodiamines aromatiques sur des α -dicétones.

La condensation de l'*o*-phénylénediamine avec la chromannédione-3,4 conduit bien à la quinoxaline attendue. Mais si l'on met en oeuvre des chromannédiones monosubstituées en 2, la réaction échoue, ces composés étant totalement sous forme énolique chélatée. Pour pallier cette difficulté, nous avons remplacé les composés α -dicarbonylés par les oximino-3 chromanones-4, en



milieu acétique. Cependant, même à partir de ces derniers composés, les rendements en quinoxalines 1 ne dépassent pas 30% excepté pour la quinoxaline 1a. Dans le cas de dicétones non énolisables, la réaction se fait très aisément.

Si les quinoxalines substituées en-6 sont généralement les seuls produits de la réaction, plusieurs composés peuvent être formés dans le cas de la préparation de 1a. En effet, quand la condensation de l'*o*-phénylénediamine avec la chromannédione-3,4 ou avec l'oximino-3 chromanone-4 est effectuée à chaud, en milieu acétique, on observe la formation d'un second produit auquel nous avons attribué la structure 2a. Ce produit de duplication peut également être obtenu par chauffage de la quinoxaline 1a en milieu acétique; il ne se forme pas si la réaction est effectuée à froid.

Cavill et coll. (3) ont préparé des composés, décrits comme étant des dihydro-6a,7 phényl-6 ou méthyl-6 6*H*-benzopyrano-1-[3,4-*b*]quinoxalines, à partir de l'*o*-phénylénediamine et des hydroxy-3 phényl-2 et hydroxy-3 méthyl-2 chromanones-4. Ayant observé que les points de fusion des quinoxalines 1b et 1c étaient identiques à ceux donnés par ces auteurs, nous avons repris leur synthèse pour le composé phénylé en -6. La comparaison des caractéristiques physiques du produit obtenu avec celles de 1c montre que les deux produits sont identiques. Les dihydroquinoxalines mentionnées sont donc en fait des quinoxalines.

2 - Réduction des benzopyranoquinoxalines.

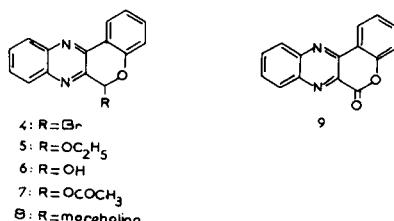
L'action de l'aluminohydrure de lithium en milieu éthétré, sur les quinoxalines 1, permet la saturation des deux liaisons C=N et conduit à la formation des tétrahydroquinoxalines 3. Il était intéressant de préciser la stéréochimie de cette hydrogénéation. Malheureusement, dans la majorité des cas, la complexité des spectres rmn ne permet pas de connaître la valeur de la constante de couplage entre les protons H-6a et H-12a. Cependant, dans le cas de la tétrahydro-6a,7,12,12a triméthyl-2,6,6 6*H*-benzopyrano-1-[3,4-*b*]quinoxaline 3d le spectre rmn est simplifié et donne une constante de couplage de 3,6 Hz entre H-6a et H-12a. Cette faible valeur indique que l'hydrogénéation conduit à un isomère cis comme cela a

déjà été montré pour d'autres quinoxalines (4) et pyrazines (5).

3 - Propriétés de la 6H-benzopyranno-1-[3,4-b]quinoxaline 1a.

L'accolement du cycle de la quinoxaline sur le côté 3,4 du chromanne confère une réactivité particulière aux hydrogènes, en position 6, dans le produit résultant. Nous avons mis à profit cette mobilité pour étudier un certain nombre de réactions de substitution.

Toutes les substitutions ont été réalisées à partir de la bromo-6 6H-benzopyranno-1-[3,4-b]quinoxaline 4. Ce composé instable, a été préparé à partir de la quinoxaline 1a, par action du *N*-bromosuccinimide et utilisé brut aussitôt son isolement du milieu réactionnel.



L'action de l'éthylate de sodium sur la bromoquinoxaline 4 donne l'éthoxy-6 quinoxaline 5, qui, par reflux prolongé en milieu acide dilué, est hydrolysée en hydroxy-6 quinoxaline 6. Dans cette dernière réaction, il est possible d'isoler un second produit identifié comme étant la lactone 9, formée en très faible quantité et mise en évidence par chromatographie sur plaque. On peut penser que ce composé provient d'une oxydation avec ou sans ouverture de cycle. La très faible quantité obtenue n'a pas permis de pousser plus loin l'étude de cette réaction.

L'hydroxy-6 quinoxaline est toutefois accessible directement par hydrolyse de la bromo-6 quinoxaline. Elle redonne l'éthoxy-6 quinoxaline 5 par action de l'alcool en présence de traces d'acide chlorhydrique concentré. Cependant, dans cette réaction, il se forme une quantité égale du composé 2a, déjà obtenu dans certaines conditions de préparation de la 6H-benzopyranno-1-[3,4-b]quinoxaline et la lactone 9 est séparée à l'état de traces, comme troisième produit de cette réaction.

Enfin, l'acétate de potassium, en milieu acétique, transforme la bromo-6 quinoxaline en acétoxy-6 quinoxaline 7 dont l'hydrolyse basique donne à nouveau l'hydroxy-6 quinoxaline 6.

La facilité de substitution du brome en position-6 peut encore être mise en évidence par action d'une amine telle que la morpholine, ce qui conduit, dans de bonnes conditions au produit de substitution 8.

L'oxydation en carbonyle du CH₂ en position-6 de la 6H-benzopyranno-1-[3,4-b]quinoxaline peut être réalisée soit par l'oxyde de sélénium, soit par le nitrite d'isoamyle, en milieu acide. Du point de vue synthétique, la première

méthode est la plus intéressante car elle fournit la lactone 9 comme unique produit de la réaction. Le nitrite d'isoamyle ne donne des résultats positifs qu'en solution alcoolique: il en résulte la formation d'autant d'éthoxy-6 quinoxaline 5 que de la lactone 9 attendue. Ce dernier composé résulte aussi d'une lente sublimation, sous vide, de l'hydroxy-6 quinoxaline.

Conclusion.

Au cours du présent travail, nous avons décrit la préparation de composés encore peu connus, les 6H-benzopyranno-1-[3,4-b]quinoxalines, y compris le représentant le plus simple de cette série. La réactivité particulière du méthylène en -6 a été mise à profit pour accéder à des dérivés fonctionnalisés en cette position: on peut trouver une analogie de comportement avec celui de l'isochromanone (10) en ce qui concerne le méthylène juxta-nucléaire. Dans les fonctionnalisations réalisées, nous avons noté l'apparition de sous-produits en faible quantité; ceci résulte vraisemblablement d'une oxydation, dont le processus est à l'étude. Un point intéressant en ce qui concerne la synthèse des quinoxalines décrite est l'intérêt qu'il y a à utiliser les oximino-3 chromanones-4, lorsque la chromannédione correspondante est énolisable.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion, non corrigés, ont été pris au banc Kofler et les analyses ont été effectuées au laboratoire de Microanalyses de l'Université Pierre et Marie Curie. Les spectres rmn, ir et de masse ont été respectivement enregistrés sur des appareils Varian A 60 ou EM 360, Beckman IR 20 et AEI MS 30.

1 - Matières premières.

Les chromannédiones-3,4 et les isonitroso-3 chromanones-4 utilisées, à l'exception de la triméthyl-2,2,6 chromannédione-3,4, sont connues. Elles ont été préparées par des méthodes déjà décrites (6,7,8).

Triméthyl-2,2,6 chromannédione-3,4.

A une solution de 2 g de triméthyl-2,2,6 chromanone-4 (9) dans 80 ml d'éthanol absolu, on ajoute en une seule fois 3,6 ml de nitrite d'isoamyle et ensuite, en plusieurs fractions, 10,5 ml d'acide chlorhydrique concentré. On chauffe 1 heure au reflux. Après refroidissement, on verse dans l'eau et l'huile jaune surnageante est extraite à l'éther. Après séchage sur sulfate de sodium et évaporation du solvant le résidu est distillé. La dicétone est obtenue avec un rendement de 55%, Eb = 165-168° (20 mm Hg); rmn (deutériochloroform): δ ppm 1,50 (singulet, 3H), 1,70 (singulet, 3H), 2,40 (singulet, 3H), 6,95-8,00 (multiplet, 3H); ir (bromoforme): ν cm⁻¹ 1670 (C=O).

Anal. Calculé pour C₁₂H₁₄O₃: C, 70,65; H, 5,93. Trouvé: C, 70,82; H, 5,99.

Ce liquide s'hydrate partiellement, après plusieurs jours, et se transforme en un solide jaune pâle F = 85-86°.

2 - Préparation des quinoxalines 1.

6H-Benzopyranno-1-[3,4-b]quinoxaline 1a.

a) A partir de la chromannédione-3,4, en milieu neutre. On porte 4 heures au reflux, 10⁻² mole d'*o*-phénylenediamine et 10⁻² mole de chromannédione-3,4 dans 10 ml d'éthanol 50°. Par refroidissement, il se sépare un solide blanc purifié par recristallisation dans l'éthanol. Le rendement de la réaction est de 28%, F = 154°; spectre de masse: m/e 234 (M⁺).

b) A partir de la chromannédione-3,4, en milieu acide. Le mode opératoire est identique au précédent, l'éthanol 50° étant remplacé par 10 ml d'éthanol et 10 ml d'acide acétique cristallisables. Par recristallisation, on obtient la quinoxaline **1a** avec un rendement de 18% et la bi-6,6'6*H*-benzopyrano-1-[3,4-*b*]quinoxaline **2a**, insoluble dans l'éthanol avec un rendement de 10%, F = 285-287° (décomposition) (xylène); spectre de masse: m/e 466 (M⁺).

c) A partir de l'oximino-3 chromanone-4, à chaud. En opérant dans les mêmes conditions qu'en b) mais avec 2 heures de reflux, on isole, après purification, 31% de **1a** et 20% de **2a**.

d) A partir de l'oximino-3 chromanone-4, à froid. On laisse, 24 heures à température ambiante, un mélange de 10⁻² mole d'*o*-phénylénediamine et de 10⁻² mole d'oximino-3 chromanone-4 dans 10 ml d'éthanol 95° et 10 ml d'acide acétique cristallisables. Il se forme ainsi **1a** avec un rendement de 58%.

Méthyl-6 6*H*-benzopyrano-1-[3,4-*b*]quinoxaline **1b**.

La seule méthode, pour préparer ce composé, est de traiter le sel de potassium de la méthyl-2 oximino-3 chromanone-4 non isolé par l'*o*-phénylénediamine.

A une solution bien refroidie d'isoamylate de potassium, obtenue à partir de 0,95 g de potassium et de 25 ml d'alcool isoamylique, on ajoute goutte à goutte, une solution de 3,3 g de méthyl-2 chromanone-4 et de 4,5 ml de nitrite d'isoamyle, dans le minimum d'éther anhydre. Après 30

minutes de repos à 0° on ajoute 2,2 g d'*o*-phénylénediamine et ensuite 10 ml d'acide acétique cristallisables, goutte à goutte, sous lente agitation, à 0°. Après 2 heures, à température ambiante, on filtre l'acétate de potassium. Les solvants sont éliminés sous vide. Le résidu pâtreux est filtré, lavé à l'éthanol. Le composé **1b** est obtenu avec un rendement de 10% calculé à partir de la méthyl-2 chromanone-4 F = 158° (éthanol);

Phényl-6 6*H*-benzopyrano-1-[3,4-*b*]quinoxaline **1c**.

Elle est obtenue, à partir de l'oximino-3 phényl-2 chromanone-4 selon le mode opératoire c) décrit pour la préparation de **1a** mais en prolongeant le reflux 8 heures. Le rendement est de 31%, F = 178° (éthanol).

Le même composé est préparé avec un rendement de 30%, à partir de l'hydroxy-3 phényl-2 chromanone-4 selon le procédé décrit par Cavill (3).

Triméthyl-2,6,6 6*H*-benzopyrano-1-[3,4-*b*]quinoxaline **1d**.

On laisse 1 heure, à température ambiante, 2 g de triméthyl-2,2,6 chromannédione-3,4 et 1,06 g d'*o*-phénylénediamine dans 10 ml d'éthanol 95°, contenant 1 ml d'acide acétique cristallisables. Les réactifs passent rapidement en solution et, après 30 minutes, la quinoxaline commence à précipiter. Elle est séparée par filtration, avec un rendement de 80%, F = 172° (éthanol).

Les analyses et les caractéristiques spectrales des produits sont résumées dans le tableau 1.

Tableau I

Analyses et données spectrales des 6*H*-benzopyrano-1-[3,4-*b*]quinoxalines **1** et **2a**

Composés	Formule brute	Analyse Trouvé Calculé			Rmn (deutériochloroforme) δ ppm			
		C	H	N	R ₁	R ₂	R ₃	aromatiques
1a	$C_{15}H_{10}N_2O$	76,75	4,46	12,06	5,40	5,60	6,65	6,90-8,50
		76,99	4,31	11,97				
1b	$C_{16}H_{12}N_2O$	77,62	5,01	11,32	1,85	1,85	2,48	6,90-8,50
		77,49	4,88	11,30				
1c	$C_{21}H_{14}N_2O$	81,32	4,61	9,10	6,65	6,65	6,95-8,50	6,95-8,50
		81,29	4,55	9,04				
1d	$C_{18}H_{16}N_2O$	77,99	5,76	10,32	1,85	1,85	2,48	7,00-8,45
		78,33	5,84	10,15				
2a	$C_{30}H_{18}N_4O_2$	77,23	3,89	12,13	6,40 (1)	6,40 (1)	4,00	6,75-8,10
		77,33	3,90	12,02				

(1) Spectre effectué dans l'acide trifluoracétique.

Tableau 2

Constantes physiques et données spectrales des tétrahydro-6a,7,12,12a 6*H*-benzopyrano-1-[3,4-*b*]quinoxalines **3**

F°C	Rdt %	Analyse Trouvé Calculé			Ir (Bromoformé) N-H (cm ⁻¹)	Rmn (deutériochloroforme) δ ppm			
		C	H	N		R ₁ - R ₂ $H_{6a} - H_{12a}$	R ₃	H ₇ - H ₁₂	aromatiques
3a	132	75,75	6,06	11,92	3400	3,65-4,35	3,65-4,00	6,50-7,40	6,50-7,40
		75,60	5,92	11,76					
3b	202	76,42	6,36	11,29	3400	1,50	3,60	4,15-4,65	6,40-7,45
		76,26	6,43	11,16		3,60			
3c	227	80,64	5,92	8,79	3390	4,15-4,65	4,05	3,50	6,35-7,90
		80,33	5,78	8,92		4,90			
3d	221	77,42	7,31	10,12	3400	5,50	1,45	3,50	6,60-7,30
		77,21	7,20	10,00		3,50 J = 3,6 Hz	2,30		
		pour $C_{15}H_{14}N_2O$				4,40 J = 3,6 Hz	4,00		
		pour $C_{16}H_{16}N_2O$							
		pour $C_{21}H_{14}N_2O$							
		pour $C_{18}H_{20}N_2O$							

3-Tétrahydro-6a,7,12,12a 6H-benzopyrano-1-[3,4-b]quinoxalines 3.

Ces composés sont préparés par le procédé que nous avons décrit pour la réduction des pyrido[2,3-b]pyrazines (5). Les solides obtenus sont purifiés par recristallisation dans l'alcool. Dans le cas présent, le tétrahydrofurane est à proscrire comme solvant, il ne donne que des résines. Les réductions sont donc effectuées dans l'éther, malgré une assez faible solubilité des quinoxalines 1 dans ce solvant. Les constantes physiques et les données spectrales sont données dans le tableau 2.

4 - Transformations de la 6H-benzopyrano-1-[3,4-b]quinoxaline 1a.

Toutes les réactions décrites sont effectuées à partir de la bromo-6H-benzopyrano-1-[3,4-b]quinoxaline 4 brute, obtenue à partir de la quinoxaline 1a. Les rendements sont calculés à partir de cette quinoxaline.

Bromo-6 6H-benzopyrano-1-[3,4-b]quinoxaline 4.

A une suspension de 1 g de 1a dans 75 ml de tétrachlorure de carbone, on ajoute 0,65 g de N-bromosuccinimide et une trace de peroxyde de benzoyle. On porte 1 heure au reflux. Après refroidissement le succinimide formé est éliminé par filtration. L'évaporation sous vide du solvant laisse un solide verdâtre très instable dont il est impossible de donner des caractéristiques physiques correctes.

Ethoxy-6 6H-benzopyrano-1-[3,4-b]quinoxaline 5.

On porte 15 minutes au reflux 4 dans 50 ml d'éthylate de sodium à 2%. Après refroidissement, on verse dans l'eau, il se forme un solide blanc avec un rendement de 76%, F = 165° (éthanol).

Hydroxy-6 6H-benzopyrano-1-[3,4-b]quinoxaline 6.

a) On porte 15 minutes au reflux, le composé 4, en suspension dans 25 ml d'eau. L'hydroxy-6 quinoxaline précipite dans le milieu réactionnel. Elle est obtenue avec un rendement de 45%, F = 260-265° (décomposition) (xylène), spectre de masse: m/e 250 (M⁺).

b) Ce produit est aussi obtenu, en soumettant à un reflux de 7 heures, le composé 5 (0,5 g) dans 25 ml d'acide chlorhydrique 2 M, Rendement 57%. Dans cette réaction, il se forme une très faible quantité de lactone 9, identifiée par chromatographie sur couche mince (éluant: acétate d'éthyle, benzène) Rf = 0,91; ce composé 9 est décrit plus loin.

c) Transformation de 6 en acétal 5. On chauffe au reflux 90 minutes, 0,5 g de 6 dans 50 ml d'éthanol absolu contenant 0,1 ml d'acide chlorhydrique concentré. Après refroidissement, on verse dans l'eau. Il se forme un solide constitué de 5, soluble dans l'éthanol, avec un rendement de 45% et de 2a insoluble, avec un rendement de 43%. On peut, de plus, identifier la lactone 9, par chromatographie sur couche mince (éluant acétate d'éthyle-benzène) Rf: 0,91.

Acétoxy-6 6H-benzopyrano-[3,4-b]quinoxaline 7.

Un mélange de 4, de 2 g d'acétate de potassium fondu dans 20 ml d'acide acétique cristallisables et 1 ml d'anhydride acétique est chauffé au reflux 15 minutes. Après refroidissement, on verse dans l'eau, il se forme un solide jaune pâle avec un rendement de 55%, F = 186° (éthanol).

Le composé 7, porté 1 heure au reflux, dans 20 ml de méthanol et 5 ml de soude 1M, permet d'isoler l'hydroxy-6 quinoxaline 6 avec un rendement de 60%.

Morpholino-6 6H-benzopyrano-1-[3,4-b]quinoxaline 8.

On dissout 4 dans 50 ml de dioxane, on y ajoute 2 ml de morpholine et 2 ml de triéthylamine. Après 30 minutes de reflux, on verse dans l'eau. Il se sépare un solide avec un rendement de 80%, F = 172° (éthanol). 6H-benzopyrano-1-[3,4-b]quinoxalinone-6 9.

a) à partir de la quinoxaline 1a.

1) Par action de l'oxyde de sélénium. On dissout 1 g de 1a dans 50 ml de xylène, on ajoute 0,5 g d'oxyde de sélénium et on porte au reflux 90 minutes. Par refroidissement, la lactone cristallise, rendement 57%, F = 249° (xylène); spectre de masse: m/e 248 (M⁺).

2) Par action du nitrite d'isoamyle. On porte à ébullition une solution de 1 g de 1a dans 125 ml d'éthanol. On ajoute 2,5 ml de nitrite d'isoamyle, goutte à goutte et ensuite 10 ml d'acide chlorhydrique concentré assez rapidement. On chauffe encore 45 minutes. Par refroidissement, on obtient 9 avec un rendement de 40%. Par évaporation du solvant, on récupère le produit 6 avec un rendement de 42% et des traces de 2a.

b) à partir de l'hydroxy-6 quinoxaline 6: on sublime sous un vide de 25 mm Hg, en chauffant, 0,2 g de 6. On obtient ainsi directement la lactone 9 avec un rendement de 51%.

Les constantes physiques de ces composés sont résumées dans le tableau 3.

BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- (1) A. Mustafa, N. A. Starkovsky et T. I. Salama, *J. Org. Chem.*, **26**, 890 (1961); M. A. Smith, *ibid.*, **28**, 933 (1963); M. A. Smith, R. A. Webb et L. J. Cline, *ibid.*, **30**, 995 (1965); J. W. Clark-Lewis, I. Dainis, E. J. McGarry et M. I. Baig, *Aust. J. Chem.*, **25**, 857 (1972).
- (2) N. Vinot et P. Maitte, *Compt. Rend.*, **275**, 681 (1972); *Bull. Soc. Chim. France*, 1245 (1977).
- (3) G. W. K. Cavill, F. M. Dean, A. McGookin, B. M. Marshall et A. Robertson, *J. Chem. Soc.*, 4573 (1954).
- (4) R. A. Archer et H. S. Mosher, *J. Org. Chem.*, **32**, 1378 (1967).
- (5) N. Vinot et P. Maitte, *Bull. Soc. Chim. France*, 3100 (1973).

Tableau 3

Analyses et données spectrales des 6H-benzopyrano-1-[3,4-b]quinoxalines fonctionnalisées en 6

Composé	Formule brute	Analyse Trouvé			Ir (bromoforme) ν cm ⁻¹	Rmn (deutériochloroforme) δ ppm		
		C	H	N		R	H ₆	aromatiques
5	C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₂	73,26	5,06	9,96	1080 (O-C ₂ H ₅)	1,20	6,35	7,10-8,60
		73,45	5,08	10,08		4,05		
6	C ₁₅ H ₁₀ N ₂ O ₂	71,96	4,25	11,39	3200-3000 (OH)		6,60 (1)	6,90-8,40
		72,07	4,03	11,21				
7	C ₁₇ H ₁₂ N ₂ O ₃	70,04	4,28	9,60	1750 (C=O)	2,00	7,15-8,70	
		69,93	4,14	9,59				
8	C ₁₉ H ₁₇ N ₂ O ₂	71,81	5,58	13,30		2,65-2,95	6,05	6,95-8,50
		71,54	5,37	13,17		3,59-3,75		
9	C ₁₅ H ₈ N ₂ O ₂	72,81	3,45	11,22	1750 (C=O)		7,30-8,90	
		72,65	3,25	11,30				

(1) Spectre effectué dans l'acide trifluoroacétique.

(6) F. Arndt et B. Eistert, *Chem. Ber.*, **62**, 36 (1929); H. auf dem Keller et F. Zymalkowski, *Arch. Pharm.*, **304**, 545 (1971).

(7) S. v. Kostanecki et W. Szabranski, *Chem. Ber.*, **37**, 2819 (1904), M. Shimizu et S. Nakasawa, *J. Pharm. Soc. Japan.*, **73**, 522 (1953).

(8) C. van de Sande et M. Vandewalle, *Bull. Soc. Chim. Belges*, **82**, 705 (1973).

(9) K. v. Auwers, *Chem. Ber.*, **52**, 113 (1919).

(10) P. Maitte, *Ann. Chim. France*, **9**, 471 (1954).

English Summary.

The *6H*-1-benzopyrano[3,4-*b*]quinoxalines were obtained by condensation of *o*-phenylenediamine with 3,4-chromanedi ones or their derivatives. The properties of the *6H*-1-benzopyrano[3,4-*b*]quinoxaline were due to labile hydrogens.