

Nicole Vinot, Christian Bellec et Pierre Maitte*

Laboratoire de Chimie des Hétérocycles, Bâtiment F,

4 Place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France

Reçu le 25 juillet 1982

La coupure, en milieu alcalin, de la benzopyranno[1][2,3-*b*]quinoxalinone-12 conduit à l'(*o*-hydroxybenzoyl)-3 1*H*-quinoxalinone-2. Cette cétone réagit avec l'hydroxylamine et avec la phénylhydrazine pour donner, selon les conditions de la réaction, soit les dérivés caractéristiques attendus, soit ceux de la benzopyranoquinoxalinone. La réduction de la benzopyranno[1][2,3-*b*]quinoxalinone-12 n'est pas réalisable par les méthodes chimiques. Par contre, par voie électrochimique, il est possible d'accéder à un composé dihydrogéné sur le noyau pyrazinique.

J. Heterocyclic Chem., **20**, 1645 (1983).

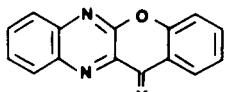
Dans un mémoire précédent [1] nous avons décrit une synthèse de la benzopyranno[1][2,3-*b*]quinoxalinone-12 (**1**), qui peut être considérée comme un isologue de la xanthone. Le but du présent travail est d'étudier l'action de la phénylhydrazine et du chlorhydrate d'hydroxylamine sur **1**, sur son produit de coupure alcaline: l'(*o*-hydroxybenzoyl)-3 1*H*-quinoxalinone-2 (**2**) et sur des composés dérivés de **2** provenant du blocage de la fonction phénolique ou de l'aromatisation du noyau pyrazinique. Enfin, nous avons envisagé la réduction de **1** par différentes méthodes; la voie électrochimique s'est finalement révélée être la seule technique donnant des résultats reproductibles.

1 - Coupure alcaline de la benzopyranno[1][2,3-*b*]quinoxalinone-12 (**1**).

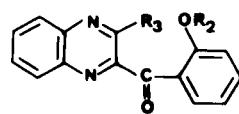
Par action d'une solution aqueuse de potasse, **1** subit une coupure donnant l'(*o*-hydroxybenzoyl)-3 1*H*-quinoxalinone-2 (**2**). La structure de **2** est confirmée par la diméthylation qui conduit à l'(*o*-méthoxybenzoyl)-3 méthyl-1 1*H*-quinoxalinone-2 (**3**), identique au produit d'oxydation chromique de l'(*o*-méthoxybenzyl)-3 méthyl-1 1*H*-quinoxalinone-2 que nous avons décrite précédemment [1].

Si on remplace la potasse aqueuse par de la potasse alcoolique, **1** est transformé en éthoxy-2 (*o*-hydroxybenzoyl)-3 quinoxaline [4] facilement hydrolysable en **2** dans le milieu réactionnel lui-même, par chauffage prolongé.

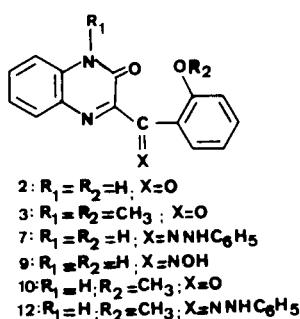
Schéma 1



1: X=O
5: X=NOH
6: X=NNHC₆H₅



4: R₂=H, R₃=OC₂H₅
11: R₂=CH₃, R₃=H



2: R₁=R₂=H, X=O
3: R₁=R₂=CH₃; X=O
7: R₁=R₂=H; X=NNHC₆H₅
9: R₁=R₂=H, X=NOH
10: R₁=H, R₂=CH₃; X=O
12: R₁=H, R₂=CH₃; X=NNHC₆H₅

Par reflux pendant dix heures dans l'acide acétique, la cyclisation de **2** redonne **1**, avec un rendement ne dépassant pas 30%.

Il s'avère que la coupure du cycle pyrannique de la benzopyranno[1][2,3-*b*]quinoxalinone-12 par les bases soit une réaction facile, à rapprocher de l'action d'une solution alcaline sur la benzofurano[2,3-*b*]quinoxaline qui permet d'obtenir l'(*o*-hydroxyphényl)-3 1*H*-quinoxalinone-2 [2]. Par contre, la xanthone ne donne la dihydroxy-2,2' benzo-phénone que par un chauffage prolongé, à haute température [3]. Il semble donc que la présence d'un noyau pyrazinique accolé à un hétérocycle oxygéné à cinq ou six chainons rende la coupure beaucoup plus aisée.

2 - Préparation et comportement d'oximes et de phénylhydrazones.

a) Oxime et phénylhydrazone de **1**.

La préparation des dérivés caractéristiques de la fonction cétone de la xanthone est généralement difficile. L'oxime peut être obtenue par chauffage pendant 24 heures, en présence de pyridine [4]. Par contre la phénylhydrazone n'est accessible que par des voies détournées: soit l'action de la phénylhydrazine sur l'oxime [4], soit la transformation préalable de la xanthone en xanthione, plus réactive vis à vis de la phénylhydrazine [5].

L'oxime **5** de la benzopyranoquinoxaline **1** se forme dans les mêmes conditions que celles décrites pour la préparation de l'oxime de la xanthone. Par contre, la phénylhydrazone **6** est obtenue par action directe de la phénylhydrazine sur **1**, dans des conditions douces.

b) Oxime et phénylhydrazone de **2**.

La quinoxaline **2**, traitée par la phénylhydrazine, en milieu alcoolique et en présence d'acide chlorhydrique, donne la phénylhydrazone attendue **7**. Si la même réaction est effectuée dans l'acide acétique au reflux, il se forme rapidement la phénylhydrazone **6**, sans qu'il soit possible d'isoler **7**, qui est certainement un intermédiaire de cette réaction. En effet, la phénylhydrazone **7** se transforme

Tableau

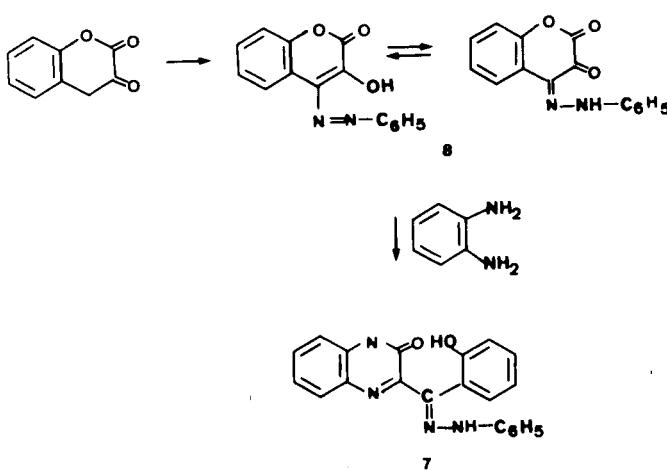
Composés	Formule brute	Analyse élémentaire Calculé/Trouvé			ir (bromoforme) ν CO cm ⁻¹	Données spectrales rmn H ¹ δ ppm aromatiques
		C	H	N		
2	C ₁₅ H ₁₀ N ₂ O ₃	67,60 67,66	3,68 3,79	10,38 10,52	1620, 1650	6,83-7,99 (1) NH, OH: 11,00, 12,90
3	C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₃	69,27 69,37	4,68 4,80	9,72 9,52	1640	6,80-8,20 (2) N-CH ₃ : 3,70; O-CH ₃ : 3,56
4	C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₃	69,46 69,37	4,92 4,80	9,51 9,52	1630	6,85-7,15 (2) CH ₃ : 1,34, J = 7 Hz; 1,40-8,15 CH ₂ : 4,60 J = 7 Hz
5	C ₁₅ H ₉ N ₃ O ₂	68,49 68,43	3,86 3,45	16,00 15,96	ν C=N: 1660	7,70-8,00 (3)
6	C ₂₁ H ₁₄ N ₄ O	74,50 74,54	4,17 4,17	16,70 16,56		Insoluble
7	C ₂₁ H ₁₆ N ₂ O ₂	70,69 70,77	4,71 4,53	15,78 15,72	1650	6,70-8,10 (1) NH, OH: 10,28, 11,50, 12,83
8	C ₁₅ H ₁₀ N ₂ O ₃	67,82 67,66	3,93 3,79	10,41 10,52	1690, 1740	7,00-8,25 (1)
9	C ₁₅ H ₁₁ N ₃ O ₃	63,88 64,05	4,13 3,94	15,41 14,95	1650, 1660	6,70-7,95 (1) NH, OH: 10,70, 13,75
10	C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₃	68,30 68,56	4,51 4,32	10,03 10,00	1640, 1670	7,00-8,05 (1) CH ₃ : 3,58; NH: 10,40
11	C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₂	72,89 72,71	4,34 4,58	10,76 10,60	1660	6,88-8,22 (2) CH ₃ : 3,58; H, 9,43
12	C ₂₂ H ₁₈ N ₂ O ₂	71,23 71,33	5,08 4,90	15,03 15,13	1650	6,85-8,00 (1) CH ₃ : 3,45 NH: 10,75, 12,50
13	C ₂₂ H ₁₆ N ₄ O	75,24 74,99	4,64 4,58	16,10 15,90		7,00-8,65 (2) CH ₃ : 3,92
15	C ₁₉ H ₁₄ N ₂ O ₄	67,98 68,25	4,30 4,22	8,49 8,38	1620, 1680, 1710	6,80-8,30 (2) CH ₃ : 2,30, 2,55
16	C ₁₉ H ₁₄ N ₂ O ₆	62,42 62,29	3,72 3,85	7,78 7,65	1640, 1730	7,00-8,30 (4) CH ₃ : 3,87, 4,00

Solvants rmn: (1) DMSO-d₆; (2) deutériochloroforme; (3) acide trifluoroacétique; (4) deutériochloroforme-acide trifluoroacétique.

quantitativement en **6** par reflux dans l'acide acétique.

Le composé **7** peut encore être préparé à partir de la chromannédione-2,3 par action du chlorure de benzènediazonium sur la chromannédione-2,3 et condensation du produit obtenu **8** avec l'*o*-phénylénediamine.

Schéma 2



Il y a donc coupure du cycle lactonique comme nous l'avions observé lors de la préparation de l'*o*-hydroxybenzyl-3 1*H*-quinoxalinone-2 par condensation de la chromannédione-2,3 avec l'*o*-phénylénediamine [1] [6].

L'oxime **9** de l'*o*-hydroxybenzoyl-3 1*H*-quinoxalinone-2 se prépare sans difficultés par action du chlorhydrate d'hydroxylamine, en présence de pyridine. Par reflux dans l'acide acétique **9** se cyclise partiellement en **5**.

c) Phénylhydrazone de l'*o*-méthoxybenzoyl-3 1*H*-quinoxalinone-2 (**10**) et de l'*o*-méthoxybenzoyl-2 quinoxaline (**11**).

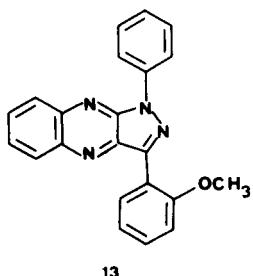
La présence de la fonction phénol de l'*o*-hydroxybenzoyl-3 1*H*-quinoxalinone-2 provoquant la cyclisation de sa phénylhydrazone, en milieu acétique, nous avons bloqué cette fonction. Enfin nous avons envisagé le comportement, vis à vis de la phénylhydrazine, d'une cétoquinoxaline non fonctionnalisée en position 3.

Les composés **10** et **11** sont accessibles par oxydation chromique de l'*o*-méthoxybenzoyl-3 1*H*-quinoxalinone-2 et de l'*o*-méthoxybenzoyl-2 quinoxaline préparées précédemment [1].

Par action de la phénylhydrazine sur **10**, en présence d'acide chlorhydrique, on obtient uniquement la phényl-

hydrazone **12** qui se transforme, par ébullition prolongée dans l'acide acétique, en (*o*-méthoxyphényl)-3 phényl-1 pyrazolo[3,4-*b*]quinoxaline (**13**).

Schéma 3

**13**

En milieu acétique, la phénylhydrazone **12** est toujours le produit prédominant, mais il se forme aussi une faible quantité de **13**.

Traitée par la phénylhydrazine, en milieu chlorhydrique aussi bien qu'en solution dans l'acide acétique, la quinoxaline **11** est transformée en **13**, à l'exclusion de tout autre produit.

La cyclisation des phénylhydrazones de cétoquinolines avait déjà été étudiée par Dahn et coll. [7]. Ces auteurs se sont orientées uniquement sur les composés *para*-méthoxylés et ont obtenu des résultats sensiblement différents des nôtres. Si la (*p*-méthoxybenzoyl)-2 quinoxaline a un comportement identique à l'isomère *ortho*-substitué, il n'en est pas de même pour la (*p*-méthoxybenzoyl)-3 1*H*-quinoxaline-2. En effet, en milieu acétique, il ne se forme pas de phénylhydrazone mais uniquement la pyrazoloquinoxaline alors que la quinoxaline méthoxylée en *ortho* conduit à une très forte proportion de phénylhydrazone. En milieu chlorhydrique la position du groupement méthoxy ne semble pas avoir d'influence.

3 - Réduction de la benzopyrano[1][2,3-*b*]quinoxaline-12.

a) Réduction chimique.

Le composé **1** peut subir deux réduction distinctes: réduction du noyau pyrazinique et (ou) du carbonyle. Le but de notre travail était surtout de réduire totalement la fonction carbonyle afin d'avoir ainsi une voie d'accès à la 12*H*-benzopyrano[1][2,3-*b*]quinoxaline qui est inconnue jusqu'à présent.

Etant donné que le cycle pyrannique de **1** est sensible aux bases, à chaud, la méthode classique de Wolff-Kishner est à proscrire. La benzopyranoquinoxaline résistant bien aux acides, mêmes forts, nous avons essayé la méthode de Clemmensen mais sans succès. Une réduction moins complète, dans le but d'obtenir l'alcool, a été tentée à l'aide du borohydrure de sodium. Cette réaction doit être effectuée à chaud, le seul résultat positif a été la coupure de **1** en composé **2**. Les essais de réduction par le diborane n'ont pas donné de résultats concluants.

Des essais ont été effectués dans le but de réduire le noyau pyrazine. Comme nous avons déjà réduit les 6*H*-benzopyrano[1][3,4-*b*]quinoxalines par l'aluminohydrure de lithium [8], nous avons tenté d'appliquer la même technique pour le composé **1**. Là encore les résultats sont

négatifs: dans un mélange éther-tétrahydrofurane comme solvant, **1** reste inchangé; dans le tétrahydrofurane seul, il y a résinification totale. Il a été montré récemment que les quinoxalines sont réduites par le borohydrure de sodium dans l'acide trifluoroacétique [9]. Dans le cas de **1** les résultats sont négatifs, le produit pâtre obtenu est constitué d'un mélange complexe qui ne semble pas contenir de composé tétrahydrogéné.

b) Réduction électrochimique de la benzopyrano[1][2,3-*b*]quinoxaline-12.

La réduction électrochimique des quinoxalines [10,11] et de ses dérivés morpholino et dimorpholino [12], des pyrazino[2,3-*b*]quinoxalines [13], des quinoxalino[2,3-*b*]quinoxalines [12] a été très étudiée ces dernières années. Pourtant, aucun travail ne concerne des dérivés possédant une fonction carbonyle sur l'hétérocycle.

Il paraissait intéressant d'examiner le comportement électroélectrochimique de **1** puisque la présence d'un groupe carbonyle en position-12 permet d'envisager à priori une réduction mettant en jeu les deux groupements électroréductibles: noyau quinoxaline et fonction cétonique.

Comportement de **1** en milieu hydro-organique.

Le composé **1** présente en solution hydro-organique tamponnée une vague polarographique de hauteur proche de 2 faradays. Entre *pH* 1 et 10 le potentiel de demi-vague varie linéairement avec le *pH* selon la droite $E_{1/2} = 0,0 \text{ V} - 0,062 \text{ pH}$.

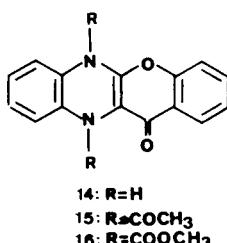
Une électrolyse réalisée en solution diluée à *pH* = 1,50; *c* = $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; *E* = $-0,8 \text{ V}$; 50% CH_3CN est suivie par polarographie. On note la décroissance de la vague cathodique tandis qu'apparaît progressivement une vague anodique de potentiel $E_{1/2} = -0,1 \text{ V}$ identique à celui de la vague de réduction. En fin d'électrolyse, après consommation de $2e^-$ par molécule, seule la vague anodique est encore présente. Un polarogramme en fin d'électrolyse, réalisé après suppression du barbotage d'argon montre que la vague anodique a disparu et que seule subsiste une vague cathodique identique à celle de **1**.

Au cours d'une électrolyse préparative réalisée dans les mêmes conditions à *pH* = 7,10 on observe la même évolution du polarogramme mais la hauteur de la vague anodique reste toujours très faible. Dès le début de l'électrolyse un solide orangé précipite. En fin d'électrolyse, la suppression du dégazage de la solution provoque en quelques minutes la disparition de ce précipité.

Tous ces faits peuvent s'expliquer par la réduction de **1**

en dérivé dihyrogéné-6,11:**14** qui se réoxyde très rapidement à l'air en **1**; les composés **1** et **14** formant un système redox réversible.

Schéma 4



La faible solubilité de **14** qui précipite au cours d'électrolyses préparatives explique la hauteur toujours faible de la vague anodique observée dans ces conditions. L'écart entre les $E_{1/2}$ de la vague de l'oxygène à $pH = 7$ ($-0,1$ V) et de la vague anodique du dérivé dihyrogéné permet d'apprecier sa facilité d'oxydation.

On peut remarquer que **14** est moins oxydable que la dihydro-1,4 diphenyl-2,3 quinoxaline ($E_{1/2} = -0,67$ V) [11]. Toutefois nous n'avons pas tenté d'isoler **14** lors d'électrolyses préparatives car on admet généralement [14] qu'il faut une différence $\leq 0,3$ V pour que le produit puisse être isolé sous atmosphère inerte et dans notre cas $E_{1/2} = -0,43$ V soit $\Delta E_{1/2} = 0,33$ V.

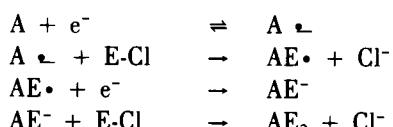
L'un des moyens d'obtenir des dérivés stables possédant l'enchainement dihydro-1,4 pyrazine est de préparer des dérivés *N*-disubstitués. La réduction électrochimique de divers hétérocycles azotés en milieu non aqueux en présence d'halogénures d'alkyle, de gaz carbonique ou d'anhydride acétique comme électrophile a permis d'obtenir des dérivés *N*-alkylés [15], *N*-carboxylés [16,17] ou *N*-acétylés [18,19].

Comportement de **1** en milieu non aqueux.

Le polarogramme de **1** dans l'acetonitrile en présence de perchlorate de tétraéthylammonium comme électrolyte support présente deux vagues cathodiques monoélectroniques de $E_{1/2} = -1,4$ V et $-2,25$ V, correspondant respectivement à la réduction en radical anion puis en di-anion.

Nous avons effectué des électrolyses de **1** dans l'acetonitrile en présence de $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ ou de ClCOOCH_3 comme électrophiles. Elles conduisent après consommation de $2e^-$ par molécule, à la formation des composés nouveaux **15** et **16** avec bons rendements.

Le mécanisme généralement admis est le suivant dans lequel E symbolise l'électrophile ($\text{E} = \text{COCH}_3$ ou COOCH_3).



Le composé **15** n'est pas réductible en tétrahydroquinoxaline par voie chimique. Les essais effectués aussi bien par l'aluminohydrure de lithium que par le borohydruide de sodium ont conduit à **1** par coupure au niveau des groupements acétylés et réoxydation du produit dihydrogéné.

Conclusion.

Au cours de ce travail nous avons pu mettre en évidence que la benzopyrano[1|2,3-*b*]quinoxalinone-12 (**1**) a un comportement différent de la xanthone vis à vis des bases, de la phénylhydrazine et aussi des agents de réduction. En effet la réduction du carbonyle de la xanthone est une réaction très étudiée qui permet d'obtenir facilement soit l'alcool, soit le carbure [20] alors que la réduction chimique de **1** ne se fait pas.

De plus nous avons montré que le comportement des benzoylquinoxalines vis à vis de la phénylhydrazine est différent selon les substituants portés par le phényle et par le noyau quinoxaline sans qu'il paraisse possible à l'heure actuelle de rationaliser de façon certaine ces résultats.

PARTIE EXPERIMENTALE

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

(*o*-Hydroxybenzoyl)-3 1*H*-quinoxalinone-2 (**2**).

On porte 4 heures au reflux 1 g ($4,10^{-3}$ mole) de **1** dans 10 ml d'éthanol et 10 ml d'une solution de potasse à 25 %. Après refroidissement on verse dans l'eau, on neutralise par une solution d'acide sulfurique à 10 %. On obtient des cristaux blancs avec un rendement de 84 %, $F = 275^\circ$ (éthanol).

(*o*-Méthoxybenzoyl)-3 méthyl-1 1*H*-quinoxalinone-2 (**3**).

a) A partir de **2**: on chauffe 1 heure, au bain marie, un mélange de 0,5 g ($1,9,10^{-3}$ mole) de **2**, 1,25 g ($2,2,10^{-2}$ mole) de potasse dans 5 ml d'eau et 2 ml ($2,10^{-2}$ mole) de sulfate de diméthyle. Par refroidissement, il se forme des cristaux blancs avec un rendement de 72 %, $F = 170^\circ$ (éthanol).

b) A partir de l'(*o*-méthoxybenzyl)-3 méthyl-1 1*H*-quinoxalinone-2: on chauffe, au bain-marie à 50° , 2 g ($7,10^{-3}$ mole) de quinoxalinone dans 50 ml d'acide acétique, on ajoute goutte à goutte une solution de 2,2 g ($2,2,10^{-2}$ mole) d'anhydride chromique dans 8 ml d'eau. On maintient 3 heures à 50° . On refroidit et on verse la solution verte dans l'eau. Des cristaux de **3** apparaissent lentement (rendement: 62 %).

Ethoxy-2 (*o*-hydroxybenzoyl)-3 quinoxaline (**4**).

On dissout 0,5 g ($9,10^{-3}$ mole) de potasse dans 25 ml d'éthanol absolu, on y ajoute 0,5 g ($2,10^{-3}$ mole) de **1**, et on porte 1 heure au reflux. Après élimination du solvant, le résidu est dissous dans l'eau et neutralisé par une solution d'acide sulfurique à 5 %. Des cristaux blancs précipitent, $F = 102^\circ$ (éthanol). Le rendement est de 42 %.

Si le chauffage au reflux du mélange réactionnel est prolongé pendant 3 heures, on obtient uniquement **2** avec un rendement de 60 %.

Benzopyrano[1|2,3-*b*]quinoxalinone-12 oxime (**5**).

On porte 24 heures au reflux 0,5 g ($2,10^{-3}$ mole) de **1** et 0,5 g ($7,10^{-3}$ mole) de chlorhydrate d'hydroxylamine dans 10 ml de pyridine. Après élimination du solvant le solide résiduel est lavé à l'eau et recristallisé dans l'éthanol, $F = 305-307^\circ$ (décomposition). Le rendement est de 75 %.

Benzopyrano[1][2,3-*b*]quinoxalinone-12 phénylhydrazone (6).

a) A partir de **1**: on chauffe 2 heures au reflux 0,5 g (2.10^{-3} mole) de **1**, 0,5 ml (5.10^{-3} mole) de phénylhydrazine dans 30 ml d'éthanol contenant 0,2 ml d'acide chlorhydrique concentré. Il se forme un précipité rouge foncé qui, après filtration est lavé à l'eau et à l'éthanol, $F = 298^\circ$ (décomposition). Le rendement est quantitatif.

b) A partir de **2**: on porte 1,5 heures au reflux 0,5 g ($1.9.10^{-3}$ mole) de **2**, 0,5 ml (5.10^{-3} mole) de phénylhydrazine dans 10 ml d'acide acétique. La phénylhydrazone **6** précipite rapidement dans le milieu réactionnel avec un rendement quantitatif.

(*o*-Hydroxybenzoyl)-3 1*H*-quinoxalinone-2 phénylhydrazone (7).

a) A partir de **2**: elle est préparée quantitativement, selon le mode opératoire décrit pour l'obtention de **6** en milieu chlorhydrique. Le solide orangé qui précipite est filtré, lavé à l'eau et à l'éthanol, $F = 282\text{--}285^\circ$ (décomposition).

b) A partir de la chromannédione-2,3: on refroidit dans un bain de glace une suspension de 1,5 g ($9.2.10^{-3}$ mole) de chromannédione-2,3 dans 15 ml d'éthanol à 60% et 7,5 g ($9.1.10^{-2}$ mole) d'acétate de sodium. On ajoute goutte à goutte, en agitant, le chlorure de benzénediazonium obtenu à partir de 1 ml ($1.1.10^{-2}$ mole) d'aniline dans 5 ml d'acide chlorhydrique concentré, 8 ml d'eau et de 0,8 g ($1.1.10^{-2}$ mole) de nitrite de sodium dans 2 ml d'eau. Le mélange devient rouge immédiatement. On poursuit l'agitation à 0° pendant 1 heure et on laisse ensuite reposer 30 minutes. Le solide rouge est filtré et lavé à l'eau, $F = 205^\circ$ (décomposition). Le rendement en chromannetrione-2,3,4 phénylhydrazone-4 (**8**) est de 93%.

On chauffe au reflux 1,5 heures 2,1 g ($7.9.10^{-3}$ mole) de **8** avec 0,9 g ($8.3.10^{-3}$ mole) d'*o*-phénylénediamine dans 50 ml d'éthanol et 10 ml d'acide acétique. La phénylhydrazone **7** précipite par refroidissement. Le rendement est de 80%.

(*o*-Hydroxybenzoyl)-3 1*H*-quinoxalinone-2 oxime (9).

Elle est préparée avec un rendement de 48%, selon le mode opératoire décrit pour l'obtention de **5** mais en ne chauffant que 2 heures. Les cristaux blancs obtenus sont purifiés par recristallisation dans l'éthanol, $F = 268^\circ$.

Par reflux de 4 heures de 0,5 g ($1.8.10^{-3}$ mole) d'oxime **9** dans 10 ml d'acide acétique, il y a formation de **5** avec un rendement de 50%.

(*o*-Méthoxybenzoyl)-3 1*H*-quinoxalinone-2 (10).

Elle est préparée avec un rendement de 42%, par oxydation chromique de 1'(*o*-méthoxybenzyl)-3 1*H*-quinoxalinone-2 selon le mode opératoire décrit pour la synthèse de **3**, $F = 248^\circ$ (éthanol).

(*o*-Méthoxybenzoyl)-3 1*H*-quinoxalinone-2 phénylhydrazone (12).

Elle est obtenue quantitativement en milieu chlorhydrique selon le mode opératoire décrit pour la préparation de **6**. C'est un solide orange, $F = 265^\circ$ (décomposition) (éthanol).

Si la réaction est effectuée en milieu acétique, on obtient un mélange constitué de la phénylhydrazone **12** et de **13** dans le rapport 9/1 environ. Les proportions de ces deux composés, non séparés, ont été déduites du spectre rmn.

(*o*-Méthoxybenzoyl)-2 quinoxaline (11).

Elle se forme par oxydation chromique de 1'(*o*-méthoxybenzyl)-2 quinoxaline selon le mode opératoire décrit pour la préparation de **3**. C'est un solide jaune pâle, $F = 134^\circ$ (éthanol). Le rendement est de 69%.

(*o*-Méthoxyphényl)-3 phényl-1 pyrazolo[3,4-*b*]quinoxaline (13).

Ce composé est préparé avec un rendement de 68% par action de la phénylhydrazine sur **11** soit en milieu chlorhydrique, soit en milieu acétique dans les conditions décrites pour l'obtention des phénylhydrazones. C'est un solide jaune vif, $F = 162^\circ$ (éthanol).

Réduction électrochimique de **1** dans l'acétonitrile en présence d'anhydride acétique: préparation de **15**.

Les trois compartiments d'une cellule en H sont remplis d'acétonitrile de pureté analytique. Et_4NClO_4 (0,15 M) est utilisé comme électrolyte support. Le catholyte (55 ml) contient le substrat: 450 mg ($1.8.10^{-3}$ mole) de **1**, et 8 ml d'anhydride acétique. La cathode est une nappe de mercure et l'anode une grille de platine. Les potentiels sont mesurés par rapport à l'électrode au calomel saturé (SCE) et maintenus constants durant l'électrolyse. Le catholyte est désoxygéné à l'argon. Le potentiel est fixé à $E = -1,0$ V. Après passage d'environ 2,1 Faraday par mole, le courant atteint une valeur négligeable. L'électrolyse est arrêtée. Le catholyte est dilué avec 300 ml d'eau. 1 g de NaHCO_3 est ajouté à la solution. Un précipité apparaît. Il est filtré, lavé à l'eau, séché et recristallisé dans le méthanol pour donner 410 mg de diacétyl-6,11 dihydro-6,11 benzopyrano[1][2,3-*b*]quinoxalinone-12 (**15**) (Rdt 68%) $F = 179^\circ$ (décomposition).

Réduction électrochimique de **1** dans l'acétonitrile en présence de chloroformate de méthyle: préparation de **16**.

Selon un mode opératoire analogue, 495 mg (2.10^{-3} mole) de **1** sont réduits en présence de 2 ml de chloroformate de méthyle à $-1,00$ V. En fin d'électrolyse, le catholyte est dilué par 350 ml d'eau auxquels sont ajoutés 1 ml de pyridine et 1 g de NaHCO_3 , pour détruire le chloroformate en excès. Le précipité obtenu est filtré, séché et recristallisé dans le méthanol pour donner la dihydro-6,11 diméthoxycarbonyl-6,11 benzopyrano[1][2,3-*b*]quinoxalinone-12 (**16**); Rdt 55%, $F = 205\text{--}206^\circ$.

Les analyses et les données spectrales des produits ainsi préparés sont résumées dans le tableau.

BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- [1] N. Vinot et P. Maitte, *J. Heterocyclic Chem.*, **19**, 349 (1982).
- [2] J. J. Zamet, M. J. Haddadin et C. H. Issidorides, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1687 (1974).
- [3] R. Richter, *J. Prakt. Chem.*, **28**, 285 (1883); C. Graebe et A. Feer, *Chem. Ber.*, **19**, 2609 (1886); C. Graebe, *Ann. Chem.*, **254**, 283 (1889).
- [4] N. Campbell, S. R. McCallum et D. J. Mackenzie, *J. Chem. Soc.*, 1922 (1957).
- [5] C. Graebe et P. Roder, *Chem. Ber.*, **32**, 1688 (1899).
- [6] D. Chakravarti, R. Das et Minati Laha, *J. Indian Chem. Soc.*, **48**, 851 (1971) pensent avoir préparé la phénylhydrazone de la chloro-2 benzopyrano[1][2,3-*b*]quinoxalinone-12 par la même suite de réactions mais, malheureusement, sans apporter de preuve convaincante de structure.
- [7] H. Dahn et H. Moll, *Helv. Chim. Acta*, **49**, 2426 (1966); H. Dahn et J. Nussbaum, *ibid.*, **52**, 1661 (1969).
- [8] N. Vinot et P. Maitte, *J. Heterocyclic Chem.*, **17**, 855 (1980).
- [9] R. C. Bugle et R. A. Osteryoung, *J. Org. Chem.*, **44**, 1719 (1979).
- [10] R. C. De Selms et H. S. Mosher, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3762 (1960), et références citées.
- [11] J. Pinson et J. Armand, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **36**, 585 (1971).
- [12] J. Armand, L. Boulares, Ch. Bellec et J. Pinson, *Can. J. Chem.*, **60**, 22 (1982).
- [13] J. Armand, L. Boulares, K. Chekir et Ch. Bellec, *ibid.*, **59**, 3237 (1981).
- [14] J. Armand, K. Chekir, N. Ple, G. Queguiner et M. P. Simonnin, *J. Org. Chem.*, **46**, 4754 (1981).
- [15] J. Simonet et H. Lund, *Bull. Soc. Chim. France*, 2547 (1975).
- [16] P. Fuchs, U. Hess, H. H. Holst et H. Lund, *Acta Chem. Scand.*, **B35**, 185 (1981).
- [17] J. C. Gressin, D. Michelet, L. Nadjo et J. M. Saveant, *Nouv.*

J. Chim., **3**, 545 (1979) et références citées.

- [18] T. J. Curphey, L. D. Trivedi et T. Layloff, *J. Org. Chem.*, **39**, 3831 (1974).
- [19] H. Lund et J. Simonet, *C. R. Acad. Sci. Paris, C*, **277**, 1387 (1973).
- [20] A. A. Goldberg et A. H. Wragg, *J. Chem. Soc.*, 4823 (1957); Dat Xuong et Buu-Hoi, *ibid.*, 3741 (1952); A. Mustafa et M. K. Hilmy, *ibid.*, 1343 (1952).

English Summary.

Under basic conditions, [1]benzopyrano[2,3-*b*]quinoxalin-12-one leads to 3-(*o*-hydroxybenzoyl)-1*H*-quinoxalin-2-one. This ketone reacts with hydroxylamine and phenylhydrazine to give the expected derivatives or those of [1]benzopyrano[2,3-*b*]quinoxalin-12-one. The reduction of [1]benzopyrano[2,3-*b*]quinoxalin-12-one was unsuccessful by chemical means. However, electrochemical reduction leads to a dihydropyrazine nucleus.