

Ausscheidung rötlicher Kryställchen des Kaliumsalzes eingesetzt hat. Dies erfordert mindestens 24 Stdn. Zeit. Die Reaktionsmasse wird mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt, aufgeköcht und filtriert und die auf dem Filter zurückbleibenden Massen bis zum Erschöpfen mit kochendem Wasser behandelt. Aus den Filtraten krystallisiert fast quantitativ das in kaltem Wasser praktisch unlösliche Kaliumsalz, welches durch Umkrystallisieren aus siedendem Wasser gereinigt und mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, das freie Dichinolonylen-carbinol als flockige Ausscheidung feiner Nadeln ergibt, welche nach Auswaschen mit Wasser und Trocknen zur Analyse gelangten.

0.19775 g Sbst.: 0.5240 g CO<sub>2</sub>, 0.06725 g H<sub>2</sub>O. — 0.1683 g Sbst. 13.8 ccm N (23°, 730 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (316). Ber. C 72.15, H 3.79, N 8.88.

C<sub>19</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (314). » » 72.61, » 3.18, » 8.92.

Gef. » 72.34, » 3.77, » 8.86.

Orangerote Nadeln vom Schmp. 456—459°. In den meist gebrauchten Solvenzien, auch in Nitrobenzol unlöslich; löslich in kochendem Chinolin mit carminroter Farbe. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist weingelb, bei höheren Sättigungsgraden orange; aus solchen Lösungen scheiden sich nach Eingießen in Wasser rostfarbene Flocken aus.

Kaliumsalz, C<sub>19</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>K + 2H<sub>2</sub>O. Feine, rote Nadeln; in Wasser sehr schwer löslich.

0.323 g Sbst. (bei 125°): 0.03025 g H<sub>2</sub>O; 0.0730 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>19</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>K + 2aq. Ber. 2H<sub>2</sub>O 9.20, K 9.97.

Gef. » 9.36, » 10.12.

Lwów, im November 1918. Technische Hochschule, Laboratorium für allgemeine Chemie.

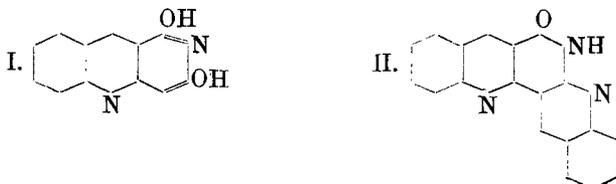
**62. St. von Niementowski und Ed. Sucharda:  
Synthesen des 1.3-Dioxy-benzo-2.5-naphthyridins und eines  
neuen angularen fünfkernigen Ringsystems, des Dichino-  
pyridons.**

[Mitgeteilt der Akademie der Wissenschaften in Kraków in der Sitzung vom  
11. November 1918.]

(Eingegangen am 23. Dezember 1918.)

Unlängst haben wir an anderer Stelle mitgeteilt, daß durch Einwirkung der Anthranilsäure auf das *symm.* Trioxy-pyridin

resp. Glutazin das Trioxy-benzonaphthyridin entsteht<sup>1)</sup>. Anders gestaltet sich der Kondensationsvorgang bei Anwendung des *o*-Aminobenzaldehydes anstelle der Anthranilsäure: Außer dem Dioxybenzonaphthyridin (Formel I), dessen Entstehung in Analogie mit der früher studierten Kondensation mit Bestimmtheit erwartet werden konnte, bildet sich hier noch durch Einwirkung von 2 Molekeln Aldehyd auf eine des Glutazins ein Derivat des fünfgliedrigen Ring-systems, ein Dichinopyridon (Formel II):



Das verschiedene Verhalten der Anthranilsäure und des *o*-Aminobenzaldehyds gegenüber Glutazin steht im Einklang mit der Reaktionsfähigkeit jener beiden Körper mit Phloroglucin; der *o*-Aminobenzaldehyd wirkt energischer als Anthranilsäure, verbraucht alle zur Verfügung stehenden  $\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}$ -Komplexe, also beim Phloroglucin deren drei, indem er außer dem Dioxy-acridin und Oxy-chinacridin das Phlorchinylliefert, während man beim Glutazin, nach Maßgabe der verfügbaren beiden  $\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}$ -Gruppen neben Dioxybenzonaphthyridin noch ein Dichinopyridon erhält<sup>2)</sup>.

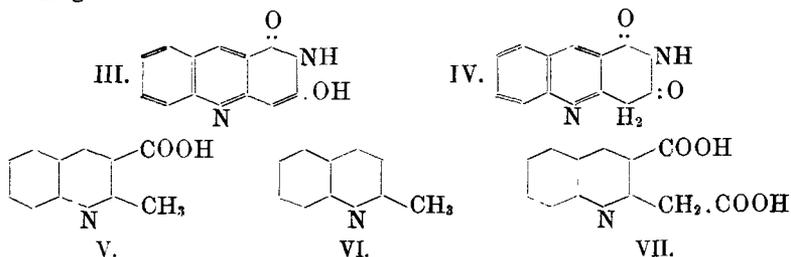
Überraschenderweise ist das Dioxybenzonaphthyridin intensiv rot gefärbt, während das Trioxybenzonaphthyridin und das Dichinopyridon gelb sind. Jedoch tritt auch in dieser Beziehung eine unverkennbare Analogie hervor mit den aus Phloroglucin synthetisierten Derivaten: Das Dioxy-acridin ist nämlich ebenfalls rot, während das Dioxy-acridon und die viel höher molekulare Verbindungen, das Oxy-chinacridon und das Phlorchinyll, gelb gefärbt sind.

Besser als der angegebenen Formel I würde dieser intensiven Körperfarbe, gleichwie den beim Acetylieren und Benzoylieren der neuen Verbindung beobachteten Verhältnissen eine der beiden folgenden Chinonformeln (III und IV) Rechnung tragen. Auch die Aufspaltung der Verbindung beim Erhitzen auf 215° im Rohr mit Salzsäure zur Chinaldin-3-carbonsäure (V), Chinaldin (VI) und

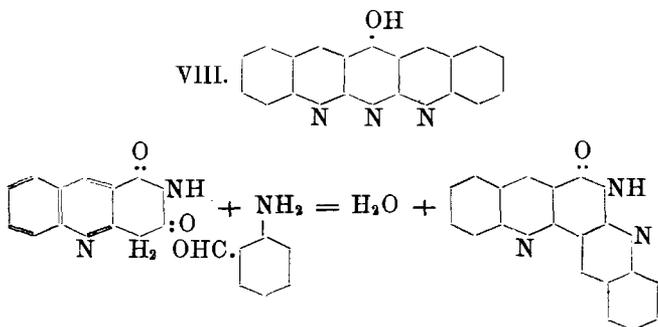
<sup>1)</sup> St. v. Niewentowski und Ed. Sucharda, J. pr. [2] 94, 193 [1916]; Rozprawy Ak. Um. 56 A. 337 [1916].

<sup>2)</sup> St. v. Niewentowski, B. 29, 76 [1896]; 39, 385 [1906]; Rozprawy Ak. Um. 31, 101 [1896]; 46 A. 83 [1906]; Wl. Baczyński und St. v. Niewentowski, B. 38, 3009 [1905]; Rozprawy Ak. Um. 45 A. 238 [1905].

Kohlensäure bezw. bei milderem Verlauf der Spaltung durch Kochenlassen mit 25-proz. Natronlauge zur Chinolin-2-essigsäure-3-carbonsäure (VII) wird durch diese Chinonformeln besser zum Ausdruck gebracht.



Während diese Abbaureaktionen in ganz analoger Weise wie ebensolche am Trioxy-benzonaphthyridin beobachteten Umsetzungen die Auffassung des roten Körpers als eines Derivates des Benzo-2,5-naphthyridins vermitteln, wird andererseits für das höher molekulare Kondensationsprodukt die angulare Formel II, gegenüber einer anderen, theoretisch möglichen, mit linearer Anordnung der Ringe (VIII) durch dessen Synthese aus Dioxy-benzo-2,5-naphthyridin beim Kochenlassen mit *o*-Amino-benzaldehyd in Eisessiglösung bewiesen:



### 1.3-Dioxy-benzo-2,5-naphthyridin (Formeln I, III und IV).

Für die Ausarbeitung einer rationellen Methode zur Darstellung der neuen Kondensationsprodukte waren die bei dem Trioxy-benzonaphthyridin gesammelten Erfahrungen maßgebend. Bald wurde gefunden, daß auch im vorliegenden Fall als Ausgangsmaterial das Trioxy-pyridin nicht unbedingt notwendig sei, sondern durch Glutazin ersetzt werden kann — ferner, daß die wäßrig-alkalischen Mutterlauge von der Darstellung des Glutazins sich auch zur Kondensation eignen. Die Reaktion kann sowohl auf trockenem Wege, durch mehrstündiges Erhitzen auf 160°, als auch in wäßriger oder Eisessiglösung,

in diesem letzteren Fall unter Anwendung der zehnfachen Menge Eisessig, in der Kochhitze ausgeführt werden. Falls die wäßrigen Mutterlaugen von der Darstellung des Glutazins zur Verarbeitung gelangen, ist zweckmäßig die Kondensation unter Durchleiten von Kohlensäure auszuführen und solange zu kochen, als überhaupt möglich, angesichts des immer kräftigeren Stoßens infolge der Ausscheidung des pulverigen Niederschlages des Reaktionsproduktes am Boden des Gefäßes. Hat man dieses Kondensationsprodukt auf dem Filter gesammelt und mit siedendem Wasser ausgewaschen, so wird das Filtrat mit einer neuen, der Menge des Glutazins entsprechenden Portion des *o*-Amino-benzaldehyds versetzt und von neuem unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht. Nach vier- bis fünfmaliger Wiederholung dieses Verfahrens ist das Glutazin völlig erschöpft.

Als Reaktionsprodukte treten immer nebeneinander das Dioxy-benzonaphthyridin und das Dichinopyridon auf; ihre Trennung kann auf Grund der Unterschiede des chemischen Charakters oder durch fraktionierte Krystallisation aus Eisessig erfolgen. Das Dioxy-benzonaphthyridin ist in alkalischen Laugen leicht löslich, während das Dichinopyridon als solches davon nicht aufgenommen wird; andererseits ist das Dichinopyridon in Eisessig viel leichter löslich als das Dioxy-benzonaphthyridin: Kocht man also das Rohprodukt mehrmals mit Eisessig, so bleibt als Rückstand das Dioxy-benzonaphthyridin zurück und wird bereits nach einmaligem Umkrystallisieren aus größeren Mengen kochenden Eisessigs genügend rein für weitere Verarbeitung gewonnen. Falls die Trennung der beiden Verbindungen mit Hilfe der alkalischen Laugen vorgenommen wird, darf nur schwache Lauge verwendet werden und das Erhitzen muß kurz dauern, widrigenfalls entstehen Materialverluste infolge der aufspaltenden Wirkung der Lauge. Wie in solchem Fall vorzugehen ist, zeigt folgendes Beispiel:

15 g rohes Kondensationsprodukt wurden mit 40 ccm 20-proz. Kalilauge im Mörser verrieben, mit Wasser auf 800 ccm verdünnt, 5 Minuten im Kochen erhalten und abgekühlt. Der unlösliche, auf dem Filter gesammelte Niederschlag wog 3.4 g und bestand aus gelbem Dichinopyridon. Die Ausbeute an diesem Körper stieg noch etwas dank dem Ausfallen der fast weißen Verbindung infolge Einleitens von Kohlensäure in das alkalische Filtrat. Die alkalischen, blutroten Filtrate wurden nachher aufgeköcht und tropfenweise mit Eisessig bis zum Auftreten der sauren Reaktion versetzt. Nach Erkaltenlassen wurde der rote, krystallinische Niederschlag abfiltriert und mit Wasser, Alkohol und Äther gründlich ausgewaschen; er wog 4.7 g.

Das Dioxy-benzonaphthyridin krystallisiert aus Eisessig mit einer Molekel Lösungsmittel, welche es bereits bei gewöhnlicher Temperatur langsam verliert.

0.1846 g Sbst. verloren bei 120° 0.0434 g Essigsäure. — 0.1269 g Sbst. (nach mehrmonatigem Aufbewahren) verloren bei 130° 0.0139 g Essigsäure.

$C_{12}H_8O_2N_2 + C_2H_4O_2$ . Ber.  $C_2H_4O_2$  22.06. Gef.  $C_2H_4O_2$  23.51, 10.95.

0.1412 g Sbst. (getrocknet bei 120°): 0.3534 g  $CO_2$ , 0.0508 g  $H_2O$ . — 0.1130 g Sbst. (getrocknet bei 130°): 12.9 ccm N (13°, 743 mm).

$C_{12}H_8O_2N_2$ . Ber. C 67.92, H 3.78, N 13.20.

Gef. » 68.26, » 3.99, » 13.18.

Bei oberflächlicher Betrachtung mit freiem Auge scheint das Dioxy-benzonaphthyridin in scharlachroten Nadeln zu krystallisieren; unter dem Mikroskop erkennt man es aber als Haufwerk hauptsächlich quadratischer, auch in Länge gezogener Prismen und Platten, die manchmal an den Enden verdickt sind. Es schmilzt bei 375° unter Aufschäumen. In Alkohol, besonders aber in Aceton und Chloroform ist es nur in minimalen Mengen löslich, in Benzol unlöslich, sehr schwer löslich in Eisessig, Nitrobenzol und Pyridin. In alkalischen Laugen und in Ammoniak löst es sich mit roter Farbe auf, welche beim Verdünnen orangegelbe Nuance annimmt. Im Spektralapparat zeigen solche Lösungen einseitige Absorption, ohne irgend welche charakteristische Banden, wenigstens im sichtbaren Teil des Spektrums aufzuweisen; sie lassen nur die roten bzw. nach Maßgabe der Verdünnung auch gelbe, schließlich grüne Strahlen durch. Diese roten, alkalischen Lösungen werden durch Zinkstaub entfärbt; durch längeres Stehenlassen oder durch Schütteln mit Luft wird die rote Farbe der Lösung wieder hervorgebracht. In starken Mineralsäuren, z. B. in konzentrierter Salzsäure oder Schwefelsäure, löst es sich mit gelber Farbe zu entsprechenden Salzen auf.

Chlorhydrat,  $C_{12}H_8O_2N_2, HCl + \frac{1}{2}aq$ , wurde dargestellt durch Auflösen von 1.2 g Dioxy-benzonaphthyridin in 170 ccm Eisessig, Konzentrieren der Lösung auf das Volumen von ca. 70 ccm und Versetzen in der Siedehitze mit 50 g konzentrierter Salzsäure: sofort fiel ein gelboranger, krystallinischer Niederschlag zu Boden, der lufttrocken  $\frac{1}{2}$  Molekel Krystallwasser enthält.

0.3319 g Sbst.: 0.1112 g  $H_2O$ , 0.04808 g  $HCl$ .

$C_{12}H_8O_2N_2, HCl + \frac{1}{2}H_2O$ . Ber.  $H_2O$  3.49,  $HCl$  14.16.

Gef. » 3.35, » 14.48.

Acetylderivat,  $C_{12}H_7O_2N_2.CO.CH_3$ . Die Umsetzung nach der Methode von C. Liebermann und Hörmann vollzieht sich leicht unter Farbenumschlag aus Tief-rot in Orange. Das Reaktionsprodukt wurde wie üblich verarbeitet und zur Analyse aus Eisessig umkrystallisiert.

0.08855 g Sbst.: 8.9 ccm N (22°, 738 mm).

$C_{14}H_{10}O_2N_2$  (244). Ber. N 11.02. Gef. N 11.04.

Es krystallisiert in goldgelben, mikroskopischen, stark glänzenden rektangulären Platten, die bei 324—330° zu losen Tröpfchen erwei-

chen, die bei 350° plötzlich zusammenfließen und sich gleichzeitig zersetzen. In Alkohol und Benzol sehr schwer löslich, bedeutend leichter löslich in Eisessig. In Ammoniak und alkalischen Laugen in der Kälte unlöslich; in der Kochhitze löst es sich in Alkalilaugen nach Maßgabe der fortschreitenden Verseifung der Acetylgruppe, was an intensiver Rotfärbung der Reaktionsmasse zu erkennen ist. In konzentrierter Salzsäure und Schwefelsäure löst es sich unverändert auf; Wasser fällt aus solchen Lösungen das Acetylderivat in gelben Flocken.

Benzoylederivat,  $C_{12}H_7O_2N_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ . Wurde dargestellt nach der Methode von Schotten und Baumann; aus Eisessig umkrystallisiert, bildet es äußerst dünne und lange, goldgelbe Nadeln mit einer Molekel Krystalleisessig.

0.19685 g Sbst. verloren bei 130° 0.0313 g  $C_2H_4O_2$ . — 0.16555 g Sbst. (getrocknet bei 130°): 12.3 ccm N (17°, 734 mm).

$C_{19}H_{12}O_3N_2 + C_2H_4O_2$ . Ber.  $C_2H_4O_2$  15.96. Gef.  $C_2H_4O_2$  15.90.

$C_{19}H_{12}O_3N_2$ . Ber. N 8.86. Gef. N 8.32.

Es schmilzt unter Zersetzung und Schwarzfärbung bei 295°, ist sehr schwer löslich in Alkohol und Aceton, leicht löslich in kochendem Eisessig, sehr leicht löslich in Nitrobenzol.

*p*-Nitrobenzolazo-1.3-dioxy-benzo-2.5-naphthyridin,  
 $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_{12}H_7O_2N_2$ .

Zur filtrierten und mit Eis gekühlten Lösung von 1 g Dioxybenzonaphthyridin in 200 g Wasser und 14 ccm 40-proz. Natronlauge wurde allmählich eine ebenfalls filtrierte Diazolösung eingetragen, welche aus 0.75 g Nitranilin in 40 ccm Wasser und 5 ccm Salzsäure durch Zusatz von 0.6 g Natriumnitrit, gelöst in 10 ccm Wasser, zubereitet war. Gegen Ende der Kupplung geht die anfangs rein rote Farbe der Lösung in schmutzig-rot über unter Abscheidung eines ebensolchen Niederschlages. Nach 12-stündigem Stehen wurde abfiltriert (der Niederschlag wog 0.215 g) und das Filtrat angesäuert; ziemlich reichliche Stickstoffentwicklung deutete darauf hin, daß der Vorgang der Kupplung nicht quantitativ verlaufen ist. Der ausgefällte gelblich-braune Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und mit 300 g Eisessig ausgekocht. Durch dieses Lösungsmittel wurde das unveränderte Dioxybenzonaphthyridin neben nur wenig Azofarbstoff entfernt. Der in Eisessig ungelöste Anteil wurde aus Nitrobenzol umkrystallisiert und vom Lösungsmittel durch Auswaschen mit Äther befreit. Ausbeute 0.22 g.

0.0820 g Sbst.: 13.6 ccm N (15°, 746 mm).

$C_{18}H_{11}O_4N_5$ . Ber. N 19.38. Gef. N 19.06.

Bräunlich-gelbe Nadeln. Schmelzpunkt (unter Zersetzung) bei 360°. In niedrig siedenden, gewöhnlich gebrauchten organischen Solvenzien praktisch unlöslich, löslich in Nitrobenzol, Pyridin und bedeutend leichter löslich in Chinolin. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist goldgelb. Die Metallbeizen der Scheurer-Brylin'skischen Streifen werden von diesem Farbstoff nicht angefärbt.

Aufspaltung des Dioxy-benzonaphthyridins mittels  
Salzsäure.

1 g Dioxy-benzonaphthyridin wurde mit 4 g konzentrierter Salzsäure und 2.5 g Wasser im zugeschmolzenen Rohr 1½ Stdn. lang auf 215° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres entwich Kohlensäure. Der Rohrinhalt wurde von geringen Mengen bräunlicher Flocken abfiltriert, abgedampft, in Wasser gelöst, mit Ammoniak alkalisiert und im Dampfstrom destilliert. Dem Destillate entzog Äther ein gelbes Öl, welches in Form des platinchlorwasserstoffsäuren Salzes zur Analyse gelangte. Ausbeute 0.646 g.

0.1930 g Sbst.: 0.0539 g Pt.

(C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>N)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Ber. Pt 23.04. Gef. Pt 27.92.

Dicke, orange Nadeln und Prismen vom Schmp. 241°. Nach Friedländer und Gohring<sup>1)</sup> schmilzt das Chinaldin-Platinsalz bei 226°.

Der wäßrige Destillationsrückstand wurde mit Salzsäure angesäuert und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde in 15 ccm Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure aufgelöst und filtriert, das braune Filtrat mit geringem Überschuß von Ammoniak versetzt, aufgeköcht und abermals filtriert, mit Essigsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Äther hinterließ beim Abdestillieren 0.25 g einer krystallinischen Substanz vom Schmp. 249° (unter Kohlensäure-Entwicklung).

Ihre Identität mit der Chinaldin-β-carbonsäure von Friedländer und Gohring (l. c.) bewiesen wir durch unmittelbaren Vergleich mit einem Präparat, welches nach Angaben jener Autoren unter sinngemäßer Anwendung der von O. Stark<sup>2)</sup> vorgeschlagenen Verbesserung der Friedländerschen Methode dargestellt wurde. Wir erhitzen im Wasserbade 4 Stdn. lang 1.7 g o-Amino-benzaldehyd in 15 ccm Äthylalkohol mit 2.3 g Acetessigester und 4 Tropfen Piperidin und gossen das Reaktionsprodukt auf 250 g Schnee aus. So resultierten 2.8 g des rohen Chinaldin-β-carbonsäureesters vom Schmp. 68—70°. Dieser wurde durch zweistündiges Erhitzen im Rohr auf 120° mit

<sup>1)</sup> Paul Friedländer und C. F. Gohring, B. 16, 1835 [1883].

<sup>2)</sup> O. Stark, B. 40, 3427 [1907].

20-proz. Salzsäure verseift und die freie Säure aus Alkohol umkrystallisiert. Derart gewonnenes Präparat schmolz unter Zersetzung bei 251°. Seine Mischung mit dem vom Dioxy-benzonaphthyridin herrührenden Präparat vom Schmp. 249° schmolz scharf bei 250°. Auch hier bei der Chinaldin- $\beta$ -carbonsäure, ähnlich wie bei dem Chloroplatinat des Chinaldins, fanden wir den Schmelzpunkt höher als in der Literatur angegeben ist: Friedländer und Gohring, ebenso G. Rhode<sup>1)</sup> bestimmten ihn auf 234°, Claus und Steinitz<sup>2)</sup> auf 235°.

#### Aufspaltung des Dioxy-benzonaphthyridins mittels Natronlauge.

1 g Dioxy-benzonaphthyridin wurde 3 Stdn. lang mit 20 g 25-proz. Natronlauge gekocht. Die erkaltete, filtrierte Lösung wurde mit Salzsäure schwach angesäuert, der ausgefällte Niederschlag auf dem Filter gesammelt und mit Wasser ausgewaschen; er wog 0.6 g. Da der Körper durch große Unbeständigkeit ausgezeichnet war — er scheint bereits beim Umkrystallisieren aus Alkohol Kohlensäure zu verlieren, denn das Krystallinat schmolz, wie die Chinaldin- $\beta$ -carbonsäure, bei 250° — so wurde seine Zusammensetzung vorläufig nur durch Titration kontrolliert und dabei eine für die Säure von der Formel VII gut stimmende Zahl erhalten.

0.5874 g Sbst. verbrauchten 46.75 ccm  $\frac{1}{10}$ -Natronlauge. Mol.-Gew. der Säure  $C_{12}H_5O_4N + H_2O$ : Ber. 249. Gef. 251.3.

Unsere Säure könnte mit einer von C. Engelhard<sup>3)</sup> aus Isatin in alkalischer Lösung und Aceton-dicarbon säureester dargestellten Säure vom Schmp. 228—229° identisch sein. Zur Entscheidung dieser Identitätsfrage ist unmittelbarer Vergleich der beiden Substanzen notwendig, dieses war aber unter den gegenwärtig herrschenden Umständen unmöglich.

#### Dichinopyridon (Formel II).

Das aus der Kondensation von *o*-Amino-benzaldehyd mit Glutazin hervorgegangene rohe Dichinopyridon wurde durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig bezw. aus Pyridin gereinigt. Aus Eisessig krystallisiert der Körper mit 2 Molekeln Krystalleisessig, welche leicht bereits bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft entweichen. Nur solche Präparate, welche unmittelbar nach dem Absaugen und Trocknen zwischen Fließpapier in den Trockenschrank eingestellt wurden, zeigten der Theorie entsprechenden Gehalt an Essigsäure; solche, die einige

<sup>1)</sup> Georg Rhode, B. 22, 267 [1889].

<sup>2)</sup> Ad. Claus und J. Steinitz, A. 282, 117 [1894].

<sup>3)</sup> C. Engelhard, J. pr. [2] 57, 476 [1898].

Tage aufbewahrt waren, besaßen nur noch kaum die Hälfte der erforderlichen Quantität Essigsäure.

I. 0.1819 g Sbst. (bei 145°): 0.0529 g  $C_2H_4O_2$ . — II. 4.465 mg Sbst. (bei 140°): 1.250 mg  $C_2H_4O_2$ .

$C_{19}H_{11}ON_3 + 2C_2H_4O_2$ . Ber.  $C_2H_4O_2$  28.77. Gef.  $C_2H_4O_2$  I. 29.08, II. 28.00.

III. 4.387 mg Sbst. (getr. 150°): 12.282 mg  $CO_2$ , 1.465 mg  $H_2O$  (nach Pregl).

— IV. 0.1009 g Sbst. (getr. 130°): 12.9 ccm N (23°, 737.5 mm). —

V. 4.470 mg Sbst. (getr. 130°): 12.497 mg  $CO_2$ , 1.525 mg  $H_2O$  (nach Pregl).

— VI. 8.750 mg Sbst. (getr. 115°): 24.560 mg  $CO_2$ , 3.040 mg  $H_2O$  (nach Pregl).

— VII. 0.1084 g Sbst. (getr. 130°): 14 ccm N (24°, 736 mm). —

VIII. 13.100 mg Sbst. (getr. 155°): 36.640 mg  $CO_2$ , 4.770 mg  $H_2O$  (nach Pregl).

— IX. 0.08905 g Sbst. (getr. 130°): 11.6 ccm N (24°, 738.5 mm).

$C_{19}H_{11}ON_3$  (297).

Ber. C 76.76,

H 3.71,

N 14.14.

Gef. » 76.35, 76.25, 76.55, 76.28, » 3.71, 3.79, 3.86, 4.04, » 13.97, 14.01, 14.18.

Dichinopyridon krystallisiert in strohgelben, in sehr reinem Zustande fast weißen Nadeln, welche bei 305° sich zusammenziehen und bei 312—314° zur klaren, dunklen Flüssigkeit schmelzen. Es ist praktisch unlöslich in Alkohol, Aceton und dergleichen, äußerst schwer löslich in Xylol, löslich in Eisessig, Nitrobenzol, Pyridin und Penta-chloräthan.

Chlorhydrat,  $C_{19}H_{11}ON_3, 2HCl$ . Gelber, klein-krystallinischer Niederschlag, beim langsamen Krystallisieren braune Prismen von rhombischem Querschnitt.

0.3025 g Sbst. verloren bei 240° 0.0600 g HCl; diese gab 0.2339 g AgCl.

$C_{19}H_{11}ON_3, 2HCl$ . Ber. HCl 19.72.

Gef. (aus Gewichtsverlust) 19.83; (aus AgCl) 19.44.

Eingangs wurde bereits erwähnt, daß das Dichinopyridon auch aus reinem Dioxy-benzonaphthyridin durch andauerndes Kochenlassen mit *o*-Amino-benzaldehyd in Eisessiglösung entsteht. Diese Bildungsweise des Dichinopyridons ist für seine Auffassung als angularen Ringsystems entscheidend. Von beiden theoretisch möglichen desmotropen Formen einer solchen Verbindung scheint die Formel II den faktischen Bau des Dichinopyridons wiederzugeben. Dafür spricht der Umstand, daß eine Acylierung der Verbindung weder nach der Methode von C. Liebermann und Hörmann, noch durch Einwirkung von Benzoylchlorid in Pyridinlösung zu erreichen war. Die unter VIII und IX mitgeteilten Analysenresultate wurden an solchem Präparate erzielt, welches bei dem Acetylierungsversuch zurückgewonnen wurde, diejenigen unter V, VI und VII beziehen sich auf eine bei der Benzoylierung erhaltene Substanz.

Lwów, im November 1918. Technische Hochschule, Laboratorium für allgemeine Chemie.