

RUDOLF GOMPPER und ROLF KUNZ *)

Ketenderivate, IX¹⁾

Tautomeriefähige Ketenaminale.

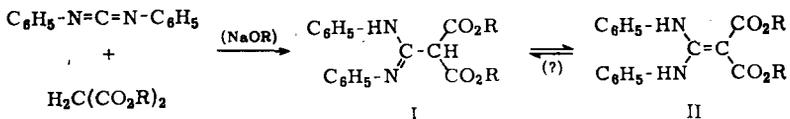
Synthese von Chinolinen und 1.8-Naphthyridinen²⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie
der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 4. November 1964)

Die Umsetzungsprodukte von Diarylcarbodiimiden mit Malonester und verwandten Verbindungen besitzen die Struktur von Ketenaminalen. Durch Erhitzen in Diphenyläther lassen sich die Bis-arylamino-methylen-malonester zu Tetrahydro-dibenzo[*b.g.*]-1.8-naphthyridindionen-(11.12) und Tetrahydro-dinaphtho[*b.g.*]-1.8-naphthyridindionen-(15.16) cyclisieren. Entsprechende Cyan- und Benzoylessigesterderivate liefern 2-Anilino-3-cyan-(oder -benzoyl)-chinolone-(4). 4-Chlor-2-anilino-3-äthoxycarbonyl-chinolin entsteht aus Dianilino-methylen-malonester mittels $\text{POCl}_3/\text{R}_3\text{N}$.

Im Jahre 1899 berichteten W. TRAUBE und A. EYME³⁾ über die durch Na-Äthylat katalysierte Umsetzung des Diphenylcarbodiimids mit Malonester. Der erhaltenen Verbindung schrieben sie die Konstitution I zu. Dasselbe Produkt haben später W. E. TISCHTSCHENKO und N. W. KOSCHKIN⁴⁾ durch Erhitzen von Diphenylthioharn-



stoff mit Na-Malonester gewonnen und ebenfalls als I formuliert. Da aber I ein Derivat der Methantricarbonsäure ist und bei der Reaktion von Ammoniak und prim. Aminen mit β -Dicarbonylverbindungen im allgemeinen nicht Imine, sondern Enamine entstehen (vgl. z. B. I. c.⁵⁾), muß neben I auch die Struktur II in Betracht gezogen werden.

Einen ersten Hinweis dafür, daß das Gleichgewicht zwischen I und II praktisch ganz auf der Seite von II liegt, liefert das IR-Spektrum (s. Tab. 1). Die auffallend

*) Teil der Dissertat. R. KUNZ, Techn. Hochschule Stuttgart 1964; Diplomarb. 1961 (vgl. I. c. 2)).

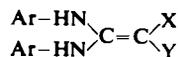
1) VIII. Mittell.: R. GOMPPER und R. SCHMIDT, Chem. Ber. **98**, 1385 [1965], vorstehend.

2) R. GOMPPER, Angew. Chem. **73**, 537 [1961].

3) Ber. dtsh. chem. Ges. **32**, 3176 [1899].

4) J. allg. Chem. (russ.) **4**, 1021 [1934], C. A. **29**, 2153 [1935].

5) F. KORTE und K. TRAUTNER, Chem. Ber. **95**, 295 [1962]; dort weitere Literatur.

Tab. 1. IR-Banden von *N,N'*-Diaryl- β,β -diacyl-ketenaminalen III

	Ar	X	Y	Ausb. %	IR-Banden (KBr, cm^{-1})		
					νNH	νCN	Banden im Doppel- bindungs- bereich ($\nu\text{C}=\text{O}$, $\nu\text{C}=\text{C}_{\text{ar}}$, $\nu\text{C}=\text{C}$)
II	C_6H_5	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	—	3270, 3170	—	1644, 1633, 1600, 1590
III a	C_6H_5	CO_2CH_3	CO_2CH_3	37	3270, 3170	—	1627, 1584
III b	C_6H_5	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	CN	91	3245, 3205	2200	1660, 1627, 1605, 1588
III c	C_6H_5	CO_2CH_3	CN	87	3222	2200	1643, 1625, 1586
III d	C_6H_5	CN	CN	96	3239	2216 2185	1627, 1585
III e	C_6H_5	COC_6H_5	COC_6H_5	79	2500—3400	—	1609, 1594, 1578
III f	C_6H_5	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	COC_6H_5	83	3170	—	1635, 1627, 1583
III g	C_6H_5	COCH_3	COC_6H_5	52	2500—3200	—	1692, 1610, 1588
III h	$(p)\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	—	3280, 3180	—	1680, 1622, 1582
III i	$(p)\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	71 ^{a)}	3280, 3170	—	1638, 1622, 1582
III k	$(p)(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	32 ^{b)}	3270, 3158	—	1617, 1568
III l	$(p)\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	43 ^{a)}	3330	—	1683, 1650, 1600
III m	$(p)\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	48 ^{b)}	3278, 3172	—	1637, 1625, 1598
III n	3,4- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	40 ^{a)}	3160, 3264	—	1637, 1629, 1590
III o	α -Naphthyl	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	73	2500—3300	—	1622
III p	β -Naphthyl	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	26 ^{b)}	3240, 3150	—	1615
III q	α -Naphthyl	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	CN	99	3214	2193	1635, 1598
III r	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{HN}$ $\text{C}_6\text{H}_5-\text{HN}$	$\text{C}=\text{C}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\ \parallel \quad \\ \text{C}-\text{N} \\ \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array}$	65	2300—3400	—	1721, 1642, 1607
III s	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{HN}$ $\text{C}_6\text{H}_5-\text{HN}$	$\text{C}=\text{C}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \\ \parallel \quad \\ \text{C}-\text{N} \\ \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	89	—	—	—

^{a)} Bez. auf ArNCO . ^{b)} Bez. auf ArNHCSNHR .

tiefe Lage der $\text{CO}_{(\text{Ester})}$ -Valenzschwingungsfrequenz ist nur durch die Annahme zu erklären, daß das konjugierte System eines vinylenhomologen Urethans vorliegt (vgl. dazu die IR-Spektren der entsprechenden Ketenmercaptale⁶⁾). Für II spricht ferner, daß dem aus Dimethoxymethylen-malodinitril und Ammoniak gewonnenen Produkt ebenfalls die Struktur eines Diaminomethylen-malodinitrils zukommt⁷⁾ (vgl. auch Chlor-amino-methylen-malodinitril⁸⁾ und Chlor-amino-methylen-cyanessigester⁹⁾).

Einen eindeutigen Beweis für die Ketenaminal-Struktur II liefert das Kernresonanzspektrum (s. Tab. 2), in dem das Signal eines CH-Protons fehlt, das beim Vorliegen von I erscheinen müßte. Auch das PMR-Spektrum des aus Malodinitril und Diphenylcarbodiimid erhaltenen Produkts ist, da es lediglich 2 Protonensorten erkennen läßt, nur mit der Formel III d in Einklang zu bringen.

Tab. 2. PMR-Spektren^{a)} von II und III d.

(δ = Chemische Verschiebung in ppm, bez. auf Tetramethylsilan als inneren Standard)

Verbindung	Protonenart	δ	rel. Fläche	
II (in Deuteriochloroform)	C—CH ₃	1.28	3	Triplett
	O—CH ₂	4.25	2	Quadruplett
	C ₆ H ₅	6.86	5	breites Singulett
	NH	11.30	1	
III d (in Dimethylsulfoxyd)	C ₆ H ₅	7.17	5	Multipllett
	NH	9.9	1	

^{a)} Aufgenommen mit einem Varian A 60 Kernresonanzspektrometer.

Die Bevorzugung der Ketenaminal-Struktur ist jedoch nicht auf II und die angeführten Malodinitrilabkömmlinge beschränkt. Wir haben in Anlehnung an das Verfahren von TRAUBE und EYME³⁾ eine Reihe weiterer Verbindungen synthetisiert. Deren IR-Spektren (s. Tab. 1) zeigen die schon bei II diskutierten Merkmale (besonders auffallend sind sehr intensive CN-Banden), so daß an der Zuordnung im Sinne der Formel III kein Zweifel bestehen kann.

SYNTHESEN VON CHINOLINEN UND 1.8-NAPHTHYRIDINEN

Ein Teil der in Tabelle 1 aufgeführten Diacyl-ketenaminale weist die Strukturmerkmale der Ausgangsprodukte für die Chinolin-Synthese nach CONRAD-LIMPACH¹⁰⁾ auf. Erwartungsgemäß ließen sich deshalb die Verbindungen III b und III f durch kurzes Erhitzen in Diphenyläther in die γ -Chinolone IV überführen.

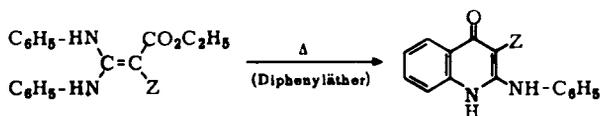
⁶⁾ R. GOMPPER und W. TÖPFL, Chem. Ber. **95**, 2861 [1962].

⁷⁾ W. J. MIDDLETON, E. L. LITTLE, D. D. COFFMAN und V. A. ENGELHARDT, J. Amer. chem. Soc. **80**, 2799 [1958].

⁸⁾ W. J. MIDDLETON und V. A. ENGELHARDT, J. Amer. chem. Soc. **80**, 2790 [1958]. Siehe auch: E. ALLENSTEIN, Chem. Ber. **96**, 3230 [1963].

⁹⁾ E. ALLENSTEIN und P. QUIS, Chem. Ber. **96**, 1035 [1963].

¹⁰⁾ M. CONRAD und L. LIMPACH, Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 948 [1887].

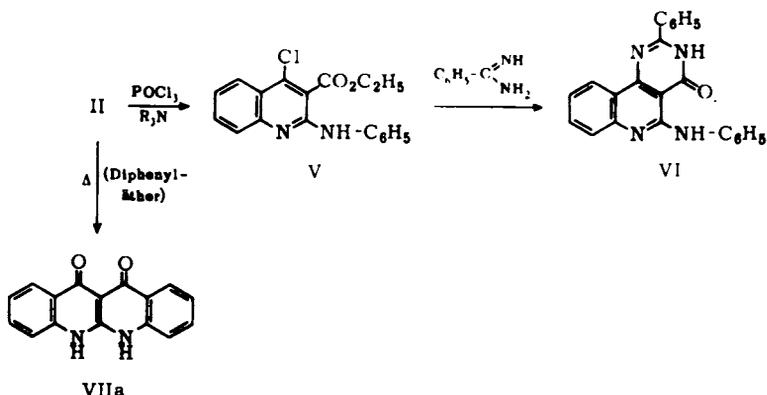


IIIb: Z = CN

IVa: Z = CN

IIIc: Z = COC₆H₅IVb: Z = COC₆H₅

Aus II entstand mit Phosphoroxchlorid in 70-proz. Ausbeute 4-Chlor-2-anilinochinolin-carbonsäure-(3)-äthylester (V). Die Möglichkeiten, die die Verbindungen IV und V für die Herstellung kondensierter Heterocyklen bieten, sind durch die Umwandlung von V in das Pyrimido[5.4-c]chinolin VI angedeutet.



Erhitzt man II in Diphenyläther kurz auf 200–250°, so resultiert in fast quantitativer Ausbeute das Tetrahydro-dibenzo[*b.g*]-1.8-naphthyridindion-(11.12) (VIIa). Ebenso glatt reagieren die weiteren in Tabelle 1 aufgeführten Bis-arylamino-methylenmalonester (vgl. Tab. 3) zu VIIb–f, VIII und IX, womit die allgemeine Anwendbarkeit dieser Synthese erwiesen ist. Die Tetrahydro-dibenzonaphthyridine VII zeichnen sich durch hohe Schmelzpunkte und Schwerlöslichkeit in organischen Solventien aus. Etwas besser löslich sind die Tetrahydro-dinaphtho-1.8-naphthyridindione-(15.16) VIII und IX. In konz. Schwefelsäure sind dagegen alle Verbindungen gut löslich; die Protonierung äußert sich in deutlicher Halochromie (s. Tab. 4).

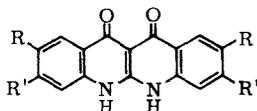
Von den in Tabelle 3 genannten 1.8-Naphthyridinen war bis jetzt nur VIIa beschrieben. Es wurde von K. DZIEWONSKI und W. DYMĘK¹¹⁾ neben anderen Produkten durch Zusammenschmelzen von Acetanilid mit *N,N'*-Diphenyl-harnstoff erhalten¹²⁾. In Anlehnung an die von A. REISSERT¹³⁾ für ein Tetrahydro-dibenzo[*b.g*]-1.8-naphthyridin vorgeschlagene Struktur X haben diese Autoren VIIa als XI formuliert (REISSERT gründete seinen Strukturvorschlag auf die Beobachtung, daß sich X nur monoacetylieren läßt). Obwohl die IR-Spektren von VII und VIII keine sichere Aussage erlauben (NMR-Untersuchungen waren wegen der geringen Löslichkeiten nicht

¹¹⁾ Roczniki Chem. [Ann. Soc. chim. Polonorum] 20, 38 [1946], C. A. 42, 4962 [1948].

¹²⁾ Nach Abschluß unserer Untersuchungen (s. l. c. *) hat auch A. K. MALLAMS (Angew. Chem. 76, 646 [1964]; Angew. Chem. internat. Edit. 3, 583 [1964]) über die Cyclisierung von II zu VIIa und die Synthese von V berichtet.

¹³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 2244 [1894].

Tab. 3. Tetrahydro-dibenzo[*b.g.*]-
und Tetrahydro-dinaphtho[*b.g.*]-
1.8-naphthyridine



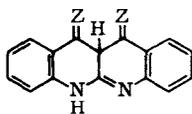
VII a–f

	R	R'	Ausb. %	IR-Spektren (KBr, cm ⁻¹)
VIIa	H	H	95	1660, 1651, 1645, 1622, 1599, 1588
VIIb	CH ₃	H	95	1637, 1615, 1594, 1570
VIIc	F	H	89	
VII d	OC ₂ H ₅	H	94	1652, 1624, 1602, 1588
VIIe	N(CH ₃) ₂	H	89	
VII f	Cl	Cl	98	
VIII			95	1629, 1593, 1563
IX			92	

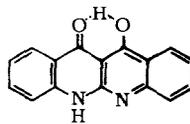
Tab. 4. Farbe und Halochromie der Tetrahydro-dibenzo[*b.g.*]-1.8-naphthyridine VII

	Farbe	Farbe in Schwefelsäure
VII a	farblos bis hellgelb	zitronengelb
VII b	farblos bis hellgelb	orange
VII d	bläßgelb	blutrot
VII e	braun	gelblichgrün

möglich), neigen wir zu der Auffassung, daß die Konstitution VII (bzw. VIII und IX) richtig ist; evtl. wäre noch die Struktur XII zu diskutieren, die eine Parallele zu den Hydroxyanthrachinonen (vgl. I. c.¹⁴⁾ herstellen würde.

X: Z = H₂

XI: Z = O



XII

¹⁴⁾ M. ST. C. FLETT, J. chem. Soc. [London] 1948, 1441.

Für das aus Bis-[3.4-dichlor-anilino]-methylen-malonester (III_n) gewonnene Tetrachlor-dibenzo[*b.g.*]-1.8-naphthyridin haben wir die Struktur VIII angenommen; es könnte sich jedoch evtl. auch um das 1.2.9.10-Tetrachlor-Derivat handeln.

Herrn Prof. Dr. H. BREDERECK danken wir für die Förderung dieser Arbeit aus Institutsmitteln. Unser Dank gilt ferner der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und den FARBENFABRIKEN BAYER AG für ihre Unterstützung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Umsetzung von Diarylcarbodiimiden mit methylenaktiven Verbindungen

Die Mischung äquimol. Mengen von gelöstem *Diarylcarbodiimid* und flüssiger oder gelöster *methylenaktiver Verbindung* wurden mit etwas *Natriumäthylat* (2–10 ccm einer Lösung von 0.5 g Na in 15 ccm Äthanol bei 0.2 *m* Ansätzen) versetzt. Bei sehr schwach methylenaktiven Verbindungen wurde anschließend noch 5–10 Min. auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Nach 24–36 Stdn. wurde der Niederschlag abgesaugt. Eine zweite Fraktion gewann man durch Eindampfen des Filtrats (Rotationsverdampfer) und Versetzen des viskosen Rückstandes mit etwas Äthanol (Auswaschen des abfiltrierten Produkts mit Äthanol oder Methanol).

Die *Diarylcarbodiimide* bereiteten wir aus *Arylsocyanaten* mittels *Triphenylphosphin-oxys*^{15–17)} (*Verfahren A*: Carbodiimid isoliert; *Verfahren B*: Carbodiimid in Lösung weiterverarbeitet) oder durch Entschwefeln von *N.N'-Diaryl-thioharnstoffen* mittels *Tegoglätte*¹⁸⁾ (Th. Goldschmidt, Essen) (*Verfahren C*: Carbodiimid in Lösung weiterverarbeitet).

Die Daten der so hergestellten Ketenamine sind in Tab. 5 zusammengestellt.

2-Anilino-3-cyan-chinolon-(4) (IVa): 5.0 g *IIIb* wurden in 50 ccm Diphenyläther 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Nach Erkalten wurde der Niederschlag abfiltriert. Eine 2. Fraktion wurde durch Versetzen des Filtrats mit 200 ccm Petroläther erhalten. Aus Eisessig farblose Stäbchen, Schmp. 312–314° (Zers.). Ausb. 3.2 g (75%).

$C_{16}H_{11}N_3O$ (261.3) Ber. C 73.54 H 4.24 N 16.08 Gef. C 73.18 H 3.89 N 16.07

2-Anilino-3-benzoyl-chinolon-(4) (IVb): Aus 3.2 g *IIIc*, wie vorstehend beschrieben (10 Min.). Aus DMF/Wasser oder *n*-Butanol rötliche Nadelchen, Schmp. 303–304° (Zers.). Ausb. 1.5 g (53%); Reinausb. 1.1 g (39%).

$C_{22}H_{16}N_2O_2$ (340.4) Ber. C 77.62 H 4.74 N 8.23 Gef. C 77.72 H 4.90 N 7.98

4-Chlor-2-anilino-chinolin-carbonsäure-(3)-äthylester (V): Die Lösung von 5.0 g *II* in 50 ccm $POCl_3$ wurde nach Zugabe von 4 ccm *Triäthylamin* 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten wurde das $POCl_3$ i. Vak. abdestilliert, der Rückstand in Chloroform aufgenommen, die Lösung mit Wasser geschüttelt und die wäßr. Phase unter langsamem Rühren mit Na_2CO_3 und zuletzt mit $NaHCO_3$ neutralisiert. Die Chloroformschicht wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und abgedampft. Der Rückstand lieferte aus Methanol/Wasser hellgelbe Blättchen vom Schmp. 70.5–71.5°. Ausb. 3.2 g (69%).

$C_{18}H_{15}ClN_2O_2$ (326.8) Ber. C 66.15 H 4.62 Cl 10.85 N 8.57
Gef. C 65.97 H 4.64 Cl 10.93 N 8.59

¹⁵⁾ J. J. MONAGEL und H. R. NACE, Amer. Pat. 3056835 [1962], C. A. 58, 3362 [1963].

¹⁶⁾ T. W. CAMPBELL und J. VERBANC, Amer. Pat. 2853473 [1958], C. A. 53, 10126 [1959].

¹⁷⁾ W. J. BALON, Amer. Pat. 2853518 [1958], C. A. 53, 5202 [1959].

¹⁸⁾ S. HÜNIG, H. LEHMANN und G. GRIMMER, Liebigs Ann. Chem. 579, 77 [1953].

Tab. 5. Diacyl-ketenaminale aus Diarylcarbodiimiden und methylenaktiven Verbindungen (Ausbeuten s. Tab. 1)

Produkt	Verfahren	Lösungsmittel ^{a)}	Schmp.	Umkrist. aus ^{a)}	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
						C	H	N
IIIa	A	Bzl	170–171°	Bu	C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₄ (326.3)	Ber. 66.23 Gef. 66.46	5.56 5.73	8.58 8.70
IIIb	A	Bzl	174.5–175.5°	Ä	C ₁₈ H ₁₇ N ₃ O ₂ (307.4)	Ber. 70.33 Gef. 70.13	5.57 5.48	13.67 14.05
IIIc	A	Bzl	231–232°	Bu	C ₁₇ H ₁₅ N ₃ O ₂ (293.3)	Ber. 69.61 Gef. 69.63	5.15 5.45	14.33 14.39
III d	A	Bzl/Ä	263–264.5°	Bu	C ₁₆ H ₁₂ N ₄ (260.3)	Ber. 73.82 Gef. 73.09	4.64 4.16	21.53 21.27
III e	A	Bzl/Ä	207–209°	Bu	C ₂₈ H ₂₂ N ₂ O ₂ (418.5)	Ber. 80.35 Gef. 80.79	5.30 5.37	6.69 6.75
III f	A	Bzl	164.5–165°	Ä	C ₂₄ H ₂₂ N ₂ O ₃ (386.5)	Ber. 74.57 Gef. 74.82	5.74 5.67	7.25 7.50
III g	A	Bzl	126–128°	Ä	C ₂₃ H ₂₀ N ₂ O ₂ (356.4)	Ber. 77.51 Gef. 77.64	5.66 5.78	7.86 7.69
III i	B	Bzl	118°	Ä	C ₂₄ H ₃₀ N ₂ O ₆ (442.5)	Ber. 65.14 Gef. 65.20	6.83 6.54	6.33 6.75
III k	C	Ac	158–159°	Ä/W	C ₂₄ H ₃₂ N ₄ O ₄ (440.5)	Ber. 65.43 Gef. 65.64	7.32 7.50	12.72 12.95
III l	B	Xyl	143–146°	Bu	C ₂₀ H ₂₀ N ₄ O ₈ (444.4)	Ber. 54.05 Gef. 54.31	4.54 4.62	12.61 12.63
III m	C	Ac	160.5–162.5°	Ä	C ₂₀ H ₂₀ F ₂ N ₂ O ₄ (390.4)	Ber. 61.53 Gef. 61.36	5.17 5.04	7.18 7.29
III n	B	Xyl	128–130°	Ä	C ₂₀ H ₁₈ Cl ₄ N ₂ O ₄ (492.2)	Ber. 48.80 Gef. 48.60	3.69 3.89	5.69 5.63
III o	A	Bzl	119.5–120.5°	Ä	C ₂₈ H ₂₆ N ₂ O ₄ (454.5)	Ber. 73.99 Gef. 74.35	5.76 5.84	6.16 5.98
III p	C	Ac/Bzl	150–152°	Ä	C ₂₈ H ₂₆ N ₂ O ₄ (454.5)	Ber. 73.99 Gef. 74.18	5.76 5.62	6.16 6.21
III q	A	Bzl	188–190°	Bu	C ₂₆ H ₂₁ N ₃ O ₂ (407.5)	Ber. 76.63 Gef. 76.54	5.19 5.00	10.31 10.52
III r	A	Bzl/DMF	291–293°	DMF	C ₁₇ H ₁₄ N ₄ O ₃ (322.3)	Ber. 63.35 Gef. 63.00	4.38 4.45	17.38 17.49
III s	A	Bzl/Ä	234–234.5°	DMF	C ₁₉ H ₁₈ N ₄ O ₃ (350.4)	Ber. 65.12 Gef. 65.07	5.18 5.53	15.99 15.70

^{a)} Bzl = Benzol, Ac = Aceton, Ä = Äthanol, Xyl = Xylol, W = Wasser, Bu = Butanol, DMF = Dimethylformamid.

5-Anilino-4-hydroxy-2-phenyl-pyrimido[5,4-c]chinolin (VI): 5.0 g V wurden mit 2.4 g Benzamidinhydrochlorid und 1.1 g Na-Äthylat in 60 ccm Dioxan 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Dann wurde nach Zusatz von weiteren 1.1 g Na-Äthylat noch 2.5 Stdn. erhitzt, nach Erkalten das Dioxan i. Vak. im Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand mit Wasser verdünnt und die wäbr. Suspension mit verd. Salzsäure angesäuert. Der unlösliche Anteil wurde abgesaugt und aus Acetophenon umkristallisiert. Grünlichgelbe Nadeln vom Schmp. 328°. Ausb. 5.0 g (90%); Reinausb. 0.8 g (14%).

C₂₃H₁₆N₄O (364.4) Ber. C 75.81 H 4.43 N 15.38 Gef. C 75.71 H 4.39 N 15.56

Herstellung der 1,8-Naphthyridindione

5.0 g des Ketenaminals (II oder III) wurden in 50 ccm Diphenyläther 10–20 Min. zum Sieden erhitzt, und das Produkt wurde nach Abkühlen abfiltriert (s. Tab. 6).

Tab. 6. Tetrahydro-dibenzo[*b.g*]-1.8-naphthyridindione-(11.12) VII und Tetrahydro-dinaphtho[*b.g*]-1.8-naphthyridindione-(15.16) VIII und IX

Ausgangsprodukt	Reaktionsprodukt ^{a)}	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse			
				C	H	N	Cl
II	VII a blaßgelbes Pulver ^{b)}	> 360°	C ₁₆ H ₁₀ N ₂ O ₂ (262.3)	Ber. 73.26 Gef. 73.07	3.84 3.69	10.69 10.78	
III h	VII b blaßgelbe Nadelchen ^{c)}	> 360°	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ O ₂ (290.3)	Ber. 74.46 Gef. 74.82	4.86 5.18	9.65 9.52	
III m	VII c gelbe Nadelchen ^{b)}	> 360°	C ₁₆ H ₈ F ₂ N ₂ O ₂ (298.3)	Ber. 64.42 Gef. 64.24	2.71 2.75	9.39 9.14	
III i	VII d gelbliche Nadeln ^{c)}	> 360°	C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₄ (350.4)	Ber. 68.55 Gef. 68.86	5.18 5.07	7.99 7.92	
III k	VII e braune knollige Kristalle ^{c)}	> 360°	C ₂₀ H ₂₀ N ₄ O ₂ (348.4)	Ber. 68.95 Gef. 69.26	5.79 5.91	16.08 15.90	
III n	VII f derbe gelbe Kristalle ^{b)}	> 360°	C ₁₆ H ₆ Cl ₄ N ₂ O ₂ (400.1)	Ber. 48.03 Gef. 47.90	1.51 1.68	7.00 6.73	35.45 34.90
III o	VIII gelbe Blättchen ^{d)}	359–361°	C ₂₄ H ₁₄ N ₂ O ₂ (362.4)	Ber. 79.53 Gef. 79.57	3.90 4.09	7.73 7.60	
III p	IX orangegelbe derbe Kristalle ^{d)}	> 360°	C ₂₄ H ₁₄ N ₂ O ₂ (362.4)	Ber. 79.53 Gef. 79.42	3.90 4.13	7.73 7.32	

^{a)} Ausbeuten s. Tab. 3.

^{b)} Umkristallisiert aus ca. 80-proz. Schwefelsäure.

^{c)} Reinigung durch mehrstündige Extraktion der Verunreinigungen mit Äthanol.

^{d)} Umkristallisiert aus Dimethylformamid.