

Abgesehen vom Pyrrolidinoäthanol wirken sämtliche Monoäthanolamine im Vergleich zum niedriger homolog substituierten Diäthylaminoäthanol stärker spasmolytisch. Wie schon bei den Versuchen am Gesamtkreislauf der Katze zeigte sich auch hier das Diisohexylaminoäthanol am wirksamsten. Es besitzt den günstigsten therapeutischen Index; auch die anderen Verbindungen haben in dieser Hinsicht eine größere Wirkungsbreite als das Diäthylaminoäthanol.

### Zusammenfassung

Es wurden einige homologe N-substituierte Monoäthanolamine vom Typ des Diäthylaminoäthanol sowie das  $\beta$ -Pyrrolidinoäthanol dargestellt und tierexperimentell auf die Wirkungsmöglichkeit hinsichtlich einer Blutdrucksenkung und Spasmolyse untersucht. Diese Versuche erbrachten eine Bestätigung der Vermutung, daß die N-substituierten einwertigen  $\beta$ -Aminoäthanole auf Grund übereinstimmender blutdrucksenkender und spasmolytischer Eigenschaft generell das gleiche engere Wirkungsspektrum besitzen. Obgleich es in gewissem Sinne möglich ist, vorherzusagen, wie eine chemische Verbindung wirken wird, reichen unsere heutigen Kenntnisse aber noch nicht aus, um für die Wahl bestimmter Substituenten treffsichere Voraussagen machen zu können. Für eine therapeutische Verwendbarkeit ist die Wirkungsbreite einer Substanz in ihren gesamten Eigenschaften maßgebend.

Anschrift: Dr. Egon Hannig, Pharmakolog. Institut der Universität Halle/S., Leninstr. 22a.

1559. Alfred Dornow und Joachim v. Loh

## Über Synthesen und Umsetzungen von 1,8-Naphthyridinen

### Synthesen stickstoffhaltiger Heterocyclen. XIII. Mitteilung\*)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

(Eingegangen am 30. September 1956)

Zur Darstellung von 1,8-Naphthyridinen gab es bislang, von einigen nicht allgemein durchführbaren Wegen abgesehen<sup>1)</sup>, folgende Methoden:

1. Die Kondensation von in 6-Stellung substituierten 2-Aminopyridinen mit Malonestern oder 1,3-Diketonen<sup>2)3)4)5)6)</sup>:

\*) XII. Mitt.: A. Dornow, O. Hahmann, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 290, 20 (1957).

<sup>1)</sup> W. Marckwald, H. Dettmer, Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 296 (1902); A. Reißert, Ber. dtsch. chem. Ges. 26, 2137 (1893); A. Reißert, Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 2244 (1894).

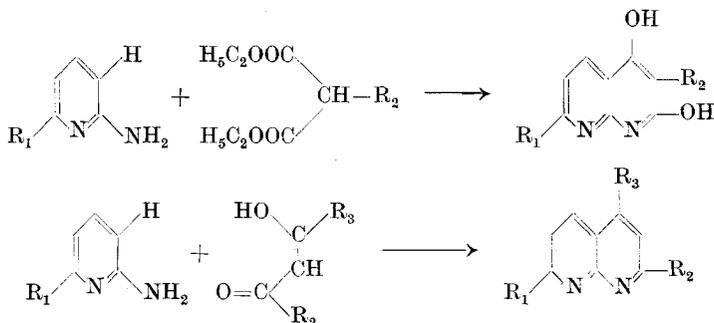
<sup>2)</sup> G. R. Lappin, Q. R. Petersen, C. E. Wheeler, J. org. Chemistry 15, 377 (1950).

<sup>3)</sup> C. R. Hauser, M. J. Weiß, J. org. Chemistry 14, 453 (1949).

<sup>4)</sup> K. Miyagi, J. Pharmac. Soc. Japan 62, 26 (1942); V. Petrow, E. L. Rewald, B. Sturgeon, J. chem. Soc. (London), 1947, 1407; A. Mangini, Boll. sci. Fac. Chim. ind. Bologna 1940, 165; A. Mangini, M. Colonna, Boll. sci. Fac. Chim. ind. Bologna 1941, 85; A. Mangini, M. Colonna, Gazzetta chimica Italiana 73, 323 (1943); O. Seide, Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 2467 (1926); D. S. Breslow, M. S. Bloom, J. C. Shivers, J. T. Adams, M. J. Weiß, R. S. Yost, C. R. Hauser, J. Amer. chem. Soc. 68, 1317 (1946); C. Richter, US-Patent 2 517 929 (1950).

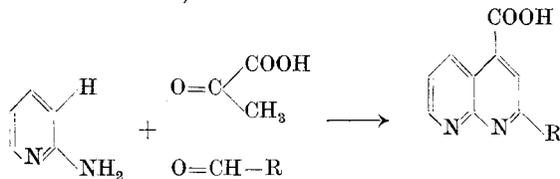
<sup>5)</sup> Ng. Ph. Buu-Hoi, M. Declercq, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 73, 376 (1954).

<sup>6)</sup> G. R. Lappin, J. Amer. chem. Soc. 70, 3348 (1948).



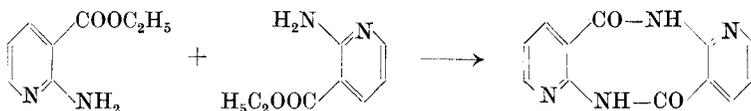
(Die nicht in 6-Stellung substituierten 2-Aminopyridine liefern unter Einbeziehung des Ringstickstoffes mit Malonestern Pyrimidinabkömmlinge<sup>2)3)5)6)7).</sup>)

2. Die Umsetzung des unsubstituierten 2-Aminopyridins mit aromatischen Aldehyden und Brenztraubensäure<sup>8)</sup>:



2-Amino-nicotinsäureester sind bisher als Ausgangsstoffe zur Gewinnung dieser Substanzen kaum benutzt worden. Lediglich der 2-Amino-nicotinsäureester selbst und der 2-Amino-5,6,7,8-tetrahydrochinolin-carbonsäure-(3)-äthylester<sup>9)</sup> dienen schon zur Ringkondensation mit Malonester<sup>10)</sup>.

Früher hatten *E. Sucharda* und *L. Klisiecki*<sup>11)</sup> 2-Amino-nicotinsäureester mit Essigester zum 2,4-Dioxy-1,8-naphthyridin umzusetzen versucht. Statt dessen erhielten sie das „Dilactam“ der 2-Amino-nicotinsäure:



Ebenso ergab 2-Acetamino-nicotinsäureester bei der Behandlung mit Na-Alkohol nur dieses Lactam<sup>12)</sup>.

<sup>7)</sup> *L. Schmid, K. Gründig, Mh. Chem. 84, 491 (1953); J. B. Crippa, E. Scevola, Gazzetta chimica Italiana 67, 327 (1937); O. Seide, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 352 (1925); N. F. Kutschscherowa, W. F. Kutschschkow, K. A. Kolscheschkow, J. allg. Chem. (russ.) 16 (78), 1706 (1946); A. E. Tschitschibabin, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 1169 (1924).*

<sup>8)</sup> *F. P. Mazza, C. Migliardi, Atti Reale Accad. Sci. Torino (Cl. Sci. fisiche mat. natur.) 75 I, 438, 548 (1940).*

<sup>9)</sup> *A. Dornow, E. Neuse, Chem. Ber. 84, 296 (1951).*

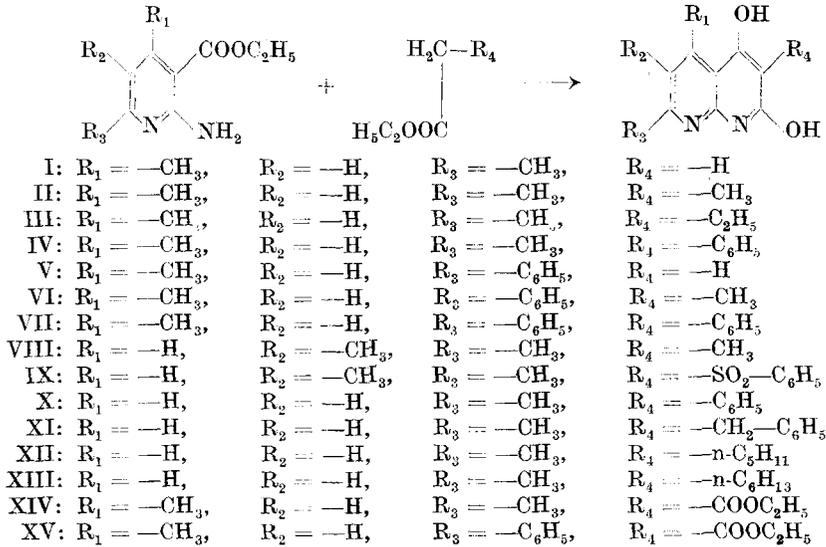
<sup>10)</sup> *G. Koller, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 408 (1927); E. Neuse, Dissertation, S. 79, Hannover 1954.*

<sup>11)</sup> *L. Klisiecki, E. Sucharda, Roczniki Chem. (Ann. Soc. chim. Polonorum) 3, 251 (1923).*

<sup>12)</sup> *O. Seide, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 1807 (1924).*

Da sich nun, wie erwähnt, in 6-Stellung substituierte 2-Aminopyridine im chemischen Verhalten von den in dieser Stellung nicht substituierten 2-Aminopyridinen unterscheiden, schien der Versuch der Ringkondensation mit in 6-Stellung substituierten 2-Amino-nicotinsäureestern nicht aussichtslos.

Tatsächlich gelang mit den verschiedensten Estern der erwartete Ringschluß. Somit war ein neuer Weg zur Synthese von 1,8-Naphthyridinen gegeben. Auf diese Weise wurden folgende 1,8-Naphthyridine dargestellt (I—XIII):



Bei der Kondensation des 2-Amino-6-methyl-nicotinsäureesters<sup>13)</sup> mit Phenyl-essigester, Hydrozimtsäureester, Önanthsäureester und n-Caprylsäureester entstanden die 2,4-Dioxy-1,8-naphthyridine X, XI, XII und XIII.

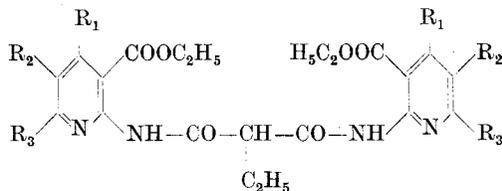
Diese vier Verbindungen waren schon vorher von anderer Seite durch Kondensation von 2-Amino-6-methyl-pyridin mit den entsprechenden substituierten Malonestern dargestellt worden<sup>5)</sup>. In ihren Eigenschaften stimmten sie mit den von uns gewonnenen Stoffen überein. Daher kann auch aus Analogiegründen die Konstitution der von uns erhaltenen Substanzen als gesichert gelten.

Die Kondensation des 2-Amino-4,6-dimethyl-nicotinsäureesters<sup>14)</sup> und des 2-Amino-4-methyl-6-phenyl-nicotinsäureesters<sup>9)</sup> mit Malonester führte, wie erwartet, zu den entsprechenden 2,4-Dioxy-1,8-naphthyridin-carbonsäure-(3)-äthylestern XIV und XV, die mit Alkali verseift wurden. Die freien Säuren sind allerdings nicht zu isolieren; sie decarboxylieren leicht. Dabei bildeten sich 2,4-Dioxy-5,7-dimethyl-1,8-naphthyridin (I) und 2,4-Dioxy-5-methyl-7-phenyl-1,8-naphthyridin (V). Diese Verbindungen konnten auch bei der Umsetzung der beiden 2-Amino-nicotinsäureester mit Essigester erhalten werden. Die Reaktion des 2-Amino-4,6-

<sup>13)</sup> W. Franke, R. Kraft, Angew. Chem. 67, 395 (1955).

<sup>14)</sup> A. Dornow, P. Karlson, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 542 (1940).

dimethyl- und des 2-Amino-5,6-dimethyl-nicotinsäureesters mit Äthylmalonester führte nicht zum Ringschluß, sondern ergab die Verbindungen XVI und XVII:

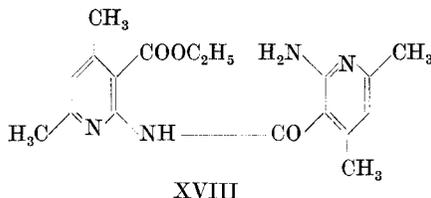


XVI: R<sub>1</sub> = —CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = —H, R<sub>3</sub> = —CH<sub>3</sub>

XVII: R<sub>1</sub> = —H, R<sub>2</sub> = —CH<sub>3</sub>, R<sub>3</sub> = —CH<sub>3</sub>

Durch Verseifung wurden hieraus die bekannten 2-Amino-4,6-dimethyl-<sup>14</sup>) und 2-Amino-5,6-dimethyl-nicotinsäuren gewonnen.

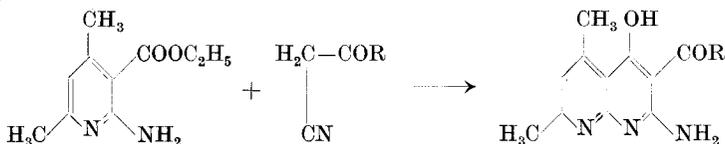
Bei Einwirkung von Na-Alkoholat auf den 2-Amino-4,6-dimethyl-nicotinsäureester<sup>14</sup>) entstand das Amid XVIII, während, wie erwähnt, beim unsubstituierten 2-Amino-nicotinsäureester das „Dilactam“ erhalten worden war<sup>11)12</sup>):



Die Verbindung XVIII geht leicht beim Verseifen in die 2-Amino-4,6-dimethyl-nicotinsäure über.

Die entsprechende Reaktion mit dem 2-Amino-5,6-dimethyl-nicotinsäureester lieferte 2-Amino-5,6-dimethyl-nicotinsäure<sup>14</sup>). Auch die 2-Acetaminonicotinsäureester ergaben bei dieser Behandlung mit Na-Alkoholat die entsprechenden 2-Aminonicotinsäuren. Diese Reaktion verlief vermutlich über die Stufe der Lactame.

Mit Cyanessigestern erfolgte Anlagerung der Aminogruppe des 2-Amino-4,6-dimethyl-nicotinsäureesters an die Nitrilgruppe des Cyanessigesters und Ringschluß zum 4-Oxy-2-amino-5,7-dimethyl-1,8-naphthyridin-carbonsäure-(3)-äthylester (XIX):



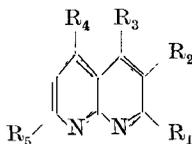
XIX: R = —OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

XX: R = —NH<sub>2</sub>

Durch Behandeln mit salpetriger Säure konnte dieser in den 2,4-Dioxy-5,7-dimethyl-1,8-naphthyridin-carbonsäure-(3)-äthylester (XIV) übergeführt und so seine Struktur gesichert werden. Cyanacetamid reagierte analog und führte zum 4-Oxy-2-amino-5,7-dimethyl-1,8-naphthyridin-carbonsäure-(3)-amid (XX). Zum

Konstitutionsnachweis wurde es durch Behandlung mit salpetriger Säure in das 2,4-Dioxy-5,7-dimethyl-1,8-naphthyridin (I) umgewandelt.

Die verschiedenen 2,4-Dioxy-1,8-naphthyridine ergaben mit Phosphoroxchlorid und Phosphorpentachlorid die entsprechenden Dichlorverbindungen (XXI, XXII, XXIII, XXIV):



XXI: R <sub>1</sub> = —Cl,	R <sub>2</sub> = —H,	R <sub>3</sub> = —Cl,
XXII: R <sub>1</sub> = —Cl	R <sub>4</sub> = —CH <sub>3</sub> ,	R <sub>5</sub> = —CH <sub>3</sub>
XXIII: R <sub>1</sub> = —Cl,	R <sub>2</sub> = —CH <sub>3</sub> ,	R <sub>3</sub> = —Cl,
XXIV: R <sub>1</sub> = —Cl,	R <sub>4</sub> = —CH <sub>3</sub> ,	R <sub>5</sub> = —CH <sub>3</sub>
XXV: R <sub>1</sub> = —OCH <sub>3</sub> ,	R <sub>2</sub> = —C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ,	R <sub>3</sub> = —Cl,
XXVI: R <sub>1</sub> = —OCH <sub>3</sub> ,	R <sub>4</sub> = —CH <sub>3</sub> ,	R <sub>5</sub> = —CH <sub>3</sub>
XXVII: R <sub>1</sub> = —OCH <sub>3</sub> ,	R <sub>2</sub> = —CH <sub>3</sub> ,	R <sub>3</sub> = —Cl,
XXVIII: R <sub>1</sub> = —OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ,	R <sub>4</sub> = —CH <sub>3</sub> ,	R <sub>5</sub> = —C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
XXIX: R <sub>1</sub> = —NH—NH <sub>2</sub> ,	R <sub>2</sub> = —H,	R <sub>3</sub> = —OCH <sub>3</sub> ,
XXX: R <sub>1</sub> = —NH—NH <sub>2</sub> ,	R <sub>4</sub> = —CH <sub>3</sub> ,	R <sub>5</sub> = —CH <sub>3</sub>
XXXI: R <sub>1</sub> = —NH—NH <sub>2</sub> ,	R <sub>2</sub> = —CH <sub>3</sub> ,	R <sub>3</sub> = —OCH <sub>3</sub> ,
XXXII: R <sub>1</sub> = —NH—N=CH—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ,	R <sub>4</sub> = —CH <sub>3</sub> ,	R <sub>5</sub> = —CH <sub>3</sub>
XXXIII: R <sub>1</sub> = —NH—N=CH—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ,	R <sub>2</sub> = —C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ,	R <sub>3</sub> = —Cl,
XXXIV: R <sub>1</sub> = —NH—N=CH—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH),	R <sub>4</sub> = —CH <sub>3</sub> ,	R <sub>5</sub> = —CH <sub>3</sub>
XXXV: R <sub>1</sub> = —NH—N=CH—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ,	R <sub>2</sub> = —C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ,	R <sub>3</sub> = —Cl,
XXXVI: R <sub>1</sub> = —NH—NH—CO—CH <sub>3</sub> ,	R <sub>4</sub> = —CH <sub>3</sub> ,	R <sub>5</sub> = —CH <sub>3</sub>
XXXVII: R <sub>1</sub> = —NH—NH—CO—CH <sub>3</sub> ,	R <sub>2</sub> = —CH <sub>3</sub> ,	R <sub>3</sub> = —Cl,
XXXVIII: R <sub>1</sub> = —NH—NH—CO—CH <sub>3</sub> ,	R <sub>4</sub> = —CH <sub>3</sub> ,	R <sub>5</sub> = —CH <sub>3</sub>
	R <sub>2</sub> = —C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ,	R <sub>3</sub> = —Cl,
	R <sub>4</sub> = —CH <sub>3</sub> ,	R <sub>5</sub> = —CH <sub>3</sub>
	R <sub>2</sub> = —CH <sub>3</sub> ,	R <sub>3</sub> = —Cl,
	R <sub>4</sub> = —CH <sub>3</sub> ,	R <sub>5</sub> = —C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
	R <sub>2</sub> = —CH <sub>3</sub> ,	R <sub>3</sub> = —Cl,
	R <sub>4</sub> = —CH <sub>3</sub> ,	R <sub>5</sub> = —CH <sub>3</sub>
	R <sub>2</sub> = —C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ,	R <sub>3</sub> = —Cl,
	R <sub>4</sub> = —CH <sub>3</sub> ,	R <sub>5</sub> = —CH <sub>3</sub>
	R <sub>2</sub> = —CH <sub>3</sub> ,	R <sub>3</sub> = —Cl,
	R <sub>4</sub> = —CH <sub>3</sub> ,	R <sub>5</sub> = —C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>



Wasser versetzt, der Niederschlag abgesaugt und in wäßriger Sodalösung aufgenommen. Die alkalische Lösung wurde ausgeäthert, filtriert und mit Eisessig angesäuert, wobei die Substanz I gelartig ausfiel. In der Wärme wurde der Niederschlag flockig; er wurde abgesaugt und aus wäßrigem Eisessig umkristallisiert; dann zeigte die Substanz einen Schmp. von 370° (Zers.). Ausbeute: 1,1 g (56% d. Th.).

$C_{10}H_{10}O_2N_2$ (190,21)	Ber.: C 63,51	H 5,30	N 14,73
	Gef.: „ 63,32	„ 5,40	„ 14,80

## 2.) 2,4-Dioxy-3,5,7-trimethyl-1,8-naphthyridin (II)

2 g (0,0103 Mol) 2-Amino-4,6-dimethyl-nicotinsäureäthylester<sup>13)</sup> wurden mit 10 g (0,098 Mol) Propionsäureäthylester und 0,48 g (0,021 At) Natrium 3 Std. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Es entstand hierbei zunächst unter Auflösung des Natriums eine klare grünliche Lösung, aus welcher sich nach weiterem Erhitzen eine gelbe Masse abschied. Das Reaktionsgemisch wurde, wie unter I. beschrieben, aufgearbeitet und ergab II in einer Ausbeute von 0,9 g (43% d. Th.). Schmp.: 325° (Zers.) (Alkohol).

$C_{11}H_{12}O_2N_2$ (204,24)	Ber.: C 64,69	H 5,92	N 13,72
	Gef.: „ 64,53	„ 6,03	„ 13,76

## 3.) 2,4-Dioxy-5,7-dimethyl-3-äthyl-1,8-naphthyridin (III)

5 g (0,0258 Mol) 2-Amino-4,6-dimethyl-nicotinsäureäthylester<sup>14)</sup> wurden mit 10 g (0,07 Mol) Buttersäurebutylester und 1,2 g (0,052 At) Natrium im Ölbad am Rückflußkühler 1 Std. auf 150—160° erhitzt. Es entstand hierbei eine gelbe zähe Masse, welche mit Sodalösung und Äther verrieben wurde. Die wäßrige Phase wurde abgetrennt und mit Eisessig angesäuert, wobei die Substanz III gelartig ausfiel. Dann wurde in der Wärme gerührt und abgesaugt. Aus Alkohol umkristallisiert, schmolz die Substanz bei 276° (Zers.). Ausbeute: 2,3 g (41% d. Th.).

$C_{12}H_{14}O_2N_2$ (218,26)	Ber.: C 66,04	H 6,47	N 12,84
	Gef.: „ 65,92	„ 6,56	„ 13,01

## 4.) 2,4-Dioxy-5,7-dimethyl-3-phenyl-1,8-naphthyridin (IV)

15 g (0,077 Mol) 2-Amino-4,6-dimethyl-nicotinsäureäthylester<sup>14)</sup> wurden mit 30 g (0,183 Mol) Phenylessigester und 3,7 g (0,154 At) Natrium im Ölbad am Rückflußkühler 3 Std. auf 120° erhitzt. Dabei ging das Natrium in Lösung, und es bildete sich eine feste gelbe Masse. Nach dem Abkühlen wurde zur erstarrten Masse Eisessig bis zur breiigen Konsistenz gegeben und erwärmt. Der nach dem Abkühlen ausgefallene Niederschlag schmolz nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 280° (Zers.). Ausbeute: 19,0 g (92% d. Th.).

$C_{16}H_{14}O_2N_2$ (266,31)	Ber.: C 72,16	H 5,30	N 10,52
	Gef.: „ 72,18	„ 5,40	„ 10,72

## 5.) 2,4-Dioxy-5-methyl-7-phenyl-1,8-naphthyridin (V)

5 g (0,02 Mol) 2-Amino-4-methyl-6-phenyl-nicotinsäureäthylester<sup>9)</sup> wurden mit 10 g (0,11 Mol) Essigester und 1 g (0,044 At) Natrium am Rückflußkühler 1 Std. zum Sieden erhitzt. Es entstand zunächst eine fast klare Lösung, aus der sich nach kurzer Zeit ein gelber Niederschlag abschied. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit Eisessig versetzt, der entstandene Niederschlag abgesaugt und in Sodalösung aufgenommen. Die alkalische Lösung wurde filtriert, ausgeäthert und die wäßrige Phase mit Eisessig angesäuert, wobei die Substanz V gelartig ausfiel. Nun wurde in der Wärme gerührt, abgesaugt und aus wäßrigem Eisessig umkristallisiert. Schmp.: 350° (Zers.). Ausbeute: 2,7 g (54% d. Th.).

$C_{15}H_{12}O_2N_2$ (252,29)	Ber.: C 71,41	H 4,80	N 11,11
	Gef.: „ 71,56	„ 4,85	„ 11,26

## 6.) 2,4-Dioxy-3,5-dimethyl-7-phenyl-1,8-naphthyridin (VI)

2 g (0,0078 Mol) 2-Amino-4-methyl-6-phenyl-nicotinsäureäthylester<sup>9)</sup> wurden mit 4 g (0,0394 Mol) Propionsäureäthylester und 0,4 g (0,017 At) Natrium im Ölbad am Rückflußkühler 2 Std. auf 120° erhitzt. Es entstand unter Auflösung des Natriums eine trübe grüne Lösung. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch, wie unter 5.) beschrieben, aufgearbeitet und ergab VI in einer Ausbeute von 1,6 g (77% d. Th.). Schmp.: 231° (Alkohol).

$C_{16}H_{14}O_2N_2$ (266,31)	Ber.: C 72,16	H 5,30	N 10,52
	Gef.: „ 71,92	„ 5,48	„ 10,44

## 7.) 2,4-Dioxy-5-methyl-3,7-diphenyl-1,8-naphthyridin (VII)

2 g (0,0078 Mol) 2-Amino-4-methyl-6-phenyl-nicotinsäureäthylester wurden mit 4 g (0,0244 Mol) Phenyllessigester und 0,4 g (0,017 At) Natrium im Ölbad am Rückflußkühler 2 Std. auf 120° erhitzt. Das Natrium ging in Lösung, und es bildete sich eine feste gelbe Masse. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch, wie unter 5.) beschrieben, aufgearbeitet und ergab VII in einer Ausbeute von 1,4 g (55% d. Th.). Schmp.: 266° (Zers.) (Alkohol).

$C_{21}H_{16}O_2N_2$ (328,38)	Ber.: C 76,82	H 4,91	N 8,53
	Gef.: „ 77,11	„ 4,99	„ 8,80

## 8.) 2,4-Dioxy-3,6,7-trimethyl-1,8-naphthyridin (VIII)

7 g (0,0361 Mol) 2-Amino-5,6-dimethyl-nicotinsäureäthylester wurden mit 15 g (0,147 Mol) Propionsäureäthylester und 1,1 g (0,0479 At) Natrium im Ölbad 2 Std. auf 110° erhitzt. Das Natrium ging in Lösung, und es bildete sich eine feste gelbe Masse. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit Äther verrieben und der Niederschlag abgesaugt. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, diese alkalische Lösung filtriert, ausgeäthert und die wäßrige Phase mit Eisessig angesäuert, wobei die Substanz VIII gelartig ausfiel. Dann wurde in der Wärme gerührt, abgesaugt und der Rückstand aus Alkohol umkristallisiert. Schmp.: 318° (Zers.). Ausbeute: 4,7 g (64% d. Th.).

$C_{11}H_{12}O_2N_2$ (204,24)	Ber.: C 64,69	H 5,92	N 13,72
	Gef.: „ 64,64	„ 6,00	„ 13,61

## 9.) 2,4-Dioxy-6,7-dimethyl-3-phenylsulfon-1,8-naphthyridin (IX)

3,0 g (0,0155 Mol) 2-Amino-5,6-dimethyl-nicotinsäureäthylester und 6 g (0,0264 Mol) Phenylsulfonessigester wurden mit 0,45 g (0,0195 At) Natrium im Ölbad am Rückflußkühler 1½ Std. auf 110° erhitzt. Dabei entstand eine feste gelbe Masse. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch, wie unter 8. beschrieben, aufgearbeitet und ergab IX in einer Ausbeute von 0,9 g (18% d. Th.). Schmp.: 290° (Zers.) (60%iger Alkohol).

$C_{16}H_{14}O_4N_2S$ (330,38)	Ber.: C 58,17	H 4,27	N 8,48
	Gef.: „ 58,18	„ 4,44	„ 8,78

## 10.) 2,4-Dioxy-7-methyl-3-phenyl-1,8-naphthyridin (X)

10 g (0,056 Mol) 2-Amino-6-methyl-nicotinsäureäthylester<sup>13)</sup> wurden mit 20 g (0,122 Mol) Phenyllessigester und 2,6 g (0,133 At) Natrium in 100 cm<sup>3</sup> Toluol am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, wobei sich eine braune feste Masse abschied. Nach dem Abkühlen wurde der Niederschlag abgesaugt, mit Äther gewaschen und in Wasser aufgenommen. Die alkalische Lösung wurde filtriert, ausgeäthert und die wäßrige Phase mit Eisessig angesäuert. Die Substanz X fiel als gelber flockiger Niederschlag aus, der abgesaugt und aus wäßrigem Eisessig umkristallisiert wurde. Schmp.: 311° (Zers.). Ausbeute: 9,6 g (68% d. Th.).

$C_{15}H_{12}O_2N_2$ (252,29)	Ber.: C 71,41	H 4,79	N 11,11
	Gef.: „ 71,38	„ 4,93	„ 11,17

Der Mischschmelzpunkt mit dem nach Literaturangaben gewonnenen<sup>5)</sup> 2,4-Dioxy-7-methyl-3-phenyl-1,8-naphthyridin zeigte keine Depression.

11.) 2,4-Dioxy-7-methyl-3-benzyl-1,8-naphthyridin (XI)

2 g (0,011 Mol) 2-Amino-6-methyl-nicotinsäureäthylester<sup>13)</sup> wurden mit 4 g (0,0225 Mol) Hydrozimsäureäthylester und 0,5 g (0,0218 At) Natrium im Ölbad am Rückflußkühler 1½ Std. auf 120° erhitzt. Es bildete sich eine feste gelbe Masse. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit Eisessig und Äther verrieben. Der Niederschlag wurde abgesaugt und der Rückstand in Sodalösung aufgenommen. Die alkalische Lösung wurde filtriert, ausgeäthert und die wäßrige Phase mit Eisessig angesäuert, wobei die Substanz XI gelartig ausfiel. Dann wurde bis zum Ausflocken erhitzt, der Niederschlag abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert. Schmp.: 266°. Ausbeute: 0,9 g (31% d. Th.).

Mischschmelzpunkt mit dem nach Literaturangaben<sup>1)</sup> hergestellten 2,4-Dioxy-7-methyl-3-benzyl-1,8-naphthyridin: 266°.

12.) 2,4-Dioxy-7-methyl-3-n-amy-1,8-naphthyridin (XII)

1 g (0,0055 Mol) 2-Amino-6-methyl-nicotinsäureäthylester<sup>13)</sup> wurde mit 2 g (0,0126 Mol) Önanthensäureäthylester und 0,3 g (0,013 At) Natrium im Ölbad am Rückflußkühler ½ Std. auf 120° erhitzt. Das Natrium ging in Lösung, und es bildete sich eine feste bräunliche Masse. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch, wie unter 11.) beschrieben, aufgearbeitet und ergab XII in einer Ausbeute von 0,3 g (22% d. Th.). Schmp.: 260° (Methanol).

Der Mischschmelzpunkt mit dem nach Literaturangaben hergestellten 2,4-Dioxy-7-methyl-3-n-amy-1,8-naphthyridin<sup>5)</sup> zeigte keine Depression.

13.) 2,4-Dioxy-7-methyl-3-n-hexyl-1,8-naphthyridin (XIII)

1 g (0,0055 Mol) 2-Amino-6-methyl-nicotinsäureäthylester<sup>13)</sup> wurde mit 2 g (0,0116 Mol) n-Caprylsäureäthylester und 0,3 g (0,013 At) Natrium im Ölbad am Rückflußkühler ½ Std. auf 120° erhitzt. Das Natrium ging in Lösung, und es bildete sich eine feste bräunliche Masse. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch, wie unter 11.) beschrieben, aufgearbeitet und ergab XIII in einer Ausbeute von 0,2 g (14% d. Th.). Schmp.: 242° (Sublimation ab 230°) (Methanol).

Mischschmelzpunkt mit dem nach Literaturangaben dargestellten 2,4-Dioxy-7-methyl-3-n-hexyl-1,8-naphthyridin<sup>2)</sup>: 242°.

14.) 2,4-Dioxy-5,7-dimethyl-1,8-naphthyridin-carbonsäure-(3)-äthylester (XIV)

5 g (0,0258 Mol) 2-Amino-4,6-dimethyl-nicotinsäureäthylester<sup>14)</sup> wurden in einer Lösung von 1,2 g (0,052 At) Natrium in 20 ccm absolutem Methanol mit 6,25 g (0,039 Mol) Malonester am Rückflußkühler 3 Std. zum Sieden erhitzt, wobei sich ein Niederschlag bildete. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit Eisessig und Wasser versetzt; dadurch fiel die Substanz XIV gelartig aus. Es wurde in der Wärme gerührt und der abgesaugte Niederschlag aus Alkohol umkristallisiert. Schmp.: 330° (Zers.). Ausbeute: 1,9 g (27% d. Th.).

$C_{13}H_{14}O_4N_2$ (262,27)	Ber.: C 59,53	H 5,38	N 10,68
	Gef.: „ 59,72	„ 5,34	„ 10,75

15.) Verseifung des 2,4-Dioxy-5,7-dimethyl-1,8-naphthyridin-carbonsäure-(3)-äthylesters (XIV)

0,5 g (0,0019 Mol) 2,4-Dioxy-5,7-dimethyl-1,8-naphthyridin-carbonsäure-(3)-äthylester (XIV) wurden mit 10 ccm wäßriger NaOH 3 Std. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die Substanz ging in Lösung. Nach dem Abkühlen wurde die fast klare gelbliche Lösung filtriert und mit Eisessig angesäuert, wobei ein gelartiger Niederschlag ausfiel. Dann

wurde bis zum Zusammenfloeken erhitzt, abgesaugt und aus wäßrigem Eisessig umkristallisiert. Schmp.: 370° (Zers.). Ausbeute: 0,2 g (58% d. Th.).

Der Mischschmelzpunkt mit dem 2,4-Dioxy-5,7-dimethyl-1,8-naphthyridin (I) zeigte keine Depression.

16.) 2,4-Dioxy-5-methyl-7-phenyl-1,8-naphthyridin-carbonsäure-(3)-äthylester (XV)

1,5 g (0,0058 Mol) 2-Amino-4-methyl-6-phenyl-nicotinsäureäthylester<sup>9)</sup> wurden mit 2 g (0,0125 Mol) Malonester und 0,3 g (0,012 At) Natrium im Ölbad am Rückflußkühler 1 Std. auf 110° erhitzt. Das Natrium löste sich auf, und es entstand eine klare gelbe Lösung. Nach dem Abkühlen bildete das Reaktionsgemisch eine zähe Masse, die, wie unter 8.) beschrieben, aufgearbeitet wurde und XV in einer Ausbeute von 0,9 g (48% d. Th.) ergab. Schmp.: 236° (Alkohol).

$C_{18}H_{16}O_4N_2$ (324,35)	Ber.: C 66,66	H 4,97	N 8,64
	Gef.: „ 66,41	„ 5,11	„ 8,88

17.) Verseifung des 2,4-Dioxy-5-methyl-7-phenyl-1,8-naphthyridin-carbonsäure-(3)-äthylesters (XV)

1 g (0,00309 Mol) 2,4-Dioxy-5-methyl-7-phenyl-1,8-naphthyridin-carbonsäure-3-äthylester (XV) wurde mit 20 ccm 5%iger wäßriger NaOH, wie unter 15.) beschrieben, verseift. Nach dem Umkristallisieren aus wäßrigem Eisessig zeigte die Substanz einen Schmp. von 350° (Zers.). Ausbeute: 0,2 g (26% d. Th.).

Der Mischschmelzpunkt mit 2,4-Dioxy-5-methyl-7-phenyl-1,8-naphthyridin (V) zeigte keine Depression.

18.) N-N'-Bis-(4,6-dimethyl-carbonsäure(3)-äthylester-pyridyl-2)-äthylmalonsäurediamid (XVI)

5 g (0,0258 Mol) 2-Amino-4,6-dimethyl-nicotinsäureäthylester<sup>14)</sup> wurden in einer Lösung von 1,2 g (0,052 At) Natrium in 20 ccm absolutem Methanol mit 7,35 g (0,039 Mol) Äthylmalonester 1½ Std. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen erstarrte das Reaktionsgemisch zu einem weißen Kristallbrei, welcher abgesaugt und in Wasser aufgenommen wurde. Die wäßrige Lösung wurde mit Eisessig angesäuert, wobei ein Niederschlag ausfiel. Es wurde in der Wärme gerührt, abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert. Schmp.: 276°. Ausbeute: 4,1 g (66% d. Th.).

$C_{25}H_{32}O_6N_4$ (484,57)	Ber.: C 61,97	H 6,66	N 11,56
	Gef.: „ 61,76	„ 6,90	„ 11,61

19.) Verseifung des N-N'-Bis-(4,6-dimethyl-carbonsäure-(3)-äthylester-pyridyl-2)-äthylmalonsäurediamids (XVI)

2 g (0,00414 Mol) N-N'-Bis-(4,6-dimethyl-carbonsäure-(3)-äthylester-pyridyl-2)-äthylmalonsäurediamid (XVI) wurden mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure 5 Std. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Es entstand eine klare gelbe Lösung. Der nach dem Abkühlen ausgefallene Niederschlag wurde in wäßrigem Ammoniak aufgenommen, die ammoniakalische Lösung filtriert und mit Eisessig angesäuert, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser bildete die Substanz stark glänzende Kristalle vom Schm. 266—267°. Ausbeute: 0,2 g (29% d. Th.). Mit wäßriger Pikrinsäure ließ sich das Pikrat vom Schmp. 227° gewinnen. Bei der Umsetzung mit NHO<sub>2</sub> wurde ein Stoff vom Schmp. 254° erhalten.

Der Mischschmelzpunkt der Substanz vom Schmp. 266—267° mit 2-Amino-4,6-dimethyl-nicotinsäure, des Pikrates mit dem Pikrat der 2-Amino-4,6-dimethyl-nicotinsäure und des Stoffes vom Schmp. 254° mit 2-Oxy-4,6-dimethyl-nicotinsäure zeigte keine Depression.

## 20.) N-N'-Bis-(5,6-dimethyl-carbonsäure-(3)-äthylester-pyridyl-2)-äthylmalonsäurediamid (XVII)

5 g (0,0258 Mol) 2-Amino-5,6-dimethyl-nicotinsäureäthylester wurden mit 7,35 g (0,039 Mol) Äthylmalonester, wie unter 18.) beschrieben, umgesetzt. Schmp.: 278° (Methanol). Ausbeute: 3,7 g (59% d. Th.).

$C_{25}H_{32}O_6N_4$ (484,57)	Ber.: C 61,97	H 6,66	N 11,56
	Gef.: „ 62,25	„ 7,01	„ 11,79

## 21.) Verseifung des N-N'-Bis-(5,6-dimethyl-carbonsäure-(3)-äthylester-pyridyl-2)-äthylmalonsäurediamids (XVII)

2 g (0,00414 Mol) N-N'-Bis-(5,6-dimethyl-carbonsäure-(3)-äthylester-pyridyl-2)-äthylmalonsäurediamid (XVII) wurden, wie unter 19.) beschrieben, mit konzentrierter Salzsäure verseift. Nach dem Umkristallisieren aus viel Wasser bildete die erhaltene Substanz ein feines Kristallpulver vom Schmp. 349° (im zugeschmolzenen Röhrchen). Ausbeute: 0,3 g (45% d. Th.). Beim Lösen in warmer konzentrierter Salzsäure kristallisierte nach dem Abkühlen das Hydrochlorid vom Schmp. 277° aus (Mischschmelzpunkt mit dem Hydrochlorid der 2-Amino-5,6-dimethyl-nicotinsäure: 277°). Durch Diazotieren und Verkochen ließ sich ein Stoff erhalten, welcher nach dem Umkristallisieren aus Wasser einen Schmp. von 302° zeigte. (Mischschmelzpunkt mit der 2-Oxy-5,6-dimethyl-nicotinsäure: 302°.) Der Mischschmelzpunkt der Substanz vom Schmp. 349° mit 2-Amino-5,6-dimethyl-nicotinsäure zeigte ebenfalls keine Depression.

## 22.) 2-Amino-4,6-dimethyl-nicotinsäure-(4,6-dimethyl-carbonsäure-(3)-äthylester-pyridyl-2-)amid (XVIII)

10 g (0,052 Mol) 2-Amino-4,6-dimethyl-nicotinsäureäthylester<sup>14)</sup> wurden in einer Lösung von 1,2 g (0,052 At) Natrium in 50 ccm absolutem Alkohol am Rückflußkühler 1 Std. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit Eisessig versetzt, wobei sich ein dicker Kristallbrei bildete, welcher abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert wurde. Schmp.: 244°. Ausbeute: 1,8 g (21% d. Th.).

$C_{18}H_{22}O_3N_4$ (342,41)	Ber.: C 63,14	H 6,48	N 16,33
	Gef.: „ 62,92	„ 6,60	„ 16,58

## 23.) Verseifung des 2-Amino-4,6-dimethyl-nicotinsäure-(4,6-dimethyl-carbonsäure-(3)-äthylester-pyridyl-2-)amids (XVIII)

a) Mit Salzsäure.

1 g (0,00292 Mol) 2-Amino-4,6-dimethyl-nicotinsäure-(4,6-dimethyl-carbonsäure-(3)-äthylester-pyridyl-2-)amid (XVIII) wurde mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure 3 Std. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Es entstand eine klare Lösung. Beim Abkühlen fiel ein Niederschlag aus. Dieser wurde abgesaugt, in wäßrigem Ammoniak aufgenommen und die ammoniakalische Lösung mit Eisessig angesäuert. Dabei fiel ein weißer Niederschlag aus, der abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert wurde. Die Substanz bildete stark glänzende Kristalle vom Schmp. 266—267°. (Mischschmelzpunkt mit 2-Amino-4,6-dimethyl-nicotinsäure: 266°.) Ausbeute: 0,3 g (31% d. Th.). Mit wäßriger Pikrinsäure ließ sich das Pikrat vom Schmp. 227° gewinnen (Mischschmelzpunkt mit dem Pikrat der 2-Amino-4,6-dimethyl-nicotinsäure: 227°). Bei der Umsetzung mit  $HNO_2$  wurde ein Stoff vom Schmp. 254° erhalten (Mischschmelzpunkt mit 2-Oxy-4,6-dimethyl-nicotinsäure: 254°).

b) Mit NaOH.

1 g (0,00292 Mol) XVIII wurde mit 20 ccm 5%iger wäßriger NaOH  $\frac{1}{2}$  Std. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Es entstand nach kurzer Zeit eine klare Lösung. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit Eisessig angesäuert, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel.

Dieser wurde abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert. Die Substanz bildete stark glänzende Kristalle vom Schmp. 266—267°. (Mischschmelzpunkt mit 2-Amino-4,6-dimethyl-nicotinsäure; 266°.) Ausbeute: 0,2 g (20% d. Th.). Mit wäßriger Pikrinsäure ließ sich das Pikrat vom Schmp. 227° gewinnen (Mischschmelzpunkt mit dem Pikrat der 2-Amino-4,6-dimethyl-nicotinsäure: 227°). Bei der Umsetzung mit HNO<sub>2</sub> wurde ein Stoff vom Schmp. 254° erhalten (Mischschmelzpunkt mit 2-Oxy-4,6-dimethyl-nicotinsäure: 254°).

24.) Erwärmen von 2-Amino-5,6-dimethyl-nicotinsäureäthylester mit Na-Alkoholat.

5 g (0,0258 Mol) 2-Amino-5,6-dimethyl-nicotinsäureäthylester wurden in einer Lösung von 1,2 g (0,052 At) Natrium in 30 ccm absolutem Alkohol am Rückflußkühler 1 Std. zum Sieden erhitzt. Es fiel sofort ein Niederschlag aus. Nach dem Abkühlen wurde der Kristallbrei abgesaugt, der Rückstand in Wasser aufgenommen, die alkalische Lösung filtriert und mit Eisessig angesäuert, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel. Dieser wurde abgesaugt und aus viel Wasser umkristallisiert. Die Substanz fiel als weißes Kristallpulver vom Schmp. 349° (im zugeschmolzenen Röhrchen) aus. Beim Lösen in warmer konzentrierter Salzsäure kristallisierte nach dem Abkühlen das Hydrochlorid vom Schmp. 277° aus (Mischschmelzpunkt mit dem Hydrochlorid der 2-Amino-5,6-dimethyl-nicotinsäure: 277°). Durch Diazotieren und Verkothen ließ sich ein Stoff erhalten, welcher nach dem Umkristallisieren aus Wasser einen Schmp. von 302° zeigte (Mischschmelzpunkt mit der 2-Oxy-5,6-dimethyl-nicotinsäure: 302°). Der Mischschmelzpunkt der Substanz vom Schmp. 349° und 2-Amino-5,6-dimethyl-nicotinsäure zeigte ebenfalls keine Depression.

25.) Erwärmen des 2-Acetamino-4,6-dimethyl-nicotinsäureäthylesters mit Na-Alkoholat

1 g (0,0042 Mol) 2-Acetamino-4,6-dimethyl-nicotinsäureäthylester wurde in einer Lösung von 1,8 g (0,008 At) Natrium in 30 ccm absolutem Alkohol am Rückflußkühler 1 Std. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit Eisessig angesäuert, wobei es zu einem dicken Kristallbrei erstarrte. Dieser wurde mit wenig Wasser versetzt, und es trat zunächst Auflösung des Niederschlages ein. Nach kurzer Zeit fiel ein kristalliner Niederschlag aus, der aus Wasser umkristallisiert wurde. Die Substanz bildete stark glänzende Kristalle vom Schmp. 266—267° (Mischschmelzpunkt mit 2-Amino-4,6-dimethyl-nicotinsäure: 266°). Mit wäßriger Pikrinsäure ließ sich das Pikrat vom Schmp. 227° gewinnen (Mischschmelzpunkt mit dem Pikrat der 2-Amino-4,6-dimethyl-nicotinsäure: 227°). Bei der Umsetzung mit HNO<sub>2</sub> wurde ein Stoff vom Schmp. 254° erhalten (Mischschmelzpunkt mit 2-Oxy-4,6-dimethyl-nicotinsäure: 254°).

26.) Erwärmen des 2-Acetamino-4-methyl-6-phenyl-nicotinsäureäthylesters mit Na-Alkoholat

1 g (0,00335 Mol) 2-Acetamino-4-methyl-6-phenyl-nicotinsäureäthylester wurde mit einer Lösung von 0,2 g (0,0087 At) Natrium in 15 ccm absolutem Alkohol am Rückflußkühler 1/2 Std. zum Sieden erhitzt. Bereits nach 5 Min. wurde ein Niederschlag abgeschieden. Nach dem Abkühlen wurde abgesaugt und der Rückstand in Wasser aufgenommen. Die alkalische Lösung wurde filtriert, mit Eisessig angesäuert, der ausgefallene Niederschlag abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert. Schmp.: 267° (Zers.). Mischschmelzpunkt mit 2-Amino-4-methyl-6-phenyl-nicotinsäure: 267° (Zers.). Schmelzpunkt des Hydrochlorides: 171°. Mischschmelzpunkt mit dem Hydrochlorid der 2-Amino-4-methyl-6-phenyl-nicotinsäure: 171°. Bei der Umsetzung mit HNO<sub>2</sub> wurde ein Stoff vom Schmp. 278° erhalten. Mischschmelzpunkt mit 2-Oxy-4-methyl-6-phenyl-nicotinsäure: 278°.

## 27.) 2-Acetamino-4-methyl-6-phenyl-nicotinsäureäthylester

3 g (0,012 Mol) 2-Amino-4-methyl-6-phenyl-nicotinsäureäthylester<sup>9)</sup> wurden mit 6 ccm Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler 1 Std. auf dem Wasserbad auf 85° erhitzt. Beim Abkühlen fiel ein kristalliner Niederschlag aus. Schmp.: 168° (Alkohol). Ausbeute: 2,6 g (73% d. Th.).

$C_{17}H_{18}O_3N_2$ (298,35)	Ber.: C 68,44	H 6,08	N 9,39
	Gef.: „ 68,72	„ 6,14	„ 8,98

## 28.) Erwärmen des 2-Acetamino-6-methyl-nicotinsäureäthylesters mit Na-Alkoholat

2 g (0,009 Mol) 2-Acetamino-6-methyl-nicotinsäureäthylester wurden mit einer Lösung von 0,6 g (0,026 At) Natrium in 20 ccm absolutem Alkohol am Rückflußkühler 1 Std. zum Sieden erhitzt. Nach 10 Min. wurde ein Niederschlag abgeschieden. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit Eisessig angesäuert, wobei es zu einem dicken Kristallbrei erstarrte, welcher abgesaugt wurde. Der Rückstand wurde in wäßriger NaOH aufgenommen, die Lösung filtriert und mit Eisessig angesäuert. Der ausgefallene Niederschlag wurde aus Wasser umkristallisiert. Schmp.: 298° (Zers.). (Mischschmelzpunkt mit 2-Amino-6-methyl-nicotinsäure: 298° (Zers.)) Bei der Umsetzung mit  $HNO_2$  fiel ein Stoff vom Schmp. 227° aus. (Mischschmelzpunkt mit 2-Oxy-6-methyl-nicotinsäure: 227°.)

## 29.) 4-Oxy-2-amino-5,7-dimethyl-1,8-naphthyridin-carbonsäure-(3)-äthylester (XIX)

5 g (0,0258 Mol) 2-Amino-4,6-dimethyl-nicotinsäureäthylester<sup>14)</sup> wurden in einer Lösung von 1,2 g (0,052 At) Natrium in 30 ccm absolutem Glykolmonoäthyläther mit 4,5 g (0,04 Mol) Cyanessigeste am Rückflußkühler 1 Std. zum Sieden erhitzt. Nach kurzer Zeit fiel ein Niederschlag aus. Nach dem Abkühlen wurde der voluminöse Kristallbrei abgesaugt und der Rückstand aus wenig Wasser umkristallisiert. Die Substanz wurde dann in Wasser gelöst und die Lösung mit Eisessig angesäuert. Bei  $p_H$  4 fiel die Substanz XIX gelartig aus. Es wurde in der Wärme gerührt, abgesaugt und aus sehr viel Wasser umkristallisiert. Schmp.: 366° (Zers.). Ausbeute: 3 g (45% d. Th.).

$C_{13}H_{13}O_3N_3$ (261,28)	Ber.: C 59,76	H 5,79	N 16,09
	Gef.: „ 60,20	„ 5,45	„ 16,39

30.) Umsetzung von XIX mit  $HNO_2$ 

1 g (0,0037 Mol) 4-Oxy-2-amino-5,7-dimethyl-1,8-naphthyridin-carbonsäure-3-äthylester (XIX) wurde in 3 ccm Eisessig gelöst und mit einer gesättigten wäßrigen Lösung von 0,6 g (0,009 Mol) Natriumnitrit unter Kühlung versetzt. Sofort fiel ein weißer, voluminöser Niederschlag aus. Es wurde noch  $\frac{1}{4}$  Std. auf dem Wasserbad erwärmt. Unter Gasentwicklung erstarrte hierbei die ganze Masse zu einem festen Kristallbrei, welcher abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert wurde. Schmp.: 330° (Zers.).

Der Mischschmelzpunkt mit dem 2,4-Dioxy-5,7-dimethyl-1,8-naphthyridin-carbonsäure-(3)-äthylester (XIV) zeigte keine Depression.

## 31.) 4-Oxy-2-amino-5,7-dimethyl-1,8-naphthyridin-carbonsäure-(3)-amid (XX)

4 g (0,0206 Mol) 2-Amino-4,6-dimethyl-nicotinsäureäthylester<sup>14)</sup> wurden in einer Lösung von 0,9 g (0,04 At) Natrium in 30 ccm absolutem Glykolmonoäthyläther mit 2,6 g (0,031 Mol) Cyanacetamid am Rückflußkühler 1 Std. zum Sieden erhitzt. Nach kurzer Zeit fiel ein weißer Niederschlag aus, welcher heiß abgesaugt wurde. Der Rückstand wurde in Wasser aufgenommen, die Lösung filtriert und mit Eisessig angesäuert. Die Lösung wurde stark eingengt. Nach 2 Tagen hatte sich dann ein Niederschlag gebildet, welcher

abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert wurde. Die Substanz ist auch bei 420° noch nicht geschmolzen. Ausbeute: 1 g (21% d. Th.).

$C_{11}H_{12}O_2N_4$ (232,25)	Ber.: C 56,89	H 5,21	N 24,13
	Gef.: „ 56,64	„ 4,99	„ 24,34

### 32.) Umsetzung von XX mit $HNO_3$

1 g (0,0043 Mol) 4-Oxy-2-amino-5,7-dimethyl-1,8-naphthyridin-carbonsäure-(3)-amid (XX) wurde in 3 ccm Eisessig gelöst und unter Kühlung mit einer gesättigten wäßrigen Lösung von 0,9 g (0,013 Mol) Natriumnitrit versetzt. Sofort fiel ein heller, sehr voluminöser Niederschlag aus. Es wurde noch  $\frac{1}{4}$  Std. auf dem Wasserbad erwärmt. Unter Gasentwicklung erstarrte hierbei die ganze Masse zu einem festen Brei, welcher abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert wurde. Schmp.: 370° (Zers.).

Mischschmelzpunkt mit 2,4-Dioxy-5,7-dimethyl-1,8-naphthyridin (I): 370° (Zers.).

### 33.) 2,4-Dichlor-5,7-dimethyl-1,8-naphthyridin (XXI)

6,5 g (0,0341 Mol) 2,4-Dioxy-5,7-dimethyl-1,8-naphthyridin (I) wurden mit 18 g (0,086 Mol) Phosphorpentachlorid und 120 ccm Phosphoroxychlorid 2 Std. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Es entstand eine klare tiefbraune Lösung. Nach dem Abkühlen wurde das überschüssige Phosphoroxychlorid unter vermindertem Druck abdestilliert. Der zähflüssige Rückstand wurde auf 50 g Eis gegossen. Unter heftiger Reaktion löste sich das Öl im Wasser. Anschließend wurde die Lösung mit 35%iger wäßriger Kaliumcarbonatlösung stark alkalisch gemacht; hierbei fiel ein gelbbrauner Niederschlag aus, der abgesaugt wurde. Das Filtrat wurde noch zweimal mit je 50 ccm Chloroform extrahiert und der abgesaugte Niederschlag mit der Chloroformlösung vereinigt. Die entstandene Lösung wurde filtriert, mit frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet und das Chloroform abdestilliert. Beim Abkühlen des als Rückstand verbleibenden Öls kristallisierte das Chlor-Derivat aus. Es wurde aus Ligroin umkristallisiert und bildete dann stark glänzende, lange Nadeln vom Schmp.: 148°. Ausbeute: 2,9 g (37% d. Th.).

$C_{10}H_8N_2Cl_2$ (227,10)	Ber.: C 52,89	H 3,55	N 12,34
	Gef.: „ 52,82	„ 3,64	„ 12,42

### 34.) 2,4-Dichlor-3,5,7-trimethyl-1,8-naphthyridin (XXII)

3 g (0,0148 Mol) 2,4-Dioxy-3,5,7-trimethyl-1,8-naphthyridin (II) wurden mit 8 g (0,0385 Mol) Phosphorpentachlorid und 80 ccm Phosphoroxychlorid  $1\frac{1}{2}$  Std. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt; dadurch war eine klare tiefbraune Lösung entstanden, die, wie unter 33.) beschrieben, aufgearbeitet wurde. Schmp.: 132° (Ligroin). Ausbeute: 2,6 g (73% d. Th.).

$C_{11}H_{10}N_2Cl_2$ (241,13)	Ber.: C 54,79	H 4,18	N 11,61
	Gef.: „ 55,14	„ 4,26	„ 11,85

### 35.) 2,4-Dichlor-5,7-dimethyl-3-phenyl-1,8-naphthyridin (XXIII)

2,5 g (0,0094 Mol) 2,4-Dioxy-5,7-dimethyl-3-phenyl-1,8-naphthyridin (IV) wurden mit 5 g (0,024 Mol) Phosphorpentachlorid und 50 ccm Phosphoroxychlorid 20 Min. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach dieser Zeit war eine klare tiefbraune Lösung entstanden, die, wie unter 33.) beschrieben, aufgearbeitet wurde. Schmp.: 156° (Ligroin). Ausbeute: 2 g (70% d. Th.).

$C_{16}H_{12}N_2Cl_2$ (303,21)	Ber.: C 63,38	H 3,99	N 9,24
	Gef.: „ 63,41	„ 4,04	„ 9,29

### 36.) 2,4-Dichlor-3,5-dimethyl-7-phenyl-1,8-naphthyridin (XXIV)

3 g (0,0112 Mol) 2,4-Dioxy-3,5-dimethyl-7-phenyl-1,8-naphthyridin (VI) wurden mit 6 g (0,029 Mol) Phosphorpentachlorid und 60 ccm Phosphoroxychlorid  $\frac{1}{2}$  Std. am Rück-

flußkühler zum Sieden erhitzt. Nach dieser Zeit war eine klare tiefbraune Lösung entstanden, die, wie unter 33.) beschrieben, aufgearbeitet wurde. Schmp.: 168° (Ligroin). Ausbeute: 3 g (89% d. Th.).

$C_{16}H_{12}N_2Cl_2$ (303,21)	Ber.: C 63,38	H 3,99	N 9,24
	Gef.: „ 63,43	„ 4,07	„ 9,33

37.) 2,4-Dimethoxy-5,7-dimethyl-1,8-naphthyridin (XXV)

5 g (0,0216 Mol) 2,4-Dichlor-5,7-dimethyl-1,8-naphthyridin (XXI) wurden mit einer Lösung von 1,25 g (0,054 At) Natrium in 80 ccm absolutem Methanol am Rückflußkühler 4 Std. zum Sieden erhitzt. Es entstand eine klare tiefbraune Lösung, aus der nach kurzer Zeit ein feiner weißer Niederschlag ausfiel (NaCl). Nach dem Abkühlen wurde die Lösung in 500 ccm Wasser gegossen, wobei sich ein Niederschlag abschied, der abgesaugt und aus Ligroin umkristallisiert wurde. Schmp.: 174°. Ausbeute: 1,2 g (26% d. Th.).

$C_{12}H_{14}O_2N_2$ (218,26)	Ber.: C 66,04	H 6,47	N 12,84
	Gef.: „ 66,23	„ 6,64	„ 13,06

38.) 2,4-Dimethoxy-3,5,7-trimethyl-1,8-naphthyridin (XXVI)

1,5 g (0,0062 Mol) 2,4-Dichlor-3,5,7-trimethyl-1,8-naphthyridin (XXII) wurden in einer Lösung von 0,35 g (0,015 At) Natrium in 30 ccm absolutem Methanol am Rückflußkühler 4 Std. zum Sieden erhitzt. Es entstand hierbei eine tiefbraune Lösung, die, wie unter 37. beschrieben, aufgearbeitet wurde. Schmp.: 108° (Ligroin). Ausbeute: 0,3 g (21% d. Th.).

$C_{13}H_{16}O_2N_2$ (232,29)	Ber.: C 67,22	H 6,94	N 12,06
	Gef.: „ 67,31	„ 7,10	„ 12,24

39.) 2,4-Dimethoxy-5,7-dimethyl-3-phenyl-1,8-naphthyridin (XXVII)

1,5 g (0,00495 Mol) 2,4-Dichlor-5,7-dimethyl-3-phenyl-1,8-naphthyridin (XXIII) wurden in einer Lösung von 0,32 g (0,014 At) Natrium in 30 ccm absolutem Methanol am Rückflußkühler 4 Std. zum Sieden erhitzt. Die hierbei entstandene Lösung wurde, wie unter 37.) beschrieben, aufgearbeitet. Schmp.: 179° (Ligroin). Ausbeute: 0,7 g (48% d. Th.).

$C_{18}H_{18}O_2N_2$ (294,36)	Ber.: C 73,45	H 6,16	N 9,52
	Gef.: „ 73,30	„ 5,88	„ 9,64

40.) 2,4-Diäthoxy-5,7-dimethyl-3-phenyl-1,8-naphthyridin (XXVIII)

1,5 g (0,00495 Mol) 2,4-Dichlor-5,7-dimethyl-3-phenyl-1,8-naphthyridin (XXIII) wurden in einer Lösung von 0,32 g (0,014 At) Natrium in 30 ccm absolutem Alkohol am Rückflußkühler 4 Std. zum Sieden erhitzt. Es entstand hierbei eine tiefbraune Lösung, die, wie unter 37.) beschrieben, aufgearbeitet wurde. Schmp.: 196° (Ligroin). Ausbeute: 0,5 g (31% d. Th.).

$C_{20}H_{22}O_2N_2$ (322,42)	Ber.: C 74,50	H 6,88	N 8,69
	Gef.: „ 74,38	„ 7,00	„ 8,79

41.) 2,4-Dimethoxy-5,7-dimethyl-1,8-naphthyridin (XXV)

5 g (0,0263 Mol) 2,4-Dioxy-5,7-dimethyl-1,8-naphthyridin (I) wurden in 10 ccm 20%iger wäßriger NaOH gelöst und tropfenweise mit Dimethylsulfat versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde dabei bis zum Verschwinden des Dimethylsulfates kräftig geschüttelt und zum Schluß etwas erwärmt. Es wurde solange Dimethylsulfat zugetropft, bis die Lösung nach dem Erwärmen sauer reagierte, und der zuerst ausgefallene Niederschlag wieder in Lösung ging. Anschließend wurde unter Kühlung 20%ige NaOH zugegeben, bis die Lösung wieder alkalisch reagierte. Der hierbei ausgefallene Niederschlag wurde nun abgesaugt und aus Ligroin umkristallisiert. Schmp.: 174°. Ausbeute: 3,5 g (61% d. Th.).

Der Mischschmelzpunkt mit 2,4-Dimethoxy-5,7-dimethyl-1,8-naphthyridin (XXV) zeigte keine Depression.

## 42.) 2,4-Dimethoxy-3,5,7-trimethyl-1,8-naphthyridin (XXVI)

5 g (0,0245 Mol) 2,4-Dioxy-3,5,7-trimethyl-1,8-naphthyridin (II) wurden, wie unter 41.) beschrieben, mit Dimethylsulfat umgesetzt. Schmp.: 108° (Ligroin). Ausbeute: 2,3 g (41% d. Th.).

Mischschmelzpunkt mit 2,4-Dimethoxy-3,5,7-trimethyl-1,8-naphthyridin (XXVI): 108°.

## 43.) 2,4-Dimethoxy-5,7-dimethyl-3-phenyl-1,8-naphthyridin (XXVII)

5 g (0,019 Mol) 2,4-Dioxy-5,7-dimethyl-3-phenyl-1,8-naphthyridin (IV) wurden, wie unter 41.) beschrieben, mit Dimethylsulfat umgesetzt. Schmp.: 179° (Ligroin). Ausbeute: 4,4 g (79% d. Th.).

Der Mischschmelzpunkt mit dem 2,4-Dimethoxy-5,7-dimethyl-3-phenyl-1,8-naphthyridin (XXVII) zeigte keine Depression.

## 44.) 2,4-Diäthoxy-5,7-dimethyl-3-phenyl-1,8-naphthyridin (XXVIII)

5 g (0,019 Mol) 2,4-Dioxy-5,7-dimethyl-3-phenyl-1,8-naphthyridin (IV) wurden, wie unter 41.) beschrieben, mit Diäthylsulfat umgesetzt. Schmp.: 196° (Ligroin). Ausbeute: 4,2 g (68% d. Th.).

Mischschmelzpunkt mit 2,4-Diäthoxy-5,7-dimethyl-3-phenyl-1,8-naphthyridin (XXVIII): 196°.

## 45.) 4-Chlor-3,5,7-trimethyl-2-hydrazino-1,8-naphthyridin (XXIX)

3 g (0,0124 Mol) reines 2,4-Dichlor-3,5,7-trimethyl-1,8-naphthyridin (XXII) wurden mit 12 ccm 82%igem Hydrazinhydrat am Rückflußkühler 1 Std. zum Sieden erhitzt. Das fast farblose 2,4-Dichlor-3,5,7-trimethyl-1,8-naphthyridin färbte sich dunkelrot. Nach dem Abkühlen wurde die rote amorphe Masse abgesaugt. Der Rückstand wurde in heißem Methanol gelöst und die Lösung bis zur schwachen Trübung mit heißem Wasser versetzt. Beim Abkühlen fiel ein Niederschlag aus, der aus Alkohol umkristallisiert wurde. Schmp.: 181°. Ausbeute: 2,3 g (78% d. Th.).

$C_{11}H_{13}N_4Cl$ (236,71)	Ber.: C 55,82	H 5,54	N 23,67
	Gef.: „ 55,83	„ 5,73	„ 23,99

## 46.) 4-Chlor-5,7-dimethyl-3-phenyl-2-hydrazino-1,8-naphthyridin (XXX)

2 g (0,0066 Mol) reines 2,4-Dichlor-5,7-dimethyl-3-phenyl-1,8-naphthyridin (XXIII) wurden mit 12 ccm 82%igem Hydrazinhydrat 2 Std. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Hierbei färbte sich die Masse allmählich dunkelrot und ging teilweise in Lösung. Aufgearbeitet wurde das Reaktionsgemisch, wie unter 45.) beschrieben. Schmp.: 191° (60%iges Methanol). Ausbeute: 1,8 g (91% d. Th.).

$C_{16}H_{15}N_4Cl$ (298,79)	Ber.: C 64,32	H 5,06	N 18,75
	Gef.: „ 64,68	„ 5,31	„ 19,28

## 47.) 4-Chlor-3,5-dimethyl-7-phenyl-2-hydrazino-1,8-naphthyridin (XXXI)

3 g (0,0099 Mol) reines 2,4-Dichlor-3,5-dimethyl-7-phenyl-1,8-naphthyridin (XXIV) wurden mit 10 ccm 82%igem Hydrazinhydrat am Rückflußkühler 3 Std. zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch färbte sich rot. Nach dem Abkühlen wurde abgesaugt und aus n-Butanol umkristallisiert. Schmp.: 204°. Ausbeute: 2,1 g (71% d. Th.).

$C_{16}H_{15}N_4Cl$ (298,79)	Ber.: C 64,32	H 5,06	N 18,75
	Gef.: „ 64,65	„ 5,18	„ 18,75

## 48.) 9-Chlor-6,8,10-trimethyl-tetrazolo-(5',4':1,2)-1,8-naphthyridin (XXXIX)

1 g (0,0042 Mol) 4-Chlor-3,5,7-trimethyl-2-hydrazino-1,8-naphthyridin (XXIX) wurde in 5 ccm Eisessig gelöst und mit einer gesättigten wäßrigen Lösung von 1,2 g (0,017 Mol) Natriumnitrit unter Kühlung versetzt. Es fiel ein fast farbloser Niederschlag aus. Es

wurde noch 15 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wurde das Reaktionsgemisch mit 10 ccm Wasser versetzt und der Niederschlag abgesaugt. Aus Eisessig umkristallisiert, zeigte die Substanz einen Schmp. von 248°. Ausbeute: 0,8 g (77% d. Th.).

$C_{11}H_{10}N_5Cl$ (247,70)	Ber.: C 53,34	H 4,07	N 28,27
	Gef.: „ 53,53	„ 4,14	„ 28,38

49.) Versuch der Umsetzung von XXXIX mit verdünnter Schwefelsäure

0,5 g 9-Chlor-6,8,10-trimethyl-tetrazolo-(5',4',:1,2)-1,8-naphthyridin (XXXIX) wurden mit 3 ccm verdünnter Schwefelsäure zum Sieden erhitzt. Die Verbindung XXXIX kristallisierte unverändert wieder aus. Schmp.: 248° (Eisessig).

Mischschmelzpunkt mit XXXIX: 248°.

50.) Versuch der Umsetzung von XXXIX mit Acetessigester

0,5 g (0,002 Mol) XXXIX wurden in einer Lösung von 0,1 g (0,0044 At) Natrium in 10 ccm absolutem Alkohol mit 0,3 g (0,0023 Mol) Acetessigester am Rückflußkühler 1 Std. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen fiel ein Niederschlag aus, welcher abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert wurde. Schmp.: 248°.

Mischschmelzpunkt mit XXXIX: 248°.

51.) 9-Chlor-6,8-dimethyl-10-phenyl-tetrazolo-(5',4',:1,2)-1,8-naphthyridin (XL)

1 g (0,0034 Mol) 4-Chlor-5,7-dimethyl-3-phenyl-2-hydrazino-1,8-naphthyridin (XXX) wurde in 5 ccm Eisessig gelöst und, wie unter 48.) beschrieben, mit einer gesättigten wäßrigen Lösung von 1 g (0,015 Mol) Natriumnitrit umgesetzt. Schmp.: 255° (Eisessig). Ausbeute: 0,7 g (62% d. Th.).

$C_{16}H_{12}N_5Cl$ (309,78)	Ber.: C 62,04	H 3,91	N 22,61
	Gef.: „ 62,33	„ 4,17	„ 22,98

52.) Versuch der Umsetzung von XL mit verdünnter Schwefelsäure

0,5 g XL wurden mit 3 ccm verdünnter Schwefelsäure zum Sieden erhitzt. Die Substanz XL kristallisierte unverändert wieder aus. Schmp.: 255° (Eisessig). Mischschmelzpunkt mit XL: 255°.

53.) Versuch der Umsetzung von XL mit Acetessigester

0,5 g (0,0017 Mol) XL wurden in einer Lösung von 0,1 g (0,0044 At) Natrium in 10 ccm absolutem Alkohol mit 0,3 g (0,0023 Mol) Acetessigester zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen fiel ein Niederschlag aus, welcher abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert wurde. Schmp.: 255°.

Mischschmelzpunkt mit XL: 255°.

54.) 4-Chlor-3,5,7-trimethyl-2-benzalhydrazino-1,8-naphthyridin (XXXII)

1 g (0,0042 Mol) 4-Chlor-3,5,7-trimethyl-2-hydrazino-1,8-naphthyridin (XXXIX) wurde in 2 ccm Alkohol suspendiert und mit 0,5 g (0,0047 Mol) frisch destilliertem Benzaldehyd versetzt. Die Lösung färbte sich rot und erwärmte sich, wobei das 4-Chlor-3,5,7-trimethyl-2-hydrazino-1,8-naphthyridin in Lösung ging. Anschließend wurde die Lösung auf dem Wasserbad erwärmt, um die Reaktion zu vervollständigen. Dabei fiel aus der heißen Lösung ein orangeroter Niederschlag aus, welcher nach dem Abkühlen abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert wurde. Schmp.: 173—174°. Ausbeute: 1,3 g (93% d. Th.).

$C_{18}H_{17}N_4Cl$ (324,83)	Ber.: C 66,56	H 5,28	N 17,25
	Gef.: „ 66,44	„ 5,43	„ 17,37

55.) 4-Chlor-5,7-dimethyl-3-phenyl-2-benzalhydrazino-1,8-naphthyridin  
(XXXIII)

1 g (0,0034 Mol) 4-Chlor-5,7-dimethyl-3-phenyl-2-hydrazino-1,8-naphthyridin (XXX) wurde, wie unter 54.) beschrieben, mit Benzaldehyd umgesetzt. Schmp.: 142° (Alkohol). Ausbeute: 1,1 g (83% d. Th.).

$C_{23}H_{19}N_4Cl$ (386,89)	Ber.: C 71,41	H 4,95	N 14,48
	Gef.: „ 71,24	„ 5,21	„ 14,55

56.) 4-Chlor-5,7-dimethyl-3-phenyl-2-salicylalhydrazino-1,8-naphthyridin  
(XXXIV)

0,5 g (0,0017 Mol) 4-Chlor-5,7-dimethyl-3-phenyl-2-hydrazino-1,8-naphthyridin (XXX) wurden, wie unter 54.) beschrieben, mit Salicylaldehyd umgesetzt. Schmp.: 195° (Alkohol). Ausbeute: 0,6 g (88% d. Th.).

$C_{23}H_{19}ON_4Cl$ (402,89)	Ber.: C 68,57	H 4,75	N 13,91
	Gef.: „ 68,43	„ 4,80	„ 14,24

57.) 4-Chlor-3,5-dimethyl-7-phenyl-2-benzalhydrazino-1,8-naphthyridin  
(XXXV)

1 g (0,0034 Mol) 4-Chlor-3,5-dimethyl-7-phenyl-2-hydrazino-1,8-naphthyridin (XXXI) wurde, wie unter 54.) beschrieben, mit Benzaldehyd umgesetzt. Schmp.: 187° (Alkohol). Ausbeute: 1,1 g (91% d. Th.).

$C_{23}H_{19}N_4Cl$ (386,89)	Ber.: C 71,40	H 4,95	N 14,48
	Gef.: „ 71,35	„ 5,12	„ 14,55

## 58.) 4-Chlor-3,5,7-trimethyl-2-acetylhydrazino-1,8-naphthyridin (XXXVI)

1 g (0,0042 Mol) 4-Chlor-3,5,7-trimethyl-2-hydrazino-1,8-naphthyridin (XXIX) wurde mit 1,5 ccm Essigsäureanhydrid unter guter Kühlung verrieben. Es bildete sich dabei eine braune Masse. Das Reaktionsgemisch wurde noch 1 Std. im Eisbad stehen gelassen und dann mit Äther verrieben. Dabei entstand ein hellgelber Niederschlag, welcher abgesaugt und aus 60%igem Alkohol umkristallisiert wurde. Schmp.: 255°. Ausbeute: 0,9 g (76% d. Th.).

$C_{13}H_{15}ON_4Cl$ (278,75)	Ber.: C 56,01	H 5,42	N 20,10
	Gef.: „ 55,89	„ 5,44	„ 20,37

59.) 4-Chlor-5,7-dimethyl-3-phenyl-2-acetylhydrazino-1,8-naphthyridin  
(XXXVII)

1 g (0,0034 Mol) 4-Chlor-5,7-dimethyl-3-phenyl-2-hydrazino-1,8-naphthyridin (XXX) wurde, wie unter 58.) beschrieben, mit Essigsäureanhydrid umgesetzt. Schmp.: 208° (60%iger Alkohol). Ausbeute: 0,7 g (60% d. Th.).

$C_{18}H_{17}ON_4Cl$ (340,83)	Ber.: C 63,44	H 5,03	N 16,44
	Gef.: „ 63,58	„ 5,29	„ 16,60

60.) 4-Chlor-3,5-dimethyl-7-phenyl-2-acetylhydrazino-1,8-naphthyridin  
(XXXVIII)

1 g (0,0034 Mol) 4-Chlor-3,5-dimethyl-7-phenyl-2-hydrazino-1,8-naphthyridin (XXXI) wurde, wie unter 58.) beschrieben, mit Essigsäureanhydrid umgesetzt. Schmp.: 276° (Zers.) (60%iger Alkohol). Ausbeute: 0,6 g (52% d. Th.).

$C_{18}H_{17}ON_4Cl$ (340,83)	Ber.: C 63,43	H 5,03	N 16,44
	Gef.: „ 63,22	„ 5,22	„ 16,46

Der „Deutschen Forschungsgemeinschaft“ möchten wir für die Überlassung der Verbrennungsapparaturen danken, Herrn *Chr. Felje* für die Ausführung der Analysen.