

OTTO CHRISTMANN

## Synthesen in der Perimidinreihe

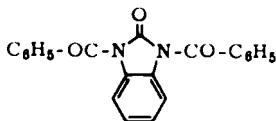
Aus dem Farbenforschungslaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG,  
Ludwigshafen am Rhein

(Eingegangen am 13. November 1964)

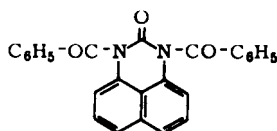
Aus Perimidon und aromatischen Säurechloriden entstehen unter *C*-Acylierung 4-Acyl-perimidone. Die Reaktion verläuft bei höherer Temperatur ohne Katalysator vermutlich nach Art einer FRIESSchen Verschiebung. Bei der Dehydrierung von 4-Acyl-perimidonen bilden sich Indeno[2.1-*e*]perimidone; zur gleichen Substanzklasse gelangt man durch Umlagerung und Dehydrierung von 5(6)-Benzoyl-perimidon. Unter ähnlichen Reaktionsbedingungen setzt sich Perimidon mit Phthalsäureanhydrid zu 4.5-Phthaloyl-perimidon um.

Bei der Acylierung cyclischer Säureamide, z. B. von Benzimidazol, Saccharin, 2.3-Dihydroxy-chinoxalin, entstehen je nach den Reaktionsbedingungen die entsprechenden *N*- bzw. *O*-Acylderivate<sup>1)</sup>. Ähnlich verläuft die Umsetzung von Benzimidazol-*N*-oxyd mit Acetanhydrid unter Bildung von *N,N'*-Diacetyl-benzimidazol<sup>2)</sup> oder die Acylierung von Imidazolen und Purinen<sup>3)</sup>.

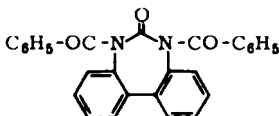
Während jedoch bei der Umsetzung von Benzimidazol oder 6-Oxo-6.7-dihydro-5*H*-dibenzo[*d,f*][1.3]diazepin mit siedendem überschüssigem Benzoylchlorid die *N,N'*-Dibenzoylderivate I und III entstehen, läßt sich *N,N'*-Dibenzoyl-perimidon (II) aus Perimidon (IV) und Benzoylchlorid nur in Gegenwart eines tertiären Amins, z. B. Pyridin, herstellen.



I



II



III

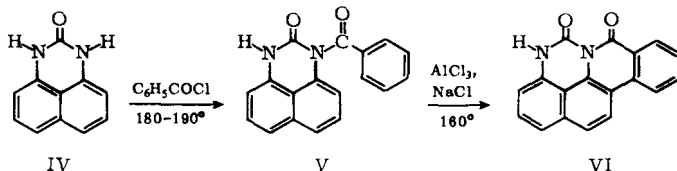
Ohne Zusatz tertiärer Amine nimmt die Acylierung von IV einen völlig anderen Verlauf.

<sup>1)</sup> G. HELLER, J. prakt. Chem. [2] 111, 11 [1925].

<sup>2)</sup> N. F. CHEETHAM, W. F. FORBES, D. J. KEW und P. F. NELSON, Austral. J. Chem. 16, 729 [1963].

<sup>3)</sup> G. S. REDDY, L. MANDELL und J. H. GOLDSTEIN, J. chem. Soc. [London] 1963, 1414.

W. MIEG und R. M. HEIDENREICH<sup>4)</sup> erhielten bei der Umsetzung von Perimidon (IV) mit aromatischen Säurechloriden bei höherer Temperatur intensiv gelbe Verbindungen, die sie als *N*-Acyl-perimidone (z. B. V) auffaßten. Deren Dehydrierungsprodukte formulierten die Autoren als Pyrenderivate (z. B. VI).



Auffallend ist die tiefgelbe Farbe der Acylierungsprodukte. Perimidon (IV) und *N,N'*-Dibenzoyl-perimidon (II) sind nahezu farblose Verbindungen. Die starke Verschiebung der Absorption in das Längerwellige ist sehr ungewöhnlich und wurde bei ähnlichen Reaktionen<sup>1)</sup> nicht beobachtet. Das widersprüchliche Verhalten von Perimidon (IV) gegenüber Acylierungsmitteln war deshalb Anlaß dieser Untersuchung.

Zur Strukturaufklärung der Acylierungsprodukte des Perimidons wurde zunächst versucht, das vermeintliche *N*-Benzoyl-perimidon (V) zu verseifen. Die Verbindung ist jedoch selbst unter extremen Bedingungen nicht entacylierbar. Bereits durch dieses Ergebnis ist die von MIEG und HEIDENREICH<sup>4)</sup> postulierte *N*-Acylierung auszuschließen, ebenso selbstredend eine *O*-Acylierung.

Kernresonanzspektren der Monoacyl-perimidone, die einen wesentlichen Einblick in deren Aufbau vermitteln sollten, ließen sich wegen der Schwerlöslichkeit der Verbindungen nicht aufnehmen. Um zu leichter löslichen Produkten zu gelangen, wurde deshalb die in der Literatur nicht beschriebene Alkylierung dieser Substanzen näher untersucht.

Monoacyl-perimidone setzen sich mit Alkylierungsmitteln stets nur im Molverhältnis 1:1 um. Auch durch einen großen Überschuß an Alkylierungsmitteln läßt sich das zweite an einem Stickstoffatom befindliche Wasserstoffatom des Perimidongerüsts nicht gegen Alkylreste austauschen.

Schon diese Beobachtung weist auf besondere sterische Verhältnisse der Monoacyl-perimidone hin und spricht für die Chelierung einer NH-Gruppe durch einen *ortho*-ständigen Acylrest. Vergleichbare, in *o*-Stellung zur NH-Gruppe unsubstituierte cyclische Säureamide, wie Benzimidazolone<sup>5)</sup> oder das Perimidon selbst, reagieren dagegen mit Alkylierungsmitteln im Molverhältnis 1:2 unter Bildung der entsprechenden *N,N'*-Dialkylderivate. Auch solche *o*-substituierte Benzimidazolone, deren Substituenten ihrer Natur nach nicht zur Chelierung befähigt sind, z. B. die Methoxygruppe, werden an beiden Stickstoffatomen des Imidazolringes alkyliert<sup>5)</sup>.

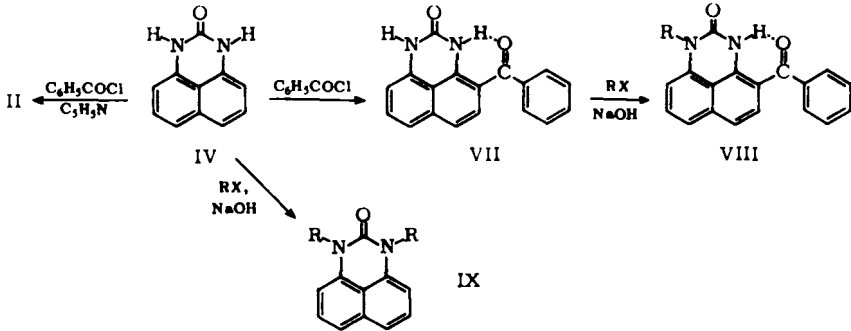
Die Kernresonanzspektren der alkylierten Monoacyl-perimidone bestätigen, daß stets nur eine Alkylgruppe in das acylierte Perimidon eintritt; die zweite NH-Gruppe ist cheliert und wird nicht angegriffen (NH-Signale 11.6–11.7 ppm, bezogen auf Tetramethylsilan als inneren Standard, 5-proz. Lösungen in CDCl<sub>3</sub>).

<sup>4)</sup> I. G. FARBENINDUSTRIE (Erf. W. MIEG und R. M. HEIDENREICH), Dtsch. Reichs-Pat. 511948; C. 1931 I, 854; Frdl. 17, 689.

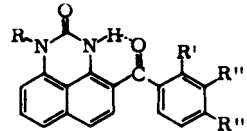
<sup>5)</sup> A. V. EL'COV, V. A. KUSNETZOW und L. S. EFROS, J. allg. Chem. [russ.] **34**, 197 [1964].

Aus sämtlichen Befunden geht eindeutig hervor, daß bei der Umsetzung von Perimidon (IV) mit aromatischen Säurechloriden 4-Acyl-perimidone (VII) (Tab. 1) entstehen. Die nachfolgende Alkylierung führt zu 1-Alkyl-4-acyl-perimidonen (VIII). Dagegen bilden sich aus Perimidon und aromatischen Säurechloriden in Gegenwart von Pyridin, wie eingangs erwähnt, *N,N'*-Diacyl-perimidone (II).

Die Reaktionen lassen sich durch das folgende Schema wiedergeben:



Tab. 1. Dargestellte 4-Benzoyl-perimidone



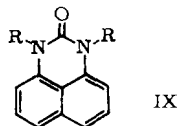
R	R'	R''	R'''	Schmp.	% Ausb.
H	H	H	H	346–352°	74
H	Br	H	H	295–305°	51
H	H	H	Cl	335–337°	54
H	H	H	NO <sub>2</sub>	297–300°	89
H	H	NO <sub>2</sub>	H	304–312°	44
H	H	H	NH <sub>2</sub>	347°	82
CH <sub>3</sub>	H	H	H	188–190°	99
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	162–166°	93
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	H	160–164°	98
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	H	137–139°	93
n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	H	H	H	130–133°	73
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	H	H	H	185–188°	89
CH <sub>3</sub>	H	H	Cl	183–186°	97
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	Cl	188–193°	92
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	Cl	188–189°	87

Die Umsetzung von Perimidon (IV) mit aromatischen Säurechloriden läßt sich als Umlagerungsreaktion nach Art einer FRIESSchen Verschiebung auffassen, wobei offenbar das thermodynamisch stabilste Produkt entsteht. Im Gegensatz zur FRIESschen Verschiebung verläuft die Reaktion ohne Zusatz eines Katalysators.

Das acylierende Agens greift vermutlich zunächst an einem Stickstoff- oder Sauerstoffatom des Perimidons an, worauf sich die Umlagerung in die 4-Stellung anschließt. Für einen Reaktionsverlauf über ein instabiles Zwischenprodukt und gegen eine direkte C-Acylierung spricht vor allem die Beobachtung, daß 1,3-Dialkyl-perimidone

(IX), die durch Alkylierung von Perimidon (IV) leicht zugänglich sind, mit aromatischen Säurechloriden nicht reagieren. Mit zunehmender Kettenlänge der Alkylreste neigen die 1.3-Dialkyl-perimidone (IX) bei höherer Temperatur unter der Einwirkung aromatischer Säurechloride zu allmählichem Zerfall. Es bilden sich schwarze Zersetzungsprodukte.

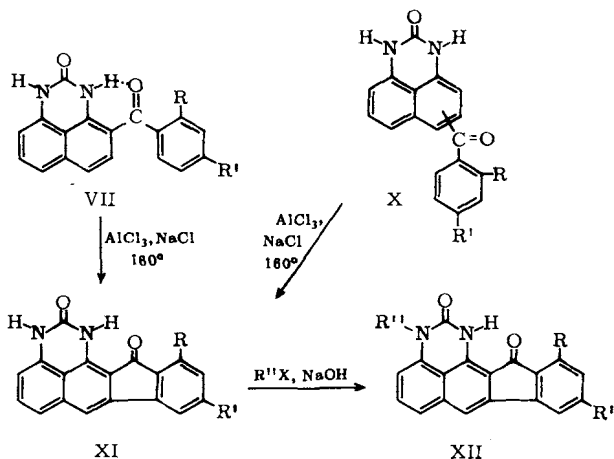
Tab. 2. 1.3-Dialkyl-perimidone

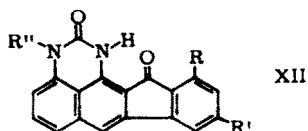


R	Schmp.	% Ausb.	R	Schmp.	% Ausb.
CH <sub>3</sub>	208–210°	84	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	85–86°	74
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	131–140°	78	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	48–50°	46
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	112–113°	77			

Setzt man Perimidon (IV) nach FRIEDEL-CRAFTS mit Benzoylchlorid in Schwefelkohlenstoff um<sup>4)</sup>, so tritt die Acylgruppe in die 5- bzw. 6-Stellung des Perimidons; die genaue Eintrittsstelle konnte noch nicht eindeutig festgelegt werden. Wie die Dünnschichtchromatogramme zeigen, entsteht ein definiertes, einheitliches 5(6)-Benzoyl-perimidon (X), das sich in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften von 4-Benzoyl-perimidon unterscheidet. So bildet 5(6)-Benzoyl-perimidon (X) im Gegensatz zu dem chelierten 4-Benzoyl-perimidon (VII) erwartungsgemäß ein 2.4-Dinitro-phenylhydrazon. Alkylierungen führen zu 1.3-Dialkyl-5(6)-benzoyl-perimidon.

Dehydriert man 4- bzw. 5(6)-Benzoyl-perimidone (VII, X) in Schmelzen aus wasserfreiem Aluminium- und Natriumchlorid, so bilden sich jeweils die gleichen Folgeprodukte. Bei diesen heterocyclischen Verbindungen handelt es sich nicht, wie MIEG und HEIDENREICH<sup>4)</sup> annahmen, um Pyrenderivate (VI), sondern um neuartige Indeno[2.1-e]perimidone (XI, vgl. Tab. 3).



Tab. 3. Indeno[2.1-*e*]perimidone

XII

R	R'	R''	Schmp.	% Ausb.
H	H	H	> 350°	100
Br	H	H	> 350°	100
H	Cl	H	318–327°	93
H	H	CH <sub>3</sub>	212–218°	93
H	H	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	213–214°	84
H	H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	192–193°	84
H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	285–288°	80
H	Cl	CH <sub>3</sub>	170–183°	93
H	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	161–169°	92

Aus den isomeren Benzoylperimidonen (VII, X) bildet sich unter den Reaktionsbedingungen offenbar das thermodynamisch stabilste Produkt. Der Dehydrierung von 5(6)-Benzoyl-perimidon (X, R = R' = H) geht eine Umlagerung zu 4-Benzoyl-perimidon (VII) voraus, das im Dünnschichtchromatogramm nachgewiesen werden konnte. Die Identität der aus den isomeren 4- bzw. 5(6)-Benzoyl-perimidonen entstandenen Cyclisierungsprodukte wurde durch Dünnschichtchromatogramme und Vergleich der UV-Absorptionsspektren sowie der IR-Spektren sichergestellt.

Tab. 4. UV-Absorptionsspektren von XI aus X bzw. VII, gemessen in Methanol

X	$\lambda_{\max}$ (m $\mu$ )	228	257	351	390	
	log $\epsilon$	4.53	4.22	3.88	3.90	
↓						
XI	$\lambda_{\max}$ (m $\mu$ )	262	275	400	410 <sup>*)</sup>	460
	log $\epsilon$	4.35	4.30	4.23	4.20	3.60
XI	$\lambda_{\max}$ (m $\mu$ )	262	275	400	410 <sup>*)</sup>	460
	log $\epsilon$	4.31	4.26	4.28	4.25	3.50
↑						
VII	$\lambda_{\max}$ (m $\mu$ )	262	338	415		
	log $\epsilon$	4.28	3.25	3.83		

\*) Schulter.

Die Struktur der Indeno[2.1-*e*]perimidone (XI) wurde durch Synthese alkylierter Derivate und Untersuchung der Kernresonanzspektren aufgeklärt. Nicht alkylierte Indeno[2.1-*e*]perimidone sind wegen ihrer Schwerlöslichkeit für Kernresonanzuntersuchungen ungeeignet.

Bei der Einwirkung überschüssiger Alkylierungsmittel auf die Kondensationsprodukte von 4- und 5(6)-Benzoyl-perimidon entstehen jeweils die gleichen Monoalkylderivate (XII). Die auf verschiedenem Wege hergestellten *N*-Alkylderivate (XII) stimmen in ihren IR-Spektren, Dünnschichtchromatogrammen und Schmelzpunkten überein; die Misch-Schmelzpunkte zeigen keine Depression.

Schon dieser Befund spricht für eine lineare Struktur des Kondensationsproduktes XI. Würden isomere Verbindungen entstehen, müßten sich beide NH-Gruppen des Perimidonringes, da sie sterisch ungehindert wären, alkylieren lassen. Sollte trotzdem Monoalkylierung erfolgen, wären Isomerenpaare zu erwarten, die jedoch nicht beobachtet wurden.

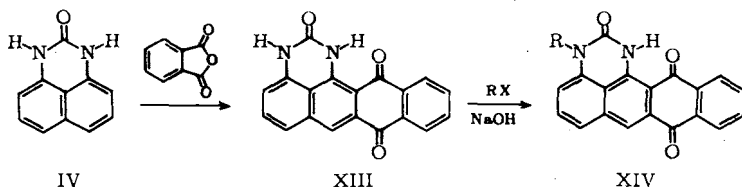
Die Kernresonanzspektren der Alkylderivate bestätigen, daß nur ein Stickstoffatom des Perimidonringes alkyliert und die zweite NH-Gruppe wie bei den 1-Alkyl-4-acyl-perimidonen (VIII) durch Alkylierungsmittel nicht angegriffen wird. Die NH-Signale stark verdünnter Lösungen in  $\text{CDCl}_3$  liegen bei 9.1 ppm (bezogen auf Tetramethylsilan als inneren Standard). Die unterschiedliche Lage der NH-Signale alkylierter 4-Acyl-perimidone (VIII) und Indeno[2.1-*e*]perimidone (XII) dürfte auf deren unterschiedliche Bauweise zurückzuführen sein. Während bei den 4-Acyl-perimidonen die Acylgruppe infolge ihrer freien Drehbarkeit die günstigste räumliche Lage zur Ausbildung eines Chelatringes einnehmen kann, entfällt für Indeno[2.1-*e*]perimidone diese Möglichkeit infolge ihrer koplanaren Struktur.

Wird die dehydrierende Kondensation von 4- bzw. 5(6)-Benzoyl-perimidon (VII, X) zu früh abgebrochen, können die Kondensationsprodukte etwas 4-Benzoyl-perimidon (VII) enthalten. In solchen Fällen findet man nach der Alkylierung neben 12-Oxo-3-alkyl-indeno[2.1-*e*]perimidon (XII) spurenweise 1-Alkyl-4-benzoyl-perimidon (VIII), das sich im Dünnschichtchromatogramm nachweisen bzw. abtrennen und identifizieren läßt.

Nach den Untersuchungen über die Umsetzung von Perimidon (IV) mit aromatischen Säurechloriden interessierte auch dessen Verhalten gegenüber aromatischen Säureanhydriden.

Bereits F. SACHS<sup>6)</sup> hatte IV mit Phthalsäureanhydrid unter Zusatz von Zinkchlorid umgesetzt und zwei farbige Verbindungen unbekannter Konstitution isoliert, die C. F. H. ALLEN in einer Übersicht<sup>7)</sup> als ein Gemisch aus einem gelben Perinonderivat und einem blauen Triphenylmethanfarbstoff beschreibt. Auch für die von E. NOELTING<sup>8)</sup> aufgefundene Reaktion zwischen 2-Methyl-perimidin und Phthalsäureanhydrid, die gleichfalls zu einem Produkt unbekannter Zusammensetzung geführt hatte, wird eine angulare Kondensation des Phthaloyl-restes an das 2-Methyl-perimidin angenommen.

Eigene Versuche führten zu anderen Ergebnissen. Aus Perimidon (IV) und Phthalsäureanhydrid entsteht in der Aluminiumchlorid/Natriumchlorid-Schmelze unter Abspaltung von Wasser als Stammverbindung einer neuen Reihe chinoider Verbindungen 4.5-Phthaloyl-perimidon (XIII).



<sup>6)</sup> Liebigs Ann. Chem. **365**, 53 [1909].

<sup>7)</sup> Six-Membered Heterocyclic Nitrogen Compounds with three Condensed Rings in A. WEISSBERGER, The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Bd. XII, S. 529 und 539, Interscience Publishers, Inc., New York 1958.

<sup>8)</sup> Chemiker-Ztg. **26**, 5 [1902], C. 1902 I, 353.

Tab. 5. Dargestellte 4.5-Phthaloyl-perimidone

	R	Schmp.	% Ausb.
XIII	H	> 360°	96
XIV	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	208—212°	96
	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	169—173°	97

Diese Struktur wird durch folgende Beobachtungen gestützt: gegenüber Alkylierungsmitteln zeigt XIII das gleiche Verhalten wie die 4-Acyl-perimidone VII und Indeno[2.1-e]perimidone XI, d. h. es setzt sich mit überschüssigen Alkylierungsmitteln nur im Molverhältnis 1:1 um. Die Wechselwirkung zwischen der zweiten NH-Gruppe und der *o*-ständigen Carbonylgruppe verhindert offenbar auch hier eine weitere Alkylierung.

In geeigneter Form lassen sich die 4-Acyl-perimidone VII als Pigmente und die alkylsubstituierten 4-Acyl-perimidone VIII, Indeno[2.1-e]perimidone XII sowie 4.5-Phthaloyl-perimidone XIV als Dispersionsfarbstoffe verwenden.

Herrn Dr. W. BRÜGEL, Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, danke ich für die Aufnahme und Diskussion von Kernresonanzspektren.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Protonmagnetische Resonanzspektren wurden mit einem Varian A 60, UV-Spektren mit einem selbstregistrierenden Spektralphotometer Cary Modell 14 und IR-Spektren mit einem Perkin-Elmer-Doppelstrahlspektrograph Modell 21 aufgenommen. Zur Bereitung der Dünnschichtplatten wurde eine Desaga-Apparatur nach STAHL benutzt, als Laufmittel diente hauptsächlich Nitrobenzol. Die Dünnschichtchromatogramme wurden unter einer UV-Lampe (254 m $\mu$ ) entwickelt. Alle Schmp. sind unkorrigiert.

*N,N'*-Dibenzoyl-benzimidazol (I): 13.4 g Benzimidazol werden in 50 g Benzoylchlorid 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt; nach Erkalten wird die ausgefallene Substanz abgesaugt und aus Xylol umkristallisiert. Ausb. 24.2 g (71 %) farblose Kristalle, Schmp. 218° (Lit.<sup>1)</sup>: 212 bis 213°).

C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (342.3) Ber. C 73.67 H 4.12 N 8.19 O 14.02  
Gef. C 73.8 H 4.0 N 8.2 O 14.2

*N,N'*-Dibenzoyl-perimidon (II): Aus 18.4 g Perimidon (IV)<sup>6)</sup>, 30 g Benzoylchlorid und 60 g Pyridin nach 5 Stdn. bei 80°. Ausb. 20.5 g (52 %) blaßgelbe Kristalle, Schmp. 198—199° (aus Xylol).

C<sub>25</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (392.3) Ber. C 76.52 H 4.11 N 7.14 O 12.23  
Gef. C 76.9 H 4.5 N 7.1 O 11.8

*N,N'*-Dibenzoyl-6-oxo-6.7-dihydro-5 H-dibenzo[d.f][1.3]diazepin (III): Aus 10.5 g 6-Oxo-6.7-dihydro-5 H-dibenzo[d.f][1.3]diazepin<sup>9)</sup> (hergestellt durch Einleiten von Phosgen in eine Lösung aus 2.2'-Diamino-biphenyl und Xylol) und 60 g Benzoylchlorid nach 4 Stdn. bei 185°. Ausb. 9.3 g (44.4 %) farblose Kristalle, Schmp. 199—200° (aus Äthanol).

C<sub>27</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (418.4) Ber. C 77.50 H 4.34 N 6.70 O 11.47  
Gef. C 77.6 H 4.6 N 6.8 O 11.5

<sup>9)</sup> ST. V. NIEMENTOWSKI, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 3330 [1901].

*4-Benzoyl-perimidon* (VII)<sup>4</sup>: 100 g *Perimidon* werden mit 400 g *Benzoylchlorid* 5 Stdn. bei 185° gerührt. Nach dem Erkalten wird mit 300 ccm Cyclohexan oder Methanol versetzt, abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Ausb. 116.2 g (74%) gelbe Kristalle, Schmp. 346—352° (aus Nitrobenzol).

$C_{18}H_{12}N_2O_2$  (288.3) Ber. C 74.99 H 4.20 N 9.72 O 11.10  
Gef. C 74.7 H 4.4 N 10.0 O 11.1

Unter gleichen Reaktionsbedingungen lassen sich substituierte 4-Benzoyl-perimidone herstellen. Hierbei wird *Perimidon* mit aromatischen Säurechloriden im Molverhältnis 1:3 bis 1:5 umgesetzt.

*4-[o-Brom-benzoyl]-perimidon*: Aus 18.4 g *Perimidon* und 62.5 g *o-Brom-benzoylchlorid*; Ausb. 18.8 g (51%) gelbe Kristalle, Schmp. 295—305° (aus *o*-Dichlor-benzol).

$C_{18}H_{11}BrN_2O_2$  (367.2) Ber. C 58.87 H 3.02 Br 21.77 N 7.63 O 8.71  
Gef. C 58.4 H 3.3 Br 22.0 N 7.2 O 9.3

*4-[p-Chlor-benzoyl]-perimidon*: Aus 18.4 g *Perimidon* und 80 g *p-Chlor-benzoylchlorid*; Ausb. 17.3 g (54%) gelbe Kristalle, Schmp. 335—337° (aus Nitrobenzol).

$C_{18}H_{11}ClN_2O_2$  (322.8) Ber. C 66.98 H 3.44 Cl 10.98 N 8.68 O 9.91  
Gef. C 66.5 H 3.3 Cl 10.4 N 8.5 O 11.0

*4-[p-Nitro-benzoyl]-perimidon*: 18.4 g *Perimidon* und 50 g *p-Nitro-benzoylchlorid* werden 1 Stde. bei 185° umgesetzt. Ausb. 29.6 g (89%) gelbe Kristalle, Schmp. 297—300° (aus Trichlorbenzol).

$C_{18}H_{11}N_3O_4$  (333.3) Ber. C 64.87 H 3.33 N 12.61 O 19.20  
Gef. C 65.2 H 3.5 N 12.9 O 19.7

*4-[m-Nitro-benzoyl]-perimidon*: Mit *m-Nitro-benzoylchlorid* Ausb. 14.5 g (44%) gelbe Kristalle, Schmp. 304—312° (aus *o*-Dichlor-benzol).

*4-[p-Amino-benzoyl]-perimidon*: Nach Zugabe von 10 g Raney-Nickel werden 50.1 g *4-[p-Nitro-benzoyl]-perimidon* in 300 ccm Dimethylformamid bei 50° und Normaldruck hydriert. Die Lösung wird heiß vom Katalysator abgesaugt, i. Vak. eingengt und mit Wasser versetzt. Ausb. 37.5 g (82%) braune Kristalle, Schmp. 347° (aus Nitrobenzol).

$C_{18}H_{13}N_3O_2$  (303.3) Ber. C 71.27 H 4.32 N 13.85 O 10.35  
Gef. C 70.4 H 4.8 N 13.5 O 10.4

*1-Methyl-4-benzoyl-perimidon* (VIII, R = CH<sub>3</sub>): Zu 14.5 g *4-Benzoyl-perimidon* in 55 ccm 2*n* NaOH und 110 ccm *N*-Methyl-pyrrolidon werden bei 30° 13.9 g *Dimethylsulfat* getropft; nach 4stdg. Rühren bei 50° gießt man in 1 l Wasser. Ausb. 15.0 g (99%) gelbe Kristalle, Schmp. 188—190° (aus Äthanol).

$C_{19}H_{14}N_2O_2$  (302.3) Ber. C 75.50 H 4.67 N 9.26 O 10.58  
Gef. C 75.1 H 4.5 N 8.9 O 11.3

*1-Äthyl-4-benzoyl-perimidon*: Wie VIII, R = CH<sub>3</sub>, mit 17.0 g *Diäthylsulfat*; Ausb. 14.7 g (93%) gelbe Nadeln, Schmp. 162—166° (aus Äthanol).

$C_{20}H_{16}N_2O_2$  (316.2) Ber. C 75.95 H 5.10 N 8.86 O 10.12  
Gef. C 75.5 H 5.2 N 8.5 O 11.2

*1-Propyl-4-benzoyl-perimidon*: Wie VIII, R = CH<sub>3</sub>, mit 13.5 g *Propylbromid*; Ausb. 16.2 g (98%) gelbe Nadeln, Schmp. 160—164° (aus Äthanol).

$C_{21}H_{18}N_2O_2$  (330.3) Ber. C 76.35 H 5.49 N 8.48 O 9.69  
Gef. C 75.5 H 5.5 N 8.4 O 10.5



*1-Butyl-4-benzoyl-perimidon*: Wie VIII, R = CH<sub>3</sub>, mit 14.5 g *Butylbromid*; Ausb. 16.0 g (93%) gelbe Nadeln, Schmp. 137–139° (aus Äthanol).

C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (344.4) Ber. C 76.70 H 5.85 N 8.13 O 9.29  
Gef. C 76.1 H 5.9 N 8.2 O 9.6

*1-Octyl-4-benzoyl-perimidon*: Wie VIII, R = CH<sub>3</sub>, mit 20.3 g *1-Brom-octan*; Ausb. 14.5 g (73%) gelbe Nadeln, Schmp. 130–133° (aus Äthanol).

C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (400.4) Ber. C 77.99 H 7.05 N 6.99 O 7.99  
Gef. C 78.1 H 7.0 N 6.8 O 8.5

*1-Benzyl-4-benzoyl-perimidon*: Wie VIII, R = CH<sub>3</sub>, mit 12.6 g *Benzylchlorid*; Ausb. 16.8 g (89%) gelbe Nadeln, Schmp. 185–188° (aus Äthanol).

C<sub>25</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (378.3) Ber. C 79.36 H 4.80 N 7.40 O 8.46  
Gef. C 79.9 H 4.8 N 7.4 O 8.2

*1-Methyl-4-[p-chlor-benzoyl]-perimidon*: Zu 6.45 g *4-[p-Chlor-benzoyl]-perimidon* in 30 ccm 2*n* NaOH und 110 ccm *N-Methyl-pyrrolidon* werden 7 g *Dimethylsulfat* getropft, und nach 4stdg. Rühren bei 50° wird in 1 l Wasser gegossen. Ausb. 6.5 g (97%) gelbe Nadeln, Schmp. 183–186° (aus Äthanol).

C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (336.8) Ber. C 67.75 H 3.89 Cl 10.53 N 8.31 O 9.50  
Gef. C 67.9 H 4.6 Cl 9.5 N 8.1 O 9.4

Analog wurden hergestellt:

*1-Propyl-4-[p-chlor-benzoyl]-perimidon*: Mit 6.2 g *Propylbromid*; Ausb. 6.8 g (92%) gelbe Nadeln, Schmp. 188–193° (aus Äthanol).

C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (364.8) Ber. C 69.12 H 4.70 Cl 9.72 N 7.68 O 8.77  
Gef. C 68.2 H 4.9 Cl 9.7 N 7.6 O 9.3

*1-Butyl-4-[p-chlor-benzoyl]-perimidon*: Mit 6.9 g *Butylbromid*; Ausb. 6.6 g (87%) gelbe Nadeln, Schmp. 188–189° (aus Äthanol).

C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (378.8) Ber. C 69.75 H 5.06 Cl 9.36 N 7.39 O 8.45  
Gef. C 69.7 H 5.0 Cl 8.9 N 7.4 O 8.7

*1.3-Dimethyl-perimidon (IX, R = CH<sub>3</sub>)*: Zu 18.4 g *Perimidon* in 100 ccm 2*n* NaOH und 550 ccm *N-Methyl-pyrrolidon* werden 25.2 g *Dimethylsulfat* getropft, es wird 6 Stdn. bei 25° gerührt und mit Wasser verdünnt. Ausb. 17.8 g (84%) farblose Kristalle, Schmp. 208–210° (aus Äthanol), mit überschüss. Benzoylchlorid bei 190° keine Reaktion.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O (212.2) Ber. C 73.57 H 5.70 N 13.20 O 7.54  
Gef. C 73.1 H 5.7 N 13.3 O 8.1

*1.3-Diäthyl-perimidon*: Wie IX, R = CH<sub>3</sub>, mit 33.9 g *Diäthylsulfat* 5 Stdn. bei 40°; Ausb. 18.8 g (78%) farblose Kristalle, Schmp. 131–140° (aus Äthanol).

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O (240.2) Ber. C 74.99 H 6.71 N 11.66 O 6.66  
Gef. C 75.1 H 5.2 N 12.2 O 7.2

Analog wurden hergestellt:

*1.3-Dipropyl-perimidon*: Mit 27.1 g *Propylbromid*; Ausb. 20.7 g (77%) farblose Nadeln, Schmp. 112–113° (aus Äthanol).

C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O (268.3) Ber. C 76.09 H 7.51 N 10.44 O 5.96  
Gef. C 76.2 H 7.7 N 10.3 O 6.3

*1.3-Dibutyl-perimidon*: Mit 30.1 g *Butylbromid*; Ausb. 21.8 g (74%) farblose Nadeln, Schmp. 85–86° (aus Äthanol).

$C_{19}H_{24}N_2O$  (296.4) Ber. C 76.99 H 8.16 N 9.45 O 5.40  
Gef. C 76.4 H 8.3 N 9.4 O 5.8

*1.3-Dioctyl-perimidon*: Mit 42.4 g *1-Brom-octan*; Ausb. 18.8 g (46%) farblose Nadeln, Schmp. 48–50° (aus Äthanol).

$C_{27}H_{40}N_2O$  (408.6) Ber. C 79.36 H 9.87 N 6.85 O 3.92  
Gef. C 78.6 H 9.7 N 6.9 O 4.7

*5(6)-Benzoyl-perimidon (X, R = R' = H)*; *2.4-Dinitro-phenylhydrazon*: Schmp. 304–309°.

*1.3-Dimethyl-5(6)-benzoyl-perimidon*: Zu 14.4 g *X* in 100 ccm 2*n* NaOH und 60 ccm *N*-Methyl-pyrrolidon tropft man 25.2 g *Dimethylsulfat*, rührt je 2 Stdn. bei 30° und 50° und verdünnt mit Wasser. Ausb. 13.8 g (87%) gelbe Kristalle, Schmp. 184–188° (aus Eisessig).

$C_{20}H_{16}N_2O_2$  (316.3) Ber. C 75.87 H 5.02 N 8.85 O 10.10  
Gef. C 75.2 H 5.1 N 9.4 O 10.2

*12-Oxo-indeno[2.1-e]perimidon (XI, R = R' = H)*

a) 30 g *4-Benzoyl-perimidon* werden bei 130° in eine Schmelze aus 120 g  $AlCl_3$  und 30 g NaCl eingerührt, dann wird 2 Stdn. bei 160° erhitzt und kalt mit verd. Salzsäure zersetzt. Ausb. 30 g (100%) gelbe Blättchen, kein Schmp. bis 350° (aus Nitrobenzol).

b) 30 g *5(6)-Benzoyl-perimidon* ergeben, analog umgesetzt, 24 g (81%) Produkt, identisch mit a).

$C_{18}H_{10}N_2O_2$  (286.3) Ber. C 75.51 H 3.52 N 9.78 O 11.18  
Gef. C 75.4 H 4.0 N 9.9 O 11.5

*11-Brom-12-oxo-indeno[2.1-e]perimidon*: Wie XI hergestellt aus *4-[o-Brom-benzoyl]-perimidon*; Ausb. 100% gelbes Pulver, kein Schmp. bis 350° (aus Nitrobenzol).

$C_{18}H_9BrN_2O_2$  (367.2) Ber. C 58.87 H 3.02 Br 21.75 N 7.63 O 8.71  
Gef. C 60.1 H 2.9 Br 20.0 N 7.4 O 9.4

*9-Chlor-12-oxo-indeno[2.1-e]perimidon*: 20 g *4-[p-Chlor-benzoyl]-perimidon* werden bei 130° in eine Schmelze aus 80 g  $AlCl_3$  und 20 g NaCl eingerührt. Nach 4 stdg. Erhitzen bei 160° wird die kalte Schmelze mit verd. Salzsäure versetzt. Ausb. 18.6 g (93%) gelbe Kristalle, Schmp. 318–327° (aus Nitrobenzol).

$C_{18}H_9ClN_2O_2$  (320.7) Ber. C 67.41 H 2.83 Cl 11.06 N 8.73 O 9.98  
Gef. C 67.0 H 3.3 Cl 10.3 N 8.9 O 11.0

*12-Oxo-3-methyl-indeno[2.1-e]perimidon (XII, R = R' = H, R'' = CH<sub>3</sub>)*

a) Zu 2.9 g cyclisiertem *4-Benzoyl-perimidon* in 15 ccm 2*n* NaOH und 80 ccm *N*-Methyl-pyrrolidon werden 3.8 g *Dimethylsulfat* getropft, 4 Stdn. wird bei 50° gerührt und auf Wasser gegeben. Ausb. 2.8 g (93%) braune Kristalle, Schmp. 212–218° (aus Äthanol).

$C_{19}H_{12}N_2O_2$  (300.3) Ber. C 75.98 H 4.03 N 9.32 O 10.65 1 *N-CH<sub>3</sub>* 9.67  
Gef. C 75.4 H 4.4 N 9.0 O 11.2 *N-CH<sub>3</sub>* 10.4

b) 2.9 g cyclisiertes *5(6)-Benzoyl-perimidon* werden analog a) umgesetzt; das Produkt ist identisch mit dem unter a) gewonnenen bei gleicher Ausb.

*12-Oxo-3-propyl-indeno[2.1-e]perimidon*: Die Lösung von 5.7 g *12-Oxo-indeno[2.1-e]perimidon* in 30 ccm 2*n* NaOH und 250 ccm *N*-Methyl-pyrrolidon wird allmählich mit 7.4 g

*Propylbromid* versetzt, 4 Stdn. bei 50° gerührt und auf 1 l Wasser gegeben. Ausb. 5.5 g (84%) gelbe Kristalle, Schmp. 213–214° (aus Äthanol).

$C_{21}H_{16}N_2O_2$  (328.3) Ber. C 76.81 H 4.91 N 8.53 O 9.75  
Gef. C 76.1 H 5.1 N 8.8 O 10.2

Die nachfolgenden Alkylierungen verlaufen alle analog.

*12-Oxo-3-butyl-indeno[2.1-e]perimidon*: Mit 8.2 g *Butylbromid*; Ausb. 5.7 g (84%) gelbe Kristalle, Schmp. 192–193° (aus Äthanol).

$C_{22}H_{18}N_2O_2$  (342.4) Ber. C 77.16 H 5.30 N 8.18 O 9.35  
Gef. C 76.4 H 5.4 N 8.1 O 10.4

*12-Oxo-3-benzyl-indeno[2.1-e]perimidon*: Mit 7.6 g *Benzylchlorid*; Ausb. 6.0 g (80%) gelbe Kristalle, Schmp. 285–288° (aus Xylol).

$C_{25}H_{16}N_2O_2$  (376.3) Ber. C 79.78 H 4.29 N 7.44 O 8.50  
Gef. C 78.9 H 4.6 N 8.2 O 8.4

*9-Chlor-12-oxo-3-methyl-indeno[2.1-e]perimidon*: Aus 6.4 g *9-Chlor-12-oxo-indeno[2.1-e]perimidon* und 6.3 g *Dimethylsulfat*; Ausb. 6.2 g (93%) gelbe Kristalle, Schmp. 170–183° (aus Äthanol).

$C_{19}H_{11}ClN_2O_2$  (334.6) Ber. C 68.19 H 3.31 Cl 10.60 N 8.37 O 9.56  
Gef. C 67.7 H 4.4 Cl 11.0 N 7.8 O 9.5

*9-Chlor-12-oxo-3-äthyl-indeno[2.1-e]perimidon*: Mit 6.2 g *Diäthylsulfat*; Ausb. 6.4 g (92%) gelbe Kristalle, Schmp. 161–169° (aus Äthanol).

$C_{20}H_{13}ClN_2O_2$  (348.8) Ber. C 68.87 H 3.76 Cl 10.16 N 8.03 O 9.17  
Gef. C 67.9 H 4.6 Cl 10.9 N 7.9 O 9.5

*4.5-Phthaloyl-perimidon (XIII)*: 120 g  $AlCl_3$ , 12 g NaCl und 16 g KCl werden bei 130° zusammengeschmolzen und 14.8 g *Phthalsäureanhydrid* sowie 18.4 g *Perimidon* eingerührt. Man rührt 1 Stde. bei 140° und 3 Stdn. bei 180°, zersetzt die erkaltete Schmelze mit verd. Salzsäure, saugt ab und wäscht neutral. Anschließend rührt man den Rückstand 1 Stde. in 2-proz.  $Na_2CO_3$ -Lösung, saugt nochmals ab und wäscht neutral. Ausb. 30.2 g (96%) rotbraune Kristalle, Schmp. nicht unterhalb von 360° (aus Nitrobenzol).

$C_{19}H_{10}N_2O_3$  (314.2) Ber. C 72.61 H 3.21 N 8.91 O 15.28  
Gef. C 72.7 H 3.8 N 8.4 O 14.8

*1-Propyl-4.5-phthaloyl-perimidon (XIV)*: Die Lösung von 3.15 g *4.5-Phthaloyl-perimidon* in 20 ccm 2*n* NaOH und 150 ccm *N*-Methyl-pyrrolidon wird mit 5.0 g *Propylbromid* versetzt und je 1 Stde. bei 20°, 40° und 50° gerührt. Anschließend versetzt man mit etwas Eisessig (pH ca. 8), saugt ab und wäscht neutral. Ausb. 3.4 g (96%) gelbbraune Kristalle, Schmp. 208–212° (aus Äthanol).

$C_{22}H_{16}N_2O_3$  (356.3) Ber. C 74.14 H 4.53 N 7.86 O 13.47  
Gef. C 73.6 H 5.0 N 7.2 O 13.7

*1-Butyl-4.5-phthaloyl-perimidon*: Wie vorstehend mit 5.5 g *Butylbromid*; Ausb. 3.6 g (97%) gelbbraune Kristalle, Schmp. 169–173° (aus Äthanol).

$C_{23}H_{18}N_2O_3$  (370.3) Ber. C 74.59 H 4.90 N 7.56 O 12.96  
Gef. C 74.0 H 5.4 N 7.0 O 14.0