

Beiträge zur Chemie α -substituierter Sulfide

IX*. Versuche zur Bildung des 4-Thiaisochroman-1-on-systems

ALEXANDER SENNING und SVEN-OLOV LAWESSON**

*Laboratorium für Organische Chemie, Chemisches Institut der Universität Uppsala, Uppsala, Schweden*Unserem Lehrer, Professor *Arne Fredga*, zum 60. Geburtstag gewidmet

Zur Abrundung der synthetischen Arbeiten der Verfasser auf dem Gebiet der 4-Thiaisochroman-1-one-derivate (I)¹⁻⁴ wurden einige weitere Verbindungen (zumeist phenolische Hydroxylgruppen enthaltend) dargestellt. Diese Verbindungen besitzen, wie auch das schon früher erhaltene 3-(3-Methoxy-4-hydroxyphenyl)-4-thiaisochroman-1-on⁴, nach vorläufigen Untersuchungen erhebliche fungizide und bakterizide Aktivität. Nach orientierenden Versuchen zu urteilen, lässt sich das hier angewandte Darstellungsverfahren nicht allgemein zur Gewinnung analoger Derivate aliphatischer Merkapto-karbonsäuren heranziehen. Wie auch gegen Thiosalicylsäure, reagiert Phthalaldehydsäure gegenüber aliphatischen Merkapto-karbonsäuren in der 3-Hydroxyphthalidform. Weder die Umsetzung von Thiosalicylsäure mit Ketonen (mit Chlorwasserstoff oder *p*-Toluolsulfonsäure als Katalysator) oder weniger reaktiven gem-Dihalogeniden, noch die Chlorierung von *o*-Alkylmerkapto-benzoensäuren (Ausnahme: *o*-Methylmerkapto-benzoensäure¹) erwies sich als gangbarer Weg zur Darstellung von 4-Thiaisochroman-1-on-derivaten.

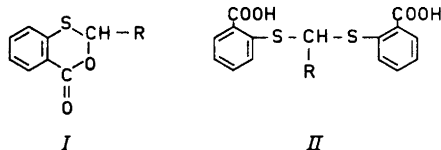
Senning und Lawesson¹⁻⁴ begannen kürzlich eine eingehende Untersuchung der Darstellungsmöglichkeiten für in 3-Stellung substituierte 4-Thiaisochroman-1-one (I), die nach einem amerikanischen Patent⁵ als Pflanzenschutzmittel in Frage kommen. Nachdem bei der Chlorierung von *o*-Methylmerkapto-benzoensäure die Bildung von 3,3-Dichlor-4-thiaisochroman-1-on beobachtet worden war¹, wurde die in der aliphatischen Reihe zur Bildung analoger Fünfringe angewandte Methode⁶ (Merkapto-karbonsäure und Aldehyd werden in Eisessig gelöst; in die siedende Lösung wird trockener Chlorwasserstoff eingeleitet) zur Darstellung von 3-Alkyl- bzw. 3-Aryl-4-thiaisochroman-1-onen benutzt². Da bei dieser Reaktion gleichzeitig erhebliche Mengen Alkyliden-bis-

* VIII. Mitteilung: Senning, A. und Lawesson, S.-O. *Acta Chem. Scand.* **15** (1961) 1203.

** Neue Anschrift: Chemisches Institut der Universität Aarhus, Aarhus, Dänemark.

(*o*-karboxyphenylsulfid) (II) gebildet werden ^{2,7}, wurde ein neues Verfahren entwickelt, das bessere Ausbeuten an 4-Thiaisochroman-1-on-derivat lieferte ^{3,4} (Thiosalizylsäure, Aldehyd und *p*-Toluolsulfonsäure werden in siedendem Benzol miteinander umgesetzt, wobei das entstehende Wasser azeotrop abdestilliert wird).

Die schon vorher bekannten insgesamt sechs 4-Thiaisochroman-1-on-derivate sind in den Arbeiten von Böhme und Schmidt ⁸, Mowry ^{9,10,5} und Kaufmann ¹¹ beschrieben.

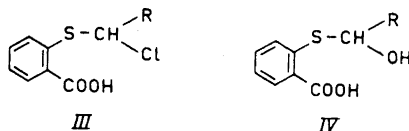


Wie uns neuerdings bekannt wurde, sind schon um das Jahr 1906 Patente bzw. Patentanmeldungen erschienen, in denen Produkte aus der Umsetzung von Thiosalizylsäure mit Aldehyden genannt werden. So beschäftigt sich ein deutsches Patent ¹² mit einer Verbindung, die aus Thiosalizylsäure und wässrigem Formaldehyd erhalten wird und deren Schmelzpunkt (270°–272°) sich sowohl von dem des 4-Thiaisochroman-1-ons ¹ (I, R = H; F: 45°–47°) als auch von dem des Methylene-bis-(*o*-karboxyphenylsulfids) ¹³ (II, R = H; F: 286°–288°) unterscheidet. Eine deutsche Patentanmeldung ¹⁴ enthält Angaben über das Produkt aus Thiosalizylsäure und Chloral, dem auch die richtige Struktur des 3-Trichlormethyl-4-thiaisochroman-1-ons zugeschrieben wird. Beide Verbindung liefern im Laufe weiterer Umsetzungen Schwefelfarbstoffe ¹⁵.

Die bisher in der Literatur beschriebenen Umsetzungen, die zu 4-Thiaisochroman-1-on-derivaten führen, sind von Senning und Lawesson ⁴ diskutiert worden. In der vorliegenden Arbeit haben wir uns hauptsächlich mit der Umsetzung aromatischer Hydroxyaldehyde mit Thiosalizylsäure sowie mit einigen wenig untersuchten Synthesemöglichkeiten beschäftigt und zwar der Umsetzung von Thiosalizylsäure mit Ketonen, der Umsetzung von Thiosalizylsäure mit gem-Dihalogeniden und der Chlorierung von *o*-Alkylmercaptobenzoensäuren.

Nachdem das 3-(3-Methoxy-4-hydroxyphenyl)-4-thiaisochroman-1-on ⁴ sich in orientierenden Versuchen als stark fungizid erwiesen hatte, setzten wir weitere hydroxylsubstituierte Benzaldehyde mit Thiosalizylsäure zu den entsprechenden 4-Thiaisochroman-1-on-derivaten um. Diese Verbindungen sind nach vorläufigen Untersuchungen sowohl gegen Pilze als auch Bakterien stark toxisch. Die biologischen Versuchsergebnisse werden demnächst an anderem Ort veröffentlicht.

Die Ausbeuteverhältnisse bei der Reaktion von Thiosalizylsäure mit *m*-Chlorbenzaldehyd in Gegenwart bzw. Abwesenheit von Chlorwasserstoff sind ein weiteres Beispiel für die unterschiedliche Reaktivität von α -Chlorsulfiden (III) bzw. Halbmercaptalen (α -Hydroxysulfiden) (IV) gegenüber Merkapto- bzw. Karbonsäuregruppen.



Während sich in Gegenwart von Chlorwasserstoff neben 55 % (3-Chlorbenzal)-bis-(*o*-karboxyphenylsulfid) 34 % 3-(3-Chlorphenyl)-4-thiaisochroman-1-on bilden, entstehen in Abwesenheit von Chlorwasserstoff 63 % 3-(3-Chlorphenyl)-4-thiaisochroman-1-on. In der Tabelle 1 sind die Ergebnisse unserer Versuche zusammengestellt:

Tabelle 1. 1: Katalysator: Chlorwasserstoff (0,15–0,30 Mol Thiosalizylsäure + 0,15–0,30 Mol Aldehyd in 300–500 ml Eisessig)

R =	% I	% II	Referenz
Phenyl	24	69	4
3,4-Methylenedioxyphenyl	15	52	7
2-Chlorphenyl	27	57	7
3-Chlorphenyl	34	55	diese Arbeit
4-Chlorphenyl	22	76	7
2-Nitrophenyl	20	0	7
3-Nitrophenyl	43	48	7
4-Nitrophenyl	62	35	7
3-Methoxy-4-hydroxyphenyl	0	84	7
2-Thienyl	2	58	7

2. Katalysator: *p*-Toluolsulfonsäure (0,10 Mol Thiosalizylsäure + 0,12 Mol Aldehyd in 500 ml Benzol).

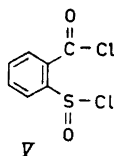
R =	% I	Referenz
Phenyl	89	4
3-Chlorphenyl	63	diese Arbeit
4-Chlorphenyl	47	4
2-Nitrophenyl	20	4
3-Methoxy-4-hydroxyphenyl	73	4
2-Thienyl	71	4

Während aliphatische Mercaptokarbonsäuren mit Ketonen ohne weiteres Fünf- oder Sechsringe bilden (Bistrzycki und Brenken⁶, Fredga¹⁶, Firma du Pont¹⁷) liess sich Thiosalizylsäure weder mit Hexachlorazeton noch mit Dibenzylketon oder Azeton zur Umsetzung bringen. In allen Fällen, in denen Thiosalizylsäure mit einem Keton zusammen den Bedingungen der Kondensation mit Aldehyden unterworfen wurde, erhielten wir unverändertes Ausgangsmaterial zurück.

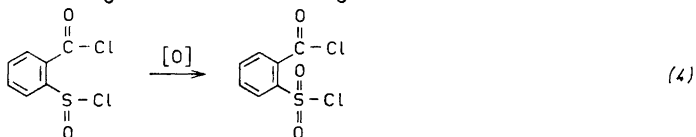
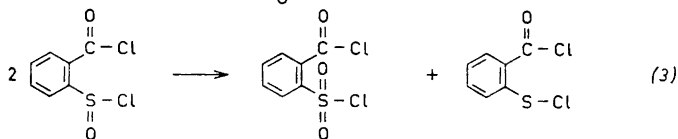
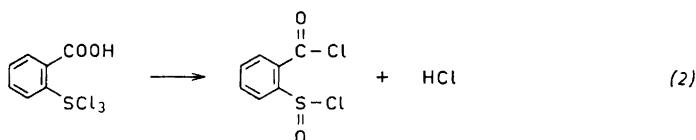
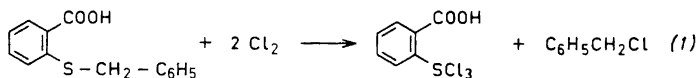
Bei der Umsetzung von Thiosalizylsäure mit einem nicht durch benachbarte Gruppierungen aktivierten gem-Dihalogenid wurde das gesuchte Produkt nicht erhalten. Weder die freie Säure in *N,N*-Dimethylanilin, noch das Natrium-

salz in trockenem Benzol lieferte mit Benzalchlorid 3-Phenyl-4-thiaisochroman-1-on. Dagegen gelang Kaufmann¹¹ der Ringschluss von Thiosalizylsäure mit Phthalylchlorid^{11a} und mit Phosgen^{11b}.

Die Reaktion mit überschüssigem Chlor, die im Falle der *o*-Methylmercaptobenzoessäure zum 3,3-Dichlor-4-thiaisochroman-1-on führte¹, nahm im Falle der *o*-Benzylmercaptobenzoessäure¹⁸ einen anderen Weg. Neben Benzylchlorid bildete sich *o*-Chlorsulfinylbenzoylchlorid¹⁹ (V), dessen Nachweis über das Infrarotspektrum gelang (nach einer privaten Mitteilung von Dr. B. S. Farah sind die beiden charakteristischen Banden bei 1778 cm⁻¹ (COCl-Gruppe) und 1158 cm⁻¹ (SOCl-Gruppe) der beste Nachweis für *o*-Chlorsulfinylbenzoylchlorid). Durch Vakuumdestillation wurde ein unscharf schmelzendes Substanzgemisch erhalten, das mit Benzolsulfonamid ein charakteristisches Derivat des *o*-Chlorsulfonylbenzoylchlorids²⁰ lieferte. *o*-Chlorsulfinylbenzoylchlorid erhielten wir auch bei der Chlorierung von *o*-Isopropylmercaptobenzoessäure²¹. Die

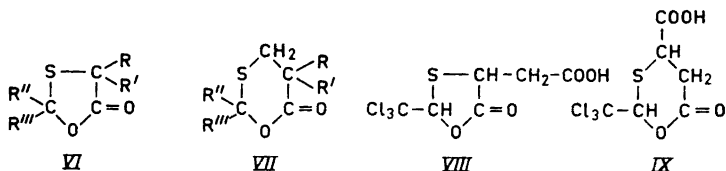


Spaltung von Arylbenzylsulfiden durch überschüssiges Chlor wurde erstmals von Zincke²² beobachtet, der z.B. bei der Chlorierung von *o*-Nitrophenylbenzylsulfid neben Benzalchlorid *o*-Nitrobenzolsulfinylchlorid isolierte. Zincke deutete die Reaktion als Chlorolyse eines polaren Sulfidichlorids. Im Falle der Chlorierung von *o*-Benzylmercaptobenzoessäure hat man sich eine intramolekulare Acidolyse des primär entstehenden Arylschwefeltrichlorids zu denken. Das *o*-Chlorsulfinylbenzoylchlorid unterliegt dann leicht sekundär Disproportionierungs- und/oder Oxydationsreaktionen:

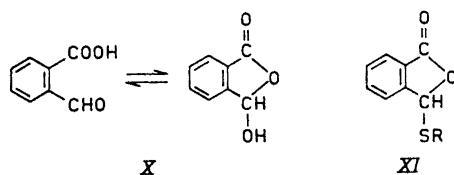


o-Methylmercaptobenzoessäure²³ und *o*-Äthylmercaptobenzoessäure²⁴ liefern, mit jeweils einem bzw. zwei Mol Chlor umgesetzt, unscharf schmelzende saure Produkte, die sich in verdünnter Natriumbicarbonatlösung vollständig lösen und demnach kein 4-Thiaisochroman-1-on bzw. 3-Methyl-4-thiaisochroman-1-on enthielten. Das bei der Chlorierung von *o*-Methylmercaptobenzoessäure (mit einem Überschuss an Chlor) entstehende 3,3-Dichlor-4-thiaisochroman-1-on¹ kann auch durch Chlorierung von 4-Thiaisochroman-1-on erhalten werden, womit die Struktur der Chlorverbindung als bewiesen gelten kann.

Versuche, die schon mehrfach von anderen Autoren (Bistrzycki und Brenken⁶, Fredga¹⁶, Firma du Pont¹⁷) dargestellten 1,3-Thioxolan-4-on- bzw. 1,3-Thioxan-4-on-derivate (VI bzw. VII) auch nach der für die 4-Thiaisochroman-1-on-derivate ausgearbeiteten Methode zu synthetisieren, gelangen in der Mehrzahl der Fälle nicht. Mit Benzaldehyd und Thioglykolsäure wurden keine definierten Produkte erhalten, Thiomilchsäure gab mit Benzaldehyd das von Holmberg²⁵ beschriebene Benzal-bis-(α -karboxyäthylsulfid) und nur Thioäpfelsäure und Chloral lieferten ein Ringschlussprodukt, für das auf Grund des bifunktionellen Charakters der Thioäpfelsäure sowohl die Fünfring- als auch die Sechsringstruktur denkbar ist (VIII bzw. IX).



Bei den Umsetzungen der Phthalaldehydsäure (X) mit aliphatischen Mercaptokarbonsäuren liess sich die *o*-Karloxyaldehydstruktur ebensowenig abfangen wie mit Thioalizylsäure⁴. Die Reaktionsprodukte (XI) waren in allen Fällen Derivate des 3-Hydroxyphthalids.



BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die Infrarotspektrogramme wurden mit einem Spektrographen Perkin-Elmer Modell 137 aufgenommen. Die Analysen wurden im Institut für Analytische Chemie der Universität Uppsala sowie von der Firma Alfred Bernhard, Mülheim (Ruhr), Deutschland ausgeführt.

(1) 4-Thiaisochroman-1-on-derivate

Versuchsordnung. In einem 1-l-Kolben, der mit einem Rührer und einem Verestigungsapparat versehen war, wurde ein Gemisch von 0,15 Mol Thiosalizylsäure, 0,15 Mol Aldehyd, 1 g *p*-Toluolsulfonsäure und 500 ml Benzol bis zur Beendigung der Wasserabscheidung gekocht (etwa 3 Stunden). War das Produkt in Benzol unlöslich, wurde es in der Wärme abfiltriert, andernfalls wurde es nach dem Einengen der Lösung mit Petroläther ausgefällt. Das so erhaltene Rohprodukt wurde mit Natriumbicarbonatlösung digeriert und zur Reinigung umkristallisiert.

3-(2-Hydroxyphenyl)-4-thiaisochroman-1-on. Ausgangsmaterial: 23,1 g (0,15 Mol) Thiosalizylsäure und 18,3 g (0,15 Mol) Salizylaldehyd. Rohausbeute: 29,5 g (76 % der Theorie), F: 214–216°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol und Essigester schmolz das Produkt (farblose mikrokristalline Agglomerate) zwischen 221° und 223°. (Gef. C 64,96; H 4,01; S 12,17. Ber. für $C_{14}H_{10}O_3S$: C 65,10; H 3,90; S 12,41).

3-(3-Hydroxyphenyl)-4-thiaisochroman-1-on. Ausgangsmaterial: 23,1 g (0,15 Mol) Thiosalizylsäure und 18,3 g (0,15 Mol) *m*-Hydroxybenzaldehyd. Rohausbeute: 30,4 g (79 % der Theorie), F: 130°–135°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äther und Petroläther schmolz das Produkt (farblose Spiesse) zwischen 136° und 139°. (Gef. C 65,25; H 3,93; S 12,15. Ber. für $C_{14}H_{10}O_3S$: C 65,10; H 3,90; S 12,41).

3-(4-Hydroxyphenyl)-4-thiaisochroman-1-on. Ausgangsmaterial: 23,1 g (0,15 Mol) Thiosalizylsäure und 18,3 g (0,15 Mol) *p*-Hydroxybenzaldehyd. Rohausbeute: 23,5 g (61 % der Theorie), F: 191°–196°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol schmolz das Produkt (farblose quadratische Prismen) zwischen 191° und 194°. (Gef. C 65,12; H 4,22; S 12,26. Ber. für $C_{14}H_{10}O_3S$: C 65,10; H 3,90; S 12,41).

3-(3,4-Dihydroxyphenyl)-4-thiaisochroman-1-on. Ausgangsmaterial: 15,4 g (0,10 Mol) Thiosalizylsäure und 16,6 g (0,12 Mol) 3,4-Dihydroxybenzaldehyd (Protokatechualdehyd). Rohausbeute: 13,2 g (48 % der Theorie), F: 168°–174°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Essigester und Petroläther schmolz das Produkt (farblose Prismen) zwischen 183° und 184°. (Gef. C 61,38; H 3,88; S 12,00. Ber. für $C_{14}H_{10}O_4S$: C 61,02; H 3,70; S 11,78).

3-(3-Chlorphenyl)-4-thiaisochroman-1-on. Ausgangsmaterial: 23,1 g (0,15 Mol) Thiosalizylsäure und 21,0 g (0,15 Mol) *m*-Chlorbenzaldehyd. Rohausbeute: 26,0 g (63 % der Theorie), F: 80°–83°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol schmolz das Produkt (farblose derbe Prismen) zwischen 95° und 97°. (Gef. Cl 12,79; S 11,51. Ber. für $C_{14}H_9ClO_3S$: Cl 12,81; S 11,59).

(3-Chlorbenzal)-bis-(*o*-karboxyphenylsulfid). 23,1 g (0,15 Mol) Thiosalizylsäure und 21,0 g (0,15 Mol) *m*-Chlorbenzaldehyd wurden in 200 ml Eisessig gelöst. Durch die siedende Lösung wurde 3 Stunden lang trockener Chlorwasserstoff geleitet. Danach wurde die erhaltene Reaktionsmischung in einen Überschuss kaltes Wasser gegossen und die Fällung abfiltriert. Nach Digerieren mit verdünnter Sodalösung hinterblieben 14,0 g (34 % der Theorie) 3-(3-Chlorphenyl)-4-thiaisochroman-1-on, F: 82°–86°. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung wurden 17,5 g (55 % der Theorie) (3-Chlorbenzal)-bis-(*o*-karboxyphenylsulfid), F: 185°–189° erhalten. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol und Wasser schmolz die Säure (farblose mikrokristalline Agglomerate) zwischen 208° und 210°. (Gef. Cl 8,32; S 14,74. Ber. für $C_{21}H_{15}ClO_4S_2$: Cl 8,23; S 14,88).

(2) Chlorierung von *o*-Benzylmerkapto-benzoesäure

48,8 g (0,20 Mol) *o*-Benzylmerkapto-benzoesäure¹⁸ wurden in 100 ml Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und unter Rühren mit 42,6 g (0,60 Mol) Chlor, gelöst in 500 ml Tetrachlorkohlenstoff, versetzt. Nach dem Aufhören der spontanen Chlorwasserstoffentwicklung wurde auf dem Wasserbad erhitzt, bis sich alles gelöst hatte und sich kein Chlorwasserstoff mehr entwickelte (etwa 4 Stunden). Nach Abziehen des Lösungsmittels gingen zwischen 65°/10 mm und 70°/10 mm (Destillation unter Stickstoff) 17,6 g (70 % der Theorie) Benzylchlorid, n_D^{20} 1,5423, über (Lit.: Kp. 179°, n_D^{15} 1,5415). Zwischen 150°/10 mm und 169°/10 mm wurden 37,3 g einer zwischen 54° und 63° schmelzenden Substanz erhalten, die vermutlich überwiegend aus einem Gemisch der symmetrischen (F: 40°) und der unsymmetrischen Form (F: 79°) des *o*-Chlorsulfonylbenzoylchlorids²⁰ bestand.

Mit Benzolsulfonamid in Pyridin wurde ein Derivat erhalten, das zwischen 203° und 204° schmolz (Schmelzpunkt des 1-Benzolsulfonyl-1,2-dihydrobenzisothiazol-2-on-S,S-dioxyds¹⁹: 202°).

In einem qualitativen Versuch wurde *o*-Benzylmercaptobenzoessäure in Methylenchlorid suspendiert. Bei Zimmertemperatur wurde bis zur vollständigen Lösung Chlor eingeleitet (etwa 15 Min.). Der im Vakuum bei Zimmertemperatur von überschüssigem Chlor und dem Lösungsmittel befreite Rückstand wurde in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und das Infrarotspektrum dieser Lösung aufgenommen. Es zeigte die charakteristischen Banden des *o*-Chlorsulfinylbenzoylchlorids bei 1778 cm⁻¹ und 1158 cm⁻¹.

(3) Umsetzungen aliphatischer Merkapto-*α*-Kohlensäuren mit Aldehyden

Versuchsordnung: Wie unter (1), nur unterblieb die Behandlung mit Natriumbicarbonatlösung.

Thiomilchsäure und Benzaldehyd. Ausgangsmaterial: 53,0 g (0,50 Mol) rac. Thiomilchsäure und 53,0 g (0,50 Mol) Benzaldehyd. Erhalten wurden 41,0 g (55 % der Theorie) rohes Benzal-bis-(*α*-karboxyäthylsulfid), F: 144°–149° (die Theorie fordert das Auftreten einer racemischen und zweier Mesoformen). Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol schmolz die Säure zwischen 149° und 151°. Die Literatur²⁵ gibt F: 138°–140° an. Auf Grund dieser Divergenz und da auch der Schmelzpunkt des rac. Bis-(*α*-karboxyäthyl)-disulfids²⁶ in der Nähe dieser beiden Schmelzpunkte liegt (F: 148°–149°), wurde die Verbindung analysiert. (Gef. C 51,95; H 5,45; S 20,83. Ber. für C₁₃H₁₆O₄S₂: C 51,98; H 5,37; S 21,35).

Thioäpfelsäure und Chloral. Ausgangsmaterial: 15,0 g (0,10 Mol) Thioäpfelsäure und 17,0 g (0,11 Mol) Chloral. Rohausbeute: 24,1 g (83 % der Theorie), F: 135°–139°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol schmolz das Produkt zwischen 145° und 147° (farblose Prismen). Es handelt sich um 2-Trichlormethyl-5-karboxymethyl-1,3-thioxol-4-on oder um 2-Trichlormethyl-6-karboxy-1,3-thioxan-4-on. (Gef. Cl 37,20; S 11,39. Ber. für C₈H₆Cl₃O₄S: Cl 38,05; S 11,47).

Thioglykolsäure und Phthalaldehydsäure. Ausgangsmaterial: 9,2 g (0,10 Mol) Thioglykolsäure und 18,0 g (0,12 Mol) Phthalaldehydsäure. Rohausbeute: 17,1 g (76 % der Theorie), F: 138°–141°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol und Wasser schmolz das 3-(Karboxymethylmerkapto)-phthalid zwischen 140° und 142° (farblose Nadeln). (Gef. C 53,63; H 4,09; S 14,04. Ber. für C₁₀H₈O₄S: C 53,58; H 3,60; S 14,28).

β-Merkaptopropionsäure und Phthalaldehydsäure. Ausgangsmaterial: 14,0 g (0,13 Mol) β-Merkaptopropionsäure und 23,0 g (0,15 Mol) Phthalaldehydsäure. Rohausbeute: 22,4 g (72 % der Theorie), F: 105°–111°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol schmolz das 3-(β-Karboxyäthylmerkapto)-phthalid zwischen 112° und 114° (farblose Nadeln). (Gef. C 55,58; H 4,24; S 13,39. Ber. für C₁₁H₁₀O₄S: C 55,46; H 4,23; S 13,43).

Thioäpfelsäure und Phthalaldehydsäure. Ausgangsmaterial: 7,5 g (0,05 Mol) Thioäpfelsäure und 9,0 g (0,06 Mol) Phthalaldehydsäure. Rohausbeute: 13,1 g (93 % der Theorie), F: 192°–196°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol und Wasser schmolz das 3-(*α,β*-Dikarboxyäthylmerkapto)-phthalid zwischen 195° und 197,5° (farblose Nadeln). Gef. C 51,72; H 3,72; S 11,23. Ber. für C₁₂H₁₀O₆S: S 51,07; H 3,57; S 11,34).

Wir sind dem Institutsvorstand, Herrn Professor A. Fredga, für die Überlassung des Arbeitsplatzes und *Jordbrukets Forskningsråd* für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeit zu Dank verpflichtet.

Herrn Professor H. Böhme, Marburg/Lahn, Deutschland und Herrn Dr. B. S. Farah, Allied Chemical Corporation, Morristown, New Jersey, Vereinigte Staaten, danken wir für die anregende Diskussion vorläufiger Versuchsergebnisse und die Erörterung von Reaktionsmechanismen. Die Patentabteilung der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen am Rhein, Deutschland, war uns freundlicherweise bei der Kontrolle älterer Literaturangaben behilflich und stellte uns Fotokopien schwer zugänglicher Literaturstellen zur Verfügung. Der Firma Aldrich, Milwaukee, Wisconsin, Vereinigte Staaten (Dr. Bader), danken wir für die kostenlose Überlassung von Phthalaldehydsäure.

LITERATUR

1. Senning, A. und Lawesson, S.-O. *Acta Chem. Scand.* **14** (1960) 2230.
2. Senning, A. und Lawesson, S.-O. *Arkiv Kemi* **17** (1961) 261.
3. Senning, A. und Lawesson, S.-O. *Arkiv Kemi* **17** (1961) 387.
4. Senning, A. und Lawesson, S.-O. *Arkiv Kemi* **17** (1961) 489.
5. Monsanto Chemical Company, US Patent 2496741; *Chem. Abstr.* **44** (1950) 5522.
6. Bistrzycki, A. und Brenken, B. *Helv. Chim. Acta* **3** (1920) 447.
7. Senning, A. und Lawesson, S.-O. *Arkiv Kemi* **18** (1961) 95.
8. Böhme, H. und Schmidt, W. *Arch. Pharm.* **286** (1953) 330.
9. Mowry, D. T., Yanko, W. H. und Ringwald, E. L. *J. Am. Chem. Soc.* **69** (1947) 2358.
10. Mowry, D. T. *J. Am. Chem. Soc.* **69** (1947) 2362.
11. a) Kaufmann, H. P. und Rossbach, E. *Ber.* **58** (1925) 1556. b) Kaufmann, H. P., Seher, A. und Hagedorn, P. *Ann.* **587** (1954) 231.
12. Deutsches Patent 219830; *Chem. Zentr.* **1910 I**, 1075.
13. Brookes, R. F., Cranham, J. E., Cummings, W. A. W., Greenwood, D., Jackson, B. S. und Stevenson, H. A. *J. Sci. Food. Agr.* **1957** No. 1, 31.
14. Deutsche Patentanmeldung B 43607/120; Friedländer, *Fortschritte der Teerfarbenfabrikation* **9** (1913) 572.
15. Deutsches Patent 190477; *Chem. Zentr.* **1907 II**, 2012; vgl. Martinet, *Matières Colorantes*, Paris 1934.
16. Fredga, A. *Ber.* **71** (1938) 289.
17. E. I. du Pont de Nemours and Co., US Patent 2911414; *Chem. Zentr.* **131** (1960) 16567.
18. Apitzsch, H. *Ber.* **46** (1913) 3091.
19. Douglass, I. B. und Farah, B. S. *J. Org. Chem.* **26** (1961) 351.
20. Scheiber, J. und Knothe, M. *Ber.* **45** (1912) 2252.
21. Gilman, H. und Webb, F. J. *J. Am. Chem. Soc.* **71** (1949) 4062.
22. a) Zincke, T. *Ber.* **44** (1911) 769. b) Zincke, T. und Dahm, A. *Ber.* **45** (1912) 3457.
23. Friedländer, P. *Ann.* **351** (1907) 390.
24. Donleavy, J. J. und English, Jr., J. *J. Am. Chem. Soc.* **62** (1940) 220.
25. Holmberg, B. und Mattisson, K. *Ann.* **353** (1907) 123.
26. Fredga, A. *Arkiv Kemi, Mineral. Geol.* **12 A** (1937) No. 13; vgl. Lovén, J. M. *J. prakt. Chem.* [2] **29** (1907) 366.

Eingegangen am 22. Dezember 1961.