

Experimentelles.

Bei der $C \cdot CH_3$ -Bestimmung nach *Kuhn & Roth* wurden bei Corynanthein-hydrochlorid folgende Werte gefunden: CH_3 an C gebunden: 1,88 und 1,91% (Einwaagen 22,55 bzw. 35,94 mg Substanz; Verbrauch für die gebildete Essigsäure 2,83 bzw. 4,58 cm³ 0,01-n. NaOH). Ber. für 1 CH_3 -Gruppe 3,8%. Yohimbin lieferte unter denselben Verhältnissen praktisch keine Essigsäure.

Eine Kontrollbestimmung, ausgeführt im Mikrolaboratorium der ETH. (*S. Manser*), ergab 2,33% (C) CH_3 (14,129 mg Substanz, Verbrauch 2,193 cm³ 0,01-n. KOH).

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

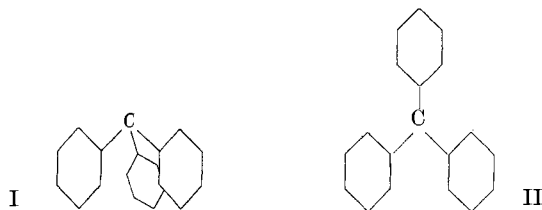
121. Über das Infrarotspektrum des freien Triphenylmethyl-Radikales

von Georg Karagounis.

(7. IV. 51.)

In der vorliegenden Arbeit wird, in Fortsetzung früherer Untersuchungen¹⁾ über die stereochemische Struktur des freien Triphenylmethyl-Radikals, der Versuch unternommen, aus der Zahl der im infraroten Spektrum auftretenden Absorptionsmaxima einen Schluss auf den sterischen Bau der genannten Molekel zu ziehen. Es ist zu erwarten, dass die Zahl der infrarot-aktiven Normalfrequenzen einer pyramidalen Form des Triphenylmethyls verschieden von der Zahl der Normalfrequenzen einer ebenen Form sein wird, weil das zentrale Kohlenstoffatom der Träger der stereochemischen Struktur ist.

Im folgenden haben wir die Symmetriegruppen der beiden Formen des Triphenylmethyls (pyramidale Form I und ebene Form II)



abgeleitet und die Zahl der infrarot-aktiven, der *Raman*-aktiven und der inaktiven Normalfrequenzen für drei spezielle Lagen der Phenylkerne,

¹⁾ G. Karagounis & T. Jannakopoulos, Z. physik. Ch. (B) **47**, 343 (1940), Messung von Dipolmomenten freier Radikale; G. Karagounis, Helv. **32**, 1841 (1949), Adsorptionsversuche zur Spaltung eines racemischen freien Radikals.

- a) die Phenylkerne liegen in der h-Ebene;
- b) die v-Ebenen halbieren die Phenylkerne und
- c) die Phenylkerne nehmen, durch Drehung um ihre p-Achse eine Mittellage ein, so dass eine propellerförmige Molekel entsteht, berechnet¹⁾.

Für dieselben speziellen Lagen der Phenylkerne sind ebenfalls die Symmetriegruppen des Triphenylmethans und Hexaphenyläthans abgeleitet und deren Normalfrequenzen berechnet. Für das Hexaphenyläthan ist die Berechnung für zwei mögliche Molekeln durchgeführt:

- a) die zwei Molekelhälften sind symmetrisch;
- b) die zwei Molekelhälften sind um 60° gegeneinander gedreht.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Daraus ersieht man, dass die Differenzen zwischen den Zahlen der Normalfrequenzen der einzelnen Formen beträchtlich sind, so dass man aus deren Beobachtung mit einiger Sicherheit auf die Form der Molekel schliessen kann.

Triphenylmethan. Das Triphenylmethan wurde in CCl_4 - und Hexanlösungen im Bereich von 650 – 3500 cm^{-1} gemessen; angewandte Konzentration $6,8\text{ Mol/Liter}$, Schichtdicke der benutzten Zelle $0,02\text{ mm}$. Es sind insgesamt 34 Absorptionsmaxima beobachtet worden, welche in Anbetracht ihrer Intensität bei der geringen Schichtdicke als den Hauptfrequenzen entsprechend angesehen werden können. Die Normalschwingungen des gasförmigen Benzols $\nu_4 = 671$, $\nu_{14} = 1037$, $\nu_{13} = 1485$, finden sich beim Triphenylmethan in, innerhalb der Messfehler, unveränderten Lagen wieder.

Zählt man zu der beobachteten Zahl 34 der Absorptionsfrequenzen noch 16 Valenzfrequenzen (abzüglich von 3 bereits aufgenommenen) hinzu, welche um die 3000 cm^{-1} gruppiert sind und nicht aufgelöst werden können, so erhält man insgesamt 47 Normalfrequenzen. Diese Zahl kommt dem Molekeltypus Nr. 1 (Tab. 1) mit 52 infrarot-aktiven Normalfrequenzen am nächsten zu stehen. Diese Feststellung interessiert wegen der unten diskutierten Molekelform des freien Triphenylmethyls.

Die beobachteten Wellenzahlen sind in Tabelle 2 zusammengestellt. In Figur 1 sind ihre Lagen durch Linien angezeigt. Die Höhe der Striche ist proportional der beobachteten Absorptionsintensität gesetzt worden.

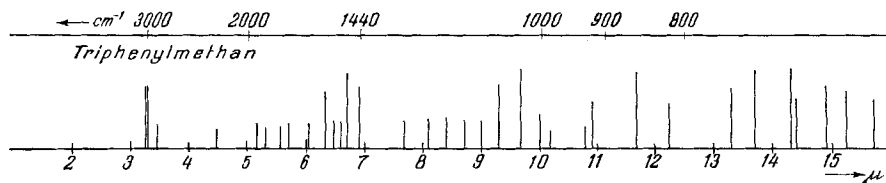


Fig. 1.

Hexaphenyläthan \rightleftharpoons Triphenylmethyl. Das Infrarotspektrum des Hexaphenyläthans wurde in CCl_4 - und CS_2 -Lösungen bei Konzentrationen von $1,7 \cdot 10^{-1}$ und $1,2 \cdot 10^{-3}\text{ Mol/Liter}$ und bei verschiedenen Schichtdicken ($0,02$, $0,5$ und $2,00\text{ mm}$) aufgenommen. Die Konzentration des freien Radikals wird durch die Verdünnung, wegen der zunehmenden Dissoziation, im Verhältnis $1:12$ verändert. Für das Äthan bleibt hierbei der

¹⁾ G. Herzberg, Infrared and Ramanspectra of Polyatomic Molecules (1945).

Tabelle 1.

Nr.	Molekelform	Sym- metr.- Gruppe	Ge- samt- zahl d. N.F.	Infra- rot- akt. N.F.	Ra- man- akt. N.F.	Inakt. N.F.
Triphenylmethan						
1.	Tetraedrische Anordnung um das zen- trale C-Atom. Die Phenylebenen werden von den v-Ebenen halbiert	C _{3v}	66	52	52	14
2.	Tetraedrische Anordnung um das zentrale C-Atom. Die Phenylebenen liegen auf den v-Ebenen	C _{3v}	66	56	56	10
3.	Tetraedrische Anordnung um das zentrale C-Atom. Die Phenylebenen sind um ihre p-Achsen gedreht; Propellermodell. Es sind 2 enantiomorphe Molekeln möglich	C ₃	66	66	66	0
Hexaphenyläthan						
1.	Die Molekelhälften sind symmetrisch. Die Phenylgruppen werden von den v-Ebenen halbiert	D _{3h}	132	51	85	29
2.	Die Molekelhälften sind symmetrisch. Die Phenylebenen liegen auf den v-Ebenen	D _{3h}	132	55	89	21
3.	Die Molekelhälften sind symmetrisch. Die Phenylebenen sind um ihre p-Achsen pro- pellerartig gedreht	C _{3h}	132	66	99	0
4.	Die Molekelhälften sind um 60° gegen- einander gedreht. Die Phenylebenen wer- den von den d-Ebenen halbiert	D _{3d}	132	51	52	29
5.	Die Molekelhälften sind um 60° gegen- einander gedreht. Die Phenylebenen lie- gen auf den d-Ebenen	D _{3d}	132	55	56	21
6.	Die Molekelhälften sind um 60° gegen- einander gedreht. Die Phenylebenen sind um ihre p-Achsen propellerartig gedreht	S ₆	132	66	66	0
Triphenylmethyl						
1.	Pyramidale Form. Die Phenylebenen werden von den v-Ebenen halbiert . .	C _{3v}	64	50	50	14
2.	Pyramidale Form. Die Phenylgruppen liegen auf den v-Ebenen	C _{3v}	64	54	54	10
3.	Pyramidale Form. Die Phenylebenen sind um die p-Achsen propellerartig gedreht. Es sind zwei enantiomorphe Formen möglich	C ₃	64	64	64	0
4.	Die 3 Valenzen um das C-Atom liegen in einer Ebene. Die Phenylebenen liegen auf der h-Ebene	D _{3h}	64	29	43	14
5.	Die 3 Valenzen um das C-Atom liegen in einer Ebene. Die Phenylebenen stehen senkrecht zur h-Ebene	D _{3h}	64	29	43	10
6.	Die 3 Valenzen um das C-Atom liegen in einer Ebene. Die Phenylkerne sind um die p-Achsen propellerartig gedreht. Es sind zwei enantiomorphe Formen möglich .	D ₃	64	49	47	0

Tabelle 2.
Wellenzahlen des Triphenylmethans.

cm ⁻¹	Intensität	cm ⁻¹	Intensität	cm ⁻¹	Intensität
636	stark	1000	mittel	1543	mittel
655	stark	1030	stark	1587	stark
670	stark	1075	stark	1655	mittel
692	stark	1110	mittel	1755	mittel
700	stark	1142	mittel	1790	mittel
732	stark	1190	mittel	1885	mittel
752	stark	1235	mittel	1940	mittel
816	mittel	1300	mittel	2245	mittel
858	stark	1439	stark	2920	mittel
912	mittel	1492	stark	2982	stark
925	mittel	1519	mittel	3045	stark
980	mittel				

optische Weg (Konzentration mal Schichtdicke) annähernd konstant. Durch die Verdünnung auf das Hundertfache erscheinen insgesamt 29 neue Absorptionsmaxima, welche mit Sicherheit als dem Radikal zugehörig angesehen werden müssen. Ihre Lagen sind in Figur 3 durch Linien dargestellt, während Figur 2 die Lagen der Absorptionsmaxima bei hoher Konzentration und kleiner Schichtdicke anzeigt. Diese kommen wahrscheinlich nur dem Hexaphenyläthan zu, weil die Radikalkonzentration hierbei 12mal kleiner als die des

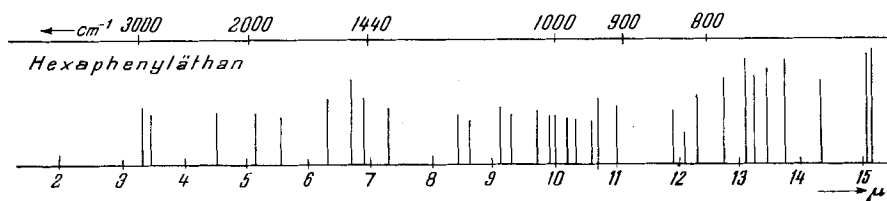


Fig. 2.

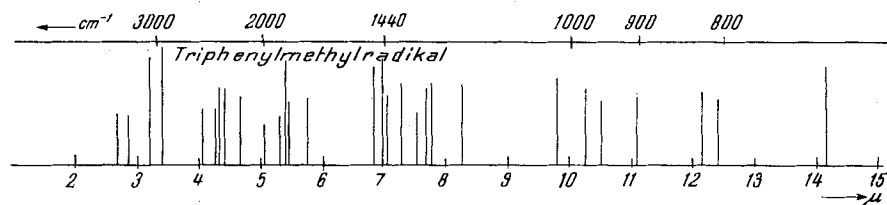


Fig. 3.

Äthans ist. Auch die bei grosser Schichtdicke und kleiner Konzentration beobachteten Maxima sind scharf und rühren nicht vom Lösungsmittel her, dessen Spektrum zur Kontrolle bei gleicher Schichtdicke aufgenommen wurde. Die Wellenzahlen sind in der Tabelle 3 und 4 zusammengestellt, wobei die mit *k* bezeichneten Frequenzen sich additiv aus zwei stärkeren zusammensetzen lassen, so dass sie sehr wahrscheinlich keine Normalfrequenzen, sondern Kombinationsfrequenzen sind.

Tabelle 3.

cm ⁻¹	Intensität	cm ⁻¹	Intensität	cm ⁻¹	Intensität
Wellenzahlen des Hexaphenyläthans.					
660	stark	909	mittel	1191 k	mittel
664	stark	934	stark	1370	mittel
697	stark	943	mittel	1449 k	stark
727	stark	966 k	mittel	1493	stark
743	stark	980 k	mittel	1587 k	stark
754	stark	1000	mittel	1802	mittel
763	stark	1010 k	mittel	1942 k	mittel
784	stark	1030	mittel	2222 k	mittel
813	stark	1075	mittel	2899	mittel
826 k	schwach	1098	mittel	3030	mittel
840	mittel	1163 k	mittel		
cm ⁻¹	Intensität	cm ⁻¹	Intensität	cm ⁻¹	Intensität
Wellenzahlen des Triphenylmethyls.					
707	stark	1333 k	mittel	2151 k	mittel
806	mittel	1379	stark	2273 k	mittel
824	stark	1418 k	mittel	2325	mittel
901	stark	1439	mittel	2358 k	mittel
952	mittel	1462	stark	2475 k	mittel
975	stark	1739	mittel	2941	stark
1020	stark	1835	mittel	3086	stark
1212	stark	1859	stark	3508	schwach
1290	stark	1887 k	schwach	3731 k	schwach
1312	stark	1980 k	schwach		

Zieht man von der Gesamtzahl der beobachteten Frequenzen des Triphenylmethyls die Kombinationsfrequenzen ab und zählt 15 Valenzfrequenzen der CH-Bindungen hinzu, welche um die 3000 cm⁻¹ gruppiert sind und nicht aufgelöst werden können, so resultieren 33 infrarot-aktive Frequenzen, eine Zahl, welche den berechneten Zahlen der Molekel-formen 4 und 5 der Tabelle 1 (29 N. F.) am nächsten sind. Demnach bildet das Triphenyl-methyl eine flächenhafte Molekel in bezug auf die Lage der drei Valenzen um das zentrale C-Atom. Sowohl die pyramidalen Formen, wie auch das propellerartige Modell Nr. 6 erscheinen, wegen der viel höheren Zahl der zu erwartenden infrarot-aktiven Normal-frequenzen, ausgeschlossen. Hingegen kann auf Grund dieses Verfahrens nicht zwischen den Formen 4 und 5 entschieden werden, d. h. ob die Phenylkerne auf der h-Ebene liegen oder senkrecht dazu, weil beide die gleiche Zahl der infrarot-aktiven Normalfrequenzen (29) aufweisen. Wohl wäre eine Entscheidung auf Grund der Zahl der inaktiven N. F. (14 und 10) möglich, wenn man sie zur Beobachtung bringen könnte.

Bekanntlich verknüpft die Resonanztheorie bzw. die mesomere Auffassung der ungesättigten Verbindungen die Spaltungstendenz der Hexaaryläthane in freie Radikale mit der stereochemischen Struktur der freien Radikale selbst. Diese Verknüpfung geschieht da-durch, dass die maximale Resonanzwirkung unter den π -Elektronen nur dann zustande kommt, wenn diese Elektronen und die daran ge-

knüpften Atomgruppen in einer Ebene liegen. Die Einstellung der Raumformel 4 (Tab. 1) wäre somit mit Energiegewinn verknüpft. Es lässt sich jedoch mit Hilfe der *Pauling'schen* Atomabstände ein vollständig flaches, trigonales Triphenylmethyl nicht konstruieren, weil die ortho-ständigen Wasserstoffatome sich stark stören. Wie bereits früher auseinandergesetzt, gäbe es zwei Möglichkeiten, um dieser sterischen Hinderung aus dem Wege zu gehen. Entweder durch Drehung der Phenylkerne um die para-Achsen, wodurch eine propellerartige Molekel entstehen würde, oder durch Vergrößerung des Abstandes zwischen dem zentralen Kohlenstoffatom und den Phenylkernen um 0,15 Å. Die propellerartige Molekel erscheint nun nach dieser Untersuchung sehr unwahrscheinlich, weil nicht weniger als 20 Normalfrequenzen noch zu den festgestellten hätten beobachtet werden müssen.

Eine Überschlagsrechnung zeigt, dass die Schwingungsamplitude am absoluten Nullpunkt 0,06 Å beträgt, und dass sie gemäss der Formel

$$a = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{h \cdot L}{\omega \cdot \mu \cdot c}}$$

bereits bei gewöhnlicher Temperatur durch die Aufnahme von einem einzigen Schwingungsquantum den Betrag von 0,1 Å übersteigt. In der Formel bedeuten h die *Planck'sche* Konstante, L die *Loschmidt'sche* Zahl, ω die Schwingungsfrequenz in cm^{-1} , μ die reduzierten Massen und c die Lichtgeschwindigkeit¹⁾. Eine Vergrößerung des gewöhnlichen C-C-Abstandes um 0,15 Å wäre möglich. Die dazu erforderliche Energie wird mit Hilfe der bekannten Kraftkonstanten berechnet. Nimmt man für die Schwingungsfrequenz ω den Wert von 1485 cm^{-1} und für die Kraftkonstante den Wert von $4,5 \cdot 10^5 \text{ Dyn/cm}$ an, so errechnet sich die Energie, welche erforderlich ist, um eine C-C-Bindung um den Betrag von 0,15 Å zu dehnen, zu 7,3 kcal/Mol. Da bei der Spaltung des Hexaphenyläthans zwei Triphenylmethyle entstehen, und somit im ganzen 6 Bindungen gedehnt werden müssen, würde die dazu erforderliche Energie 43,8 kcal. ausmachen. Dieser Betrag kann durch die Resonanzenergie des freien Radikals, das ist die Differenz der Resonanzenergie zweier Molekel des freien Radikals, von der Resonanzenergie einer Molekel Hexaphenyläthan gedeckt werden, weil diese nach *Pauling*²⁾ 80 kcal. beträgt.

Die besprochene Abstandsvergrößerung bedeutet für die Molekel eine neue Gleichgewichtslage, bei welcher die Bindungskonstante zwischen dem zentralen Kohlenstoffatom und dem Phenylkern vermindert sein müsste. Die entsprechende Schwingungsfrequenz muss somit beim freien Radikal gegenüber dem undissoziierten Hexaphenyläthan nach kleineren Werten verschoben sein. Um aber in der Viel-

¹⁾ K. Kohlrusch, Ramanspektren, S. 11 (1943).

²⁾ G. W. Wheland, The Theory of Resonance, S. 195 (1944).

falt der beobachteten Linien mit Sicherheit diese C-Phenylschwingung herauszufinden, wäre eine Messung mit den Isotopen C_{14} notwendig.

Schlussfolgerungen. Betrachtet man in der Tabelle 1 die Anzahl der Normalfrequenzen der verschiedenen raumisomeren Molekel-formen im Verein mit den experimentell festgestellten Zahlen, so fällt es auf, dass bei gleichbleibender Gesamtzahl von Normalfrequenzen, eine Bedingung, welche bei diesen isomeren Molekeln erfüllt ist, diejenigen Molekel-formen, welche die geringste Zahl von infrarot-aktiven und *Raman*-aktiven und die grösste Zahl von inaktiven Normal-frequenzen besitzen, bevorzugt auftreten. Man geht daher nicht fehl in der Annahme, dass unter Raumisomeren die Formen mit der grössten Zahl von inaktiven und der kleinsten Zahl von aktiven Normalschwingungen die energieärmsten und somit die stabilsten sein müssen.

Diese Folgerung lässt sich in der Tat an Hand eines Vergleiches der Zahl und Art der Normalschwingungen von cis-trans-Isomeren vom Typus des Dichloräthylens mit den Verbrennungswärmen, welche als ein Mass ihres Energieinhaltes angesehen werden können, prüfen. Die Zahlenwerte sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.

Nr.	HXC = CXH Molekel-form	Symmetr.- Gruppe	Gesamt- zahl der N.F.	Infrarot- akt. N.F.	<i>Raman</i> - akt. N.F.	Inakt. N.F.
1.	cis-Form	C_{2v}	12	10	12	0
	trans-Form	C_{2h}	12	6	6	0

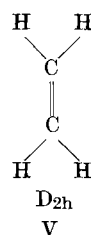
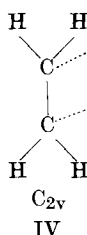
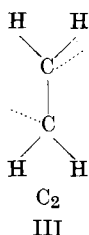
Verbrennungswärmen von cis- und trans-Isomeren in kcal/Mol.

1. Maleinsäure, cis-Form 326,1; Fumarsäure, trans-Form 320,0.
2. Cyclopentan-diol, cis-Form 695,2; trans-Form 693,3.
3. Methylcyclopentan-diol, cis-Form 846,5; trans-Form 844,2.
4. Dimethylbernsteinsäure, cis-Form 672,7; trans-Form 671,2.
5. Diäthylbernsteinsäure, cis-Form 987,0; trans-Form 985,3.
6. Dekahydro-naphtalin, cis-Form 1499,9; trans-Form 1495,2.

Man sieht aus dem Vergleich, dass die cis-Formen, welche eine grössere Zahl von infraroten und *Raman*-aktiven Normalfrequenzen als die trans-Formen besitzen, auch einen grösseren Wert der Verbrennungswärme aufweisen. Dieselbe Gesetzmässigkeit lässt sich bei den o-, m-, p-Isomeren feststellen, soweit die spärlich bekannten Verbrennungsdaten einen Vergleich erlauben.

Das hier behandelte Problem der Struktur des Triphenylmethyls und die Beweisführung seines sterischen Baues an Hand der Zahl der infrarot-aktiven Normalschwingungen kann durch folgende Analogie-betrachtung an der Äthylenmolekel illustriert und bekräftigt werden. Entfernt man aus einer Äthanmolekel zwei Wasserstoffatome derart, dass die Valenzen in den ursprünglich durch die zwei Tetraeder

gegebenen Richtungen verbleiben, so ergeben sich zwei Formen des Äthylens mit biradikalem Charakter, eine mit der Symmetriegruppe C_2 und eine mit C_{2v} , je nach der Stellung der zwei freien Valenzen



zueinander (Formeln III und IV). Die Äthylenmolekel verharrt jedoch nicht in dieser Lage, sondern durch Aufrichtung der CH-Valenzrichtungen verlässt sie die tetraedrische Anordnung und geht in eine flächenhafte Anordnung, der Symmetriegruppe D_{2h} , über, bei welcher die zwei Elektronen als π -Elektronen der ganzen Molekel angehören. Mit diesem Übergang in die experimentell gesicherte Form D_{2h} des Äthylens geht jedoch, wie aus der Tabelle 5 hervorgeht, eine Verminderung der Zahl der aktiven und eine Vergrösserung der Zahl der inaktiven Normalfrequenzen parallel.

Tabelle 5.

Nr.	Molekelform	Symmetr.-Gruppe	Gesamtzahl der N.F.	Infrarot-akt. N.F.	Raman-akt. N.F.	Inakt. N.F.
1.	Äthylen, biradikale Form wie in III.	C_2	12	12	12	0
2.	Äthylen, biradikale Form wie in IV.	C_{2v}	12	9	12	0
3.	Äthylen mit Doppelbindung wie in V.	D_{2h}	12	5	6	1

In analoger Weise geht das pyramidale Triphenylmethyl in das trigonale flächenhafte über, wobei das einsame Elektron sich über die ganze Molekel verteilt¹⁾, und dieser Übergang ist mit einer Verminderung der Zahl der aktiven und einer Erhöhung der Zahl der inaktiven Normalfrequenzen verbunden. Es erscheint berechtigt, den Schluss zu ziehen, dass die Molekeln bei ihrem sterischen Aufbau diejenigen Formen bevorzugen, bei welchen eine möglichst grosse Anzahl von inaktiven Schwingungen vorherrscht, d. h. dass die Molekeln das Bestreben haben, ihr Dipolmoment und ihre Polarisierbarkeit bei der Ausführung der Schwingungen möglichst konstant zu halten.

¹⁾ Vgl. die Dipolmomentmessungen der freien Radikale, l. c.

Ich möchte Herrn Prof. *L. Ruzicka* für die mir in seinem Institut gewährte Gastfreundschaft auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen. Herrn Dr. *Hs. H. Günthard* verdanke ich einige Hinweise bei der Aufnahme der ultraroten Spektren.

Zusammenfassung.

Es wurde die Anzahl der Normalfrequenzen für Triphenylmethan, Hexaphenyläthan und das freie Triphenylmethyl-Radikal für spezielle Lagen der Phenylkerne, bei ebenen und pyramidalen Formen berechnet und mit der Zahl der zwischen 650 und 3400 cm^{-1} gemessenen Infrarot-Absorptionsmaxima verglichen. Für das Triphenylmethyl-Radikal ergibt sich die ebene Form als wahrscheinlichste Struktur. Es wird abgeleitet, dass unter Raumisomeren diejenigen, welche die kleinste Zahl von infraroten und *Raman*-aktiven einerseits und andererseits die grösste Zahl an inaktiven Normalschwingungen besitzen, die energetisch ärmsten und somit die stabilsten sind.

Laboratorium für organische Chemie
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

122. Über lokalanästhetisch wirksame basische Ester und Amide verschiedener Alkoxy-amino-benzoesäuren

von J. Büchi, Elisabeth Stünzi¹⁾, M. Flury²⁾, R. Hirt, P. Labhart und L. Ragaz.

(16. IV. 51.)

A. Einleitung.

Seit der Entdeckung des Novocains (I)³⁾ sind viele Substitutionsprodukte der p-Aminobenzoesäureester auf ihre lokalanästhetische Wirksamkeit untersucht worden. Da das mässig wirksame Novocain einerseits zu den ungiftigsten Lokalanästhetika gehört, und andererseits das Percain (IV)⁴⁾ das am stärksten wirksame, jedoch wesentlich giftigere Mittel ist, versuchten wir durch Einführung einer Butoxy-Gruppe in meta-Stellung des Novocain-Benzolkerns (VI) die Vorzüge der beiden Arzneimittel, d. h. starke Wirkung und geringe Toxizität zu vereinigen. *Wojahn*⁵⁾ war bereits durch Ersatz der Säureamid-Brücke in der Percain-Molekel durch eine Ester-Funktion zu einer lokalanästhetisch wirksamen Verbindung gelangt (V). Das

¹⁾ *E. Stünzi*, Darstellung von p-Amino-m-alkoxybenzoesäure-Derivaten mit lokalanästhetischer Wirkung. Diss. ETH., Zürich 1950.

²⁾ *M. Flury*, Die Synthese einiger tuberkulostatisch wirksamer Derivate der p-Aminosalicylsäure. Diss. ETH., Zürich (im Druck).

³⁾ *Einhorn*, D. Med. Wschr. **31**, 1667 (1905).

⁴⁾ *Miescher*, Helv. **15**, 163 (1932).

⁵⁾ *Wojahn*, Arch. Pharm. **274**, 83 (1936).