

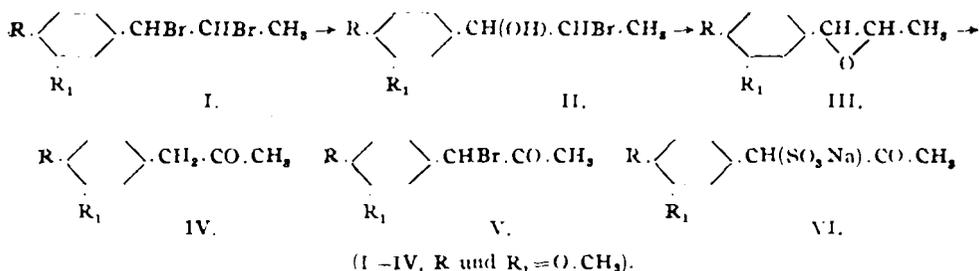
19. Anton v. Wacek: Über die Synthese von Modellsubstanzen für die Ligninsulfonsäuren, III. Mitteil.: Synthese von Veratryl-aceton (3,4-Dimethoxy-phenylaceton) und Guajacylaceton (4-Oxy-3-methoxy-phenylaceton) und deren  $\alpha$ -Sulfonsäuren\*).

[Aus d. I. Chem. Laborat. d. Universität Wien, Organ. Abteil. u. Abteil. f. Chemie d. Holzes.]

(Eingegangen am 13. Dezember 1943.)

Vor kurzem haben wir über die Synthese<sup>1)</sup> der  $\alpha$ -Phenyl-aceton- $\alpha$ -sulfonsäure und deren Oxydation<sup>2)</sup> mit Nitrobenzol und Natronlauge berichtet. Da in den Ligninbausteinen kein Phenyl-, sondern ein Guajacyl- bzw. in methylierten Produkten ein Veratrylkern anzunehmen ist, war das Verhalten solcher substituierter Verbindungen, und zwar aus zwei Gründen, besonders interessant. Erstens ist ein freies phenolisches Hydroxyl in *p*-Stellung zur Seitenkette auf die Reaktionsfähigkeit der dem Kern benachbarten Methylengruppe sicherlich von großem Einfluß. Zweitens aber war bei Oxydation einer solchen Guajacylverbindung in gleicher Weise wie auch bei Ligninsulfonsäuren als Aldehyd Vanillin zu erwarten. Dieses ist gegen eine weitere Veränderung (Cannizzaro) wesentlich beständiger als Benzaldehyd, daher leicht faßbar und damit ein Einblick in den Oxydationsmechanismus der Seitenkette möglich.

Veratrylaceton ist eine schon lange bekannte Verbindung. Sie wurde von C. Mannich und W. Jacobsohn<sup>3)</sup> auf dem Wege: Isoeugenolmethyläther-dibromid  $\rightarrow$   $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -brom-dihydroisoeugenol-methyläther  $\rightarrow$  Oxyd des Isoeugenolmethyläthers  $\rightarrow$  Veratrylaceton erhalten.



Während die zweite Stufe (Bromhydrin) und die dritte Stufe (Oxyd) der Reaktionsfolge glatt verlaufen, ergaben sich bei der Bromierung und bei der Umlagerung des Oxyds in das Keton Schwierigkeiten und schlechte Ausbeuten. Für die Herstellung des Bromhydrins ist weitgehend reines Dibromid nötig. Bei der Anlagerung von Brom an die Doppelbindung entstehen, wie Fr. Boedeker und H. Volk<sup>4)</sup> feststellten, gleichgültig von welcher Form des Isoeugenolmethyläthers ausgegangen wird, immer die beiden stereoisomeren Dibromide nebeneinander. Außerdem enthalten die im Handel erhältlichen Isoeugenole meist noch etwas Eugenol<sup>4)</sup>, und neben

\*) Herrn. Professor Dr. Adolf Franke zum 70. Geburtstag gewidmet.

<sup>1)</sup> A. v. Wacek, K. Kratzl u. A. v. Bezar, B. 75, 1348 [1942].

<sup>2)</sup> A. v. Wacek u. K. Kratzl, Cellulosechem. 20, 108 [1942].

<sup>3)</sup> B. 48, 193 [1910].

<sup>4)</sup> B. 64, 61 [1931].

Bromanlagerung tritt auch leicht Kernbromierung ein<sup>5)</sup>. Dies dürfte der Grund sein, daß wir bei der Bromierung unter verschiedenen Bedingungen (verschiedene Lösungsmittel, Kühlung, starke Verdünnung<sup>5)</sup> <sup>6)</sup>) immer neben dem kristallisierten Dibromid einen beträchtlichen Anteil eines zähen Öles erhielten, der eine Gewinnung des reinen Dibromids verlustreich gestaltet. Aus dem zur Verfügung stehenden käuflichen Isoeugenolmethyläther, aus methyliertem Handels-Isoeugenol und aus methyliertem Isoeugenol, das durch Umlagerung von käuflichem Eugenol hergestellt wurde, konnten jedenfalls in keinem Fall die in der Literatur teilweise angegebenen Ausbeuten von 80—90% an Dibromid erhalten werden, sondern an umkristallisiertem Produkt nur gegen 50%.

Bei der Umlagerung des Oxyds zum Keton, die trotz vorsichtigen Arbeitens<sup>7)</sup> unter Ausschluß von Säurespuren auch bei Vakuumdestillation leicht von selbst und äußerst stürmisch erfolgt<sup>5)</sup>, treten Nebenreaktionen auf, die zu hochmolekularen Produkten führen und die Ausbeute sehr wechselnd gestalten. Für die präparative Herstellung größerer Mengen kernsubstituierter Phenylacetone war daher ein anderes Verfahren wünschenswert. Für die Herstellung des Guajacylacetons kommt die geschilderte Bildungsweise nicht in Betracht, da schon das Dibromid des Isoeugenols eine äußerst unbeständige Verbindung darstellt und der weitere Weg bei freier oder nur veresterter Phenolgruppe voraussichtlich noch größere Schwierigkeiten bereiten würde. Das Guajacylacetone ist erst ganz kürzlich von Freudenberg und H. Richtzenhain<sup>8)</sup> dargestellt worden, und zwar ebenfalls durch Umlagerung aus dem Oxyd, das durch Einwirkung von Benzopersäure auf Isoeugenolacetat erhalten wurde.

Wir versuchten zu den Acetonen über die Glykole zu gelangen, da M. Tiffeneau<sup>9)</sup> beobachtet hatte, daß *symm.* Methyl-phenyl-glykol beim Erhitzen mit 20-proz. Schwefelsäure quantitativ in Phenylacetone übergeht. Die Anwendung dieser Reaktion führte auch bei den entsprechenden, sich vom methylierten bzw. acetylierten Isoeugenol ableitenden acetylierten Glykolen zum Ziele und gestattete die Gewinnung der kernsubstituierten Phenylacetone auf verhältnismäßig raschem Wege und in befriedigender Ausbeute. Die als Zwischenprodukte benötigten acetylierten Glykole können mit Bleitetraacetat nach Griegee<sup>10)</sup> leicht gewonnen werden. Ihre Isolierung ist für die weitere Verarbeitung nicht nötig, da beim Kochen mit 20-proz. Schwefelsäure unter gleichzeitiger Verseifung der Acetylgruppen gleich die Umlagerung in das Keton erfolgt, das mit Bisulfit aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt werden kann.

Die Methylengruppe der Phenylacetone ist leicht bromierbar, die Bromide des Veratryl- und des Guajacylacetons sind kristallisierte Verbindungen, die in ganz reinem Zustande eine Zeitlang haltbar sind. In der Reaktionsfähigkeit des eingeführten Broms zeigt sich aber ein deutlicher Unterschied, je nachdem ob die *p*-ständige Phenolgruppe veräthert oder verestert ist.

Die Überführung der Bromide in die Sulfonsäuren und deren Abtrennung über die Benzylthiuroniumsalze wurde in ähnlicher Weise wie früher<sup>1)</sup> vorgenommen (s. Versuchsteil). Durch Umsetzung des Bromids mit Kalium-

<sup>5)</sup> E. Mosettig u. I. Jovanovic, *Monatsh. Chem.* **53**, 54, 436 [1929].

<sup>6)</sup> Eiichi Funakubo, *B.* **74**, 837 [1941]. <sup>7)</sup> P. Hoering, *B.* **38**, 3479 [1905].

<sup>8)</sup> *B.* **76**, 1005 [1943]. <sup>9)</sup> *Compt. rend. Acad. Sciences* **142**, 1537 [1906].

<sup>10)</sup> R. Griegee, *A.* **481**, 302 [1930].

acetat in alkoholischer Lösung ist das  $\alpha$ -[4-Acetoxy-3-methoxy-phenyl]- $\alpha$ -acetoxy-aceton quantitativ erhältlich.

#### Beschreibung der Versuche.

Veratrylacetone (IV,  $R = R_1 = O.CH_3$ ): 200 g Isoeugenolmethyläther werden in 260 ccm Eisessig gelöst und in kleinen Anteilen 480 g Bleitetraacetat eingetragen<sup>10</sup>). Man erwärmt im Wasserbad auf 40°, hält die Temp. durch die Zugabe des Tetraacetats auf 50–55° und erwärmt am Schluß kurz auf 60°. Nach Abkühlung wird in 1 l Äther gegossen, das abgeschiedene, bald krystallin erstarrende Bleidiacetat abfiltriert, zerrieben und mit Äther nachgewaschen. Von der blaßgelben Ätherlösung werden im Wasserbad der Äther und dann im Vak. (bis 60°) die Essigsäure abdestilliert. Das verbliebene viscosa Öl (etwa 290 g) wird mit 800 ccm 20-proz. Schwefelsäure 2 Std. unter Rückfluß gekocht, wobei es sich orange färbt und sich noch etwas Bleisulfat abscheidet. Nach Abkühlung wird in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen, dann mit verd. Natronlauge und noch einmal mit Wasser gewaschen. Mit kalt gesättigter Natriumbisulfatlösung geschüttelt, scheidet sich nach einiger Zeit die Bisulfatverbindung des Ketons feinkrystallin ab. Diese läßt sich sehr schlecht filtrieren. Sie wird mit etwa 4 l Wasser gerade wieder gelöst, die Lösung erwärmt und Natronlauge zugesetzt, bis sich keine Trübung mehr zeigt. Nach einigem Erwärmen scheidet sich das Keton ölig ab. In Äther aufgenommen, getrocknet und im Vak. destilliert: Sdp.<sub>10</sub> 159 bis 163°. Ausb. 80 g (37% der Theorie).

Guajacylacetone-acetat (IV,  $R = O.CO.CH_3$ ,  $R_1 = O.CH_3$ ): 200 g Isoeugenol (man kann unbedenklich das bei der Acetylierung von Isoeugenol anfallende Gemisch von festem und flüssigem Acetat verwenden) werden in 700 ccm Eisessig bei 60° gelöst. Dann wird das Bleitetraacetat in kleinen Anteilen eingetragen. Nach einiger Zeit setzt eine lebhaftere Reaktion ein, wobei unter Aufhellung der orangefarbenen Lösung und schwacher Gasentwicklung die Temp. auf 105–110° steigt. Nachdem alles Tetraacetat eingetragen und gelöst ist, wird abkühlen gelassen, wobei die Flüssigkeit sich wieder dunkler färbt. Nach der in gleicher Weise wie bei der Veratrylacetoneherstellung erfolgten Abtrennung des Bleidiacetats und Entfernung des Äthers und der Essigsäure verbleibt ein viscosa Öl (270 g), das wie oben mit 600 ccm 20-proz. Schwefelsäure, aber nur 20–25 Min. vom Beginn des Kochens an gerechnet, unter lebhaftem Rühren am Rückflußkühler gekocht wird. Nach rascher Abkühlung wird in Äther aufgenommen, mit Wasser, 10-proz. Bicarbonatlösung und wieder mit Wasser gewaschen. Das Guajacylacetone kann wohl mit Bisulfat ausgeschüttelt werden, doch bildet sich die Bisulfatverbindung des freien Phenolketons, solange es nicht rein ist, ziemlich schwer. Man entfernt daher besser den Äther und dann im Vak. das Wasser und acetyliert die Phenolgruppe im trocknen Öl wieder, besonders wenn man, wie im vorliegenden Fall, zur Weiterverarbeitung die Acetylverbindung sowieso benötigt. Zu diesem Zweck wird das Öl (133 g) in 100 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und langsam mit 78 g Pyridin versetzt, wobei die Temp. auf 60–70° ansteigt. Nach einigen Std. wird in Wasser gegossen, in Äther aufgenommen, mit verd. Salzsäure, Wasser, 10-proz. Natriumbicarbonatlösung und kurz mit sehr verd. Natronlauge und Wasser gewaschen. Bei Schütteln mit kalt gesättigter Bisulfatlösung scheidet sich erst nach längerer Zeit die gut filtrierbare Bisulfatverbindung des Ketons ab. Die Behandlung

mit Bisulfitlösung wird wiederholt (2—3-mal), bis keine Abscheidung mehr erfolgt, die Bisulfitverbindung mit Äther nachgewaschen.

Die Bisulfitverbindung muß, um die Acetylverbindung nicht zu verseifen, vorsichtig zersetzt werden, indem man in Wasser warm löst und auf dem Wasserbad nach Zusatz von 11 ccm konz. Schwefelsäure + 22 ccm Wasser auf 100 g Bisulfitverbindung einen lebhaften Luftstrom durch die Lösung leitet. Nach einiger Zeit scheidet sich das Guajacylaceton-acetat als gelbes Öl ab. Nach Abkühlung wird in Äther aufgenommen, die Ätherlösung mit 10-proz. Natriumbicarbonatlösung und schließlich rasch mit sehr verd. Lauge gewaschen, getrocknet und nach Entfernung des Äthers im Vak. destilliert. Sdp.<sub>10</sub> 181—183°, Sdp.<sub>12</sub> 188—190°. Das übergelassene Öl ist fast farblos und erstarrt nach einiger Zeit oder besser nach Impfen zu einer harten, weißen Krystallmasse. Aus Äther oder viel Petroläther Schmp. 45—47°. Ausb. 43 g (20% d. Theorie).

$C_{13}H_{14}O_4$ . Ber. C 64.82, H 6.35. Gef. C 64.80, 64.72, H 6.53, 6.51.

$\alpha$ -Veratryl- $\alpha$ -brom-aceton (V, R = R<sub>1</sub> = O.CH<sub>3</sub>): Nach verschiedenen Versuchen erwies sich nur die Bromierung in Äther als gangbar. Zu 10 g Veratrylaceton werden in 100 ccm Äther 8.4 g Brom zugetropft. Die ersten Tropfen werden nach einigem Schütteln entfärbt, später tritt sofort Entfärbung ein. Die Ätherlösung des Bromids wird mit Wasser gewaschen und der Äther bei gewöhnl. Temp. abgeblasen. Das verbliebene gelbe Öl erstarrt beim Anreiben zum großen Teil. Nach Abpressen auf Ton, Verreiben des Rückstands mit Petroläther und Absaugen erhält man ein blaßgelbes Krystallpulver. Aus Petroläther (Tierkohle, Kühlung mit Eis-Kochsalz) weiße Krystalle, Schmp. 84.5—86°. Verfärbt sich bald an der Luft.

$\alpha$ -Acetylguajacyl- $\alpha$ -brom-aceton (V, R = O.CO.CH<sub>3</sub>, R<sub>1</sub> = O.CH<sub>3</sub>): Zu 10 g Guajacylaceton-acetat in 100 ccm Äther werden 7.5 g Brom wie beschrieben zutropfen gelassen. Bei Eingießen in Wasser krystallisiert öfter schon ein Teil des Bromids, das in Äther schwer löslich ist, aus. Nach Auswaschen der Bromwasserstoffsäure wird der größte Teil des Äthers abgeblasen und der ausgefallene Krystallbrei mit etwas Äther nachgewaschen. Ausb. 85% der Theorie. Krystalle aus Alkohol. Schmp. 100—101°.

$C_{13}H_{13}O_4Br$ . Ber. C 47.84, H 4.35. Gef. C 47.55, 47.51, H 4.39, 4.23.

$\alpha$ -Veratryl-aceton- $\alpha$ -sulfonsäure (VI, R = R<sub>1</sub> = O.CH<sub>3</sub>): 10 g  $\alpha$ -Veratryl- $\alpha$ -brom-aceton werden mit einer Lösung von 5 g wasserfreiem Natriumsulfit in 30 ccm Wasser am Rückflußkühler gekocht. Nach 15 Min. ist alles bis auf Spuren von Verunreinigungen gelöst. Nach Filtration wird mit einer Benzylthiuroniumhydrochloridlösung (10-proz.) versetzt. Die Abscheidung krystallisiert nach einiger Zeit bei öfterem Reiben oder sofort bei Impfung. Zur Analyse 2-mal aus Alkohol (1-mal mit Tierkohle) umkrystallisiert. Schmp. 165—167°.

$C_{19}H_{14}O_6N_2S_2$ . Ber. C 51.78, H 5.49. Gef. C 51.94, 51.74, H 5.65, 5.60.

$\alpha$ -Guajacyl-aceton- $\alpha$ -sulfonsäure (VI, R = O.CO.CH<sub>3</sub>, R<sub>1</sub> = O.CH<sub>3</sub>): Bei der Umsetzung der entsprechenden Bromverbindung des Guajacylaceton-acetats mit Natriumsulfit trat keine vollkommene Lösung des Bromids in der Natriumsulfitlösung ein, sondern ein beträchtlicher ölgiger Anteil (60% des Bromids) verblieb. Dieser wurde in Äther aufgenommen. Er war phenolischer Natur, ging bei Sdp.<sub>10</sub> 171—172° fast farblos über und

erwies sich als Guajacylacetone. Nach Acetylierung wurde daraus wieder Guajacylacetone-acetat (Mischschmelzpunkt) erhalten. Es war also bei der Kochung mit Sulfit nicht nur eine Verseifung der Acetylgruppen, sondern auch eine Abspaltung des Broms eingetreten. Das Guajacylacetone verhält sich hier so wie das unsubstituierte Phenylacetone. Im Gegensatz zu dem *p*-ständig verätherten Derivat ist bei dem veresterten oder dem unsubstituierten offenbar die Austauschgeschwindigkeit des Broms gegen Wasserstoff im Verhältnis zur Umsetzung mit Sulfit wesentlich gesteigert. Die Abspaltung der Acetylgruppe erschwert die Aufarbeitung des zur Sulfonsäure umgesetzten Anteiles, da das Acetat des Benzylthiuroniums ebenfalls schwer löslich ist und die Trennung des Gemisches von Benzylthiuroniumsalzen verlustreich ist. Das Benzylthiuroniumacetat scheidet sich allerdings zuerst ab, ist aber mit dem Benzylthiuroniumsalz der Sulfonsäure schon teilweise vermengt, ist zuerst ölig und erstarrt erst nach einiger Zeit. Es ist in Alkohol schwerer löslich und läßt sich so abtrennen. Schmp. 142—143° unter Bräunung (Mischschmelzpunkt mit synthet. Acetat unverändert). Aus der Mutterlauge der Fällung krystallisiert nach längerem Stehenlassen ein zweites Benzylthiuroniumsalz vom Schmp. 147—149° (farblos und klar), das sich als das der  $\alpha$ -Guajacyl-aceton- $\alpha$ -sulfonsäure erwies. Dasselbe Salz kann man nach Einengen, Ausfällen mit Äther und mehrmaligem Umkrystallisieren auch aus der alkohol. Mutterlauge gewinnen. Zum Umkrystallisieren löst man in Alkohol, in dem das Salz leicht löslich ist und fügt zur warmen Lösung Äther bis zur beginnenden Trübung. Beim Abkühlen erhält man dann die Verbindung schön krystallisiert und filtrierbar.

$C_{10}H_{10}O_6N_2S_2$ . Ber. C 50.62, H 5.20. Gef. C 50.59, 50.45, H 5.31, 5.20.

Um die Abtrennung des Benzylthiuroniumsalzes zu erleichtern, verfährt man daher besser folgendermaßen: 41 g  $\alpha$ -Acetyl-guajacyl- $\alpha$ -bromacetone werden unter Rühren mit einer Lösung von 29,2 g wasserfreiem Natriumsulfit in 100 ccm Wasser  $2\frac{1}{2}$  Stdn. unter Rückfluß gekocht. Ungelöstes Öl (Guajacylacetone) wird in Äther aufgenommen (14 g, entsprechend 23,5 g Bromid), die wäbr. Lösung filtriert und mit Salzsäure angesäuert. Dann wird zur Entfernung von Essigsäure und Schwefliger Säure auf etwa  $\frac{1}{2}$  eingengt, mit Natronlauge neutralisiert und durch Zusatz von Alkohol die Hauptmenge des Kochsalzes entfernt. Nach Abdestillieren des Alkohols wird auf 100 ccm verdünnt, schließlich mit einer Benzylthiuroniumhydrochloridlösung wie üblich gefällt und das Salz umkrystallisiert. Das Benzylthiuroniumsalz fällt erst nach 1—2-tägig. Stehen aus.

Gewinnung der Natriumsalze aus den Benzylthiuroniumsalzen: Das Benzylthiuroniumsalz der Sulfonsäure wird in Wasser suspendiert, mit der ber. Menge Natronlauge versetzt und nach kurzem Schütteln die abgeschiedene Benzylthiuroniumbase in Äther aufgenommen, die wäbr. Lösung noch im Perforator erschöpfend ausgeäthert. Dann wird im Wasserbad zur Trockne eingedampft. Das Natriumsalz der Veratrylacetonsulfonsäure ist in Alkohol praktisch unlöslich, bei Zusatz einer Spur Wasser geht es in Lösung, fällt aber nicht mehr aus. In Wasser ist es äußerst leicht löslich, krystallisiert zwar, wenn es schon fast wasserfrei ist, läßt sich aber nicht umkrystallisieren. Mit etwas Alkohol gekocht, erhält man es schneeweiß und analysenrein. Es ist nicht hygroskopisch. Das Natriumsalz der Guajacylacetonsulfonsäure wurde durch Zusatz von 1 Mol. Natronlauge zu dem entsprechenden Benzylthiuroniumsalz gewonnen, da ein Vorversuch

mit 2 Mol. ergeben hatte, daß die phenolische Gruppe frei blieb. In Alkohol schwer löslich, mit einer Spur Wasser in der Hitze gerade gelöst, kristallisiert es beim Abkühlen rein weiß mit einem Mol. Krystallwasser aus. Beide Natriumsalze haben einen Zersetzungspunkt von 230—232°.

$C_{11}H_{13}O_6SNa$ . Ber. Na 7.76. Gef. Na 7.71.

$C_{10}H_{11}O_6SNa + 1H_2O$ . Ber. Na 7.66,  $H_2O$  6.0, S 10.68.  
Gef. „ 7.61, „ 6.25, „ 10.85.

$\alpha$ -Acetylguajacyl- $\alpha$ -acetoxy-aceton: 10 g Acetylguajacyl-acetonbromid wurden in Alkohol unter Erwärmung gelöst und eine alkoholische Lösung der ber. Menge Kaliumacetat zugefügt. Nach kurzem weiteren Erwärmen trübte sich die Lösung unter Abscheidung des Kaliumbromids. Aus der filtrierten alkohol. Lösung schied sich beim Abkühlen feine Nadeln aus. Ausb. quantitativ. Schmp. 95—96°.

$C_{14}H_{16}O_8$ . Ber. C 60.0, H 5.71. Gef. C 59.89, H 5.51.

Frl. G. Eisner sei auch an dieser Stelle für ihre fleißige und geschickte Mithilfe bei den Versuchen bestens gedankt.

## 20. Karl Burschkies: Über einige Cinnamoyl-oxycarbonsäure-chaulmoogryl- und hydnocarpylester und deren Bedeutung für die Chemotherapie der Lepra, V. Mitteilung\*).

[Aus d. Forschungsinstitut für Chemotherapie, Frankfurt a. M.]  
(Eingegangen am 10. November 1943.)

Zur Behandlung der Tuberkulose hat Landerer<sup>1)</sup> die Zimtsäure und deren Verbindungen, vornehmlich deren Ester herangezogen. Neben dem Styrcol, dem Zimtsäureguajacolester sowie dem Hetokresol, dem Zimtsäure-*m*-kresylester, wurden der Zimtsäure-*p*-methoxy-*m*-kresylester sowie der Zimtsäurethymolester wegen ihrer höheren baktericiden Wirkung vielfach verwandt.

In der letzten Zeit ist es jedoch um die Zimtsäuretherapie sehr still geworden. Dafür haben sich eine Reihe ungesättigter Fettsäuren, insbesondere cyclische Fettsäuren in Form ihrer Ester, wie der Benzylester der Gesamtfettsäuren des Chaulmoograöls (Antileprol Bayer) am tuberkulose-infizierten Meerschweinchen bewährt<sup>2)</sup>. Von klinischer Seite hat vor allem H. Alwens<sup>3)</sup> über eine günstige Behandlung der Lungentuberkulose mit Antileprol berichtet.

Chaulmoograpräparate finden nun vorwiegend in der Chemotherapie der Lepra mit Erfolg Anwendung. Sie sind auch heute noch die einzigen Verbindungen, die zur wirksamen Bekämpfung des Aussatzes herangezogen werden. Versuche, die Zimtsäure für die Chemotherapie der Lepra nutzbar zu machen, sind in den letzten Jahren von uns angestellt worden<sup>4)</sup>.

Durch Reduktion des von Engel-Bey in die Lepratherapie eingeführten Chaulmoograsäureäthylesters mit metallischem Natrium und absol. Alkohol,

\*) IV. Mitteil.: B. 78, 405 [1940].

1) Behandlung der Tuberkulose mit Zimtsäure, Leipzig 1898.

2) R. Prigge, Moderne Chemotherapie der Tuberkulose. I. Intern. Kongreß der Therap. Union, Bern 1937.

3) Beiträge Klin. Tuberkul. spezif. Tuberkul.-Forsch. 89, 711 [1937].

4) R. Kudicke, Med. Welt 1940 I, 30.