

SUMMARY

The preparation and properties of some new β -alkylamino-butyric anilides have been described and a summary report on some of their pharmacological properties is given. Two derivatives (the p-(carbo-n-butoxy)-anilides of β -diethylamino- and of β -(1-piperidino)-butyric acid = XVI and XVIII) show promise as very active local anaesthetics with low toxicities. One derivative (β -N-pyrrolidino-n-butyric acid anilide = XXVII) shows strong potentiation of the sedative properties of barbiturates.

Institut de thérapeutique, Ecole de Médecine,
Université, Genève
University of Illinois, 833 South Wood Street,
Chicago 12, Illinois, USA.

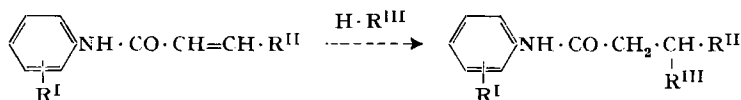
192. Über einige β -substituierte Fettsäureamide mit lokalanästhetischer Wirkung

5. Mitteilung

von A. E. Wilder Smith

(18. VI. 59)

In vier früheren Publikationen¹⁾²⁾³⁾ wurde über die Herstellung und über die pharmakologischen Eigenschaften einiger β -Alkylaminobuttersäureamide folgender allgemeiner Formel berichtet:



R^I = H, Alkoxy, NO_2 , NH_2 , F, Cl, Br, AlkOOC- ($\text{Alk} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , $i\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $i\text{-C}_4\text{H}_9$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$), $\text{CH}_3\text{CO-}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO-}$.

R^{II} = CH_3 , C_2H_5 oder $n\text{-C}_3\text{H}_7$.

R^{III} = $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, NC_5H_{10} (Piperidino), NC_6H_{12} (Methylpiperidino), NC_4H_8 (Pyrrolidino) oder $\text{NC}_4\text{H}_8\text{O}$ (Morpholino).

Diese Reihe ist in der vorliegenden Arbeit fortgesetzt worden, indem die basische Gruppe der Seitenkette (Diäthylamino, Piperidino usw.) durch die Morpholinogruppe ersetzt worden ist. Einige Versuche in dieser Richtung sind schon früher unternommen worden²⁾; da aber der Einfluss der Einführung der Morpholinogruppe auf die Pharmakologie dieser Reihe nicht einwandfrei hervorging, wurden die neuen Synthesen in Angriff genommen, um abschliessend diese Seite des Problems klarer abzugrenzen.

¹⁾ E. HOFSTETTER, *Nature* **170**, 980 (1952); E. HOFSTETTER & A. E. WILDER SMITH, *Helv.* **36**, 1698 (1953).

²⁾ A. E. WILDER SMITH & E. HOFSTETTER, *Helv.* **38**, 1085 (1955).

³⁾ A. E. WILDER SMITH, *Helv.* **42**, 1764 (1959).

Tabelle I. β -Substituierte Fettsäureamide $R_1 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH \cdot R_3$
 R_2

Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	Smp. (unkorr.)	Bruttoformel	Analysen		Ausbeute %	Umkrist. für Analyse aus
						Ber. %	Gef. %		
I			CH ₃	204–205° (Zers.)	C ₁₆ H ₂₂ O ₄ N ₂ ·HCl	C 56,06 H 6,76 N 8,17	C 56,04 H 6,82 N 8,13	24	CH ₃ OH/ (C ₂ H ₅) ₂ O
II			CH ₃	103–105°	C ₁₇ H ₂₄ O ₄ N ₂	C 63,72 H 7,55 N 8,74	C 63,75 H 7,68 N 8,74	98	C ₂ H ₅ OH
III			CH ₃	180–183°	C ₁₈ H ₂₆ O ₄ N ₂ ·HCl	C 58,29 H 7,34 N 7,55	C 58,19 H 7,27 N 7,60	68	CH ₃ OH/ (C ₂ H ₅) ₂ O
IV			CH ₃	213–214°	C ₁₈ H ₂₆ O ₄ N ₂ ·HCl	C 58,29 H 7,34 N 7,55	C 58,24 H 7,40 N 7,53	49	CH ₃ OH/ (C ₂ H ₅) ₂ O
V			CH ₃	81–83°	C ₁₉ H ₂₈ O ₄ N ₂	C 65,50 H 8,10 N 8,04	C 65,46 H 8,00 N 8,00	96	C ₂ H ₅ OH/ H ₂ O
VI			CH ₃	125–126°	C ₁₉ H ₂₈ O ₄ N ₂	C 65,50 H 8,10 N 8,04	C 65,55 H 8,19 N 8,10	92	C ₂ H ₅ OH/ H ₂ O
VII			CH ₃	148–150°	C ₁₅ H ₂₁ O ₂ N ₂ ·Cl	C 60,70 H 7,13 N 9,43	C 60,86 H 7,04 N 9,29	82	CH ₃ OH
VIII			CH ₃	81–83°	C ₁₅ H ₂₂ O ₃ N ₂ ·H ₂ O	C 60,80 H 8,17 N 9,45	C 60,96 H 8,21 N 9,37	71	C ₂ H ₅ OH/ H ₂ O

Tabelle I (Fortsetzung)

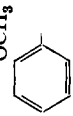
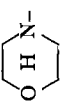
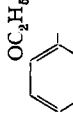
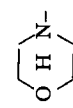
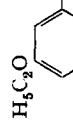
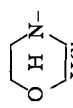
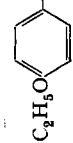
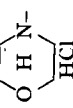
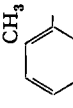
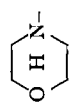

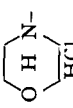
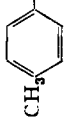
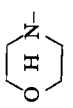
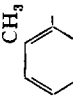
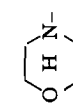


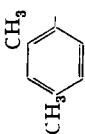

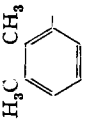

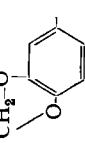

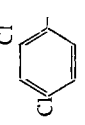

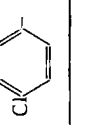

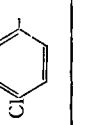

Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	Smp. (unkorr.)	Bruttoformel	Analysen			Ausbeute %	Umkrist. für Analyse aus
						Ber. %	Gef. %			
IX			CH ₃	111-112°	C ₁₈ H ₂₂ O ₃ N ₂	C 64,73 H 7,97 N 10,06	C 64,85 H 7,90 N 10,04	65	C ₂ H ₅ OH/ H ₂ O	
X			CH ₃	62-64°	C ₁₈ H ₂₄ O ₃ N ₂	C 65,74 H 8,28 N 9,58	C 65,86 H 8,26 N 9,47	92,5	CH ₃ OH/ H ₂ O	
XI			CH ₃	197-199°	C ₁₆ H ₂₄ O ₃ N ₂ ·HCl	C 58,42 H 7,66 N 8,52	C 58,60 H 7,75 N 8,40	93,5	CH ₃ OH/ (C ₂ H ₅) ₂ O	
XII			CH ₃	177-178°	C ₁₆ H ₂₄ O ₃ N ₂ ·HCl	C 58,42 H 7,66 N 8,52	C 58,56 H 7,79 N 8,43	60	CH ₃ OH/ (C ₂ H ₅) ₂ O	
XIII			CH ₃	98-99°	C ₁₈ H ₂₂ O ₂ N ₂	C 68,68 H 8,45 N 10,67	C 68,67 H 8,47 N 10,67	94	CH ₃ OH/ H ₂ O	
XIV			CH ₃	185-187°	C ₁₅ H ₂₂ O ₂ N ₂ ·HCl	C 60,29 H 7,76 N 9,37	C 60,40 H 7,92 N 9,52	87	CH ₃ OH/ (C ₂ H ₅) ₂ O	
XV			CH ₃	110-112°	C ₁₈ H ₂₂ O ₂ N ₂	C 68,68 H 8,45 N 10,67	C 68,83 H 8,47 N 10,59	75	CH ₃ OH/ H ₂ O	
XVI			CH ₃	182-185°	C ₁₆ H ₂₄ O ₂ N ₂	C 69,55 H 8,76 N 10,13	C 69,62 H 8,79 N 10,10	84	CH ₃ OH	

Tabelle I (Fortsetzung)

Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	Smp. (unkorr.)	Bruttoformel	Analysen		Ausbeute %	Umkrist. für Analyse aus
						Ber. %	Gef. %		
XVII			H	133-134°	C ₁₄ H ₂₀ O ₂ N ₂	C 67,71 H 8,12 N 11,28	C 67,84 H 8,06 N 11,38	93	CH ₃ OH/ H ₂ O
XVIII			CH ₃	109-111°	C ₁₈ H ₂₄ O ₂ N ₂	C 69,55 H 8,76 N 10,13	C 69,81 H 8,84 N 10,14	85,5	CH ₃ OH/ H ₂ O
XIX			CH ₃	206-208° (Zers.)	C ₁₈ H ₂₄ O ₂ N ₂ ·HCl	C 61,43 H 8,05 N 8,95	C 61,50 H 8,03 N 8,81	82	CH ₃ OH/ H ₂ O
XX			CH ₃	197-199°	C ₁₅ H ₂₀ O ₄ N ₂ ·HCl	C 54,79 H 6,44 N 8,52	C 54,98 H 6,60 N 8,41	40	CH ₃ OH/ (C ₂ H ₅) ₂ O
XXI			CH ₃	45-47°	C ₁₄ H ₁₈ ON ₂ Cl ₂	C 55,93 H 6,17 N 9,26	C 55,82 H 6,03 N 9,30	95	C ₂ H ₅ OH/ H ₂ O
XXII			CH ₃	95-97°	C ₁₄ H ₁₈ ON ₂ Cl	C 63,11 H 7,07 N 10,44	C 63,04 H 7,18 N 10,50	82,5	C ₂ H ₅ OH/ H ₂ O
XXIII			CH ₃						

siehe Helv. 38, 1087 (1955), Subst. XII

Der aromatische Rest wurde folgendermassen substituiert: o- und p-Methoxy, Carbomethoxy-, Carbäthoxy-, Carbo-iso-propoxy, Carbo-n-propoxy, Carbo-iso-butoxy, Carbo-n-butoxy, o-Methyl, m-Methyl, p-Methyl, o,o'-Dimethyl, o,m-Dimethyl, o,p-Dimethyl, o-Chlor-o'-methyl- und m,p-Methylendioxy. Die Herstellungsmethoden waren die in den früheren Publikationen angegebenen. Die crotonylsubstituierten Zwischenprodukte ($R \cdot NH \cdot CO \cdot CH=CH \cdot CH_3$) sind mit zwei Ausnahmen ($R = m,p$ -Methylendioxyphenyl- und o-Methyl, o'-chlorphenyl) in den vorhergehenden Publikationen beschrieben worden. Das in der Patentliteratur⁴⁾ bereits beschriebene o-Methyl-o'-chlor-Derivat schmolz bei 175–177°. Analysen der neuen basisch substituierten Fettsäureamide siehe Tab. I.

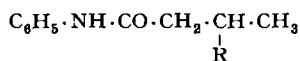
Das m,p-Methylendioxyanilin wurde nach der von PERKINS & ROBINSON verbesserten Methode⁵⁾ von MOUREN⁶⁾ hergestellt. Der auf diese Weise erhaltene Äther wurde in Eisessig mit konzentrierter Salpetersäure nitriert und die p-Nitromethylendioxy-Verbindung mit Sn und HCl reduziert. Das m,p-Methylendioxyanilin wurde mit Crotonylchlorid in Aceton in der Gegenwart von überschüssigem Natriumhydrogencarbonat zur Reaktion gebracht und ergab das Crotonylanilid in guter Ausbeute.

An dieser Stelle können die Resultate der vorhergehenden Mitteilungen und vorliegender Arbeit abschliessend zusammengefasst und verglichen werden.

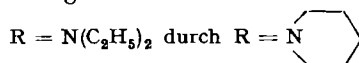
Der Einfluss des Austausches des basischen Teils der Molekel bei konstanter Grundstruktur auf die Pharmakologie ist aus den Tab. II und III ersichtlich.

Tab. III gibt einen Vergleich zwischen den pharmakologischen Eigenschaften von vier Hauptgruppen an, die etwas näher untersucht wurden.

Bei der Grundstruktur

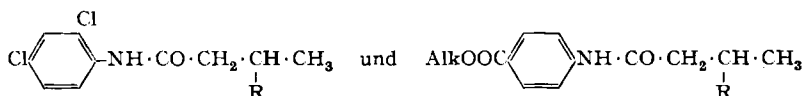


erfolgt eine geringe Verstärkung der lokalanästhetischen Wirkung, wenn

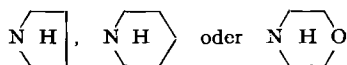


ersetzt wird. Dagegen bleibt die Stärke der Oberflächenanästhesie ungefähr gleich. Die Toxicitäten der Diäthylamino- und Morpholino-Derivate bleiben ungefähr gleich, während Substituierung durch Pyrrolidino- oder Piperidino-Reste die Toxicität herabsetzt. Die Gewebereizung bei allen 4 Verbindungen bleibt etwa gleich. Lösungen bis zu 4% bei pH 5 zeigen keine Reizung am Kaninchenohr.

Keine regelmässigen Effekte werden in den Grundstrukturen



beim Ersatz von $R = N(C_2H_5)_2$ durch



beobachtet. Substitution im Benzolkern durch Chlor oder Carbalkoxygruppen ergibt drei deutliche Effekte:

⁴⁾ H. P. Nr. 311 583 (CILAG).

⁵⁾ W. H. PERKINS, R. ROBINSON & F. THOMAS, J. chem. Soc. **95**, 1977 (1909).

⁶⁾ M. CH. MOUREN, Bull. Soc. chim. Paris [7] **15**, 654 (1896).

1. Die Infiltrations- und zum Teil auch die Oberflächenanästhesie werden heraufgesetzt. Je länger die aliphatische Kette der Alkoxygruppe (bis zu $n\text{-C}_3\text{H}_7$ und $n\text{-C}_4\text{H}_9$), desto stärker tritt dieser Effekt in Erscheinung.

Tabelle II. Übersicht über die pharmakologischen Eigenschaften der Amide der Tabelle I

Nr.	Oberflächenanästhesie am Meerschweinchenauge 1-proz. Lösung vgl. mit 1-proz. Kokainlösung	Infiltrationsanästhesie		LD ₅₀ akut s.c. an der Maus mg/kg	Reizung des Gewebes Kaninchenohr			
		Mit Adrenalin vgl. mit 1-proz. Xylokainlösung	Ohne Adrenalin vgl. mit 1-proz. Xylokainlösung		4-proz.	2-proz.	1-proz.	0,5-proz.
I	+	+	+	*	±	0	0	0
II	+	+	+	1950	++	+	±	0
III	+++	+++	+	>2000	*	+	±	0
IV	+	++++	++++	*	++	+	±	0
V	+	++++	++++	2300 (peros) 1000	*	+	±	0
VI	+	+++++	++++	1000	*	+	±	0
VII	++	+++	+		*	*	*	*
VIII	+	+	+	*	+	0	0	0
IX	+	+	+	*	*	*	*	*
X	+	+	+	*	*	*	*	*
XI	+	+	+	*	*	*	*	*
XII	+	+	+	*	*	*	*	*
XIII	+	++	+	775	0	0	0	0
XIV	+	+	+	*	*	*	*	*
XV	+	+	+	< 100	*	*	*	*
XVI	+	+++	+	375	0	0	0	0
XVII	+	+	+	*	*	*	*	*
XVIII	+	+	+	*	*	*	*	*
XIX	+	+	+	*	0	0	0	0
XX	+	+	+	*	*	*	*	*
XXI	+	+++	++	436 97 i. p.	++	+	+	0
XXII	+	+++	++	170	++	+	±	0
XXIII	+	+	+	350	++	+	±	0

Es bedeuten:

in Spalten 2, 3 und 4

* nicht geprüft

+ schwächer als

++ gleich stark

+++ stärker als

++++ ca. zehnmal stärker als Xylokain bzw. Kokain

in Spalten 6, 7, 8 und 9

0 keine Reizung

± sehr schwache Reizung

+ schwache Reizung

++ starke Reizung mit Ödembildung





+++ sehr starke Reizung mit Ödembildung

2. Die akute Toxicität wird im allgemeinen durch Chlorsubstituierung herauf- und durch Carbalkoxy-Substituierung herabgesetzt.

3. Chlor- und Carbalkoxy-Substituierung im Benzolkern setzt die Gewebeverträglichkeit herab.

Die Senkung der Toxicität durch p-Carbalkoxy-Substituierung im Benzolkern hängt möglicherweise damit zusammen, dass durch diese Substitution Derivate der p-Aminobenzoesäure entstehen, die als solche gewöhnlich eine geringe Toxicität aufweisen, während die entsprechenden p-Chlorbenzoesäuren bedeutend toxischer sind.

Tabelle III. *Pharmakologische Eigenschaften verschiedener substituierter Buttersäureanilide*

$C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot \underset{\text{R}}{CH} \cdot CH_3$	R = $N(C_2H_5)_2$	R = 	R = 	R = 
Infiltrationsanästhesie + Adrenalin (vgl. mit Xylökain + Adrenalin)	+	+	++	+
Oberflächenanästhesie (vgl. mit Kokain) . .	+	+	+	+
Toxicität s. c. akut an der Maus (mg/kg) . .	550	660	800	526
Gewebereizung, 1-proz. Lösung, Kaninchenohr	0	0	0	0
 $NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot \underset{\text{R}}{CH} \cdot CH_3$				
Infiltrationsanästhesie + Adrenalin (vgl. mit Xylökain + Adrenalin)	++++	++++	++++	+
Oberflächenanästhesie (vgl. mit Kokain) . .	+	++	+++	+
Toxicität s. c. akut an der Maus (mg/kg) . .	220	436	220	350
Gewebereizung, 1-proz. Lösung, Kaninchenohr	0	+	±	±
$p-C_2H_5OOC \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot \underset{\text{R}}{CH} \cdot CH_3$				
Infiltrationsanästhesie + Adrenalin (vgl. mit Xylökain + Adrenalin)	++	+	++	+
Oberflächenanästhesie (vgl. mit Kokain) . .	+	+	+	+
Toxicität s. c. akut an der Maus (mg/kg) . .	850	475	550	950
Gewebereizung, 1-proz. Lösung, Kaninchenohr	±	0	±	±
$n-C_4H_9OOC \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot \underset{\text{R}}{CH} \cdot CH_3$				
Infiltrationsanästhesie + Adrenalin (vgl. mit Xylökain + Adrenalin)	++++	+++	++	++++
Oberflächenanästhesie (vgl. mit Kokain) . .	++++	++	+++	+
Toxicität s. c. akut an der Maus (mg/kg) . .	850	525	930	1000
Gewebereizung, 1-proz. Lösung, Kaninchenohr	++	+	+	+

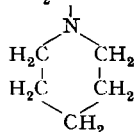
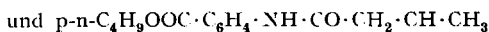
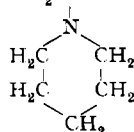
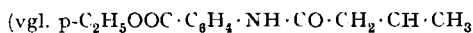
Es bedeuten: + schwächer als
 ++ gleich stark
 +++ stärker als
 ++++ ca. 10mal stärker als Xylökain bzw. Kokain
 0 keine Reizung des Gewebes
 ± sehr schwache Reizung des Gewebes
 + schwache Reizung des Gewebes
 ++ starke Reizung mit Ödembildung

p-Methylsubstitution verstärkt im allgemeinen die Lokalanästhesie ohne die Gewebereizung zu beeinflussen, aber die Toxicität wird erhöht. o, o'-Dimethylsubstitu-

tion steigert die Lokalanästhesie bei mässiger Zunahme der Toxizität, ohne aber die Gewebeverträglichkeit zu senken. 10–15-proz. Lösungen wurden am Kaninchenohr ohne weiteres vertragen (XVI).

Die Substitution vom Morpholinorest an Stelle des Diäthylaminorestes in der Lidokaingrundstruktur ergab im Gegensatz zu der gleichen Substitution in der jetzigen Struktur eine starke Senkung an lokalanästhetischer Wirkung (vgl. XVII).

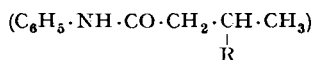
Die obigen Befunde gelten für Lokalanästhesie, Toxizität und Gewebereizung. Die Potenzierung der sedativen Wirkung der Barbiturate³⁾⁷⁾ durch die hier beschriebenen Lokalanästhetika befolgt andere Gesetzmässigkeiten. Substitution am Benzolkern scheint mit einigen Ausnahmen diese Potenzierung herabzusetzen



(vgl. 3)7)).

β -Diäthylamino-*n*-buttersäureanilid und β -Pyrrolidino-*n*-buttersäureanilid wurden auf diese potenzierende Eigenschaft etwas näher geprüft. Beide Derivate weisen ungefähr die gleiche lokalanästhetische Wirkung auf wie Prokain. In bezug auf Barbituratpotenzierung sind aber beide Substanzen bedeutend stärker als Prokain oder Lidokain. Wiederum sind Lidokain und β -Diäthylamino-*n*-buttersäure-*p*-carbomethoxyanilid⁷⁾ beide bedeutend stärkere Lokalanästhetika als β -Pyrrolidino-*n*-buttersäureanilid und β -Diäthylamino-*n*-buttersäureanilid, doch zeigen erstere eine bedeutend schwächere Potenzierung der Barbiturate als letztere, was unter Beweis stellt, dass die lokalanästhetischen Eigenschaften mit denen der Potenzierung nicht parallel laufen. Die Seitenkette, die die basische Gruppe trägt, ist bekanntlich für die Lokalanästhesie in erster Linie verantwortlich, wobei Substitution im Kern modifizierend wirkt. Der Amidorest wird für die zentrale Wirkung verantwortlich sein, obwohl Substanzen wie Prokain, die schwach aktiv sind, keine solche Gruppe enthalten.

Überraschenderweise ergibt die Einführung vom Diäthylamino- oder Pyrrolidino-rest an Stelle des Morpholinorestes in der Grundstruktur



eine bedeutende Senkung der Potenzierung der Barbiturate, während die Lokalanästhesie unverändert bleibt. (Korrektur zu Helv. 38, 1087 (1955), wo die Infiltrationsanästhesie von Nr. VI als 0 angegeben wird: statt 0 soll + gelesen werden.)

Die oberflächenanästhetische Wirkung und die relativ geringe Toxizität machen Verbindung V vom pharmakologischen Standpunkt aus interessant.

⁷⁾ A. E. WILDER SMITH, E. FROMMEL & RALPH W. MORRIS, J. Pharm. Pharmacol. (im Druck).

An dieser Stelle möchte ich Herrn Professor Dr. EDOUARD FROMMEL, Directeur de l'Institut de thérapeutique expérimentale, Ecole de Médecine, Genf, für seine freundliche Mitarbeit bei der pharmakologischen Untersuchung dieser Reihe verbindlichst danken. Der University of Illinois, Chicago, U.S.A., sei für die chemischen und pharmakologischen Laboratorien, die mir als Gastprofessor während des akademischen Jahres 1957/58 zur Verfügung gestellt wurden, sowie für ein Research Grant bestens gedankt. Herrn Dr. KURT EDER, Genf, sei für die Mikroanalysen verbindlichst gedankt.

SUMMARY

A further series of butyric acid amides has been synthesised in which the diethyl-amino, pyrrolidino and piperidino groups of previously reported syntheses have been substituted by morpholino groups. The influence of the various groups in the present and in previously reported derivatives on the pharmacology of the series is reported and summarised. The conditions necessary for maximum local anaesthesia and barbiturate potentiation are discussed.

Institut de thérapeutique expérimentale,
Ecole de Médecine, Genève
University of Illinois Professional Colleges,
833, South Wood Street, Chicago 12, Ill., U.S.A.

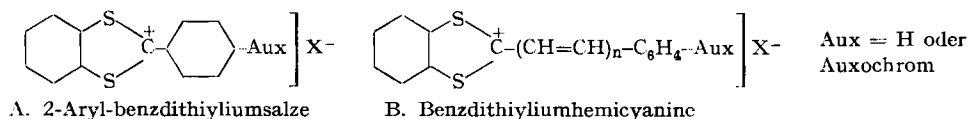
193. Über Benzdithyliumfarbstoffe II¹⁾

von L. Soder und R. Wizinger

Herrn Prof. PAUL KARRER in Verehrung und Dankbarkeit zugeeignet

(1. VII. 59)

In der ersten Mitteilung über Benzdithyliumfarbstoffe¹⁾ wurde die Synthese des symmetrischen Bis-[2-(5-methyl-1,3-benzdithylium)]-mono- und -trimethincyanins beschrieben. Wir haben nun auch die Darstellung unsymmetrischer Benzdithyliumcyanine, von Merocyaninen und Hemicyaninen dieser Reihe in Angriff genommen. In den folgenden Zeilen umreissen wir in einem knappen Überblick die Gruppe der Benzdithyliumhemicyanine. Diese kann man sich abgeleitet denken von den 2-Aryl-benzdithyliumsalzen A durch Einschlebung von Vinylgruppen B.



Wie in der ersten Mitteilung erwähnt, haben HURTLEY & SMILES²⁾ einige Verbindungen des Typus A dargestellt durch Kondensation von Benzoldithiol und Benzaldehyd, Anisaldehyd und p-Hydroxybenzaldehyd zu cyclischen Dithioacetalen und anschließende Oxydation mit Salpetersäure. In analoger Weise erhielten sie aus Zimtaldehyd das einfachste Hemicyanin des Typus B. Die Absorptionsmaxima wurden damals nicht ermittelt.

¹⁾ I: L. SODER & R. WIZINGER, *Helv.* **42**, 1733 (1959), siehe auch: Vorläufige Mitteilung, *Chimia* **12**, 79 (1958).

²⁾ W. R. HURTLEY & S. SMILES, *J. chem. Soc.* **1926**, 1821; **1927**, 534.