

3-Benzoylamino-*o*-phthalsäure (IV).

6 g benzoylierte 4-Methyl-2,3-dihydro-indol-carbonsäure-(3) wurden in zwei Portionen unter Rühren auf dem Wasserbade mit Kaliumpermanganat oxydiert und zwar in Gegenwart von Magnesiumsulfat, um die sehr leicht eintretende Verseifung der Benzoylgruppe zu verhindern. Im ganzen wurden 34 g Permanganat, welches in 3-proz. Lösung allmählich zufließ, verbraucht. Nach beendeter Oxydation wurde das Brauestein-Filtrat im Vakuum eingedampft. Beim Ansäuern fiel das Oxydationsprodukt in anfangs klebriger Form aus. Nach Verrühren mit Äther wurden daraus 2.5 g eines gelblichen Pulvers erhalten, welches aus der 6-fachen Menge etwa 40-proz. Acetons umgelöst wurde. Nach mehrstündigem Stehen krystallisierten glänzende Blättchen heraus (1.5 g), welche nach Trocknen im Exsiccator unter Aufschäumen bei 186–187° schmolzen.

0.1472 g Sbst.: 0.3408 g CO₂, 0.0477 g H₂O. — 0.1384 g Sbst.: 6.0 ccm N (22°, 766 mm).

C₁₃H₁₁O₅N. Ber. C 63.16, H 3.86, N 4.91. Gef. C 63.14, H 3.63, N 4.92.

0.1513 g Sbst. verbrauchten 10.5 ccm *n*₁₀-NaOH, ber. 10.6 ccm.

Zum Vergleich wurde, ausgehend vom α -Nitro-naphthalin, nach der Vorschrift von Beilstein und Kurbatow⁵⁾ *o*-Nitro-phthalsäure hergestellt. Diese wurde mit Zinn und Salzsäure zur *o*-Amino-phthalsäure reduziert⁶⁾. Durch Benzoylierung wurde daraus ein in glänzenden Blättchen krystallisierender Körper erhalten, welcher durch Schmp. und Mischprobe seine Übereinstimmung mit dem im vorstehenden beschriebenen, durch Abbau des 4-Methyl-indols erhaltenen Stoffe erwies.

458. Julius v. Braun und Hugo Kröper: Geruch und Konstitution (I. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 26. September 1929.)

Im Laufe der letzten Jahre wurden im hiesigen Institut vereinzelt, die Geruchs-Verhältnisse von Stoffen verschiedener Klassen berührende Beobachtungen gemacht¹⁾, die eine Vertiefung und einen Ausbau auf breiterer Grundlage verlockend erscheinen lassen: denn die bisher bekannten Zusammenhänge zwischen Geruch und Konstitution sind noch äußerst dürftig und enthalten wenig Gesetzmäßiges. Es ist zu hoffen, daß die Erweiterung von Einzelversuchen zu Reihen-Beobachtungen einen gewissen Fortschritt herbeiführen kann.

Für die im Folgenden beschriebenen Versuche, mit denen wir eine von solchen Beobachtungsreihen beginnen wollen, bildete den Ausgangspunkt die Feststellung²⁾, daß das *n*-Octyl-äthyl-keton (2), das uns kürzlich zum erstenmal gelungen ist, in völlig reiner Form zu erhalten, den rauten-artigen Geruch des isomeren *n*-Nonyl-methyl-ketons (1) wohl noch zeigt, aber in deutlich geschwächer, durch eine frucht-artige Nuance

⁵⁾ A. 202, 217 [1880].

⁶⁾ P. Onnertz, B. 34, 3746 [1901].

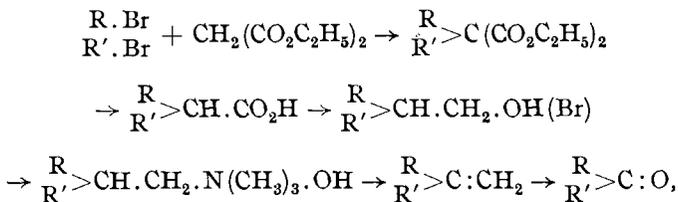
¹⁾ vergl. z. B. B. 56, 2268 [1923], 57, 373 [1924], 58, 2210 [1925], 59, 1999 [1926], 60, 2428 [1927], 62, 239, 1489 [1929]; A. 472, 65 [1929]. ²⁾ B. 62, 235 [1929].

verdünnter Weise. Wohl sind solche Geruchs-Unterschiede gelegentlich bei anderen Paaren von ähnlich isomeren Ketonen (z. B. $C_7H_{15} \cdot CO \cdot CH_3$ und $C_6H_{13} \cdot CO \cdot C_2H_5$, $C_8H_{17} \cdot CO \cdot CH_3$ und $C_6H_{13} \cdot CO \cdot C_3H_7$) wahrgenommen worden, unseres Wissens aber ist noch nie versucht worden, an einer längeren Reihe von Isomeren der Veränderung der Geruchs-Nuance nachzugehen. Um in unserem Fall diese Aufgabe zu lösen, war es nötig, den Ketonen 1 und 2 die isomeren 3, 4 und 5 in möglichst reiner Form zur Seite zu stellen und

- | | |
|--|--|
| 1. $C_9H_{19} \cdot CO \cdot CH_3$ (+15°). | 4. $C_6H_{13} \cdot CO \cdot C_4H_9$ (+2°). |
| 2. $C_8H_{17} \cdot CO \cdot C_2H_5$ (+12.5°). | 5. $C_5H_{11} \cdot CO \cdot C_5H_{11}$ (-3.5°). |
| 3. $C_7H_{15} \cdot CO \cdot C_3H_7$ (+4.5°). | |

zu ermitteln, welche Geruchs-Veränderung die Verschiebung des Carbonyls innerhalb der Elf-Kohlenstoff-Kette begleitet.

Das Keton 5 ist bereits seit langer Zeit bekannt³⁾ und, ausgehend von der *n*-Capronsäure, scheinbar leicht zugänglich; wir überzeugten uns, daß die bisher beschriebenen Präparate mit ihren um +15° angegebenen Schmelzpunkten sicher stark verunreinigt waren, und konnten durch entsprechende Reinigung die einheitliche Diamylverbindung fassen, deren Schmp. sich nunmehr in die homologe Reihe⁴⁾ gut einfügt. Auch das Keton 4 ist bereits in der Literatur verzeichnet: es ist⁵⁾ auf durchsichtigem Wege aus Önanthol und Magnesium-brombutyl und Oxydation des sekundären Alkohols erhalten worden. Seine Kenntnis war uns wichtig, denn sie erlaubte uns, die Frage zu prüfen, ob der beim Octyl-äthyl-keton früher eingeschlagene Weg, den wir auch für die Gewinnung von 3 wählen mußten, und der in zahlreichen Etappen verläuft:



im Endresultat zu einem einheitlichen Produkt führt. Das ist, wie wir am Keton 4 feststellen konnten, der Fall, und so unterliegt es keinem Zweifel, daß auch das mit Hilfe dieser Umsetzungen gewonnene *n*-Heptyl-*n*-propyl-keton einheitlich und rein ist.

Was nun die Geruchs-Verhältnisse betrifft, so stellten wir unter freundlicher Mitwirkung von Hrn. Prof. H. Wienhaus-Miltitz, dem auch an dieser Stelle bestens gedankt sei, fest, daß die Ketone 1—5 eine ganz kontinuierliche Änderung ihrer Geruchs-Nuance zeigen: der Rautengeruch von 1, der schon in 2 vermindert ist, erleidet in 3, 4 und 5 eine immer größere Abschwächung, ohne indessen selbst in 5 ganz zu verschwinden, während umgekehrt in derselben Reihenfolge ein fruchtiger, an Amylester erinnernder Geruch immer mehr zunimmt. Es dürfte wohl nach diesem Ergebnis — auch vom praktischen Gesichtspunkt aus — nicht ohne Interesse sein, auch in anderen Fällen einer analogen Verschiebung der funktionellen Gruppe innerhalb eines Moleküls nachzugehen.

³⁾ Beilstein, I 714.

⁴⁾ vergl. oben die eingeklammerten Zahlen.

⁵⁾ Byrtschenko, C. 1910, II 1744.

Beschreibung der Versuche.*n*-Heptyl-*n*-propyl-keton (3).

n-Heptyl-*n*-propyl-malonester, $(C_7H_{15})(C_3H_7)C(CO_2C_2H_5)_2$, stellen wir in der üblichen Weise aus Heptyl-malonester und *n*-Propylbromid mit 75% Ausbeute als farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁₀ 165° dar. (Ber. C 67.94, H 10.74. Gef. C 67.59, H 10.73.) Die Säure selber krystallisiert leicht, schmilzt bei 110–111°, und geht beim Erhitzen im Vakuum fast quantitativ in die flüssige, unter 10 mm bei 160–162° siedende *n*-Heptyl-*n*-propyl-essigsäure, $C_7H_{15}.CH(C_3H_7).CO_2H$, über.

0.1630 g Stbst.: 0.4286 g CO₂, 0.1707 g H₂O.

C₁₂H₂₄O₂. Ber. C 71.93, H 12.08. Gef. C 71.71, H 11.99.

Reduziert man ihren unter 15 mm bei 135° siedenden Äthylester mit Na + C₂H₅.OH, so erhält man den β-*n*-Heptyl-β-*n*-propyl-äthylalkohol, $C_7H_{15}.CH(C_3H_7).CH_2.OH$, als angenehm, aber schwach und nicht charakteristisch riechende Flüssigkeit vom Sdp.₁₄ 132–133°:

0.1726 g Stbst.: 0.4877 g CO₂, 0.2180 g H₂O.

C₁₂H₂₆O. Ber. C 77.33, H 14.08. Gef. C 77.06, H 14.13.

und durch 14-stdg. Einwirkung bei 100° von rauchender BrH auf den Alkohol das zugehörige Bromid (Ber. Br 32.08. Gef. Br 32.23), als farbloses, unter 11 mm bei 127–129° siedendes Öl. Das β-*n*-Heptyl-β-*n*-propyl-äthylbromid und Trimethylamin vereinigen sich in Benzol-Lösung bei 100° nach 18 Stdn. zu 85% zu dem quartären Bromid $C_7H_{15}.CH(C_3H_7).CH_2.N(CH_3)_3.Br$, das von Äther sofort analysenrein ausgefällt wird und recht hygroskopisch ist. Setzt man es mit Silberoxyd um, dampft ein und destilliert, wie früher an einigen Beispielen angegeben, unter Zusatz von 4 Mol. KOH im Vakuum, so werden $\frac{2}{3}$ unter $N(CH_3)_3$ - und $\frac{1}{3}$ unter $CH_3.OH$ -Abgabe gespalten. Das dem farblosen Destillat mit verd. Säure entzogene tertiäre Amin, $C_7H_{15}.CH(C_3H_7).CH_2.N(CH_3)_2$, das unter 13 mm bei 114–116° siedet (Ber. C 78.78, H 14.65. Gef. C 78.50, H 14.88), kann an Jodmethyl gebunden und das bei 175° schmelzende Jodmethylat von neuem dem Hofmannschen Abbau unterworfen werden. Der säure-unlösliche Teil der Abbauprodukte siedet bis auf wenige Tropfen Vorlauf unter 13.5 mm bei 88–90° und stellt das reine Olefin $C_7H_{15}.C(C_3H_7):CH_2$ dar.

0.1504 g Stbst.: 0.4704 g CO₂, 0.1905 g H₂O.

C₁₂H₂₄. Ber. C 85.62, H 14.38. Gef. C 85.30, H 14.17.

$d_4^{20} = 0.7630$, $n_D^{20} = 1.4311$. Mol.-Refrakt. Ber. für C₁₂H₂₄ $\overline{=}$ 57.15, gef. 57.07.

Ozonisiert man es in der 12-fachen Menge Eisessig, so erhält man bei der üblichen Aufarbeitung ein ungemein angenehm riechendes Öl, von dem ein kleiner Teil unter 13 mm bei 103–106° und die Hauptmenge bei 106–107° übergeht (Gesamtausbeute 85% d. Th.), während ein ganz kleiner Rückstand zurückbleibt. Das Destillat, das eine ganz schwache Färbung mit fuchsin-schweflicher Säure zeigt, wird kurze Zeit mit etwas Soda und Hydroperoxyd geschüttelt, und erweist sich nach nochmaligem Überdestillieren als reines *n*-Heptyl-*n*-propyl-keton.

0.1884 g Stbst.: 0.5340 g CO₂, 0.2220 g H₂O.

C₁₁H₂₂O. Ber. C 77.56, H 13.03. Gef. C 77.30, H 13.18.

Schmp. = 4–5°; $d_4^{25} = 0.8274$, $n_D^{25} = 1.4248$. Mol.-Refrakt. ber. für C₁₁H₂₂O 53.09, gef. 52.80.

Der Geruch ist, wie bereits erwähnt, noch etwas frucht-ähnlicher als der des *n*-Octyl-äthyl-ketons.

Das Oxim ist ölig und siedet unter 13 mm bei 141°.

0.3103 g Sbst.: 20.8 ccm N (21°, 748 mm).

$C_{11}H_{23}ON$. Ber. N 7.56. Gef. N 7.66.

Das Semicarbazon dagegen läßt sich leicht krystallisiert fassen und kommt aus Holzgeist in Krystallblättchen vom Schmp. 54—56° heraus.

3.805 mg Sbst.: 0.621 ccm N (19°, 761 mm).

$C_{12}H_{25}ON_3$. Ber. N 18.50. Gef. N 19.01.

n-Hexyl-*n*-butyl-keton (4).

Der käufliche *n*-Hexylalkohol Kahlbaums, den wir zuerst als Ausgangsmaterial benutzten, um den Hexyl-butyl-malonester zu bereiten, ließ zwar weder im Siedepunkt, noch in der Zusammensetzung eine merkliche Verunreinigung erkennen, ergab aber beim Übergießen mit rauchender Bromwasserstoffsäure eine tiefe Schwarzbraunfärbung und lieferte kein völlig reines Hexylbromid. Um jede noch so kleine Verunreinigung (sie dürfte hier in einer Spur Hexenalkohol bestehen) auszuschließen, zogen wir vor, vom reinsten Butylalkohol auszugehen, diesen in Butyl-malonester, Butyl-malonsäure, *n*-Capronsäure zu verwandeln und den Capronsäureester nach Ladenburg zu reduzieren. Der so gewonnene Hexylalkohol erwies sich völlig einwandfrei, und die Umsetzung des ihm entsprechenden, völlig einheitlichen *n*-Hexylbromids mit *n*-Butyl-malonester lieferte reinen *n*-Butyl-*n*-hexyl-malonester vom Sdp.₁₅ 172—175°.

0.1176 g Sbst.: 0.2926 g CO₂, 0.1095 g H₂O.

$C_{17}H_{32}O_4$. Ber. C 67.94, H 10.74. Gef. C 67.86, H 10.42.

Die feste *n*-Butyl-*n*-hexyl-malonsäure, die nach dem Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther bei 134° schmilzt, wurde im Vakuum decarboxyliert, die unter 13 mm bei 168—170° siedende flüssige *n*-Butyl-*n*-hexyl-essigsäure (Ber. C 71.93, H 12.08. Gef. C 71.62, H 11.93) verestert und der Äthylester (Sdp.₁₂ 134—136°) mit Natrium und Alkohol reduziert. Der ebenso wenig charakteristisch wie der β -*n*-Heptyl- β -*n*-propyl-äthylalkohol riechende β -*n*-Hexyl- β -*n*-butyl-äthylalkohol, $C_6H_{13} \cdot CH(C_4H_9) \cdot CH_2 \cdot OH$, siedet unter 12 mm bei 131—133°.

0.1027 g Sbst.: 0.2901 g CO₂, 0.1304 g H₂O.

$C_{12}H_{26}O$. Ber. C 77.33, H 14.08. Gef. C 77.04, H 14.21.

Mit rauchender BrH bei 100° geht er glatt in das zugehörige Bromid vom Sdp.₁₂ 132° über (Ber. Br 32.08. Gef. Br 32.07), und dieses liefert mit benzolischem Trimethylamin das quartäre hygroskopische Bromid $C_6H_{13} \cdot CH(C_4H_9) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot Br$ (Ausbeute 85% d. Th. nach 18-stdg. Erwärmen auf 100°).

Das wie im vorhergehenden Abschnitt bereitete Produkt der Hofmannschen Spaltung besteht zu fast $\frac{2}{3}$ aus dem Olefin und zu $\frac{1}{3}$ aus dem tertiären Amin $C_6H_{13} \cdot CH(C_4H_9) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$, das unter 15 mm bei 125° siedet:

0.1588 g Sbst.: 0.4609 g CO₂, 0.2096 g H₂O.

$C_{14}H_{31}N$. Ber. C 78.78, H 14.65. Gef. C 79.08, H 14.78,

und mit Jodmethyl zu dem von neuem spaltbaren Jodmethylat vom Schmp. 145° zusammentritt.

Das Olefin (α -*n*-Hexyl- α -*n*-butyl-äthylen), $C_6H_{13} \cdot C(C_4H_9) : CH_2$, erweist sich völlig einheitlich: es siedet ohne nennenswerten Vor- und Nachlauf unter 14 mm bei 88–89°.

0.1905 g Sbst.: 0.5965 g CO_2 , 0.2452 g H_2O .

$C_{12}H_{24}$. Ber. C 85.62, H 14.38. Gef. C 85.40, H 14.40.

$d_4^{23} = 0.7642$, $n_D^{20.5} = 1.4317$. Mol.-Refrakt. ber. für $C_{12}H_{24}$ | 57.15, gef. 57.07.

Es wurde gleich dem Heptyl-propyl-äthylen in Eisessig ozonisiert und lieferte wie dieses ein farbloses Produkt, von dem unter 12 mm ein kleiner Bruchteil bei 103–105°, der Rest unter Hinterlassung nur eines ganz geringen Rückstandes bei 105–106° überging, keine Fuchsin-schwefligsäure-Reaktion zeigte und sich als reines Keton erwies.

0.1412 g Sbst.: 0.4007 g CO_2 , 0.1675 g H_2O .

$C_{11}H_{22}O$. Ber. C 77.56, H 13.03. Gef. C 77.40, H 13.27.

Schmp. = 2°; $d_4^{29} = 0.8278$, $n_D^{18} = 1.4275$. Mol.-Refrakt. ber. für $C_{11}H_{22}O$ 53.09, gef. 52.86.

Das Semicarbazon erhält man leicht fest; es schmilzt roh bei ca. 66°, dem von Byrtschenko für das Semicarbazon angegebenen Schmelzpunkt; er erhöht sich hier und auch bei einem ganz nach Byrtschenko dargestellten Präparat beim Umkrystallisieren aus Holzgeist auf dieselbe Temperatur von 75° (Mischprobe), so daß an der völligen Gleichheit der Ketone nicht zu zweifeln ist.

Das Oxim ist, wie beim Isomeren, flüssig und siedet unter 14 mm unzersetzt bei 143°. (Ber. N 7.56. Gef. N 7.62.)

Der Geruch des *n*-Hexyl-*n*-butyl-ketons ist noch etwas weniger rautenartig als bei der Heptyl-propyl-Verbindung.

Di-*n*-amylketon (5).

Destilliert man trocken feingepulvertes *n*-capronsaures Barium im CO_2 -Strom, so erhält man ein grünlich-braunes, brenzlich riechendes Destillat, das nach dem Trocknen im Vakuum (16 mm) in ziemlich weiten Grenzen (70° bis gegen 130°) übergeht und eine gelbliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch, aber brenzlicher Nuance darstellt. Die Fraktion 100 bis 110° wurde in wäßrigem Holzgeist mit Hydroxylamin-Chlorhydrat und Natriumbicarbonat umgesetzt, nach 12 Stdn. Wasser zugesetzt, das abgeschiedene Öl ausgeäthert und destilliert, wobei es unter 12 mm von 138 bis 148° überging. Die durch sorgfältige Destillation isolierte Hauptfraktion 141–143° erweist sich in der Zusammensetzung als das Oxim des Ketons $C_{11}H_{22}O$. Es zeigt nur noch spurenweise einen brenzlichen Geruch.

0.1439 g Sbst.: 9.6 ccm N (24°, 758 mm).

$C_{11}H_{22}ON$. Ber. N 7.56. Gef. N 7.65.

Es wurde mit verd. H_2SO_4 bei 100° gespalten, das Keton mit Wasserdampf angetrieben, ausgeäthert, zur Entfernung etwa vorhandener leicht oxydabler Beimengungen kurze Zeit mit etwas Bichromat und Schwefelsäure bei 100° geschüttelt und nochmals der Wasserdampf-Destillation unterworfen. Das nunmehr isolierte Produkt ging fast ohne Vorlauf unter 13 mm bei 104–106° über.

0.1846 g Sbst.: 0.5230 g CO_2 , 0.2134 g H_2O .

$C_{11}H_{22}O$. Ber. C 77.56, H 13.03. Gef. C 77.27, H 12.94.

Die Dichte ($d_4^{19} = 0.8330$) fanden wir etwas höher als sie Lieben⁶⁾ für sein ähnlich dargestelltes, aber weniger sorgfältig gereinigtes Präparat

⁶⁾ Beilstein, I 714.

angibt (0.826), vor allem aber zeigte sich, wie aus den Schmelzpunkten von 1, 2, 3, 4 (vergl. S. 2881) zu erwarten war, daß der Liebenschmelzpunkt viel zu hoch liegt: Das Keton erstarrt nicht in Eis, wohl aber in Eis-Kochsalz und verflüssigt sich zwischen -4^0 und -3^0 .

Das Semicarbazon ließ sich, ähnlich dem Oxim, nur in öligem Form fassen.

Der Geruch des Ketons zeigte nur noch geringen Anklang an das Methyl-nonyl-ke-ton und war viel mehr frucht-artig, die Rautenöl-Nuance ließ sich aber noch sicher erkennen.

459. Heinz Ohle, Erich Euler und Rudolf Lichtenstein: Über die Aceton-Verbindungen der Zucker und ihre Derivate, XVI.: Neue gemischte Acyl-derivate der Monoaceton-glucose.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. Oktober 1929.)

In der I. Mitteilung dieser Reihe¹⁾ ist die Isolierung der 3-Benzoyl-monoaceton-glucose und ihre Umlagerung in die 6-Benzoyl-monoaceton-glucose beschrieben und bereits eine Erklärung für diese auffällige Acylwanderung zu geben versucht worden, die bei der Monoaceton-glucose-3-schwefelsäure²⁾ und bei der 3-*p*-Toluolsulfonyl-monoaceton-glucose³⁾ ausbleibt. Bereits mit Dickhäuser⁴⁾ hatte der eine von uns auch die Spaltung der Acetyl-diaceton-glucose, die zuerst von E. Fischer und Noth⁵⁾ durchgeführt worden war, nachgearbeitet und gefunden, daß die von diesen Forschern erhaltene Acetyl-monoaceton-glucose den Säurerest in Stellung 6 trägt, daß also auch hier die Acetylgruppe leicht von 3 nach 6 wandert⁶⁾. Die Abfangung der 3-Acetyl-monoaceton-glucose war uns seinerzeit noch nicht geglückt, konnte jedoch nach Wiederaufnahme dieser Untersuchungsreihe mit Hilfe unseres Eisessig-Verfahrens ohne Schwierigkeit realisiert werden.

Im Gegensatz zum 3-Benzoyl-Derivat läßt sich die 3-Acetyl-monoaceton-glucose mit Leichtigkeit nach unserem Kupfersulfat-Verfahren in die Acetyl-diaceton-glucose zurückverwandeln, dagegen findet trotzdem die Acetylwanderung statt, und zwar schon in Gegenwart von Spuren Alkali in wäßriger oder alkohol. Lösung mit sehr großer Geschwindigkeit. Im Pyridin ist aber die 3-Acetyl-Verbindung offenbar recht beständig, denn sie liefert bei der Benzoylierung die 3-Acetyl-5.6-dibenzoyl-monoaceton-glucose die mit der von Fischer und Noth⁵⁾ bereiteten 3.5-Dibenzoyl-6-acetyl-monoaceton-glucose isomer ist. Ferner geht sie bei der Einwirkung eines Überschusses von *p*-Toluol-sulfochlorid in die 3-Acetyl-5.6-di-*p*-toluol-sulfonyl-monoaceton-glucose über, die auch durch Acetylierung der

¹⁾ H. Ohle, B. 57, 403 [1924].

²⁾ H. Ohle, Biochem. Ztschr. 136, 428 [1923].

³⁾ H. Ohle und E. Dickhäuser, B. 58, 2593 [1925].

⁴⁾ E. Dickhäuser, Dissertat., Berlin 1926, S. 28.

⁵⁾ B. 51, 321 [1918].

⁶⁾ Die Untersuchung mußte damals aus äußeren Gründen abgebrochen werden.

Wir haben daher diese Befunde seinerzeit nicht mitveröffentlicht, weil wir den weiteren Ausbau der Versuche abwarten wollten, den wir zu Beginn dieses Jahres wieder in Angriff genommen haben.