

zur Trockne ein und trennte die freie Base durch Auskochen des Rückstandes mit Alkohol vom Bariumflavianat ab. Der noch wenig Flaviansäure enthaltende und daher gelb gefärbte alkohol. Auszug wurde wieder eingedampft, die wäßrige Lösung des Rückstandes setzte man mit Pikrinsäure um, die in roten Nadeln ein Pikrat fällte. Aus Alkohol oder Wasser umkrystallisiert, zeigte es den Schmp. 198^o, wie das Pikrat der quartären Ammoniumbase von Bufotenin.

3.718 mg Sbst.: 7.04 mg CO₂, 1.58 mg H₂O. — 3.273 mg Sbst.: 0.434 ccm N (19^o, 724 mm).

C₁₃H₂₀O₂N₂, C₈H₈O₇N₂ (489). Ber. C 51.57, H 4.70, N 14.31.
Gef. „ 51.64, „ 4.76, „ 14.77.

Das Bufotenidin findet sich auch in den wäßrigen Lösungen aus *Bufo vulgaris*, denen das Bufotenin mit Äther entzogen worden ist. Die Base ist von Handovsky bereits bemerkt, aber nicht charakterisiert worden. Offenbar sind die beiden Basen in den daraufhin untersuchten Krötenhaut-Extrakten nebeneinander enthalten, denn Jensen und Chen haben aus *Senso* zweifellos Bufotenin isoliert. Es ist noch nicht festgestellt, an welche Säure die beiden Tryptophan-Derivate gebunden sind. Vielleicht ist es Korksäure, die wir mehrfach in unseren Präparaten angetroffen haben.

Es sei noch bemerkt, daß niemals ein gelbes Pikrat des Bufotenidins neben dem roten beobachtet worden ist. Dies steht in bester Übereinstimmung mit der oben geäußerten Auffassung über die Struktur der beiden isomeren Bufotenin-Pikrate. Das Bufotenidin kann nur am Indol-Stickstoff Pikrinsäure aufnehmen, da der quartäre Stickstoff durch Betain-Bildung abgesättigt ist.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei für Unterstützung der Untersuchung bestens gedankt.

333. Hermann Friese: Zur Kenntnis des Lignins, III. Mitteil.: Über Sulfonierung in der hydro-aromatischen Reihe, insbesondere Darstellung der *o*-Cyclohexanol-sulfonsäure.

[Aus d. Pharmaz. Institut d. Universität Berlin u. d. Chem. Institut d. Universität Zürich.]
(Eingegangen am 15. Juni 1931.)

Das Lignin des Holzes läßt sich nach zwei verschiedenen Methoden sulfonieren, einmal unter den bekannten Bedingungen des Sulfit-Kochprozesses und dann nach der bereits von mir beschriebenen Reaktion¹⁾ mittels eines bestimmten Gemisches von Essigsäure-anhydrid-Eisessig-Schwefelsäure. Es erhebt sich nun die Frage, ob der Eintritt der schwefligen Säure bzw. Schwefelsäure in das Lignin-Molekül an derselben oder an verschiedenen Stellen erfolgt, und welche Atomgruppierung für diese Reaktion verantwortlich zu machen ist. P. Klason²⁾ nimmt an, daß bei der Sulfit-Kochung des Holzes die schweflige Säure sich an eine aliphatische Doppelbindung im Lignin addiert. Jedoch wird von ihm auch in Betracht gezogen, daß diese Äthylen-Bindung nicht im Lignin-Molekül präformiert ist, sondern erst während der

¹⁾ 2. Mitteil.: B. 63, 1906 [1930].

²⁾ P. Klason, B. 53, 706 [1920].

Kochung durch Wasser-Abspaltung entsteht³⁾. W. Fuchs⁴⁾ hat im Anschluß an Arbeiten von H. Bucherer⁵⁾ nachgewiesen, daß Poly-phenole beim Kochen mit Bisulfit-Lösungen in tautomerer Form reagieren, wobei ein Molekül SO₂ fest gebunden wird. Auch diese Reaktion ist zur Deutung des Sulfit-Kochprozesses herangezogen worden. Der Vollständigkeit halber sei hinzugefügt, daß es ebenfalls gelingt, an hydro-aromatische ungesättigte Verbindungen⁶⁾, sowie Äthylen-oxyde⁷⁾ Bisulfit anzulagern, im letzteren Falle unter Öffnung des Oxyringes. Hingegen ist eine Addition von Schwefelsäure an Doppelbindungen unter Bildung von Oxy-sulfonsäuren nur mit rauchender Säure in der aliphatischen Reihe möglich.

Über den Reaktions-Mechanismus der Sulfonierung des Lignins mit Essigsäure-anhydrid-Eisessig-Schwefelsäure lassen sich noch keine sicheren Aussagen machen.

Im Verlaufe der Arbeiten auf diesem Gebiet ergab sich die Notwendigkeit, einige einfache organische Verbindungen, mit denen man das Lignin nach den bisherigen Forschungs-Ergebnissen vielleicht konstitutionell in Beziehung bringen kann, der Einwirkung dieses Reaktionsgemisches auszusetzen. Dabei stellte sich heraus, daß es unter folgenden Bedingungen leicht möglich ist, Schwefelsäure an eine hydro-aromatische Doppelbindung anzulagern. Das Cyclohexen, von dem zuerst berichtet werden soll, liefert in nahezu quantitativer Ausbeute die Cyclohexanol-*o*-sulfonsäure. Wird der ungesättigte Kohlenwasserstoff in der etwa 4-fachen Menge Eisessig gelöst und die genau berechnete Menge Schwefelsäure hinzugegeben (1 Mol. auf 1 Mol.), so tritt noch keine Reaktion ein, erst auf Zusatz von Essigsäure-anhydrid erwärmt sich die Lösung, und nach Ablauf einiger Stunden ist keine Mineralsäure mehr nachweisbar. Nach dem Verdünnen mit Äther wird mit Wasser ausgeschüttelt, die saure Lösung im Vakuum unter mehrmaliger Zugabe von Wasser eingedunstet, bis alle Essigsäure mit übergegangen ist. Nach dem Aufnehmen in Wasser und Kochen mit Bariumcarbonat krystallisiert das Bariumsalz der Cyclohexanol-*o*-sulfonsäure beim Einengen auf dem Dampf-bade in kleinen, weißen, glänzenden Blättchen aus. Es ist ebenso, wie das Natriumsalz leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in 50-proz. Alkohol⁸⁾. Die mit der berechneten Menge Schwefelsäure frei gemachte Sulfonsäure hinterbleibt beim vorsichtigen Eindunsten als ein schwach gelb gefärbtes Öl zurück, das erst nach langem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure anfängt krystallin zu werden, wobei die Färbung zunimmt. Gegen Kochen mit Wasser (10 Stdn.) ist die Sulfonsäure beständig und wurde in Form des Bariumsalzes unverändert wiedergewonnen. Beim 5-stdg. Erhitzen mit 25-proz. Schwefelsäure im Bombenrohr auf 150⁰

³⁾ P. Klason, B. **62**, 2526 [1929].

⁴⁾ W. Fuchs u. Mitarbeiter, B. **53**, 886 [1920], **54**, 244 [1921] u. ff.

⁵⁾ H. Bucherer, Ztschr. angew. Chem. **17**, 1068 [1904; B. **53**, 1457 [1920].

⁶⁾ I. Kolker u. A. Lapworth, Journ. chem. Soc. London **127**, 307 [1925].

⁷⁾ E. Erlenmayer, C. **1868**, 342.

⁸⁾ In einer Arbeit über das Cyclohexen-oxyd beschreibt L. Brunel (Bull. Soc. chim. France [3] **29**, 884 [1903]) die Reaktion dieser Verbindung mit Natriumbisulfit-Lösung bei 110⁰. Er erhält dabei ebenfalls das Natriumsalz der Cyclohexanol-*o*-sulfonsäure, welches nach seinen Angaben in Wasser schwer löslich sein soll. Dieser Löslichkeits-Unterschied ist auch durch die Annahme, daß in dem einen Falle die *cis*-Form und im anderen die *trans*-Form vorliegt, nicht recht erklärlich.

wurden 38% des Ausgangsmaterials unverändert wiedergewonnen, der Rest war unter Abspaltung der Sulfonsäure-Gruppe in ein hochsiedendes, nicht unangenehm riechendes Öl verwandelt worden, welches sicher aus dem primär gebildeten Cyclohexanol entstanden ist. Anisol-*o*-sulfonsäure liefert, unter denselben Bedingungen umgesetzt, ebenfalls 40% unverändertes Ausgangsprodukt, sowie Anisol und wenig Phenol. Durch Druck-Erhitzung mit 24-proz. Ammoniak-Lösung wird keine Einwirkung erzielt. Beim Destillieren des Natriumsalzes mit Kaliumcyanid entsteht in guter Ausbeute das Nitril, doch läßt sich dieser Körper nicht nach den gebräuchlichen Methoden zur Carbonsäure verseifen. Dieses Verhalten stimmt mit der Beobachtung von K. v. Auwers und F. Krollpfeiffer⁹⁾ überein, die festgestellt haben, daß sich das von ihnen aus 1-Methyl-cyclohexanon-(2) erhaltene Oxy-nitril ebenfalls nicht zur Carbonsäure verseifen läßt. Ein *ortho*-ständiger Substituent scheint also hindernd auf den Reaktionsverlauf zu wirken. Bei der Darstellung der Sulfonsäure entsteht in geringer Menge ein zwischen 150° und 190° siedendes Öl, das stark ungesättigten Charakter zeigt.

Wird eine essigsäure Lösung von Cyclohexen nur mit der berechneten Menge Schwefelsäure ohne Zusatz von Essigsäure-anhydrid einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, so tritt keine Sulfonierung ein, die Reaktion verläuft unter Anlagerung von Essigsäure, es entsteht das Acetat des Cyclohexanols. Diese Verbindung bildet sich auch bei der Druck-Erhitzung von Cyclohexen und Eisessig ohne Mineralsäure¹⁰⁾.

Cyclohexen und Schwefelsäure allein reagieren unter heftiger Wärme-Entwicklung und Bildung eines dunklen, wasser-unlöslichen Verharzungsproduktes. Sulfonierung ist also nur unter Mitwirkung aller drei Komponenten zu erreichen. Es dürfte hier zum erstenmal die glatte Anlagerung von Schwefelsäure an eine ungesättigte Bindung unter relativ milden Bedingungen gezeigt sein.

In nicht ganz so guter Ausbeute läßt sich nach der gleichen Methode auch das Cyclohexanol sulfonieren. Die Aufarbeitung ist aber umständlicher, weil ein großer Teil der Schwefelsäure mit dem Essigsäure-anhydrid unter Sulfo-essigsäure-Bildung reagiert. Die Neigung der Schwefelsäure, sich an eine hydro-aromatische Doppelbindung anzulagern, ist also bedeutend größer als zur direkten Sulfonierung. Es ist sogar wahrscheinlich, daß eine Sulfonierung des Cyclohexanols an sich gar nicht stattfindet, es entsteht nämlich außer der Sulfo-essigsäure noch Cyclohexen als Nebenprodukt. Man muß annehmen, daß in erster Phase aus dem Cyclohexanol Wasser abgespalten wird, das vom Essigsäure-anhydrid gebunden wird. An die entstandene ungesättigte Bindung lagert sich nun die Schwefelsäure an, da aber ein Teil der Mineralsäure bereits mit dem Anhydrid reagiert hat, muß der ungesättigte Kohlenwasserstoff im Überschuß bleiben. Tatsächlich entstand nun, als die Reaktion mit mehr als der berechneten Menge Schwefelsäure ausgeführt wurde, kein Cyclohexen.

Ob die auf diesem Wege erhaltene Cyclohexanol-*o*-sulfonsäure der *cis*- oder *trans*-Form angehört, kann nicht entschieden werden, da es auch nicht im Rahmen dieser Untersuchung liegt.

⁹⁾ K. v. Auwers u. F. Krollpfeiffer, B. 48, 1389 [1915].

¹⁰⁾ L. Brunel, Ann. Chim. [8] 6, 215 [1903].

Um ein vollständiges Bild zu erhalten, wurde Cyclohexen-oxyd ebenfalls der Einwirkung des Essigsäure-anhydrid-Eisessig-Schwefelsäure-Gemisches unterworfen. Hierbei zeigte es sich, daß nur der Oxydring unter Bildung des Monoacetats des *o*-Cyclohexandiols geöffnet wurde. Sulfonierung des Glykols erfolgte nicht. Nach der Verseifung besaß die Substanz den Schmp. $102-104^{\circ}$, es handelt sich also um die *cis*-Verbindung.

In bezug auf das Lignin ist diese Untersuchung insofern von Interesse, als gezeigt werden konnte, daß es möglich ist, an eine sonst nur der Reaktion mit Bisulfit zugängliche Atomgruppierung Schwefelsäure anzulagern. Über das Verhalten des Sulf-acetolysen-Gemisches, wie man vielleicht in Anbetracht der Reaktion mit der verholzten Faser das System Eisessig-Essigsäure-anhydrid-Schwefelsäure benennen kann, gegen einige Phenol-Derivate soll im Anschluß (S. 2109 ff.) berichtet werden.

Da es durch ein verbessertes Verfahren gelungen ist, eine einheitliche Lignin-sulfonsäure darzustellen, insbesondere ist die schwierige Abtrennung des sulfo-essigsäuren Bariums erleichtert, soll jetzt auch geprüft werden, welche Umsetzung diese Verbindung unter den Bedingungen des Sulfit-Kochprozesses erleidet. Gleichzeitig damit ist eine Untersuchung über den Aufschluß von Holz, dessen Hydroxylgruppen ganz oder teilweise blockiert sind, in Angriff genommen. Sie besitzt für die Sulfit-Kochung theoretische Bedeutung.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung der Cyclohexanol-*o*-sulfonsäure aus Cyclohexen.

In ein auf -20° abgekühltes Gemisch von 130 ccm Eisessig und 23.5 ccm konz. Schwefelsäure werden 32 g Cyclohexen eingetragen, wobei Gelbfärbung eintritt. Dann werden langsam 150 ccm Essigsäure-anhydrid hinzugegeben, dabei erwärmt sich die Lösung bis auf 20° und nimmt eine dunkelrote Farbe an. Sind die ersten 75 ccm Essigsäure-anhydrid beigegeben, so tritt auf weiteren Zusatz keine Selbst-Erwärmung mehr ein. Nachdem die Reaktionsmasse 24 Stdn. bei Zimmer-Temperatur gestanden hat¹¹⁾, wird in 500 ccm Eiswasser gegossen und mit je 200 ccm Äther 2-mal ausgeschüttelt. Die Äther-Lösung hinterläßt, nachdem sie durch Ausziehen mit Soda-Lösung von sauren Anteilen befreit ist, beim Eindunsten ein dunkel gefärbtes Öl (2.8 g), das bei gewöhnlichem Druck zwischen 150° und 190° siedet und stark ungesättigten Charakter zeigt. Im Kolben bleibt ein geringer Verharzungs-Rückstand. Die schwach gelb gefärbte saure wäßrige Lösung wird im Vakuum unter wiederholter Zugabe von Wasser eingeengt, bis keine Essigsäure mehr übergeht. Nach dem Aufnehmen in 400 ccm Wasser wird mit überschüssigem Bariumcarbonat 30 Min. gekocht, filtriert und auf dem Wasserbade eingedunstet. Dabei wurden in einer Gesamtausbeute von 77 g 3 Fraktionen erhalten, die sämtlich einen Barium-Gehalt von 27.5% Ba hatten. Beim Umkrystallisieren mit der etwa 20-fachen Menge 60-proz. Alkohol scheidet sich das Bariumsalz der Cyclohexanol-*o*-sulfonsäure in kleinen, weißen, glänzenden Blättchen ab.

0.2234 g Sbst.: 0.1052 g BaSO₄ (Ba). — 0.1395 g Sbst.: 0.1302 g BaSO₄ (S).
Ber. Ba 27.73, S 12.95. Gef. Ba 27.71, S 12.82.

¹¹⁾ Um die Reaktionsdauer abzukürzen, kann statt dessen 30 Min. auf dem siedenden Wasserbade erwärmt werden.

Zur Darstellung der freien Säure werden 12.8 g Bariumsalz heiß in 60 ccm Wasser gelöst, mit der berechneten Menge $n/1$ -Schwefelsäure versetzt, vom ausgeschiedenen Bariumsulfat abfiltriert und vorsichtig im Vakuum unter Zusatz von etwas Alkohol eingedunstet. Es läßt sich nicht vermeiden, daß die vorher farblose Lösung hierbei einen schwach gelblichen Ton annimmt. Die Cyclohexanol-*o*-sulfonsäure bleibt als Sirup zurück und fängt erst nach mehrwöchigem Aufbewahren im Exsiccator über Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd an krystallin zu werden. Die letzten Reste von Wasser werden nur sehr schwer abgegeben. Dunkelfärbung der Mutterlauge ist nicht zu vermeiden.

0.1510 g Subst.: 0.2200 g CO₂, 0.0916 g H₂O. — 0.1083 g Subst.: 0.1414 g BaSO₄, C₆H₁₂O₄S. Ber. C 39.98, H 6.68, S 17.81. Gef. C 39.74, H 6.94, S 17.90.

Versuche zwecks Abspaltung des Sulfonsäure-Restes.

2.6 g der Sulfonsäure wurden mit 60 ccm Wasser 10 Stdn. lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Neutralisieren mit Bariumcarbonat und Filtrieren schied sich das Bariumsalz beim Eindunsten der wäßrigen Lösung in quantitativer Ausbeute wieder ab.

5 g der Bariumverbindung wurden mit 15 ccm 25-proz. Schwefelsäure 5 Stdn. im Bombenrohr bei 140—160° gehalten. Nach dem Erkalten hatte sich ein dunkles Öl abgeschieden, das in Äther aufgenommen wurde, wobei eine geringe Menge ungelöst zurückblieb. Eine Vakuum-Destillation ließ sich wegen Zersetzung der Substanz nicht ausführen. Die schwefelsaure Lösung lieferte nach dem Aufarbeiten 1.9 g Ausgangsmaterial zurück (27.84% Ba).

Zum Vergleich wurden 5 g anisol-*o*-sulfonsaures Barium in der gleichen Weise behandelt. Erhalten 1.25 g Anisol, 0.3 g Phenol, der Rest unverändert.

6-stdg. Erwärmen im Bombenrohr auf 135° von 5 g des Bariumsalzes mit der 7-fachen Menge 24-proz. wäßriger Ammoniak-Lösung, der etwas Ammoniumchlorid zugesetzt war, lieferte nur einen ganz geringen Äther-Rückstand. Ein Austausch der Sulfonsäure-Gruppe gegen die Amino-Gruppe war nicht eingetreten, nur der Barium-Gehalt der Substanz (27.17% Ba) war etwas gesunken.

Zwecks Überführung in das Nitril wurden 18 g des Natriumsalzes mit 30 g Kaliumcyanid fein gepulvert und der trocknen Destillation unterworfen. Innerhalb von 40 Min. gingen 8.5 g Nitril als gelbes Öl über. Verseifungsversuche mit Mineralsäuren blieben ohne Erfolg. Es ließ sich zwar nach mehrstündigem Kochen des Nitrils mit 33-proz. Salzsäure ein saurer, äther-löslicher Anteil gewinnen, der nach dem Schmp. 109—111° als Hexahydro-salicylsäure angesprochen werden könnte, die Hauptmenge des Nitrils wurde jedoch unverändert wiedergewonnen.

Sulfonierung des Cyclohexanols.

In ein bei 0° bereitetes Gemisch von 75 g Cyclohexanol, 200 ccm Eisessig und 45 ccm konz. Schwefelsäure werden unter Kühlung 225 ccm Essigsäure-anhydrid eingetragen, dabei nimmt die Lösung eine dunkelgelbe Färbung an, dann wird bis zum Verschwinden der Mineralsäure-Reaktion auf dem Wasserbade erhitzt, was ungefähr 35 Min. in Anspruch nimmt. Nach Beendigung der Reaktion wird der größte Teil des Eisessigs und Anhydrids im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in Wasser aufgenommen, ausgeäthert und zur Entfernung der restlichen Essigsäure unter wiederholter Zugabe von Wasser eingedunstet. Der Lösungsrückstand, der aus Cyclohexanol-*o*-sulfonsäure und Sulfo-essigsäure besteht, wird in 500 ccm Wasser aufgenommen und mit überschüssigem Bariumcarbonat 30 Min. gekocht. Beim Einengen des Filtrats auf 300 ccm scheiden sich 32 g krystalline Substanz mit einem Barium-Gehalt von 30% ab, aus der Mutterlauge lassen

sich 84 g gewinnen, die ebenfalls 30% Ba besitzen. Die Reindarstellung gelingt leicht durch Umkrystallisieren aus 60—70-proz. Alkohol, wobei das sehr schwer lösliche sulfo-essigsäure Barium zu einem Teil ungelöst bleibt und zum anderen sofort aus der alkohol. Lösung wieder ausfällt. Beim Eindunsten krystallisiert das cyclohexanol-*o*-sulfonsäure Barium aus. Es hat, wie erwartet, den richtigen Gehalt von 27.70% Ba.

0.2205 g Stbst.: 0.1038 BaSO₄.

Die daraus bereitete Sulfonsäure besitzt 39.78% C, 6.98% H und 18.02% S.
0.1180 g Stbst.: 0.1721 g CO₂, 0.0736 g H. — 0.1148 g Stbst.: 0.1506 g BaSO₄.

Das nach Beendigung der Sulfonierung abdestillierte Gemisch von Eisessig und Essigsäure-anhydrid wird mit Soda-Lösung neutralisiert und ausgeäthert. Dieser Äther-Auszug wird mit dem zur Extraktion der wäßrigen Sulfonsäure-Lösung benutzten Anteil vereinigt und eingedunstet. Der Lösungs-Rückstand liefert bei der Destillation, neben 12.6 g Cyclohexen, 21.5 g Cyclohexanol unverändert zurück.

Hydratisierung von Cyclohexen und Cyclohexen-oxyd.

In eine Lösung von 16.4 g Cyclohexen und 75 ccm Eisessig werden 12 ccm Schwefelsäure eingetragen, wobei nur schwache Erwärmung stattfindet. Nach dem Stehen über Nacht wird 30 Min. auf dem siedenden Wasserbade erwärmt, die Reaktionslösung in 150 ccm Eiswasser eingegossen und ausgeäthert, der ätherische Auszug von sauren Anteilen mit Natriumcarbonat-Lösung befreit und der Rückstand nach dem Wegdunsten des Äthers fraktioniert. Zuerst gehen bei 82—84° 5.2 g unverändertes Ausgangsmaterial über, die Hauptfraktion (25.5 g) siedet zwischen 169° und 171° bei 720 mm. Nach dem Verseifen mit n_1 -NaOH (in alkoholisch-wäßriger Lösung 1 : 1) zeigt die Substanz den Siedepunkt des Cyclohexanols von 160—162°.

Zu 16.4 g Cyclohexen werden bei—15° langsam unter Rühren 12 ccm konz. Schwefelsäure gegeben. Die Temperatur beginnt sofort zu steigen und erreicht schnell den Siedepunkt des Kohlenwasserstoffs. Gleichzeitig tritt Verharzung zu einer asphalt-ähnlichen Masse ein.

In ein Gemisch von 20 ccm Eisessig und 3 ccm konz. Schwefelsäure werden langsam 4.5 g Cyclohexen-oxyd eingetragen. Es tritt sofort Erwärmung und Rotfärbung ein, so daß gekühlt werden muß. Nach Zugabe von 20 ccm Essigsäure-anhydrid wird 3 Tage bei Raum-Temperatur aufbewahrt, alsdann mit dem 5-fachen Vol. Äther verdünnt und mit wenig Wasser geschüttelt. Die saure wäßrige Lösung liefert nach dem üblichen Aufarbeiten eine geringe Menge einer Substanz, die 32% Ba besitzt, sonst ist nur sulfo-essigsäures Barium entstanden. Die ätherische Lösung hinterläßt nach dem Eindunsten 5 g einer bei 238—241° siedenden, wasserhellen Flüssigkeit mit einem Essigsäure-Gehalt von 37.5%, die nach der Verseifung sehr gut krystallisiert und den Schmelzpunkt des *cis*-Cyclohexandiois zeigt. Ein geringer Anteil hat den Schmp. 96—98°.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, mit deren Hilfe diese Arbeit zum Teil ausgeführt wurde, spreche ich meinen ergebenen Dank aus.