

Einwirkung von schwefliger Säure auf Tiglinaldehyd

von

Felix Hugo Hayman.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben
an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. October 1888.)

In einer kürzlich erschienenen Arbeit von E. Ludwig¹ wurde die Einwirkung von schwefliger Säure auf Methyläthylacrolein dargelegt. Der Verfasser bediente sich bei seinen Versuchen der Methoden, welche Zeisel und Alic bei einer ähnlichen Arbeit über den Crotonaldehyd (welche bis jetzt nicht publicirt ist) für vortheilhaft befunden. Einer Anregung des Herrn Professors Lieben folgend, untersuchte ich das Verhalten des von Lieben und Zeisel durch Condensation von Acet- und Propionaldehyd erhaltenen Tiglinaldehydes² gegen schweflige Säure. Ich fand dabei, dass man durch Behandlung mit schwefliger Säure, je nach den Versuchsbedingungen einen sulfonirten Valeraldehyd oder eine Oxyptendisulfonsäure erhält, von denen die letztere durch Abspaltung von schwefliger Säure in den ersteren überzugehen vermag.

Der sulfonirte Valeraldehyd wird durch Oxydation in sulfonirte Valeriansäure, durch nascirenden Wasserstoff aber in sulfonirten Amylalkohol umgewandelt.

Als Ausgangsmaterial diente mir ein Tiglinaldehyd, der nach der Methode von Lieben und Zeisel im hiesigen Laboratorium dargestellt worden war.

¹ Monatsh. f. Chemie, 1888, S. 658 ff.

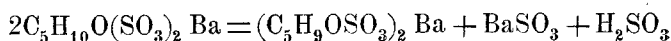
² Monatsh. f. Chemie 1886, S. 53 ff.

Einwirkung wässriger schwefliger Säure auf Tiglinaldehyd bei gewöhnlicher und bei höherer Temperatur.

Mit Berücksichtigung der Beobachtungen von Zeisel und Alic durfte von vornherein angenommen werden, dass auch der Tiglinaldehyd schweflige Säure in zweifacher Weise zu addiren vermag. Einerseits konnten H und SO_3H an je eines der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome treten, andererseits an das Sauerstoff- und Kohlenstoffatom der Formylgruppe, diese in den Atomcomplex $\text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ umwandelnd.

Der Hauptzweck der nachfolgenden Versuche lag nun darin, zu beobachten, unter welchen Umständen der eine und der andere Fall eintritt. Zwei parallele Darstellungswege der Aldehydsulfonsäuren wurden zu diesem Ende eingeschlagen. Zuerst wurden 5 g Tiglinaldehyd mit circa 50 cm^3 Wasser unter Eiskühlung in einer Flasche mit schwefliger Säure übersättigt. Das Gefäss wurde fest verstopft, geschüttelt und bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach drei Stunden war vollständige Lösung eingetreten. Die Flüssigkeit wurde (unter Eiskühlung) mit Baryumcarbonat neutralisirt und filtrirt. Das anfangs klare Filtrat schied schon beim Stehen, mehr noch bei dem darauffolgenden Einengen im Vacuum, wobei eine Temperatur von 35° nicht überschritten wurde, eine beträchtliche Menge von Baryumsulfit aus, welches nur durch Zersetzung des Baryumsalzes einer wenig beständigen Sulfonsäure entstanden sein konnte.

Das Filtrat vom Baryumsulfit hinterliess beim Eindampfen im Vacuum einen gummiartigen Rückstand von einer Zusammensetzung, die für ein Gemenge von oxypentandisulfonsaurem Baryum und valeraldehyd-sulfonsaurem Baryum stimmte. Man kann also behaupten, dass durch die Einwirkung von schwefliger Säure bei niedriger Temperatur entweder ein Gemenge von Disulfonsäure und Monosulfonsäure entstanden ist, oder vielleicht nur Disulfonsäure, welche nach der Neutralisation theilweise im Sinne folgender Gleichung in das Baryumsalz des sulfonirten Valeraldehydes, Baryumsulfit und schweflige Säure zerfällt:



0·47125g der vacuumtrockenen Substanz gaben 0·376 g CO₂
und 0·15325g H₂O.¹

0·3325g der vacuumtrockenen Substanz gaben 0·1784g BaSO₄.

	Berechnet für		Gefunden
	(C ₅ H ₉ OSO ₃) ₂ Ba	C ₅ H ₁₀ O(SO ₃) ₂ Ba	
C	25·69	15·40	21·77
H	3·85	2·61	3·61
Ba	29·33	35·77	31·53

Um zu erfahren, ob durch Einwirkung von schwefliger Säure bei höherer Temperatur vielleicht ausschliesslich Disulfonsäure gebildet wird, wurden bei einem anderen Versuch 10 g des Aldehyds unter Eiskühlung mit schwefliger Säure übersättigt und hierauf im zugeschmolzenen Rohre circa vier Stunden auf 65° erhitzt. Es war vollständige Lösung eingetreten, der Rohrinhalt sah bräunlich aus. Die weitere Behandlung war dieselbe wie früher.

Auch diesmal schied sich während des Eindestillirens und nachfolgenden Abdampfens Baryumsulfit in bedeutender Menge aus. Es musste daher der Versuch, ein Salz der Disulfonsäure zu isoliren, wegen der grossen Zersetzlichkeit dieser Verbindungen aufgegeben werden.

Hingegen liess sich das Baryumsalz einer Sulfonsäure von der Zusammensetzung C₅H₉OSO₃H leicht isoliren, indem ein solches Gemenge von mono- und disulfonsaurem Baryum, wie es bei den bereits beschriebenen Versuchen erhalten wird, bei Gegenwart von überschüssigem Baryumcarbonat anhaltend gekocht wurde. Dies geschah in einer Kohlensäureatmosphäre, um eine Oxydation des erwarteten sulfonirten Aldehyds hintanzuhalten. Das gebildete Baryumsulfit, sowie das überschüssige Baryumcarbonat wurden abfiltrirt; das vollkommen neutrale Filtrat wurde im Vacuum über Schwefelsäure eingedunstet, der Rückstand bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das so erhaltene Salz zeigte indess jetzt beim Auflösen einer Probe in Wasser deutlich saure Reaction. Wie später gezeigt werden wird, lag hier das Baryumsalz eines sulfonirten Valeraldehyds vor, welches

¹ Diese und alle nachfolgenden Verbrennungsanalysen wurden mit Bleichromat ausgeführt.

leicht durch Oxydation in das Salz der entsprechenden sulfonirten Valeriansäure überzugehen vermag. Diese Eigenschaft erklärt auch das Sauerwerden des ursprünglich neutralen Salzes.

0·1715 g Substanz gaben 0·15375 g CO₂ und 0·0625 g H₂O.
0·359 g Substanz gaben 0·17275 g BaSO₄.

	Berechnet für (C ₅ H ₉ OSO ₃) ₂ Ba + H ₂ O	Gefunden
C	24·79	24·45
H	4·12	4·05
Ba	28·24	28·29

Diese Analyse bedurfte einer Correctur. Wie schon erwähnt, hatte sich die Formylgruppe des Valeraldehyd-sulfonsauren Salzes durch freiwillige Oxydation zum Theil in die Carboxylgruppe verwandelt. Die dadurch neu entstandene Acidität des Salzes wurde durch Titriren mit Kalilauge ermittelt, und daraus die Menge des aufgenommenen Sauerstoffs berechnet. Dabei entsprach je einem Molekül Kali ein Atom Sauerstoff. Zog ich die so gefundene Gewichtsmenge Sauerstoff von dem Gewichte der Substanz ab, so erhielt ich die eigentliche Gewichtsmenge, welche zur Analyse verwendet worden war. Mit dieser Correctur stellen sich die Ergebnisse der Elementaranalyse und der Baryumbestimmung wie folgt:

0·17 g Substanz (das ist nach Abzug von 0·0015 g für aufgenommenen Sauerstoff) gaben 0·15375 Co₂ und 0·0625 g H₂O.

0·356 g Substanz (nach Abzug von 0·003 g für aufgenommenen Sauerstoff) gaben 0·17275 g BaSO₄.

	Berechnet für (C ₅ H ₉ OSO ₃) ₂ Ba + H ₂ O	Gefunden
C	24·79	24·67
H	4·12	4·09
Ba	28·24	28·53

Zu meinem Bedauern fehlte mir die Zeit, durch sorgfältige Darstellung und Analyse eines neuen Präparates diese Analysen

zu controliren, welche an einem in kleiner Menge erhaltenen Präparate ausgeführt worden waren.

Was die Disulfonsäure betrifft, so ist ihre Existenz an anderer Stelle nachgewiesen, nämlich bei der Oxydation mit Brom. Dabei scheidet sich Baryumsulfat aus, was nur unter der Voraussetzung eines disulfonsauren Salzes möglich ist. Auch durch die Thatsache, dass das Baryumsalz der präsumptiven Disulfonsäure beim Erhitzen Baryumsulfit ausscheidet, erscheint ihre Existenz sicher gestellt.

Es lässt sich nicht feststellen, ob bei Einwirkung von schwefliger Säure auf Tiglinaldehyd bei höherer oder auch bei niedriger Temperatur bloss die Disulfonsäure entsteht, welche nachträglich dissociirt, oder ein Gemenge von Di- und Monosulfonsäure. Es ist aber bewiesen dass das disulfonsaure Baryumsalz der Dissociation zu monosulfonsaurem Baryum, Baryumsulfit und schwefliger Säure bei gewöhnlicher Temperatur theilweise bei 100° vollständig anheimfällt.

Reduction der Tiglinaldehydsulfonsäuren.

Eine Partie von 20 g Tiglinaldehyd wurde mit schwefliger Säure gesättigt und eine Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Bei diesem Verfahren entsteht, wie früher gezeigt wurde, ein Gemisch von Monosulfonsäure und Disulfonsäure. In dieses Product wurde Natriumamalgam, und zwar mehr als die doppelte Menge, die durch die Theorie gefordert wird, eingetragen. Das Amalgam, welches circa vierprocentig war, wurde in kleinen, gewogenen Partien zugesetzt und durch Hinzufügen der entsprechenden Mengen einer titrirten Schwefelsäure die Flüssigkeit immer schwach sauer erhalten. Nach beendeter Reaction wurde das Quecksilber entfernt, mit Natronlauge neutralisirt und zur Hälfte abdestillirt. Dabei giengen äusserst geringe Mengen eines öligen, stark riechenden Productes über. Die Flüssigkeit, weiter eingeeengt und mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt, schied den grössten Theil des gebildeten Natriumsulfats ab. Die Mutterlauge des erhaltenen Natriumsulfats wurde nach entsprechender Einengung der Behandlung mit Alkohol so oft unterworfen, bis die Schwefel-

säurereaction im Filtrat der letzten Ausscheidung verschwunden war. Dabei erhielt ich eine gelbe, syrupöse Masse, welche das (wahrscheinlich nicht reine) Natriumsalz eines sulfonirten Amylalkohols darstellte.

Dass wirklich diese Verbindung vorlag, erhellt daraus, dass diese Substanz, mit Kalk erhitzt, neben schwefligsaurem und schwefelsaurem Calcium, wie aus Nachfolgendem zu ersehen ist, ein Gemenge von Tiglylalkohol und Amylalkohol lieferte.

Mit Ätzbaryt gekocht zeigte der Körper einen nicht sehr starken, aber doch deutlich erkennbaren Geruch nach Tiglylaldehyd, was offenbar von der Reduction entgangener Substanz herrührte.

Da unter diesen Umständen eine Analyse kaum zu scharf stimmenden Zahlen führen konnte, wurde davon abgesehen, und das Product sofort einer Behandlung im oberwähnten Sinne unterworfen.

Zu diesem Ende wurde der Syrup in frisch gebrannten Kalk aufsaugen gelassen, das Gemisch auf dem Wasserbad zur Trockene gebracht, hierauf mit überschüssigem frisch gebranntem Kalke verrieben und in mehreren Partien der trockenen Destillation aus Glasröhren unterworfen. Dies geschah mit Vortheil in einem Wasserstoffstrom. Das Destillat, ein braunes Öl, wurde durch Destillation mit Wasserdampf vorläufig gereinigt, wobei geringe Mengen einer braunen, harzigen Substanz hinterblieben. Die Ausbeute an Rohproduct betrug etwa 50 Procent des Aldehyds. Das Öl wurde mit Potasche getrocknet und fractionirt destillirt. Ein grosser Theil gieng zwischen 120—140° farblos über. Der höher siedende Rückstand war nicht unbeträchtlich. Derselbe wurde nicht weiter berücksichtigt.

Lieben und Zeisel haben für das Gemenge von gesättigtem Alkohol $C_5H_{12}O$ und ungesättigtem Alkohol $C_5H_{10}O$, das sie durch directe Reduction des Tiglylaldehyds mit Eisenfeile und Essigsäure erhielten, eine Siedetemperatur von 125—135° gefunden.

In der Voraussetzung, dass wirklich ein solches Gemenge vorlag, wurde diese Fraction in der ungefähr fünfzigfachen

Menge Wassers gelöst, mit Brom bis zur eintretenden Gelbfärbung versetzt und hierauf am Rückflusskühler durch 12 Stunden gekocht. Durch diese Behandlung sollte etwa vorhandener Tiglylalkohol durch das Bromadditionsproduct hindurch in das zugehörige Pentenylglycerin umgewandelt werden, während etwa vorhandener Amylalkohol dabei keine Veränderung erfahren konnte. Die Flüssigkeit, welche sich gelblich gefärbt hatte, wurde zur Hälfte abdestillirt; dabei gieng ein gelbes Öl über. Da Lieben und Zeisel die Beobachtung gemacht hatten, dass durch Einwirkung von Wasser auf die Dibromadditionsproducte der ungesättigten Alkohole immer auch eine kleine Menge der zugehörigen ungesättigten Aldehyde gebildet wird, wurde das Öl, welches durch eine Reihe von Destillationen aus dem wässerigen Antheil des ersten Destillates abgeschieden worden war, mit Natriumbisulfidlösung geschüttelt. Sein Volumen nahm bei dieser Behandlung äusserst wenig ab. Da wenig Aussicht vorhanden war, das Öl, dessen Menge durch die Präparation sehr abgenommen hatte, zur Analyse genügend trocken und rein zu erhalten, wurde es durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in das leichter zu reinigende Acetat übergeführt und dieses nach entsprechender Reinigung der Analyse unterworfen. Der vermuthliche Alkohol wurde mit der theoretischen Menge Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohre einige Stunden lang auf 140° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde mit Sodalösung, dann mit Wasser gewaschen, endlich mit Chlorcalcium getrocknet und destillirte zwischen $138\text{--}143^{\circ}$ über. (uncorrigirt). Lieben und Zeisel fanden für das Acetat des Methyläthylcarbinols den Siedepunkt $141\cdot6$ (corrigirt). Die Elementaranalyse zeigte die erwarteten Zahlen.

- I. $0\cdot15975$ g Substanz gaben $0\cdot378$ g CO_2 und $0\cdot151$ g H_2O .
 II. $0\cdot165$ g Substanz gaben $0\cdot388$ g CO_2 und $0\cdot153$ g H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OC}_2\text{H}_3\text{O}$	Gefunden	
		I.	II.
C.	64·41	64·53	64·13
H.	10·77	10·50	10·30

Die Analyse allein konnte allerdings nicht entscheiden, ob nicht der Verbindung vielleicht der Essigester eines ungesättigten

Amylalkohols beigemischt sei. Dies ist nun nach den Erfahrungen von Lieben und Zeisel wenig wahrscheinlich; nichtsdestoweniger wurde die Abwesenheit irgend einer ungesättigten Verbindung noch dadurch erwiesen, dass ich mich überzeugte, dass einige Tropfen der Substanz schon durch das in einem Tropfen Bromwassers enthaltene Brom bleibend gelb gefärbt wurden und demnach nicht die Eigenschaft zeigten, Brom additionell aufzunehmen.

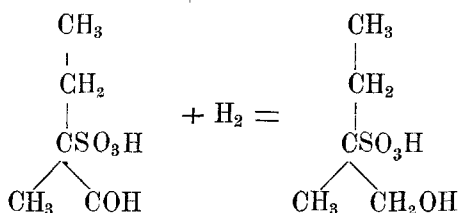
Wenn das Rohproduct der trockenen Destillation der reducirten sulfonsauren Natriumsalze mit Kalk neben dem soeben besprochenen gesättigten Alkohol noch einen ungesättigten enthalten hatte, musste dieser neben Bromwasserstoffsäure als Pentenylglycerin in jener Flüssigkeit zu finden sein, die nach dem Bromiren, Kochen am Rückflusskühler und Abdestilliren zur Hälfte als Rückstand erhalten worden war. Der Weg zur Auffindung des Glycerins war durch die Arbeiten von Lieben und Zeisel vorgeschrieben. Die Flüssigkeit wurde mit Bleioxyd in der Wärme digerirt, um den grössten Theil der Bromwasserstoffsäure zu binden. Hierauf wurde vom Bromblei und überschüssigen Bleioxyd abfiltrirt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, der Schwefelwasserstoff verjagt, die letzten Reste von Bromwasserstoff durch Silberoxyd gefällt, geringe Mengen in Lösung gegangenen Silbers wieder mit Schwefelwasserstoff entfernt, endlich dieser wieder verjagt und concentrirt. Die concentrirte Flüssigkeit wurde zur Reinigung mit Alkoholäther extrahirt. Die alkoholisch-ätherische Lösung hinterliess beim Abdunsten einen schwach gefärbten Syrup, der im Vacuum bis zur constanten Gewichtsabnahme getrocknet wurde. Derselbe zeigte süsslichen Geschmack und ergab bei der Analyse Zahlen, die auf die Formel $C_5H_9(OH)_3$ stimmten. 0·11325 g Substanz gaben 0·20725 g CO_2 und 0·0985 g H_2O .

	Berechnet für <u>$C_5H_{12}O_3$</u>	Gefunden
C.	50·00	49·90
H.	10·00	9·66

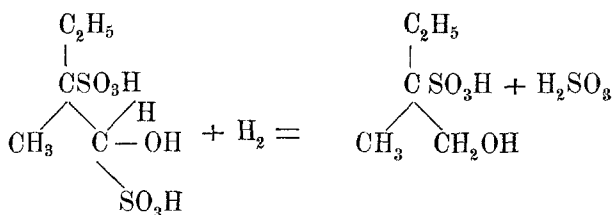
Werfen wir einen Rückblick auf die Reihe von Veränderungen, vermittelt welcher das ursprüngliche Gemisch von

Oxypentandisulfonsäure und Valeraldehydsulfonsäure schliesslich in ein Gemenge von Amylalkohol und Tiglylalkohol übergeführt wurde, so sehen wir nacheinander folgende Reihe von Reactionen sich abspielen:

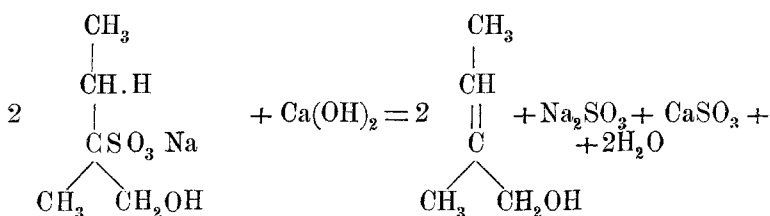
I. Valeraldehydsulfonsäure wird durch Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff in Oxypentansulfonsäure umgewandelt.



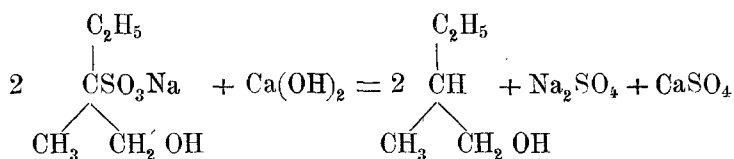
II. Oxypentandisulfonsäure wird durch Aufnahme von Wasserstoff in Oxypentansulfonsäure und schweflige Säure gespalten.



III. Durch Erhitzen mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wird das oxypentansulfonsaure Natrium, indem die Elemente des sauren Natriumsulfit abgespalten werden und die mit ihnen verbunden gewesenen Kohlenstoffatome gegenseitig in doppelte Bindung treten, der Tiglylalkohol gebildet.

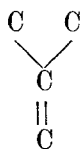


IV. Gleichzeitig mit dem sub III angedeuteten Prozesse spielt sich ein zweiter zur Bildung des Methyläthylcarbincarbinols führender ab:



Der Tiglylalkohol wurde in Dibromid und Pentenylglycerin, der erhaltene Amylalkohol in Amylacetat übergeführt.

In vorstehenden Gleichungen wurde, ohne dass bis jetzt ein Beweis dafür erbracht worden wäre, angenommen, dass der eine Schwefelsäurerest an das tertiäre Kohlenstoffatom gebunden ist. Diese Annahme hat sehr viel Wahrscheinlichkeit für sich, wenn man bedenkt, dass auch Halogenwasserstoffsäuren, Schwefelsäure und ähnliche Verbindungen, wenn sie mit solchen ungesättigten Substanzen sich additionell vereinigen, welche die Gruppe



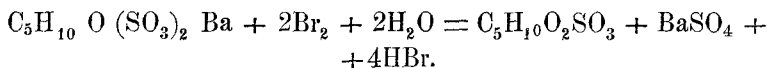
enthalten, zu Verbindungen führen, die den elektro-negativen Theil des addirten Moleküls an das tertiär gebundene Kohlenstoffatom gebunden besitzen.

Oxydation der Tiglinaldehydsulfonsäure.

Einen weiteren Beweis für die bereits gegebene Deutung der Reaction zwischen schwefliger Säure und Tiglinaldehyd darf man in der leichten Überführbarkeit der dabei entstehenden Mono- und Disulfonsäure in sulfonirte Valeriansäure erblicken — unter dem Einflusse von Brom und Wasser, eines bekanntlich mild wirkenden Oxydationsmittels.

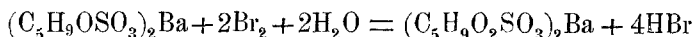
Zu einer aus 12 g Aldehyd in bereits beschriebener Weise dargestellten Lösung des Baryumsalzes der Mono- und Disulfonsäure wurde so viel Brom hinzugefügt, dass dieselbe auch nach

mehrtägigem Stehen im Sonnenlichte eine starke Bromfarbe bei behielt. Während dieser Operation schied sich Baryumsulfat aus, dessen Menge 22 g betrug. Wäre aus der angewandten Menge Tiglinaldehyd bloss oxypentandisulfonsaures Baryum in theoretischer Menge entstanden, so hätten 33·28 g Baryumsulfat gefunden werden müssen gemäss der Gleichung;



Die Lösung wäre in diesem Falle baryumfrei gewesen.

Wäre aber der Tiglinaldehyd durch die Einwirkung der schwefligen Säure vollständig bloss in valeraldehydsulfonsaures Baryum übergeführt worden, so hätte die Oxydation nach der Gleichung:



verlaufen müssen, welche die Bildung von Baryumsulfat ausschliesst und fordert, dass die Lösung auch nach der Oxydation noch baryumbältig sei. In Wirklichkeit war im Filtrat vom Baryumsulfat noch Baryum nachweisbar. Da, wie es sich weiter zeigen wird, die Bildung der sulfonirten Valeriansäure nachgewiesen werden konnte, so ist auch durch diese Beobachtung festgestellt, dass durch die Addition von schwefliger Säure zu Tiglinaldehyd sowohl Monosulfonsäure als Disulfonsäure gebildet wird.

Nach vollendeter Oxydation wurde der Überschuss des Broms durch Erhitzen und gleichzeitiges Durchleiten eines Gasstroms beseitigt, vom Baryumsulfat abfiltrirt und das Filtrat durch genaues Ausfällen mit Schwefelsäure vom Baryum befreit; hierauf successive mit Bleioxyd, Schwefelwasserstoff, Silberoxyd und abermals Schwefelwasserstoff die vorhandene Bromwasserstoffsäure entfernt und schliesslich concentrirt. Die concentrirte Lösung wurde in zwei Theile getheilt und aus einem durch Kochen mit Silberoxyd das Silbersalz, aus dem andern durch Versetzen mit Baryumcarbonat das Baryumsalz dargestellt.

Das Silbersalz krystallisirt in farblosen gestreiften Prismen, die sich beim langsamen Auskrystallisiren zu kleinen Büscheln zu sammensetzen. Das Salz scheint mässig zersetzlich, löst sich

schwer in kaltem Wasser, leichter in heissem, und enthält kein Krystallwasser.

Die Silberbestimmung wurde durch Titration nach Volhard ausgeführt.

0·3029 g Substanz entsprachen 17·9 cm³ einer Rhodankaliumlösung, von der 1 cm³ = 0·003008 g Cl.

0·2475 g Substanz gaben 0·1365 g CO₂ und 0·047 g H₂O.

	Berechnet für <u>C₅H₈O₂SO₃Ag₂</u>	Gefunden
C	15·15	15·04
H	2·11	2·02
Ag	54·28	54·54

Das Baryumsalz krystallisirt in farblosen rhombischen Tafeln. Es ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, in heissem nicht merklich leichter. Es enthält ein Molekül Krystallwasser, welches es erst bei 150° vollständig verliert.

0·1762 g Substanz gaben 0·0475 g H₂O und 0·115 g Co₂.

0·393 g Substanz gaben 0·2725 g BaSO₄.

0·255 g Substanz verloren beim Erhitzen auf 150° bis zur Gewichtskonstanz 0·014 g H₂O. Bei höherem Erhitzen (auf 175°) blieb das Gewicht unverändert.

	Berechnet für <u>C₅H₈O₂SO₃Ba+H₂O</u>	Gefunden
C	17·91	17·80
H	2·98	2·99
Ba	40·89	40·77
H ₂ O	5·37	5·49

Zum Schlusse sei es mir gegönnt, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Lieben, sowie Herrn Dr. Zeisel für die berathende Unterstützung, die sie mir während des Verlaufs der Arbeit in freundlichster Weise angedeihen liessen, meinen innigsten Dank auszusprechen.