

Die entstandene Base stimmte in allem mit der bei II und III beschriebenen überein. In viel heißem Wasser gelöst, färbt sie tannierte Baumwolle orange. Auch etwas der gelben Substanz war entstanden, doch wird offenbar das meiste derselben während der Reaktion durch das Pyridin in die rote Substanz übergeführt.

Die Bestimmung des Molekulargewichts der roten Substanz nach Beckmann ergab:

Sbst.	Lösungsmittel	Gefrierpunktserniedr.	M
g	g	° C.	gef.
0.1458	8.88 Naphthalin	0.44	261
0.1881	12.54 »	0.47	223
0.1112	10.00 Phenol	0.48	174
0.1406	30.09 Eisessig	0.075	242
0.2562	30.09 »	0.118	280
		Siedepunkterhöhg. ¹⁾	
0.0716	9.86 Aceton	0.05	242
	$C_{11}H_{10}N_2S$. Ber. M 202.		

553. Ludwig Knorr und Rudolf Waentig:
Über Desoxykodein und Desoxydihydrokodein.
XV. Mitteilung: Zur Kenntnis des Morphins
von Ludwig Knorr.

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 13. August 1907.)

In Fortsetzung der Untersuchung von Knorr und Hörlein²⁾ über das Desoxykodein haben wir gefunden, daß diese Base am besten durch Reduktion von Bromokodid oder Chlorokodid mit Zinkstaub und Alkohol, also ohne Verwendung von Säure, erhalten wird.

Ferner hat sich gezeigt, daß das mit Natrium und Alkohol erhaltene Reduktionsprodukt entgegen der früheren Annahme nicht mit den Präparaten identisch ist, welche unter Verwendung von Zink und Salzsäure oder Zinkstaub und Alkohol erhalten wurden. Beide Reduktionsprodukte und zahlreiche Derivate desselben zeigen zwar eine weitgehende Ähnlichkeit in den Krystallformen und Schmelzpunkten, doch

¹⁾ Methode Landsberger-Lehner. Lehner, diese Berichte **36**, 1105 [1903].

²⁾ Diese Berichte **40**, 376 [1907].

unterscheiden sich beide Reihen von Verbindungen scharf dadurch, daß die mit Natrium und Alkohol dargestellte Base ebenso wie ihre sämtlichen, bis jetzt erhaltenen Derivate linksdrehend ist, während die der anderen Reihe angehörenden Verbindungen alle rechtsdrehend sind.

Aus dem von Knorr und Hörlein beschriebenen rechtsdrehenden Desoxykodein erhält man nicht durch Einwirkung von Natriumäthylat, wohl aber durch Reduktion mit Natrium und Alkohol die linksdrehende Base, welche sich dadurch als ein Reduktionsprodukt des Desoxykodeins zu erkennen gibt.

Die Ergebnisse der Analysen ließen erkennen, daß das Desoxykodein bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol zwei Wasserstoffatome aufnimmt: $C_{18}H_{21}NO_2 \rightarrow C_{18}H_{23}NO_2$. Wir werden die Base von der Formel $C_{18}H_{23}NO_2$ dementsprechend in der Folge als Desoxydihydrokodein bezeichnen.

Die Namen Desoxykodein und Desoxydihydrokodein bringen die Beziehungen dieser Basen zum Kodein $C_{18}H_{21}NO_3$ wohl bezüglich der empirischen Zusammensetzung, nicht aber bezüglich der Konstitution richtig zum Ausdruck, da sich gezeigt hat, daß Desoxykodein und Desoxydihydrokodein Phenolbasen sind, sodaß in ihnen der indifferente »Brücken«- oder Meso-Sauerstoff¹⁾ des Kodeins zum Phenolhydroxyl aufgerichtet angenommen werden muß²⁾.

¹⁾ Vergl. Vongerichten, Ann. d. Chem. **210**, 106 [1881]; Knorr, diese Berichte **36**, 3078 Fußnote [1903].

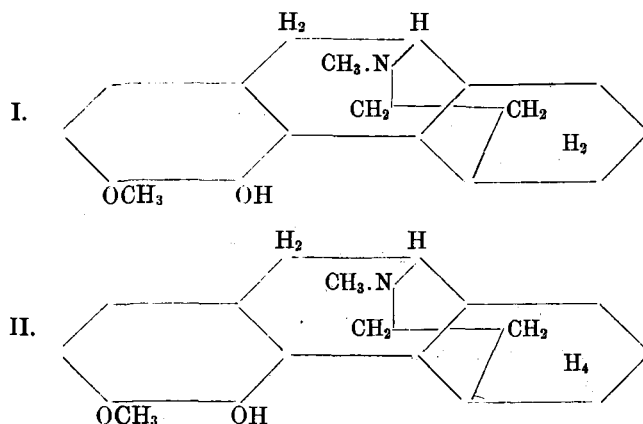
²⁾ Die Aufrichtung des Mesosauerstoffs erfolgt, wie die Übergänge von Morphin in Apomorphin, Thebain in Thebenin und Kodein in Pseudoapokodein (Knorr und Roth, diese Berichte **40**, 3355 [1907]) zeigen, ziemlich leicht unter der Einwirkung von Säuren auf die Morphiumbasen. Die Bildung des Desoxykodeins und Desoxydihydrokodeins lehrt, daß dieser Vorgang auch in neutraler oder alkalischer Lösung erfolgen kann.

Nach inzwischen mit Hrn. Dr. Roth ausgeführten Versuchen kann das Kodein durch Reduktion mit Natrium und Alkohol oder durch Behandlung mit Natriumäthylat leicht in hochschmelzende Derivate übergeführt werden, welche in Alkali löslich sind und aus der alkalischen Lösung durch Kohlensäure oder Chlorammonium ausgefällt werden, also den Charakter von Phenolbasen besitzen.

Die Analysen dieser Phenolbasen und ihrer gut krystallisierenden bromwasserstoffsäuren Salze zeigen, daß sie nach ihrer Zusammensetzung dem Kodein noch nahe stehen. Ihre Eigenschaften machen es wahrscheinlich, daß sie dimolekulare Abkömmlinge des Kodeins sind. Ähnliche Substanzen sind von Hrn. Dr. Schneider auch durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Kodeinon erhalten worden. Ich bitte uns die Untersuchung dieser Verbindungen einige Zeit zu überlassen.

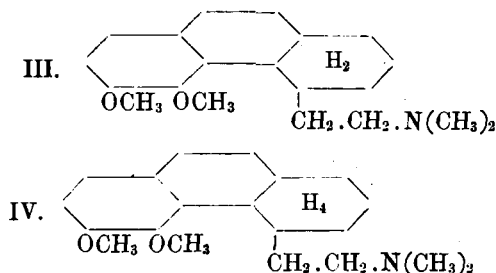
Knorr.

Unter Berücksichtigung der kürzlich von Knorr und Hörlein aufgestellten Morphinformel¹⁾ ergeben sich für das Desoxykodein und sein Reduktionsprodukt die Formeln I und II:



Während der Unterschied in der Hydrierungsstufe beider Basen, wie oben schon erwähnt, in den physikalischen Eigenschaften, mit Ausnahme des optischen Verhaltens, sehr wenig zum Ausdruck kommt, tritt dieser Unterschied in der Beständigkeit der durch erschöpfende Methylierung erhaltenen zwei Methinbasen deutlich hervor.

Während die aus dem Methyl-desoxykodeinjodmethylat durch Kochen mit Natronlauge erhaltene Methinbase (Formel III) ein überaus labiles Gebilde ist und freiwillig selbst in saurer Lösung Zerfall unter Abspaltung von Dimethylmorphol erleidet, erweist sich die aus Methyl-desoxydihydrokodein entstehende Methinbase (Formel IV) infolge ihres den Methylmorphimethinen entsprechenden Hydrierungsgrades relativ beständig.



¹⁾ Diese Berichte **40**, 3341 [1907].

Desoxykodein.

Darstellung mit Zinkstaub und Alkohol.

20 g Chlorokodid¹⁾ und 40 g Zinkstaub werden in 300 ccm absolutem Alkohol sechs Stunden unter zeitweiligem Durchschütteln bei Rückfluß gekocht. Es erweist sich zweckmäßig, durch die Flüssigkeit einen lebhaften Strom eines indifferenten Gases, z. B. Kohlensäure, zu leiten, um ein besseres Durchmischen der Emulsion zu erzielen.

Der nach Absaugen des Zinkstaubs und Abtreiben des Alkohols verbleibende, zähe, braungefärbte Rückstand wird in wenig verdünnter Salzsäure aufgenommen und die Lösung in überschüssige Natronlauge, die mit etwa 1 Liter Äther überschichtet ist, eingegeben.

Das Desoxykodein geht trotz seines Phenolcharakters bei wiederholter Extraktion der alkalischen Lösung fast vollständig in den Äther und hinterbleibt aus der mit Pottasche getrockneten Ätherlösung als schwach gelblich gefärbtes Öl.

Durch Aufnehmen des Öls in 25 ccm heißem Alkohol und Zusatz der berechneten Menge gesättigter alkoholischer Salzsäure erhält man das schon von Knorr und Hörlein erwähnte Hydrochlorid des Desoxykodeins in derben Prismen. Ausbeute ca. 16.5 g Salz. Die aus dem Salz durch Soda abgeschiedene Base ist mit der von Knorr und Hörlein mit Zinkstaub und Salzsäure erhaltenen Substanz identisch.

Die Base hinterbleibt aus trockenem Äther als Öl, aus feuchtem Äther kommt sie in kompakten wasserhaltigen Krystallen. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Holzgeist, Aceton, Benzol, Chloroform und Essigester.

Aus verdünntem Methylalkohol krystallisiert das Desoxykodein in feinen schimmernden Blättchen von häufig sechseitigem oder rhombischem Umriß, welche ein halbes Molekül Krystallwasser enthalten. Unter vorübergehendem Sintern schmilzt die Base bei ca. 126° unter Aufschäumen zu einem glasig erstarrenden Öle.

Das frisch gefällte Desoxykodein löst sich leicht in verdünnter Natronlauge. Konzentrierte Lauge fällt aus der alkalischen Lösung ein Natriumsalz, das in Nadeln krystallisiert und in Berührung mit Wasser leicht dissoziiert. Das Phenolhydroxyl im Desoxykodein konnte auch durch die im Nachfolgenden beschriebene Acetylierung und Methylierung des Desoxykodeins nachgewiesen werden.

0.2823 g Sbst.: 0.6272 g CO₂, 0.1635 g H₂O. — 0.3524 g Sbst.: 0.9518 g CO₂, 0.2416 g H₂O. — 0.3375 g Sbst.: 14.8 ccm N (21°, 742 mm). — 0.4334 g Sbst.: 0.0121 g Verlust bei 125°.

¹⁾ Die Reduktion verläuft in gleicher Weise auch bei Anwendung von Bromokodid oder Pseudochlorokodid.

$C_{18}H_{21}NO_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Ber. C 73.97, H 7.53, N 4.81, H_2O 3.09.
Gef. » 73.64, 73.62, » 7.82, 7.62, » 4.95, » 2.79.

In alkoholischer Lösung zeigten zwei Präparate verschiedener Darstellung die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{15} = +119^\circ$ und $+121^\circ$ ($c = 4.9215$ und 4.190).

Das *Hydrochlorid*¹⁾ des *Desoxykodeins* ist sehr leicht löslich in Wasser, schwer löslich dagegen in Alkohol. Es löst sich in ca. 12 Teilen heißen absoluten Alkohols und krystallisiert daraus in großen, derben, glänzenden Prismen, welche Krystallalkohol enthalten. Die Krystalle sintern unter Gasentwicklung (Alkoholabgabe) bei ca. 165° und schmelzen erst gegen 270° unter nochmaliger Gasentwicklung zu einem hellbraunen Öle.

0.2295 g Sbst.: 0.5504 g CO_2 , 0.1696 g H_2O . — 0.4360 g Sbst.: 15.2 ccm N (22° , 745 mm).

$C_{18}H_{21}NO_2 \cdot HCl + C_2H_5 \cdot OH$. Ber. C 65.63, H 7.72, N 3.84.
Gef. » 65.41, » 8.27, » 3.95.

Die spezifische Drehung des Salzes in Wasser wurde bei Präparaten verschiedener Darstellung gefunden: $[\alpha]_D^{15} = +84^{(2)}$, $+83^{(3)}$, $+86^{(4)}$, $+86^{(5)}$, $+87^{(6)}$ und $+87^{(7)}$.

Das *jodwasserstoffsäure Desoxykodein* wurde aus Wasser in feinen Nadeln krystallisiert erhalten, die unter Zersetzung gegen 265° schmelzen.

0.3203 g Sbst.: 0.1833 g AgJ.

$C_{18}H_{21}NO_2 \cdot HJ$. Ber. J 30.90. Gef. J 30.95.

Das *benzoesäure Desoxykodein* krystallisiert beim Vermischen der ätherischen Lösungen beider Komponenten in Tetraedern aus. Aus heißem Wasser kommt das Salz in konzentrisch gruppierten, prismatischen Nadelchen. Schmp. ca. 188° . $[\alpha]_D^{15}$ in absolutem Alkohol $+106^\circ$ ($c = 5.53$).

Acetyl-desoxykodein.

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid bildet das Desoxykodein ein Monoacetylderivat, das als helles Öl (leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton, schwer löslich in Wasser und Natronlauge) erhalten wurde und deshalb in Form des Jodhydrates und Jodmethylenates analysiert wurde.

1) Vergl. auch diese Berichte **40**, 3353 [1907].

2) Dargestellt aus Chlorokodid mit Zink und Salzsäure, $c = 6.226$.

3) Dargestellt aus Chlorokodid mit Zinkstaub und Alkohol, $c = 5.2285$.

4) Desgleichen aus Bromokodid, $c = 5.7375$.

5) Desgleichen aus Pseudochlorokodid, $c = 5.251$.

6) Aus Acetyl-desoxykodein durch Verseifung, $c = 5.064$.

7) Dieses Präparat war 6 Stunden mit 10% alkoholischer Natriumäthylatlösung am Rückfluß gekocht und unverändert zurückerhalten worden, $c = 5.210$.

Durch Verseifung konnte das Acetyldesoxykodein leicht in Desoxykodein zurückverwandelt werden, welches als Hydrochlorid durch das Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{15} = +86^\circ$ identifiziert wurde. (Siehe oben).

Das *jodwasserstoffsäure Acetyldesoxykodein* kommt, aus Wasser umkristallisiert, in seidenglänzenden Nadeln, die unscharf bei 230° schmelzen.

0.2527 g Sbst.: 0.1300 g AgJ.

$C_{20}H_{23}NO_3 \cdot HJ$. Ber. J 28.03. Gef. J 27.80.

Das *Jodmethylat des Acetyldesoxykodeins* krystallisiert aus absolutem Alkohol mit 1 Mol. Krystallalkohol in gelblichen Nadeln, die gegen 270° schmelzen.

0.6400 g Sbst.: 0.0560 g Verlust bei 120° .

$C_{20}H_{23}NO_3 \cdot CH_3J + C_2H_5OH$. Ber. C_2H_5OH 8.97. Gef. C_2H_5OH 8.97.

0.2573 g getr. Sbst.: 0.1290 g AgJ.

$C_{20}H_{23}NO_3 \cdot CH_3J$. Ber. J 27.10. Gef. J 27.20.

Desoxykodomethin.

Desoxykodein lieferte uns ein glasig erstarrendes Jodmethylat, das bis jetzt noch nicht krystallisiert erhalten werden konnte und deshalb noch nicht weiter untersucht worden ist.

Die wäßrige Lösung dieses Jodmethylates schied beim Kochen mit Natronlauge braune Öltropfen aus, die nach dem Erkalten zähflüssig wurden. Nachdem sie von der Mutterlauge mechanisch befreit worden waren, ließen sie sich durch Aufkochen mit heißem Wasser in hellgelbe, leicht filtrierbare Flocken verwandeln. Aus absolutem Alkohol umkristallisiert, wurde die Substanz in gelben Prismen vom Schmp. $162-164^\circ$ erhalten, welche die Methinbase des Desoxykodeins darstellen.

Die Verbindung ist überaus empfindlich gegen Oxydation und färbt sich an der Luft unter Aufnahme von Sauerstoff rasch dunkel. Es wurde deshalb der Kohlenstoffgehalt bei der Analyse zu niedrig gefunden.

Etwas beständiger erwies sich das charakteristische *Nitrat* der Base, das auf Zusatz von Kaliumnitrat zur essigsäuren Lösung der Base in gelben seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 202° erhalten wurde. Es färbt sich am Licht allmählich dunkel.

0.3219 g Sbst.: 22.4 ccm N ($21\frac{1}{2}^\circ$, 745 mm).

$C_{19}H_{23}NO_2 \cdot HNO_3$. Ber. N 7.78. Gef. N 7.91.

Methyl-desoxykodein-jodmethylat.

Die Verbindung wurde durch Methylierung des Desoxykodeins in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat und Umsetzung des zunächst gebildeten Methyl-desoxykodeinsulfmethylates mit Jodkalium nach der gebräuchlichen Methode dargestellt. Sie krystallisiert in glänzenden Blättchen vom Schmp. $251-252^\circ$ unter vorhergehendem Sintern.

0.2793 g Sbst.: 0.1490 g AgJ. — 0.3042 g Sbst.: 0.3002 g AgJ (Zeisel).

$C_{19}H_{23}NO_3 \cdot CH_3J$. Ber. J 28.93, $(CH_3)_2$ 6.83.

Gef. » 28.83, » 6.30.

$[\alpha]_D^{15} = +108^\circ$ in Alkohol ($c = 2.290$).

Methyl-desoxykodomethin.

Kocht man die wäßrige Lösung des Methyl-desoxykodeinjodmethyلاتes unter Zusatz von Natronlauge, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein helles Öl ab, das leicht in Äther geht und die Methinbase des Methyl-desoxykodeins darstellt. Es ist bis jetzt noch nicht geglückt, diese Base krystallisiert zu erhalten.

Von den zahlreichen bekannten Methinbasen der Morphinumalkaloide unterscheidet sie sich durch ihre auffallende Unbeständigkeit.

Bewahrt man die Base einige Tage in geschlossenem Gefäße auf, so verrät sie ihre freiwillige Zersetzung dadurch, daß sie nach dieser Zeit intensiv nach Aminbasen riecht und sich nicht mehr klar in Säuren auflöst.

Ebenso zersetzt sie sich freiwillig in salzsaurer Lösung, aus der sich beim Stehen ein stickstoffreies Öl abscheidet, das durch Überführung in das charakteristische Pikrat vom Schmp. 106° leicht als *Dimethylmorphol*¹⁾ erkannt wurde.

0.1870 g Sbst.: 14.6 ccm N (19° , 752 mm).

$C_{16}H_{14}O_2 \cdot C_6H_5N_3O_7$. Ber. N 8.99. Gef. N 9.03.

Ebenso erweist sich das Jodmethylat der Methinbase als äußerst unbeständig. Schon bei seiner Bildung durch Zusammengeben der Komponenten in ätherischer Lösung ließ sich das Entstehen von Dimethylmorphol beobachten. Seine wäßrige Lösung lieferte beim Kochen mit Natronlauge weitere Mengen Dimethylmorphol, während gleichzeitig *Trimethylamin* überging, das als Aurat vom Zersetzungspunkt 253° identifiziert wurde.

0.2664 g Sbst.: 0.1310 g Au.

$C_3H_9N \cdot HAuCl_4$. Ber. Au 49.33. Gef. Au 49.15.

Das abgeschiedene Dimethylmorphol wurde mit Äther isoliert und in das charakteristische Dibromderivat verwandelt, das aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 124 — 125° krystallisiert. (Schmp. 124 — 125° nach Pschorr, 125° nach Vongerichten).

0.3117 g Sbst.: 0.2952 g AgBr.

$C_{14}H_{12}Br_2O_2$. Ber. Br 40.40. Gef. Br 40.30.

¹⁾ Pschorr, diese Berichte **33**, 1820 [1900]; Vongerichten, diese Berichte **33**, 1824 [1900].

Desoxydihydrokodein.

Diese Base wurde sowohl aus Desoxykodein, wie aus Chlorokodid durch Reduktion mit der 5-fachen Menge Natrium in siedender alkoholischer Lösung in einer Ausbeute von ca. 95 % der Theorie gewonnen.

Sie krystallisiert ebenso wie das Desoxykodein aus wasserhaltigem Äther in derben Krystallen, aus verdünntem Methylalkohol in schimmernden Blättchen, die ein halbes Molekül Krystallwasser enthalten.

0.2486 g Sbst.: 0.6685 g CO₂, 0.1875 g H₂O. — 0.2333 g Sbst.: 0.6253 g CO₂, 0.1761 g H₂O. — 0.2547 g Sbst.: 11.2 ccm N (25°, 739 mm). — 0.3298 g Sbst.: 0.0097 g Verlust bei 120°. — 0.2391 g Sbst.: 0.0072 g Verlust.

C₁₈H₂₃NO₂ + 1/2 H₂O. Ber. C 73.47, H 8.16, N 4.76, H₂O 3.06.
Gef. » 73.12, 73.10, » 8.38, 8.38, » 4.89, » 2.94, 3.01.

0.3201 g getrocknete Sbst.: 0.8810 g CO₂, 0.2330 g H₂O. — 0.2319 g getr. Sbst.: 0.6438 g CO₂, 0.1671 g H₂O.

C₁₈H₂₃NO₂. Ber. C 75.79, H 8.07.
Gef. » 75.06, 75.71, » 8.09, 8.01.

$[\alpha]_D^{15}$ wurde gefunden zu -24° in absolutem Alkohol ($c = 5.171$).

Der Schmelzpunkt des Desoxydihydrokodeins liegt nur wenig höher als der des Desoxykodeins. Die Krystalle schmelzen bei ca. 132° ohne Aufschäumen und unterscheiden sich dadurch vom Desoxykodein. In den Löslichkeitsverhältnissen gleicht die Base dem Desoxykodein.

Auch das *Hydrochlorid* des Desoxydihydrokodeins ist dem oben beschriebenen salzsauren Desoxykodein sehr ähnlich. Es löst sich etwas leichter als dieses in Alkohol, krystallisiert ebenfalls mit Krystallalkohol und schmilzt bei ca. 155° unter Aufblähen (Alkoholabgabe).

0.2618 g Sbst.: 0.6212 g CO₂, 0.2025 g H₂O. — 0.2779 g Sbst.: 9.7 ccm N (24°, 749 mm). — 0.3612 g Sbst.: 0.1416 g AgCl. — 0.2718 g Sbst.: 0.0345 g Verlust beim Schmelzen. — 0.2649 g Sbst.: 0.0338 g Verlust.

C₁₈H₂₃NO₂·HCl + C₂H₅·OH.

Ber. C 65.30, H 8.16, N 3.81, Cl 9.66, C₂H₅·OH 12.52.

Gef. » 64.72, » 8.54, » 3.95, » 9.69, » 12.70, 12.76.

0.2311 g geschm. Sbst.: 0.1016 g AgCl.

C₁₈H₂₃NO₂·HCl. Ber. Cl 11.04. Gef. Cl 10.87.

Als spezifische Drehung ergab sich: $[\alpha]_D^{15} = -17^\circ$ in Wasser ($c = 5.289$).

Das *Benzoat* der Base krystallisiert ähnlich dem Desoxykodeinbenzoat aus Essigester in Tetraedern, die bei ca. 180° schmelzen und in Wasser, Alkohol und Essigester etwas leichter löslich sind als jenes.

$[\alpha]_D^{15} = -9^\circ$ ($c = 5.145$).

Methyl-desoxydihydrokodein-jodmethylat.

Durch Methylierung des Desoxydihydrokodeins mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung und Umsetzung des zunächst gebildeten Sulfmethylates mit Jodkalium erhielten wir die Verbindung als krystallinisch erstarrendes Öl.

Sie kann aus heißem Wasser oder aus heißem Alkohol gut umkrystallisiert werden und kommt aus Wasser in feinen, schmalen Blättchen, aus Alkohol in derberen Nadeln. Die Krystalle schmelzen unter vorhergehendem Sintern bei 248—249°.

0.3339 g Sbst.: 0.1769 g AgJ.

$C_{19}H_{25}NO_2 \cdot CH_3J$. Ber. J 28.80. Gef. J 28.64.

Spezifische Drehung in 99-prozentigem Alkohol: $[\alpha]_D^{45} = -12^\circ$, ($c = 2.773$).

Methyl-desoxydihydrokodomethin.

Die Methinbase des Methyl-desoxydihydrokodeins wurde durch Kochen des Jodmethylats mit Natronlauge als helles ätherlösliches Öl erhalten, das bis jetzt nicht krystallisiert werden konnte.

Die Base unterscheidet sich von der zersetzlichen Methinbase des Desoxykodeins charakteristisch durch ihre Beständigkeit. Beim längeren Stehen der freien Base oder ihrer salzsauren Lösung tritt keine Spaltung ein.

Das *Jodmethylat*, das ebenfalls bis jetzt nicht krystallisiert erhalten wurde, ist selbst gegen konzentrierte Natronlauge so beständig, daß bei halbstündigem Kochen nur 3 % des Stickstoffs in Form einer flüchtigen Base abgespalten werden.

Wir beabsichtigen, die Untersuchung des Desoxykodeins und Desoxydihydrokodeins fortzusetzen und namentlich die Spaltungsreaktionen der drei im vorhergehenden beschriebenen Methinbasen eingehend zu studieren.

Einen Teil des analytischen und experimentellen Materials dieser Arbeit verdanken wir der freundlichen Unterstützung des Hrn. Dr. Hörlein. Wir sprechen ihm dafür auch an dieser Stelle unsern besten Dank aus.