

wässrigen Lösungen, Abnahme des enzymatischen Kettenabbaues durch das Enzym Pektinase. Viele dieser Eigenschaften ändern sich in ähnlicher Weise wie bei der Veresterung der Carboxylgruppen mit Methanol. Durch Einführung weniger Acetylgruppen verliert Pektinsäure ihre Gelierfähigkeit; dagegen vermag hochacetylierte Pektinsäure feste Gele zu bilden.

Agrikulturchemisches Institut
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

277. Die Synthese von rac. 1,3-Dioxy-2-amino-octadecan

von C. A. Grob, E. F. Jenny¹⁾ und H. Utzinger.

(7. X. 51.)

Neuere Arbeiten von Carter und Mitarbeitern²⁾ und von Kimiyoshi Ono³⁾ haben gezeigt, dass dem Sphingosin die Struktur eines 1,3-Dioxy-2-amino-4-octadecens (I) zukommt. Damit wurde die ältere Formulierung von Klenk & Diebold⁴⁾ hinfällig. Ferner beschrieben Carter und Mitarbeiter⁵⁾ die Isolierung von Dihydro-sphingosin aus Rindermark, bzw. Gehirn und zeigten, dass diese Verbindung, in Übereinstimmung mit ihrer Bildung bei der Hydrierung von Sphingosin⁶⁾, als 1,3-Dioxy-2-amino-octadecan (V) zu formulieren ist.

Im Zusammenhang mit Arbeiten über polyfunktionelle Aminoalkohole interessierten wir uns für Methoden zur Synthese des Sphingosins und des Dihydro-sphingosins sowie für die Stereochemie dieser beiden Verbindungen, worüber noch wenig bekannt ist³⁾. Heute berichten wir über die Synthese von rac. 1,3-Dioxy-2-amino-octadecan (V), welches das optisch aktive Dihydro-sphingosin enthalten kann. Es war unsere Absicht, vor Bekanntgabe unserer Resultate das Ergebnis weiterer im Gange befindlicher Versuche abzuwarten. Wir sehen uns aber durch die kürzliche Ankündigung von Arbeiten auf demselben Gebiete⁷⁾ gezwungen, unsere Resultate vorzeitig bekanntzugeben.

¹⁾ Auszug aus der Dissertation E. F. Jenny, welche demnächst erscheint.

²⁾ H. E. Carter, F. J. Glick, W. P. Norris & G. E. Phillips, J. Biol. Chem. **170**, 285 (1947).

³⁾ Kimiyoshi Ono, J. Japan. Biochem. Soc. **20**, 32 (1948); **19**, 133 (1947). Vgl. Chem. Abstr. **44**, 10752 (1950); **43**, 6267 (1949).

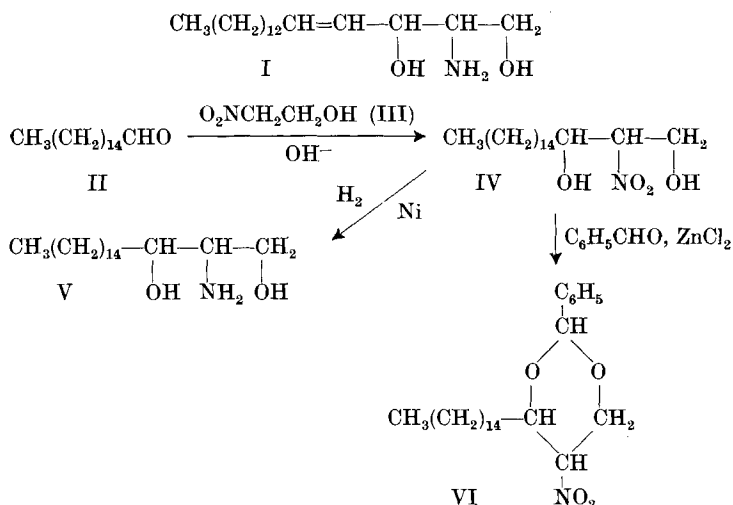
⁴⁾ E. Klenk & W. Diebold, Z. physiol. Ch. **198**, 25 (1931).

⁵⁾ H. E. Carter, W. P. Norris, F. J. Glick, G. E. Phillips & R. Harris, J. Biol. Chem. **170**, 269 (1947).

⁶⁾ P. A. Levene & W. A. Jacobs, J. Biol. Chem. **11**, 547 (1912); P. A. Levene & C. J. West, J. Biol. Chem. **24**, 63 (1916).

⁷⁾ G. I. Gregory & T. Malkin, Soc. **1951**, 2453.

Das rac. Aminodiol V wurde auf folgendem Wege hergestellt, ausgehend von Palmitinaldehyd (II) und Nitroäthanol (III):



Die Herstellung von Palmitinaldehyd ist schon mehrfach beschrieben worden. Leider eignet sich keines dieser Verfahren für die Bereitung grösserer Mengen des Aldehyds. Wir untersuchten daher die *Rosenmund-Reduktion*, welche von *Feulgen & Behrens*¹⁾ zur Herstellung des Stearinaldehyds aus dem entsprechenden Säurechlorid benutzt worden ist, im Falle des Palmitoylchlorides. Es zeigte sich, dass das Gelingen der Reduktion von der Verwendung eines sehr reinen Säurechlorids abhängt. Um genügend reinen Palmitinaldehyd zu erhalten, ist es ferner notwendig, ihn über die Hydrogensulfitverbindung von beträchtlichen Mengen des polymeren Aldehyds und anderer Nebenprodukte zu trennen. Die Ausbeute an reinem Aldehyd betrug im Durchschnitt vieler Versuche nur 35 Prozent. Der freie Aldehyd geht leicht in ein Trimeres²⁾ über und wird am besten als Hydrogensulfitverbindung aufbewahrt.

Die Kondensation von Palmitinaldehyd und Nitroäthanol zu IV gelang am besten in Methanol in Gegenwart katalytischer Mengen Natriumhydroxyds unter Verwendung eines Überschusses an Nitroäthanol. Der Körper IV besitzt zwei asymmetrische C-Atome und muss daher in zwei Diastereomeren auftreten. Demgemäss führte die Kondensation zu einem Gemisch von zwei racemischen 1,3-Dioxy-2-nitro-octadecanen (IV). Daraus liess sich mit Petroläther ein unlösliches Nitrodiol A vom Smp. 85° abtrennen. Es lieferte mit Benzaldehyd ein cyclisches Acetal der Struktur VI. In den Mutterlaugen des Nitrodiols A muss sich das isomere Nitrodiol B befunden haben, das

¹⁾ R. Feulgen & M. Behrens, Z. physiol. Ch. **177**, 222 (1928).

²⁾ H. R. Le Sueur, Soc. **87**, 1892 (1905).

aber noch nicht rein gewonnen werden konnte. Dagegen konnte aus Mutterlaugenfraktionen durch Umsetzung mit Benzaldehyd ein isomeres Cycloacetal B in kleiner Menge isoliert werden. Es ist bemerkenswert, dass es sich bei der Wasserdampfdestillation, welche zur Entfernung des überschüssigen Benzaldehyds vorgenommen wurde, in das Acetal des Nitrodiols A umwandelt. Diese noch nicht näher untersuchte Umwandlung beruht vermutlich auf Isomerisierung der C-5-ständigen Nitrogruppe des 1,3-Dioxans VI.

Nitrodiol A liess sich über hochaktivem, vorhydriertem *Raney*-Nickel in ein rac. 1,3-Dioxy-2-amino-octadecan (V) vom Smp. 99,5–100,5° überführen. Letzteres lieferte ein äusserst schwer lösliches Oxalat vom Smp. 196,5°, ein Tribenzoylderivat vom Smp. 148°¹⁾ und ein besonders gut kristallisierendes Triacetylderivat vom Smp. 67°.

Mutterlaugenfraktionen von Nitrodiol A, die Nitrodiol B enthielten, wurden auf gleiche Weise hydriert; dabei konnte in schlechter Ausbeute ein ebenfalls sehr schwer lösliches Oxalat vom Smp. 232° isoliert werden, das vom Oxalat des obigen Aminodiols A (V) deutlich verschieden ist.

Über Versuche zur Spaltung der Racemate und über den Vergleich mit natürlichem Dihydro-sphingosin soll später berichtet werden.

Wir danken Herrn Prof. Dr. T. Reichstein für wertvolle Ratschläge.

Experimenteller Teil.

Alle Schmelzpunkte sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert; Fehlergrenze bis 200° ca. $\pm 2^\circ$, darüber ca. $\pm 3^\circ$.

Palmitinsäure. Ein 90-proz. Handelsprodukt²⁾, Smp. 51–58°, wurde in den Methylester übergeführt und dieser zweimal in einem *Claisen*-Kolben mit *Widmer*-Kolonnen fraktioniert. Der so gereinigte Methylester, Smp. 24,5–25,5°, wurde verseift und die Palmitinsäure bei 0,02 Torr destilliert, Smp. 62–63°.

Palmitoylchlorid³⁾. 35 g Palmitinsäure wurden bei 90° langsam mit reinem Thionylchlorid versetzt. Zur Beendigung der Reaktion wurde zwei Std. auf 100° erwärmt. Überschüssiges Thionylchlorid wurde mit CCl_4 im Vakuum entfernt und der braune Rückstand fraktioniert. Bei 125–135° Badtemperatur und 0,02 Torr gingen 34,9 g (93%) farbloses Chlorid, Sdp. 111–113°, über.

Palmitinaldehyd (II)⁴⁾. In einem Dreihalsschliffkolben mit Rührer, Gaseinleitungsrohr, das unten in eine Fritte ausmündete, und Kühler mit Gasableitungsrohr wurden 35,5 g Palmitoylchlorid in 125 cm³ trockenem Xylol gelöst und in einem Ölbad auf 130–140° erhitzt. Während des Anheizens wurde mit 4,0 g 5-proz. Pd-BaSO₄ versetzt und trockener, sauerstofffreier Wasserstoff unter energischem Rühren eingeleitet. Das gebildete HCl-Gas wurde in Wasser eingeleitet und laufend mit 1-n. NaOH titriert. Nach ca. 2 Std. hörte die HCl-Entwicklung (73–78%) plötzlich auf. Die erkaltete Lösung wurde durch eine Glasnutsche filtriert und bei 12 Torr und 40° eingedampft. Der weisse

¹⁾ Dieses Tribenzoylderivat wurde erstmals in der Diss. H. Utzinger, Basel 1950, beschrieben.

²⁾ Bezogen von der Firma Dr. Bender & Dr. Hobein, Zürich.

³⁾ *Izar*, Bioch. Z. **40**, 402 (1912).

⁴⁾ Die systematische Untersuchung dieser Reaktion ist in der Diss. H. Utzinger, Basel 1950, beschrieben.

kristalline Rückstand wurde in 200 cm³ Äther gelöst und zweimal während 8 Std. mit 200 cm³ 40-proz. NaHSO₃-Lösung geschüttelt. Die ausgefallene Hydrogensulfitverbindung (36,5 g; enthielt noch NaHSO₃) wurde abgenutscht und mit Äther gewaschen.

Die Hydrogensulfitverbindung wurde in 500 cm³ 2-n. Sodalösung suspendiert und unter Rühren auf 80–90° erwärmt. Der freigesetzte Aldehyd schied sich als Öl ab und erstarrte beim Kühlen auf 0°. Er wurde abgenutscht, mit Wasser gewaschen und bei 0,02 Torr und 60° Badtemperatur destilliert; 10,4 g (33%). Smp. 34–35°.

Bei längerer Reduktionszeit (Gegenwart von Katalysatorgift) nehmen Nebenreaktionen stark überhand. Auch nach zweistündiger Reaktionszeit entstehen viele Nebenprodukte, nämlich Cetylalkohol, Hexadecan, Hexadecylchlorid und polymerisierter Aldehyd.

1,3-Dioxy-2-nitro-octadecan (IV) (Nitrodiol A). 500 mg Nitroäthanol¹⁾ (III) (5,5 mMol) wurden in einer Lösung von 15 mg (0,65 mMol) Natrium in 3 cm³ Methanol und zwei Tropfen Wasser gelöst. Dazu wurde 1 g Palmitinaldehyd (II) (4,2 mMol) in 6 cm³ Methanol gegeben und die klare Lösung vier Tage bei 18° im Dunkeln stehengelassen. Das gelbbraune Reaktionsgemisch wurde dann vorsichtig mit 0,5 cm³ 2-n. HCl angesäuert und bei 12 Torr und 40° eingedampft. Der feste, wachsartige Rückstand wurde zwischen Äther und Wasser verteilt. Die mit Wasser gewaschene und über Na₂SO₄ getrocknete Ätherlösung wurde im Vakuum eingedampft. Es hinterblieben 1,28 g eines festen Isomeren-gemisches. Dieses wurde in Petroläther (30–45°) gelöst, worauf sich nach 10 Min. glän-zende Blättchen vom Smp. 67–75° abzuscheiden begannen. Nach 8 Std. konnten 390 mg (28%) Nitrodiol A abgesaugt werden. (Versuche mit Mutterlaugenfraktionen siehe S. 2253). Zur Analyse wurde dreimal aus wenig Äther-Petroläther umkristallisiert. Smp. 83–85°.

C₁₈H₃₇O₄N Ber. C 65,25 H 11,18 N 4,23%
Gef. „ 65,17 „ 11,02 „ 4,38% (OAB)

2-Phenyl-4-pentadecyl-5-nitro-1,3-dioxan (VI). 730 mg reines Nitrodiol A (V) wurden mit 3 cm³ frisch destilliertem Benzaldehyd und 400 mg frisch geschmolzenem und pulverisiertem ZnCl₂ in 10 cm³ abs. Petroläther²⁾ (50–60°) 15 Std. bei 18° geschüttelt, wobei sich zwei klare Phasen bildeten. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum vom Petroläther befreit, der Rückstand mit 50 cm³ 2-n. Sodalösung versetzt und der über-schüssige Benzaldehyd mit Wasserdampf abgeblasen. Darauf wurde der Kolbenrück-stand zwischen Äther und Wasser verteilt (ZnCO₃ war nach der Wasserdampfdestillation körnig und sass gut ab). Die Ätherlösung wurde noch zweimal mit 2-n. Sodalösung, dann mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der Rück-stand, eine weisse kristalline Masse (950 mg), wurde an 30 g alkalifreiem Al₂O₃ chromato-graphiert. Die mit Petroläther-Benzol (1:1) eluierten Anteile (810 mg; 87%) gaben aus abs. Alkohol farblose, lange Stäbchen vom Smp. 58,5–59°.

C₂₅H₄₁O₄N Ber. C 71,56 H 9,85 N 3,34%
Gef. „ 71,38 „ 9,77 „ 3,19% (OAB)

Racem. 1,3-Dioxy-2-amino-octadecan (V). 1,00 g Nitrodiol A (IV) wurden in 60 cm³ Alkohol gelöst und mit vorhydriertem Raney-Nickel³⁾ bei 18° und Atmosphären-druck hydriert. Nach ca. 8 Std. war die theoretische Wasserstoffmenge aufgenommen; die Hydrierung hörte auf. Die vom Katalysator abfiltrierte Lösung wurde zwischen 2-n. Sodalösung und Chloroform verteilt; die Chloroformlösung wurde noch zweimal mit Wasser gewaschen, über Pottasche getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der feste, weisse Rückstand wurde einmal mit Äther, in dem das Produkt praktisch unlöslich ist, ausgekocht. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Methanol wurden 450 mg (50%)

¹⁾ I. M. Gorsky & S. P. Makarow, B. **67**, 996 (1934); J. Controulis, M. C. Rebstock & H. M. Crooks, Am. Soc. **71**, 2463 (1949).

²⁾ Ohne Petroläther erstarrt das Gemisch zu einer festen Gallerte.

³⁾ Für die Überlassung dieses nach einer noch unveröffentlichten Vorschrift be-reiteten Raney-Nickels danken wir Herrn Dr. E. Sorkin auch hier bestens (Schweiz. Pat. Anm. Nr. 70392).

farblose Blättchen vom Smp. 99,5—100,5° erhalten; durch weiteres Umkristallisieren konnte der Schmelzpunkt nicht erhöht werden.

$C_{18}H_{39}O_2N$ Ber. C 71,70 H 13,04 N 4,65%
Gef. „ 71,52 „ 12,93 „ 4,67% (OAB)

Das freie Amin ist gegen CO_2 beständig.

Tribenzoylderivat. 150 mg Aminodiol A (Smp. 94—98°) wurden in 5 cm³ abs. Pyridin gelöst, bei 0° mit 0,6 cm³ reinstem Benzoylchlorid versetzt und 7 Std. unter Feuchtigkeitsausschluss bei 20° stehengelassen. Dann wurden 0,6 cm³ abs. Methanol zugegeben und nochmals 5 Std. bei 20° stehengelassen. Bei 12 Torr und 40° eingedampft, in Äther aufgenommen, je fünfmal mit 2-n. HCl, 2-n. Sodalösung und Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Der ölige Rückstand wurde zur Entfernung von Benzoesäuremethylester 2 Std. bei 0,02 Torr auf 60—70° erwärmt; er wog dann 360 mg und gab aus Methanol farblose Kristalle vom Smp. 142—147°. Kristalle und Mutterlauge wurden vereinigt und an 10 g alkalifreiem Al_2O_3 chromatographiert. Mit Petroläther-Benzol (1:1) wurde der restliche Benzoesäure-methylester eluiert. Die mit Benzol-Chloroform (1:1) eluierten Anteile (260 mg farblores Öl) kristallisierten nach dem Animpfen teilweise. Aus Alkohol feine, verfilzte Nadeln vom Smp. 145—148°. Dieses Produkt ist mit dem von H. Utzinger¹⁾ aus einem Isomerengemisch erhaltenen Tribenzoat nach Mischprobe identisch; Mischschmelzpunkt 145—148°.

$C_{39}H_{51}O_5N$ Ber. C 76,31 H 8,38 N 2,28%
Gef. „ 76,48 „ 8,61 „ 2,34% (OAB)

Oxalat. 100 mg Aminodiol A (Smp. 94—98°) wurden in wenig abs. Alkohol gelöst und mit einer äthanolischen Lösung von 45 mg Oxalsäure versetzt, wobei sich augenblicklich ein weisser Niederschlag bildete. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen schmolz dieser bei 194—197°. Ausser in Eisessig war das Oxalat in allen üblichen Lösungsmitteln unlöslich. Zur Analyse wurde viermal aus Eisessig umkristallisiert: farblose Kugeldrusen vom Smp. 195,5—196,5° (Zers.).

$(C_{19}H_{40}NO_4)_2$ Ber. C 65,80 H 11,65 N 4,05%
Gef. „ 65,86 „ 11,63 „ 4,23% (OAB)

Triacetylderivat. 300 mg Aminodiol A vom Smp. 99,5—100,5° wurden in 10 cm³ abs. Pyridin gelöst, mit 1 cm³ Acetanhydrid versetzt und 16 Std. bei 35° unter Feuchtigkeitsausschluss stehengelassen. Dann wurde im Vakuum bei 40° eingedampft, in Äther aufgenommen und die Lösung je dreimal mit 2-n. HCl, 2-n. Sodalösung und Wasser durchgeschüttelt, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Nach Umkristallisieren aus Pentan wurden 400 mg (94%) farblose, quadratische Blättchen vom Smp. 66,5—68° erhalten. Zur Analyse wurde noch einmal aus Pentan umkristallisiert: Smp. 67—68°.

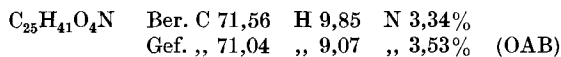
$C_{24}H_{45}O_5N$ Ber. C 67,41 H 10,61 N 3,28%
Gef. „ 67,53 „ 10,61 „ 3,35% (AP)
„ „ 67,54 „ 10,58 „ 3,34% (OAB)

Versuche mit Mutterlaugenfraktionen von Nitrodiol A (Nitrodiol B). Aus der Petroläthermutterlauge von Nitrodiol A fielen beim Abkühlen auf 10° 400 mg (aus 1,28 g des festen Isomerengemisches) kugelige Aggregate aus, deren Smp. zwischen 30 und 50° lag. Mit diesem Nitrodiol B wurden die folgenden Versuche ausgeführt.

2-Phenyl-4-pentadecyl-5-nitro-1,3-dioxan B. 2,5 g Nitrodiol-Mutterlaugenfraktionen wurden mit 5 cm³ frisch destilliertem Benzaldehyd und 1,3 g frisch geschmolzenem und pulverisiertem $ZnCl_2$ 24 Std. bei 18° geschüttelt. Darauf wurde 50 cm³ abs. Äther verdünnt und mit 3 g gegluhter Pottasche 5 Std. weitergeschüttelt. Die Ätherschicht wurde in einen Scheidetrichter abdekantiert und mit 2-n. Sodalösung gewaschen, wobei $ZnCO_3$ schleimig ausfiel. Zur Entfernung dieses Niederschlags wurde durch Celite filtriert und das klare Filtrat mit technischer Hydrogensulfidlösung über Nacht geschüttelt. Das von der Benzaldehyd-hydrogensulfidverbindung befreite Filtrat wurde mit Hydrogencarbonatlösung durchgeschüttelt; die vereinigten Ätheranteile wurden über Na_2SO_4 getrocknet.

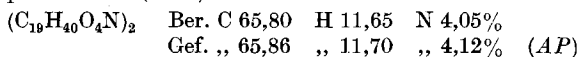
¹⁾ Diss. H. Utzinger, Basel 1950.

Nach dem Abdampfen des Äthers blieben 2,2 g gelber, öliger Rückstand. Beim Anreiben mit 5 cm³ Pentan bei 0° fielen 520 mg weisses Pulver aus; Smp. 70—74°. Es wurde an 16 g alkalifreiem Al₂O₃ chromatographiert. Die mit Benzol-Chloroform (1:1) eluierten Anteile gaben aus abs. Alkohol farblose, lange Stäbchen (Smp. 79—81°) der Benzalverbindung des Nitrodiols B.

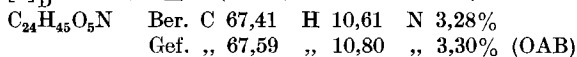


In einem zweiten Versuch, die obige Benzalverbindung herzustellen, wurde der überschüssige Benzaldehyd nicht über die Hydrogensulfitadditionsverbindung, sondern durch Wasserdampfdestillation entfernt. Es wurde aufgearbeitet, wie bei der Benzalverbindung von Nitrodiol A beschrieben. Aus 800 mg Nitrodiol-Mutterlaugenfraktionen resultierten 810 mg rohe Benzalverbindung vom Smp. 40—53°. Sie wurden an 25 g alkalifreiem Al₂O₃ chromatographiert. Die mit Petroläther-Benzol (1:1) eluierten Anteile (727 mg; 72%) gaben aus abs. Alkohol farblose, lange Stäbchen vom Smp. 58—59°, die mit der Benzalverbindung von Nitrodiol A identisch waren (Mischschmelzpunkt 58—59°).

Hydrierung von Nitrodiol B. 980 mg Nitrodiol-Mutterlaugenfraktionen wurden in 30 cm³ Alkohol gelöst und mit vorhydriertem Raney-Nickel bei 18° und Atmosphärendruck hydriert. Nach 6½ Std. hörte die Wasserstoffaufnahme auf; sie betrug 95% der Theorie. Die vom Katalysator abfiltrierte Lösung wurde mit äthanolischer Oxalsäurelösung versetzt, wobei sich augenblicklich ein farbloser Niederschlag bildete, der in allen üblichen Lösungsmitteln unlöslich war. Zur Analyse wurde mehrmals mit 50-proz. Alkohol ausgekocht. Smp. 231—232° (Zers.).



*Natürliches Triacetyl-dihydro-sphingosin*¹⁾. 300 mg natürliches Dihydro-sphingosin²⁾ (Smp. 65—105°) aus Mutterlaugen wurden in 10 cm³ abs. Pyridin gelöst, mit 1 cm³ Acetanhydrid versetzt und 16 Std. bei 35° unter Feuchtigkeitsausschluss stengelassen. Dann wurde im Vakuum bei 40° eingedampft, in Äther aufgenommen und die Lösung je dreimal mit 2-n. HCl, 2-n. Sodalösung und Wasser durchgeschüttelt, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Der Rückstand, 410 mg (96%) braunes Öl, kristallisierte rasch; Smp. 50—60°. Er wurde an 12 g alkalifreiem Al₂O₃ chromatographiert. Die mit Petroläther-Benzol (1:4) eluierten Anteile gaben aus Äther-Pentan lange, dünne Nadeln vom Smp. 97—98°. $[\alpha]_D^{19} = +17,4^\circ \pm 2^\circ$ (c = 1,373 in Chloroform).



Das Triacetyl-Derivat vom Aminodiol A und das natürliche Triacetyl-dihydro-sphingosin wurden durch Infrarotspektren³⁾ verglichen. Sie sind identisch.

Die Mikroanalysen wurden teils im Mikrolaboratorium der Organisch-chemischen Anstalt der Universität Basel (Leitung E. Thommen) (OAB), teils im Mikroanalytischen Laboratorium von Herrn Aug. Peisker, Brugg (AP), ausgeführt.

Zusammenfassung.

Es wird die Synthese von rac. Dihydro-sphingosin (1,3-Dioxy-2-amino-octadecan (V)), ausgehend von Palmitinaldehyd und Nitroäthanol, beschrieben.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel.

¹⁾ P. V. Seydel, Diss. ETH., Zürich 1941. — H. E. Carter, F. J. Glick, W. P. Norris & G. E. Phillips, J. Biol. Chem. **170**, 285 (1947).

²⁾ Wir danken Herrn Prof. Dr. L. Ruzicka auch hier für die Überlassung dieses Präparates.

³⁾ Die IR.-Absorptionsspektren wurden in CS₂ aufgenommen. Herrn P. D. Dr. H. Günthard danken wir auch an dieser Stelle.