

160. J. N. Lehmkuhl: Synthese des 3-Isopropylisochinolin
und des 3-Butylisochinolin¹⁾.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laboratorium.]

(Eingegangen am 12. April.)

Unter Benutzung der von S. Gabriel und A. Neumann²⁾ angegebenen Methode der Darstellung alkylirter Isochinoline, nach welcher von F. Damerow³⁾ resp. J. M. Albahary⁴⁾ das Aethyl- resp. Propyl-Isochinolin bereitet worden sind, habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Gabriel die beiden in der Ueberschrift genannten Basen synthetisirt.

I. 3-Isopropylisochinolin.

Einwirkung von Isobuttersäureanhydrid auf o-Cyanbenzylcyanid.

25 g o-Cyanbenzylcyanid werden mit 50 g Isobuttersäureanhydrid in einem mit Luftkühler versehenen Kolben gelinde erwärmt, bis klare Lösung eingetreten ist. Alsdann schüttet man 13 g entwässertes isobuttersaures Natrium ein und erwärmt das Gemisch im Oelbade eine Stunde auf 150°, wobei das Natriumsalz fast völlig in Lösung geht. Hierauf wird der Kolbeninhalt in 2 L heisses Wasser gegossen und tüchtig durchgeschüttelt. Nach dem Erkalten erstarrt die ungelöste, ölige Substanz zu einer harten schwarzen Krystallmasse, welche man nach dem Abgiessen der überstehenden wässrigen Flüssigkeit mit etwas kaltem Alkohol zu einem Brei zerreibt und auf Thon trocknet. Die Ausbeute beträgt 25 pCt. der Theorie. Die auf diese Weise gewonnenen, nadelförmigen, leicht gefärbten Krystalle sind noch nicht rein, schmelzen bei ungefähr 94° und sind löslich in Ligroin und Alkohol. Als ich versuchte, eine weitere Reinigung durch Auflösen in heissem Alkohol zu erzielen, schossen nach dem Erkalten der Lösung Krystalle an, welche erst bei 140° schmolzen und in Ligroin nicht mehr löslich waren. Erhitzt man diese Krystalle vom Schmelzpunkt 140° eine Stunde im Wasserbade, oder lässt man sie mehrere Wochen im Exciccator über Schwefelsäure stehen, so erfährt ihr Schmelzpunkt eine bedeutende Erniedrigung.

Wird als Umkrystallisationsmittel der auf Thon getrockneten Substanz dagegen Ligroin statt Alkohol gebraucht, so bekommt man farblose nadelförmige Krystalle, welche bei 94° scharf schmelzen und nach dem Erhitzen oder Stehen über Schwefelsäure keine Aenderung des Schmelzpunktes zeigen. Sie sind leicht löslich in Aceton, Benzol, Eisessig, Essigäther, Aether und Alkohol.

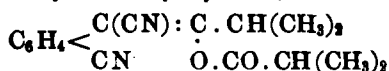
¹⁾ Auszug aus der Inaug.-Diss. des Verfassers, Berlin 1897.

²⁾ Diese Berichte 25, 3563.

³⁾ Diese Berichte 27, 2232.

⁴⁾ Diese Berichte 29, 2391.

Den Elementar-Analysen zufolge ist diese Substanz das erwartete ψ -Diisobutyryl-*o*-cyanbenzylcyanid,



Analyse: Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$:

Procente: C 72.34, H 6.38, N 9.93,
Gef. » » 72.52, 72.48, » 6.57, 6.79, » 9.59, 9.55.

Die Analyse der aus Alkohol umkrystallisirten Substanz vom Schmelzpunkt 140° ergab dagegen folgende Zahlen, welche zeigen, dass die eben genannte Substanz ein Molekül Alkohol fixirt hat:

Analyse: Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$:

Procente: C 69.51, H 7.31, N 8.53.
Gef. • » 68.96, 69.56, » 7.40, 7.52, » 8.62.

Der Krystallalkohol wird beim Stehen über Schwefelsäure oder beim Erhitzen wieder abgegeben.

3,4-Isopropylcyanisocarbostyryl, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{C(CN):C.CH(CH}_3\text{)}_2 \\ \text{CO—NH} \end{array}$

Für die Umsetzung in Isopropylcyanisocarbostyryl kann man die rohe ψ -Isodibutyrylverbindung benutzen, welche gewonnen wird, indem man das Product der Umsetzung von Buttersäureanhydrid mit Cyanbenzylcyanid, wie oben beschrieben, mit etwas Alkohol anrührt und auf Thon trocknet.

10 g dieses Körpers werden mit 80 ccm Wasser und 25 ccm dreissigprocentiger Kalilauge unter Umrühren einige Minuten auf offener Flamme erhitzt; alsdann fügt man, ohne die Erhitzung zu unterbrechen, allmählich in kleinen Portionen 50 ccm 96-procentigen Alkohol zu. Nach kurzer Zeit ist eine klare rothe Flüssigkeit entstanden.

Der Alkohol wird nunmehr verjagt, wobei sich ein rothes Oel abscheidet. Man lässt die Flüssigkeit unter Zusatz von 100 ccm Wasser erkalten; das ausgeschiedene Oel erstarrt hierbei zu einer Krystallmasse, welche nach einigen Stunden abfiltrirt wird (Substanz A).

Das rothe Filtrat wird heiss mit verdünnter Salzsäure übersättigt, wobei ein gelblicher, voluminöser Niederschlag ausfällt und der Geruch nach Buttersäure auftritt.

Die Fällung wird nach völligem Erkalten abfiltrirt und stellt getrocknet eine gelbe, kreideähnliche Masse dar. Aus Alkohol umkrystallisirt, erhält man die Verbindung in schwach gelben, nadel-förmigen Krystallen, die bei $227\text{--}229^\circ$ unter Braunfärbung schmelzen und aus Isopropylcyanisocarbostyryl bestehen. Der Körper ist wenig löslich in Ligroin und Aether, gut in Eisessig, Essigäther, Benzol,

Aceton, Aethyl- und Methyl-Alkohol. Die Ausbeute beträgt 80 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{13}N_2O$.

Procente: C 73.58, H 5.66, N 13.20.

Gef. » » 73.15, » 5.80, » 13.24.

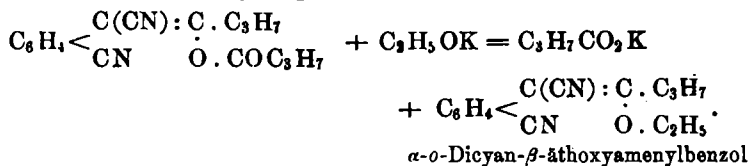
Das als Substanz A bezeichnete Nebenproduct schießt aus Alkohol in farblosen, schön ausgebildeten Nadeln an, welche bei 91° schmelzen und sich leicht in Methylalkohol, Aether, Aceton, Benzol, Eisessig, Essigäther, jedoch schwer in Ligroin lösen. Die Analyse gab auf $C_{15}H_{16}N_2O$ stimmende Zahlen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{16}N_2O$.

Procente: C 75.00, H 6.66, N 11.66.

Gef. » » 74.56, » 6.89, » 11.45.

Die Analyse und die folgende Umsetzung lassen erkennen, dass der vorliegende Körper dadurch entstanden ist, dass ein Theil des ψ -Isodibutyril- α -cyanbenzylcyanids sich mit dem Kali und Alkohol nach folgender Gleichung umgesetzt hat:

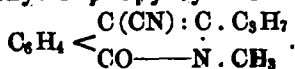


Werden 5 g aus Alkohol umkrystallisirtes α - α -Dicyan- β -äthoxyamenylbenzol, $C_{15}H_{16}N_2O$, mit 35 ccm verdünnter Bromwasserstoffsäure ($d = 1.47$) gekocht, so entweicht Aethylbromid. Nach Beendigung der Reaction wird die Flüssigkeit in kaltes Wasser gegossen und die entstandene Fällung aus Alkohol umkrystallisirt; das Product schießt in kleinen, beinahe farblosen Täfelchen an und stimmt im Schmelzpunkte (230 – 231° statt 227 – 229°) und den sonstigen Eigenschaften mit dem oben erwähnten 3.4-Isopropylcyanisocarbostyryl überein.

Jodmethyl und 3.4-Isopropylcyanisocarbostyryl.

Zu einer wässrig-alkoholischen Lösung von Isopropylcyanisocarbostyryl, welche die äquimolekulare Menge Kali enthält, giebt man überschüssiges Jodmethyl und erhitzt das Gemisch eine Viertelstunde am Rückflusskühler auf dem Wasserbade. Die nunmehr neutral gewordene und heller gefärbte Flüssigkeit wird filtrirt und auf dem Wasserbade eingengt, wobei sie zu einer festen Krystallmasse erstarrt, welche zur Entfernung von anorganischen Substanzen mit Wasser gewaschen wird. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet der Körper farblose Nadeln, welche bei 200 – 210° schmelzen. Die Analysen stimmten auf

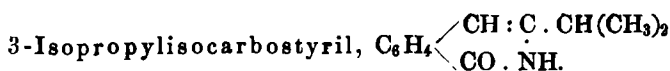
2.3.4-Methylisopropylcyanisocarbostyryl,

Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$.

Procente: C 74.33, H 6.19, N 12.39.

Gef. » » 73.94, » 6.34, » 12.63.

Das Methylisopropylcyanisocarbostyryl ist leicht löslich in Aethyl- und Methyl-Alkohol, wenig in Aether und Ligroin.

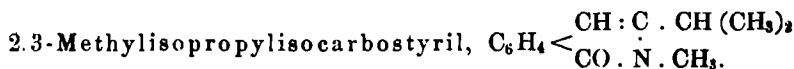


In einem Kolben werden 10 g rohes Isopropylcyanisocarbostyryl mit 50 ccm Wasser gemischt und dazu in kleinen Portionen solange concentrirte Schwefelsäure gegossen (75 ccm), bis eine Lösung entstanden ist. Jetzt erhitzt man die Flüssigkeit mit aufgesetztem Luftkühler so hoch, dass eine gleichmässige Gasentwicklung eintritt (Kohlensäure). Nach einer Stunde hört das Aufperlen auf und ist die Flüssigkeit ganz dunkel geworden; sie wird in 400 ccm Wasser gegossen. Nach einem Tage filtrirt man die ausgefallene, graue, sandige Masse ab, welche nach Umkrystallisation aus Alkohol beinahe farblose Krystalle liefert, die bei 186—189° unter Braunfärbung schmelzen und in Alkohol, besser in Eisessig, Essigäther, Aceton, Benzol und Aether löslich sind. Die Ausbeute beträgt 56 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}$.

Procente: C 77.00, H 6.95, N 7.48,

Gef. » » 76.65, » 7.27, » 7.24.



Wie aus dem Isopropylcyanisocarbostyryl kann auch aus dem 2.3.4-Methylisopropylcyanisocarbostyryl die Cyangruppe mit concentrirter Schwefelsäure leicht abgespalten werden. Zu dem Ende giebt man zu einem Gemisch von 1 g Methylisopropylcyanisocarbostyryl und 5 ccm Wasser 10 ccm concentrirte Schwefelsäure, wobei eine rothe Flüssigkeit entsteht, welche man wie oben 1 Stunde hindurch gelinde erhitzt, sodass die Abspaltung von Kohlensäure regelmässig vor sich geht. Hierauf wird die Flüssigkeit in 75 ccm Wasser gegossen, wobei sogleich ein dunkler sandiger Niederschlag anfällt. Nach der Umkrystallisation aus Alkohol liefert er farblose Nadeln, welche bei 184—186° schmelzen und leicht löslich sind in Benzol, Aether, Aethylalkohol, wenig in Wasser und Ligroin.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}$.

Procente: C 77.61, H 7.46, N 6.96.

Gef. » » 77.36, » 7.05, » 6.72.

1.3-Chlorisopropylisochinolin, $C_8H_7 \begin{matrix} CH : C \cdot CH(CH_3)_2 \\ CCl : N. \end{matrix}$

5 g trockenes Isopropylisocarbostyryl erhitzt man mit 15 ccm Phosphoroxychlorid 10 Minuten auf dem Wasserbade am Luftkühler. Hiernach wird die dunkle Flüssigkeit allmählich in 200 ccm Wasser gegossen und, wenn sie sich gelöst, mit Kalilauge übersättigt, wodurch sich ein Oel ausscheidet. Nach Abblasen mit Wasserdampf nimmt man die ölige Base aus dem Destillat mit Aether auf, welcher sie nach dem Verdunsten als farblose Flüssigkeit zurücklässt, die bei 292—293° und 748 mm Barometerstand siedet. Die Base bildet nur unbeständige Salze; sie ist löslich in Salzsäure und auch in Alkohol und erstarrt nicht in Eis-Kochsalzmischung. Die Ausbeute beträgt 51 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{12}ClN$.

Procente: C 70.24, H 5.85.

Gef. » » 69.57, » 5.89.

3-Isopropylisochinolin, $C_8H_7 \begin{matrix} CH : C \cdot CH(CH_3)_2 \\ CH : N \end{matrix}$

Ein Gemisch von 2 g rothem Phosphor, 30 ccm Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 127°) und 4.3 g Chlorisopropylisochinolin wird in einem Kolben mit seitlich am Halse angeschmolzenem Luftkühlrohr 3 Stunden hindurch im Oelbade gekocht. Hiernach verdünnt man die Flüssigkeit mit 40 ccm Wasser, filtrirt den Phosphor ab, übersättigt das leicht gefärbte Filtrat mit Kalilauge und zieht das ausgefallene Oel mit Aether aus. Nach dem Verdunsten des Aethers erhält man das Isopropylisochinolin als farbloses Liquidum, welches zwischen 264—266° bei 771 mm Barometerstand siedet. Die Ausbeute beträgt 89 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{13}N$.

Procente: C 84.21, H 7.60, N 8.19.

Gef. » » 83.77, • 7.60, » 8.22.

Das Chloroplatinat, $(C_{12}H_{13}N)_2H_2PtCl_6$, fällt aus stark salzsaurer Lösung der Base in gelb gefärbten Nadeln vom Schmelzpt. 180 bis 182° aus.

Analyse: Ber. für $(C_{12}H_{13}N)_2H_2PtCl_6$.

Procente: Pt 25.83.

Gef. » » 26.05.

Das Golddoppelsalz scheidet sich aus der salzsaurer Lösung der Base in hellgelben Nadeln, das Pikrat aus der alkoholischen Lösung in gelben Krystallen aus.

1.3-Methoxyisopropylchinolin, $C_8H_7 \begin{matrix} CH = C \cdot CH(CH_3)_2 \\ C(OCH_3) : N. \end{matrix}$

1.7 g Chlorisopropylisochinolin werden mit einer Lösung von 0.5 g Natrium in 15 ccm Methylalkohol eine Stunde lang auf 100°

erhitzt. Nach dem Erkalten spült man den Inhalt mit Alkohol in eine Schale und verdampft den Alkohol auf dem Wasserbade. Der Rückstand wird mit Wasser verrieben, wobei ein Oel verbleibt, das man in Aether aufnimmt. Nach dem Austreiben des Aethers stellt die Methoxybase ein farbloses Oel dar, welches bei 268—270° unter 772 mm Barometerstand siedet.

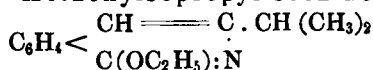
Analyse: Ber. für $C_{13}H_{15}NO$.

Procente: C 77.61, H 7.46, N 6.96.

Gef. » » 77.26, » 7.92, » 7.23.

Aehnlich dem Chlorisopropylisochinolin besitzt dieses Oel schwach basische Eigenschaften; es löst sich in starker Salzsäure, scheidet sich aber durch Wasser wieder aus. Ein Pikrat oder Golddoppelsalz konnte ich nicht darstellen; das Chloroplatinat bekam ich aus salzsaurer Lösung in gelben Krystallen.

1.3-Aethoxyisopropylisochinolin



lässt sich analog der Methoxybase aus 0.7 g Natrium in 15 ccm absolutem Alkohol und 2 g Chlorisopropylisochinolin darstellen und bildet ein farbloses Oel, das zwischen 283 bis 285° bei 771 mm Barometerstand siedet.

Die Base löst sich in starker Salzsäure, fällt aber nach Zusatz von Wasser wieder aus.

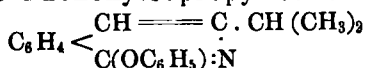
Analyse: Ber. für $C_{14}H_{17}NO$.

Procente: C 78.13, H 7.90, N 6.51.

Gef. » » 77.61, » 8.50, » 6.71.

Das Chloroplatinat scheidet sich aus der salzsaurer Lösung in gelben Krystallen aus; ein Pikrat oder Golddoppelsalz konnte ich nicht darstellen.

1.3-Phenoxyisopropylisochinolin.



wird bereitet, indem man 0.3 g Natrium in 8 g Phenol mit 1.3 g Chlorisopropylisochinolin eine Stunde im Oelbade auf 140—150° erhitzt. Die Flüssigkeit färbt sich allmählich dunkel. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer dunklen, harten Masse, die man mit Wasser und Kalilauge behandelt, wobei sich die Base abscheidet. Diese wird in Aether aufgenommen und verbleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als dickes, röthlich gefärbtes Liquidum, das sich nicht unzersetzt destilliren lässt. Sie ist löslich in starker Salzsäure und in Alkohol und bildet kein krystallinisches Platinat, Pikrat oder Golddoppelsalz.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{17}NO$.

Procente: C 82.12, H 6.46, N 5.82.
Gef. » » 81.53, » 6.70, » 5.75.

II. 3-Butylisochinolin.

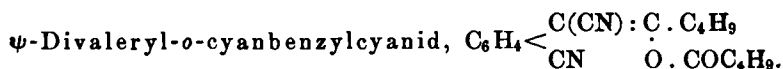
Einwirkung von Valeriansäureanhydrid auf o-Cyanbenzylcyanid.

Ein Gemisch von 25 g o-Cyanbenzylcyanid, 13 g entwässertem valeriansaurem Natrium und 50 g Valeriansäureanhydrid wird in einem Kolben mit angesetzttem Luftkühler auf 150° unter Umschwenken erhitzt. Nach ungefähr einer Stunde giesst man die dunkle Lösung in etwa 2 L heisses Wasser und rührt tüchtig durch. Die nach völliger Abkühlung erstarrte, braune, krystallinische Masse wird mit etwas kaltem Alkohol zu einem Brei zerrieben und auf Thon getrocknet.

Die so erhaltenen, nadelförmigen, gelben Krystalle schmelzen bei ungefähr 120° und sind löslich in Alkohol und Ligroin. Nach der Umkrystallisation aus Ligroin bilden sie farblose Nadeln, die bei $119-120^{\circ}$ schmelzen.

Die Ausbeute beträgt 21.5 pCt. der Theorie.

Die Analyse stimmte auf



Analyse: Ber. für $C_{19}H_{22}N_2O_2$.

Procente: C 73.55, H 7.10, N 9.03.
Gef. » » 73.69, » 7.34, » 9.05.

Krystallisirt man die auf Thon getrocknete Substanz aus Alkohol um, so erhält man flache, farblose Täfelchen vom Schmelzpunkt $153-154^{\circ}$, welche nicht mehr in Ligroin löslich sind, und deren Schmelzpunkt erheblich niedriger liegt, wenn man sie längere Zeit auf 150° erhalten hatte: offenbar enthält die vorliegende Verbindung analog dem Buttersäurederivat (s. oben) Krystallalkohol.



10 g rohe ψ -Divalerylverbindung werden mit 90 ccm Wasser und 30 ccm 30-procentiger Kalilauge einige Minuten in einer Porzellanschale erhitzt. Versetzt man sie dabei allmählich mit 70 ccm Alkohol unter starkem Umrühren, so erhält man eine rothgefärbte Flüssigkeit. Nachdem der Alkohol ausgetrieben ist, scheidet sich allmählich ein rothgelbes Oel ab, welches beim Zusatz von Wasser zu einer gelben Krystallmasse erstarrt und nach 24 Stunden abfiltrirt wird (Substanz B).

Das klare, rothgefärbte Filtrat wird heiss mit verdünnter Salzsäure gefällt, und der etwas gelbliche Niederschlag aus Alkohol um-

krystallisirt, wobei man schwach gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 227—229° erhält.

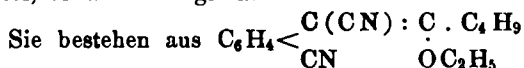
Das Butylcyanisocarbostyryl vom Schmp. 227—229° ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, Essigäther, Aceton und Aether, wenig in Ligroin. Die Ausbeute beträgt 82 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O$.

Procente: C 74.33, H 6.19, N 12.39.

Gef. » » 74.55, » 5.82, » 12.30.

Das als Substanz B bezeichnete Nebenproduct stellt nach der Umkrystallisation aus Alkohol farblose nadelförmige Krystalle dar, welche bei 72° schmelzen und leicht löslich sind in Aether, Aceton, Benzol, schwer in Ligroin.



o- α -Dicyan- β -äthoxyhexenylbenzol.

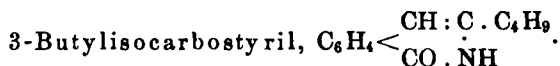
Analyse: Ber. für $C_{16}H_{18}N_2O$.

Procente: C 75.59, H 7.09, N 11.02.

Gef. » » 75.30, » 6.93, » 11.15.

Die Bildung dieser Substanz ist analog derjenigen des weiter oben beschriebenen Nebenproductes A.

Der Körper $C_{16}H_{18}N_2O$ lässt sich bequem umwandeln in 3.4-Butylcyanisocarbostyryl, wenn man ihn mit verdünnter Bromwasserstoffsäure eine Viertelstunde kocht.



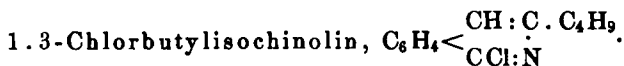
Man erhitzt ein Gemisch von 7 g rohem Butylcyanisocarbostyryl, 40 ccm Wasser und 75 ccm concentrirter Schwefelsäure in derselben Weise, wie es weiter oben bei der Darstellung des 3-Isopropylisocarbostyrils angegeben worden ist; die Lösung wird unter Umrühren in etwa $\frac{1}{2}$ L kaltes Wasser gegossen, und das ausgefallene graue, sandige Krystallpulver am nächsten Tage abfiltrirt. Aus Alkohol schießt das Product in braunen Täfelchen an, welche bei 138—139° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 45 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{15}NO$.

Procente C 77.61, H 7.46, N 6.69.

Gef. » » 78.10, » 7.02, » 6.94.

Das Butylisocarbostyryl ist schwer löslich in Wasser und in Ligroin, sehr leicht dagegen in Alkohol, Aceton, Eisessig und Benzol.



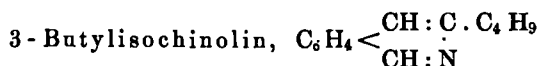
4 g trockenes Butylisocarbostyryl werden mit 15 ccm Phosphoroxychlorid 10 Minuten lang mit angesetztem Luftkühler auf dem Wasser-

bade erhitzt. Hierauf wird das Gemisch in 200 ccm Wasser gegossen, mit Kalilauge übersättigt, die als Oel ausgefallene Base mit Wasserdampf überdestillirt und mit Aether aufgenommen. Sie bildet eine leicht gelb gefärbte Flüssigkeit, welche bei 298—300° unter 758 mm Barometerstand siedet, ist löslich in starker Salzsäure und in Alkohol und bildet kein krystallisirtes Golddoppelsalz oder Pikrat. Das Chloroplatinat erhält man aus stark salzsaurer Lösung in gelben Krystallen. Die Ausbeute an Base beträgt 49 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{14}NCl$.

Procente: C 71.23, H 6.39, N 6.39.

Gef. » » 71.64, » 6.37, » 6.10.



entsteht, wenn man 2.5 g Chlorbutylisochinolin mit 1.5 g rothem Phosphor und 22.5 ccm Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) 3 Stunden lang kocht. (Siehe im Uebrigen weiter oben die Darst. des Isopropylisochinolins). Die neue Base ist ein leicht gefärbtes Oel, das bei 278° unter 745 mm Barometerstand siedet. Das Präparat enthielt noch etwas Halogen, worauf es zurückzuführen ist, dass die Analysen nicht sehr genau mit den berechneten Zahlen übereinstimmen. Die Ausbeute betrug 85 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{15}N$.

Procente: C 84.32, H 8.11, N 7.57.

Gef. » » 83.81, » 7.88, » 7.40.

Das 3-Butylisochinolin besitzt nur schwach basische Eigenschaften: es löst sich zwar in rauchender Salzsäure, doch gelang es nicht, ein Chlorhydrat zu fassen, da dieses bereits durch Wasser zerlegt wird; dagegen bildet sich in stark salzsaurer Lösung ein gut krystallisirtes Chloroplatinat.

Zur Analyse reichte jedoch die geringe zur Verfügung stehende Menge nicht aus.