

Fassung bekannt gewesen wäre, die vielen Experimente und theoretischen Discussionen über den Mechanismus der Sauerstoffaufnahme wären der chemischen Forschung deshalb doch nicht erspart geblieben. Zudem war ja auch der Hauptinhalt dieses Satzes, soweit er für die Autoxydationslehre in Betracht kommt, von Schönbein<sup>1)</sup> gleich in den Anfängen der Erforschung dieser Gebiete ausgesprochen worden. Will Hr. Baur die ganze Jahrzehnte lange Erörterung durch den Ostwald'schen Satz für erledigt und weitere Forschungen darüber für überflüssig halten, so ist dies ein gleich merkwürdiger Irrthum, wie wenn er etwa Nernst's Theorie vom Mechanismus der galvanischen Kette für überflüssig halten wollte, weil Helmholtz und van't Hoff, die allgemeinen Gesetze für die Dynamik der Kette früher ausgesprochen hatten, oder wie wenn er Kohlrausch's Gesetz vom Mechanismus der Stromleitung in Elektrolyten durch unabhängige Wanderung der Ionen für gegenstandslos ansehen wollte, weil wir die maassgebliche Grundbeziehung zwischen Strom und Spannung bereits durch Ohm früher kennen gelernt haben. Man müsste geradezu annehmen, das Atom bedeute nichts als das empirische Verbindungsgewicht, um ein Bedürfniss für tieferes Eindringen in den Mechanismus der hier behandelten Vorgänge im Hinblick auf den Ostwald'schen Satz abzuweisen.

Ich erkenne vollständig Werth und Bedeutung physikalisch-chemischer Gesichtspunkte an. Unangebracht aber erscheinen sie mir, wenn sie im Zusammenhang mit fehlenden sorgfältigen Experimenten, oder gar an Stelle solcher, vorgebracht werden, und sie sind besonders unerfreulich, wenn sie in der anspruchsvollen Form auftreten, die im vorliegenden Falle gewählt wurde. Es ist deshalb nicht meine Absicht, ein zweites Mal gegenüber Hrn. Baur darauf einzugehen.

#### 10. Felix Kaufler: Ueber einige $\beta$ -Substitutionsproducte des Anthrachinons.

(Eingegangen am 17. December 1903.)

Nachdem zum Zwecke der Darstellung von Anthrachinon-azofarbstoffen<sup>2)</sup> die Bedingungen für die glatte Diazotirung des  $\beta$ -Amidoanthrachinons ermittelt waren, lag es nahe, im Anschluss daran durch entsprechenden Ersatz der Diazogruppe einige  $\beta$ -substituirte Anthra-

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [I] 55, 152; [I] 105, 228.

<sup>2)</sup> Zeitschr. für Farben- und Textil-Chemie 2 [1903].

chinone darzustellen, wodurch gewisse Widersprüche aufgeklärt und einige Lücken unter den Monosubstitutionsproducten des Anthrachinons ausgefüllt werden konnten.

#### $\beta$ -Jod-anthrachinon.

Während eine directe Einführung von Jod in den Anthracen-complex bisher nicht gelungen ist, kann auf dem Wege über die Diazoverbindung das  $\beta$ -Jodanthrachinon in recht guter Ausbeute erhalten werden.

20 g  $\beta$ -Amidoanthrachinon wurden in 150 ccm Eisessig suspendirt, aufgeköcht, 15 ccm concentrirte Salzsäure hinzugefügt, nach kurzem Kochen schnell abgekühlt, mit 20 g Amylnitrit versetzt, unter gelegentlichem Schütteln zwei Stunden bei Zimmertemperatur belassen und sodann filtrirt. Der mit Aether gewaschene Rückstand besteht aus Anthrachinondiazoniumchlorid, welches mit etwas unangegriffenem Chlorhydrat der Base vermenget ist; aus dem Filtrat lässt sich durch Aether reines Diazoniumchlorid abscheiden. Das so erhaltene Diazoniumchlorid wurde solange mit etwa 30° warmem Wasser geschüttelt, als das Filtrat mit alkalischer Phenollösung kräftig kuppelte, wozu etwa 3 L Wasser nothwendig waren; das unangegriffene Chlorhydrat dissociirte hierbei, und es blieben auf dem Filter etwa 3 g Rückstand, der sich als fast reines  $\beta$ -Amidoanthrachinon erwies. Die vereinigten Filtrate wurden mit einer Lösung von 25 g Jodkalium versetzt, worauf sofort eine Gasentwicklung und geringfügige Jodabscheidung eintrat; nach mehrstündigem Stehen wurde aufgeköcht, heiss filtrirt und mit Lauge zur Entfernung des spurenweise entstandenen  $\beta$ -Oxyanthrachinons gewaschen; so wurden 22 g rohes  $\beta$ -Jodanthrachinon vom Schmp. 160—163°<sup>1)</sup> erhalten. Die bequemste Reinigung desselben ist die Vacuumdestillation, indem hierbei etwa 17 g reines  $\beta$ -Jodanthrachinon, entsprechend 67 pCt. der theoretischen Ausbeute, erhalten wurden; bei einem anderen Versuche wurden 75 pCt. erzielt. Die Reinigung durch Krystallisation ist weniger vortheilhaft. Bei einer Badtemperatur von 290—300° und einem Druck von 15 mm geht das  $\beta$ -Jodanthrachinon als gelber Dampf über, der sich in der Vorlage zu einer hellgelben, sogleich krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit condensirt. Der Schmelzpunkt liegt bei 175—176° und wird durch weitere Krystallisation nicht verändert. Das  $\beta$ -Jodanthrachinon ist sehr leicht löslich in Benzol, Toluol, Chloroform, ebenso in heissem Eisessig und Amylalkohol; die concentrirten Lösungen in den letztgenannten Flüssigkeiten erstarren beim Erkalten zu Gallerten; in Aether und Methylalkohol ist der

<sup>1)</sup> Alle Schmelzpunktangaben beziehen sich auf Zincke-Thermometer

Körper wenig löslich; aus Alkohol, in welchem er in der Kälte wenig, in der Hitze ziemlich löslich ist, werden lichtgelbe Nadelchen erhalten.

0.1317 g Subst.: 0.0930 g AgJ.

$C_{14}H_7O_2J$ . Ber. J 37.99. Gef. J 38.15.

Das Jod ist äusserst fest gebunden, und da sich bei der Einwirkung von Salpetersäure sehr beständige Jodnitrokörper bilden, wurden zuerst bei der Analyse zu niedrige Werthe erhalten; erst bei Steigerung der Temperatur auf 400° tritt vollständige Zersetzung ein. Da der Körper unzersetzt flüchtig ist, wurden auch bei der Halogenbestimmung durch Glühen mit Kalk unbefriedigende Resultate erhalten. Für das  $\beta$ -Bromanthrachinon gilt die gleiche Bemerkung.

Bei der Behandlung mit Nitrirgemisch entstehen nebeneinander Mononitro- und Dinitro-Derivate, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist. Der stark negative Charakter der Ketogruppen, der sich z. B. auch bei den Nitroanthrachinonen geltend macht, zeigt sich hier darin, dass kein Jodidchlorid erhalten wurde<sup>1)</sup>.

In eine abgekühlte Lösung von  $\beta$ -Jodanthrachinon in Chloroform wurde etwa eine Stunde trocknes Chlor eingeleitet, darauf die Hauptmenge des Chloroforms im Chlorstrom abgedunstet; der krystallisirte Rückstand erwies sich nach dem Trocknen auf Thonplatten als reines  $\beta$ -Jodanthrachinon und rief in Jodkaliumlösung — sauer und neutral — keine Jodabscheidung hervor.

Beim Kochen mit einer methylalkoholischen Lösung von Kaliummethylat wird kein Jod abgespalten.

#### $\beta$ -Brom-anthrachinon.

Da für das von Graebe und Liebermann<sup>2)</sup> dargestellte  $\beta$ -Bromanthrachinon die Constitutionbestimmung auf der Kalischmelze beruht, und da die Bildung aus dem Tribromanthracen den Ort der Substitution nicht erkennen lässt, wurde zur Ergänzung das  $\beta$ -Bromanthrachinon über die Diazoverbindung dargestellt. Es erwies sich hierbei als vortheilhaft, die Reaction nicht nach dem Sandmeyer'schen Verfahren durchzuführen, sondern das Diazoniumbromid mittels Bromwasser als Perbromid zu fällen und dieses durch Erwärmen zu zersetzen.

Es wurden 3 g  $\beta$ -Amidoanthrachinon mit 100 ccm Eisessig und 6 ccm 33-procentiger Bromwasserstoffsäure gekocht, bis das gelbe Bromhydrat gebildet war, darauf schnell abgekühlt, mit 5 g Amyl-

<sup>1)</sup> Vergl. Willgerodt, Chem.-Ztg. 27, 1132 [1903].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem., Suppl. 7, 279 [1870].

nitrit geschüttelt, bis die Farbe in braungelb umgeschlagen war, und darauf filtrirt. In Folge der Schwerlöslichkeit des Diazoniumbromids in Eisessig enthält das Filtrat so wenig davon, dass eine Aufarbeitung desselben überflüssig ist; der Rückstand wird mit viel Wasser ausgelaugt, bis nur mehr unangegriffenes  $\beta$ -Amidoanthrachinon zurückbleibt, und die Lösung mit Bromwasser gefällt, wobei sich das Diazoniumperbromid in gelben Flocken in nahezu quantitativer Ausbeute abscheidet.

Zur Darstellung des reinen Productes ist ein Ueberschuss von Bromwasser zu vermeiden, da der Körper Brom absorbiert. Zur Analyse wurde im Vacuum schnell auf Thonplatten getrocknet; eine genaue Gewichtsconstanz ist nicht zu erreichen, da auch bei gewöhnlicher Temperatur langsam Brom abgespalten wird; immerhin stimmen die Analysenzahlen in Anbetracht der Zersetzlichkeit hinlänglich auf ein Tribromid.

0.2759 g Sbst.: 14.5 ccm N (15.5°, 697 mm). — 0.1830 g Sbst.: 0.2120 g AgBr.

$C_{14}H_7O_2N_2Br_3$ . Ber. N 5.91, Br 50.50.  
Gef. » 5.74, » 49.30.

Beim Erhitzen giebt es Brom und Stickstoff ab und geht glatt in das  $\beta$ -Bromanthrachinon über. Zur Darstellung dieses Körpers bringt man das Diazoniumperbromid in einem mit einem Steigrohr versehenen Kölbchen in ein Oelbad und steigert die Temperatur rasch bis auf etwa 200°; in kürzester Zeit ist die Bromentwicklung beendet, und es entsteht eine gelbe Flüssigkeit, die beim Abkühlen krystallinisch erstarrt. Der Schmelzpunkt des Rohproductes liegt bei 199—203° und steigt durch Krystallisation aus Amylalkohol auf 204—205°. Graebe und Liebermann geben 187° an.

0.1115 g Sbst.: 0.0734 g AgBr.

$C_{14}H_7O_2Br$ . Ber. Br 27.85. Gef. Br 28.02.

#### $\beta$ -Chlor-anthrachinon.

Dieser Körper ist von Rée<sup>1)</sup> aus der Chlorbenzoylbenzoësäure dargestellt worden; er kann in recht guter Ausbeute und vollkommener Reinheit leicht erhalten werden, wenn man das  $\beta$ -Amidoanthrachinon in das Diazoniumchlorid überführt, Letzteres schnell auf 150° erhitzt und dann bei gewöhnlichem Druck destillirt. Bei der Diazotirung verfährt man wie beim  $\beta$ -Jodanthrachinon, wendet aber mehr Eisessig an, sodass alles Diazoniumchlorid gelöst wird, fällt mit Aether und erhält so einen hellgelben Niederschlag von Diazoniumchlorid

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 233, 240 [1886].

Das feste Chlorid zersetzt sich beim Stehen, sodass der Stickstoffgehalt oft zu niedrig gefunden wird; bei schnellem Trocknen werden richtige Werthe erhalten.

0.2686 g Sbst.: 25.0 ccm N (15°, 715 mm).

$C_{14}H_7O_2N_2Cl$ . Ber. N 10.38. Gef. N 10.42.

Zur Darstellung des  $\beta$ -Chlor-anthrachinons wurde das Diazoniumchlorid in einem Fractionirkolben im Oelbade schnell erhitzt, sodann über freier Flamme destillirt, wobei ein gelbes, sogleich erstarrendes Oel überging. Aus Eisessig oder Alkohol wurden gelbe Nadeln erhalten, welche den Angaben von Rée vollständig entsprechen. Schmp. 208—209° (Rée giebt 204° an).

#### $\beta$ -Nitro-anthrachinon.

Bei der directen Nitrirung des Anthrachinons bilden sich bekanntlich nur  $\alpha$ -Derivate, das 1-Nitro-, sowie das 1.5- und 1.8-Dinitro-Anthrachinon. Ferner liegt noch eine Angabe von Claus und Hertel<sup>1</sup> über ein Mononitroanthrachinon vor, welches bei der Nitrirung von Dibromanthracen entstehen soll; die Eigenschaften stimmen jedoch so genau mit jenen des  $\alpha$ -Nitroanthrachinons, dass trotz der Schmelzpunktsdifferenz von 10° seine Existenz fraglich erscheint. Römer hat sich vor längerer Zeit<sup>2</sup>) vergeblich bemüht, dasselbe zu erhalten, und auch mir ist es nicht gelungen, das Derivat auf dem angegebenen Wege darzustellen.

Zum exacten Nachweis der Nicht-Existenz dieses Körpers war es nun angebracht, das  $\beta$ -Nitroanthrachinon darzustellen; ferner war es von Interesse, die Reactionsfähigkeit der Nitrogruppe in der  $\beta$ -Stellung zu untersuchen, da die  $\alpha$ -Nitroanthrachinone eine abnorm leichte Ersetzbarkeit der Nitrogruppe zeigen. Die Darstellung geschieht nach dem von Hantzsch und Blagden<sup>3</sup>) modificirten Verfahren von Sandmeyer<sup>4</sup>); die Ausbeuten sind allerdings mässig (20—27 pCt.).

22 g  $\beta$ -Amidoanthrachinon wurden in 100 ccm Eisessig und 15 g Salpetersäure (spec. Gew. 1.40) gekocht, bis die rothgelbe Farbe der Base vollständig verschwunden war, darauf schnell abgekühlt und mit 20 g Amylnitrit etwa eine Stunde geschüttelt, filtrirt, der Niederschlag mit Eisessig und sodann mit Aether bis zum Verschwinden des Geruches nach Amylnitrit gewaschen. Das Diazoniumnitrat ist in Eisessig mässig löslich, sodass aus dem Filtrat durch Fällen mit Aether nur 1.5 g Diazoniumnitrat gewonnen wurden. Ein Theil davon wurde

<sup>1</sup>) Diese Berichte 14, 978 [1891].    <sup>2</sup>) Diese Berichte 15, 1787 1882)

<sup>3</sup>) Diese Berichte 33, 1544 [1900].

<sup>4</sup>) Diese Berichte 20, 1495 [1887]; 23, 1630 [1890].

durch Auflösen in Eisessig und Fällern mit Aether gereinigt und so als hellgelbes, etwas graustichiges Pulver erhalten. Beim langsamen Erwärmen beginnt es sich bei etwa 105° langsam zu schwärzen und zu zersetzen; bringt man es in ein auf 117° vorgewärmtes Bad und steigert rasch die Temperatur, so erfolgt bei 120° schwache Verpuffung.

0.1718 g Sbst.: 20.3 ccm N (15°, 725 mm).

$C_{14}H_7O_5N_3$ . Ber. N 14.18. Gef. N 13.43.

Gegen Stoss und Schlag ist es unempfindlich, bei Berührung mit einem heissen Glasstab beschränkt sich die Zersetzung auf die berührte Stelle. In Wasser ist es ziemlich schwer löslich; die Lösung ist hellgelb und kann ohne merkbare Zersetzung auf 35° erwärmt werden.

Der von überschüssiger Säure und Amylnitrit befreite Niederschlag wird mit Wasser von etwa 35° geschüttelt, bis etwa 5 L Lösung erhalten werden; mehr Flüssigkeit anzuwenden, ist wegen allzustarker Verdünnung unvortheilhaft. Der Rückstand wird sodann weiter mit Wasser extrahirt, das Filtrat enthält dann noch etwa 1.7 g Diazoniumchlorid, die durch Kuppeln mit alkalischer Phenollösung in Form von 2 g Anthrachinon-Azo-Phenol isolirt werden konnten; der Rückstand bestand nunmehr aus etwa 4 g  $\beta$ -Amidoanthrachinon.

Zu dem ersten Filtrate wurde ein Natriumkupfernitritbrei hinzugefügt, der aus 40 g Kupfercarbonat durch Einleiten von Schwefeldioxyd und Uebergiessen des gebildeten Niederschlages mit einer concentrirten Lösung von 100 g Natriumnitrit erzeugt worden war. Es trat eine langsame, mehrere Stunden dauernde Gasentwicklung ein, nach deren Beendigung durch Einleiten von Dampf bis nahe zum Sieden erhitzt wurde; sodann wurde filtrirt, dem Niederschlage mit verdünnter Salzsäure das Kupfer, mit verdünnter Lauge das in geringer Menge entstandene Oxyanthrachinon (0.2 g) entzogen und nach gründlichem Waschen bei 90—100° getrocknet. Das so erhaltene Rohproduct wog 8 g, war aber keineswegs rein und konnte auch durch wiederholte Krystallisation aus Eisessig nicht zum constanten Schmelzpunkt gebracht werden.

Dagegen wurde eine wirksame Reinigung durch Vacuumdestillation erzielt. Die Nebenproducte zersetzen sich hierbei unter starker Gasentwicklung, die bei der Destillation fast regelmässig ein Uebersteigen bewirkt; man erwärmt daher zur langsamen Zerstörung der Verunreinigungen etwa 15 Minuten auf 220° und destillirt dann vorsichtig über freier Flamme ab. Das übergelassene Product erstarrt sofort zu einer strahlig-krystallinischen Masse vom Schmp. 180—182° und ist fast ganz rein, indem durch einmalige Krystallisation aus Eisessig der constante Schmp. 184—185° erreicht wird. Ausbeute 5 g = 27 pCt. Das  $\beta$ -Nitroanthrachinon löst sich mässig in Aether und Alkohol, leicht in heissem Eisessig und Amylalkohol, wenig in kaltem. Aus

Eisessig erhält man hellgelbe, stark glänzende Nadeln, die bei langsamer Abkühlung zuweilen in kugelförmigen Büscheln auftreten, aus heissem Alkohol glänzende Krystallfitter. Das reine Product siedet nahezu unzersetzt.

0.1976 g Sbst.: 0.4796 g CO<sub>2</sub>, 0.0529 g H<sub>2</sub>O. — 0.2065 g Sbst.: 10.6 ccm N (16°, 711 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 66.37, H 2.79, N 5.54.

Gef. » 66.19, » 3.60, » 5.70.

Um für die Stellung der Nitrogruppe einen weiteren Beweis zu erbringen, wurde das  $\beta$ -Nitroanthrachinon in Eisessig gelöst, mit Zinnchlorür gekocht und mit Wasser gefällt. Der Niederschlag zeigte, aus Toluol umkrystallisirt, die charakteristischen rothen, kurzen Nadeln des  $\beta$ -Amidoanthrachinons, und sublimirte wie dieses in kleinen Nadeln, die den Schmp. 299° aufwiesen (Schmp. des  $\beta$ -Amidoanthrachinons 302°); es ist somit die  $\beta$ -Stellung erwiesen, und das im Handbuche von Beilstein angeführte zweite Nitroanthrachinon zu streichen.

Es war nunmehr zu untersuchen, ob die Nitrogruppe in der  $\beta$ -Stellung ebenso leicht austauschbar sei als jene in der  $\alpha$ -Stellung. Beim Kochen mit Anilin und *p*-Toluidin wurde unverändertes Product zurückgewonnen, während unter den gleichen Bedingungen  $\alpha$ -Nitroanthrachinon die Nitrogruppe gegen den Aminrest austauscht<sup>1)</sup>. Dagegen reagirt das  $\beta$ -Nitroanthrachinon mit Kaliummethylat unter glatter Bildung des  $\beta$ -Oxyanthrachinonmethyläthers. Diese Reactionsfähigkeit ist insofern auffallend, als das  $\beta$ -Jodanthrachinon unter denselben Umständen nicht reagirt.

0.5 g  $\beta$ -Nitroanthrachinon wurden in 15 ccm absolutem Methylalkohol suspendirt, aufgekocht und mit einer Lösung von 0.4 g Kalium in 10 ccm Methylalkohol versetzt; sofort trat Rothfärbung ein, vermuthlich von einem Additionsproducte des Kaliummethylates herrührend. Nach zweistündigem Kochen wurde die Reactionsmasse, aus der sich feste Theile ausgeschieden hatten, mit dem fünffachen Volumen Wasser versetzt, abgekühlt und filtrirt; aus dem Filtrat konnten durch Ansäuern sehr geringe Mengen (0.02 g)  $\beta$ -Oxyanthrachinon gewonnen werden; ferner wurde die Anwesenheit von Nitrit constatirt.

Der gelbbraune Rückstand betrug 0.4 g = 85 pCt. der Theorie und wurde aus Alkohol bis zum constanten Schmp. 195—196° umkrystallisirt; an ganz reinem Product wurden 0.3 g erhalten. Das  $\beta$ -Methoxyanthrachinon krystallisirt aus Alkohol in langen, hellgelben Nadeln, ist in Wasser unlöslich, ziemlich schwer löslich in Methylalkohol und kaltem Aethylalkohol, ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol, leicht

<sup>1)</sup> D. R.-P. 106227.

löslich in Eisessig, Amylalkohol und Benzol. Es beginnt bereits bei etwa 100°, in feinen, nahezu weissen Nadeln langsam zu sublimiren.

0.1228 g Sbst.: 0.1258 g Ag J (nach Zeisel).

$C_{15}H_{10}O_3$ . Ber.  $OCH_3$  13.03. Gef.  $OCH_3$  13.51.

Der Körper ist, analog dem von Liebermann und Hagen<sup>1)</sup>, resp. Jellinek<sup>2)</sup> dargestellten Aethyläther, schwer verseifbar, weshalb bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel etwas stärkere Jodwasserstoffsäure und längeres Kochen nothwendig ist, da sich sonst in Folge der Dampflichkeit und Beständigkeit der Substanz ein Theil der Reaction entzieht und die Analysenresultate um 1—2 pCt. zu niedrig ausfallen.

Auch an dieser Stelle sei den Höchster Farbwerken für die freundliche Ueberlassung des  $\beta$ -Amidoanthrachinons bestens gedankt.

Zürich. Technisch-chemisches Laboratorium des Eidgenössischen Polytechnicums.

## 11. Robert E. Schmidt: Ueber Anthrachinon- $\alpha$ -sulfosäuren.

(Eingegangen am 18. December 1903.)

Die Publication von M. Iljinsky auf Seite 4194 des soeben erschienenen Heftes 16 [1903] dieser Berichte: »Darstellung isomerer Sulfosäuren mittels Katalyse«, veranlasst mich zu folgender Mittheilung, durch welche einerseits meine Priorität sowie diejenige der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld gewahrt werden, andererseits weitere Beiträge zur Kenntniss dieser interessanten Sulfosäuren geliefert werden sollen.

Vor langer Zeit, und zwar schon vor Bekanntwerden des Phtalsäurepatentes (D. R.-P. 91202) der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik<sup>3)</sup> hatte ich in den hiesigen Farbenfabriken die sogenannte katalytische Wirkung kleiner Mengen Quecksilber in verschiedenen Fällen beobachtet und genauer studirt. Im weiteren Verlauf dieser Untersuchungen habe ich nun auch gefunden, dass bei der Sulfirung des Anthrachinons der Zusatz geringer Mengen von Quecksilber oder Quecksilbersalzen bewirkt, dass der Eintritt der Sulfogruppen nicht wie

<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 1798 [1882].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 1168 [1888].

<sup>3)</sup> bei welchem es sich, entgegen der Meinung von Iljinsky, auch um eine Wirkung kleinster Mengen handelt, da es nicht nothwendig ist, wie in der Patentschrift angegeben, so grosse Mengen Quecksilber anzuwenden; ganz erheblich kleinere Mengen genügen schon.