

durch Natrium in den Vordergrund. Wurde an Stelle von Natrium unter Äther pulverisiertes Natrium-amid verwendet, so ergaben sich Ausbeuten von 21—23 g = 30 % d. Th. (nebenbei Bildung von Urethan)⁸⁾.

Malonester.

12 g staubförmiges Natrium, 80 ccm Benzol und 200 ccm Kohlensäure-ester wurden zum Sieden erhitzt und 50 ccm Essigester im Verlauf einer Stunde zutropfen gelassen. Der Kohlensäure-ester stand zuvor einen Tag über Natrium-Spänen, der Essigester war mit Calciumchlorid getrocknet und destilliert worden. Nach 2—3-stdg. Erhitzen des Gemisches war alles Natrium verschwunden, der Kolben hatte sich mit einer braunen Masse gefüllt. Nach dem Erkalten wurden 30 ccm Eisessig (mit Wasser verdünnt) unter Umschütteln zugegeben, die Ester-Schicht abgetrennt und die wäßrige Schicht mit wenig Äther ausgeschüttelt. Das mit der Äther-Lösung vereinigte Ester-Gemisch wurde dann zum Entfernen des nebenbei entstandenen Acetessigesters mit einer genügenden Menge konz. Natriumbisulfit-Lösung behandelt. Die Bisulfit-Lösung lieferte beim Zersetzen mit festem Kaliumcarbonat 5.8 g Acetessigester. Aus dem vom Acetessigester befreiten Ester-Gemisch wurden Äther und Kohlensäure-ester im Vakuum abdestilliert. Ausbeute: 14 g reiner Malonester, d. i. 18 % d. Th. (ber. auf Na nach $\text{CH}_3\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + \text{Na} = \text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 + \text{NaOC}_2\text{H}_5$). Bei Ersatz des Benzols durch Äther nahm die Umsetzung erheblich längere Zeit in Anspruch; die Ausbeute betrug nur 12 %.

Hrn. Prof. Dr. Stefan Goldschmidt, Karlsruhe, danke ich auch an dieser Stelle für das mir bewiesene Wohlwollen.

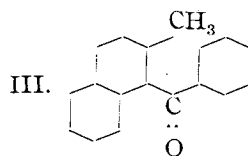
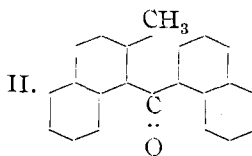
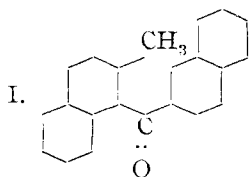
Karlsruhe, Mai 1929.

289. Louis F. Fieser und Emma M. Dietz: Beitrag zur Kenntnis der Synthese von mehrkernigen Anthracenen (Bemerkungen zu einer Arbeit von E. Clar¹⁾).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bryn Mawr College.]

(Eingegangen am 19. April 1929.)

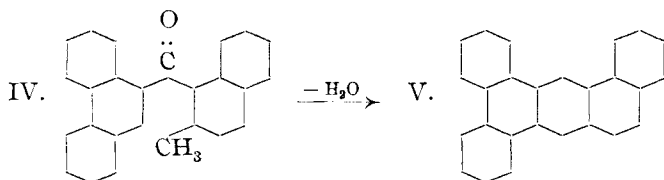
Die kürzlich veröffentlichte Mitteilung von Clar (l. c.) über die Darstellung von Dibenzanthracenen durch Erhitzen von *o*-methylierten Naphthophenonen hat zum großen Teil die Resultate einer ähnlichen Untersuchung unsererseits vorweggenommen. Unsere Versuche bestätigen und ergänzen in einigen Punkten die Clarsche Arbeit.



⁸⁾ Bei Ausführung mit Natrium-amid verläuft die Geuthersche Synthese mit einer Ausbeute von nur 9 %.

¹⁾ B. **62**, 350 [1929]; vergl. a. Clar, John u. Hawran, B. **62**, 940 [1929]; Clar, Wallenstein u. Avenarius, B. **62**, 950 [1929].

Da wir es vorzogen, zu den Kondensationen die reinen Ketone statt der noch Isomere enthaltenden, ungereinigten Gemische zu verwenden, konnten wir einen beträchtlichen Unterschied in der Leichtigkeit, mit der die Anthracen-Bildung vonstatten geht, feststellen. 2-Methyl-1,2'-dinaphthyl-keton (I) bildet beim Erhitzen sehr schnell unter Wasser-Abspaltung 1,2,5,6-Dibenzanthracen, während die Kondensation mit dem isomeren Keton II langsamer verläuft, und 1-Benzoyl-2-methyl-naphthalin (III) sich noch weniger leicht zu 1,2-Benzanthracen kondensiert. Wir nehmen, ebenso wie Clar, an, daß die hohen Molekulargewichte und die daraus folgenden hohen Siedepunkte die Reaktion begünstigen, aber ohne Zweifel ist auch die Struktur des Ketons von Bedeutung. Von den erwähnten Methyl-dinaphthylketonen, die merklich in bezug auf die für die Reaktion erforderliche Zeit voneinander abweichen, ist es das niedriger schmelzende Isomere²⁾, das am schnellsten reagiert. Von Bedeutung ist auch, daß Dibenzoyl-*p*-xyloI, dessen Molekulargewicht sogar größer als das der Methyl-dinaphthylketone ist, kein Kondensationsprodukt gibt³⁾. Daß die Verbindung I sich schneller kondensiert als II, ist wahrscheinlich der größeren Reaktionsfähigkeit der α -Stellung im Naphthalin zuzuschreiben. Es ließe sich erwarten, daß 2-Methyl-1-[phenanthroyl-9']-naphthalin (IV) sich ebenfalls leicht zu dem Kohlenwasserstoff V kondensieren müßte, zumal die reaktionsfähige *meso*-Stellung des Phenanthrens reagiert. Diese Erwartung fanden wir bestätigt, obwohl die Bildung einer beträchtlichen Menge Phenanthren die Ausbeute herabdrückt. Das Phenanthren entsteht wahrscheinlich aus der Phenanthren-carbonsäure-9, die durch die Einwirkung von Wasser bei der hohen Temperatur entstanden ist und dann CO₂-Abspaltung erleidet. Als Nebenprodukt bei der Kondensation von I entsteht 2-Methyl-naphthalin, jedoch in geringerer Menge, vielleicht weil die Temperatur niedriger ist.



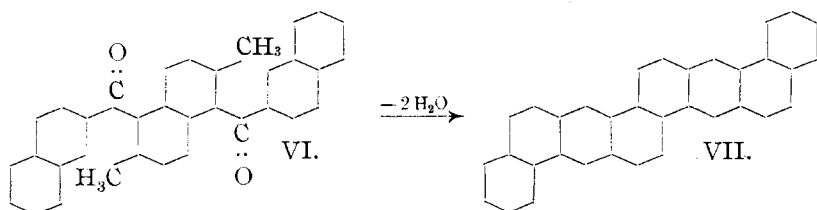
Es ergibt sich, daß die Reaktion am besten beim Di-2-naphthylketon mit hohem Molekulargewicht und mit einer für die Reaktion mit der Methylgruppe verfügbaren 1-Stellung verläuft. Die Wasser-Abspaltung aus dem Keton I war in $\frac{1}{2}$ Stde. beendet, und die Ausbeute an 2-mal destilliertem und umkrystallisiertem Kohlenwasserstoff betrug 32% der theoretischen Menge. Viele Polymethyl-benzophenone kondensieren sich entweder gar nicht oder geben bei mehrtägigem Erhitzen auf den Siedepunkt Ausbeuten in der Größenordnung von nur 3–10%⁴⁾. Die mit dem 2-Methyl-1,2'-dinaphthylketon erhaltenen guten Resultate veranlaßten uns, die Syn-

²⁾ Clar, l. c., hat die Schmelzpunkte der beiden Verbindungen verwechselt; vergl. Berichtigung B. 62, 1378 [1929].

³⁾ de Diesbach und Strebel, Helv. chim. Acta 8, 556 [1925].

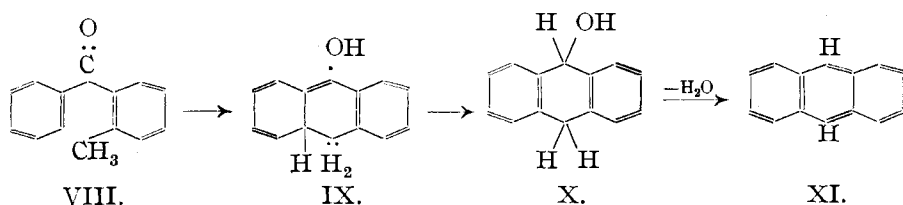
⁴⁾ Elbs, Die synthetische Darstellung der Kohlenstoff-Verbindungen [1889], S. 230; Seer, Monatsh. Chem. 32, 143 [1911], 33, 41 [1912].

these eines höheren Benzo-Homologen des Anthracens unter Verwendung des ähnlich konstituierten Diketons VI zu versuchen. Letzteres, sowie das Mono-



keton, 2.6-Dimethyl-1.2'-dinaphthylketon, wurde aus 2.6-Dimethylnaphthalin und β -Naphthoylechlorid gewonnen. Das Monoketon wurde beim Erhitzen leicht in ein Methyl-dibenzanthracen übergeführt, und das Diketon VI ergab leicht den höchstschmelzenden achtkernigen Kohlenwasserstoff 2.3.8.9-Di-[naphtho-1.2']-chrysen, VII (Schmp. 500°!).

Soviel wir wissen, hat man bis jetzt nicht versucht, den Reaktions-Mechanismus dieser Art von Kondensationen zu erklären. Wir neigen zu der Ansicht, daß die Reaktion bei Verwendung von *o*-Methyl-benzophenon zu einer intramolekularen 1.4-Addition (VIII \rightarrow IX) führt, unter primärer Bildung eines unbeständigen Dihydro-anthracen-Derivates (IX), das durch Wanderung von Wasserstoff dann 9.10-Dihydro-anthranol (X) ergeben könnte, eine Substanz, die leicht durch Erhitzen in Anthracen (XI) überzuführen ist⁵⁾.



Beschreibung der Versuche.

Wasser-Abspaltung aus den Ketonen I, II und III.

2-Methyl-1.1'-dinaphthylketon (II), das ähnlich wie Clar (l. c.) es beschreibt, hergestellt wurde, schmolz bei 171° und nicht bei 140–141°, wie Clar ursprünglich angegeben, aber inzwischen berichtigt hat (vergl. Anm. 2), während das 2-Methyl-1.2'-dinaphthylketon (I) bei 142–143° und nicht bei 170–171° schmolz. Bei der Darstellung der letzteren Verbindung wurde durch fraktionierte Krystallisation des ungereinigten Ketons aus Benzol-Ligroin ein isomeres Methyl-1.2'-dinaphthylketon isoliert. Es krystallisierte in schwach gelben Platten, die bei 154.5° schmolzen⁶⁾.

0.1270 g Sbst.: 0.4143 g CO₂, 0.0586 g H₂O.

C₂₂H₁₆O. Ber. C 89.15, H 5.45. Gef. C 89.00, H 5.16.

1-Benzoyl-2-methyl-naphthalin⁷⁾ (III) wurde aus Benzoylchlorid und β -Methyl-naphthalin dargestellt. Das Keton, das erst

⁵⁾ v. Perger, Journ. prakt. Chem. [2] **23**, 137 [1881].

⁶⁾ Die angegebenen Schmelzpunkte sind alle unkorrigiert.

⁷⁾ B. **55**, 1852 [1922].

nach der Destillation unter vermindertem Druck und nachfolgender mehrfacher Krystallisation aus Methylalkohol rein erhalten werden konnte, schmolz bei 71° .

Bei der Kondensation dieser Ketone wurde das Material in einem Destillationskolben mit angeschlossener Vorlage zu schwachem Sieden erhitzt. Die Entfernung des bei der Reaktion gebildeten Wassers wurde durch einen hindurchgehenden Kohlensäure-Strom gefördert. Das Erhitzen wurde so lange fortgesetzt, bis sich kein Wasser mehr in dem seitlichen Rohr kondensierte. Hierauf wurde die Temperatur erhöht, bis die meisten der niedrig siedenden Kohlenwasserstoffe (z. B. β -Methyl-naphthalin) übergegangen waren, worauf dann die hochsiedenden Kohlenwasserstoffe bei einem Druck von 4 mm überdestilliert wurden. Meistens war es nötig, das Rohprodukt noch einmal zu destillieren und wiederholt umzukrystallisieren, um einen reinen Kohlenwasserstoff zu erhalten. Die für die Kondensation von 5–10 g reinen Ketons erforderliche Zeit und die Ausbeute an reinem Kohlenwasserstoff betrugen für: 2-Methyl-1,2'-dinaphthylketon (I) $\frac{1}{2}$ Stde., 32%; für 2-Methyl-1,1'-dinaphthylketon (II) 5 Stdn., 32%; für 1-Benzoyl-2-methyl-naphthalin (III) 26 Stdn., 10%.

Die von Clar (l. c.) gegebene Beschreibung des 1,2,5,6-Dibenzanthracens und des 1,2,7,8-Dibenzanthracens⁸⁾, sowie ihrer Chinone und Pikrate, können wir in allen Punkten bestätigen, ausgenommen darin, daß unser 1,2,5,6-Dibenzanthracen grüngelb und das Isomere gelb war und nicht umgekehrt, wie Clar angibt. Das aus 1-Benzoyl-2-methyl-naphthalin erhaltene Produkt schmolz bei $155\text{--}157^{\circ}$ und wurde durch eine Misch-Schmp.-Bestimmung mit einer nach Barnett⁹⁾ hergestellten Probe als 1,2-Benzanthracen identifiziert.

2-Methyl-1-[phenanthroyl-9']-naphthalin (IV).

Ein Gemisch von 22.2 g Phenanthren-carbonsäure-9 und 26 g Phosphorpentachlorid wurde auf 130° erhitzt, bis das Phosphoroxychlorid überdestilliert war, und dann eine Lösung von rohem Säurechlorid und 17 g β -Methyl-naphthalin in 85 ccm Tetrachloräthan mit 17 g Aluminiumchlorid behandelt. Das Gemisch wurde mechanisch umgerührt und 5 Stdn. auf 100° erhitzt. Die Doppelverbindung wurde durch Zufügen von Eis und Salzsäure zersetzt und das Lösungsmittel nebst unverändertem β -Methyl-naphthalin durch Wasserdampf-Destillation entfernt. Das rohe Keton wurde mit verd. NaOH digeriert und der Rückstand (35 g) aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin umkrystallisiert. Das Keton bildet leicht übersättigte Lösungen und scheidet sich nur langsam aus der dunkelbraunen Mutterlauge aus. Nach weiterem Umkrystallisieren stellt es nahezu farblose, dichte Krystall-Büschel dar, die bei 170° schmelzen (10 g).

0.0963 g Sbst.: 0.3175 g CO_2 , 0.0451 g H_2O .

$\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}$. Ber. C 90.14, H 5.24. Gef. C 89.74, H 5.24.

⁸⁾ Die bemerkenswerte Ähnlichkeit zwischen diesen beiden Kohlenwasserstoffen und ihren Derivaten zeigt sich ferner in der Tatsache, daß die Oxydations-Reduktions-Potentiale ihrer Chinone, über die wir an anderer Stelle berichten werden, identisch sind.

⁹⁾ Chem. News **130**, 339; C. **1925**, II 562.

1,2,3,4,5,6-Tribenzanthracen (V).

Die Überführung des 2-Methyl-1-[phenanthroyl-9']-naphthalins in den Kohlenwasserstoff erforderte 2-stdg. Erhitzen auf den Siedepunkt. Im Verlauf der Reaktion wurde etwas Phenanthren (ca. 15%) gebildet, welches nach der Entfernung des Wassers überdestillierte. Das 1,2,3,4,5,6-Tribenzanthracen wurde bei einem Druck von 4 mm destilliert und aus Benzol umkrystallisiert. Die Ausbeute an reinem Material war 24%. Der Kohlenwasserstoff ist mäßig löslich in Benzol oder Eisessig, doch müssen die Lösungen ziemlich konzentriert sein, ehe Krystallisation erfolgt. Man erhält die Verbindung nicht in gut ausgebildeten Krystallen, sondern in runden Büscheln von Mikro-krystallen vom Schmp. 224°.

0.0937 g Sbst.: 0.3257 g CO₂, 0.0402 g H₂O.

C₂₆H₁₆. Ber. C 95.08, H 4.91. Gef. C 94.83, H 4.80.

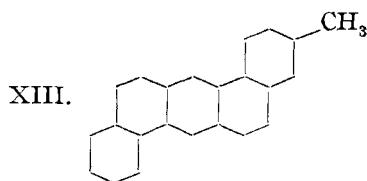
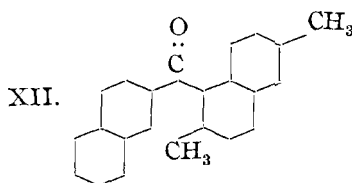
1,2,3,4,5,6-Tribenzanthrachinon.

Der Kohlenwasserstoff wurde in kochender Eisessig-Lösung mit der erforderlichen Menge Chromsäure-anhydrid oxydiert. Das gelbe Chinon wurde durch Wasser-Zusatz ausgefällt. Zur Reinigung wurde es verküpt und aus Benzol und dann aus Eisessig umkrystallisiert. Das 1,2,3,4,5,6-Tribenzanthrachinon liefert schlecht ausgebildete Krystalle von gelber Farbe, die Küpe ist rot, der Schmelzpunkt beträgt 244°.

0.0832 g Sbst.: 0.2651 g CO₂, 0.0288 g H₂O.

C₂₆H₁₄O₂. Ber. C 87.13, H 3.94. Gef. C 86.92, H 3.87.

2,6-Dimethyl-1,2'-dinaphthylketon (XII).



β-Naphthoylchlorid (1 Mol.) und 2,6-Dimethyl-naphthalin (1 Mol.) wurden in Schwefelkohlenstoff-Lösung durch Zufügen von Aluminiumchlorid zur Reaktion gebracht. Nach 8-stdg. Erhitzen und Rühren wurde die rote Doppelverbindung durch Zusatz von Eis und Salzsäure zersetzt und das Reaktionsprodukt in der üblichen Weise aufgearbeitet. Die Ausbeute an reinem Keton betrug 75% der berechneten Menge. Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Benzol oder Eisessig und mäßig löslich in Ligroin. Sie bildet ein farbloses, mikro-krystallinisches Pulver und schmilzt bei 111°.

0.1598 g Sbst.: 0.5199 g CO₂, 0.0821 g H₂O.

C₂₃H₁₈O. Ber. C 89.00, H 5.85. Gef. C 88.76, H 5.75.

3'-Methyl-1,2,5,6-dibenzanthracen (XIII).

Die Kondensation des obigen Ketons verlief glatt in etwa 2 Stdn., und der reine Kohlenwasserstoff wurde in 35% Ausbeute erhalten. Das Methyl-1,2,5,6-dibenzanthracen ist nur wenig löslich in Eisessig, jedoch leicht löslich

in Benzol; die Lösung zeigt eine auffallende grüne Fluoreszenz. Der Kohlenwasserstoff bildet gelbe Plättchen vom Schmp. 244–245°.

0.1565 g Subst.: 0.5430 g CO₂, 0.0792 g H₂O.

C₂₃H₁₆. Ber. C 94.52, H 5.52. Gef.¹⁰⁾ C 94.66, H 5.66.

3'-Methyl-1.2,5.6-dibenzanthrachinon.

Eine Lösung von 1.5 g Chromsäure-anhydrid wurde zu einer Suspension von 3'-Methyl-1.2,5.6-dibenzanthracen in 120 ccm Eisessig hinzugefügt und die Mischung 1 Stde. gekocht. Das Keton schied sich nach dem Konzentrieren der Lösung in krystallinischer Form ab (1.2 g). Nach dem Umkrystallisieren aus Methyl-äthyl-keton, in dem sie leicht löslich ist, wird die Verbindung in langen, dünnen, orangefarbenen Nadeln erhalten, Schmp. 223°. Sie ist leicht löslich in Benzol, weniger löslich in Eisessig, die Hydrosulfit-Küpe ist rot.

0.1525 g Subst.: 0.4807 g CO₂, 0.0612 g H₂O.

C₂₃H₁₄O₂. Ber. C 85.68, H 4.38. Gef. C 85.99, H 4.49.

2.6-Dimethyl-1.5-di-[naphthoyl-2']-naphthalin (VI).

Dieses Diketon wurde aus β-Naphthoylchlorid und 2.6-Dimethyl-1.2'-dinaphthylketon nach Friedel und Crafts erhalten. Außerdem wurde es mit besserem Resultat aus 2.6-Dimethyl-naphthalin (1 Mol.) und β-Naphthoylchlorid (2 Mol.) gewonnen. Die letztere Darstellung, die in Schwefelkohlenstoff-Lösung in der üblichen Weise (10 Stdn.) ausgeführt wurde, gab 65% Ausbeute an reinem Diketon. Die Verbindung wurde am besten aus Xylol umkrystallisiert, in dem sie nur mäßig löslich ist; sie bildet Krusten von kleinen, farblosen Nadeln, Schmp. 278°, und ist wenig löslich in Eisessig oder Alkohol; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange.

0.1650 g Subst.: 0.5312 g CO₂, 0.0776 g H₂O.

C₃₄H₂₄O₂. Ber. C 87.90, H 5.21. Gef. C 87.83, H 5.26.

2.3,8.9-Di-[naphtho-1.2']-chrysen (VII).

10 g 2.6-Dimethyl-1.5-di-[naphthoyl-2']-naphthalin wurden wie gewöhnlich 3 Stdn. auf den Sdp. erhitzt, nach welcher Zeit die Wasserbildung aufhörte. Der dunkle Rückstand, der schnell fest wurde, konnte nicht in der gewöhnlichen Weise destilliert werden. Er wurde in ein horizontales Rohr aus Hartglas überführt, das eine Reihe von Verengungen hatte; als dieses Rohr dann auf einen Druck von 2 mm evakuiert und stark erhitzt wurde, sublimierte der Kohlenwasserstoff langsam in die kälteren Teile des Rohres. Auf diese Weise wurde ein glänzendes, orangefarbiges Sublimat erhalten; das Material (4.9 g) war bereits praktisch rein. Dieser Kohlenwasserstoff ist sehr wenig löslich in Xylol (ungefähr 0.1 g in 1 l), etwas leichter löslich in Dekalin, Tetralin oder Chinolin, noch löslicher (etwa 0.1 g in 100 ccm) in Nitro-benzol. Wegen merklicher Übersättigung der Lösung scheidet sich der Kohlenwasserstoff erst nach Entfernung von etwa der Hälfte des Lösungsmittels ab und färbt sich bei diesem Vorgang etwas dunkel, besonders, wenn Nitro-benzol gebraucht wird. Am besten wurde er aus Chinolin oder

¹⁰⁾ Unter Verwendung eines Kupferchlorür-Kupferoxyd-Gemisches nach Haas, Journ. chem. Soc. London **89**, 570 [1906].

Pyridin erhalten, aus welchem er in orangefarbigen Blättchen herauskommt. Bei Luft-Zutritt erhitzt, färbt sich der Kohlenwasserstoff dunkel, jedoch schmilzt er zu einer klaren Flüssigkeit, wenn er in ein evakuiertes Röhrchen eingeschlossen ist. Der Schmp., der mittels eines Thermo-Elements auf dem Schmp.-Block von Berl und Kullmann¹¹⁾ bestimmt wurde, lag bei 500°.

0.1461 g Sbst.: 0.5081 g CO₂, 0.0610 g H₂O. — 0.1512 g Sbst.: 0.5256 g CO₂, 0.0642 g H₂O.

C₃₄H₂₀. Ber. C 95.29, H 4.71. Gef. C 94.88, 94.84, H 4.67, 4.75.

290. K. Ziegler und F. Dersch: Ein bedingt möglicher, bequemer Ersatz der Zerewitinoffschen Methode.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 4. Juni 1929.)

Zur Kennzeichnung einheitlicher Alkohole, Amine und ähnlicher Körper, die keinerlei Carbonyl- oder Estergruppen oder dergl. enthalten, haben wir uns in letzter Zeit öfters eines Verfahrens bedient, das für den mit der Behandlung alkalimetall-organischer Verbindungen Vertrauten sehr nahe liegt. Da es sicher gelegentlich auch von andern Fachgenossen mit Vorteil als Ersatz der umständlicheren Zerewitinoffschen Methode benutzt werden kann, sei es im folgenden kurz angedeutet.

Die intensiv gefärbten, löslichen alkalimetall-organischen Substanzen vom Typus des Triphenyl-methyl-natriums Schlenks oder des in neuester Zeit von uns viel verwandten Phenyl-isopropyl-kaliums, C₆H₅·(CH₃)₂C.K., das der eine von uns früher mit B. Schnell¹⁾ zuerst hergestellt hat, sind in vielen Fällen der oben angedeuteten Art vorzüglich zur titrimetrischen Bestimmung des aktiven Wasserstoffs geeignet. Die Substanzen werden am besten direkt ohne Lösungsmittel in kleinen Stickstoff-Röhrchen abgewogen und dann unter gutem Rühren oder Schütteln mit der Lösung einer passenden, tief gefärbten, alkalimetall-organischen Substanz auf Farbigkeit titriert. Den Titer der Lösung bestimmt man vorher durch Zusatz eines gut getrockneten aliphatischen Bromids (wir verwenden meist *n*-Butylbromid) zu einer abgemessenen Menge der Lösung, Ausschütteln mit Wasser und Titration des Broms nach Volhard. Nur das direkt an Kohlenstoff gebundene Alkalimetall setzt sich momentan mit dem Bromid um. Notwendig ist das Vorhandensein einer sehr guten Stickstoff-Apparatur, wie sie heute wegen der mannigfachen Anwendungsmöglichkeiten eigentlich in jedem Institut vorhanden sein sollte.

Man kann auch indirekt analysieren, indem man einen Überschuß der alkalimetall-organischen Substanz und dann Bromalkyl zur Entfärbung zugibt. Nach der Behandlung mit Wasser wird wiederum das Brom nach Volhard bestimmt. Hieraus ergibt sich der unveränderte Überschuß der Titrierflüssigkeit und daraus die Menge des zersetzten Anteils. Dieses Verfahren ist meist etwas genauer, da es schneller arbeitet und weniger Gelegenheit zum Hineindiffundieren von Luft und Feuchtigkeit in das Stickstoff-

¹¹⁾ B. 60, 811 [1927].

¹⁾ A. 437, 255 [1924]. — Eine ausführliche Beschreibung eines zweckmäßigen Herstellungsverfahrens erfolgt demnächst an anderer Stelle.