

Gewinnung von 3,5-Dijodtyrosin aus Jodeiweiß.

IV. Mitteilung.

Die Verhältnisse beim Gorgonin und Spongin.

Von

Adolf Oswald.

(Aus dem agrikultur-chemischen Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich.)

(Der Redaktion zugegangen am 24. September 1911.)

Meine Untersuchungen über die Darstellung von 3,5-Dijodtyrosin aus verschiedenen künstlich jodierten Eiweißkörpern hatten das Resultat gezeitigt, daß das Verhältnis des bei tiefer Zerlegung des Eiweißmoleküls in den Spaltprodukten in fester Bindung verbleibenden Jods zu dem als Jodwasserstoff abspaltbaren bei den einzelnen Eiweißarten verschieden war. Während es beim Jodcasein¹⁾ rund wie 60—67% zu 40—37%, beim Jodalbacid²⁾ rund wie 52 : 48% war, betrug es beim Jodglidin³⁾ nur 22—24% : 78—76%, und beim Jodeigonnatrium⁴⁾ fiel es noch tiefer, indem dort bloß 3,5% Jod in fester Bindung verblieben. Da allerdings letzteres, ein Handelspräparat, von vornherein ionisiertes Jod enthält, gibt diese Zahl nicht die richtige Größe der wirklich erfolgten Jodabspaltung wieder. Immerhin ist der Prozentsatz des in fester Bindung verbleibenden Jods bei dieser Eiweißart (Hühnereiweiß) nur sehr gering, und dieses Verhalten gibt sich auch dadurch kund, daß daraus Jodtyrosin nicht hat gewonnen werden können. Es darf freilich die Größe des in fester Bindung verbleibenden Jodprozentsatzes nicht ohne weiteres mit dem Vorkommen von Dijodtyrosin in

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 74, S. 290 (1911).

²⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 70, S. 310 (1911).

³⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 71, S. 200 (1911).

⁴⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 72, S. 374 (1911).

Zusammenhang gebracht werden, da sich aus Jodglidin mehr Dijodtyrosin gewinnen ließ als aus Jodcasein und Jodalbacid, trotzdem die Jodabspaltung dort größer war als bei den letzt-erwähnten Eiweißkörpern. Es hängt dies eben mit dem Vorkommen noch anderer jodbindenden Gruppen zusammen.

Ich habe nun im folgenden zwei natürlich vorkommende Jodeiweißkörper auf das Verhalten der Jodabspaltung bei tiefer Zerlegung sowie auch auf die Größe der Ausbeute an Dijodtyrosin geprüft, das Gorgonin und das Spongin.

Gorgonin.

Aus dem Gorgonin, der Substanz des Achsenskelettes der Koralle *Gorgonia Cavolini*, hat bekanntlich Drechsel¹⁾ im Jahre 1896 als erster Dijodtyrosin dargestellt, allerdings die Verbindung nicht als solche identifiziert, sondern als Jodgorgosäure bezeichnet und für eine Jodaminobuttersäure gehalten. Die Identifizierung erfolgte später durch Wheeler und Jamieson²⁾ und Henze.³⁾

Über die Größe der Ausbeute haben die Autoren keine bestimmten Angaben gemacht, doch geht aus den Mitteilungen hervor, daß sie jedenfalls sehr gering war. Über die Größe der Jodabspaltung ist keine Angabe zu finden.

Ich habe 40 g getrockneter, von der zoologischen Station in Neapel bezogener *Gorgonia*achsenskelette⁴⁾ mit Baryt zer setzt. Dann wurden sie in 500 ccm heißgesättigter, reiner Barytlösung eingetragen und das Gemenge eine Stunde auf freier Flamme am Rückflußkühler im Sieden erhalten. Die Bäumchen fingen nach wenigen Minuten Siedens an, unter Braunfärbung der Flüssigkeit sich zu lösen, und waren nach zwanzig Minuten vollständig gelöst, während die Lösung eine dunkelbraune Farbe zeigte. Nach Abschluß der Siedezeit ent-

¹⁾ Zeitschrift für Biologie, Bd. 33, S. 90 (1896).

²⁾ H. L. Wheeler und G. S. Jamieson, Synthesis of Jodgorgoic acid, Amer. chem. Journ., Bd. 33, S. 365 (1905).

³⁾ M. Henze, Zur Kenntnis der jodbindenden Gruppe der natürlich vorkommenden Jodeiweißkörper, Diese Zeitschrift, Bd. 51, S. 64 (1907).

⁴⁾ Das Präparat ist seit dem Jahre 1900 in meinem Besitze.

hielt die Flüssigkeit von festen Körpern nur einen sandigen, aus anorganischem Material bestehenden Bodenkörper, der heiß abfiltriert wurde.

Das dunkelbraune Filtrat gab keine Biuretreaktion mehr, wohl aber fiel die Millonsche Reaktion stark positiv aus. In einer Probe wurde die Verteilung des Jods bestimmt. Es ergab sich das Verhältnis : 83,03 % in fester Bindung zu 16,97 % als Jodwasserstoff abgespaltenem Jod. Die Lösung war sehr reich an Sulfid.

Analytische Belege. 10 ccm des Hydrolysates wurden auf das zweiundeinhalbfache verdünnt und 10 ccm davon nach Zusatz von Ätznatron im Nickeltigel auf dem Wasserbade eindunsten gelassen und in üblicher Weise mit Salpeter verascht. In der wässrigen Lösung der Asche wurde das Jod nach Fresenius bestimmt. Es wurden 25,2 ccm einer Thiosulfatlösung verbraucht, wovon 1 ccm 0,0009333 g Jod entspricht = 0,023519 g J, oder für die ursprüngliche, nicht verdünnte Lösung 0,0587 g J.

15 ccm des verdünnten Hydrolysates wurden mit ausgekochter, konzentrierter Salpetersäure und Silbernitratlösung auf 20 ccm aufgefüllt und in 12 ccm des entsilberten Filtrates das Jod bestimmt. Es wurden 18,8 ccm Thiosulfatlösung verbraucht, entsprechend 0,01754 g J, was auf 10 ccm der ursprünglichen, nicht verdünnten Lösung 0,0487 g J ausmacht.

Um den Einfluß weiteren Siedens festzustellen, wurde eine kleine Probe noch fernere 3 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Das Verhältnis veränderte sich jedoch nicht. Es wurde nach dieser Zeit befunden wie 77,82 % festgebundenes zu 22,18 % abgespaltenem Jod.

Analytische Belege. 10 ccm verbrauchten 47,6 ccm Thiosulfatlösung = 0,0444 g J. 15 ccm wurden mit Salpetersäure und Silbernitratlösung auf 20 ccm aufgefüllt und in 15 ccm des entsilberten Filtrates das Jod bestimmt. Es wurden 38,9 ccm Thiosulfatlösung verbraucht = 0,03630 g J = für 10 ccm des nicht verdünnten Hydrolysates 0,0344 g J.

Der Rest der nicht zur Analyse verwendeten Probe wurde weitere 6½ Stunden gesotten. Insgesamt hatte also das Sieden für ihn 10½ Stunden gedauert. Das Verhältnis beider Jodarten blieb auch hier dasselbe, indem es zu 80,82 : 19,18 befunden wurde.

Analytische Belege. 10 ccm der Lösung verbrauchten nach

ihrer Veraschung 28,3 ccm Thiosulfatlösung, wovon 1 ccm 0,0007439 g Jod entspricht = somit 0,0210 g J.

15 ccm der Lösung wurden mit Salpetersäure und Silbernitratlösung auf 20 ccm aufgefüllt und in 13 ccm des entsilberten Filtrates das Jod bestimmt. Es wurden 22,3 ccm Thiosulfatlösung verbraucht, gleich nach Umrechnung mit den Verdünnungsfaktoren 0,017014 g J für 10 ccm der ursprünglichen Lösung.

Durch einstündiges Sieden mit gesättigtem Barytwasser wird somit alles als Jodwasserstoff abspaltbare Jod ausgestoßen und weiteres Sieden hat nach dieser Richtung keine Wirkung mehr. Aus dem negativen Ausfall der Biuretreaktion ergibt sich das allgemein interessante Resultat, daß durch einstündiges Sieden das Proteidmolekül in seine tiefen Abbauprodukte zerlegt wird. Eigentliche Proteinkörper sind bekanntlich viel widerstandsfähiger, auch ist die Jodabspaltung, wie mich eigens darauf gerichtete Versuche an einem künstlich jodierten Eiweißkörper (Jodalbacid) gelehrt haben, nach dieser Zeit nicht beendet. Aus allen diesen Befunden dürfen wir schließen, wie ich es bereits bei einer anderen Gelegenheit getan habe, daß das Jod erst beim Zerfall und durch den Zerfall des Eiweißmoleküls frei wird.

Das Hydrolysat wurde in derselben Weise wie bei meinen früheren Versuchen auf die Darstellung von Dijodtyrosin verarbeitet. Es wurde mit ausgekochter konzentrierter Salpetersäure angesäuert, wobei sich kein Neutralisationspräzipitat bildete, und mit Silbernitrat versetzt. Der Niederschlag von Jod- und Schwefelsilber wurde abfiltriert und abgepreßt und das hellbraungelbe Filtrat weiter mit Silbernitrat und dann mit Ammoniak solange versetzt, bis der sich bildende weiße Niederschlag sich nicht mehr vermehrte. Dieser wurde abgesaugt, ausgepreßt, darauf mit Wasser verrührt und mit Schwefelwasserstoff entsilbert. Das braune Filtrat wurde mit Schwefelsäure von mitgerissenem Baryt befreit und die Lösung mit derselben Säure bis zu 5% versetzt, alsdann mit Phosphorwolframsäure gefällt. Der abgenutzte Niederschlag wurde in der üblichen Weise mit Baryt zersetzt und die Prozedur einige Male wiederholt. Aus den eingeeengten Filtraten schied sich die Jodgorgosäure in den bekannten Krystallen aus. Die

Ausbeute betrug 0,36 g, was, da ich von 40 g Gorgonin ausgegangen war, 0,9% gleichkommt. Die einmal aus heißem Wasser unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisierte Säure zeigte einen Schmelzpunkt von 204° , hatte die Krystallform des Dijodtyrosins und wies einen Jodgehalt von 58,52% auf.

0,2023 g Substanz ergaben 0,2191 g AgJ = 0,1184 g J (berechnet 58,66%).

Zum besseren Vergleich mit den Ausbeuten aus den übrigen bisher untersuchten Eiweißkörpern seien diese in folgendem übersichtlich dargestellt.

Erhalten aus Jodalbacid	0,4% Dijodtyrosin
» » Jodglidin	1,3% »
» » Jodcasein	0,9% »
» » Gorgonin	0,9% »
» » Jodeigonnatrium	0,0% »

In bezug auf die Höhe des Jodtyrosingehaltes unterscheidet sich sonach das Gorgonin nicht vom Jodcasein; er ist dagegen um die Hälfte größer beim Jodglidin und um die Hälfte geringer beim Jodalbacid.

Was die Vertreibung des Jods aus seiner organischen Bindung anbelangt, so ist sie im Gorgonin bedeutend geringer als bei allen anderen untersuchten Eiweißkörpern. Folgende tabellarische Anordnung gibt uns eine Übersicht über die bisher gefundenen Ziffern.

Eiweißarten	Festgebundenes Jod	Als Jodwasserstoff abgespaltenes Jod
	in Prozenten und runden Zahlen	
Jodalbacid	52	48
Jodglidin	23	77
Jodcasein	60—67	40—37
Gorgonin	82	18
Jodeigonnatrium . . .	3,5	96,5

Beim Gorgonin beträgt die Jodabspaltung rund den fünften Teil des Jodgehaltes, beim Jodalbacid und Jodcasein annähernd die Hälfte, beim Jodglidin $\frac{4}{5}$ und beim Jodeigonnatrium wohl ebensoviel. (Ich nehme Rücksicht darauf, daß das Jodeigon-

natrium, wie schon erwähnt, nicht frei ist von ionisiertem Jod, und daher die in der Tabelle aufgeführten Zahlen zu hoch sind.)

Vergleichen wir nun die Ausbeute an Dijodtyrosin mit dem Jodgehalt des Ausgangsmaterials, so ergibt sich folgendes. Die Gorgoniaachsenskelette enthalten nach Drechsel ca. 7% Jod. Die Ausbeute an Dijodtyrosin betrug 0,9%, d. h. auf 100 g Ausgangsmaterial 0,52 g Jod. Somit waren 7,4% des Jods in Form von Dijodtyrosin gefunden worden, eine Zahl annähernd gleich der beim Jodglidin gefundenen. Da jedoch die Gewinnung des Jodkörpers durchaus nicht als eine quantitative zu bezeichnen ist, kann es sich bloß um eine Minimalzahl handeln.

Die Mutterlauge der Dijodtyrosinkrystalle enthielt noch eine namhafte Menge organisch gebundenen Jods. Alle Versuche, eine krystallisierte Verbindung daraus zu gewinnen, scheiterten, ebenso wie es bei den übrigen Jodeiweißkörpern der Fall gewesen war. Der Jodkörper war durch Bleiessig fällbar, nicht fällbar dagegen durch Mercurisulfat. Außerdem war er löslich in 70%igem Alkohol und zum Teil löslich in 96%igem, unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform. Dem relativ niedrigen Jodgehalt nach liegt es auf der Hand, daß es sich um eine noch komplexe (polypeptidartige) Verbindung handelt. Ob sich Jodtyrosin an ihrem Aufbau beteiligt, ist unentschieden. Daß jedoch das Tyrosin nicht die einzige jodbindende Gruppe des Gorgonins ist, geht schon aus der Tatsache der leichten Abspaltbarkeit eines Teiles seines Jods bei der hydrolytischen Zerlegung hervor.

Spongin.

Aus dem Spongin haben vor einem Jahr H. L. Wheeler und L. B. Mendel¹⁾ als erste Dijodtyrosin gewonnen, nachdem früher Hundeshagen²⁾ und später Scott in Neubergs La-

¹⁾ H. L. Wheeler und L. B. Mendel, The Iodine complex in sponges (3,5-diiodtyrosine), Journ. of Biol. Chemistry, Bd. 7, Dez. 1909.

²⁾ Hundeshagen, Über jodhaltige Spongien und Jodspongin, Zeitschrift f. angew. Chemie (1895), S. 473.

³⁾ L. Scott, Biochem. Zeitschrift, Bd. 1, S. 367 (1906), und Dissertation Berlin (1908), und C. Neuberg, Biochem. Zeitschrift, Bd. 27, S. 266 (1910).

boratorium darin vergeblich nach einer definierbaren jodhaltigen Substanz gesucht hatten. Die Ausbeute war nur gering, 2,2 g aus 400 g getrocknetem Badeschwamm, also 0,55 %. Über die Menge des aus seiner organischen Bindung losgelösten Jods ist keine Angabe zu finden, auch schien es mir notwendig, um bessere Vergleichswerte für die Zusammenstellung mit den übrigen Jodeiweißkörpern zu haben, die Ausbeute an Dijodtyrosin selbst zu bestimmen.

165 g trockener, käuflicher Badeschwämme wurden, nachdem sie mit Wasser lange Zeit gewaschen worden waren, im Rundkolben unter Rückflußkühlung mit 1½ l heißgesättigter reiner Barytlösung eine Stunde auf freier Flamme in schwachem Sieden erhalten. Die anfangs leicht zum Schäumen kommende Flüssigkeit färbte sich nach kurzer Zeit rotbraun. Freies Jod war nicht zugegen, wie auch bei der Zersetzung der anderen Jodeiweißkörper, wohl aber bald nachdem Lösung der Schwämme eingetreten war, Jodid. Nach genannter Siedezeit wurde die Lösung von einem sandigen, aus anorganischem Material bestehenden Bodenkörper heiß abfiltriert. In einer kleinen Probe wurde das Verhältnis des in organischer Bindung gebliebenen zu dem abgespaltenen Jod bestimmt. Es betrug 73,07 % gebundenes zu 26,93 % als Jodwasserstoff abgespaltenem Jod. Eine kleine Portion des Hydrolysates wurde weitere 2 Stunden sieden gelassen und abermals das Verhältnis beider Jodarten bestimmt. Es betrug 66,91 % organisch gebundenes zu 33,09 % abgespaltenem Jod. Der Rest dieser Portion wurde nun noch weitere 5 Stunden gesotten, wonach sich das Verhältnis 63,95 % festgebundenes zu 36,05 % Jod herausstellte.

Analytische Belege: I. In 10 ccm wird das Gesamtjod bestimmt. Es werden nach der Veraschung 5,2 ccm Thiosulfatlösung (1 ccm = 0,0007439 g J) verbraucht = 0,003868 g J.

15 ccm wurden mit Salpetersäure und Silbernitratlösung auf 20 ccm aufgefüllt und nach der Entfernung von Jodsilber und überschüssigem Silber in 15 ccm das Jod bestimmt. Es wurden 4,2 ccm Thiosulfatlösung verbraucht, gleich nach Umrechnung mit den Verdünnungsfaktoren für 10 ccm des Hydrolysates 0,00277 g J.

II. 10 ccm verbrauchten 8 ccm Thiosulfatlösung = 0,005951 g J. 15 ccm wurden mit den Reagenzien auf 20 ccm aufgefüllt und in 14 ccm des entsilberten Filtrates das Jod bestimmt. Es wurden verbraucht

5,7 ccm Thiosulfatlösung, gleich nach Umrechnung mit den Verdünnungsfaktoren für 10 ccm des Hydrolysates 33,09 g J.

III. 10 ccm verbrauchten 3,25 ccm Thiosulfatlösung = 0,002417 g J. 15 ccm wurden mit den Reagenzien auf 19 ccm aufgefüllt und in 13,6 ccm des entsilberten Filtrates das Jod bestimmt. Es wurden verbraucht 2,35 ccm Thiosulfatlösung, gleich nach Umrechnung mit den Verdünnungsfaktoren für 10 ccm des Hydrolysates 0,001535 g J.

Es war somit nach einstündigem Sieden schon der größte Teil des abspaltbaren Jods vom Eiweißmolekül getrennt, jedoch nicht alles. Nach dieser Zeit fiel auch die Biuretreaktion noch schwach positiv aus. Nach weiterem zweistündigem Sieden war dagegen die Biuretreaktion verschwunden und die Jodabspaltung schien ihr Ende erreicht zu haben, denn nach abermaligem 5stündigem Sieden war nur unbedeutend mehr Jod abgespalten. Es bestätigt sich somit von neuem die weiter oben hervorgehobene Tatsache, daß das Freiwerden des als Jodwasserstoff abspaltbaren Jods mit dem Zerfall des Eiweißmoleküls zusammenhängt, d. h. so lange nicht das Molekül zerlegt ist, ist nicht alles Jod ausgetrieben, oder auch umgekehrt: mit dem Zerfall des Moleküls wird das Jod frei.

Auf Grund obiger Analysenwerte wurde die Hauptmenge des Hydrolysates zwei weitere Stunden — insgesamt also 3 Stunden — sieden gelassen und daraus Dijodtyrosin darzustellen versucht. Zu diesem Zwecke wurde in der schon mehrfach beschriebenen Weise mit Salpetersäure angesäuert, wobei sich kein Neutralisationspräzipitat ausschied, und mit Silbernitrat gefällt. Nach dem Entfernen des Jod- und Schwefelsilbers wurde mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und weiterhin mit Silbernitrat gefällt, solange als noch eine Fällung entstand. Der abgepreßte Niederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat nach Ansäuern mit Schwefelsäure mit Phosphorwolframsäure gefällt (vgl. vorigen Abschnitt). Aus der Phosphorwolframsäurefraktion ließ sich nach der Zersetzung mit Baryt kein Dijodtyrosin gewinnen. Die Lösung trocknete nach längerem Stehen zu einem hellbraunen Firnis ein, der sich als jodhaltig erwies.

Nach diesem negativen Resultat wurde der Spaltungsversuch nochmals ausgeführt und zwar wurde mit Rücksicht

auf die von Wheeler und Mendel eingehaltenen Bedingungen die Siedezeit auf 40 Stunden ausgedehnt. Es hatten zu diesem Zweck 500 g Badeschwamm gedient, die mit $3\frac{1}{2}$ l heißgegesättigter Barylösung zersetzt werden. Das Verhältnis des in fester Bindung bleibenden Jods zu dem abspaltbaren betrug 45,67 : 54,33.

Analytische Daten: 15 ccm des Hydrolysates wurden eingedampft und in üblicher Weise verascht. Es wurden 8,75 ccm Thiosulfatlösung (1 ccm = 0,0009333 g J) verbraucht = 0,0081 g J.

30 ccm des Hydrolysates wurden mit Salpetersäure und Silbernitratlösung auf 45 ccm verdünnt und in 22,5 ccm des entsilberten Filtrates das Jod bestimmt. Es wurden 4 ccm Thiosulfatlösung verbraucht = 0,0037 g J.

Das Verhältnis des festgebundenen zum abgespaltenen Jod war also erheblich tiefer wie bei kürzerer Siededauer. Als dann zur Isolierung von Dijodtyrosin geschritten wurde, ließ sich solches mit Leichtigkeit aus der Phosphorwolframsäurefraktion gewinnen. Die Menge betrug 1,9 g (Schmelzpunkt: 204° unk.) oder, da von 500 g Substanz ausgegangen war, 0,38%. Die Schwammsubstanz hatte, wie eine Bestimmung ergeben hatte, 0,89% Jod enthalten (0,3241 g Substanz = 0,00288 g J). Es waren somit 15,7% des Jods in Form von Dijodtyrosin gefunden worden.

Das Spongini unterscheidet sich demnach in bezug auf die Bindungsfestigkeit seines Jods vom Gorgonin, indem es mehr Jod abspaltet als dieses. Die Zahlen entsprechen ungefähr denen beim Jodalbacid. Auch in bezug auf die relative Ausbeute an Dijodtyrosin kommt es diesem gleich. Es unterscheidet sich außerdem vom Gorgonin wesentlich dadurch, daß es der hydrolytischen Spaltung mehr Widerstand leistet als dieses und verhält sich darin den übrigen Eiweißkörpern gleich.

Auf Grund der leichten Abspaltbarkeit eines Teiles seines Jods sind wir berechtigt, auch im Spongini mindestens zwei Bindungsorte des Jods anzunehmen.

Über die Bindung des Jods im Seetang.

Anhangsweise soll über Versuche berichtet werden, welche am Seetang angestellt wurden, um über die Bindungsverhält-

nisse des Jods in dieser unter den Lebewesen schon am längsten als jodhaltig bekannten Pflanzenfamilie unterrichtet zu werden.

Ein Kilo getrockneter, von der staatlichen Zoologischen Station in Roscoff (Bretagne) bezogener *Fucus vesiculosus* wurden, nachdem sie mit Wasser gewaschen worden waren, fein zerhackt und mit mehreren Litern heißgesättigter Barytlösung auf freiem Feuer 11 Stunden gesotten. Ein Gramm der trockenen Pflanzen hatte einen Jodgehalt von 0,001 g ergeben. Es war also insgesamt 1 g Jod zugegen. In mehreren Portionen der stark eingeeengten, dunkelbraunen Lösung wurde das ionisierte Jod in der beschriebenen Weise entfernt, und danach das zurückbleibende Filtrat auf festgebundenes Jod geprüft, letzteres aber stets mit negativem Resultat. Das in Lösung gegangene Jod war somit alles ionisiert. Um den Einfluß der spaltenden Agenzien zu erkennen, wurde aus weiteren 340 g *Fucus* ein wässriger Extrakt mit schwacher Sodalösung gemacht, in der Weise, daß die Pflanzen unter Zusatz von Toluol mehrere Tage in der wässrigen Lösung bei Zimmertemperatur liegen blieben. Als das ionisierte Jod entfernt worden war, erwies sich überraschenderweise die Lösung als jodfrei. Organisch gebundenes Jod war somit keines vorhanden. Der wässrige Extrakt, welcher ein Liter betrug, enthielt, wie ich an einem aliquoten Teile feststellte, 0,078 g Jod. Die zu seiner Herstellung verwendeten 340 g *Fucus* hatten aber 0,34 g davon enthalten. Es war sonach nur der vierte Teil des Jods in den Extrakt übergegangen und zwar nur ionisiertes. Da die restierende *Fucus*menge zu gering war, um ein nur einigermaßen befriedigendes Urteil über eine eventuelle organische Jodverbindung zu gestatten, wurde auf eine weitere Verarbeitung verzichtet. Die Frage soll an größeren Mengen entschieden werden.