

Ber. Cr 12.78, Fe 20.57,  $\text{CH}_3 \text{CO}_2 \text{O}$  50.69.

Gef. » 11.80, » 20.74, » 49.21.

Tübingen, August 1908.

**526. Richard Willstätter und Jean Piccard: Über  
*meri*-Chinon-imine II.**

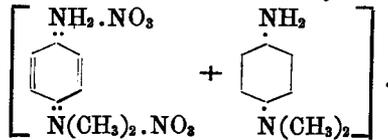
(XVII. Mitteilung<sup>1)</sup> über Chinoide.)

[Aus dem Chem. Laborat. des Schweizerischen Polytechnikums in Zürich.]

(Eingegangen am 14. August 1908.)

I. Reihe des *p*-Phenylendiamins.

Asymmetrisches *meri*-Chinon-dimethyldiimoniumnitrat,



Das Rot von Wurster aus Aminodimethylanilin ist bisher nur als Bromid beschrieben worden. Die Isolierung des entsprechenden Nitrats ist von Interesse, weil sich dieses Salz aus stark sauren Lösungen als eine Verbindung von Imoniumsalz mit der Ausgangsbasis (nicht mit dem Salz derselben) abscheidet.

In die Lösung von 2 g Dimethylphenylendiamin in 75 ccm Alkohol (96-proz.) und 5 ccm konzentrierter Salpetersäure werden unter Kühlung mit Eis-Chlorcalcium nitrose Gase eingeleitet, bis eine Probe, mit Wasser verdünnt, durch Brom keine Verstärkung der Farbe mehr zeigt. Das *meri*-chinoide Salz fällt krystallinisch aus, es wird auf dem Filter mit Alkohol und Äther gewaschen.

Das Nitrat ist in Substanz grün, in Lösung rot, ebenso wie das Bromid; wie dieses läßt es sich aus Holzgeist umkrystallisieren. Es bildet dann unregelmäßig begrenzte, auch oft sechseckige Blättchen; sie sind in der Durchsicht grün; dünne Krystalle erscheinen aber unter dem Mikroskop hellblau und, wenn mehrere übereinander liegen, dunkelblau. Den Krystallen des Nitrats ist schöner, kupfriger Metallglanz eigen, den auch das Pulver beim Verreiben auf dem Uhrglas zeigt; das Bromid hingegen ist nie kupfrig.

<sup>1)</sup> Fortsetzung der XV. Mitteilung, diese Berichte 41, 1458 [1908].

0.1610 g Sbst. (umkryst.): 0.2853 g CO<sub>2</sub>, 0.0922 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Ber. C 48.45, H 6.11.

Gef. > 48.33, > 6.41.

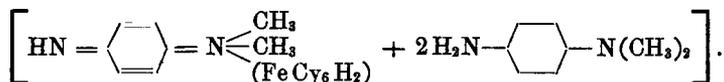
Im Oxydationswert blieben die untersuchten Präparate allerdings erheblich hinter der Theorie für halbchinoides Salz zurück; beim Aufbewahren änderte sich der Gehalt an chinoider Substanz in 10 Tagen nur um etwa 1 %.

	Angewandte Substanz	Zinnchlorür $\frac{1}{100}$ -n.	Atome Wasserstoff für C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Prozentgehalt an chinoider Substanz
I. Rohprodukt	0.0516	23.6	1.82	45.4
	0.0492	22.7	1.82	45.7
II. Rohprodukt	0.0518	23.1	1.76	44.2
	0.0495	22.4	1.80	44.8
Umkryst. Präparat	0.0447	20.2	1.80	44.7
	0.0491	22.8	1.84	46.0

#### *Meri*-chinoides Eisencyanat aus asymmetrischem Dimethyl-phenylendiamin.

Mit Ferricyankalium entsteht ein schönes Farbsalz, wenn man das Oxydationsmittel (6.58 g in 50 ccm Wasser) unter Rühren in die essigsäure Lösung des Diamins eintropfen läßt (2.72 g Base in 3.4 g Eisessig und 250 ccm Wasser). Dabei scheidet sich ein schwerer kristallisierter Niederschlag ab, der aus glänzenden rechteckigen Täfelchen besteht, grün in der Durchsicht. Das Salz löst sich mit roter Farbe schwer in Wasser und Alkohol, leicht und zwar hellbraun in verdünnter Salzsäure. Die wäßrige Lösung gibt mit Ferro- wie mit Ferrisalz Berlinerblau. Aber beim Zersetzen des Salzes mit Alkali entsteht nur Ferricyanat; wenn man das Diamin mit Äther entfernt und dann ansäuert, gibt Eisenchlorid keine Fällung. In dieser Hinsicht verhalten sich die folgenden Eisencyanate ebenso.

Nach der Analyse und Titration mit Zinnchlorür besteht das komplexe Salz aus 1 Mol. Ferricyanwasserstoffsäure mit 3 Mol. Diamin minus 2 At. Wasserstoff, d. h. es erfordert pro At. Eisen zur Reduktion annähernd 3 At. Wasserstoff. Dafür finden wir nur einen einfachen Ausdruck, nämlich folgende Formel:



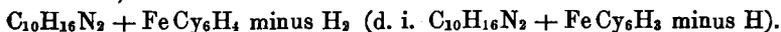
0.0790 g, 0.1905 g, 0.1905 g Sbst.: 0.0100 g, 0.0247 g, 0.0249 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
C<sub>24</sub>H<sub>37</sub>N<sub>6</sub>FeCy<sub>6</sub>. Ber. Fe 9.01. Gef. Fe 8.88, 9.08, 9.15.

Titration mit SnCl<sub>2</sub>. 0.0514 g, 0.0550 g Sbst. erforderten 23.02, 24.72  $\frac{1}{100}$ -n. SnCl<sub>2</sub>, d. i. At. Wasserstoff für C<sub>24</sub>H<sub>37</sub>N<sub>6</sub>FeCy<sub>6</sub> 2.78, 2.78.

Wasserstoffäquivalent. Ber. 207. Gef. 223, 226.

*Meri-chinoide* Eisencyanate aus Tetramethyl-phenylen-  
diamin.

Den blauen Farbstoff aus Tetramethylphenylendiamin haben C. Wurster und C. Schobig<sup>1)</sup> nur in der Form einer Eisencyan-  
verbindung analysiert. Sie erhielten mit Ferricyankalium ein kry-  
stallisiertes, indigoblaues Farbsalz, das als holochinoid betrachtet  
worden ist, nämlich als:



Wir finden, daß die Tetramethylbase mit Ferricyanwasserstoff-  
säure mehrere und zwar nur *meri-chinoide* Verbindungen liefert;  
analysiert wurde erstens das blaue Salz von Wurster und zweitens  
ein violettes Salz, das dem Derivat des Dimethylphenylendiamins ent-  
spricht. Für das Verhältnis zwischen Eisen und Diaminresten er-  
geben die Analysen einfache Zahlen; aber der Oxydationswert der  
Salze stimmt nur sehr ungenau für die einfachsten Formeln. Nur als  
annähernden Ausdruck für die Zusammensetzung kann man angeben:

für das blaue Salz:



für das violette Salz:



In schwefelsaurer Lösung entsteht das blaue, in essigsaurer das  
violette Salz, gleichgültig, ob man viel oder wenig Ferricyankalium  
in die Lösung der Base einträgt.

Die Beschreibung des blauen Eisencyanates von Wurster und  
Schobig erfordert keine Ergänzung; das Salz ist in Wasser und  
auch in Säure schwer löslich.

0.1150 g, 0.0658 g, 0.1565 g Sbst.: 0.0239 g, 0.0135 g, 0.0325 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{FeCy}_6$ . Ber. Fe 14.74. Gef. Fe 14.55, 14.36, 14.54.

Titration mit  $\text{SnCl}_2$ . Die Eisencyanate aus Tetramethylphenylen-  
diamin wurden in ganz schwach saurer Lösung titriert.

0.0359 g, 0.0426 g, 0.0565 g, 0.0555 g Sbst.: 8.5, 10.7, 12.6, 12.6 ccm  
 $\frac{1}{100}\text{-n. SnCl}_2$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{FeCy}_6$ . Wasserstoffäquivalent. Ber. 379. Gef. 423, 399, 449, 441.

Das violette Salz scheidet sich langsam und sehr schön kry-  
stallisiert ab, wenn man 0.876 g Ferricyankalium in 3 ccm Wasser in  
die Lösung von 0.328 g Tetramethylphenylendiamin in 8 ccm 2-n.  
Essigsäure eintropfen läßt. Es bildet dunkle, goldgrün glänzende  
Krystalle, rechtwinklige Blättchen, die in der Durchsicht meistens  
violett, in dickerer Schicht rubinrot erscheinen. Beim Verreiben auf

<sup>1)</sup> Diese Berichte 12, 1807 [1879].

Glas ist die Substanz immer hellviolett bis dunkelviolett. Das Salz ist auch in Säure schwer löslich; es zersetzt sich in wenigen Tagen gänzlich.

0.0806 g, 0.1204 g Sbst.: 0.0093 g, 0.0136 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

$\text{C}_{30}\text{H}_{49}\text{N}_6\text{FeCy}_6$ . Ber. Fe 7.93. Gef. Fe 8.08, 7.91.

Titration mit  $\text{SnCl}_2$ . 0.0289 g, 0.0237 g, 0.0213 g, 0.0226 g Sbst.: 13.3, 10.7, 9.88, 10.4 ccm  $\frac{1}{100}$ -n.  $\text{SnCl}_2$ .

$\text{C}_{30}\text{H}_{49}\text{N}_6\text{FeCy}_6$ . Wasserstoffäquivalent. Ber. 235. Gef. 216, 222, 216, 218.

## II. Reihe des Benzidins.

### *Meri*-chinoide Chromate aus Benzidin.

Die von P. Julius<sup>1)</sup> entdeckte schöne Reaktion des Benzidins, die Fällung durch Chromsäure, ist noch nicht analytisch aufgeklärt worden. R. Willstätter und L. Kalb<sup>2)</sup> haben auf Grund einiger Beobachtungen über das Verhalten von Benzidin gegen Oxydationsmittel die Ansicht geäußert, daß das Chromat von Julius und das von J. N. Barzilowsky<sup>3)</sup> beschriebene, ähnliche Eisencyanat nicht Salze des Benzidins, sondern Salze eines chinhydronartigen, blauen Oxydationsprodukts von Benzidin darstellen. Willstätter und Kalb sagen über die Oxydation des Benzidins: »Gibt man zu einer durch Sättigen von verdünnter Essigsäure mit Benzidin erhaltenen Lösung wenig Bleisuperoxyd oder Permanganatlösung, so färbt sie sich tief indigoblau; mit mehr Oxydationsmittel entsteht eine rein gelbe Färbung . . . . Diese Farberscheinungen sind am einfachsten zu verstehen, wenn man in der gelben Lösung das Diimoniumsalz, in der blauen ein chinhydronartiges Zwischenprodukt annimmt.«

Eine andere Auffassung hat fast um die gleiche Zeit J. Moir<sup>4)</sup> in einer vorläufigen Mitteilung vertreten. Moir hält das blaue Chromat für das Salz eines komplexen Oxydationsproduktes der Formel<sup>5)</sup>  $\text{C}_{60}\text{H}_{46}\text{N}_{10}$ , das durch Kondensation von 3 Mol. Diphenochinondiimin mit 2 Mol. Benzidin nach Art von Dianilidochinondianil entstanden sein soll.

<sup>1)</sup> Monatsh. f. Chem. 5, 193 [1884]; A. Kotschubei, Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. 37, 349 [1905].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 39, 3476 [1906]; L. Kalb, Inaug.-Diss., München 1905, S. 29 u. 54.

<sup>3)</sup> Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. 37, 337 [1905].

<sup>4)</sup> Proc. Chem. Soc. 22, 258 [1906].

<sup>5)</sup> Nach der Formel von Moir wäre das Oxydationsprodukt des Benzidins noch wasserstoffärmer als Diphenochinondiimin.

Gegen diese Ansicht spricht nun unsere Beobachtung, daß bei der Reduktion eines derartigen blauen Chromats glatt Benzidin wiedergewonnen wird.

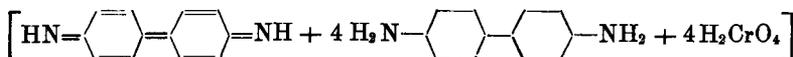
Wir waren mit einer Untersuchung der *meri*-chinoiden Benzidin-derivate beschäftigt, als wir durch eine Privatmitteilung des Hrn. Dr. W. Schlenk in München erfuhren, daß die HHrn. Schlenk und A. Knorr eine eingehende Arbeit über *meri*-chinoide Verbindungen der Benzidinreihe schon fast zum Abschluß gebracht haben. Wir haben daraufhin unsere noch unvollständigen Versuche abgebrochen, und wir beschränken uns darauf, zwei Chromate kurz zu beschreiben, die das Benzidin in der Kälte liefert. Diese zwei Verbindungen sind indessen nicht die einzigen *meri*-chinoiden Chromate, welche aus Benzidin entstehen.

Die HHrn. Schlenk und Knorr sind auch auf die *meri*-chinoide Zusammensetzung des grünen Oxydationsprodukts von Tetramethylbenzidin aufmerksam geworden, worüber wir zur Ergänzung der Mitteilung von Willstätter und Kalb im Folgenden berichten.

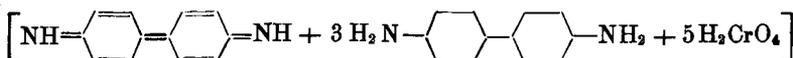
Das erste Chromat aus Benzidin erhielten wir beim Zufügen von Chromsäurelösung oder Kaliumbichromat zu überschüssiger, essigsaurer Benzidinlösung bei ca. 0°. Wir ließen z. B. 1.60 g CrO<sub>3</sub> in 300 ccm Wasser eintropfen in die Lösung von 3.68 g Benzidin in 1 Liter 2-*n*. Essigsäure und 25 ccm *n*. Natriumacetat. Der Niederschlag fällt flimmernd, mikrokristallinisch aus, dunkelblau gefärbt mit rotem Glanz. Das Salz ist in Wasser nicht löslich, in Salzsäure schwer mit gelber Farbe.

Das zweite Chromat entstand beim Eintragen der essigsauren Benzidinlösung in überschüssige Chromsäure; 0.736 g Benzidin in 100 ccm 2-*n*. Essigsäure wurden unter Rühren bei 0° eingetropt in die Lösung von 1.068 g CrO<sub>3</sub> in 100 ccm 2-*n*. Essigsäure. Der Niederschlag war braun, unter dem Mikroskop in der Durchsicht violett, undeutlich kristallinisch. Gegen Wasser und Salzsäure verhielt sich dieses Chromat wie das erste.

Aus den nachstehenden analytischen Daten ergeben sich als wahrscheinlichste Formeln für das erste (blaue) Chromat:



und für das zweite (braunviolette) Chromat:



Erstes Chromat. 0.2047 g, 0.2010 g, 0.4867 g Sbst.: 0.0433 g, 0.0430 g, 0.1069 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

C<sub>60</sub>H<sub>58</sub>N<sub>10</sub>(CrO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>)<sub>4</sub>. Ber. Cr 14.98. Gef. Cr 14.48, 14.65, 15.04.

Titration mit  $\text{SnCl}_2$ . 0.0233 g, 0.0480 g, 0.0415 g, 0.0296 g Sbst.: 23.6, 47.4, 40.6, 31.2 ccm  $\frac{1}{100}$ -n.  $\text{SnCl}_2$ .

$\text{C}_{60}\text{H}_{58}\text{N}_{10}(\text{CrO}_4\text{H}_2)_4$ . Wasserstoffäquivalent. Ber. 99.4.

Gef. 98.8, 101.3, 102.0, 95.0.

Bei der Reduktion mit Zinnchlorür entstand reines Benzidin und zwar annähernd die der oben stehenden Formel entsprechende Menge; wir isolierten aus 2.867 g des über Nacht im Vakuum getrockneten Chromats 2.691 g Benzidinsulfat statt ber. 2.908 g. Nach der Formel enthält das Salz 66.18 % Benzidin; gef. 61.24 %.

Zweites Chromat (im Vakuum über Nacht getrocknet)<sup>1)</sup>. 0.2617 g, 0.4260 g Sbst.: 0.0757 g, 0.1203 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

$\text{C}_{48}\text{H}_{46}\text{N}_8(\text{CrO}_4\text{H}_2)_5$ . Ber. Cr 19.66. Gef. Cr 19.80, 19.33.

Titration mit  $\text{SnCl}_2$ . 0.0484 g, 0.0615 g, 0.0461 g, 0.0561 g Sbst.: 64.3, 80.0, 59.8, 71.5 ccm  $\frac{1}{100}$ -n.  $\text{SnCl}_2$ .

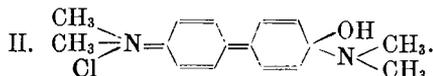
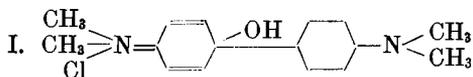
$\text{C}_{48}\text{H}_{46}\text{N}_8(\text{CrO}_4\text{H}_2)_5$ . Wasserstoffäquivalent. Ber. 77.9.

Gef. 75.7, 76.4, 77.2, 78.9.

#### Chinoide Derivate des Tetramethyl-benzidins.

Tetramethylbenzidin gibt bei der Oxydation eine grüne und eine gelbe Reihe von Farbsalzen, die zuerst von Ch. Lauth<sup>2)</sup> beobachtet und dann vor einigen Jahren von Willstätter und L. Kalb<sup>3)</sup> genauer beschrieben worden sind.

Die gelben Derivate des Tetramethylbenzidins sind als Diphenochinon-diimoniumsalze erkannt worden. Schwieriger war es, eine Erklärung für die grünen Salze zu geben, die komplizierter zusammengesetzt und nur in wasserhaltigem Zustand bekannt sind. Verschiedene Formeln sind für diese tief gefärbten Oxydationsprodukte in Betracht gezogen worden<sup>4)</sup>, namentlich die folgenden:



Diese Annahmen setzten voraus, daß die grünen Benzidinderivate holochinoid seien. Willstätter und Kalb haben dies auf Grund

<sup>1)</sup> Bei längerem Aufbewahren im Exsiccator zersetzt sich die Substanz unter ständiger Gewichtsabnahme.

<sup>2)</sup> Bull. Soc. Chim. [3] 5, 58 [1891].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 37, 3761 [1904].

<sup>4)</sup> Siehe auch R. Willstätter und J. Piccard, diese Berichte 41, 1466 [1908].

qualitativer Versuche vermutet, aber zu einer quantitativen Bestimmung des Oxydationswertes ist es wegen der außerordentlichen Zersetzlichkeit dieser Chinoniminsalze nicht gekommen.

Einige Methoden, die wir vor kurzem an den Wursterschen Salzen zur Bestimmung der Oxydationsstufe ausgearbeitet haben, sind bei Chinoniminen von der größten Unbeständigkeit anwendbar. Wir haben daher die Arbeit von Willstätter und Kalb mit der quantitativen Untersuchung der gelben und grünen Salzreihe ergänzen können.

Dabei hat es sich gezeigt, daß die Verbindungen der grünen Reihe mit denen der gelben nicht auf derselben Oxydationsstufe stehen; die gelben Salze sind holochinoid, die grünen *meri*-, nämlich annähernd halbchinoid zusammengesetzt.

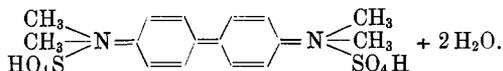
Die in der früheren Untersuchung dieser Benzidinderivate betonte merkwürdige Ähnlichkeit mit den einfachen und mit den sauren Salzen der Triphenylmethanfarbstoffe ist somit auf die allgemeine Beziehung zwischen *meri*- und holochinoiden Verbindungen zurückgeführt worden.

#### a) Titrimetrische Oxydation von Tetramethyl-benzidin.

$1/100$ -n. Tetramethylbenzidin-dichlorhydrat-Lösung wurde oxydiert mit  $1/100$ -n. Bromlösung; die Farbe wurde zuerst grün, dann allmählich heller und schließlich rein gelb. Bis zu diesem Ende waren für je 4 ccm Benzidin (verdünnt mit 50 ccm Wasser) erforderlich 8.0 und 8.2 ccm Brom, also 1 At. Sauerstoff. Die gelbe Farbe änderte sich auf Zusatz von Natriumacetat zunächst gar nicht, erst allmählich wurde sie dunkler. Auf Zusatz von Tetramethylbenzidin schlägt die gelbe Farbe in grün um. Dagegen reagiert das holochinoide Salz in mineral-saurer Lösung nicht mit dem Tetramethylbenzidin, und es existiert darin nur holochinoides Salz. Durch 4 ccm  $1/100$ -n. Brom erhielten wir nämlich genau übereinstimmende Farbintensität mit 4 und mit 2 ccm  $1/100$ -n. Tetramethylbenzidin, gelöst in 0.1-proz. Salzsäure. Es gibt also keine *meri*-chinoide gelbe Salzreihe.

#### b) Titration des holochinoiden Sulfats.

Als Repräsentanten der gelben Oxydationsstufe haben Willstätter und Kalb das schön krystallisierende saure Sulfat beschrieben, für das folgende Formel aufgestellt wurde:



Wir haben diese Formel bestätigt durch Bestimmung des Verhältnisses zwischen Oxydationswert und Schwefelsäuregehalt. Eine unbestimmte Menge des als Teig isolierten, nicht getrockneten Salzes erforderte zur Reduktion 69.4 ccm  $1/100$ -n.  $\text{SnCl}_2$  und lieferte 0.1581 g  $\text{BaSO}_4$ . Demnach ist das Verhältnis zwischen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und verbrauchtem Wasserstoff wie 1 : 1.02.

Das holochinoide Sulfat ist äußerst zersetzlich. Eine ganz kurz getrocknete Probe enthielt zufolge der Titration (0.0953 g Sbst. erforderten 31.7 ccm

$\frac{1}{100}$ -*n*. Sn Cl<sub>2</sub>) nur 78.2 % chinoider Substanz; nach wenigen Stunden aber enthielt das Salz nur noch ein paar Prozent chinoider Verbindung.

Willstätter und Kalb haben beobachtet, daß die Farbe des gelben Salzes bei annäherndem Neutralisieren in grün umschlage. Diese Angabe ist aber irrtümlich; wie unsere Titration zeigt, ist sie darauf zurückzuführen, daß das holochinoide Salz, sobald man es isoliert, nicht mehr 100-proz. chinoid ist. Wir finden, daß die Farbe des ganz frisch dargestellten, nicht getrockneten Sulfats auf Zusatz von Natriumacetatlösung nicht umschlägt, sondern zunächst gelb bleibt.

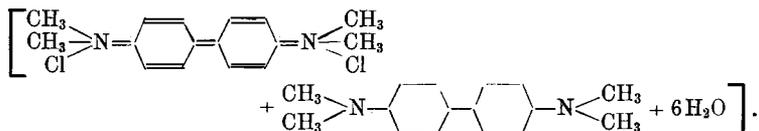
c) Titration des *meri*-chinoiden Chlorids.

Das grüne Chlorid existiert nur in wasserhaltigem Zustand und ist auch wenig beständig. Wir haben die Titration eines 30 Minuten im Vakuum getrockneten Präparats mit Zinnchlorür ausgeführt und das Wasserstoffäquivalent = 320 gefunden.

0.0972 g Sbst. erforderten 30.4 ccm  $\frac{1}{100}$ -*n*. Sn Cl<sub>2</sub>.

Nach der auf Grund von Elementaranalysen aufgestellten alten Formel des Chlorids, C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>ON<sub>2</sub>Cl + 2H<sub>2</sub>O, wäre das Äquivalentgewicht 164.

Das Salz ist also *meri*-chinoid und die Formel ist folgendermaßen abzuändern:



Das Äquivalentgewicht ist gemäß dieser Formel 330.

Unabhängig von Voraussetzungen über die Zusammensetzung des grünen Chlorids finden wir, daß es *meri*-chinoid ist, einfach durch Bestimmung seines Oxydations- und Reduktionswertes. Wir verwenden eine beliebige, unbestimmte Menge der frischen, nicht getrockneten Substanz und bestimmen die Menge Zinnchlorür, die für die Reduktion zur farblosen Lösung, und die Menge Brom, die für die Oxydation zur gelben Lösung erforderlich ist.

Eine Probe des Chlorids wurde gelöst und in Hälften geteilt; einerseits waren 53.9 ccm  $\frac{1}{100}$ -*n*. Sn Cl<sub>2</sub>, andererseits 44.2 ccm  $\frac{1}{100}$ -*n*. Brom (im Mittel von 3 Versuchen) erforderlich.

Bei einem Präparat anderer Darstellung wurden 40.5 ccm  $\frac{1}{100}$ -*n*. Sn Cl<sub>2</sub> zur Reduktion, 35.3 ccm  $\frac{1}{100}$ -*n*. Brom zur Oxydation verbraucht.

Wären die Präparate genau halbchinoid, so müßten sie gleiche Mengen von Zinnchlorür und von Brom erfordern. Das gefundene Verhältnis zwischen Reduktions- und Oxydationsmittel ist 1 : 0.82 und 1 : 0.87, entsprechend 55- und 53-proz.-chinoider Substanz.