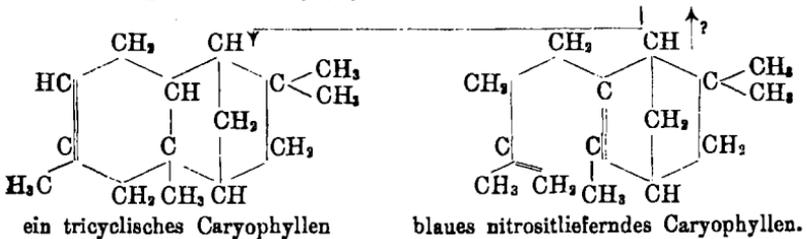
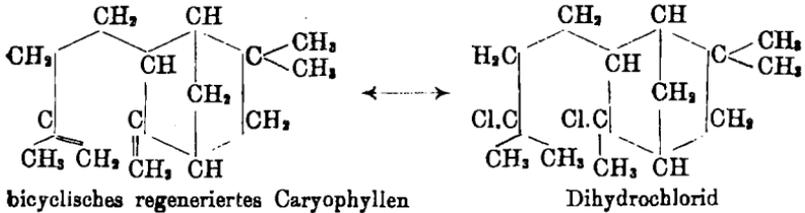


zunehmen, wie es einem Pentocean-Typus, z. B. dem Campher, Camphen, Fenchen usw. zukommt, so daß wir folgende Formeln vorschlagen:



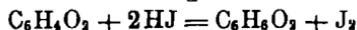
Diese Formeln werden vielleicht in Bezug auf die doppelten Bindungen oder Stellungen der Methylgruppen zu ändern sein, aber wir erkennen immerhin aus ihnen, daß im Roh-Caryophyllen ein in der Konstitution dem regenerierten nahe verwandtes Caryophyllen vorhanden sein kann, das ein blaues Nitrosit liefert, welches seinerseits, wie Deußen nachgewiesen hat, beim Kochen mit alkoholischer Salzsäure ein neues Caryophyllen ergibt. Analoges gilt vom Tetrocean(Pinen)-Typus.

Breslau, Technische Hochschule, Mitte November 1910.

**531. Edmund Knecht und Eva Hibbert:**  
**Das Titantrichlorid in der volumetrischen Analyse. IV.**  
**Zur Bestimmung der Chinone.**

(Eingegangen am 15. November 1910.)

Die bisherigen volumetrischen Methoden zur Bestimmung der Chinone beruhen fast durchweg auf der volumetrischen Bestimmung des von einer bestimmten Chinonmenge aus Jodkalium resp. aus Jodwasserstoffsäure nach der Gleichung



freigemachten Jods.

Die Reaktion, welche der neuen Methode zugrunde liegt, ist die von dem einen von uns vor etwa 2 Jahren konstatierte leichte Re-

duzierbarkeit des Chinons durch Titantrichlorid in der Kälte. Bei einer näheren Untersuchung stellte es sich heraus, daß diese Reaktion quantitativ nach der Gleichung



verläuft.

Die Bestimmung kann einerseits dadurch geschehen, daß das in kaltem Wasser gelöste Chinon mit einem Überschuß eingestellter Titantrichloridlösung versetzt wird und das unverbrauchte Titantrichlorid mittels Eisenalaun unter Verwendung von Rhodankalium als Indicator zurücktitriert wird. Andererseits kann die Titration direkt geschehen unter Verwendung einer Spur Methylenblau als Indicator. Es zeigt sich nämlich bei der Titration die interessante Erscheinung, daß das Chinon selektiv und quantitativ reduziert wird, bevor die Reduktion und folglich die Entfärbung des Methylenblaus eintritt<sup>1)</sup>.

#### Beleganalysen.

Benzochinon nach der indirekten Methode. 0.1109 g Benzochinon (Schmp. 116°) wurden in Wasser gelöst und die Lösung auf 100 ccm eingestellt. 25 ccm dieser Lösung wurden mit 50 ccm Titantrichloridlösung versetzt und der Überschuß unter Zusatz von Rhodankalium mit eingestellter Eisenalaunlösung zurücktitriert.

Verbraucht wurden 20.4 ccm  $\text{TiCl}_3$ ,  
 1 ccm  $\text{TiCl}_3 = 0.001408$  g Fe,  
 woraus sich berechnet 99.84 %.

Benzochinon nach der direkten Methode. 0.1055 g Benzochinon wurden in Wasser gelöst und die Lösung auf 100 ccm eingestellt. 25 ccm dieser Lösung wurden unter Zusatz einiger Tropfen sehr verdünnter Methylenblaulösung<sup>2)</sup> mit eingestellter Titantrichloridlösung bis zur Entfärbung titriert.

Verbraucht wurden 19.4 ccm  $\text{TiCl}_3$ ,  
 1 ccm  $\text{TiCl}_3 = 0.001357$  g Fe,  
 woraus sich berechnet 99.84 %.

<sup>1)</sup> Das Methylenblau läßt sich auch bei der Titration von Ferrisalzen als Indicator an Stelle von Rhodankalium verwenden. Es findet nämlich hier ebenfalls eine selektive Wirkung statt, indem beim Zusatz der Titantrichloridlösung das Ferrisalz quantitativ zu Ferrosalz reduziert wird, bevor das Methylenblau Entfärbung erleidet. Für rasches Arbeiten empfiehlt es sich, die Lösung des Ferrisalzes auf 35–40° zu erwärmen.

<sup>2)</sup> Die Menge des als Indicator verwendeten Methylenblaus wird so gewählt, daß dieselbe von einem Tropfen der Titantrichloridlösung entfärbt wird.

Zwei andere Bestimmungen nach derselben Methode mit frisch abgewogenen Mengen ergaben 99.88 resp. 99.84 %.

Toluchinon (Schmp. 67°). 0.0413 g verlangten nach der direkten Methode 32.8 ccm  $\text{TiCl}_3$ .

1 ccm = 0.001152 g Fe,  
woraus sich berechnet 99.80 %.

Eine andere Bestimmung ergab 99.40 %.

*o*-Naphthochinon. Wegen seiner relativ geringen Löslichkeit empfiehlt es sich, dieses Chinon zuerst in Eisessig zu lösen und die Lösung dann in Wasser zu gießen. 0.0495 g verlangten nach der direkten Methode 30.4 ccm  $\text{TiCl}_3$ .

1 ccm  $\text{TiCl}_3$  = 0.001152 g Fe,  
woraus sich berechnet 99.85 %.

Eine andere Bestimmung ergab 99.70 %.

Municipal School of Technology Manchester.

### 532. R. Nietzki: Zur Geschichte der Nitranilsäure.

(Eingegangen am 12. November 1910.)

Die Nitranilsäure wurde von mir im Jahre 1877<sup>1)</sup> durch Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Hydrochinonlösung erhalten; später in größerer Menge durch Eintragen von Diacetylhydrochinon in Salpeterschwefelsäure<sup>2)</sup>. Ferner sind folgende Darstellungsweisen bekannt geworden: F. Herrmann<sup>3)</sup>, Gruber<sup>4)</sup>, Nietzki und Moll<sup>5)</sup>, Nietzki und Schmidt<sup>6)</sup> und Nef<sup>7)</sup>.

Von allen diesen Methoden kommt nur die meinige und die von Nef in Betracht. Letztere habe ich zu einer Zeit benutzt, als das Hydrochinon noch zu den kostspieligen Materialien gehörte; später bin ich zu meiner alten Methode zurückgegangen, weil die von Nef ein Produkt liefert, welches stets mit Chlor-nitro-dioxychinon verunreinigt ist.

In letzter Zeit hat sich Heule mit der Nitranilsäure und ihren Derivaten beschäftigt und meine alte Vorschrift im wesentlichen verbessert<sup>8)</sup>.

Es hat mich dieses veranlaßt, gemeinschaftlich mit Hrn. Kesselring die Versuche mit der Nitranilsäure wieder aufzunehmen. Das

<sup>1)</sup> Diese Berichte **11**, 2147 [1878].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **16**, 2093 [1883].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. **211**, 342 [1882].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **12**, 514 [1879].

<sup>5)</sup> Diese Berichte **26**, 2182 [1893].

<sup>6)</sup> Diese Berichte **21**, 2374 [1888].

<sup>7)</sup> Diese Berichte **20**, 2027 [1887].

<sup>8)</sup> Ann. d. Chem. **350**, 334 [1906].