

0.1155 g Sbst.: 0.0673 g CO<sub>2</sub>, 0.0138 g H<sub>2</sub>O. — 0.1485 g Sbst.: 0.3328 g AgCl. — 0.1151 g Sbst.: 6.9 ccm N (18°, 771.4 mm).

C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>S + 1/2 H<sub>2</sub>O (380). Ber. C 15.78, H 1.84, N 7.36, Cl 56.05.  
Gef. » 15.89, » 1.84, » 6.99, » 55.43.

#### A n h a n g.

Chloral-bornylurethan, CCl<sub>3</sub>.CH(OH).NH.CO.O.C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>, durch Kondensation von Bornylurethan mit überschüssigem (1 1/2 Mol.) Chloral auf dem Wasserbad dargestellt und aus Benzol krystallisiert, ist ein weißes Krystallpulver. Es schmilzt bei 187° unter Gasentwicklung.

0.1656 g Sbst.: 0.2752 g CO<sub>2</sub>, 0.0896 g H<sub>2</sub>O, 0.0508 g Cl.

C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>NCl<sub>3</sub> (344.5). Ber. C 45.28, H 5.81, Cl 30.91.

Gef. » 45.32, » 6.01, » 30.68.

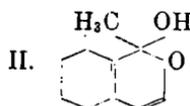
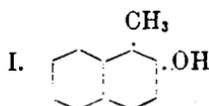
Kiel, Chemisches Institut der Universität.

#### 175. K. Fries: Autoxydation des 1-Methyl-2-naphthols.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 26. März 1914.)

1-Methyl-2-naphthol<sup>1)</sup>, das in einer lose verkorkten Flasche 8 Jahre im Dunkeln gestanden hatte, zeigte sich äußerlich eigenartig verändert. Neben den feinen Nadeln der unveränderten Verbindung waren derbe prismatische Krystalle angeschossen, und die ganze Masse hatte eine klebrige Beschaffenheit angenommen. Durch ihre Unlöslichkeit in verdünntem wäßrigen Alkali ließen sich die derben Krystalle von den übrigen trennen. Sie erwiesen sich als reines 1.2-Methyl-naphthochinol (II)<sup>2)</sup>.



Der aus der alkalischen Lösung mit Salzsäure fällbare Teil bestand zur Hauptsache aus Methyl-naphthol, das man durch Ausziehen mit siedendem Benzin, in dem es sich ziemlich leicht löst, von einem bräunlichen, verharzten Produkt scheiden konnte.

<sup>1)</sup> Fries und Hübner, B. 39, 435 [1906].

<sup>2)</sup> Ebenda, 445.

Aus 16 g Rohprodukt erhielt ich so in runden Zahlen 7 g Methyl-naphthochinol, 8 g Methyl-naphthol und 1 g des Harzes.

Daß es sich hierbei nicht um eine Umwandlung des Methyl-naphthols handelt, die durch irgend welche Zufälligkeiten bedingt ist, geht daraus hervor, daß andre kleinere Proben des Methyl-naphthols, die aus derselben Zeit stammten und seinerzeit als Analysensubstanz benutzt worden waren, die gleiche Veränderung erlitten hatten.

Da der Übergang des Methyl-naphthols in das Chinol ein Oxydationsvorgang ist, so wird man die Veränderung, die das homologe Naphthol im Laufe der Zeit erleidet, entweder dem Luft-sauerstoff zuzuschreiben haben (Autoxydation), oder man muß annehmen, daß unter Mitwirkung von Wasser gleichzeitig eine Reduktion stattgefunden hat. Das letztere ist aber ausgeschlossen, denn als Reduktionsprodukt könnte nur ein Kohlenwasserstoff oder ein hydriertes Methyl-naphthol entstehen, beides in Alkali unlösliche Verbindungen. Neben dem Chinol ist aber nichts Alkaliunlösliches vorhanden.

Methyl-naphthol unterliegt also, wenn auch nur langsam, der Autoxydation, die vorzugsweise zu einem Chinol führt. Die Natur der harzartigen Nebenprodukte dieser Oxydation ließ sich nicht ermitteln. Sie haben keinen superoxyd-artigen Charakter. Auch in dem ursprünglichen Gemisch ließ sich kein Superoxyd nachweisen.

Ich habe Versuche darüber angestellt, ob die Autoxydation des Methyl-naphthols sich in Lösung rascher vollzieht als bei der festen Verbindung. Dabei zeigte es sich, daß in einer Benzollösung des Methyl-naphthols nach Verlauf von 4 Wochen sich sicher nachweisbare Mengen des Methyl-naphthochinols gebildet hatten. Eine gleichzeitig bereitete Ätherlösung enthielt nur Spuren des Chinols, die aber an der tiefgrünen Farbe, mit der sich das Chinol in konzentrierter Schwefelsäure löst, deutlich erkennbar sind. In wäßriger Lösung war innerhalb dieser Zeit keine merkliche Veränderung eingetreten, ebensowenig bei einer Probe des festen Methyl-naphthols.

6-Brom-1.2-methyl-naphthol hat im Lauf der Jahre die gleiche Zersetzung erlitten, wie die bromfreie Verbindung, wenn auch in weit geringerem Maße. 3.6-Dibrom-1.2-methyl-naphthol hat sich dagegen die 8 Jahre hindurch unverändert gehalten.

---