Nous n'avons pas su trouver des indications sur la teneur des organes en étain et en cadmium, mais elle doit être très faible.

Opposons à ces chiffres les teneurs en cuivre en γ /gr. que nous avons constatées chez l'homme et le cobaye¹⁾ et qui sont comprises entre les limites suivantes:

Homme		Cobaye				
foie	rate	foie	rate	reins	cœur	poumons
6—200	7—20	16—50	2—60	2—7	5—8	3—6

Nous constatons alors que les conditions dans lesquelles se fait le titrage du cuivre dans les organes ne sont pas plus défavorables, dans les cas extrêmes, que les conditions les moins favorables, réalisées avec un bon résultat dans les analyses de contrôle.

Le procédé indiqué est donc tout-à-fait satisfaisant pour des recherches biologiques même dans des cas d'hydrargyrisme ou de saturnisme aigus.

Laboratoire de Chimie organique de l'Université,
Genève.

Über die Entstehung von 2,4-Dinitro-1-naphtol bei der Nitrierung von Naphtalin mit und ohne Quecksilber

von W. Enz und F. Pfister.

(18. II. 30.)

Die üblichen Darstellungsmethoden für α -Nitronaphtalin nehmen bei der Reinigung dieses Körpers nur Rücksicht auf Naphtalin und Dinitronaphtalin, welches bei der Nitrierung des Naphtalins in kleiner Menge entstehen kann. Wir haben gefunden, dass käufliches α -Nitronaphtalin „rein“ und selbst hergestelltes und nach den üblichen Methoden gereinigtes seine gelbe Farbe z. Teil einem Nitronaphtol, dem 2,4-Dinitro-1-naphtol, verdankt. Reinigt man ausser durch Umkrystallisieren aus Alkohol auch noch durch Ausziehen des geschmolzenen α -Nitronaphtalins mit Soda, so wird (bei gleicher Krystallgrösse) ein merklich heller gelbes Nitronaphtalin erhalten.

Auf 1 kg rohes Nitronaphtalin entstehen ca. 5,7 g rohes Nitronaphtol. Die Reinigung dieses Nitronaphtols gelang durch wiederholtes fraktioniertes Fällen der sodaalkalischen Lösung und mehrmaliges Umkrystal-

¹⁾ Arch. Gen. [5] 11, suppl. 144 (1929).

lisieren aus Alkohol. Beim fraktionierten Fällen wurde gewöhnlich in der Hitze mit Salzsäure bis zur deutlichen Trübung angesäuert, wodurch zunächst verunreinigtes Nitronaphtol entfernt wird. Viel rascher gelangten wir später durch Destillation des rohen Nitronaphtols mit überhitztem Wasserdampf zum Ziel. Dabei trat allerdings oft spontane Zersetzung ein. Das reine Nitronaphtol erwies sich als 2,4-Dinitro-1-naphtol. Es schmilzt bei $137,5^{\circ}$ (korr.) und die Mischprobe mit 2,4-Dinitro-1-naphtol (auf die übliche Weise aus α -Naphtol über die 2,4-Disulfosäure hergestellt) vom Smp. $137,5^{\circ}$ (korr.) ergab $137,4^{\circ}$ (korr.). Farbe und Krystallgestalt der Natrium- und Silbersalze bestätigten die Identität. Die Angabe im *Beilstein*, dass dieser Körper mit Wasserdampf nicht flüchtig sei, ist wenigstens für überhitzten Wasserdampf unrichtig.

Bei einem der Versuche gelang es, ausser 2,4-Dinitro-1-naphtol eine sehr kleine Menge eines bei 162° — 163° schmelzenden Nitronaphtols zu isolieren. Aus reinem, über Natrium abdestilliertem Naphtalin erhielten wir ein unreineres, rohes Nitronaphtol.

Trotz der geringen Menge von ca. 0,5% Rohnitronaphtol, mit der das rohe Nitronaphtalin verunreinigt ist, enthält dieses auch nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol noch Nitronaphtol, was schon an seiner gegenüber dem reinen α -Nitronaphtalin deutlich gelblichen Farbe und auch an einer kleinen Schmelzpunktsdepression von ca. $0,5^{\circ}$ erkannt wird. Das auf verschiedene Arten (Umkrystallisieren aus Anilin, Ausziehen mit Soda, Destillation mit Wasserdampf) vom Nitronaphtol befreite reine α -Nitronaphtalin schmolz übereinstimmend bei $56,5^{\circ}$ (korr.) (*Beilstein*: $58,5^{\circ}$; 61°).

Die Entstehung von 2,4-Dinitro-1-naphtol konnten wir auch noch bei der Nitrierung von reinem Nitronaphtalin zu Dinitronaphtalin nachweisen.

Wir haben sodann noch versucht, die Ausbeute an *Martius*-Gelb bei der Nitrierung des Naphtalins zu erhöhen. Es liegt nahe, sich dabei des Quecksilbers als Katalysator zu bedienen, schon allein aus Analogie zur Darstellung von Pikrinsäure aus Benzol und Salpetersäure bei Gegenwart von Quecksilber. Nach einer Arbeit von *J. B. Menke*¹⁾ beschleunigt Quecksilber die Oxydation von Benzol (Nitrophenol) und in umfassenderer Weise äussert sich *Mc Kie*²⁾ über den Einfluss von Quecksilbersalzen auf die Nitrierung aromatischer Systeme. Er erwähnt, dass Quecksilbersalze dabei als positive Katalysatoren wirken, und über ihren Einfluss auf die Oxydation schreibt er: „Provided that the temperature be carefully controlled, direct oxidation of the aromatic compound is in every case very slight, and little more than occurs in the absence of mercury“. Beim Naphtalin bezeichnet er die Oxydation

¹⁾ R. **47**, 668—72 (1928).

²⁾ J. Soc. chem. Ind. **46**, T. 261—262 (1927).

(mit und ohne Quecksilber) als vernachlässigbar und über die Produkte der Oxydation macht er keine Angaben.

In mehreren Versuchen nitrierten wir jeweilen 100 g Naphtalin mit 500 g Salpetersäure bei Gegenwart von Quecksilber und variierten dabei das spezifische Gewicht der Salpetersäure, die Quecksilbermenge und die Anfangstemperatur. Während der Reaktion überliessen wir das System der Selbsterwärmung. Das Ausziehen des Nitronaphtols geschah jeweilen mit 500 cm³ Wasser und 3 g Soda, was erschöpfend ist. Bei den üblichen Bedingungen: Salpetersäure spez. Gew. 1,33; Anfangstemp. = Zimmertemp., ergaben

1 g Quecksilber	0,84 g Rohnitronaphtol
5 g „	1,12 g ..
10 g „	1,70 g ..
kein „	0,57 g ..

Neben einer ausserordentlich starken Beschleunigung der Nitrierung findet durch den katalytischen Einfluss des Quecksilbers also auch vermehrte Oxydation statt. Zudem ist das gebildete Rohnitronaphtol reiner als bei Abwesenheit von Quecksilber. Erhöhte Anfangstemperatur (z. B. 50°) steigert die Ausbeute nur wenig; konzentriertere Salpetersäure (spez. Gew. 1,40) wirkt verharzend und mit verdünnter Salpetersäure (spez. Gew. 1,20) beginnt die Reaktion erst nach Erwärmen und ergibt dann etwa gleiche Ausbeute wie mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,33. Aus dem Rohnitronaphtol konnte *Martius*-Gelb, und nur dieses isoliert werden.

Zusammenfassung: Bei der Nitrierung von Naphtalin nach der üblichen Vorschrift entsteht eine kleine Menge 2,4-Dinitro-1-naphtol, das, sofern nicht mit Soda ausgezogen wird, dem α -Nitronaphtalin zum Teil beigemischt bleibt und dessen gelbe Farbe merklich vertieft. Die Anwesenheit von Quecksilber während der Nitrierung steigert die Ausbeute an diesem Nitronaphtol.

St. Gallen, Laboratorium der Kantonsschule.