

## 202. Herstellung von reinem und beständigem 2,4-Dichlor-6-Aminophenol

von Jules Meyer

(27. VIII. 58)

Vor 90 Jahren<sup>1)</sup> ist dieses o-Aminophenolderivat zum erstenmal hergestellt und als weisse, sich rasch zersetzende Schuppen beschrieben worden, ohne irgendeine Schmelzpunktsangabe. In der Folge begegnet man diesem Produkt gewöhnlich als salzsaurem Salz in vielen Farbstoffpatenten der verschiedensten Fabriken, so auch unserer drei grossen Basler Chemieunternehmen. In diesen Patenten wird immer nur das Hydrochlorid des 2,4-Dichlor-6-aminophenols verwendet, und zwar meistens als Diazokomponente. Nirgends findet man nähere Angaben über die freie Base und deren Smp. Erst 1928<sup>2)</sup> erscheint der bis heute einzig publizierte Smp. 109° unseres Aminophenols, hergestellt nach den Angaben von FISCHER<sup>1)</sup>. HUNTER<sup>2)</sup> beschreibt das Produkt als seidenglänzende weisse Kriställchen, die sich namentlich feucht leicht zersetzen und auch unter Zersetzung schmelzen. Details über Isolierung und Reindarstellung fehlen.

Später erscheint über dieses chlorierte Aminophenol nur noch eine Publikation von KATZ<sup>3)</sup>, der es jedoch ohne nähere Beschreibung gleich in das Hydrochlorid vom Smp. 280–285° überführt, wahrscheinlich eben wegen grosser Zersetzlichkeit der Base.

Obwohl nun dieses 2,4-Dichlor-6-Aminophenol in diesen 90 Jahren seit seiner ersten Herstellung sicherlich zu Tausenden von Tonnen zu Zwecken der Farbstoffherstellung fabriziert wurde, erstaunt einen dessen spärliche Beschreibung in der Literatur und, wie sich nachfolgend erweisen wird, auch die unrichtige Schmelzpunktangabe.

Im Verlaufe einer Arbeit stellte ich freies 2,4-Dichlor-6-aminophenol sowohl aus einem Präparat (salzsaures Salz als 50-proz. Pulver) der CIBA als auch aus einer 30-proz. Paste<sup>4)</sup> (ebenfalls als Hydrochlorid) von SANDOZ her. Aus beiden Mustern erhielt ich bei Anwendung derselben Arbeitsweise das freie 2,4-Dichlor-6-Aminophenol als schneeweisse federartige Nadeln, die ohne Zersetzung bei 95–96° (ANSCHÜTZ-Therm.) schmelzen und die, seit vielen Wochen in einer Flasche abgefüllt, sich noch absolut unverändert bewahrt haben.

Unerklärlich bleibt die grosse Verschiedenheit unseres Smp. mit jenem, den HUNTER angibt. Die von ihm vermerkte Zersetzung beim Smp. lässt auf eine Verunreinigung schliessen<sup>5)</sup>.

*Experimentelles.* 50 g ziemlich dunkelbraunes Pulver von rohem 50-proz. Hydrochlorid des 2,4-Dichlor-6-Aminophenols (CIBA) werden in ca. ½ l dest. Wasser gelöst (sehr dunkle Lösung) und zweimal mit Tierkohle unter Rückfluss ausgekocht. Die nur noch schwach gefärbte und abgekühlte Lösung versetzt man langsam mit einer kaltgesättigten

1) F. FISCHER, Z. Chem., N. F. **4**, 386 (1868); Liebigs Ann. Chem. Spl. **7**, 189 (1870).

2) L. HUNTER & R. S. BARNES, J. chem. Soc. **1928**, 2056.

3) L. KATZ & M. S. COHEN, J. org. Chemistry **19**, 758 (1954).

4) Die mir Herr Dr. A. RHEINER, Direktor in Firma SANDOZ freundlicherweise zur Verfügung stellen liess, wofür ich hier bestens danken möchte.

5) In der Literatur finden sich keine Angaben über Verbrennungsanalysen der freien Base.

Natriumhydrogencarbonatlösung, bis Lackmuspapier neutral anzeigt. Es bildet sich eine zuerst ganz weisse Fällung, die langsam schwach violettblau wird. Nun wird alsbald genutscht (Durchmesser der Nutsche 15 cm) und das Filtergut mit dest. Wasser gut ausgewaschen. Darauf presst man das Filtergut auf Tonteller ab. Am andern Tag wird es vom Tonteller abgeschabt und in einer Porzellanschale im Vakuum zuerst über Chlorcalcium und am Schluss über Phosphorpentoxyd scharf getrocknet. Dieses schwach blau gefärbte Rohprodukt sublimiert man im Hochvakuum: Aus 6 g wurden in 4 Std. bei 0,06 Torr und 70–80° Ölbadtemp. 5,75 g schneeweisses Sublimat vom Smp. 95–96° (ohne Zers.) gewonnen. Der geringe Rückstand bildet ein federleichtes, schwammiges Pulver von dunkelbrauner Farbe.

$C_6H_5ONCl_2$	Ber. C 40,48	H 2,83	Cl 39,83%
(177,9)	Gef. „ 40,40	„ 2,73	„ 39,98%

Das Sublimat ist in Benzol leicht löslich, etwas schwerer in Schwefelkohlenstoff und noch schwerer in Petroläther. Aus Benzol kristallisiert es in der Form von Warzen, aus Schwefelkohlenstoff in einem Haufwerk feiner langer Nadeln. In beiden Fällen bleibt der Smp. unverändert, und das Schmelzen vollzieht sich ebenfalls ohne Zersetzungerscheinung.

Der Freundlichkeit von Herrn Prof. Dr. R. WIZINGER verdanke ich die Möglichkeit, dass ich diese kleine Arbeit im Farbeninstitut der Universität Basel ausführen konnte.

#### SUMMARY

Preparation of 2,4-Dichloro-6-aminophenol of so far, at least in the literature, unknown stability and with the new melting point of 95–96° without decomposition.

Leimenstrasse 25, Basel

### 203. Recherches dans la série des cyclitols XXVI. Obtention d'inositol-phosphodiester cycliques et transposition d'esters inositol-monophosphoriques

par Th. Posternak

(27 VIII 58)

On sait depuis longtemps que lors de l'hydrolyse acide ou alcaline des lécithines et des céphalines, il se produit une migration de groupes phosphoryles<sup>1)</sup> liés aux restes de glycérol. Le mécanisme communément admis suppose la formation intermédiaire d'un phosphodiester cyclique II par réaction avec un groupe hydroxyle voisin de celui qui portait le reste phosphoryle primitif; l'hydrolyse partielle de II peut alors donner lieu à la formation d'un monoester III différent de la substance I primitive par l'emplacement du phosphoryle. Ce mécanisme semble fort général et explique en particulier les phénomènes observés au cours de l'hydrolyse des polynucléotides<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> E. BAER & M. KATES, J. biol. Chemistry **175**, 79 (1948); **185**, 615 (1950).

<sup>2)</sup> Cf. D. M. BROWN & A. R. TODD, Nucleic Acids I, 415, Academic Press, New York (1955).