

Verseifung von 2b

Mit 5,0 g **2b** wird wie oben verfahren: 3,5g **2a**. GC des acetylierten Rohproduktes: Neben **2c** sind **1c** und **3c** nachzuweisen; deren Gehalt je unter 5 % liegt.

Reaktion nach Guareschi-Lustgarten^{18,19)}

Einige mg Substanz, in etwa 2 ml Chloroform gelöst, werden mit einem zerstoßenen Kaliumhydroxid versetzt und kurz aufgekocht. Es entwickeln sich rote bis blauviolette Farben.

18 a) H. Schiff und J. Guareschi, Ber. dtsch. chem. Ges. 5, 1055 (1872), b) S. Lustgarten, Z. analyt. Chem. 22, 97 (1883).

19 C.H. Brieskorn und H.-J. Kallmayer, Liebigs Ann. Chem. 741, 124 (1970).

Anschrift: Dr. H. Wunderer, 87 Würzburg, Landwehr

[Ph 200]

H. Wunderer

Zum Mechanismus der Reaktion von 3-Aminophenol mit Kaliumjodat*)

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität Würzburg
(Eingegangen am 28. Juni 1972)

Bei der Oxidation von 3-Aminophenol mit Kaliumjodat zu **2a** und **4a** wird Jod in p-Stellung zur Aminogruppe bereits in das Aminophenol, Jod in o-Stellung dagegen in die Enamine **1a** und **3a** eingeführt. Aus 3-Acetaminophenol entstehen die deaktivierten Enamine **1b** und **3b**. Der Einfluß der Reaktionsbedingungen, die Störung durch Jod und die Oxidationspotentiale der Aminophenole werden diskutiert.

Reaction of 3-Aminophenol with Potassium Iodate

During the oxidation of 3-aminophenol with potassium iodate to **2a** and **4a** iodination in the position p to the amino group takes place in the aminophenol, in the o-position in the enamines **1a** and **3a**. Oxidation of 3-acetaminophenol leads to the deactivated enamines **1b** and **3b**. The influence of the condition of reaction of iodine and the oxidation potentials of the aminophenols are discussed.

Bei der Reinheitsprüfung von p-Aminosalicylsäure nach DAB 7 auf das toxische Decarboxylierungsprodukt 3-Aminophenol mit Kaliumjodat in saurer, wäßriger Lösung entstehen als farbgebende Komponenten 2-Jod-3-aminobenzochinon (1,4)

* Auszugsweise vorgetragen bei der Hauptversammlung der DPhG vom 29. September bis 3. Oktober 1971 in Kiel.

2a und 2,6-Dijod-3-aminobenzochinon (1,4) **4a**¹⁾, deren Strukturbeweis durch unabhängige Synthesen erfolgte²⁾. Hier soll über Untersuchungen zur Jodierungsreaktion und zum Einfluß der Reaktionsbedingungen berichtet werden.

Jod entsteht bei dieser Reaktion durch Reduktion des Oxidationsmittels Kaliumjodat. Da zur Oxidation von einem Mol Aminophenol 4 Elektronen vom Kaliumjodat übernommen werden müssen, steht je Mol gebildeten Chinons formal ein $[J^+]$ als Jodierungsmittel zur Verfügung³⁾. Durch Folgereaktionen am Chinon kann weiteres Jod auftreten⁴⁾. Zum Verständnis der Kaliumjodatoxidation von 3-Aminophenol mußte ermittelt werden, ob die Jodierung, die zu den beiden ausschließlich isolierten Chinonen 2a und 4a führt, am Aminophenol, am fertigen Chinon oder an der kurzlebigen Hydrochinonzwischenstufe stattfindet.

Jodierung am Aminophenol

Aromaten werden wegen des energieärmeren p-chinoiden Übergangszustandes bevorzugt in p-Stellung zum Donator elektrophil substituiert. Deshalb entsteht aus 3-Aminophenol bei Jodierung in saurer Lösung mit einem Äquivalent $[J^+]$ vorwiegend 2-Jod-5-aminophenol **5a** neben geringen Mengen der Di- und Trijodderivate **6a** und **7a**, während 3-Acetaminophenol nur **5b** ergibt⁷⁾. Das in o-Stellung zu beiden Donatorsubstituenten jodierte 2-Jod-3-amino- bzw. -acetaminophenol ist nicht nachzuweisen⁸⁾. Daraus folgt, daß das Chinon 2a keinesfalls eine bereits jodierte Aminophenolvorstufe besitzt. Chinon **4a** könnte zwar durch Oxidation von **7a** entstehen. Dieser Weg entfällt aber wegen der geringen Reaktivität des Trijodaminophenols (Tab. 1). Das zur Aminogruppe p-ständige Jod der Chinone **3** und **4** kann dagegen bereits in das Aminophenol eingeführt werden. **5a** und **5b** sollten damit Vorstufen von **3a**, **4a** und **3b** sein.

1 H. Wunderer, *Pharmaz. Ztg.* **115**, 199 (1970).

2 H. Wunderer, *Chem. Ber.* **105**, 3479 (1972).

3 $[J^+]$ bedeutet hier lediglich ein der Stöchiometrie entsprechendes Symbol für das Elektrophil.

4 Als Folgereaktionen kommen Überoxidationen⁵⁾ und Addition von Aminophenol an das Chinon mit nachfolgender Oxidation zu Anilinochinonen⁶⁾ in Betracht.

5 Überoxidationen treten bei der Perjodatoxidation von Phenolen auf. J. P. Feifer, M. A. Smith und B. R. Willeford jr., *J. org. Chemistry* **24**, 90 (1959).

6 Beschrieben u. a. bei der Perjodatoxidation von Anilin, H. Tanabe, *Yakugaku Zasshi* **77**, 161, 867 (1957), **78**, 410 (1958) *Chem. Bull. (Tokyo)* **6**, 645 (1958); **7**, 177, 316 (1959); **8**, 365 (1960) ref. C. A. **51**, 10416 b (1957); **52**, 1093 h; 14562 b (1954), 16417 d, 22425 d, 22425 f (1960) **5**, 10307 h (1961).

7 H. Wunderer, *Arch. Pharmaz.* **306**, 371 (1973).

8 Vergl. dazu die Bromierung von Resorcinderivaten. J. R. Cannon, T. M. Cresp, B. W. Metcalf, M. V. Sargent, G. Vinciguerra und J. A. Elix, *J. chem. Soc. (London)* **1971** C, 3495.

Tabelle 1: Ausbeuten bei der Oxidation der Aminophenole mit Kaliumjodat

Aminophenole	Isolierte Ausbeuten in % d. Th.						
	1a	2a	3a	4a	5a ¹²⁾	6a	7a
3-Aminophenol	0	20,4	0	4,1	<0,5	0,5	≤0,5
5a	0	0	0	13,8	25	15	3
6a	0	0	0	5,8	0	50	10
7a	0	0	0	0	0	0	+++

Jodierung an den Aminochinonen

Aminochinone reagieren als Enamine und lassen sich deshalb in o-Stellung zur Aminogruppe elektrophil substituieren²⁾. 3a setzt sich mit Jod rasch und quantitativ zu 4a um. 2a und 4a müssen demnach aus den Chinonen 1a und 3a entstehen. Acetylierung verringert die Donatorwirkung der Aminogruppe und behindert gleichzeitig sterisch einen Angriff auf die o-Stellung. Die Voraussetzungen für eine Jodierung von Acetaminochinonen ortho zur Acetaminogruppe sind deshalb ungünstig. Infolgedessen führt die Oxidation von 3-Acetaminophenol mit Kaliumjodat nur zu den Chinonen 1b und 3b (Tab. 2)⁹⁾.

Tabelle 2: Ausbeuten bei der Oxidation der 3-Acetaminophenole mit Kaliumjodat

Acetaminophenole	Isolierte Ausbeuten in % d. Th.						
	1b	2b	3b	4b	5b	6b	7b
3-Acetaminophenole	13,5	0	0,1	0	29,5	1,3	0
5b	0	0	0,5	0	+++	(+)	0
6b	0	0	0	0	0	+++	0
7b	0	0	0	0	0	0	+++

9 Entsprechende Ergebnisse bringt die Oxidation von 3-Dimethylaminophenol mit Kaliumjodat¹⁰⁾.

10 H. Wunderer, Arch. Pharmaz. 306, 438 (1973).

Eine Jodierung der Chinone **1a**, **1b** und **2a** oder der entsprechenden Hydrochino-
ne in p-Stellung zur Aminogruppe unter Bildung von **3a**, **3b** und **4a** ist dagegen nicht
möglich¹¹⁾. **2a** kann weder durch elektrophile Substitution noch durch die bei Chi-
nonhalogenierungen übliche 1,4-Addition von Jodwasserstoff jodiert werden. Selbst
bei den Aminochinonen²⁾ ist das Redoxpotential positiver als das des Paares J^-/J_2 ,
weshalb Jodwasserstoff hier als Reduktionsmittel wirkt. Oxidation des resultierenden
Hydrochinon-Jod-Gemisches führt ausschließlich zu **2a** zurück.

Die Jodierung in p-Stellung zur Aminogruppe muß demnach allein am Aminophe-
nol erfolgen. Zum Beweis wurden die Jodaminophenole **5**, **6** und **7**, die sich mit Aus-
nahme von **7b** in den Oxidationsansätzen finden (Tab. 1,2), mit Kaliumjodat umge-
setzt.

Oxidation der Jodaminophenole

Die Oxidation der Jodaminophenole mit Kaliumjodat führt nur zu geringen Chinon-
ausbeuten. Von den Acetaminoverbindungen reagiert **5b** spurenweise, die freien
Amine **5a** – **7a** ergeben im Höchstfall etwa 14 % Jodaminochinon. Die verringerte
Rektivität läßt sich aus den "Oxidationspotentialen" nicht ausreichend erklären.
(s. u.)

Diskussion der Ergebnisse

Aus 3-Aminophenol und 3-Acetaminophenol entstehen aus unterschiedlichen Grün-
den bevorzugt die in p-Stellung zur Aminogruppe jodfreien Chinone **2a** bzw. **1b**.

Bei der Oxidation von 3-Aminophenol bilden sich Aminochinon **1a** und $[J^+]$ in
etwa äquimolaren Mengen. Da **1a** als Enamin rasch mit Jod reagiert, kann nur ein
Teil des Aminophenols zu **5a** – **7a** jodiert werden. Die geringe Konzentration der
Vorstufen **5a** und **6a** bedingt die kleine Ausbeute an Chinon **3a**, das unter erneutem
Jodverbrauch sofort zu **4a** weiterreagiert.

Setzt sich dagegen im Fall der Acetaminoverbindungen das Chinon aus elektroni-
schen und sterischen Gründen langsam mit Jod um, so entsteht kein o-Jodchinon **2b**
und die Jodaminophenolausbeute steigt sprunghaft an. Hier bedingt die schlechte
Oxidierbarkeit der Jodacetaminophenole die minimale Ausbeute an Chinon **3b**. Die
unbefriedigenden Ergebnisse bei der Oxidation von **5a** und insbesondere von **6a** er-
klären sich einmal aus deren verminderter Reaktivität. Außerdem fehlen hier **1a** und
3-Aminophenol als Jodfänger, weshalb es zur verstärkten Jodierung des Jodamino-

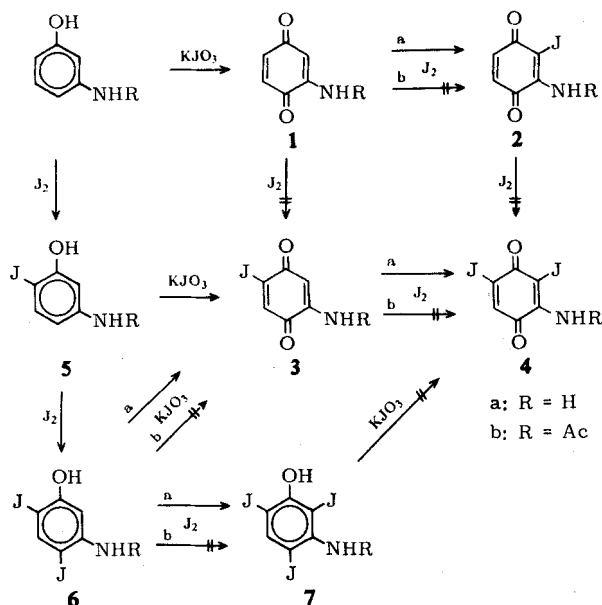
11 Zur Jodierung von Chinonen siehe A. Roedig in Methoden der organischen Chemie (Houben
Weyl), Band V/4, 4. Aufl. 1960, Georg Thieme Verlag, Stuttgart.

12 Die Jodaminchinone und -phenole sind labil. Sie zersetzen sich teilweise bei der Aufarbei-
tung. Deshalb sind die absoluten Ausbeuten sicherlich größer. Die quant. bzw. halb quanti-
tative Bestimmung der Phenole erfolgte gc. Zu den Bedingungen siehe ¹³⁾.

13 H. Wunderer, J. Chromatogr. **74**, 138 (1972).

phenols und damit ebenfalls zu einer verringerten Chinonausbeute kommt¹⁴⁾. (Zusatz von Jodid zum Oxidationsansatz von 3-Aminophenol wirkt gleichartig. Schließlich treten hier relativ große Mengen rotvioletter, mit Dichlormethan nicht extrahierbarer Nebenprodukte auf.

Zusammenfassend läßt sich folgendes Reaktionsschema zur Entstehung der Chinone formulieren:



Einfluß der Reaktionsbedingungen

Die Reaktion verläuft unter geeigneten Bedingungen reproduzierbar und ist quantitativ auszuwerten^{1,15)}. Geschwindigkeit und Intensität der Farbentwicklung hängen von der Konzentration an Jodat, Art und Stärke der verwendeten Säure ab. Bei sehr kleinen Jodatkonzentrationen reagiert 3-Aminophenol nicht¹⁾. Die Wasserstoffionenkonzentration bestimmt nach der Gleichung: $J^- + 9H_2O \rightleftharpoons JO_3^- + 6H_3O^+ + 6e^-$ das Redoxpotential von Kaliumjodat mit und beeinflusst die Stabilität der Aminochinone, deren Zersetzung mit steigenden pH-Werten wächst. Nach der Vorschrift des DAB 7 wird der Grenzkonzentrationstest auf 3-Aminophenol in PAS in etwa 0,4nHCl durchgeführt. Unter diesen Bedingungen erreicht die Extinktion nach etwa 90 Min. ihr Maximum. Die im Vergleich zu 0,4n H_2SO_4 erniedrigte spezifische Ex-

14 Dies wurde bei der Oxidation von 2-Jod-5-dimethylaminophenol durch Zugabe von Quecksilber(II)-ionen als Jodfänger bewiesen¹⁰⁾.

15 a. G. Lenaers, Bull. Ordre Pharmaciens [NS] 5, 224 (1950).

b. M. H. Hashmi, A. S. Adil und A. I. Ajmal, Mikrochimica Acta 1969, 921.

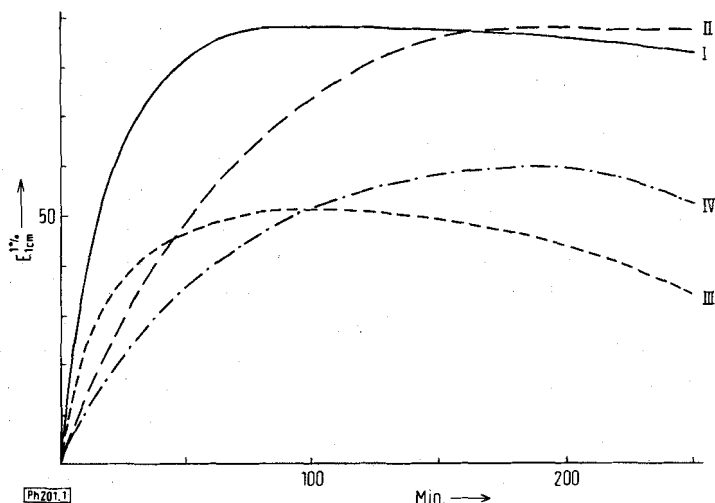


Abb. 1: Spezifische Extinktion bei 505 nm in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen

I in 0,4n H_2SO_4 II in 0,1 n H_2SO_4 III in 0,4 n HCl
 IV in 0,4n H_2SO_4 + 1 Äquivalent $[\text{J}^+]$

tinktion (Abb. 1) beruht teilweise auf einer Zersetzung der in salzsaurer Lösung weniger stabilen Chinone (siehe auch ^{15b}), was schon aus dem Abfall der Kurve hervorgeht. Im DC finden sich dann zusätzlich hellrote und gelbe Substanzflecke. Die gelben Verbindungen verhalten sich wie Hydroxychinone: Sie entwickeln blaue Farbtöne beim Besprühen mit Alkalien durch Dissoziation zum farbigen Anion. Hydroxychinone können aus den vinylogenen Amiden 1a – 4a durch Hydrolyse entstehen. Außerdem tritt in der salzsaurer Reaktionslösung Chlorjod auf¹⁶). Dieses kann eine vermehrte Jodierung der Aminophenole verursachen. Dadurch würde die Extinktion durch eine verminderte Chinonausbeute ebenfalls verringert.

Zugesetztes Jodid muß – nun durch eine erhöhte Jodkonzentration – aus der gleichen Überlegung heraus zu einer Erniedrigung der spezifischen Extinktion und der Empfindlichkeit des 3-Aminophenolnachweises führen. Abb. 2 zeigt, daß bei Zusatz eines Äquivalents $[\text{J}^+]$ die Farbentwicklung bei erniedrigter Extinktion verlangsamt wird. Gleichzeitig verschiebt sich das Maximum von 505 auf 514 nm. Durch DC läßt sich nachweisen, daß diese bathochrome Verschiebung und ein Teil der Extinktionsminderung auf die nun erwartungsgemäß höhere Ausbeute an Dijodchinon 4a (λ_{max} in 0,1n H_2SO_4 : 525 nm, $\epsilon = 1300$) auf Kosten des Monojodchinons 2a (λ_{max} in 0,1n H_2SO_4 : 500 nm, $\epsilon = 2120$) zurückzuführen ist. In gleicher Weise wir-

¹⁶ Dies läßt sich bei der Oxidation von 3-Dimethylaminophenol in 0,4nHCl bestätigen¹⁰). Die dort beobachtete Chlorierung der Chinone 1 und 3 ist bei 1a und 3a unwahrscheinlich, da keine sterische Hinderung in o-Stellung vorliegt.

ken Substanzen, die Jodat zu Jod reduzieren. Der Nachweis von 3-Aminophenol aus PAS-Zubereitungen wird also dann gestört, wenn säurelösliche Reduktionsmittel zugegen sind, beispielsweise Isonicotinsäurehydrazid in Pasiniäzid.

Polarographische Bestimmung der "Oxidationspotentiale"

Die Amino- und Jodaminophenole unterscheiden sich deutlich in ihrer Reaktionsfähigkeit gegen Kaliumjodat (Tab. 1,2). Die polarographisch an der rotierenden Platinelektrode bestimmten Oxidationspotentiale (Tab. 3) zeigen, daß keine durchgehende Beziehung zwischen der Oxidierbarkeit durch Kaliumjodat (E_o gegen $Ag/AgCl + 0,887V$) und den Potentialwerten besteht. So verändert ein Jodsubstituent in o-Stellung zur phenolischen Gruppe (**5a**, **5b**) das Oxidationspotential kaum, setzt aber zumindest bei **5b** die Reaktionsfähigkeit deutlich herab. Es ist daher anzunehmen, daß die Reaktionsfähigkeit der Aminophenole nicht nur von elektronischen Faktoren abhängt, sondern von der sterischen Abschirmung der phenolischen Gruppe durch o-ständiges Jod mitbestimmt wird. Dieser Einfluß sollte sich bei der Oxidation mit Jodat stärker auswirken als bei der anodischen Oxidation.

Tabelle 3: "Oxidationspotentiale" bei pH 0 gegen $Ag/AgCl$

Verbindung	$OP_o[V]$	Reaktionsfähigkeit gegen Kaliumjodat
3-Aminophenol	+0,91	+++
5a	+1,19; Vorstufe bei +0,93	++
6a	+1,17	+
7a	+1,20	—
3-Acetaminophenol	+1,00	++
5b	+0,97	(+)
6b	+1,14	—
7b	+1,18	—
Phenol ¹⁷⁾	+1,05	+

Herrn Prof. Dr. C. H. Brieskorn danke ich für die Anregung und Förderung dieser Arbeit.

17 G. E. Penketh, J. Appl. Chem. 7, 512 (1957) ermittelt +0,92V für Phenol gegen $Hg/HgCl_2$ in 50proz. Methanol und gibt den Einfluß einer m-ständigen Hydroxylgruppe mit -160mV an.

Beschreibung der Versuche

Elektronenspektren: Cary 17; IR Spektren: Beckman IR-8 in KBr.

Zur polarographischen Bestimmung wurde 1 ml der Substanzlösung (0,001 m in Aceton) mit 9 ml einer Lösung von 0,500 g Schwefelsäure und 0,700 g Kaliumsulfat in 100 ml Wasser gemischt und an einer rotierenden Platinelektrode (Beckman) gegen eine Ag/AgCl Elektrode im Polarographen E 261 Metrohm, Herisau (Schweiz) vermessen. Die Platinelektrode wurde nach jeder Aufnahme mit konz. Salpetersäure gereinigt. Die Auswertung erfolgte nach ¹⁸⁾ durch Anlegen der Tangenten an die Linien des Reststroms und des steilsten Anstiegs des Polarogramms. Die Werte wurden auf pH 0 umgerechnet.

Zur präp. DC diente Kieselgel P (E. Merck AG, Darmstadt); für saure Schicht wurde mit 0,1n H₂SO₄ statt Wasser angeschüttelt. Schichtdicke 1,5 mm, 2 Tage Lufttrocknung. Zur SC wurde Kieselgel 0,05 – 0,2 mm (E. Merck AG, Darmstadt) verwendet.

Oxidation von 3-Aminophenol mit Kaliumjodat

750 mg 3-Aminophenol werden in 1,5 l 0,1n H₂SO₄ gelöst und mit 1,5 l 4proz. Kaliumjodatlösung versetzt. Nach 3 Std. wird die rubinrote Lösung eingefroren und gefriergetrocknet. Extraktion des Lyophilisats mit Dichlormethan und präp. DC (saure Schicht, Dichlormethan) ergibt maximal 350 mg (20,4 % d. Th.) 2-Jod-3-aminobenzochinon (1,4) **2a** und 106 mg (4,1 % d. Th.) 2,6-Dijod-3-aminobenzochinon (1,4) **4a**.

Daneben entstehen rotviolette, nicht extrahierbare Verbindungen. Aminobenzochinon (1,4) **1a** und 2-Jod-5-aminobenzochinon (1,4) **3a** sind nicht nachweisbar. Zur GC der Jodaminophenole wird die Reaktionslösung nach 3 Std. mit Natriumhydrogencarbonat auf pH 5–6 eingestellt und mit Äthylacetat extrahiert. Der Rückstand dieses Extraktes wird mit Acetanhydrid unter Schwefelsäurekatalyse acetyliert, und die so gewonnenen Acetate der Jodaminophenole in einem geeigneten Vol. Chloroform gelöst, das Diphenylmethan (0,002 m) als internen Standard enthält.

Die qualitative (Mischchromatogramme) und quantitative GC ergibt: < 5 mg (< 0,5 %) 2-Jod-5-aminophenol **5a**, etwa 12 mg (~ 0,5 %) 2,4-Dijod-5-aminophenol **6a**, < 5 mg (<< 0,5 %) 2,4,6-Trijod-3-aminophenol **7a**

Oxidation von 3-Acetaminophenol mit Kaliumjodat

1000 mg 3-Acetaminophenol in 1,5 l 0,1n H₂SO₄ werden mit 1,5 l 4proz. Kaliumjodatlösung versetzt. Die gelborange Lösung wird nach 3 Std. mit Dichlormethan und Äthylacetat ausgeschüttelt. Aus den vereinigten organischen Phasen lassen sich durch SC (Dichlormethan-Aceton 95 + 5) neben 300 mg Ausgangssubstanz isolieren: 147 mg (13,5 %) Acetaminobenzochinon (1,4) **1b**, etwa 2 mg (~ 0,1 %) 2-Jod-5-acetaminobenzochinon (1,4) **3b**, 540 mg (29,5 %) 2-Jod-5-acetaminophenol **5b**, 35 mg (1,3 %) 2,4-Dijod-5-acetaminophenol **6b**

Die Lösung bleibt nach der Extraktion gelb gefärbt. 2-Jod-3-acetaminobenzochinon (1,4) **2b**, 2,6-Dijod-3-acetaminobenzochinon (1,4) **4b** und 2,4,6-Trijod-3-acetaminophenol **7b** sind nicht nachweisbar.

Oxidation der jodierten Aminophenole mit Kaliumjodat

4a aus 5a

50 mg **5a** werden in 1 l 0,1n H₂SO₄ gelöst und mit 1 l 4proz. Kaliumjodatlösung versetzt. Nach 3 Std. wird zur Gewinnung von **4a** 2mal mit 250 ml Chloroform extrahiert (Extrakt 1) und nach

18 A. Winkel und G. Proske, Chem. Ber. 69, 693 (1936).

Zugabe von Natriumhydrogencarbonat bis pH 5 2mal mit 250 ml Äthylacetat extrahiert (Extrakt 2). Die Lösung bleibt durch Nebenprodukte rotviolett gefärbt. Die Ausbeute **4a** wird in Extrakt 1 spektrophotometrisch bestimmt. (λ_{max} in Chloroform 505nm; $\epsilon = 1210$). Die vereinigten Extrakte 1 und 2 werden i. Vak. bis auf wenige ml eingeeengt und nach Acetylierung, wie vorher beschrieben, durch GC auf Aminophenolderivate untersucht. Aus der verbliebenen Lösung wird **4b** sc abgetrennt und durch Mischschmp. und IR-Spektrum identifiziert.

Ergebnis: **3a** nicht nachzuweisen; **4a** 11 mg (13,8 %); neben 12 mg (25 %) Ausgangssubstanz 11 mg (15 %) **6a** und 3 mg (3 %) **7a**.

4a aus 6a

Mit 50 mg **6a** wird wie bei der Oxidation von **5a** zu **4a** beschrieben verfahren. Die Lösung ist auch hier nach der Extraktion noch rotviolett gefärbt. Ergebnis: **3a** nicht nachzuweisen, **4a** 3 mg (6 % d. Th.); neben 25 mg (50 %) Ausgangssubstanz 7 mg (10 %) **7a**.

Der Oxidationsansatz mit 50 mg **7a** ist nach 3 Std. noch farblos. Umsetzung zu **4a** findet demnach nicht statt.

3b aus 5b

100 mg **5b**, gelöst in 1 l 0,1n H_2SO_4 werden mit 1 l 4proz. Kaliumjodatlösung versetzt. Nach 3 Std. wird mit Äthylacetat extrahiert. SC der organischen Phase ergibt 1 mg **3b** (0,5 % d. Th.) und 90 mg unverändertes **5b**. **6b** und **7b** werden acetyliert und gc bestimmt. Sie liegen im Verhältnis von etwa 10 : 1 vor. **5b** wird also in geringem Maße umgesetzt. **6b** und **7b** reagieren mit Kaliumjodat nicht.

2-Jod-3-aminohydrochinon

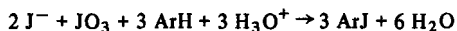
Zu 60 mg **2a**, in 20 ml Dichlormethan gelöst, wird unter Rühren bis zur Entfärbung eine gesättigte Lösung von Natriumdithionit getropft. Die organische Phase enthält 35 mg 2-Jod-3-aminohydrochinon, das aus Dichlormethan in weißen Nadeln kristallisiert, die sich an der Luft rasch rot färben. Schmp. 106 – 107° (Zers.) IR: 3370; 3300; 1600 (NH_2) 3100 breit 1340; 1180(OH) kein C=O; Oxidation mit Kaliumjodat ergibt ausschließlich **2a**.

Das gleiche Ergebnis erhält man durch Reduktion von **2a** in wäßriger Lösung mit Jodwasserstoffsäure und Rückoxidation mit Kaliumjodat.

Einfluß der Reaktionsbedingungen auf die Farbentwicklung bei der Reaktion von 3-Aminophenol mit Kaliumjodat

Jeweils 5 mg 3-Aminophenol werden in 100 ml der angegebenen Säure gelöst und mit 60 ml 7proz. Kaliumjodatlösung versetzt. Die Messung erfolgt die ersten 60 Min. kontinuierlich, danach in Abständen von 10 Min. in Küvetten von 2 cm Schichtdicke. Die Lösungen werden zur Messung filtriert.

Der Lösung von 5 mg % 3-Aminophenol ($0,46 \cdot 10^{-3}\text{M}$) werden 5,10 mg % Kaliumjodid vor Reaktionsbeginn zugesetzt. Da Jodid nach der Gleichung:



reagiert, steht damit pro Mol 3-Aminophenol 1 Äquivalent $[\text{J}^+]$ zusätzlich zur Verfügung.