

Über Monojod- α -methylinol.

Von

Adolf Oswald.

(Aus dem agritektur-chemischen Laboratorium des Polytechnikums in Zürich.)
(Der Redaktion zugegangen am 28. April 1909.)

Die Indolkörper haben für den physiologischen Chemiker insofern Interesse, als der Indolkern im Eiweißmolekül präformiert vorkommt, und zwar im Tryptophan, das nach Ellingers¹⁾ Untersuchungen eine Indolaminopropionsäure darstellt. Untersuchungen, welche an Indolderivaten vorgenommen werden, können daher für die Kenntnis des Tryptophans von Wert sein.

Tryptophan bindet in alkalischer Lösung leicht Jod, wie dies Rhode²⁾ und später Neuberg³⁾ gezeigt haben. Die Autoren kamen jedoch zu keinen bestimmten Resultaten, da die Körper, welche sie erhielten, amorph und gefärbt blieben und auch die Jodzahlen keine sicheren Schlüsse gestatteten. In der Absicht, ein brauchbares Jodierungsverfahren für das Tryptophan auszuarbeiten, wählte ich zunächst ein leichter zugängliches Indolderivat als der zwar nicht schwer, aber immerhin nur unter großem Aufwand von Zeit darstellbare Indolkörper des Eiweißes, nämlich das käufliche α -Methylinol.

Unter Anwendung des Messinger-Vortmannschen bezw. Wheeler-Jamiesonschen Verfahrens erhielt ich, ähnlich wie Rhode und Neuberg bei dem Tryptophan, nur ein amorphes und schwarz-braunes Produkt, dessen Jodgehalt zwar annähernd

¹⁾ A. Ellinger, Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch., Bd. XXXVII, S. 1801 (1904); Bd. XXXVIII, S. 2884 (1905); Bd. XXXIX, S. 2515 (1906); Bd. XL, S. 3029 (1907).

²⁾ E. Rhode, Diese Zeitschrift, Bd. XLIV, S. 161 (1905).

³⁾ C. Neuberg, Verschiedenes über Tryptophan. Biochem. Zeitschrift, Bd. VI, S. 276 (1907).

auf ein Monojod- α -methylindol stimmte.¹⁾ Durch folgendes Verfahren gelang es mir mit Leichtigkeit, ein schneeweißes, krystallinisches Produkt zu erhalten.

1 g α -Methylindol wird in ca. 30 ccm 96%igem Alkohol gelöst und die Lösung mit 2 g doppeltkohlensaurem Natron versetzt, darauf wird langsam und unter Umschütteln 1,2 g (2 Moleküle) pulverisiertes Jod hinzugefügt. Die Lösung nimmt allmählich eine braune Färbung an, unter Bindung des Jods. Nachdem letzteres dauernd frei bleibt, was nach Hinzufügung eben angegebener Menge der Fall ist, wird von dem unlöslich gebliebenen doppeltkohlensauren Natron abfiltriert und das klare Filtrat mit verdünnter Essigsäure bis zur beginnenden Trübung versetzt. Beim Stehen scheiden sich hellbraun-violette Schuppen aus, die, einmal aus starkem Alkohol durch Hinzufügung von verdünnter Essigsäure umkrystallisiert, schneeweiß sind. Die Ausbeute ist quantitativ.

Die Krystalle bestehen aus Blättchen und sind in starkem und verdünntem Äthylalkohol, ebenso in Benzol, Toluol, Chloroform löslich, dagegen unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien. Salpetrige Säure spaltet schon in sehr verdünnter Lösung Jod ab. Der Zusatz eines Tropfens einer 1%igen Lösung genügt, um starke Bläuung von Stärkekleister zu bewirken. Bei Anstellung der Glyoxalsäureprobe entsteht eine intensive Blaufärbung. Der Schmelzpunkt liegt bei 82° C. Dem Lichte ausgesetzt nimmt der Körper allmählich eine dunkelviolette Farbe an und wandelt sich in nicht mehr krystallisationsfähige Produkte um.

Die Analyse ergibt auf Monojod- α -methylindol stimmende Zahlen:

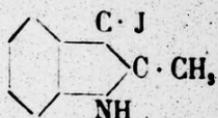
0,1857 g Substanz ergaben 9,2 ccm N bei 723 mm Bar. und 16°
= 4,99% N.

0,1671 g Substanz ergaben 0,1515 g AgJ (nach Carius) = 49,01% J.
Berechnet für C_9H_9NJ : 5,45% N und 49,06% J.

Über die Stellung des Jods kann ich noch nichts Bestimmtes aussagen. Da es jedoch bekannt ist, daß Pyrrol

¹⁾ Ad. Oswald, Beitrag zur Kenntnis der Einführung von Jod in den Benzolring. Diese Zeitschrift, Bd. LVIII. S. 290 (1909).

sehr leicht Jod bindet unter Bildung von Tetrajodpyrrol, so ist es sehr naheliegend, anzunehmen, daß hier das Jod an das einzige noch freie Kohlenstoffatom des Pyrrols sich lagert, somit der Körper folgendes Formelbild hätte:



Unter dieser Voraussetzung wäre zu erwarten, daß Indol bei derselben Behandlung ein Dijodsubstitutionsprodukt bilde, während das β -Methylindol (Skatol) ebenso wie das in β -Stellung substituierte Tryptophan nur ein Jodatome zu binden vermögen. Mit der Prüfung dieser Verhältnisse bin ich beschäftigt.