

Zur Darstellung von β -Jodindol.

Von
Adolf Oswald.

Aus dem agrikulturchemischen Laboratorium des Eidgenössischen Polytechnikums
in Zürich.)

(Der Redaktion zugegangen am 30. Mai 1911.)

Im Band 60 auf S. 289 dieser Zeitschrift habe ich gezeigt, daß durch einfaches Behandeln mit Jodtinktur bei Zimmertemperatur in Gegenwart der berechneten Menge Alkali α -Methylindol in alkoholischer Lösung sich in das Monojodsubstitutionsprodukt überführen läßt, das beim Verdünnen der Lösung mit essigsäurehaltigem Wasser in schönen weißen Krystallen ausfällt.¹⁾ Beim Übertragen dieser Versuchsanordnung auf das Indol erhielt ich kein definierbares Produkt; die Lösung nahm ein dunkelbraunes Kolorit an und beim Ansäuern schieden sich schmutzigblauschwarze Flocken aus. Auch als ich den Jodierungsprozeß bei 0° vornahm und den 96%igen Alkohol durch absoluten ersetzte, kam ich zu demselben negativen Resultat. Durch das Jod fand eine Oxydation des leicht oxydablen Indolmoleküls statt (unter teilweiser Bildung von Indigo, wie sich aus der Blaufärbung entnehmen ließ). Ich gelangte jedoch zum Ziel, als ich als Lösungsmittel mit Wasser soweit verdünnten Alkohol nahm, daß das Indol sich eben noch löste. Bei der Einwirkung von Jod fiel dann ein üppiger krystallinischer,

¹⁾ Kurz vorher war eine Arbeit von H. Pauly und K. Gundermann (Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. 41, S. 3999 [1908]) erschienen, welche durch Jodieren in wässriger Lösung zum gleichen Resultat gelangt waren. Meine Versuche waren vollständig unabhängig von denen der beiden Autoren angestellt worden und waren bereits abgeschlossen, als ihre Arbeit erschien. Aus äußeren Gründen war die Publikation meiner Versuche erst am Schluß des Winters erfolgt.

schneeweißer Niederschlag aus, der sich als ein Monojodindol erwies.

Das Verfahren lehnt sich im Prinzip dem von Pauly und Gundermann angewandten Modus an, der seinerseits eine für den konkreten Fall vorgenommene Modifikation des alten Messinger-Vortmannschen Verfahrens zur Jodierung von Phenolen darstellt. Wie Pauly und Gundermann hervorheben, ist aber bei ihrem Verfahren, das einer Jodierung in wässriger Lösung gleichkommt, nur unter sehr vorsichtigem Jodzusatz und unter Anwendung sehr großer Mengen Wassers (also aus sehr verdünnter Lösung) ein farbloses kristallinisches Produkt erhältlich, wogegen die Anwendung verdünnten Alkohols weit rascher und glatter zum Ziele führt und keine weiteren Kautelen erfordert.

Der Jodierungsprozeß gestaltet sich folgendermaßen: 0,2 g Indol wurden in 20 ccm 96%igen Alkohols gelöst und dazu 4 ccm 10%iger Kalilauge (= 1 Mol. KOH) gebracht, worauf die Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt wurde. (An Stelle der Kali- oder Natronlauge läßt sich auch Natriumcarbonat oder -bicarbonat verwenden.) Alsdann wurde unter Schütteln eine Auflösung von 0,43 g Jod in wässriger Jodkaliumlösung in kleinen Portionen in kurzen Abständen und ohne weitere Kautelen hinzugesetzt.¹⁾ Es schied sich sofort ein schneeweißer, aus Schuppen bestehender Körper aus. Auf der Nutsche gesammelt, wurde er in Alkohol gelöst und daraus mit Wasser, dem Essigsäure zugesetzt worden war, gefällt. Im Vakuum getrocknet, schmolz er bei 72° und zeigte einen für Monojodindol berechneten Jodgehalt.

0,1243 g Substanz ergaben 0,1196 g AgJ = 51,97% J.

Berechnet für C_8H_7NJ : 52,26%.

Somit handelt es sich um ein Monojodsubstitutionsprodukt. Der Körper ist sehr unbeständig und schwärzt sich an der Luft.

β -Methylindol (Skatol) ließ sich weder auf die in meiner früheren Arbeit beschriebene Weise noch auf diese jodieren.

¹⁾ In meiner oben erwähnten Arbeit ist ein Druckfehler stehen geblieben. Es soll dort heißen, daß zur Jodierung von 1 g α -Methylindol nicht 1,2 g J notwendig sind, sondern 1,9 g.

Es läßt sich daraus in Übereinstimmung mit Pauly und Gundermanns Befunden entnehmen, daß das Jod in β -Stellung eintritt, und daß auch das Jod- α -methylindol die früher von mir und ebenso von den beiden erwähnten Autoren angenommene Formel hat:



Unter diesen Umständen war es zu erwarten, daß auch andere β -Substitutionsprodukte sich nicht direkt jodieren ließen. In der Tat gelang es mir nicht, aus Tryptophan¹⁾ auf die angegebene Weise ein krystallinisches Jodierungsprodukt zu erlangen.

¹⁾ Das Präparat verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Herrn Prof. Ellinger in Königsberg.