

BOLETIN DEL INSTITUTO DE QUIMICA

U. N. A. M.

REDACCION:

DR. ALBERTO SANDOVAL L.

Q. F. B. HUMBERTO J. FLORES

Dirección Torre de Ciencias, Piso 11, Ciudad Universitaria.
México 20, D. F.

*Este boletín se publicó con la ayuda económica del Instituto Nacional
de la Investigación Científica.*

VOL. X

JULIO DE 1958

NUM. 1

Bol. inst. quim. univ. auton. Méx. X, págs. 3-5

COMPETENCIA DE LOS IONES ETOXI E HIDROXI EN UNA REACCION DE SUBSTITUCION.

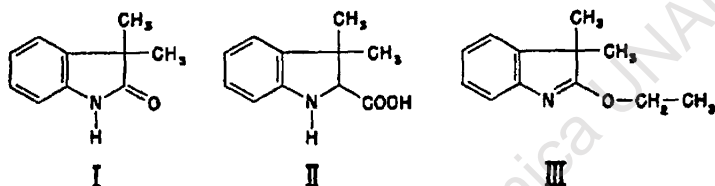
Por F. Walls.

Contribución N° 103 del Instituto de Química de la Universidad Nacional
Autónoma de México. México 20, D. F.

Recibido, Marzo 3, 1958.

Plancher y Bettinelli (1) han reportado que al hervir la 2-ciano-3,3-dimetil indolenina con potasa alcohólica al 20% durante 12 horas, se obtiene 3,3-dimetil-oxi-indol (I) además de una pequeña cantidad del ácido 2-carboxi-3,3-dimetil-indol (II). En conexión con los trabajos que se están efectuando en este Instituto para el esclarecimiento de la estructura de algunos alcaloides (2), fué necesario preparar el 3,3-dimetil-oxi-indol para determinar su espectro en el ultravioleta. Se encontró que al modificar ligeramente las condiciones de Plancher y Bettinelli se obtenía, con un rendimiento de 65%, un compuesto no descrito previamente, además de obtenerse

con rendimiento de 14%, el 3,3-dimetil-oxi-indol esperado. El espectro en el infrarojo de esta nueva substancia de olor agradable, demuestra la ausencia de grupo carbonilo, mientras que en el ultravioleta, los máximos de absorción a 211 y 251-252 m μ concuerdan con los de una indolenina. Ya que el análisis elemental correspondió a la fórmula C₁₂H₁₅ON, se supuso que se trataba del éter etílico del enol del 3,3-dimetil-oxi-indol (III).



La estructura del compuesto III quedó comprobada al hidrizarla con ácido clorhídrico al 3%, obteniéndose inmediatamente una substancia cristalina que coincidió en todas sus constantes físicas con el 3,3-dimetil-oxi-indol.

En el medio de la reacción, se encuentran en equilibrio iones OH⁻ y EtO⁻, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{EtAH} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{EtO}^- + \text{H}_2\text{O}.$$

La obtención de 2-etoxi-3,3-dimetil indolenina parece efectuarse por desplazamiento del grupo nitrilo por el ion etoxi, en preferencia al ion hidroxilo.

Esta reacción es, en cierta forma, semejante a la que ocurre en sustituciones nucleofílicas bimoleculares, como es el caso en la reacción del bromuro de isopropilo con alcohol acuoso alcalino, que produce éter etil isopropílico (3).

PARTE EXPERIMENTAL*

2-etoxi-3,3-dimetil-indolenina.—Se reflujo durante 2 1/2 horas, una solución de 2 g. de 2-ciano-3,3-dimetil indolenina en 10 ml. de pota-

* Los puntos de fusión se determinaron en el bloque de Kofler. Los espectros en el ultravioleta se determinaron en un espectrofotómetro Beckman D.K.2. Los

sa alcohólica al 10%; se virtió en agua y se extrajo con acetato de etilo, se secó éste con sulfato de sodio y se evaporó, obteniéndose cristales que se cromatografiaron en 75 g. de alúmina F-20.

De las primeras 5 fracciones eluidas con benceno, se obtuvieron 1.55 g. (65%) de 2-etoxi-3,3-dimetil-indolenina con p.f.50-52°, que por sublimación a 45° y .1 mm., mostraron p. f. 55-56°; λ max. 210.7, 251-253 m μ ; ϵ 28,400; 11,250.

Anál. Calc. para C₁₂H₁₅ON: C, 76.15; H, 7.99; O, 8.45; N, 7.40.
Encontrado: C, 75.89; H, 8.22; O, 8.68; N, 7.43.

De las fracciones 16-18 de la cromatografía, eluidas con cloroformo-metanol 98/2, se obtuvieron 0.280 g. de 3,3-dimetil-oxi-indol que después de sublimar a 90°C y .01 mm. mostraron p.f. 155-156°.

3,3-dimetil-oxi-indol a partir de 2-etoxi-3,3-dimetil-oxi-indol.— Se disolvieron 0.208 g. de 2-etoxi-3,3-dimetil-indolenina en 1 ml. de HCl al 3% y se calentó en baño de vapor durante 3 minutos, se enfrió y se filtraron los cristales que se lavaron con agua y se secaron (0.138 g.) (78%) p.f. 155-156.5°; el punto de fusión de la mezcla con 3,3-dimetil-oxi-indol obtenido de la cromatografía no tuvo abatimiento.

BIBLIOGRAFIA

1. G. Plancher, D. Bettinelli, *Gazz. chim. ital.*, 29, 106 (1899).
2. F. Walls, O. Collera y A. Sandoval. *Tetrahedron*, 2, 173 (1958).
3. Y. Pocker, *J. Chem. Soc.* 915 (1958).

microanálisis fueron efectuados por el Dr. Franz Pascher, de Bonn, Alemania. Se empleó alúmina activada Alcoa grado F-20.