

FOTOOXIDACION DE ACIDO 3-INDOLILACETICO (*)

F. Amat-Guerri y R. Martínez-Utrilla

Instituto de Química Orgánica General del C. S. I. C., Madrid

Aqueous solutions of 3-indolilacetic acid and its methyl ester have been irradiated with visible light in the presence of air and sensitizers, at different pH values. On the basis of the reaction products, the mechanism of these photooxidations is discussed.

La intervención del ácido 3-indolilacético (Ia) en el fototropismo aún no ha sido aclarada. Se supone que en la zona iluminada de la planta se oxida, con enzimas o luz, a los inhibidores de crecimiento 3-hidroximetiloxindol (IIc) y 3-metilénoxindol (IIIp) [1]. Ensayos más recientes, con productos más puros, han mostrado en cambio una ausencia total de actividad [2].

Mientras que la oxidación enzimática ha sido bastante estudiada [3], los precedentes sobre la oxidación fotoquímica [4, 5] se limitan a dar cuenta del aislamiento de IIc y IIIp, en condiciones de trabajo parecidas a las naturales (pH ácido). A pH 8 se ha aislado IVi [6], seguramente procedente de IVa, obtenido por apertura del heterociclo con intervención de oxígeno singlete [7].

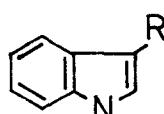
Para aclarar el mecanismo de aparición de IIc y su dependencia del pH, en el presente trabajo se han fotooxidado Ia y Ib en diversas condiciones operatorias, empleando riboflavina o rosa de bengala como sensibilizadores. Los productos obtenidos se aislaron e identificaron por las técnicas habituales (ver tabla).

Los resultados de las irradiaciones de Ia confirman que los productos de la oxidación dependen del pH del medio. A pH 5 predominan los productos oxindólicos (II y III) y poliméricos; a pH 8 se obtienen únicamente los productos IV, de apertura del heterociclo, y su derivado V, y a pH 7 aparecen los dos tipos de compuestos. En el período inicial de la irradiación a pH 7 se detectan, ade-

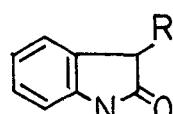
(*) Presentada en la sesión celebrada el 21 de noviembre de 1979.

Productos obtenidos en las fotooxidaciones de Ia y Ib.
Entre paréntesis: porcentaje aproximado.

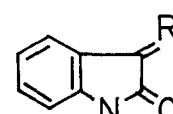
pH	irradiación de Ia					irradiación de Ib					
	I	II	III	IV	V	I	II	III	IV	V	VI
5	c (5)	c (30)	p (17)			d (1)	b (6)	q (1)	b (10)		
	e (1)		r (1)			h (15)	d (11)	r (5)	h (5)		
	f (1)	[C ₉ H ₇ NO] ₂₋₃ (45)				polímeros (43)			n (3)		
7	e (3)	c (17)	p (15)	a (23)							
			r (4)	g (5)							
	[C ₉ H ₇ NO] ₂₋₃ (24)		i (9)								
8			a (87)	(5)		d (2)		r (2)	a (6)	(13)	(30)
			i (8)			h (1)			b (14)		
									i (3)		
									h (15)		
						otros (8)			n (6)		



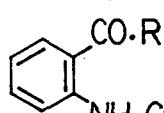
I



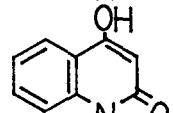
II



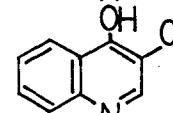
III



IV



V



VI

R	R	R	R
a : CH ₂ CO ₂ H	e : COH	i : CH ₃	n : OH
b : CH ₂ CO ₂ CH ₃	f : CO ₂ H	j : CH ₂ •	p : =CH ₂
c : CH ₂ OH	g : CO-CO ₂ H	k : CH ₂ -CO ₂ Ij	q : =CH-CO ₂ CH ₃
d : CHOH-CO ₂ CH ₃	h : CO-CO ₂ CH ₃	m : CH ₂ Ij	r : =O

más, II_i, II_k y II_m, que también aparecen al irradiar, en nitrógeno y sin sensibilizador, con UV próximo o en presencia de peróxido de benzoílo.

Los resultados de irradiar Ib son similares, apareciendo a pH 5, II_d y III_q productos referibles a II_c y III_p, demostrando así que la descarboxilación de Ia no es necesariamente un proceso previo a la aparición de II_c, como se creía. A cortos tiempos de irradiación se detectan mayores cantidades de II_d, que después se fotooxida a II_h, fotoestable. A pH 8 aparecen compuestos justificables en su mayoría a partir de reacciones secundarias sufridas por IVb.

Los resultados obtenidos parecen sugerir que, junto al mecanismo de apertura del heterociclo por el oxígeno singlete, coexiste un mecanismo de hidroperoxidación del carbono metilénico de Ia o Ib, tal vez por autooxidación iniciada por abstracción de un hidrógeno, dando lugar a un radical escatilo sustituido, que en el caso de Ia se descarboxilaría a Ij. Con oxígeno molecular produciría un radical peróxido y el correspondiente hidroperóxido, que serían análogos de posición de los intermediarios sugeridos para la reacción de apertura oxidativa. El hidroperóxido en el metileno podría ciclarse, con la posición 2 del heterociclo, a un 1,2-dioxolano (análogo del dioxetano por las posiciones 2,3) y cuya transformación daría lugar a II_c. La intervención del pH en este mecanismo y otros aspectos relacionados se intentarán justificar con más trabajo experimental.

Bibliografía

- [1] STILL, C. C., FUKUYAMA, T. T. y MOYED, H. S.: «J. Biol. Chem.», **240**, 2612, 1965.
- [2] MANDAVA, N. y GREGORY, L. E.: «Phyton» (Buenos Aires), **33**, 173, 1975.
- [3] SUZUKI, Y. y KAWARADA, A.: «Agric. Biol. Chem.», **42** 1315, 1978.
- [4] HAGER, A. y SCHMIDT, R.: «Planta» (Berl.), **83**, 347, 1968.
- [5] HOPE, H. J. y ORDIN, L.: «Phytochemistry», **10**, 1551, 1971.
- [6] SAITO, I., IMUTA, M., MATSUGO, S., YAMAMOTO, H. y MATSUURA, T.: «Synthesis», 255, 1976.
- [7] SAITO, I., MATSUURA, T., NAKAGAWA, M. y HINO, T.: «Acc. Chem. Res.», **10**, 346, 1977.