



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

SITESIS DE TRIALQUILAMINAS COMO
BIOREGULADORES EN PLANTAS

T E S I S

Que para obtener el título de:

Q U I M I C O

P r e s e n t a :

PEDRO NAME NEME

México, D. F.

1978



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

LAB. TESIS 1978
AÑO M. C. 304
FECHA _____
PROC. _____
S. _____

304
BAB



A LA MEMORIA DE MI MADRE

A MI PADRE

A MIS HERMANOS Y HERMANAS

AL DR. CARLOS RIUS A.

Por su estímulo en la
realización de este traba
jo.

AGRADEZCO A LA DRA.

MARTHA ALBORES VELASCO

Por sus consejos y valio
sa ayuda.

Jurado asignado
originalmente -
según el tema.

PRESIDENTE Dra. Martha Albóres Velasco.
V O C A L Dr. Helio Flores Ramírez.
SECRETARIO Dr. Carlos Rius Alonso.
1er. SUPLENTE Dr. Gabriel Siade Barquet.
2do. SUPLENTE Q. Irma Korkowski de Arnaud.

Sitio donde se desarrolló el tema: División de Estudios Superiores.
Departamento de Química Orgánica.
Facultad de Química. UNAM.

Nombre completo y firma del sustentante: Name Neme Pedro.

Nombre completo y firma del asesor del tema: Dr. Carlos Ruis
Alonso.

INDICE

	Pag.
I. Introducción	1
II. Antecedentes	4
1.- Historia	5
2.- Producción en Tiempo de Guerra	7
3.- Cultivo de Guayule en Otros Países	8
4.- La Planta	10
III. Discusión	15
IV. Parte Experimental	23
Parte Química	25
Parte Biológica	40
V. Conclusiones.	42
VI. Bibliografía.	44

INTRODUCCION

I. Introducción.

México ha sido un país importador de hule tradicionalmente, en 1975 se importaron 6,776 toneladas de látex de caucho natural con un valor de 45.95 millones de pesos mexicanos, 13,497 toneladas de caucho natural con un valor de 109.15 millones de pesos, 134 toneladas de caucho regenerado con un valor de 611.302 pesos y 4,582 toneladas de recorte de cámaras o llantas con un valor de 3.89 millones de pesos, lo que hacen un total de 24,990 toneladas de hule natural con un costo de 159.60 millones de pesos. En 1976 se incrementaron las importaciones como sigue: 7,826 toneladas de látex de caucho natural con un valor de 77.55 millones de pesos, 33,896 toneladas de caucho natural con un valor de 427.59 millones de pesos, 1.01 toneladas de caucho regenerado con un valor de 32,706 pesos y 3,319 toneladas de recortes de cámaras o llantas con un costo de 1.81 millones de pesos, haciendo un total de 45,042 toneladas de hule natural importado con un valor de 507 millones de pesos.¹

La producción nacional de hule natural es muy baja y proviene de algunas plantaciones de *Hevea brasiliensis* en el Sureste del país. En los últimos años el precio del hule natural ha sufrido un incremento asombroso de \$17,000.00 toneladas en 1976 a \$34,000.00 en 1978.

La producción de Elastómeros sintéticos ha ido en aumento y en la actualidad somos autosuficientes en este campo, su incremento en precio no ha sido tan drástico (de \$14,000.00 tonelada en 1976 a \$18,500.00 tonelada en 1978).

Sin embargo existen muchos productos en los cuales es indispensable el uso de hule natural, ya sea en un porcentaje bajo o en su totalidad.

En los últimos años se ha visto la posibilidad de obtener hule natural del guayule (*Parthenium Argentatum* A. Gray) y según reportes del programa CONAZA-CONACYT sobre el recurso natural en sí, se han detectado alrededor de 2.6 millones de toneladas de arbusto de guayule (que rendirían más de 250,000 toneladas de hule) factibles de cosecharse.

El presente trabajo trata, por medio de reguladores biológicos, de inducir un aumento en la producción de poliisopreno en la planta de guayule.

Se probó una serie de trialquilaminas para la inducción de la acumulación de poliisopreno en guayule y los resultados sugieren que éste, podría ser una fuente viable de hule natural.

ANTECEDENTES

II. Antecedentes.

1) Historia.

El guayule es una planta nativa de lugares desérticos de Coahuila, Durango, Zacatecas, San Luis Potosí, Nuevo León, Chihuahua y el área adyacente del Big Bend de Texas, donde la lluvia es escasa y errática.

El arbusto de guayule como planta de hule ha tenido una larga e interesante historia. Los nativos del Norte Central de México estaban enterados de sus características como productor de hule mucho antes que el hombre blanco apareciera sobre el Norte del Continente Americano. Se ha reportado que en el Siglo XVIII, los indígenas jugaban un juego con una pelota de hule y un anillo de piedra como blanco; se dice que el hule era extraído por masticación comunal de la corteza del guayule.

Durante mucho tiempo el guayule fue usado para encender las fundiciones de plata en los yacimientos del desierto de Chihuahua, debido a que su hule y resina arden con gran facilidad.

Se sabe que la primera extracción comercial de hule de guayule fue hecha por la New York Belting and Packing Company, la cual importó 100,000 libras de arbustos en 1888 y extrajo el hule por inmersión de las plantas en agua caliente.

A principios de siglo muchos industriales de la época encabezados por John D. Rockefeller, Bernard Baruch, Daniel Guggenheim, Nelson W. Aldrich y Francisco Madero estuvieron asociados para el desarrollo del guayule, lo que ocasionó que México se convirtiera en un país exportador de hule. La cantidad de hule producida por los molinos mexicanos varió amplia-

mente en los distintos años. Comenzó con 370,000 Kg. en 1905 y alcanzó un máximo de más de 10 millones de Kg. en 1910, bajando a 31,000 Kg. en 1921 para incrementar otra vez su pico a 6 millones de Kg. en 1927. Después de una baja a principios de los años treinta, debido a una disminución de los precios del hule, la producción se incrementó hasta cerca de 10 millones de Kg. en 1944. Prácticamente toda ésta producción de hule fue importada por los Estados Unidos. Con la devastación de las zonas pobladas de guayule silvestre, se dió atención a su cultivo, pero los primeros intentos fallaron debido a la dificultad para obtener semillas.

Cuando estalló la Revolución Mexicana, la compañía guayulera Intercontinental Rubber Company movió su operación hacia la frontera, donde empezó a producir guayule bajo cultivo; sin embargo los resultados obtenidos no fueron satisfactorios ya que mientras se producían arbustos más grandes, el contenido de hule era bajo. La compañía plantó 8,000 acres de guayule en Salinas, California, en 1925, de donde se extrajeron 1.5 millones de Kg. de hule. ²

2) Producción en Tiempo de Guerra.

El Departamento de Guerra de los Estados Unidos, reconoció en 1930 la vulnerabilidad del país en sus abastecimientos de hule. El Mayor Dwight D. Eisenhower fue asignado para investigar el potencial del guayule. El recomendó que se destinarán 400,000 acres para crecimiento del guayule con una producción estimada anualmente de 78 millones de Kg. de hule. Sin embargo, su consejo fue ignorado y en Diciembre de 1941, los Estados Unidos y sus aliados perdieron más del 90 por ciento de su aprovisionamiento de hule al invadir los japoneses el Sureste Asiático.

En 1942 se inició un programa llamado "Emergency Rubber Project" durante el cual se plantaron unos 32,000 acres de guayule.

En 1946, con el desarrollo del elastómero sintético, todas las plantaciones de guayule fueron destruidas y las tierras regresadas a sus propietarios; 85 por ciento de arbustos que no fueron cosechados resultaron en la destrucción de 10 millones de Kg de hule. La mayor parte de la semilla del Programa de Mejoramiento Genético también fue destruida con cientos de millones de pruebas de germinación. En 1953 el Programa Federal de Investigación de Guayule, llevado a cabo en la estación experimental de Salinas, California fue liquidado. ³

3) Cultivos de Guayule en Otros Países.

Paralelamente a los esfuerzos de Estados Unidos, se realizaron intentos de cultivar guayule en Australia, Argentina, España, México, Turquía y la Unión Soviética, pero las regiones cultivadas fueron abandonadas.

En México se continuó el desarrollo del guayule y como resultado de las investigaciones hechas en años anteriores, el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología y la Comisión Nacional de Zonas Áridas están empeñadas en la producción experimental de hule de guayule, el que se estima en 2.6 millones de toneladas de arbustos adultos distribuidos en 4 millones de hectáreas, en los Estados de Coahuila, Zacatecas, Chihuahua, Nuevo León y San Luis Potosí. El plan a largo plazo es cosechar 300,000 toneladas anuales, que producirían aproximadamente 30,000 toneladas de hule de guayule desresinado.

Después de numerosos experimentos a nivel de laboratorio llevados a cabo en abril de 1976, por el Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), en Saltillo, Coah., se diseñó y construyó una planta piloto y se inició la experimentación de un nuevo proceso de industrialización del guayule. El objetivo central de este proceso es el de utilizar integralmente el arbusto, mediante el diagrama mostrado en la fig. 1.

4) La Planta.

El guayule pertenece al género *Parthenium Argentatum*, del cual existen 16 especies. Su nombre se debe al brillo plateado de sus hojas gris-verdoso y es la única especie del *Parthenium* conocida como productora de hule. El arbusto perenne del guayule tiene pequeñas hojas cubiertas por una cera blanca que las protege de la sequía y un gran número de flores pequeñas, sostenidas por tallos muy largos. Por lo general alcanza unos 60 cm. de altura y puede sobrevivir de 30 a 40 años.

El guayule tiene ciertos requerimientos para crecer, de temperatura, lluvia y suelo. El habitat original del guayule es una mesa semiárida de 1,200 a 2.100 m. de alto.³

a) Temperatura.

La proporción de crecimiento óptimo ocurre alrededor de 32-38° C, sin embargo, las plantas pueden sobrevivir a temperaturas más elevadas, aunque la temperatura máxima no es tan crítica como la mínima, ya que éstas no crecen a temperaturas menores a -10° C durante el invierno. Un clima en el cual, las temperaturas del día están dentro del intervalo de crecimiento óptimo, pero durante las noches son menores favorecen el buen crecimiento y la acumulación de hule; mientras altas temperaturas, ambas durante el día y la noche, resultan en una producción baja de hule.

b) Lluvia.

Existen dos factores acerca de la lluvia que deben ser considerados: la cantidad total y su distribución. Para cultivos de tierras áridas, la precipitación anual debe ser sobre unos 230-400 mm. Para este cultivo, es mejor que tenga lluvia al comienzo y durante la primera mitad de la estación de -

crecimiento, ya que luego tiene, un período de sequía de algunas semanas antes del invierno. De hecho, si el agua se puede obtener por irrigación, la lluvia no es un factor crítico.

La planta desarrolla una raíz que puede penetrar el suelo hasta más de 8 cm. complementada por largas raíces fibrosas que llegan a extenderse hasta 3 m. lateralmente, lo que le permite absorber la humedad en un área de suelo muy amplia. Para poder resistir las épocas de sequía, la planta se aletarga en sus funciones.

c) Suelo.

El guayule crece mejor en suelos permeables. Suelos poco permeables y que tienen cantidades relativamente pequeñas de sales, tales como sulfatos o cloruros solubles, no son apropiados para el buen crecimiento de la planta; crece en una gran variedad de suelos: calcáreos, rocosos, ⁶ etc.

A diferencia de otras plantas productoras de látex, el hule es localizado en células del parénquima en forma de un látex. Estas células cargadas de hule se encuentran en las capas exteriores y mayormente en los tejidos más recientes: las células viejas del xilema y la médula interior, producen hule por varios años. La planta contiene hule en los tallos, las ramas y la raíz; en las hojas solo existen trazas de hule.

En arbustos de guayule silvestre, el hule constituye, en promedio, alrededor del 10 por ciento del peso total de la planta en peso seco. Posee gran variabilidad genética, existiendo un gran número de variedades silvestres, algunas con alto contenido de hule y otras carentes de él. En los años cuarentas, se encontraron especies que produjeron hasta 26 por ciento de hule.

Los ductos de resina se encuentran distribuidos a través de todo el arbusto. Las resinas incluyen: terpenos como α y β -pínenos, dipenteno y cadineno en la fracción volátil. En la fracción no volátil se encuentran terpenoides (parteniolos, carotenoides y otros), triglicéridos de ácidos grasos (linolénico, esteárico, palmítico, ácido transcinámico, una cera aún no identificada (p. f. 76° C), poliisopreno de bajo peso molecular y aceites insaturados 3,7-11. Esto representa del 10-15 por ciento de la planta, base seca.

Las flores del guayule son polinizadas por el viento y los insectos. Las plantas en crecimiento vigoroso, florecen continuamente a través del verano y otoño. Las flores y las semillas son producidas seis meses después de la germinación.

La planta de guayule es factible de mejoramiento genético. Se conocen plantas individuales con números de cromosomas de $2n=36$, $2n=54$, $2n=72$ o más. Los tipos de guayule $2n=36$ son completamente sexuales y se producen por polinización (doble fertilización). Las plantas de guayule con un número mayor de cromosomas, se reproducen sin necesitar doble fertilización ("apomicticamente"). Además, el guayule puede ser hibridado con otras especies de *Parthenium*. Los híbridos pueden ser sexuales o apomícticos. ³

Existen antecedentes acerca de la modificación (inducción o inhibición) de constituyentes en plantas, así Fujii ^{3 5} ha publicado la inhibición de la biosíntesis de carotenoides en plantas con 3,3' - dimetil -4- Metoxibenzofenona (NK-049), el cual actúa inhibiendo el proceso de deshidrogenación involucrado en la biosíntesis del caroteno.

Robert ^{3 6} ha informado la inhibición de la producción de etileno con ácido 3,5 -Diiodo -4- Hidroxibenzoico (DIHB) en raíces de cress. Bolton ^{3 7} publicó la inhibición de la formación de ácidos grasos de cadena larga en papas, por el uso de S-Etilidipropiltiocarbamato (EPTC), S- (2,3- Dicloroalil) -Diisopropiltiocarbamato (dialato) y S- (2,3,3 - Tricloroalil)-Diisopropiltiocarbamato (Trialato), los cuales se cree que actúan sobre las enzimas de elongación de la cadena.

Bajaj y Mahajan ^{3 8} Publicaron la influencia de cinco -nematicidas sobre la composición química de frutas de tomate.- Con la aplicación de los nematicidas (DBCP, D-D, Fensulfothion Carbofuran y Aldicarb), se incrementó la acidéz y el contenido de ácido ascórbico, mientras el contenido de -Caroteno disminuyó así como el de licopeno. El decremento de -Caroteno - está correlacionado con el incremento de acidéz y los autores deducen que esto es posible debido a su propiedad de labilidad hacia el ácido.

Acerca de la bioinducción de la acumulación de hule en guayule, por el uso de bioreguladores, existe la hipótesis de que éstos parecen desreprimir genes específicos, induciendo así la producción de cantidades adicionales de constituyentes ^{3 9}, aunque no hay evidencias.

Campos ^{4 0} ha sugerido que las resinas del guayule pueden tener tanto valor como el hule, proveniente de él ya que contienen intermediarios químicos importantes. El uso de los bioreguladores quizá afecte también la composición de la fracción de resinas.

Curtis ³⁰ publicó que la acumulación de hule fue mayor en plantas más viejas que en plantas jóvenes y que las cantidades de hule comercialmente importantes se encuentran en la corteza de los tallos y en las raíces.

La cantidad de hule, depende de la edad de la planta, temperatura, suelo, etc.³¹. En plantas más viejas de un año Artschwager³² mostró que los rayos vasculares del floema y el xilema portan la mayor proporción de hule; otros tejidos parenquimatosos como la médula, corteza primaria, células epiteliales de los canales de resina y el parénquima del xilema, contienen menores cantidades de hule. El parénquima de las hojas contiene trazas solamente³². Lloyd³³ ha discutido la existencia del hule como un látex en las células del parénquima del guayule y la falta de entendimiento de su utilidad a la planta excepto como un mecanismo de desecho.

Bonner³¹ ha publicado que el hule se acumula muy lentamente durante la primavera y el verano, pero el porcentaje se incrementa rápidamente en el otoño e invierno. Altas temperaturas en el día y la noche dirigen la fotosíntesis hacia nuevos brotes. A bajas temperaturas en las noches, la fotosíntesis continúa, pero gran parte de ella va hacia la producción de hule. Aquellas plantas que reciben grandes cantidades de nitrógeno y sulfatos, disminuyen su crecimiento y también la acumulación de hule. Otro factor importante en el crecimiento y acumulación de hule en el guayule es la alta intensidad de luz incidente sobre él.³⁴

DISCUSSION

III.- Discusión.

Basándose en estudios sobre la bioinducción química de tetraterpenoides en una amplia variedad de tejidos carotenogénicos¹²⁻²⁸, se procedió a la preparación de una serie de sustancias, de acuerdo a técnicas encontradas en la literatura o adaptando éstas a cada caso en particular, las cuales fueron probadas para la inducción de la acumulación de hule en plantas de guayule.

En experimentos realizados por Yokoyama²⁹, usando cortes de plantas de guayule, encontró, que el uso de 2-(3,4-Diclorofenoxi) Trietilamina pareció aumentar el contenido de hule en éstos, mostrando incrementos de 2.2-6 veces en la cantidad de hule acumulada.

Las sustancias utilizadas en este trabajo tienen características similares a ésta.

En varios trabajos Yokoyama ha publicado la inducción de carotenoides en una gran variedad de frutas y verduras y en ciertos hongos que normalmente no los producen¹²⁻²¹, por medio de amins terciarias, esterés y éteres¹²⁻²¹; por lo anterior se prepararon dos grupos de trialkilaminas; un grupo de ésteres fue preparado de acuerdo al método A y un grupo de éteres preparados por el método B por la reacción de Williamson (ver esquema de reacciones).

En la síntesis de los ésteres, se usaron como materias primas el 2-Dietilaminoetanol y el 3-Dimetilaminopropanol-1 -- haciéndolos reaccionar con los cloruros de ácido correspondientes. Los cloruros de ácido que no se encontraron disponibles, se prepararon por la reacción del ácido correspondiente con cloruro de tionilo y usando cloroformo como disolvente, obte--

niéndose buenos rendimientos en la mayoría de los casos.

Los éteres se obtuvieron por medio de la reacción de Williamson, partiendo de fenoles sustituidos y del 2-Dietilaminoetanol con cloruro de tionilo a una temperatura entre -5 a 0° C; los rendimientos de los éteres resultaron buenos.

Al obtenerse las trialquilaminas se llevaron a cabo las pruebas biológicas con las plantas de guayule para la inducción de la acumulación de hule en éstas, obteniéndose los resultados que se presentan en la tabla 1.

Como puede verse en la tabla 1, la sustancia aromática no sustituida (1) mostró una buena actividad, induciendo la acumulación de hule, no así la estructura (2) que no mostró actividad. Las estructuras (4), (15) y (17) tuvieron actividades similares, resultando la estructura (17) con mejor actividad que las otras dos.

La modificación de la estructura en (16) cambiando el oxígeno por azufre resultó no tener actividad. La estructura (7) aromática sustituida en las posiciones 3,4 del ácido resultó con buena actividad, no así la estructura (8). La sustitución en el anillo aromático en las posiciones 2,4 del ácido como en (5) no tuvo actividad, pero el compuesto con estructura (6) si resultó activa. El éster alifático (13) no tuvo actividad aunque el éster aromático en (14) si tuvo actividad. El compuesto con núcleo heterocíclico (11) tuvo poca actividad, pero el de estructura (12) resultó con la mejor actividad para la inducción de la acumulación de hule. El éter (18) no mostró actividad.

TABLA 1

	SUSTANCIA	g Hule/10 g		Promedio	%	C ₁	
1	Benzoato de Dietilaminoetilo	2.0645	1.9190	1.9917	19.91	0.00528	XXX 1
2	Benzoato de Dimetilaminopropilo	1.4832	1.2273	1.3552	13.55	0.0163	XX 2
3	2-Furoato de Dietilaminoetilo	4.0618 ⁺	5.4596 ⁺	4.7607 ⁺			
4	2-Furoato de Dimetilaminopropilo	1.7784	1.7066	1.7425	17.42	0.00128	XX 1
5	2,4-Diclorobenzoato de Dietilaminoetilo	1.7140	1.4410	1.5775	15.77	0.0187	
6	2,4-Diclorobenzoato de Dimetilaminopropilo	1.9826	1.5833	1.7839	17.83	0.0398	XXX 2
7	3,4-Diclorobenzoato de Dietilaminoetilo	1.9576	1.7051	1.8313	18.31	0.0159	XXX 2
8	3,4-Diclorobenzoato de Dimetilaminopropilo	1.5375	1.6303	1.5839	15.83	0.0021	
9	3,4-Dimetoxibenzoato de Dietilaminoetilo	1.4779 ⁺	2.5429 ⁺	2.0104 ⁺			
10	3,4-Dimetoxibenzoato de Dimetilaminopropilo	4.0898 ⁺	1.6023 ⁺	2.8460 ⁺			
11	2-Metil-3-(Carboxilato de Dietilaminoetil)-5,6-Dihidro-1,4-Oxatiina	1.6596	1.6320	1.6458	16.45	0.0018	
12	2-Metil-3-(Carboxilato de Dimetilaminopropil)-5,6-Dihidro-1,4-Oxatiina	2.0832	1.9480	2.0156	20.15	0.0045	XXX 1
13	Palmitato de Dimetilaminopropilo	1.7300	1.3500	1.5400	15.40	0.036	
14	2-Etilbutirato de Dimetilaminopropilo	1.6786	1.6423	1.6606	16.60	0.00324	
15	2-(2-Naftoxi) Trietilamina	1.6175	1.8688	1.7431	17.43	0.01578	XX 2
16	2-(2-Furilico) Trietilamina	1.0791	1.6607	1.3649	13.64	0.0045	XX 2
17	2-(3-Metil-4-Clorofenoxi) Trietilamina	1.8875	1.6920	1.7897	17.89	0.0005	XXX 1
18	2-(3-Metil-4-Acetilfenoxi) Trietilamina	1.6148	1.5099	1.5623	15.62	0.00275	
CONTROLES							
C ₁	2-Dietilaminoetanol	1.6135	1.6219	1.6179	16.17	0.0000176	
C ₂	3-Dimetilaminopropanol-1	1.4952	1.4818	1.4885	14.88	0.000048	
C ₁ +C ₂				1.5529	15.52	0.00418	

⁺Se tomaron las plantas completas para la extracción, hubo pérdidas por manipulación y las extracciones no fueron totales, por lo que éstos - resultados no son correctos.

XX Diferente del control con 99% de confiabilidad.
 XXX " " " " 99.9% de confiabilidad.
 C¹ Desviación promedio
 1 Desviación promedio pequeña.
 2 Desviación promedio muy alta.

El mecanismo de acción de éstos compuestos aún no ha sido dilucidado, pero existen algunas hipótesis al respecto.

Así, Bolton ³⁷ ha publicado la inhibición de la formación de ácidos grasos de cadena larga en papas, por el uso de EPTC, Dialato y Trialato, los cuales supone el autor que actúan sobre las enzimas de elongación de la cadena, aunque aún no se ha probado que así sea.

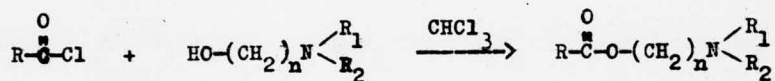
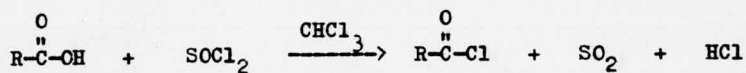
Hsu et al. ¹⁴ en trabajos sobre inducción de carotenoides ha postulado que el mecanismo de acción del 2- (4-Clorofeniltio) Trietilamina (CPTA) es como un desrepressor de un gene que regula la síntesis específica en la trayectoria de los carotenoides. ¹⁴

Para la bioinducción de la acumulación de hule en guayule, por el uso de bioreguladores, existe la hipótesis de Yokoyama ²⁹ en la que dice que éstos actúan desreprimiendo genes específicos, induciendo así la producción de cantidades adicionales de constituyentes ²⁹, aunque no existe ninguna evidencia todavía.

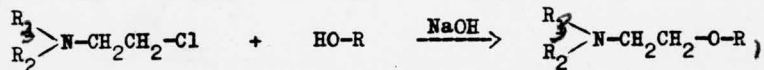
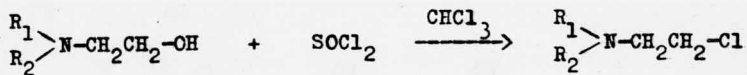
Los resultados obtenidos indican que el uso de bioreguladores puede ser un buen paso para la producción factible y económica de hule de plantas de guayule.

ESQUEMA DE REACCIONES:

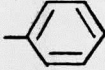
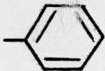


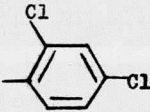
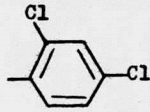
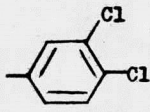
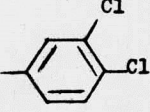
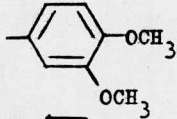
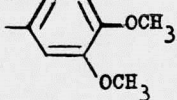
Método A

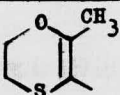
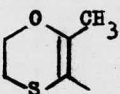


Método B

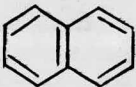
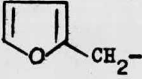
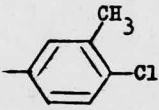
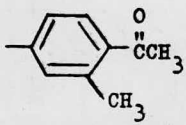


Método A

No.	R ₁	R ₂	R ₃	n
1		C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	2
2		CH ₃	CH ₃	3
3		C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	2
4		CH ₃	CH ₃	3
5		C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	2
6		CH ₃	CH ₃	3
7		C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	2
8		CH ₃	CH ₃	3
9		C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	2
10		CH ₃	CH ₃	3

No.	R ₁	R ₂	R ₃	n
11		C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	2
12		CH ₃	CH ₃	3
13	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ -	CH ₃	CH ₃	3
14	(CH ₃ CH ₂) ₂ -	CH ₃	CH ₃	3

Método B

15		C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	2
16		C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	2
17		C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	2
18		C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	2

PARTE EXPERIMENTAL

Los espectros de IR se determinaron en un espectrofotómetro Perkin Elmer 337, en película los líquidos y en pastilla los sólidos.

Los espectros de RMN se determinaron en aparatos Varian-T-60, en CDCl_3 , a menos que se especifique otro disolvente y utilizando TMS como referencia interna.

Las cromatografías en placa de capa fina, tanto para control como para purificación, se hicieron utilizando gel de sílice GF-254 Merck; para la cromatografía en columna se empleó gel de sílice 60 (70-230 mallas) Merck.

Las absorciones en IR se dan en cm^{-1} .

Los desplazamientos químicos en RMN, se expresan en partes por millón (ppm, unidades). La descripción de los espectros de RMN se hizo de la siguiente manera: posición (ppm), tipo de señal (s=singulete, d=doblete, t=tripleto, q=cuartero), J=constante de acoplamiento.

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato marca Fisher-Johns y se reportan los valores sin corrección.

IV. Parte Experimental Química.

Preparación de 2-Dietilaminoetanol (Alcohol -Dietilami-
noetílico)⁴¹.

274.76 g. (3.75 moles) de dietilamina (p.eb.52-60°) se pusieron en un matraz de dos bocas equipado con condensador -- a reflujo y embudo de adición. La dietilamina fue calentada -- a ebullición, en este punto, se adicionaron 206.07 g. (2.56 moles) de etilenclorhidrina en un lapso de una hora aproximadamente, dejando el calentamiento ocho horas más. La mezcla de reacción se dejó enfriar y se le agregaron 172.80 g. de hidróxido de sodio disueltos en 263 ml. de agua, rápidamente y agitando. El cloruro de sodio precipitado en esta adición, fue -- disuelto por la adición de 300 ml. de agua; en seguida se adicionaron 350 ml. de benceno agitando la mezcla durante cinco -- minutos, se separó la fase orgánica y la fase acuosa, se extra-- jo con tres porciones de 300 ml. de benceno. Los extractos -- combinados de benceno fueron secados sobre sulfato de sodio -- anhidro, filtrados y destilados en un matraz provisto de una -- columna de rectificación y un termómetro sumergido en el líqui-- do. La destilación se continuó hasta que la temperatura del -- líquido alcanzó los 100°; el residuo fue destilado bajo pre-- sión reducida, obteniéndose 209.60 g. de alcohol Dietilami-- nietílico a 62° /18 mm. (p. eb. reportado 163° /760 mm., 100°-- /80 mm., 55°/10 mm.⁴² El rendimiento fue de 70 por ciento de la cantidad teórica.

Método A

Preparación de Benzoato de Dietilaminoetilo (1)

En un matraz de dos bocas provisto con condensador a reflujo protegido con trampa de cloruro de calcio y embudo de -- adición, se pusieron (1.24 g (0.080 moles) de cloruro de ben--

zoico en 20 ml. de cloroformo. El matraz se calentó hasta ebullición del cloroformo y se adicionaron lentamente 10 g (0.80 moles) de 2-dietilaminoetanol en 20 ml. de cloroformo. Al terminar la adición el calentamiento se prolongó 3-4 horas; se evaporó el disolvente quedando un líquido aceitoso que solidificó al enfriar y el cual se recristalizó de benceno. La cantidad obtenida fue de 15.06 g. del benzoato, p. f. 119-20°. El rendimiento fue de 80 por ciento del teórico.

El espectro de IR mostró las siguientes bandas: 2550 f (v, NHC1); 1730 f (v, C=O); 1260, 1110 y 1020 m (v, -C-O-); 1170 m (v, -C-N-).

El espectro de RMN representó las siguientes señales: 1.37 (t, J=7.0 6H, 2CH₃-); 3.25 (m, 6H, -(CH₂)₃N); 4.73 (t, J=5 2H, -CH₂-O-); 7.1-7.9 (m, 5H, Ar-).

Siguiendo el método A se hicieron todas las reacciones de esterificación que siguen:

Preparación de Benzoato de Dimetilamino Propilo. (2).

Se pusieron 10 g (0.07117 moles) de cloruro de benzoilo y 7.33 g (0.07117 moles) de 3-Dimetilaminopropanol-1. Se obtuvieron 13.07 g. del benzoato, p. f. 167-8°, que fue recristalizado de cloroformo - Hexano. El rendimiento fue de 90 por ciento del teórico.

El espectro de IR mostró las siguientes bandas: 2660 f (v, NHC1); 1725 (v, -C=O); 1310 y 1270 m (v, -C-O-); 1160 m (v, -C-N); 710 f (v, Ar-).

El espectro de RMN mostró las siguientes señales: 2.24 (m, 2H, -CH₂-CH₂-CH₂-); 3.21 (m, 8H, -CH₂-N(CH₃)₂); 4.35 (t, J=6, 2H, -CH₂-O-); 7.1-8.0 (m, 5H, Ar-).

Preparación de Cloruro de Furoílo.

En un matraz de dos bocas provisto con un condensador a reflujo con trampa de cloruro de calcio y embudo de adición, se pusieron 10 g (0.0898 moles) de ácido 2-Furoico al cual se le adicionaron 40 ml. de cloroformo; el matraz se calentó a ebullición del cloroformo y cuando la disolución del ácido 2-furoico fue completa, se le adicionaron 21.37 g. (0.1796 moles) de cloruro de tionilo disueltos en cloroformo, en el curso de quince minutos prolongando el calentamiento dos horas más. A la mezcla de reacción se le adicionó hexano, precipitando todo el ácido que no reaccionó; se filtró, evaporó el disolvente quedando un líquido gris-oscuro aceitoso, el cual fue destilado bajo presión reducida obteniéndose una fracción a 47°/1.3 mm. del cloruro de furoílo (p. eb. reportado 173°, 66°/10 mm. ⁴²) incoloro. La cantidad de cloruro fue de 10.4 g. El rendimiento fue de 90 por ciento de la cantidad teórica.

Preparación de 2-Furoato de Dietilaminoetilo (3)

Se pusieron 4.43 g. (0.03394 moles) de cloruro de furoílo y 3.97 g. (0.03394 moles) de 2-Dietilaminoetanol. Se obtuvieron 5 g. de furoato que fue recrystalizado de cloroformo - Acetato de etilo, p. f. 95-6°. El rendimiento fue de 70 por ciento del teórico.

El espectro de IR mostró las siguientes bandas: 2570 f (v, NHCl); 1740 f (v, C=O); 1290 y 1230 m (v, -C-O-); 1120 m (v, -C-N).

El espectro de RMN mostró las siguientes señales: 1.49 (t, J=7, 6H 2CH₃); 3.36 (m, 6H - (CH₂)₂ N-CH₂-); 4.88 (t, J=5, 2H -CH₂-O-); 6.65 (q, 1H_b Ar); 7.44 (d, J=3, 1H_c - Ar); 7.74 (d, J=1.5, 1H_a Ar).

Preparación de 2-Furoato de Dimetilaminopropilo. (4)

Se partió de 11.65 g. (0.1040 moles) de cloruro de furoílo y 10.71 g (0.1040 moles de 3-Dimetilaminopropanol-1. Se obtuvieron 15 g de furoato que se recristalizó de cloroformo--acetato de etilo, p.f. 147-8°. El rendimiento fue de un 86 - por ciento de la cantidad teórica.

El espectro de IR mostró las siguientes bandas: 2570 f - (v, NHCl); 1740 f (v, C=O); 1290 y 1230 m (m, -C-O-); 1120 m - (v, -C-N).

El espectro de RMN presentó las siguientes señales: - 2.29 (m, 2H -CH₂-CH₂-CH₂-); 3.18 (m, 8H (CH₃)₂ N-CH₂-); 4.37 - t, 2H -CH₂-O -); 6.47 (q, 1H_b Ar); 7.12 (d, J=3 1H, c Ar); 7.56 (d, J=1.5, 1H_a Ar).

Preparación de Cloruro de 2,4-Diclorobenzoilo.

Se siguió el mismo procedimiento que para el cloruro de furoílo. La destilación bajo presión reducida produjo una - fracción 94°/1.2 mm. de cloruro de 2,4-Diclorobenzoílo incoloro (p. eb. reportado 150°/34 mm⁴²). La cantidad obtenida - fue de 6.50 g. El rendimiento fue de 60 por ciento de la cantidad teórica.

Preparación de 2,4-Diclorobenzoato de Dietilaminoetilo - (5).

Se pusieron 3.22 g (0.01563 moles) de cloruro de 2,4-Diclorobenzoílo y 1.82 g (0.01563 moles) de 2-Dietaminoetanol. - Se obtuvieron 4.37 g del benzoato que fue cristalizado de benzeno, p.f. 147-9°. El rendimiento fue de un 96 por ciento del teórico.

El espectro de IR mostró las siguientes bandas: 2640 f (v, NHC1); 1750 f (v, C=O); 1290, 1240 y 1100 m (-C-O-) 870 - y 850 m (v, sust. 1,2,4).

El espectro de RMN mostró las siguientes señales: 1.54 (t, J=7, 6H, 2CH₃-) 3.44 (m, 6H -(CH₂)₂N-CH₂-); 4.95 (t, J=4, 2H, -CH₂-O-); 7.29 - 8.13 (m, 3H, Ar-).

Preparación de 2,4-Diclorobenzoato de Dimetilaminopropilo. (6).

Se pusieron 3.22 g (0.01563 moles) de cloruro de 2,4 Diclorobenzoílo y 1.61 g (0.01563 moles) de 3-Dimetilamirpropanol-1. Se obtuvieron 1.6 g del diclorobenzoato, p. f. 127-8°, que se recristalizó de benceno. El rendimiento fue de 37 por ciento del teórico.

El espectro de IR presentó las siguientes bandas: 2660 f (v, NHC1); 1740 f (v, C=O); 1290, 1245 y 1110 m (v, -C-O-); -1050 m (v, -C-N); 860 y 770 m (v, sust. 1,2,4).

El espectro de RMN mostró las siguientes señales: 2.39 (m, 2H, -CH₂-CH₂-CH₂-); 3.11 (m, 8H, -CH₂-N (CH₃)₂); 4.43 (t, J=6, -CH₂-O-); 7.1 - 7.9 (m. 3H, Ar-).

Preparación de Acido 3,4-Diclorobenzoico 43.

Se pusieron 20 g (0.1142 moles) de 3,4-Diclorobenzaldehido (p. f. 41-4°) y 500 ml. de agua fueron puestos en un matraz provisto con agitador mecánico. El matraz se colocó sobre un baño de agua calentado a 70-80°, se comenzó la agitación y se adiciono a la emulsión de 3,4-Diclorobenzaldehido y agua, una solución de 43.32 g. (0.2742 moles) de permanganato de potasio en 880 ml. de agua en un período de 40-45 minutos. La agitación y el calentamiento se continuaron por más de una ho-

ra hasta que el permanganato se decoloró. Se adicionó suficiente hidróxido de potasio al 10 por ciento hasta hacer la solución alcalina. La mezcla se filtró en caliente y el dióxido de manganeso fue lavado con tres porciones de 80 ml. de agua caliente. El filtrado y lavados fueron combinados y enfriados; en este punto, todo el 3,4-Diclorobenzaldehído sin reaccionar que se separó fue filtrado. La solución fue acidificada con ácido clorhídrico hasta que precipitó todo el ácido 3,4-Diclorobenzoico. El precipitado resultante se filtró, lavó con agua fría hasta liberarlo de cloruros y se secó. La cantidad obtenida de ácido 3,4-Diclorobenzoico, p.f. 207° (p.f. reportado 208-9°⁴²) fue de 21.82 g. El rendimiento fue de un 64 por ciento de la cantidad teórica.

Preparación de Cloruro de 3,4-Diclorobenzoilo.

Se procedió de acuerdo a la técnica para la preparación del cloruro de furoilo. Se partió de 5.76 g (0.03015 moles) de ácido 3,4-Diclorobenzoico y 10.76 g (0.0904 moles) de cloruro de tionilo. La destilación bajo presión reducida produjo una sola fracción a 160°/42 mm. de cloruro de 3,4-Diclorobenzoilo (p. eb. reportado: 242°, 160°/42 mm⁴²). La cantidad de este fue de 7.87 g. El rendimiento fue de 99 por ciento de la cantidad teórica.

Preparación de 3,4-Diclorobenzoato de Dietilaminoetilo. (8).

Se partió de 2.41 g (0.01150 moles) de cloruro de 3,4-Diclorobenzoilo y 1.34 g (0.01150 moles) de 2-Dietilaminoetanol. Se obtuvieron 2.32 g del diclorobenzoato que fue recristalizado de cloroformo-hexano, p.f. 176°. El rendimiento fue de 70 por ciento del teórico.

El espectro de IR presento las siguientes bandas: 2620 f (v, NHC1); 1730 f (v, C=O); 1270 y 1245 m (v, -C-O-); 1150 m (v, -C-N); 840 y 800 m (v, sust. 1,2,4).

El espectro de RMN mostró las siguientes señales: 1.45 - (t, J=7, 6H, 2CH₃-); 3.32 (m, 6H - (CH₂)₂ N-CH₂-); 4.87 - (t, J=5, 2H, -CH₂-O-); 7.2-8.1 (m, 3H, Ar-).

Preparación de 3,4-Diclorobenzoato de Dimetilaminopropilo (8).

Se pusieron 6 g (0.12863 moles) de cloruro de 3,4-Diclorobenzoilo y 2.94 g (0.02863 moles) de 3-Dimetilaminopropanol-1. Se obtuvieron 7.87 g del diclorobenzoato que se recristalizó de cloroformo-hexano, p.f. 181-2°. El rendimiento fue de 99 por ciento del teórico.

El espectro de IR mostró las siguientes bandas: 2670 f - (v, NHC1); 1720 f (v C=O); 1280 y 1240 m (v, -C-O-); 1150 m - (v, -C-N); 900 y 870 m (v, sust. 1,2,4).

El espectro de RMN presentó las siguientes señales: 2.47 (m, 2H, -CH₂-CH₂-CH₂-); 3.34 (m. 8H, -(CH₃)₂ N-CH₂-); 4.49 - (t, J=6, 2H, -CH₂-O-); 7.61 (m, 3H, Ar-).

Preparación de 3,4-Dimetoxibenzaldehido 44.

En un matraz de tres bocas se puso una mezcla de 18.2 g. (0.12 moles) de vainillina (p. f. 81-82°) y 45 ml. de agua hirviente, la cual fue calentada sobre un baño de agua. Una porción de 36 ml. de una solución de hidróxido de sodio, preparada anteriormente por disolución de 150 g. de hidróxido de sodio en 75 ml. de agua, fue calentada alrededor de 100° y adicionada rápidamente a la mezcla de vainillina y agua. Al matraz se le colocó un condensador a reflujo, agitador mecánico-

y embudo de adición. El calentamiento fue continuado y se adicionaron 18.9 g (14.2 ml.) de sulfato de metilo, suficientemente rápido para mantener una ebullición suave, la cual comenzó después de la adición de los primeros 5-6 ml. Después de la adición de todo el sulfato de metilo, la cual requirió cerca de 10 minutos, la mezcla de reacción se calentó 40-45 minutos más y se adicionó otra porción de 3.9 g (3 ml.) de sulfato de metilo. Al término de esta adición la mezcla mostró un pH-ácido. Después de 10 minutos de calentamiento, ésta se hizo ligeramente alcalina por la adición de alrededor de 6 ml. de solución de hidróxido de sodio y se adicionó otra porción de 3.9 g de sulfato de metilo. La adición alternada de hidróxido de sodio y sulfato de metilo fue repetida dos veces más, siendo adicionados en total 34.7 g (0.27 moles) de sulfato de metilo. La mezcla de reacción se hizo fuertemente alcalina por la adición de 15 ml. de solución de hidróxido de sodio y se calentó durante 20 minutos después de la última adición de sulfato de metilo, se enfrió rápidamente a 25° con agitación continua y el veratraldehído fue extraído con tres porciones de 40 ml. de éter. Los extractos combinados de éter fueron secados sobre sulfato de sodio anhidro, filtrados y evaporados el disolvente, quedando un aceite amarillo pálido que solidificó a temperatura ambiente. El rendimiento fue de 19.55 g de veratraldehído, p. f. 44° (p.f. reportado 46° ⁴²); 98 por ciento de la cantidad teórica.

Preparación de Acido Verátrico.

Se procedió de acuerdo a la técnica para obtener el ácido 3,4-Diclorobenzoico. Se pusieron 19.55 g (0.1177 moles) de aldehído verátrico (p.f. 44°) y se obtuvieron 14.5 g de ácido-verátrico, p.f. 181-2° (p.f. reportado 181-2° anhidro ⁴²). El rendimiento fue de 68 por ciento de la cantidad teórica.

Preparación de Cloruro de Veratrilo.

Se procedió de acuerdo a la técnica empleada para la preparación del cloruro de furoilo. Se partió de 10 g (0.0549 moles) de ácido verátrico, p. f. 181-2°. Al evaporar el disolvente quedó un líquido de color café que solidificó a temperatura ambiente. Este sólido se recristalizó de hexano-benceno, preservándolo lo mejor posible de la humedad, produciendo 9.03 g. de cloruro de veratrilo, p.f. 67° (p.f. reportado 70°⁴²). - El rendimiento fue de un 82 por ciento de la cantidad teórica.

Preparación de 3,4-Dimetoxibenzoato de Dietilaminoetilo. (9).

Se pusieron 3.95 g. (0.01970 moles) de cloruro de 3,4-Dimetoxibenzoílo y 2.34 g (0.01970 moles) de 2-Dietilaminoetanol. Se obtuvieron 4.72 g del 3,4-Dimetoxibenzoato que se recristalizó de cloroformo-benceno, p.f. 165-6°. El rendimiento fue de 86 por ciento del teórico.

El espectro de IR mostró las siguientes bandas: 2650 f - (v, NHCl); 1730 f (v, C=O); 1280 y 1030 m (v, -C-O-); 1120 m (v, -C-N); 870 y 750 m (v, sust. 1,2,4).

El espectro de RMN mostró las siguientes señales: 1.52 - (t, J=7, 6H, 2CH₃-) 3.42 (m, 6H - (CH₂)₂ N-CH₂)₂ N-CH₂-); 4.0- (s, 6H, 2CH₃-O-); 4.88 (t, J=5, 2H, -CH₂-O-); 6.8-7.8 (m, 3H, -Ar-).

Preparación de 3,4-Dimetoxibenzoato de Dimetilaminopropilo. (10).

Se pusieron 4.5 g (0.0224 moles) de cloruro de 3,4-Dimetoxibenzoílo y 2.31 g (0.0224 moles) de 3-Dimetilaminopropanol-1. Se obtuvieron 5.19 g del dimetoxibenzoato, que se re--

cristalizó de cloroformo-benceno, p.f. 175-6°. El rendimiento fue de un 86 por ciento del teórico.

El espectro de IR presentó las siguientes bandas: 2650 f (v, NHC1); 1710 f (v, C=O); 1280 y 1030 m (v, -C-O-); 1120 m (v, -C-N); 870 y 760 m (v, sust. 1,2,4).

El espectro de RMN mostró las siguientes señales: 2.1 (m, 2H, -CH₂-CH₂-CH₂-); 3.47 (m, 8H, -(CH₂)₂ N CH₂-); 4.43 (t, J=6, 2H, -CH₂-O-); 6.7-7.7 (m, 3H, Ar-).

Preparación del Cloruro del Acido 5,6-Dihidro-2-Metil-3-Carboxi-1,4-Oxatiina.

En un matraz de dos bocas provisto con condensador a reflujo con trampa de cloruro de calcio y embudo de adición, se pusieron 5 g (0.03164 moles) de ácido 5,6-Dihidro-2-Metil-3-Carboxi-1,4-Oxatiina en 70 ml. de cloroformo; el matraz se calentó hasta ebullición del cloroformo y le fueron adicionados 7.53 g (0.06327 moles) de cloruro de tionilo disueltos en 20 ml. de cloroformo en 15-20 minutos aproximadamente. El calentamiento se continuó por 3 horas más, al término de las cuales se destiló el exceso de cloruro de tionilo y el disolvente, produciendo 4.5 g. de un líquido aceitoso. El rendimiento fue de 82 por ciento de la cantidad teórica.

Preparación de 2-Metil-3-(Carboxilato de Dietilaminoetil)5,6-Dihidro-1,4-Oxatiina. (11)

Se pusieron 5 g. (0.03116 moles) del cloruro de ácido y 3.64 g (0.3116 moles) de 2-dietilaminoetanol. Se obtuvieron 4.7 g. del carboxilato el cual fue recrystalizado de cloroformo-acetato de etilo, p.f. 179-81°. El rendimiento fue de 59 por ciento de la cantidad teórica.

El espectro de IR mostró las siguientes bandas: 2640 f (v, NHCl); 1700 f (v, C=O); 1585 f (v, C=C-C=O); 1260 y 1235 m (v, -C-O-); 1175 m (v, -C-N); 920 d y 760 m (v, -C-S-C-).

El espectro de RMN presentó las siguientes señales: 1.45 (t, J=7, 6H 2CH₃-); 2.32 (s, 3H C=C-CH₃); 3.21 (m, 8H-(CH₂)₂-N-CH₂- y -CH₂-S-); 4.37 (t, J=4, 2H -O-C=C); 4.63 (t, J=5, 2H-CH₂-O-C=O).

Preparación de 2-Metil-3-(Carboxilato de Dimetilaminopropanil)-5,6-Dihidro-1,4-Oxatiina. (12).

Se pusieron 4.4 g. (0.02750 moles) del cloruro del ácido y 2.83 g (0.02750 moles) de 3-Dimetilaminopropanol-1. Se obtuvieron 2.65 g. del carboxilato que se recristalizó de cloroformo-acetato de etilo, p.f. 157-8°. El rendimiento fue de 40 por ciento del teórico.

El espectro de Ir mostro las siguientes bandas: 2670 f (v, NHCl); 1700 f (v, C=O); 1585 (v, C=C-C=O); 1250 y 1235 m (v, -C-O-); 1180 m (v, -C-N); 860 d y 765 m (v, -C-S-C-).

El espectro de RMN presentó las siguientes señales: 2.39 (m, 5H CH₃-C=C y -CH₂-CH₂-CH₂-); 3.03 (m, 10H -CH₂-CH₂-S- y -(CH₃)₂ N-CH₂-); 4.37 (m, 4H -CH₂-O-C=C y -CH₂-O-C=O).

Método B

Preparación de 2-(-Naftoxi)-Trietilamina. (15).

En un matraz de dos bocas provisto con condensador a reflujo y embudo de adición, se pusieron 7 g (0.04861 moles) de -Naftol disueltos en 75 ml. de etanol y 2.14 g (0.05350 moles) de hidróxido de sodio disueltos en la mínima cantidad de agua. Desde el embudo de adición se agregaron 5.78 g (0.04861 moles) de 2-cloroetildietilamina (clorhidrato) en 90 ml. de etanol. La mezcla de reacción se dejó a reflujo durante 3 horas; al término de las cuales, se adicionaron 1.94 g. de hidróxido de sodio disueltos en la mínima cantidad de agua. Se destiló la mayor parte del disolvente y al residuo le fue adicionada agua; se extrajo con cloroformo y la capa orgánica se lavó con hidróxido de sodio al 10% y se neutralizó; se secó con sulfato de sodio anhidro, filtró, evaporó el disolvente quedando un líquido rojo púrpura, que por cromatografía en capa fina se determinó era puro. El rendimiento fue de 58 por ciento de la cantidad teórica.

El espectro de IR presentó las siguientes bandas: 3040, 1630 y 1600 m (v, Ar-); 1215 f y 1035 m (v, Ar -O-); 1120 m (v, -C-N); 835, 810 y 710 m (v, Polisust.).

El espectro de RMN mostró las siguientes señales: 1.10 (t, J=7, 6H 2 CH₃-); 2.78 (m, 6H (CH₂)₂ N-CH₂-); 4.18 (t, J=6, 2H -CH₂-O-) 7.0-7.9 (m, 7H Ar-).

Las reacciones de eterificación se hicieron por el método B.

Preparación de 2 - (2-Furil-Tio) -Trietilamina. (16).

Se partió de 5 g (0.04385 moles) de furfurilo mercaptano

4.90 g (0.1225 moles) de hidróxido de potasio y 7.54 g (0.4385 moles) de 2-Cloroetildietilamina, disueltos en etanol. Se obtuvieron 5.16 g del tioéter como un líquido amarillo. El rendimiento fue de 56 por ciento de la cantidad teórica.

El espectro de IR mostró las siguientes bandas: 3100 m (v, Ar) 1290, 1245 y 1200 m (v, -C-O-); 1070 m (v, -C-N); 885 d y 735 m (v, CH₂-S-CH₂-).

El espectro de RMN mostró las siguientes señales: 0.96 (t, J=7 6H 2CH₃-); 2.26 (m, 8H -S-CH₂CH₂N (CH₂)₂-); 3.73 (s, 2H Ar-CH₂-S-); 6.20 (m, 2Hb Ar-); 7.38 (m, 1Ha Ar-).

Preparación de 4-Cloro-m-Cresol ⁴⁵.

A 10 g (0.0925 moles) de m-Cresol (p.f. 11-12°; p. eb. -202°), se le adicionaron 12.48 g (0.0925 moles) de cloruro de sulfurilo puro. La reacción comenzó inmediatamente a temperatura ambiente y con desprendimiento de gases de cloruro de hidrógeno y dióxido de azufre. La reacción se completó por calentamiento sobre un baño de agua. El producto fue lavado con una solución fría de carbonato de sodio, secado sobre sulfato de sodio anhidro, filtrado y destilado bajo presión reducida. La fracción colectada destiló a 82-3°/0.9 mm. y solidificó al enfriar a temperatura ambiente; se recristalizó de hexano dando agujas incoloras de 4-cloro-m-cresol, p.f. 64° (p.f. reportado 66° ⁴²). La cantidad obtenida fue de 5.70 g (un 44 por ciento del teórico).

Preparación de 2-(3-Metil-4-Clorofenoxi)-Trietilamina. (17).

Se pusieron 2.84 g (0.02055 moles) de 4-cloro-m-cresol, 1.72 g (0.04300 moles) de hidróxido de sodio y 3.53 g (0.02055 moles) de 2-cloroetildietilamina (clorhidrato), disueltos en -

etanol. Se obtuvieron 2.50 g. del éter líquido de color amarillo. El rendimiento fue de 52 por ciento de la cantidad teórica.

El espectro de IR presentó las siguientes bandas: 3030 - 1600 y 1575 m (v, Ar-); 1240 f y 1040 m (v, Ar-O-); 1170 m - (v, -C-N-); 860 f (v, Subst. 1,2,4).

El espectro de RMN mostró las siguientes señales: 1.07 - (t, J=7, 6H 2CH₃-); 2.64 (m, 9H (CH₂)₂ -N-CH₂ y Ar-CH₃); 4.03 - (t, J=5, 2H -CH₂-O-); 6.57-7.37 (m, 3H Ar-).

Preparación de Acetato de m-Cresilo.

A 20 g (0.1851 moles) de m-cresol disueltos en 20 ml. -- de piridina seca, se le adiconaron lentamente y con agitación- 42.80 g (0.4196 moles) de anhídrido acético. La mezcla de - reacción se calentó a reflujo durante dos horas y con agita- - ció vigorosa. Transcurrido el tiempo, la mezcla se virtió so bre hielo picado y se extrajo dos veces con cloroformo. Los - extractos combinados fueron lavados con solución de ácido clo- rhídrico al 20 por ciento hasta obtener en las aguas de lavado un pH de 2 a 3. Después se llevó a cabo un segundo lavado con solución saturada de cloruro de sodio hasta obtener un pH de - 6. La fase orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro, - se filtró sobre algodón y evaporó el disolvente, quedando un - líquido aceitoso. La cantidad obtenida fue de 28.17 g de acetato de m-cresilo, p. eb. 210° (p. eb. reportado 212°, 99°/13- mm.42. El rendimiento fue cuantitativo.

Preparación de 4-Hidroxi-2-Metilacetofenona.⁴⁶

A 10 g (0.0666 moles) de acetato de m-cresilo se disol- - vieron en cerca de cinco veces su peso de nitrobenzono seco y- le fueron adicionados, en pequeñas porciones 11.57 g (0.0866 -

moles de cloruro de aluminio. La mezcla se dejó por 24 horas a temperatura ambiente. Esta se vertió entonces sobre hielo picado y ácido clorhídrico diluido; el nitrobenzeno fue removido mediante destilación por arrastre de vapor y el crudo residual se purificó por destilación al vacío. Se obtuvieron 3.17 g. de 4-Hidroxi-2-metilacetofenona, p.f. 127-8° (p.f. reportado 128° 42). El rendimiento fue de 31.7 por ciento de la cantidad teórica.

Preparación de 2-(-Metil-4-Acetilfenoxi)-Trietilamina.- (18).

Se pusieron 1.5 g (0.01000 moles), de 3-Metil-4-Acetilfenol, 0.96 g. (0.02400 moles) de hidróxido de sodio y 1.72 g. (0.01000 moles) de 2-cloroetildietilamina, disueltos en etanol. Se obtuvieron 1.57 g. del éter de color rojo púrpura. El rendimiento fue de 63 por ciento del teórico.

El espectro de IR mostró las siguientes bandas: 1.670 f (v, C=O); 1290, 1240 y 1180 m (v, -C-O-); 1065 m (v, -C-N); 870 m y 820 f (v, Sust. 1,2,4.).

El espectro de RMN mostró las señales siguientes: 1.15 (t, J=7, 6H 2CH₃-); 2.80 (m, 12H CH₃ C=O, Ar - CH₃ y (CH₂)₂N-CH₂-); 4.16 (t, J=6, 2H -CH₂-O-); 6.6-7.8 (m, 3H Ar-).

IV.- Parte Experimental Biológica.

Las sustancias fueron examinadas para ver su acción sobre la inducción de la acumulación de poliisopreno en las plantas de guayule.

Las plantas de guayule se trajeron desde una zona a unos 17 Kms. de la Ciudad de Saltillo, Coah., y se mantuvieron en el invernadero de la DES en la Facultad de Química, durante dos semanas antes del tratamiento con las sustancias. Estas plantas tenían una altura entre 25-30 cm., una edad de 3-4 años y estaban en buen estado. Se conservaron en el mismo suelo del cual fueron extraídas.

Los arbustos de guayule fueron asperjados con una solución que se preparó por dilución en 100 ml. de agua, la cual contenía 5000 ppm de cada sustancia más 125 ppm de Ingsawet OT-72 (agente humectante). Las plantas control se trataron con 5000 ppm de 2-Dietilaminoetanol unas y con 5000 ppm de 3-Dimetilaminopropanol-1 otras, más 125 ppm de Ingsawet Ot-72.

Las plantas tuvieron buen crecimiento y así permanecieron durante el período de estudio. Tres semanas después del tratamiento se cosecharon las plantas completas.

Las determinaciones de hule fueron hechas sobre el tallo y la raíz; varitas y ramificaciones completas. Los pedúnculos remanentes de flores y las hojas se removieron de los tallos. El material se puso a secar a menos de 65°C durante 24 horas y luego se trituró en un molino. El material triturado se extrajo secuencialmente con agua, acetona y cloruro de metileno. La acetona extrajo las resinas. El cloruro de metileno extrajo el hule. Este último extracto se concentró un poco y se precipitó un sólido amarillo-verdoso con acetona. El hule precipitado se filtró y secó al vacío hasta peso constante ²⁹.

La identificación del hule precipitado se hizo mediante los espectros de IR y RMN, comparándolos con espectros del producto natural.⁴⁷

El espectro de IR mostró las siguientes bandas: 3025 m (v, C=C); 2950 f (v, -C-H); 1650 m (v, C=C); 840 f (v, cis C=CH-).

El espectro de RMN mostró las siguientes señales: 1.70 S CH₃-; 2.025 -CH₂- y 5.1 cis -1.4 C=CH-.

De los espectros se determino una pureza mayor de 95.5 por ciento del hule precipitado.

CONCLUSIONES

V.- Conclusiones.

1.- Las sustancias (11) (14) tuvieron poca actividad -- para la inducción de hule.

2.- Las sustancias con nucleos heterocíclicos y los -- eteres aromáticos tuvieron actividades similares (4), (5), (6), y (17).

3.- Los esterres aromáticos no substituído (1) y disubstituuído en 3,4- (7) también resultaron con buena actividad.

4.- La sustancia (12) con núcleo heterocíclico resultó con la mejor actividad.

BIBLIOGRARIA

VI.- Bibliografía.

1. Anuario Estadístico del Comercio Exterior de los Estados-
Unidos Mexicanos.
2. McGinnies, W. G. and Haase, E. F. eds., An International
Conference on the utilization of Guayule. Proceedings of
meetings at University of Arizona, November 17-19 (1975).
3. Anonymous, 1977; Guayule: An Alternative Source of Natu--
ral Rubber. Report of Panel of National Academy of Sciences
ces, Washington, D. C.
4. Reporte Anual de Actividades presentado por el CIQA ante-
el Programa CONACYT-CONAZA, Saltillo, Coah., Marzo 1977.
5. Campos, L. E.; et al., Ciencia y Desarrollo, 15, 18 '
(1977).
6. Benedict, H. M., Botan, Gazz., 112, 86-95 (1950).
7. I) Dorado, B. E., et al., Chimie & Industrie, 87 (5) 617-
(1962).

II) Walter, E. D., J. Am. Chem. Soc., 66, 419 (1944).
8. Haagen-Smit, A. J. and Fong, C.T.O., J Am. Chem. Soc., -
70, 2075 (1948).
9. Haagen-Smit, A. J. and Siv. R., J. Am. Chem. Soc., 66, -
2068 (1944).
10. Meeks, J. W. and Barrigan, T.F., Isolation of Fatty Acids
from Guayule Resin, U. S. Patent 2,744, 125 May 1 (1956).

11. Barrigan, T. F. and Meeks, J. W., J. Am. Chem. Soc., 75, - 3829 (1953).
12. Yokoyama, H., Coggins, C. W. and Henning, G. L., Phytochem 10, 1831-1834 (1971).
13. Yokoyama, H., DeBenedict, C., Coggins, C. W. and Henning, G. L., Phytochem. 11, 1721-1724 (1972).
14. Hsu, W. J., Yokoyama, H. and Coggins, C. W., Phytochem. - 11, 2985-1990 (1972).
15. Yokoyama, H., Process for Coloring Fruits and Vegetables, U. S. Patent 3,684, 530 Aug. 15 (1972).
16. Poling, S. M., Hsu, W. J. and Yokoyama, H., Phytochem, - 12, 2665-2667 (1973).
17. Hsu, W. J., Poling, S. M. and Yokoyama, H., Phytochem, - 13, 415-419 (1974).
18. Poling, S. M. Hsu, W. J. and Yokoyama, H., Phytochem. 14, 1933-1938 (1975).
19. Hsu, W. J., Poling, S. M., De Benedict. C., Rudash, C. and Yokoyama, H., J. Agric. Food Chem. 23 (5), 831-834 - (1975).
20. Poling, S. M., Hsu, W. J. and Yokoyama, H., Phytochem. - 15, 1685-1687 (1976).
21. Polings S. M., Hsu, W. J., Koehn, F. J. and Yokoyama, - H., Phytochem. 16, 551-555 (1977).

22. Knavel, D. E. and Kemp, T. R., J. Amer. Soc. Hort. Sci. - 98 (4), 409-410 (1973).
23. Simpson, D. J., Chichester, C. O. and Lee, T. H., Aust. - J. Plant Physiol. 1, 119-133 (1974).
24. Rhodes, B. B. and Hall, C. V., HortScience, 10 (1), - 22-23 (1975).
25. Jahn, O. L. and Young R., J. Amer. Soc. Hort. Sci. 100 - (3), 244-246 (1975)
26. Gertman, E. and Fuchs, Y., Hort. Science, 10 (3), 231-232 (1975).
27. Lacroix, L. J. and Lier, J. B., Can. J. Plant Sci. 55, - 679-684 (1975).
28. Seyama, N. and Splittstoesser, W. E., Plant and Cell - Physiol. 16, 13-19 (1975).
29. Yokoyama, H., Hayman, E. P., Hsu, W. J., Poling, S. M. - and Bauman, A. J., Science 197, 1076 (1977).
30. Curtis, O. F., Plant Physiol. 22, 333 (1947).
31. Bonner, J. Bot. Gazz. 105, 233 (1943).
32. Artschwager, E. U. S. Dept. Agr. Tech. Bull. 842 (1943).
33. Lloyd, F. E., Plant Physiol. 7, 131 (1932).
34. Bonner, J., An. International Conference on the Utiliza-
tion of Guayule. Proceedings of Meetings at University -
of Arizona, November 17-19, pags. 78-83 (1975).

44. Buck, J. ., "Organic Synthesis" Coll.Vol. II, 619-621 -
45. Sah, P.P.T. and Anderson, H.H., J. Am. Chem. Soc. 63, -
3165 (1941).
46. Organic Reactions. Vol. I. Pág. 354 (1942).
47. Campos. L. E. and Palacios, J., J. Pol. Sci. 14, 1561- -
1563 (1976).