

# **UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

---

**FACULTAD DE QUIMICA**

## **"APLICACION DE BIRREGULADORES EN PARTIENUM ARGENTATUM GRAY".**

**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 :**

**Roberto Arturo Hernández Sánchez**

**México, D. F.**



**1981**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** DRA. GLORIA PEREZ CENDEJAS.  
**VOCAL:** DRA. ROCIO POZAS HORCASITAS.  
**SECRETARIO:** DR. CARLOS RIUS ALONSO.  
**1er. SUPLENTE:** M. EN C. MA. DE JESUS CERECER BELTRAN.  
**2do. SUPLENTE:** M. EN C. EDUARDO MARAMBIO DENNETT.

**SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:**

Departamento de Química Orgánica, División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

**SUSTENTANTE:**

Roberto Arturo Hernández Sánchez.



**ASESOR DEL TEMA:**

Doctor Carlos Rius Alonso.



## I N D I C E

I.	Introducción	1
II.	Antecedentes	2
	2.1 Notas Históricas	2
	2.2 Datos Económicos	5
	2.3 Parthenium Argentatum Características	6
	2.4 Biosíntesis del Hule	13
	2.5 Aplicación de biorreguladores de P. Argentatum Gray.	19
III.	Parte Experimental.	20
	3.1 Condiciones generales.	24
	3.2 Síntesis de las sustancias	25
	3.3 Pruebas biológicas	38
IV.	Resultados	
	4.2 Tablas de Resultados	40-41
	4.3 Gráficas	42-43
V.	Discusión.	44
	5.1 De la síntesis de los compuestos	44
	5.2 Del bajo contenido de hule.	44
	5.3 De los resultados	45
VI.	Conclusiones.	49
	Notas	50-52
	Bibliografía.	53

## I. Introducción.

El *Parthenium Argentatum* Gray es un arbusto de las zonas semiáridas del norte del país; su nombre común es el de guayule y es una planta que produce hule.

El guayule ha tenido una interesante historia dentro de la que se destaca el último período en que fue explotado industrialmente para la producción de hule natural de exportación. En este período (1936-1951) se explotó el recurso irracionalmente, lo que causó la devastación del guayule en los campos de cultivo. No obstante, la planta se ha recuperado en los últimos 30 años y se estima que hay 2.6 millones de toneladas de guayule factibles de cosecharse.

La creciente demanda mundial de hule natural, el que México sea un país importador de caucho y las experiencias acumuladas en años anteriores son hechos por los que, potencialmente, el guayule vuelve a ser considerada como una planta productora de hule.

Por medio del uso de biorreguladores se puede aumentar el rendimiento de hule en el guayule, incrementando así las posibilidades económicas de su aprovechamiento industrial

Previamente han sido reportadas sustancias que inducen la acumulación de hule en el guayule y con base a ello se sintetizaron éteres y ésteres de trietilamina como biorreguladores y se evaluó su efecto en plantas de guayule.

## II. Antecedentes.

### 2.1 Notas Históricas.

La planta de guayule se conocía mucho antes de la llegada del hombre blanco al Continente Americano.

Los indígenas practicaban un juego con una pelota de hule y un anillo de piedra; se dice que el hule era extraído por masticación comunal de la corteza del guayule. (12)

El nombre del guayule viene del azteca cuahuitl, árbol, y uli, caucho. Nota (1). En 1852 Assa Gray lo clasificó dentro del género *Parthenium Argentatum*, del cual existen 16 especies. Su nombre se debe al brillo plateado de sus hojas gris-verdoso.

En épocas pasadas, la planta fue usada como combustible para encender las fundiciones de plata en los yacimientos del desierto de Chihuahua, debido a que su hule y resina arden con gran facilidad. (12).

El aprovechamiento del guayule como planta productora de hule se ha visto influenciado por la devolución de la economía mundial del caucho, dentro de la cual se destacan tres períodos. (6e)

El primer período abarca de finales del siglo pasado hasta 1914. Se destaca la creciente demanda mundial debido a las múltiples aplicaciones del caucho Nota (2), encon

trándose una solución de "emergencia" para el problema de la oferta a partir de la explotación de regiones con plantas silvestres de *Hevea brasiliensis* (árbol del hule), *Castilloa elástica* y *Parthenium Argentatum*.

El segundo período comprende de 1914 al término de la Segunda Guerra Mundial. Durante él se desarrollan las plantaciones caucheras en el sureste asiático, paralelamente a la búsqueda de un sustituto sintético principalmente en Alemania y los Estados Unidos.

El tercer período abarca de la terminación de la Segunda Guerra Mundial hasta la primera mitad de los setentas. En este lapso se va sustituyendo gradualmente la importancia del hule natural por el sintético, lo cual no significa que decrezca la producción y consumo del primero. (3)

La industrialización del guayule en México se llevó a cabo de 1903 a 1951 en tres períodos importantes. (6e)

Primero de 1903 a 1922; aparece la primera planta procesadora instalada en la hacienda "La Flor" en Jimulco, Coahuila, que opera con capital alemán. Hay entrada de capitales extranjeros en busca de materias primas, favorecida por el gobierno mexicano. Las empresas norteamericanas controlan la producción y comercialización del hule de guayule. En este período se produjeron entre el 25 % y el 30 % de todo el hule de guayule producido en México durante casi 50 años.

Segundo período: de 1922 a 1935. En este período se instalan las plantas "Continental Mexican Rubber" en Cedros y Estación Catorce, con nuevos procesos para la pro

ducción de hule de guayule. Se produjeron 25,000 toneladas de hule, el 19 % de todo el hule producido en México. La "Continental" controla 4/5 partes de la producción. Las grandes empresas se consolidan y las pequeñas cierran sus puertas. Hubo variaciones en el precio del hule, y, políticas de rivalidad entre las empresas anglo-holandesas y las norteamericanas, controlando estas últimas la producción y comercialización del hule de guayule. En los campos hubo épocas de poca recolección del arbusto, lo que permitió incrementar las reservas para explotarlas al máximo en el siguiente período.

Tercer período: de 1936 a 1951. La situación de la Segunda Guerra Mundial implicó una demanda creciente de materias primas y, el aprovechamiento del recurso entró de lleno en su etapa de industrialización, con el desarrollo del cultivo a gran escala y haciendo mejoras en los puntos críticos del proceso. Los Estados Unidos lanzaron un programa de comercialización de hule para desarrollar el hule sintético y el cultivo y utilización del guayule. La producción de este período fue de 60,000 toneladas.

El final del período se caracterizó por el fracaso del -- cultivo del guayule, la devastación forestal despiadada, la baja drástica en el precio del hule natural y el término de la Segunda Guerra Mundial.

En este período se desarrolla la producción del elastómero sintético (1946). No obstante en los treinta años que han transcurrido el guayule se ha recuperado, ya que, inventarios recientemente efectuados, muestran la existencia de 2.6 millones de toneladas de arbustos adultos en 4 millones de hectáreas en los Estados de Coahuila, Zaca-



tecas, Chihuahua, Nuevo León y San Luis Potosí. (3)

## 2.2 Datos económicos.

El principal productor de hule natural es el sureste asiático: Malasia, Indonesia, Tailandia y Sri Lanka, que producen alrededor del 85 % del hule natural del mundo. (6b)

En lo que respecta a México, el consumo de hule natural es de alrededor de 36,000 toneladas anuales, de las cuales, producimos 4,000 en Veracruz y Oaxaca, o sea el 11 % aproximadamente, importando el resto. (3)

La producción de elastómeros sintéticos ha ido en aumento y en la actualidad somos autosuficientes en este campo, su incremento en precio (influenciado directamente por el precio del petróleo crudo) no ha sido tan drástico: de \$14,000 tonelada en 1976 a \$18,500 tonelada en 1978 y - \$33,700 en 1981. En cambio el aumento del precio del hule natural ha sido asombroso: de \$17,000 tonelada en 1976 a \$34,000 en 1978 y \$52,800 en 1981. (1)

Existen muchos productos en los cuales es indispensable el uso de hule natural; por ejemplo, las llantas convencionales de automoviles requieren alrededor de 20 % de hule natural, las radiales el doble, las de camiones y autobuses por lo menos el 40 % y, las llantas para aviones están hechas casi en su totalidad de hule natural. (3)

El panorama económico para el aprovechamiento del guayule es alentador si se logra producir hule a buen precio. Los 2.6 millones de toneladas de guayule factibles de cosechar se rendirían más de 250,000 toneladas de hule natural. (3)

### 2.3 Parthenium Argentatum. Características.

El guayule es esencialmente una planta semidesértica y puede cultivarse en suelos marginales no adecuados para cosechas de productos alimenticios. (3) Su habitat nativo se localiza en una zona de 336,000 Km<sup>2</sup>, ubicada en el norte de México y en la región del Big Bend, Texas. (3)

Se conocen además del guayule cerca de 2000 especies diferentes de plantas capaces de producir hule. Sin embargo, en su mayoría, no son susceptibles de explotación industrial, debido a que el hule se encuentra en cantidades muy reducidas. (6d)

El cultivo del guayule puede ser de importancia inclusive en regiones fuera de sus áreas nativas. Se desarrolla en forma silvestre en los estados de Coahuila, norte de Zacatecas, oeste de Durango, y, Chihuahua. (3)

El arbusto llega a medir 60 cm. de altura y, en condiciones de extrema aridez requiere de 4 a 7 años para alcanzar el tamaño económicamente explotable. Se han encontrado arbustos que llegan a producir hasta el 26% de hule tipo poliisoprenico de alta calidad.

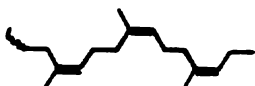
Los contenidos promedio del hule silvestre reportados en México (3) han sido del 10 % (base seca), lo que lo sitúa como el arbusto con mayor capacidad fotosintética para producir hidrocarburos, incluyendo al Hevea Brasiliensis, que produce durante sus 15 ó 20 años de vida no más del 8 % de su peso total en hule.

Los hules de guayule y hevea son virtualmente idénticos co

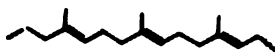
mo lo han demostrado los estudios de espectroscopía de RMP y la resonancia de  $^{13}\text{C}$ .

Para que el hule sea aprovechado industrialmente es muy importante su microestructura, (regularidad en su estructura química), así como el peso molecular (tamaño de la molécula) y su macroestructura (linealidad de las molécula o inclusive gelificación). De estos factores dependen fundamentalmente las propiedades mecánicas del hule. (3)

El hule del guayule es el *cis* 1-4 poliisopreno, sin ningún sustituyente polar y la atracción intermolecular se limita a fuerzas de V. der Waals. Esto se debe a la completa configuración *cis* respecto a la doble ligadura, que impide acomodamientos en zig-zag característicos del estereoisómero *trans* que es la gutapercha altamente cristalina y no elástica.



cis



trans

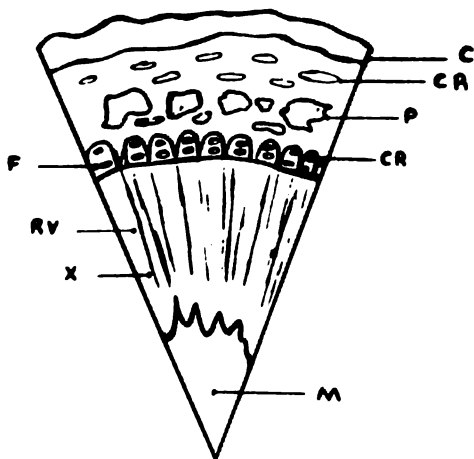
Se ha determinado el peso molecular del hule natural de guayule y se han encontrado valores de 2 a 3 millones.

Con respecto al *Hevea Brasiliensis*, el guayule presenta ciertas ventajas: la estabilidad del hule de guayule es mejor, ya que puede permanecer sintetizado dentro de la planta por muchos años. El arbusto tiene una vida de 30 a

40 años y constituye así una reserva viva en crecimiento.  
(3)

La recolección del hule de Hevea tiene que hacerse cada 3 días y depende de la estación, del día, del mes, etc. Además el hule de guayule es soluble en disolución; propiedad importante en los procesos a los que tiene que ser sometido.

En el guayule, el hule se encuentra en pequeñas partículas (10,000 Å) dentro de células aisladas del parénquima. 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 sólo existen trazas de hule.



C= Corteza	F= Floema	M= Médula
CR= Canal de resina		X= Xilema
RV= Rayos vasculares		P= Parénquima

Además del hule, el guayule produce resinas de valor comercial con las que se pueden elaborar barnices, aceites secantes y otros productos. Los ductos de resina se encuentran distribuidos en todo el arbusto. Las resinas incluyen terpenos como  $\alpha$  y  $\beta$  pinenos, dipenteno y candineno en la fracción volátil. En la fracción no volátil se encuentran terpenoides (partenioides, carotenoides y otros), triglicéridos de ácidos grasos (linoléico, esteárico, palmítico), ácido transcinámico, una cera aún no identificada (p.f. 76°C), poliisopreno de bajo peso molecular y aceites insaturados. Esto representa del 10 al 15 % de la planta, base seca.

El cultivo del guayule con miras a su explotación industrial debe tener en cuenta los requerimientos de crecimiento del guayule, es decir, la temperatura, lluvia y suelo.

La temperatura de crecimiento óptimo es de 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 el guayule no crece a temperaturas menores de -10°C durante el invierno. Un clima en el que las temperaturas del día están dentro del intervalo de crecimiento óptimo, pero que durante las noches son menores, favorecen el buen crecimiento y la acumulación del hule. Altas temperaturas durante el día y la noche ocasionan una baja en la producción de hule. (12)

La lluvia se debe considerar bajo los aspectos de la canti  
dad total y su distribución. Para cultivos de tierras árid  
as, la precipitación anual debe ser sobre unos 230-400  
m.m. Para este cultivo es mejor que tenga lluvia al co-  
mienzo y durante la primera mitad de la estación del creci  
miento, ya que luego tiene un período de sequía de algunas  
semanas antes del invierno. La raíz del guayule puede pe-  
netrar el suelo hasta más de 8 cm, complementada por lar-  
gas raíces fibrosas que llegan a extenderse hasta 3 m late  
ralmente.

Los suelos permeables favorecen el crecimiento del guayule.  
Suelos poco permeables y que tienen cantidades relativamen  
te pequeñas de sales, tales como sulfatos o cloruros solu-  
bles, no son apropiadas para el crecimiento. La planta  
crece en gran variedad de suelos: calcáreos, rocosos,  
etc. (12)

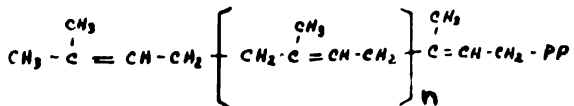
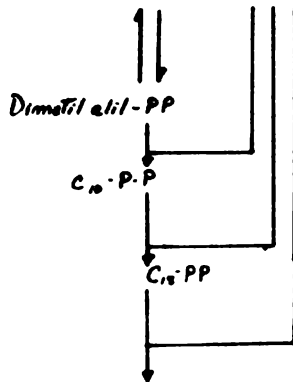
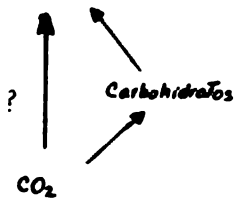
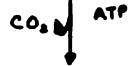
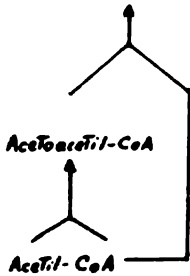
Se han clasificado dos tipos de plantas de guayule por los  
campesinos y éstas son: "macho" y "hembra". La planta --  
"macho" tiene pocas ramas y son más largas que las de la  
"hembra", en la cual, las ramas son mucho más numerosas.  
No se puede confirmar si las diferencias son biotípicas, o  
son debidas a condiciones ambientales; tampoco si existen  
algunas otras diferencias correlacionadas. El color tanto  
de la corteza como de la hoja es otra diferencia caracte-  
rística y los campesinos las distinguen como "el blanco"  
y "el prieto". (6c)

Los métodos de reproducción por retoño pueden ser normales  
o inducidos. Los retoños normales son aquellos que surgen  
espontáneamente sobre las raíces laterales y que permane-  
cen durante algún tiempo en la planta en la que se formaron.

Los retoños inducidos son aquellos que surgen como resultado de una mutilación en el tallo o en las raíces. El número de plantas que emergen como retoños dentro de un área dada es bajo; probablemente con algunas excepciones. En un total de siete estaciones de estudio se encontraron 663 plántulas producidas por semilla y 19 retoños. (6c)

Las semillas de guayule parecen tener un período largo de viabilidad. La apomixis facultativa es más comúnmente involucrada en la producción de semilla en *P. Argentatum* y *P. incanum* que al proceso sexual, sin embargo, ambos ocurren. Se están desarrollando estudios para implementar el cultivo de tejidos como método de reproducción.

LINEA 1



Hule

"La ruta biológica de la síntesis del hule" (10)

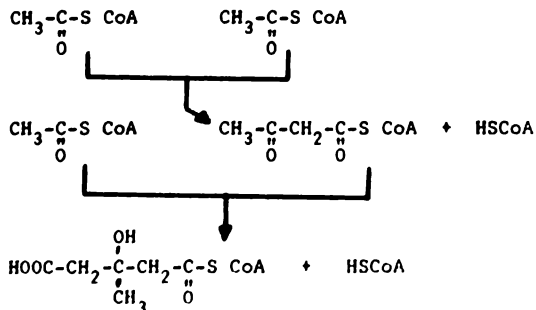


#### 2.4 Biosíntesis del Hule. (Fig. No. 1).

La base principal de la biosíntesis del hule y de varios terpenos proviene de la acetil coenzima A ( $\text{CH}_3\text{-CO-S CoA}$ ) iniciándose con ella el proceso de su biosíntesis.

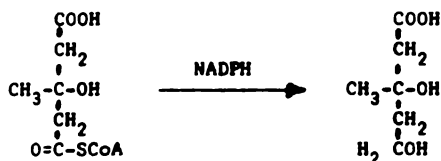
Primero participan dos moléculas de acetil-CoA en una reacción de condensación en la que las dos partes del acetil-tioester (el carbonilo y el metilo) se encuentran activadas y nos dan como producto el aceto acetil-CoA. Esta reacción se cataliza por una tiolasa, enzima que contiene grupo -SH, y es una reacción reversible en la que la CoA libre, es la dirección preferida.

En un segundo paso, el aceto-acetil CoA formado reacciona con otra molécula de acetil-CoA para darnos una sustancia de 6 carbonos, la  $\beta$ -hidroxi- $\beta$ -metil-glutaril CoA que es la precursora del isopreno natural (del cual se derivan las estructuras de varios productos naturales). Esta reacción es irreversible, lo que permite la acumulación del producto.

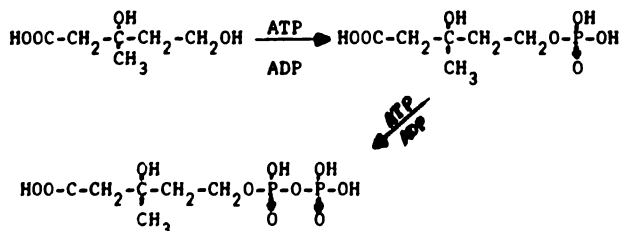


Formación de la  $\beta$ -hidroxi  $\beta$ -metil glutaril-CoA a partir de acetyl-CoA.

El siguiente paso es la reducción de la  $\beta$ -hidroxi- $\beta$ -metil glutaril CoA en presencia de NADPH por la enzima  $\beta$ -OH  $\beta$ -metil glutaril reductasa, dándonos el ácido mevalónico como producto. Esta reacción puede funcionar como control ya que es la primera involucrada directamente en la biosíntesis de poliioprenoides. Es una reacción irreversible.

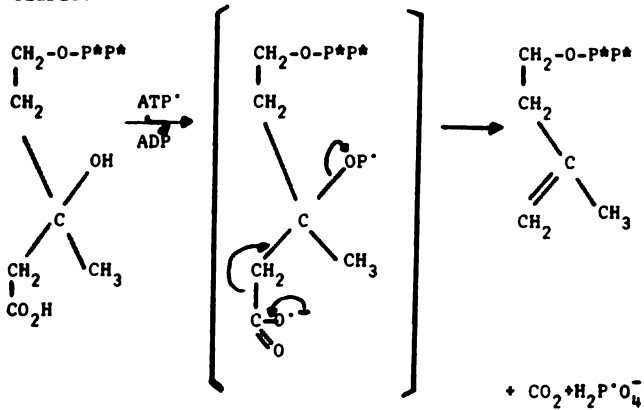


El ácido mevalónico sufre una transformación a  $\Delta^3$ -Isopentenil pirofosfato por medio de una fosforización con ATP pasando a 5-fosfo mevalonato y después a 5 pirofosfo mevalonato.



En este paso actúa una enzima que cataliza coordinadamente la eliminación del carboxilo como  $\text{CO}_2$  y del hidroxilo ter-

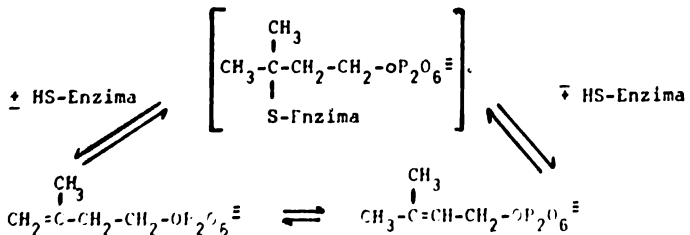
ciario.



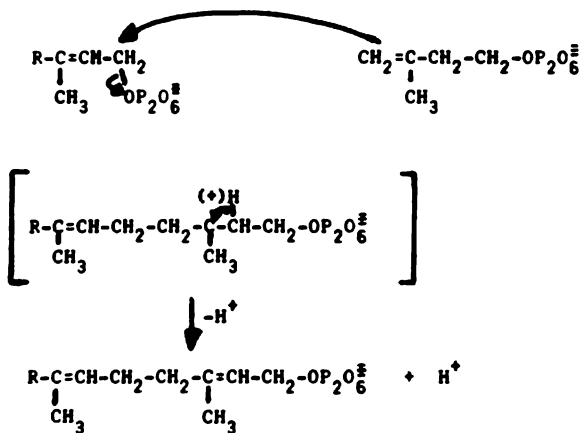
Conversión de ác.-5 Pirofosfomevalónico a ác.  $\Delta^3$ -isopentenilpirofosfórico.

El  $\Delta^3$ -Isopentenil pirofosfato (I.P.P.) se considera como el Isopreno activo.

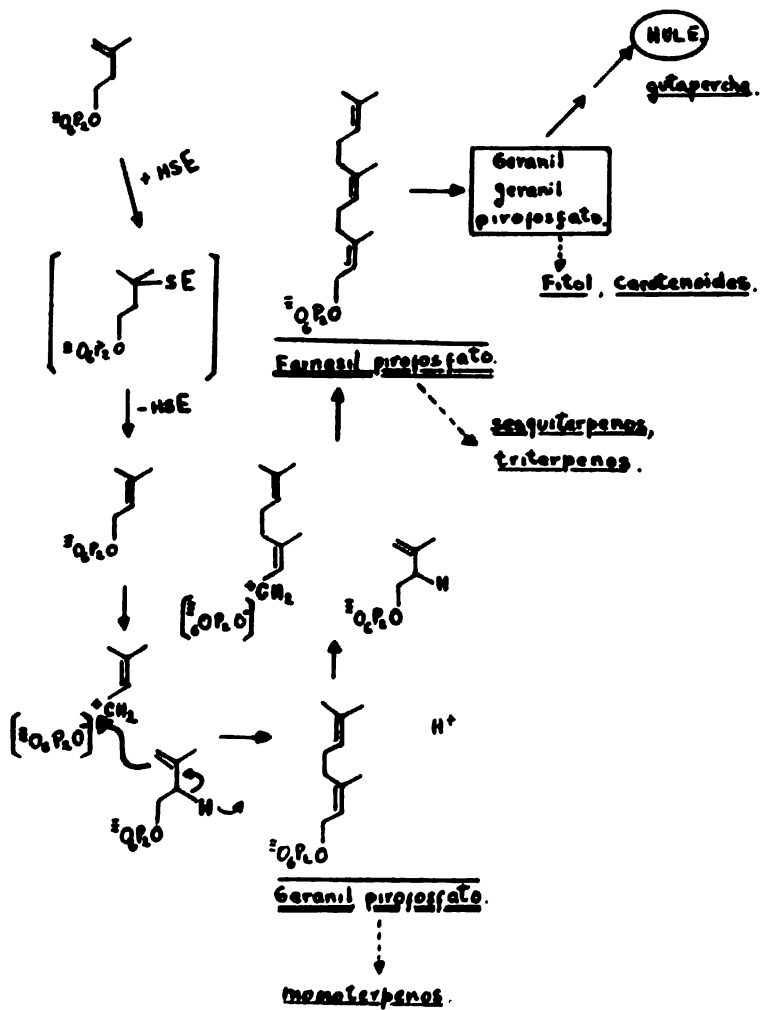
A continuación ocurre una isomerización del (I.P.P.) con el cambio de posición de la doble ligadura dándonos el - dimetil-alil pirofosfato (DMAPP).



El (DMAPP) y el (IPP) sufren la primera condensación para formar el primer monoterpeno; posteriores adiciones de (IPP) al monoterpeno agrandan la cadena para darnos politerpenos.



Mecanismo de elongación de la cadena



De la figura vemos que:

- Por ciclizaciones, rearrreglos y reacciones de oxidación los diferentes monoterpenos pueden formarse a partir del geranil pirofosfato.
- Los sesquiterpenos  $C_{15}$ , el escualeno  $C_{30}$ , triterpenos cíclicos como el colesterol pueden formarse a partir del pirofosfato de farnesilo.
- Finalmente los diterpenos, el fitol y los carotenoides se pueden formar a partir del geranil-geranil pirofosfato.

En el caso de la síntesis del hule hay una reacción de al quilación después de la formación de un polímero de alto peso molecular.

## 2.5 Aplicación de biorreguladores de P. Argentatum Gray.

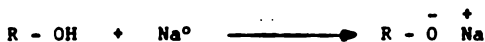
Para el aprovechamiento del guayule como planta productora de hule se han hecho varios estudios como los del mejoramiento de las formas de cultivo, el del proceso de transformación del guayule a hule, el del mejoramiento genético de la planta, etc. El estudio de biorreguladores que aumenten el rendimiento de producción de hule en la planta es necesario para la utilización del recurso.

Con base en las investigaciones sobre biorregulación de la biosíntesis de carotenos (biosíntesis muy parecida a la del hule) efectuados por H. Yokoyama y colaboradores (6f-9, 13-16 y 18) (quienes han trabajado con frutas cítricas, verduras y hongos); y, en trabajos realizados en la DEPg de la Facultad de Química, (4,12) se desarrolló el presente trabajo.

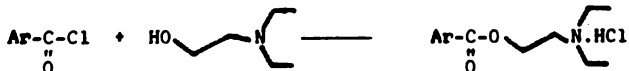
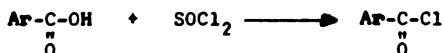
### III. Parte Experimental

Partiendo de alcoholes primarios o secundarios y de la 2 cloroetil-dietilamina, se sintetizaron los éteres lineales y ramificados de este trabajo.

Esquema general de la reacción de formación de éteres (Síntesis de Williamson).



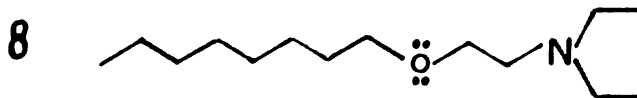
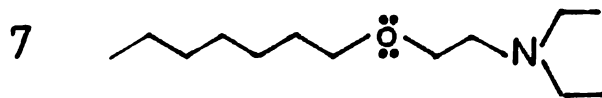
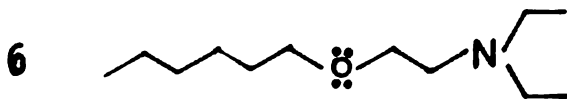
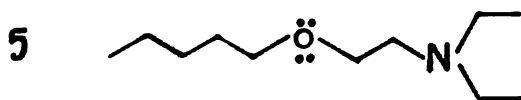
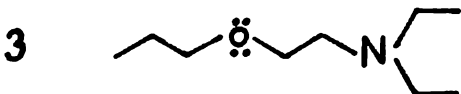
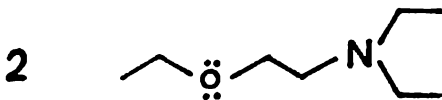
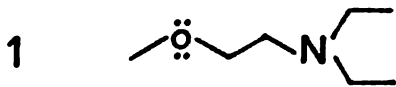
Los ésteres fueron sintetizados usando 2 dietilaminoetanol y cloruros de ácido como materias primas.



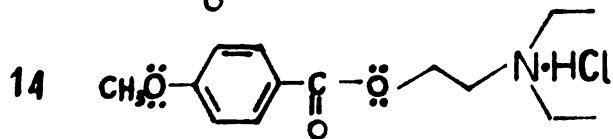
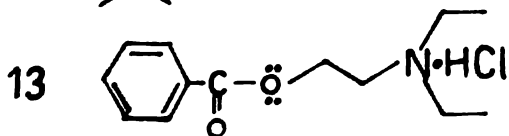
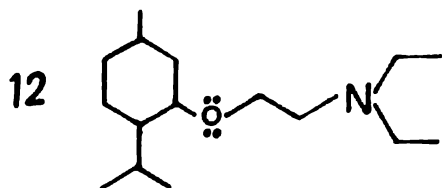
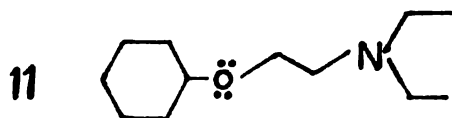
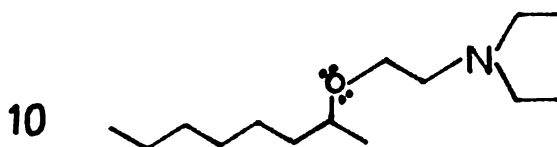
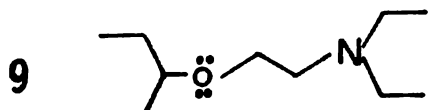
A continuación se presentan las estructuras de los compuestos obtenidos.



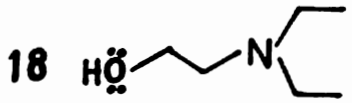
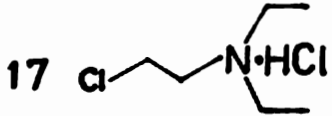
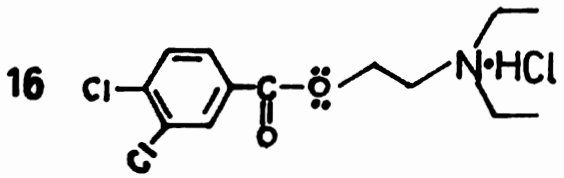
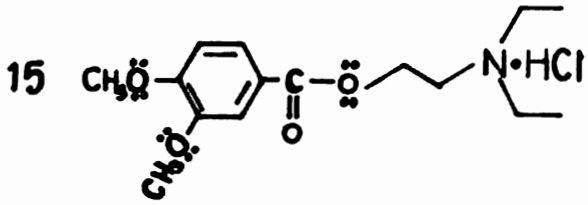
Nº      Compuesto .



Nº      Compuesto.



**Nº    Compuesto.**



### 3.1 Condiciones generales.

Los espectros de Infrarrojo (I.R.) se determinaron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 337, en película los líquidos y, en pastilla de Bromuro de Potasio los sólidos. Las absorciones en I.R. se expresan en  $\text{cm}^{-1}$ .

Los espectros de resonancia magnética protónica (R.M.P.) de las sustancias fueron determinadas en un aparato Varian T-60, utilizando cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) como disolvente. Como referencia se utilizó Tetrametil-Silano (TMS). Los desplazamientos químicos se expresan en partes por millón (ppm). La descripción de los espectros se hizo utilizando las iniciales: s=singulete, d=doblete, t=triplete, c=cuartete y m=multiplete. Las constantes de acoplamiento (J) se dan en ciclos por segundo (cps).

La cromatografía en capa fina para control se hizo utilizando Gel de Sílice GF-254 Merck.

Los puntos de fusión se obtuvieron en un aparato Fischer-John y, se reportaron los valores sin corrección.

### 3.2 Síntesis de las sustancias

#### Preparación de la 2-Metoxi-etil-dietilamina. (1)

Se colocaron cuarenta mililitros de metanol seco en un matraz redondo de 250 ml de tres bocas, provisto de condensador con trampa de humedad, embudo de adición y tapón 24/40. A temperatura ambiente se adicionaron en pequeños trozos 2.67 g (0.11608 moles) de sodio metálico, manteniendo durante la adición una agitación regular, mediante un agitador magnético. Terminada la adición se calentó a reflujo hasta la completa formación del alcóxido. Entonces fue adicionada lentamente la solución de 4 g (0.02324 moles) de clorhidrato de 2-cloro etil-dietilamina en 40 ml de metanol seco. La adición de esta solución fue muy lenta (16 hrs.). Al finalizar la adición se prolongó el calentamiento 15 min. Se filtró el precipitado, se lavó el producto crudo con agua y se extrajo con éter. Se evaporó el éter y se destiló a presión normal (586 mmHg) con columna de fraccionamiento. Se obtuvieron 1.9778 (0.01509 moles) g, de producto p. eb. 81-87°C con un rendimiento de 64.9 %.

La caracterización del producto por su espectro de I.R. muestra las siguientes bandas: 2820-2980 (v, C-H alifático). 1070 (v, C-O-C).

RMP: 3.35 (t, J=6, 2H  $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ ); 3.3 (s,  $\text{CH}_3\text{-O}$ ); 2.6 (m, 6H,  $\text{-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ); 1.0 (t, J=6, 6H,  $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-CH}_2\text{-}$ ).

La formación de los otros éteres se llevó a cabo mediante una técnica similar utilizando el mismo equipo.

### Síntesis de la 2-etoxietil-dietilamina. (2)

Se colocaron 2.72 g de sodio metálico (0.118 moles) en 40 ml de etanol seco. Cuando se formó el alcóxido se adicionaron 4.01 g (0.023 moles) del clorhidrato de la 2-cloroetil-dietilamina. La adición fue muy lenta efectuándose en 16 hrs, prolongándose el calentamiento 20 min después de la adición. Se enfrió la mezcla de reacción y se dejó reposar para decantar el producto crudo de las sales que precipitaron. Se avaporó el exceso de etanol y el producto crudo se disolvió en agua y se extrajo con éter. El extracto etéreo se destiló a presión atmosférica (586 mmHg), obteniéndose el producto de p. eb. 89-90°C, 1.6221 g (0.0118 moles) con un rendimiento de 48.6 %.

I.R. 2980, 2940, 2870 y 2810 f (v, C-H) saturado; 1110 y 1170 f (v, C-O).

RMP: 3.4 (m, 4H,  $-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{O}$ ); 2.5 (m, 6H,  $\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$ ); 1 (m, 9H,  $\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_3$  y  $\text{OCH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).

### Síntesis de la 2-propoxi-etil-dietilamina. (3).

Se colocaron 2.6726 g (0.1162 moles) de sodio metálico en 40 ml de n-propanol, calentando a reflujo hasta la completa formación del alcóxido. Entonces se adicionaron 2 g (0.01162 moles) del clorhidrato de la 2 cloroetil-dietilamina disueltos en 20 ml de n-propanol. La adición fue hecha en 7 horas, al término de la cual se prolongó el calentamiento 15 min. más. Al enfriar la mezcla a temperatura ambiente se filtró el precipitado. El filtrado fue

disuelto en agua y extraído con cloroformo; se juntaron los extractos, se secaron sobre sulfato de sodio anhidro, y se evaporó el disolvente para la destilación del producto fué usado un aparato de destilación tipo Hickman conectado a la línea de vacío p. eb. 95°C. 1.1689 g (0.00735 moles). Rend. 63.26 %.

IR. 3300 d (v, OH); 2980 f, 2940 (v, CH<sub>3</sub>); 2880 f, 2800 f (v, CH<sub>2</sub> alifático); 1140 f (v, C-O éter).

RMP: 3.55 (t, J=4.5, 2H, NCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O); 3.4 (t, J=6, 2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O); 2.65 (t, J=6, 2H, OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N); 2.60 (c, J=7.5, 4H, H-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 1.60 (m, 2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O); 1.06 (t, J=7, 6H, NCH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 0.92 (t, J=7.5, 3H, OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)

#### Síntesis de la 2-butoxi etil-dietilamina. (4)

Sobre 40 ml de n-butanol se colocaron 2.3 g (0.10 moles) de sodio metálico, dejándose reaccionar a reflujo y con --agitación hasta la completa formación del alcóxido. Entonces, fueron agregados en un lapso de 16 hrs, 3.442 g del clorhidrato de la 2-cloroetil-dietilamina (0.0199 moles). Después de enfriar la mezcla de reacción a temperatura ambiente, se disolvió en agua y se separó la fase orgánica; las aguas de lavado se saturaron con cloruro de sodio y extrajeron con cloroformo juntando los extractos con la fase orgánica. Se secó con sulfato de sodio anhidro y se destiló la mezcla obteniéndose 2.1552 g (0.0124 moles) de producto con un rendimiento de 62.28 %.

I.R. 2980 f, 2940 f, (v, CH<sub>3</sub>); 2880 f (v, CH<sub>2</sub> alifático)  
1120 f, 1070 f (v, C-O éter).

RMP: 3.45 (t, J=5, 2H, NCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O); 3.37 (t, J=5, 2H,  
R-CH<sub>2</sub>-O); 2.58 (t, 2H, OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N); 2.52 (c, 4H,  
CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-N); 1.46 (m, 4H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O); 1.00 (m,  
9H, 3-CH<sub>3</sub>).

### Síntesis de la 2-pentoxi etil-dietilamina. (5)

Mediante una técnica similar a la de las reacciones anteriores, se pusieron a reaccionar en 40 ml de n-pentanol - - 2.6723 g de sodio metálico (0.1162 moles). Formado el alcóxido se adicionó la solución del clorhidrato de la 2-cloro etil-dietilamina 2 g (0.01162 moles) en 20 ml de n-pentanol. La destilación se hizo con un microdestilador de Hickman a presión reducida. Se obtuvieron 0.5022 g (0.00268 moles) de producto p. eb. 100°C/20 mmHg con un rendimiento de 23.11 %.

IR. 3400 d (v, OH); 2960 f, 2930 f (v, CH<sub>3</sub>); 2860 f,  
2800 f (v, CH<sub>2</sub> alifático); 1110, 1050 f (v, C-O éter)

RMP: 3.5 (t, J=6, 2H, NCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O); 3.41 (t, J=6, 2H, O-  
CH<sub>2</sub>-R); 2.63 (t, J=7, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N); 2.57 (c,  
J=7, 4HCH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-N); 1.5 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>-); 1.00 (m, 9H,  
-CH<sub>3</sub>).



### Síntesis de la n-hexil 2-oxietil-dietilamina. (6)

Análogamente a las reacciones anteriores, primero se formó el alcóxido al poner a reaccionar 2.3 g (0.01 moles) de Na<sup>o</sup> con 40 ml de n-hexanol y posteriormente se adicionó una solución de 3.442 g (0.0199 moles) del clorhidrato de la 2-cloro trietilamina disuelta en n-hexanol durante un tiempo de 16 hrs y prolongando el calentamiento 20 min después de la adición. La purificación del compuesto (lavado con agua, extracción de las aguas, secado de la fase orgánica y destilación a presión reducida) dio: 3.8911 g - (0.01935 moles) de producto p.eb. 85-86°C a 6 mmHg con un rendimiento de 96.79 %.

I.R.: 2990 f, 2950 f (v, -CH<sub>3</sub>); 2880 f, 2810 f (v, CH<sub>2</sub> alifático); 1120 f, 1060 f (v, C-O éter).

RMP: 3.48 (t, J=6, 2H, NCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O); 3.38 (t, J=6, 2H, R-CH<sub>2</sub>-O); 2.63 (t, J=4.5, 2H OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N); 2.56 (c, J=7, 4H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-N); 1.29 (m, 8H, 4-CH<sub>2</sub>); 1.00 (t, J=7.5, 6H, 2NCH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 0.87 (m, 3H, R-CH<sub>3</sub>).

### Síntesis de la n-heptil 2-oxi etil-trietilamina. (7)

Asimismo 2.6726 g (0.1162 moles) de Na<sup>o</sup> se pusieron a reaccionar en 40 ml de n-heptanol y, formado el alcóxido se adicionó a temperatura ambiente en 16 hrs 2 g (0.01162 moles) del clorhidrato de la 2-cloroetil-dietilamina disuelta en 40 ml de n-heptanol caliente. Terminada la adición se calentó la mezcla de reacción a reflujo durante 15 min. La purificación del compuesto, usando la técnica descrita

anteriormente, dio: 1.2043 g (0.0056 moles) de producto p.eb. 80°C a 12 mmHg con un rendimiento de 48.2 %.

I.R. 3400 d (v, OH); 2968 f, 2920 f (v, -CH); 2860 f, 2800 m (v, CH<sub>2</sub> alifático); 1120, 1060 f (C-O éter); 720 más de 4 (CH<sub>2</sub>).

RMP: 3.46 (t, J=6, 2H, NCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O); 3.36 (t, J=6, 2H, R-CH<sub>2</sub>-O); 2.64 (t, J=6, 2H, OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N); 2.58 (c, J=7.5 CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-N); 1.25 (m, 12H, 6-CH<sub>2</sub>-); 1.00 (m, 9H, 3-CH<sub>3</sub>).

#### Síntesis de Octil-oxo-etil-trietilamina. (8)

Se colocaron 40 ml de alcohol n-octílico en el matraz de reacción y, se le adicionaron en pequeños trozos 2.6726 g (0.1162 moles) de sodio metálico. Se calentó la mezcla de reacción hasta la completa formación del alcóxido correspondiente. En un embudo de adición provisto de manta de calentamiento, para permitir la disolución, se colocaron 2 g (0.01162 moles) del clorhidrato del cloruro de la trietilamina disueltos en 40 ml de n-octanol caliente, y, se adicionaron lentamente durante 16 hrs, prolongando el calentamiento 15 min, después de terminada la adición. Se dejó enfriar la mezcla y después de darle un lavado con agua, se eliminó por destilación el alcohol en exceso. Se obtuvieron 0.8894 g (0.00388 moles) con un rendimiento de 33.42 %. P.e.b. 110°C a 1.3 mmHg.

I.R. 3400 d (v, -OH); 2960 f, 2900 f (v, -CH<sub>3</sub>); 2830 f, 2780 f (CH<sub>2</sub> alifático); 1100 f, 1050 m (C-O éter).

RMP: 3.45 (t, J=6, 2H, NCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O); 3.36 (t, J=6, 2H, R-CH<sub>2</sub>-O); 2.60 (t, J=6, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N); 2.52 (c, J=7, 4H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-N); 1.30 (señal ancha, 12 H, -CH<sub>2</sub>-); 0.95 (m, 9H, 3-CH<sub>3</sub>).

### Síntesis de la 2 butoxi-2etil-dietilamina. (9)

Sobre 40 ml de 2-butanol se pusieron 2.67 g de Na<sup>o</sup> (0.1162 moles) y, formado el alcóxido se agregó una solución de 4 g (0.0232 moles) del clorhidrato de la 2-cloro etil-dietilamina disuelta en 2-butanol. La adición se hizo en caliente, manteniendo un reflujo de media hora después de terminada la adición. La destilación a presión atmosférica (586 mmHg) de la mezcla de reacción lavada y extraída previamente dejó en el residuo el producto con un p. eb. mayor de 92°C. Se obtuvieron 3.818 g (0.022 moles) de producto, con un rendimiento de 94.9 %.

IR. 3400 d, (v, OH); 2980 f, 2960 f (v, -CH<sub>3</sub>); 2880 f, 2810 f, (v, CH<sub>2</sub> alifático); 1090 m, 1070 m (v, C-O éter

RMP: 3.4 (m, 3H, R<sub>2</sub>-CH-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N); 2.6 (t, J=6, 2H, OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N); 2.52 (c, J=8, 4H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-N); 1.43 (m, 2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CHO); 0.98 (m, 12H, 4-CH<sub>3</sub>)  

$$\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

### Síntesis de la sec-octil-oxi-2-etil-dietilamina. (10)

Sobre 40 ml de alcohol sec-octílico, se colocaron 2.67 g (0.1162 moles) de sodio metálico, calentando la mezcla de

reacción hasta la completa formación del alcóxico. Se agregaron 4 g (0.0232 moles) del clorhidrato de la 2-cloro etil dietilamina disuelta en 40 ml de alcohol sec-octílico caliente, para lo cual se puso una manta de calentamiento al embudo de adición. La adición se hizo en 6 hrs. La purificación de la mezcla dio 3.0164 g (0.01317 moles) del producto p. eb. 93-97°C, 1.5 mmHg, con un rendimiento de 56.67 %.


I.R. (máx); 2980 f, 2930 f (v, -CH<sub>3</sub>); 2860 f, 2800 m (v, CH<sub>2</sub> alifático); 1070 m (v, C-O éter).

RMP: 3.42 (t, J=6, 2H, NCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O); 3.40 (m, 1H, R-CH-O); 2.59 (t, J=4, 2H, OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N); 2.52 (c, J=7.5, 4H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-N); 1.28 (m, 10H, 5-CH<sub>2</sub>); 1.00 (m, 12H, 4-CH<sub>3</sub>).

#### Síntesis de la ciclohexil-2-oxo etil-dietilamina. (11)

En esta síntesis se utilizaron 40 ml de ciclohexanol para formar el alcóxico con 2.7 g (0.1162 moles) de Na<sup>o</sup>, 4 g (0.0232 moles) del clorhidrato de la 2-cloro-trietilamina se le adicionaron a éste, disueltos en 60 ml de ciclohexanol caliente, utilizando para tal efecto una manta de calentamiento alrededor del embudo de adición. El tiempo de la adición fue de 6 hrs y se prolongó el calentamiento 20 min más. Después de la purificación normal, descrita anteriormente, se obtuvieron 3.3531 g (0.0168 moles) del producto con un p. eb. de 97-108°C a 4 mmHg. Con un rendimiento de 72.5 %.

IP. máx (cm<sup>-1</sup>); 3400 d (OH); 2950 f, 2910 f (v, CH<sub>3</sub>); 2840 f, 2780 f (v, CH<sub>2</sub> alifático); 1100 f, 1070 f (v, C-O éter).

RMP: 3.32 (t, J=6, 2H, NCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O); 3.12 (m, 1H, R<sub>2</sub>-CH-O); 2.45 (c, J=7.5, 4H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-N); 1.70 (m, 6H, NCH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 0.90 (m, 10H, ).

Síntesis de la 2-isopropil-5-metil-ciclohexan-1-oxi-2-etil dietilamina. (12).

6 g de mentol, disueltos en benceno seco se pusieron a reaccionar con 0.575 g (0.025 moles) de Na<sup>o</sup> hasta la completa formación del alcóxido. Se adicionaron lentamente, en 6 hrs, 0.8605 g (0.0049 moles) del clorhidrato de la 2-cloro etil dietilamina en suspensión con benceno seco y 1 g de mentol. Se calentó la mezcla de reacción a reflujo durante media hora y se dejó con agitación durante 48 hrs. La mezcla de reacción fue lavada con agua y después con HCl al 5 %, separando la fase orgánica y neutralizando con NaOH al 10 % la fase acuosa, saturándola con NaCl y extrayéndola con CHCl<sub>3</sub>. Los extractos juntos se secaron sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro y se evaporó el solvente. El aceite resultante se colocó en un aparato de sublimación al vacfo, provisto con un dedo frío, sobre el cual se depositaron los cristales del producto. Se recolectaron 0.1149 g (0.00045 moles) de producto, con un rendimiento del 9 %, a una temperatura de 113°C, y una presión de 12 mmHg.

RMP: 4.1 (m, 1H, CH-O-CH<sub>2</sub>); 3.7 (m, 2H, CH-O-CH<sub>2</sub>); 3.15 (m, 6H, CH<sub>2</sub>-N-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-); 2.05 (m, 3H, -CH<sub>2</sub>-CH-O-CH); 1.35 (m, 6H, Me<sub>2</sub>-CH-CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH-Me-CH<sub>2</sub>-); 0.8 (m, 15H, 5-CH<sub>3</sub>).

### Síntesis del benzoato de dietilaminoetilo. (13)\*

Se colocaron 5.256 ml (0.0452 moles) de cloruro de benzoi-  
lo disueltos en benceno seco. Por medio de un embudo de  
adición se agregaron en un tiempo de 15 min, 5.3 g (0.452  
moles) de 2-dietilamino etanol disuelto en benceno. Termi-  
nada la adición, se calentó a reflujo una hora. Se en-  
frió la reacción a temperatura ambiente y se filtró el pro-  
ducto crudo, recristalizándolo de acetato de etilo-cloro-  
formo; se obtuvieron 6.81 g (0.0308 moles) de producto, con  
un rendimiento de 58.47 %, p.f. 114-115°C.

I.R. 2550 f, (v, NHCl); 1730 f (v, C=O); 1260, 1110, 1020  
m (v, -C-O); 1170 m (v, -C-N-).

RMP: 7.1-7.9 (m, 5H, Ar); 4.73 (t, J=5, 2H, -CH<sub>2</sub>-O-);  
3.25 (m, 6H, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N); 1.37 (t, J=7.0, 6H, 2CH<sub>3</sub>).

\*Referencia (12).

### Síntesis del p-metoxibenzoato de dietilaminoetilo. (14)

Disueltos los 60 ml de cloroformo, se pusieron 5 g de ác.  
anfísico y se le agregaron por un embudo de adición 7.2  
ml de cloruro de tionilo (d=1.63, 0.0986 moles) en un - -  
tiempo de 15 min. Se calentó a reflujo durante 4 horas  
y, enfriada la reacción a temperatura ambiente, se evapo-  
ró el solvente en el rotavapor; adicionando más cloroformo  
y evaporándolo varias veces hasta eliminar los gases  
de HCl y SO<sub>2</sub> que se desprenden de la reacción.

Inmediatamente se colocó el cloruro de ácido en el matraz de reacción y se le adicionaron a temperatura ambiente 4.36 ml de trietilamino-etanol (0.0328 moles,  $d = 0.884$ ) usando hexano como disolvente. Al terminar la adición se calentó la reacción por 15 min, se enfrió y se filtró el producto crudo. La recrystalización de cloroformo-acetato de etilo, dio 2.6535 g (0.00922 moles) de producto con un rendimiento de 29.24 % y un p.f. de 144°C.

I.R. 3400 d (v, OH); 2960, 2920 f, 2720 f (v, CH alifático); 2650 f (v, NHCl); 1710 f (v, C=O); 1260 f, 1110, 1020 m (v, -C-O); 1170 f (v, -C-N-).

RMP: 7.92 (d, J=9, 2H, O-Ar-CO<sub>2</sub>-R); 6.92 (d, J=9, 2H, O-Ar-OCH<sub>3</sub>); 4.8 (t, J=4.5, 2H, R-CO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N); 3.82 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 3.43 (t, J=6, 2H, OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N); 3.23 (c, J=7, 4H, N CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 1.42 (t, J=7.5, 6H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

#### Síntesis del 3,4-dimetoxibenzoato de dietilaminoetilo. (15)

Este compuesto se preparó por la técnica descrita en (12). Se partió de 18.2 g (0.12 moles) de vainillina, que fue metilada con sulfato de dimetilo para obtener 17.65 g (0.1063 moles), del 3-4 dimetoxibenzaldehído, con un rendimiento de 88.8 %, con un p.f. de 44°C. Se tomaron 17 g del aldehído (0.1024 moles) y se oxidaron el ácido verátrico, obteniéndose 13 g (0.07142 moles) con un rendimiento de 69.77 %. p.f. 175°C. Del ác. verátrico se tomaron 10 g (0.0549 moles), para formar el cloruro de ácido co-

respondiente en la presencia de cloruro de tionilo. Se obtuvieron 10.57 g (0.05245 moles) del cloruro de ácido, con un rendimiento de 95.94 %. Del cloruro de ácido se tomaron 7.9 g (0.0394 moles), poniéndolos a reaccionar con 4.68 g (0.039 moles) de 2-dietilamino etanol que, tras la purificación por recristalización, dio: 12.33 g (0.03883 moles), con un rendimiento de 98.56 %. p.f. 165-166°C.

I.R. 2650 f (v, NHCl); 1730 f (v, C=O); 1280 m, 1030 m, (v, -C-O-); 1120 m (v, -C-N); 870 m, 750 m (v, sust. 1, 2, 4).

RMP: 7.8-6.8 (m, 3H, Ar-); 4.88 (t, J=5, 2H, -CH<sub>2</sub>-O-); 4.0 (s, 6H, 2CH<sub>3</sub>O-); 3.42 (m, 6H, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>); 1.52 (t, J=7, 6H, 2CH<sub>3</sub>-).

### Síntesis del 3,4 diclorobenzoato de dietilaminoetilo. (16)

Partiendo de 10 g de 3,4-diclorobenzaldehído (0.05714 moles), se obtuvieron por oxidación con permanganato de potasio 6.6 g (0.03473 moles) del ácido 3,4-dicloro benzóico con un rendimiento del 60.79 %. Se tomaron 5.76 g del ácido (0.03015 moles), para formar el cloruro del ácido con cloruro de tionilo. Se obtuvieron por destilación a presión reducida 3.82 g del cloruro del ácido a 96°C y a 0.7 mmHg. El rendimiento de la reacción fue de 60.14 %. Inmediatamente se puso a reaccionar todo el cloruro de ácido con el 2-dietilaminoetanol para dar 5.73 g de producto recristalizado (0.0175 moles) con un rendimiento de 96.25 %. p.f. 175°C.

Referencia (12).



I.R. 2620 f (v, NHC1); 1730 f (v, C=O); 1270 m, 1245 m (v, -C-O); 1150 m (v, -C-N); 840 m, 800 m (v, sust. 1,2,4).

RMP: 8.1-7.2 (m, 3H, Ar-); 4.87 (t, J=5, 2H, -CH<sub>2</sub>-O-) 3.32 (m, 6H, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>); 1.45 (t, J=7, 6H, 2 CH<sub>3</sub>-).

### 3.3 Pruebas biológicas.

Las plantas de guayule sobre las que se realizaron los bioensayos para la determinación de la cantidad de hule producida, fueron proporcionadas por el Centro de Investigación de Química Aplicada (CIQA) de Saltillo, Coahuila. Se trasladaron al invernadero de la Facultad de Química en Ciudad Universitaria, y ahí permanecieron durante cuatro meses antes de la aplicación de los compuestos.

Las plantas fueron regadas cada tres días y se mantuvieron en la misma tierra en que fueron traídas. No se sabe con exactitud la edad que tenían, Nota (3), no obstante presentaban características similares; su peso seco estaba entre 4 y 7 gramos, su altura entre 40 y 50 cm. Contaban en -- promedio 36 % de tejido joven y 64 % de tejido viejo correspondiente al tallo y a las raíces.

#### Aplicación de las sustancias.

La aplicación de los compuestos sobre las plantas se realizó por aspersión de soluciones preparadas de la manera siguiente:

0.2 g de Tween 60 (agente humectante) se disolvieron en 115 ml de una solución de agua-acetona (7:3). De cada sustancia sintetizada se pusieron  $6.25 \times 10^{-4}$  moles en 7.5 ml de la solución anterior y se completó el volumen a 25 ml con agua, obteniéndose así una solución de 5000 ppm. De esta solución se tomaron 2.5 ml y se completó el volumen a 25 ml con agua, para obtener una solución de 500 ppm.

Dos plantas se asperjieron a una concentración de 5000 ppm. y dos plantas a 500 ppm de cada compuesto. Tres semanas después, se extrajo el hule del primer lote de plantas para evaluar su efecto. Debido a que se obtuvieron algunos resultados no homogéneos, tabla (1), se volvió a aplicar una solución de 5000 ppm al lote de plantas que se le había aplicado solamente 500 ppm. Se esperaron otras dos semanas más antes de la cosecha de este segundo lote de plantas. Finalmente se realizaron las extracciones.

#### Método de extracción.

Para el primer lote, las plantas se sacaron de la tierra procurando conservar la mayor parte de las raíces. Fueron lavadas con abundante agua y se les quitaron las hojas; se pusieron a secar, partidas en trozos, a 60°C en estufa de vacío durante 24 horas. Se molieron para obtener un tamaño de partícula pequeña, y, se volvieron a meter a la estufa de vacío unas horas más hasta peso constante y, se extrajeron: primero tres veces con 50 ml de agua, luego otras tres veces con 40 ml de acetona, y finalmente en equipos Soxhlet con diclorometano durante 6 horas continuas. Se evaporó el diclorometano a sequedad y se pesó la cantidad de hule.

El tratamiento del segundo lote de plantas fue similar al primero, excepto que el tejido de cada planta se separó en tejido joven y tejido viejo, de las ramas y el tallo y las raíces respectivamente. El objetivo fue conocer el porcentaje de incremento en cada uno de los tejidos.

#### **IV. RESULTADOS**

TABLA No. 1

Compuesto No.	% de Hule base seca				Promedio total
	Lote 1*		Lote 2**		
	a	b	c	d	
1	1.85	3.31	2.78	3.87	2.95
2	1.89	4.20	6.16	4.68	4.23
3	2.65	4.16	3.64	2.47	3.23
4	2.57	2.37	3.84	3.58	3.09
5	1.52	3.49	4.58	3.48	3.27
6	3.12	2.71	3.40	3.53	3.42
7	1.96	3.32	3.80	2.08	2.79
8	1.64	0.90	3.32	1.27	1.78
9	1.59	3.59	3.17	2.13	2.62
10	3.40	2.17	1.92	1.91	2.35
11	1.09	1.77	2.16	2.44	1.87
12	2.87	2.20	2.86	2.63	2.64
13	1.31	3.72	3.65	2.97	2.91
14	2.02	2.96	3.84	5.45	3.61
15	1.82	3.62	4.41	3.83	3.42
16	3.28	1.94	2.40	5.34	2.74
17	1.60	4.73	----	----	3.17
18***	2.81	1.06	----	---	1.94

Control	% Hule base seca		Promedio
H <sub>2</sub> O	a) 2.32	b) 1.92	2.12

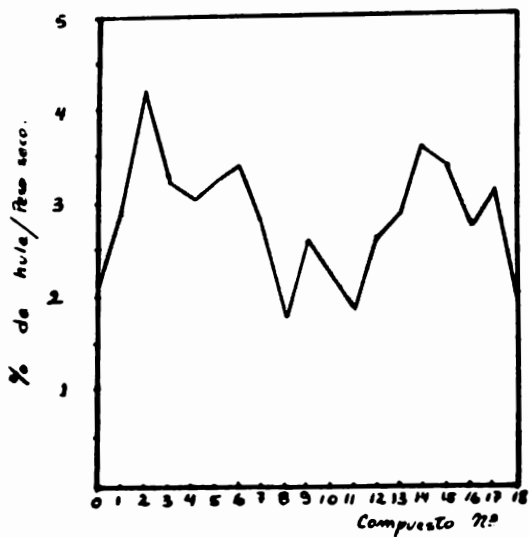
\*Lote 1. La aplicación fue de 5000 ppm.

\*\*Lote 2. La aplicación total fue de 5500 ppm. El valor representa el promedio de tejido nuevo y tejido viejo.

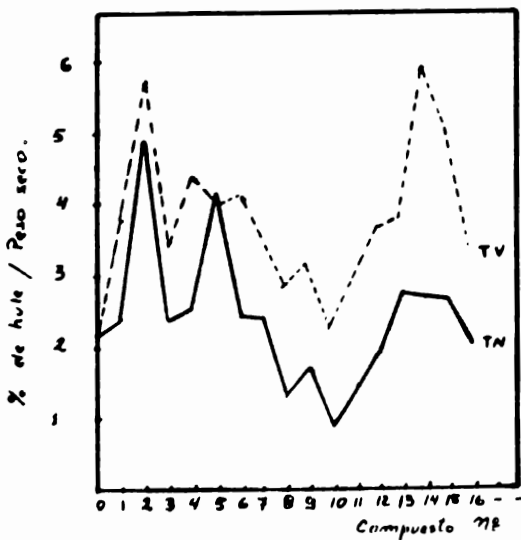
\*\*\*Los valores de la sustancia 18 pueden ser tomados como control pues se ha demostrado con anterioridad que no presenta actividad. (18).

TABLA No. 2

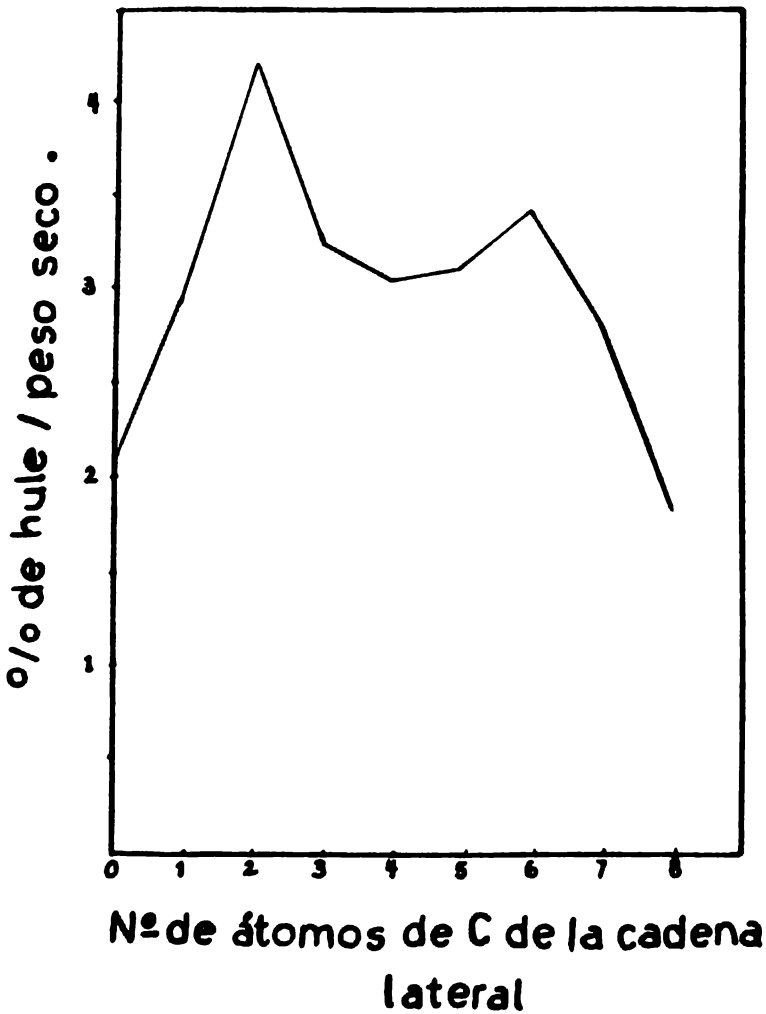
Compuesto No.	Promedio del % de hule en tejidos nuevos c+d/2	Promedio del % de hule en tejidos viejos c+d/2
1	2.35	3.74
2	4.82	5.74
3	2.31	3.26
4	2.36	4.42
5	4.11	3.99
6	2.31	4.17
7	2.29	3.52
8	1.37	2.76
9	1.69	3.18
10	0.81	2.30
11	1.42	2.86
12	1.83	3.53
13	2.69	3.70
14	2.67	5.87
15	2.52	5.13
16	1.96	3.42



Gráfica No. 1  
Hule total.



Gráfica No. 2  
TV = Tejido viejo  
TN = Tejido nuevo





## V. Discusión.

### 5.1 De la síntesis de los compuestos.

Los rendimientos de la síntesis de éteres de trietilamina fueron bajos; un examen de las condiciones de reacción muestra que se usó un exceso de alcóxido sobre el cual se adicionaba lentamente el clorhidrato de la 2-cloro-etil dietilamina. El motivo de usar estas condiciones fue el de evitar la polimerización de la amina reacción que ocurría al usar la relación mol a mol.

### 5.2 Del bajo contenido de hule.

El contenido de hule en los controles fue muy bajo (2.12 % promedio, base seca) si lo comparamos con el 10% reportado para plantas silvestres sin tratamiento. Hay varias razones para explicar este bajo porcentaje; una de ellas es que existen diversas variedades de guayule cuyo contenido de hule es menor al promedio. Probablemente, el lote de plantas que se trataron, pertenecía a una de estas variedades. Ha sido reportado que la planta de guayule se puede mejorar genéticamente, existiendo plantas individuales con números de cromosomas  $2n=36$ ,  $2n=54$ ,  $2n=72$  ó más. Los tipos de guayule  $2n=36$  son completamente sexuales y se reproducen 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 apomicticos. (12).

Otro factor que interviene en la cantidad de hule en la planta es la época del año. Bonner (2) ha publicado que en primavera y verano se acumula muy lentamente, mientras que 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. El crecimiento y acumulación de hule en el guayule se ve influenciada positivamente por la alta intensidad de luz incidente sobre él.

Las pruebas biológicas se realizaron a finales del verano y hubo fuertes lluvias que mantuvieron húmedo el ambiente. Para el cultivo del guayule se recomienda que tenga un período de sequía de algunas semanas antes del invierno, durante el cual, la planta aletarga sus funciones y se acumula hule.

No obstante el bajo contenido de hule de las plantas sin tratamiento que sirvieron de controles, y de las tratadas con compuestos de poca actividad, el conjunto de plantas permitió obtener resultados significativos.

### 5.3 De los resultados.

La observación de la gráfica No. 1 muestra que a excepción de los compuestos 8, 10 y 11, todos aumentaron el b.s. de hule con respecto a los controles, con diferente magnitud en la respuesta.

Al ir aumentando el tamaño de la cadena lateral de los

éteres lineales (compuestos 1-8) hubo variación en la actividad (vease gráfica No. 3). El éter con cadena lateral  $C_2$  fue el compuesto más efectivo de todos, mientras que el  $C_8$  no tuvo actividad.

Después de  $C_2$  hubo un fuerte descenso en la actividad con  $C_3$  y  $C_4$ ; volvió a haber incremento con  $C_5$ , hubo un máximo con  $C_6$  decreciendo nuevamente con  $C_7$  y  $C_8$ .

Se debe hacer notar que cada valor de la gráfica representa el promedio aritmético de los lotes 1 y 2 (Tabla 1), en los que hubo desviaciones considerables entre el valor más alto y el más bajo. Eliminando estos dos valores y sacando un nuevo promedio de los dos restantes, se elimina el máximo de  $C_6$  y se observa un descenso casi lineal desde  $C_2$  hasta  $C_8$  con excepción de los  $C_3$  y  $C_4$  (valores que sería deseable volver a repetir).

En la gráfica No. 2 correspondiente al lote 2 en tejido viejo también se ve el descenso continuo desde  $C_2$ .

Al aumentar el tamaño de la cadena lateral se modificó la lipofilicidad del compuesto. Esta propiedad está relacionada con la penetrabilidad del compuesto a través de las membranas que tiene que atravesar antes de llegar al sitio de acción. Para biorreguladores de carotenos aplicados en frutas cítricas se ha encontrado que el valor óptimo del logaritmo del coeficiente de partición está entre 3.5 y 4.5 (calculado según las constantes de Hansch). (14 y 9).

El éter con cadena lateral  $C_8$  es poco polar y muy lipofí-

lico y tal vez por este motivo no tuvo efecto. El compuesto de cadena C<sub>1</sub> no fue muy activo probablemente por ser muy polar y muy volátil.

De los éteres ramificados 9 y 10 se puede decir que su actividad fue menor que la de sus análogos no ramificados 3 y 8 (vease gráfica No. 2 TN y TV).

El compuesto 12 no fue muy efectivo tal vez debido a que se aplicó solamente a concentración muy baja por carecer de una cantidad suficiente. No obstante se ve en las gráficas que tuvo mejor actividad que el No. 11.

Del grupo de los ésteres, tres de ellos ya habían sido evaluados con anterioridad:(12) los compuestos 13, 15 y 16, y se vió que tuvieron una actividad similar al repetir el experimento.

Dentro del mismo grupo de ésteres también se sintetizó y evaluó el compuesto 14, que resultó de mayor actividad; tal vez debido a que tenga una mayor interacción con el centro activo y por sus características electrónicas con el grupo metoxi en la posición para.

Los ésteres 13, 15 y 16 se han probado también como bio-reguladores en la biosíntesis de diosgenina en barbasco (4) y el compuesto 15 presentó muy buena actividad. El éster 14 se ha probado en la biorregulación de síntesis de carotenos (15) y también tuvo buena actividad. Estos hechos hacen suponer que estos compuestos actúan en los primeros pasos de la biosíntesis de terpenos.

Los compuestos 17 y 18 que sirvieron de materias primas

en la síntesis se aplicaron sólo a una concentración de 5000 ppm. El compuesto 17 parece tener algo de actividad.

La actividad en tejido nuevo y tejido viejo fue diferente. En general hubo mayor actividad en tejido viejo y, la contribución de tejido viejo al peso total fue también mayor. Acerca de la bioinducción de hule existe la hipótesis de Yokoyama de que los biorreguladores actúan desreprimiendo genes específicos, induciendo así la producción de cantidades adicionales de constituyentes, (7), aunque no existe ninguna evidencia todavía.

Los biorreguladores en carotenos parece que inhiben las reacciones de ciclización y promueven las de deshidrogenación. Se ve que no se puede hacer una correlación directa entre los biorreguladores que han sido efectivos para carotenos con los de hule, debido a que no todos los compuestos activos en carotenos lo son en hule.

VI. Conclusiones.

- I. El compuesto 2 fue el más efectivo bioinductor del % de hule b.s. En seguida el compuesto 14.
- II. Excepto las sustancias 8, 10 y 11 todas aumentaron el % de hule b.s. con respecto a los controles.
- III. La lipofilicidad del compuesto es determinante en su actividad bioinductora.
- IV. Los compuestos 13, 15 y 16 reportados anteriormente como bioinductores de hule presentaron actividad similar nuevamente.
- V. Para obtener una mayor confiabilidad en los resultados es necesario volver a repetir las pruebas en los lotes de plantas bajo mayor control y de preferencia en el sitio original de las plantas.

NOTAS:

- (1) El nombre guayule es correctamente aplicado solamente a *Parthenium Argentatum* Gray. No obstante, debido a una superficial semejanza con otras plantas, en cuanto al tamaño y al color gris del follaje, éstas han sido equivocadamente llamadas por el mismo nombre. La "mariola" *P. incanum* H.B.K., y su asociación general con el guayule conduce a error en la estimación de superficies habitadas por guayule. (6c)
  
- (2) A finales del siglo pasado y principios del presente crece la demanda mundial de hule; principalmente con el auge de la industria automotriz, después de 1914. Siendo la fabricación de llantas el principal producto de las grandes compañías como Goodyear (1898), Goodrich (1870), Firestone (1906), La - - Michelin (1963), Pirelli (1873), Dunlop (1896), y, la Uni Royal (1892). Son estos gigantescos consorcios los que de una u otra forma controlan la producción y el consumo mundial del hule natural. (6e)
  
- (3) Determinación de la edad. En la excelente monografía de Lloyd (1911) se señalan las principales características para diferenciar al guayule en diferentes edades:  
Primer año: Hojas aun adherentes (gris-verdoso). Epidermis intacta, cubierta densa o con pelos en "T" (gris-verdoso). Diámetro basal hasta 3 mm.  
Dos años: Elementos leñosos sin hojas pero con ci-

catrices foliares. Epidermis más o menos fisurada (café clara), con corcho amarillento. Pelos parcialmente re-leados de color grisáceo. Frecuentemente con púas cortas o ramitas no desarrolladas (cada una con unas pocas hojas), Diámetro entre 3 y 4 mm generalmente.

Tres años: Elementos leñosos color gris claro levemente cafésáceo, con pequeñas áreas de epidermis remanentes. Diámetro aproximado de 5 mm.

Cuatro años: Elementos leñosos de color gris con fisuras poco profundas, lenticelas más abundantes en la base de las ramas.

Cinco años: Color más oscuro, fisuras algo profundas.

Diez años: Fisuras profundas.

Tomando en cuenta esta clasificación, probablemente las plantas sobre las que se realizaron las pruebas biológicas tenían menos de 2 años.

- (4) Hay alguna pequeña traza de hule en algunos biotipos de *Parthenium incanum*, pero otras especies leñosas examinadas como: *Parthenium Tomentosum*, variedad *stramonium* y *Parthenium fruticosum*, no tienen hule presente en sus tejidos. Las especies herbáceas, tales como *Parthenium hysterophorus*, *Parthenium bipinnatifidum*, *Parthenium confertum*, y, - *Parthenium integrifolium*, no producen hule. Otras especies no han sido examinadas pero hay razones para suponer que no producen hule, o, producen poco.



Algunas de las especies de *Parthenium*, tales como *P. ---*  
*incanum*, *P. tomentosum*, *P. fruticosum*, *P. lozanianum*,  
etc. tienen crecimiento deseable o características fisio  
lógicas que pueden llegar a ser importantes cuando se  
usen en cruza con *P. argentatum* para producir nuevos a-  
largamientos de las plantas de hule. (6c)

## Bibliografía.

- (1) Anuario Estadístico del Comercio Exterior de los Estados Unidos Mexicanos.
- (2) Bonner, J. Bot. Gazz. 105, 233 (1943).
- (3) Campos, L.E., et al., Ciencia y Desarrollo. 13-21 (1977).
- (4) García Argaez Aída Nelly. Síntesis y evaluación de Biorreguladores. Tesis, Fac. Química, UNAM (1981).
- (5) Gertman and Fuchs. Israel J. Agric. Res. 23 (1), 25-29 (1973).
- (6) en Guayule: Reencuentro en el Desierto. Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología. 2a. edición, marzo, 1980.
- (6a) Barbarín Arreguín. Biochemistry of Guayule Rubber. Cap. (5) 95-101.
- (6b) Campos López et al. (Guayule Present State of Knowledge Cap. (21) pp. 377.
- (6c) Gómez Contreras Héctor. Epoca y Métodos Adecuados para la Explotación en México. Cap (12) 200-241.
- (6d) Melvin Calvin. Hidrocarbons Via Photosynthesis. Cap. (6) pp. 131

- (6e) Velázquez Marco Antonio et al. Revisión Histórica de la Producción de Hule de Guayule en México de 1903 a 1951. Cap. (2) pp 27-70.
- (6f) Yokoyama, H., Hayman, E., Hsu, W. J. and Poling, S.M., Yield Stimulatium of Rubber. pp 173-176.
- (7) Hsu, W.J., Yokoyama, H. and Coggins, C. W. Phytochem 11, 2985-2990 (1972).
- (8) Hsu, W. J., Poling, S. M. and Yokoyama, H., Phytochem, 13, 415-419 (1974).
- (9) Hsu, W. J., Poling, S. M., De Benedict, C., Rudash, C. and Yokoyama, H., J. Agric. Food Chem., 23 (5), 831-834 (1975).
- (10) Lynen. F. and Henning. U. Agrew Chem. Internat Edit/Sample Issue 9-19 (1960).
- (11) Morrison and Boyd. Organic Chemistry 3rd. editium Allyn and Bacon Inc. Boston, USA (1974).
- (12) Name Neme Pedro. Síntesis de Trialquil aminas como Biorreguladores en Plantas. Tesis, Fac. Quífmica, UNAM, (1978).
- (13) Poling, S.M. Hsu, W.J. and Yokoyama, H., Phytochem 12, 2665-2667 (1973).
- (14) Poling, S. M. Hsu, W.J. and Yokoyama, H., Phytochem 14, 1933-1938 (1975).

- (15) Poling, S.M. Hsu, W.J. and Yokoyama, H., Phytochem 15, 1685-1687 (1976).
- (16) Poling, S. M. Hsu, W. J. Koherm, F. J. and Yokoyama, H., Phytochem 16, 551-555 (1977).
- (17) Yasuo Fujii, et al., J. Pesticide Sci., 2, 431-437 (1977).
- (18) Yokoyama, H., Hayman E., Hsu, W. J., Poling S.M. and Bauman A. Science 197, 1076-1078 (1977).