

CNE -
\$500 -



DCNE
\$500.00

FECHA DE DEVOLUCION

El último sello marca la fecha tope para ser devuelto este libro.

El lector pagará \$5.00 pesos por cada día que pase una semana después del vencimiento.

~~29 OCT. 1987~~

VoBo
[Handwritten signature]

UNIVERSIDAD DE MONTERREY
DIVISION DE CIENCIAS NATURALES
Y EXACTAS



Clasif.
040.5466
R6965
1984
C-1

Título
SINTESIS DEL SALICILATO DE BENCILO

REPORTE DEL PROGRAMA DE
EVALUACION FINAL
QUE PRESENTA

Autor
MARTHA IDALIA RODRIGUEZ MEDINA

EN OPCION AL TITULO DE
LICENCIADA EN QUIMICA CON
ESPECIALIDAD EN QUIMICA INDUSTRIAL

Folio
900195

MONTERREY, N. L.

MAYO DE 1984

A Dios nuestro Señor, por
haberme permitido concluir
mi meta.

A mis padres
Sr. José Angel Rodríguez Ochoa
y Sra. Blanca Irma Medina de Rodríguez
por su apoyo durante el transcurso de
mi carrera.

A mis hermanos y amigos.

Agradezco

A la L.Q.I. Miriam Montante Leal
por su ayuda para la elaboración
de este trabajo.

Al Ing. Aureliano García Fernández
coordinador de la carrera y,
a todos mis maestros.

I N D I C E

INTRODUCCION -----	1
MATERIALES Y METODOS -----	8
RESULTADOS -----	25
FORMULACIONES -----	29
DISCUSIONES Y CONCLUSIONES --	40
RESUMEN -----	44
BIBLIOGRAFIA -----	45

INTRODUCCION

El origen de la perfumería se encuentra perdido en los misterios de la antigüedad.

Se tiene conocimiento que en el Egipto antiguo (1324-1258 A. de C. aprox.), los perfumes fueron utilizados de la siguiente manera:

- (A) Como incienso o unguento perfumados - ofrecidos a los dioses en ceremonias religiosas.
- (B) Como una de las técnicas principales de embalsamamiento de los muertos.
- (C) Para la diversión personal y ornato. Como ahora, pero en aquel entonces sólo para los privilegiados.

Una fórmula inscrita en la pared de un laboratorio fue encontrada en el templo de Edfu (176-147 A. de C.). Esta fórmula era para un perfume dedicado a la deidad del cielo y a la diosa del amor Hathor.

El contenido de este perfume era vino fuerte y agua, además de otros ingredientes como incienso, cálamo aromático raíz, cáscara de estoraque y posiblemente semillas de violeta y madera.

La tumba de Tutankhamun contenía jarros de unguento perfumado que fue sujeto a análisis en 1956 (1).

Con el avance de la ciencia, el hombre basándose en las propiedades de los perfumes naturales, ha encontrado que ciertos compuestos químicos podían sustituir los aromas ya existentes, logrando con éxito la formulación de diversos perfumes.

Dentro de los compuestos químicos, los ésteres tienen importante aplicación dentro de la perfumería debido a sus aromas agradables como el antranilato de metilo que tiene aroma a jazmín, el salicilato de isoamilo que tiene aroma a frutas, el antranilato de etilo con aroma floral, el valerianato de bencilo con aroma a frutas y rosas.

Los ésteres del ácido salicílico se han aplicado mucho en

perfumería desde los años de 1898, cuando en colaboración de Darzens, Armigeat y Rouché presentaron el "Piver's Tréfle Incarnat", un perfume basado en el salicilato de amilo obteniendo más tarde el "praise" de Ernest Beaux y otros perfumes distinguidos.

La extensa aplicabilidad de los ésteres salicílicos ha sido de hecho inspiración para algunos perfumes, clasificando todo un grupo de perfumes, siendo éstos de tipo "salicilato".

Dentro de los ésteres salicílicos de mayor utilidad se encuentran el salicilato de isoamilo que tiene un aroma típico a hierbas, por lo cual alguna gente lo sugiere para el "Tréfle" y muy usado también en "Fougere", el salicilato de metilo es el éster de mayor utilidad comercial (1), es utilizado en cosméticos, y como aditamento para aromas de jabones (2), el salicilato de bencilo es usado como fijador en perfumería principalmente, siendo su función prolongar el aroma de un perfume. Tanto este compuesto como el salicilato de hexilo tienen un aroma aparentemente distinto en cada persona, en algunas puede ser totalmente absorbivo mientras que en otras no. El salicilato de isobutilo tiene un aroma típico a flores herbales y es componente de varios perfumes como el "tréfle" (1).

Los ésteres salicílicos además tienen aplicación en el á-

rea de farmacéutica y en la industria de sabores. Siendo utilizados en su preparación un 25% de la producción del ácido salicílico producido.

Se tiene reportada su producción anual, en toneladas métricas, como se muestra en el siguiente cuadro:

ESTERES SALICILICOS

AÑO	BENCILO	ISOBUTILO	ISOPENTILO	METILO
1969	205		326	3152
1970	109	20A	348	2448
1971	194	9A	275	2280
1972	190	8A	183	2644
1973	257	8A	345	3081
1974	371	7A	423	3181
1975	261	3A	265	2330
1976	669	6A	427	
1977		5A	477	
1978			380	
1979			411	

Los precios de los salicilatos reportados en mayo de 1981 fueron:

Salicilato de Metilo	\$3.62 Kg.*
Salicilato de Bencilo	\$5.27 Kg.
Salicilato de Isoamilo	\$4.23 Kg. (3)

Las importaciones en el período ene-sep. 82/83 fueron:

* Valor dado en dolares.

ESTER	VOLUMEN 82 EN KGB	VOLUMEN 83 EN KGB	VALOR 82*	VALOR 83*
Salicilato de Metilo	156	5	624	40
Salicilato de Bencilo	31,331	12,998	120,176	55,119

Típicamente estos ésteres son comercialmente producidos - por esterificación del ácido salicílico con el alcohol apropiado, usando diferentes catalizadores. Otro método - es haciendo reaccionar la sal del ácido con un haluro de alquilo.

El salicilato de Bencilo, también llamado 2-hidroxy benzoato de Bencilo, es un líquido aceitoso e incoloro (4), su aroma típico es dulce floral y ligeramente balsámico, tiene un fuerte sabor dulce y da buen efecto en sabores de - frutas (5).

Fue patentado por Aktien Gesellschaft (6) y tiene una serie de aplicaciones en distintas áreas de la industria.

Se utiliza este compuesto en perfumería principalmente como solvente y mezclador, en particular para la síntesis - del "Musks" y como fijador y diluyente en algunos aromas - florales y no florales.

* Valor dado en dolares.

En la preparación de bases sólidas transparentes para pomadas, acondicionadores de cabello e insecticidas (7), en la preparación de bronceadores (8) y desodorantes de cuartos (9).

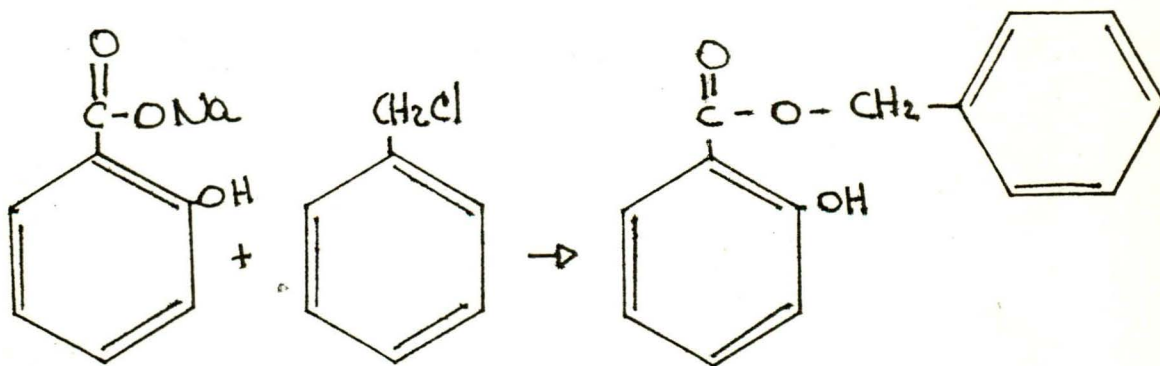
Tiene una importante aplicación comercial en saborizantes como en los sabores de chavacano, plátano, durazno y ciruela (5).

Se han reportado cantidades de usos en partes por millon:

Nieve, hielo-----	0.89 ppm
Bebidas no alcohólicas -----	1.40 ppm
Dulces -----	1.80 ppm
Repostería -----	0.01-2.20 ppm

(4).

Se tienen reportados en la literatura varios métodos de síntesis del salicilato de bencilo, donde se involucra la siguiente reacción:



El objetivo de este trabajo es la síntesis del salicilato de bencilo.

Se probarán varios métodos para su síntesis realizando una comparación entre ellos, para así concluir qué método es el más conveniente para su síntesis.

Se hará una revisión acerca de formulaciones que tengan utilidad comercial, que involucre a los ésteres salicílicos.

Actualmente es una necesidad, sintetizar compuestos químicos que suplan los productos de importación. Así como buscar nuevos substitutos a los productos ya existentes, contribuyendo con esto, al desarrollo de nuevas tecnologías mexicanas.

MATERIALES Y METODOS

Como se mencionó anteriormente, el objetivo de este trabajo es llevar a cabo la síntesis del salicilato de bencilo.

Se realizó una investigación completa del Chemical Abstract, encontrándose varios métodos de obtención.

En el año de 1921 se reportó la obtención del salicilato de bencilo por medio del calentamiento del salicilato de sodio y cloruro de bencilo usando dietil amina como catalizador y, el tiempo de reacción era de 17 horas (10).

En 1933 por calentamiento del salicilato de sodio y cloruro

ro de bencilo, usando cobre como catalizador (11).

En 1943 se reportó otro método a partir del ácido salicílico y cloruro de bencilo en presencia de etanol y sosa - (12).

En 1959 a partir del salicilato de sodio con cloruro de bencilo usando piridina como catalizador, donde el tiempo de reacción era de 6 horas (13).

En 1967 se reportó un método donde la reacción se lleva a cabo en un aparato de presión media Parr series 4500 1-Liter, haciendo reaccionar el cloruro de bencilo y salicilato de sodio, usando trietil amina como catalizador y metil etil cetona como solvente, en un tiempo de 2 horas (14).

En 1970 se reportó un método haciendo reaccionar el salicilato de sodio, cloruro de bencilo y Me_2SO (15).

En 1971 se reportó la reacción del ácido salicílico y el cloruro de bencilo usando trietil amina como catalizador, en un tiempo de 4 horas (16).

Se hizo un breve estudio para escoger cuales de estos métodos serían más apropiados para dicha investigación en base a equipo, reactivos, tiempo, rendimiento y costo.

Uno de los métodos elegidos, fue el reportado en el año de 1971 (16), donde el salicilato de bencilo se obtiene a partir del ácido salicílico y el cloruro de bencilo usando trietil amina como catalizador. Es un método sencillo, requiere de poco tiempo en relación a los demás y es efectivo reportando un rendimiento de 80%. No se cuenta con el artículo original, sin embargo se aplicará, adaptando las condiciones indicadas para obtener dicho producto (Método 1).

El método reportado en el año de 1967 requiere menor tiempo, la desventaja de éste es que utiliza un aparato de presión media Parr 4500 1-Liter. Se intentará obtener el salicilato de bencilo sin usar dicho aparato, aumentando el tiempo de reacción y observando el efecto en el rendimiento. (Método 2).

MÉTODOS DE PREPARACION

Método No. 1

Se monta un aparato de reflujo, que consiste en un matraz bola de tres bocas, provisto de un refrigerante de rosario de 40 cms., un termómetro y un embudo.

El calentamiento se hace con mechero y el procedimiento - consiste en lo siguiente:

95 partes de cloruro de bencilo y 138 partes de ácido salicílico fueron combinadas y una mezcla de 95 partes de cloruro de bencilo y 150 partes de trietil amina se adicionó durante 30 minutos estando la temperatura aproximadamente a 120°C.

La mezcla de reacción fue calentada a 140°C por 4 horas y lavada con agua, ácido y cáustica (16).

El experimento fue realizado usando la siguiente cantidad de reactivos:

Cloruro de Bencilo	0.600 moles
Acido Salicílico	0.870 moles
Trietil Amina	0.948 moles

A las cuatro horas de calentamiento, se sacó una alicuota de la mezcla, observándose por cromatografía en capa del-

gada (CCD) una cantidad apreciable de reactivo, prolongándose una hora más el calentamiento.

Al término del calentamiento, la mezcla fue lavada con agua, recuperándose con éter el aceite insoluble en el agua. Se usó ácido clorhídrico para eliminar la amina presente, siguiéndose el lavado por CCD utilizando hexano-benceno - 1:1. Como base se utilizó carbonato de sodio 2N (17) para eliminar el ácido salicílico siguiendo por CCD utilizando hexano-benceno 1:1.

No logrando eliminar por completo el ácido y la amina.

Método 2

Se monta un aparato de reflujo, utilizando un matraz bola, de dos bocas, provisto de un refrigerante de rosario de 40 cms. y un termómetro.

El calentamiento se hace con mechero y el procedimiento - consiste en lo siguiente:

Se introduce al matraz bola, 2 moles de cloruro de bencilo 2 moles de salicilato de sodio, 50 grs. de metil etil cetona y 5 grs. de trietil amina.

Fue calentada por un tiempo de 2 horas, a una temperatura de 125°C (14).

Se utilizaron las siguientes cantidades de reactivos:

Cloruro de Bencilo	0.200 moles
Salicilato de Sodio	0.200 moles
Metil Etil Cetona	4.990 grs.
Trietil Amina	0.499 grs.

A las dos horas de calentamiento, se sacó una alicuota, - por CCD, se detectó formación del éster, siendo no muy intensa la mancha. Se siguió el calentamiento hasta completar 4 horas observando mayor intensidad en la mancha en - CCD.

La mezcla fue lavada con agua, para eliminar el salicilato de sodio verificando por CCD, usando acetato de etilo como eluente. Y ácido clorhídrico para eliminar la amina,

verificando por CCD, usando hexano-benceno 1:1 como eluente.

METODOS DE SEPARACION Y PURIFICACION

I) Cromatografía en capa delgada (CCD).

La cromatografía en capa delgada se utilizó para verificar la pureza de los reactivos utilizados y para la identificación del salicilato de bencilo corriendo contra un estándar*.

Procedimiento:

a) Se utilizaron placas de vidrio rectangulares de 5 por 10.5 cms. se cubrieron con sílica Gel (Merck) malla 60 (reactivo-1) con un aparato Desaga Heidelberg, secándose en una estufa con focos infra-rojos durante 10-12 minutos.

b) La muestra fue aplicada a 10 mm del extremo inferior con un subcapilar, seca la muestra se introdujo en un vaso de 600 ml conteniendo eluente y tapado con un vidrio de reloj.

c) Los eluentes usados fueron:

Salicilato de Bencilo	Hexano-benceno 1:1
Cloruro de Bencilo	Hexano-benceno 1:1
Trietil Amina	Hexano-benceno 1:1
Acido Salicílico	Hexano-benceno 1:1
Salicilato de Sodio	Acetato de Etilo

d) Los agentes cromógenos fueron:

* El estándar fue conseguido por Haarman & Reimer.

1) Luz ultravioleta

utilizada para detectar:

Salicilato de Bencilo

Acido Salicílico

Trietil Amina

2) Cloruro Férrico (reactivo-2)

utilizada para:

Acido Salicílico

Salicilato de Bencilo

Salicilato de Sodio

3) Fluoreceina-bromo (reactivo-3)

utilizada para detectar:

Cloruro de Bencilo

II) Cromatografía Flash (CF)

La cromatografía flash se utilizó para la separación del salicilato de bencilo. Es un método que permite la separación de componentes con un R_f . 0.05 en CCD analítica obteniéndose una buena resolución en un tiempo máximo de 1 a 3 horas (18).

Procedimiento:

a) Se utiliza una columna de vidrio de 18 pulgadas de largo por 1 pulgada de diámetro provista de válvula controladora, una situada en la parte inferior de la salida del eluente y otra en la parte superior para controlar la presión ejercida por el gas.

- b) El eluente usado fue hexano.
- c) Se introdujo en la parte baja de la columna un trozo pequeño de fibra de vidrio, cubriendo el fondo de la misma por las paredes y el centro.
- d) En seguida se colocó una pequeña porción de algodón y posteriormente una capa de 3 mm. de núcleos de ebullición.
- e) Se empacó la columna de 15 a 20 cms. de sílica gel tipo 60 de 70 a 230 mallas (Merck); para evitar los espacios vacíos de la columna se golpeó suavemente.
- f) Una vez preparada la columna se agregó el hexano y la presión de N_2 se utilizó para desalojar rápidamente todo el aire atrapado en la sílica gel.
- g) Se agregó la muestra previamente mezclada con una cantidad suficiente de sílica gel hasta la formación de un sólido homogéneo.
- h) Se eluye la columna con el eluente.
- i) Las eluciones se llevaron a cabo mediante una presión de nitrógeno a una velocidad de flujo de 2 pulg/min.
- j) Se recolectó en fracciones de 20 Ml. y se monitorearon por CCD.

III) Destilación al vacío.

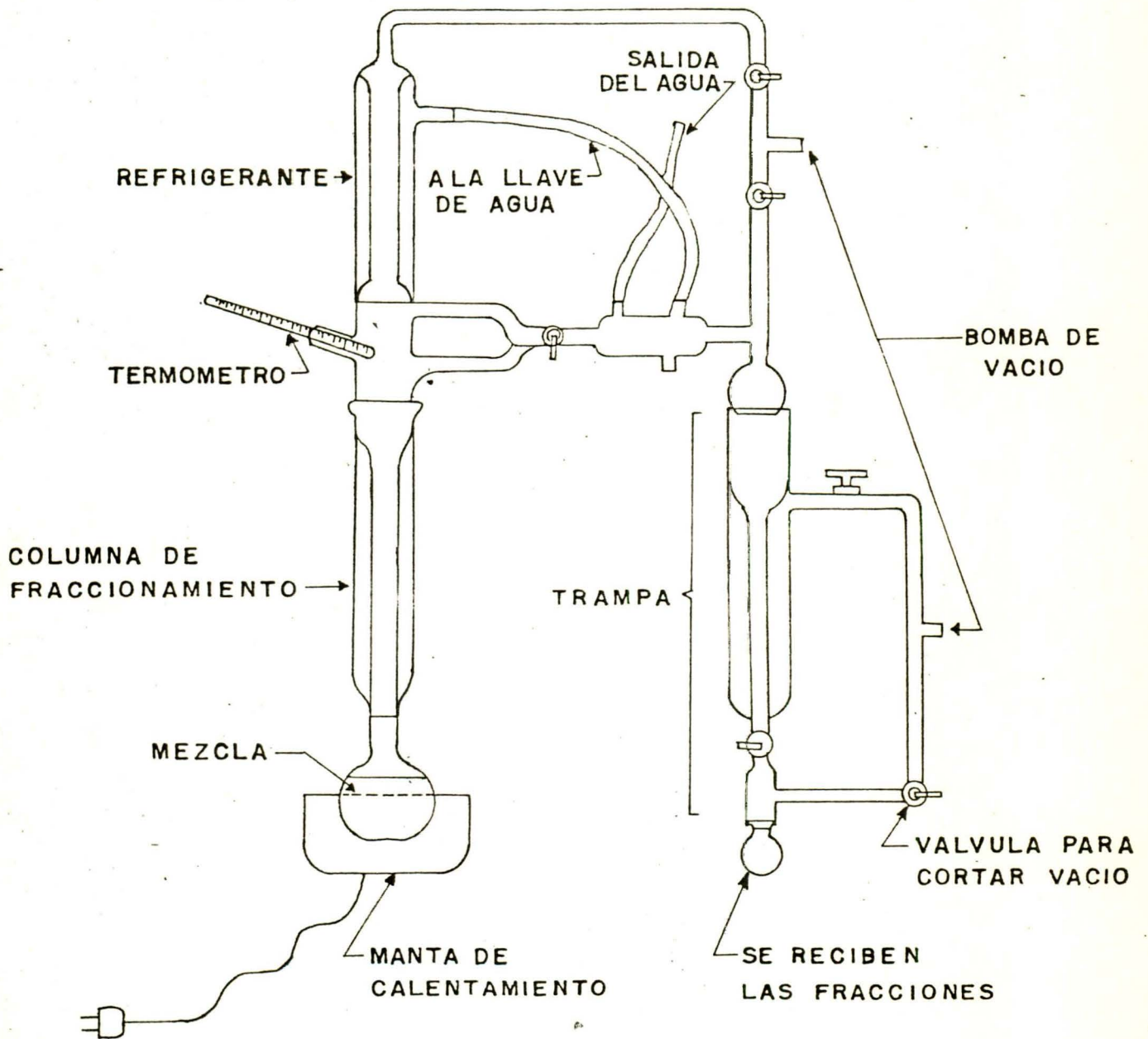
Se armó un aparato de destilación fraccionada a vacío que consiste, en un matraz bola provisto de una columna de fraccionamiento, un refrigerante, un termómetro y una trampa de vacío conectada a la bomba*.

Este equipo permite, por medio de una serie de válvulas - que contiene, recolectar distintas fracciones sin la necesidad de cortar vacío.

El calentamiento se llevó a cabo con una manta y la mezcla fue colocada en el matraz bola.

* Ver figura en la siguiente página (19).

APARATO DE DESTILACION FRACCIONADA A VACIO



ANALISIS CUANTITATIVO DE LA MEZCLA

El análisis de la mezcla, se llevó a cabo mediante la cuantificación del grupo éster por una saponificación tradicional.

Debido a que el cloruro de bencilo interfiere consumiendo KOH, es necesario determinar su concentración, evaluando los cloruros presentes en la mezcla original.

Método de Saponificación:

En un matraz para saponificación, se pesan con exactitud 1 gr de la mezcla, se le añaden 15 ml de alcohol neutro (reactivo-4), hidróxido de potasio 0.5 N en exceso 25 ml. (reactivo-5) y de 3-4 núcleos de ebullición.

Se refluja en baño de agua por un tiempo de 4 horas. Se deja enfriar y se titula el exceso de álcali, usando ácido clorhídrico 0.5 N (reactivo-6) y fenolftaleína como indicador.

Determinación de cloruros:

De la mezcla obtenida después de la saponificación, se coloca en un matraz de 250 ml., se le agregan 2 ml. de cromato de potasio 0.25 N (reactivo-7) el cual se usa como indicador. Se valora la solución con un estándar 0.1 N de nitrato de plata (reactivo-8).

CALCULOS

1) Para determinación de cloruros de la muestra, se usa la siguiente fórmula:

$$\# \text{ meq. de cloruro de bencilo} = \text{meq. AgNO}_3 - \# \text{ meq. HCL.}$$

$$\# \text{ meq. de cloruro de bencilo*} = (V) (N) \text{ AgNO}_3 - (V) (N) \text{ HCL añadidos.}$$

2) Determinación cuantitativa del éster:

$$\# \text{ meq. de KOH} = \# \text{ meq. HCL} + \# \text{ meq. cloruro de bencilo} + \# \text{ meq. del éster}$$

$$(V) (N) \text{ KOH} = (V) (N) \text{ HCL} + \# \text{ meq. cloruro de bencilo*} + \frac{\text{grs del éster}}{1000}$$

$$\text{grs del éster en 1 gr. de la muestra} = \left[(V) (N) \text{ KOH} - (V) (N) \text{ HCL} - \# \text{ meq. cloruro de bencilo} \right] \frac{\text{PM éster}}{1000}$$

grs totales del éster = grs del éster en 1 gr. de muestra X grs totales de la mezcla original.

Estos métodos fueron probados, utilizando una muestra estándar y verificando los resultados.

PREPARACION DE REACTIVOS

Reactivo - 1) Sílica Gel para placas para CCD
Sílica Gel G malla 60 40 gr.
Agua destilada a 80 ml.

Reactivo - 2) Cloruro Férrico al 5%
Cloruro férrico 5 gr.
Agua destilada a 100 ml.

Reactivo - 3) Fluoresceina - Bromo
Fluoresceina de sodio 0.40 gr.
Agua destilada a 100 ml.
Bromo

En este último la solución de fluoresceina de sodio es rociado sobre la placa y cuando está seca, se pasa bajo los vapores de bromo apareciendo las manchas - (19).

Reactivo - 4) Alcohol neutro

Se toma el alcohol etílico con unas gotas de fenoftaleína, se calienta y se titula cuidadosamente con KOH 0.5 N hasta neutralización.

Reactivo - 5) Solución alcohólica de hidróxido de potasio 0.5 N

Se disuelven 28 grs. de KOH en 50 ml. de agua destilada y se diluye a un litro con alcohol etílico, usando un matraz de aforación.

Se valora la solución con biftalato de potasio usando fenolftaleína como indicador.

Reactivo - 6) Acido Clorhídrico 0.5 N

41.666 ml. de ácido clorhídrico 12 N se di
luyen a un litro de agua, usando un matraz
de aforación.

El ácido se valora con KOH 0.5 N usando fe
nolftaleína como indicador.

Reactivo - 7) Solución de cromato de potasio 0.25 N

Cromato de Potasio 4.855 grs.

Agua destilada a 100 mls.

Reactivo - 8) Solución de nitrato de plata

Se pesan 16.9 grs. de Ag NO_3 y se diluyen a
1 litro de agua destilada libre de cloruros
usando un matraz de aforación.

Se valora con cloruro de sodio, usando cro
mato de potasio como indicador.

EQUIPO UTILIZADO

A) Punto de Fusión

Se utilizó un aparato Melt-Temp. 50/60 ciclos, 100-120 voltios - 200 watts.

B) Luz Ultravioleta

Marca Ultra Violet Productos, Inc.

Chromato Vue^r Cabinet, modelo cc-20

115 volts, 60 hertz, 0.16 amp.

C) Bomba de vacío

Feli Welch, doble sello

Modelo 2400, serie 1323

D) Espectro de absorción UV-Visible

Se utilizó un aparato espectrofotómetro Beckman

DB-GT, 115 volt-2 Amp.

60 Hertz

con gratificador Beckman.

E) Refractómetro Abbé, modelo A. Carl Zeiss.

RESULTADOS

Los rendimientos obtenidos en la síntesis del salicilato de bencilo fueron:

I.- Método 1

A)	BIBLIOGRAFICO:	80%
B)	EXPERIMENTAL:	33%

II.- Método 2

A)	BIBLIOGRAFICO:	90%
B)	EXPERIMENTAL:	72%

Los componentes fueron detectados por cromatografía en ca
pa delgada, obteniéndose los siguientes resultados:

	Rf	ELUENTE
Salicilato de bencilo	0.68	Hexano-benceno 1:1

Observándose en el UV y con cloruro férrico.

Reactivos utilizados:

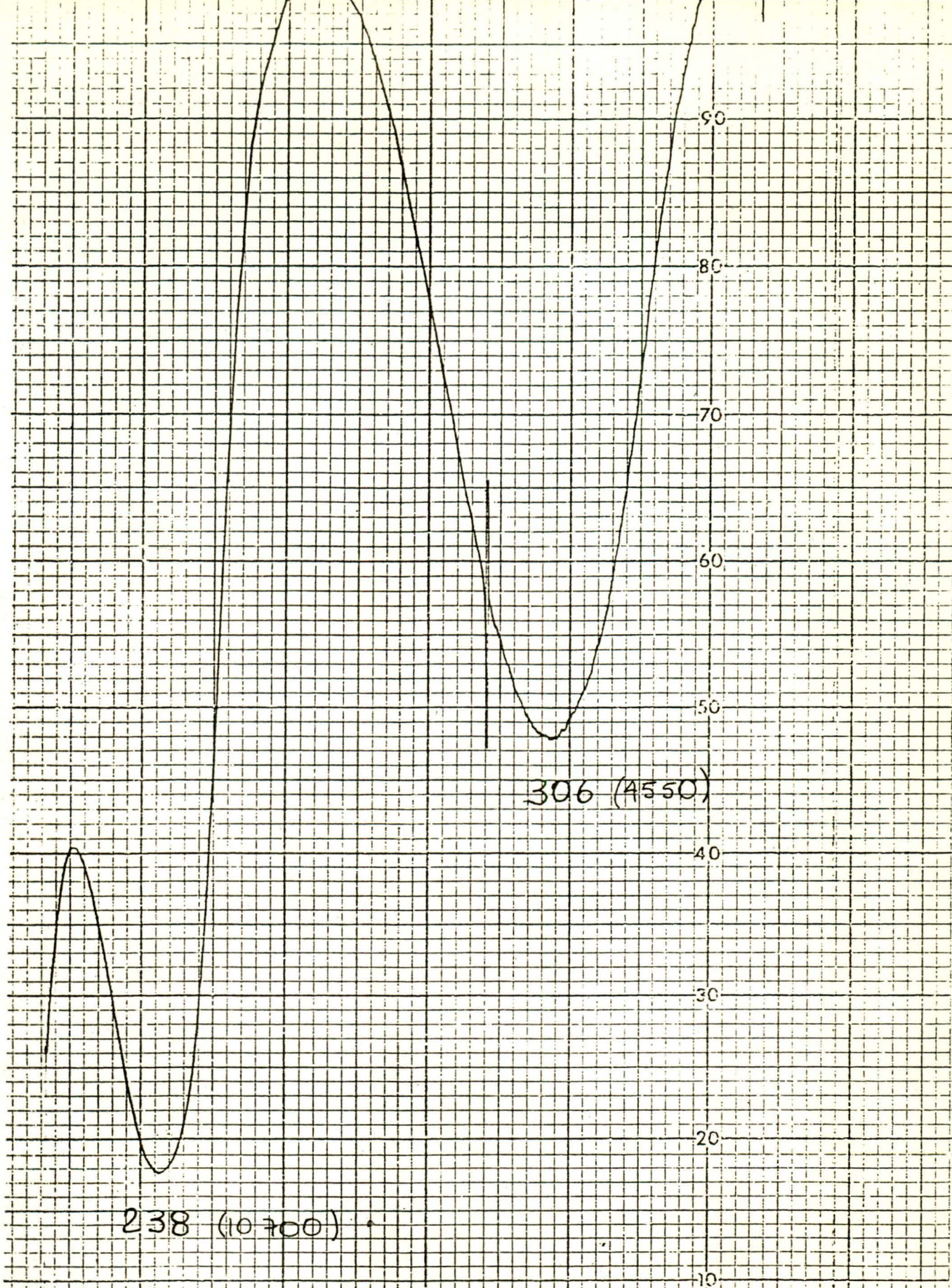
Cloruro de bencilo	0.64	Hexano
Acido salicílico	0.27	Hexano-benceno 1:1
Trietil amina	0.40	Hexano-benceno 1:1
Salicilato de sodio	0.41	Acetato de etilo

RESULTADOS

No fue posible determinar sus propiedades físicas ya que
sólo se logró aislar una pequeña fracción en forma pura.

PROPIEDADES DEL SALICILATO DE BENCILO

FORMULA	$C_{14}H_{12}O_3$
PESO MOLECULAR	228.25
FORMA Y COLOR	líquido aceitoso incoloro
PUNTO DE EBULLICION	T.320°C T.208°C a 28 mm Hg T.170-175°C a 7 mm Hg
PUNTO DE FUSION	T.25°C
DENSIDAD	T. 1.1799 gr/cm ³
INDICE DE REFRACCION A 20°C	T. 1.5850
SOLUBILIDAD	metanol éter
BANDAS DE ESPECTRO UV en λ nm (ϵ)	T. 306 (4550) 238(10700) en metanol



Espectro UV del Salicilato de bencilo
En Metanol

FORMULACIONES

Debido a la gran utilidad en la industria, es de interés-
mostrar formulaciones, donde los ésteres salicílicos son
aplicados.

1) PERFUMES

A) Tréfle (Clover)

El Tréfle o Clover, es uno de los más penetradores aromas
florales y herbales encontrados en los salicilatos.

Los componentes del Tréfle están principalmente basados en
los salicilatos en asociación con cumarina, agua de lavanda,
bergamota, con notas de flores dulces y aldehídos (1);

Tréfle

Salicilato de amilo	20.0
Salicilato de isobutilo	22.0
Aceite de Bergamota	12.0
Salicilato de bencilo	8.0
Cumarina	17.0
Isoeugenol	2.5
Vetiver oil	1.5
Ionone alpha	2.5
Ylang-ylang oil	2.5
Oakmoss absoluto	0.5
Metil Nonil acetaldehído (1%)	0.6
Musk Ambrete	2.2
Aceite lavanda	2.0
Aceite de rosa (tipo búlgaro)	1.5
Jazmín absoluto art.	2.5
Hydroxycitronellal	2.5
Birch oil	0.2
	<hr/>
	100.0

B) Jazmín

La rosa y el jazmín son las más importantes notas florales^s usadas en perfumería. Solas o juntas, proveen una base floral convencional para una mayor diversidad de perfumes.

El aceite de jazmín ha sido sujeto de muchas investigaciones analíticas y, con estas bases ha sido posible encontrar un rango ancho para la formulación del jazmín artificial. Entre ellos se encuentran el Jazmín No. 1, Jazmín No. 2, - Jazmín Fantasy No. 3, Jamonone No. 4, y el Jazmín Base No. 5. Entre sus componentes se encuentran aldehídos cinámicos como el hexil y amil, ésteres como el acetato de bencilo y salicilatos.

Jazmín No. 2

Alcohol bencílico	11
Acetato linálico	11
Acetato de bencilo	19
Benzoato de bencilo	6
Ftalato de etilo	3
Jazmín chassis absoluto	6
Laurine (Givaudan)	10
Alcohol fenil etílico	8
Linalool	9
Aceite de bergamota	4
Balsamo Perú	5
Ylang-ylang oil	3
Salicilato de bencilo	5

100

Jazmín Fantasy No. 3

Alcohol fenil etílico	22.0
Acetato de bencilo	45.5
Alcohol cinámico	3.5
Antranilato de metilo	2.0
Dietil Ftalato	5.5
Citronellol	3.5
Geraniol (sintetizado químicamente puro)	5.8
Ylang-ylang oil	1.0
Cananga oil	1.0
Isoeugenol	0.5
Salicilato de bencilo	2.5
Salicilato de etilo	0.2
Cedrenol	3.0
Aceite de madera de cedro de Virginia	3.0
	<hr/>
	100.0

C) Forgere (Fren)

Este perfume tiene notas de verde y musgo, la creación del "Fourgere" se debe a Paul Parquet cerca de 1880.

Fougere No. 1

Musgo de árbol absoluto	2.00
Aceite de bergamota	10.10
Aceite de lavanda	10.10
Rhodinol	10.10
Rosa M.S.	6.10
Aceite de Pachuli	3.10
Geraniol absoluto incoloro (grasa)	4.10
Metil ionone	12.15
Ciclopentadecanolida	1.00
Petit oil, Paraguay	2.00
Cumanina	14.30
Musk cetona	6.10
Heliotropin	6.10
Salicilato de fenil etilo	3.10
Salicilato de metilo	1.00
Eugenol	1.00
Jazmín No. 1	3.10
Aceite de salvia silvestre	1.35
Tintura de musk	1.00
Salicilato de amilo	2.00
Tabaco (I.F.F.)	0.20
	<hr/>
	100.00

D) Tuberose

La tuberosa no tiene alta consideración como flor, sin embargo tiene un extenso uso en perfumería. Es aplicada - tanto natural absoluta como "Tuberose artificial". Es aplicada como soporte floral.

Base Tuberose No. 1

Jazmín absoluto ex chassis	1.6
Tuberosa absoluta	1.2
Wintergreen oil, natural	4.0
Salicilato de metilo	8.0
Acetato de bencilo	24.8
Alcohol bencílico	22.5
Antranilato de metilo	22.5
Nonil lactona gamma	8.0
Durazno sintético (givaudan)	8.0
	<hr/>
	100.0

Base Tuberose No. 2

Tuberosa absoluta	1.0
Hidroxycitronellal	29.5
Benzoato de bencilo	3.0
Salicilato de isobutilo	10.0

Salicilato de metilo	3.0
Ionone Alpha	20.0
Aldehído C 12	10.0
Aldehído alfa amil cinámico	7.0
Heliotropin	16.5
	<hr/>
	100.0

E) Chypre

Los perfumes Chypre son gratos para aromas de mujer y algo para los hombres.

El aroma característico del Chypre, son notas de bergamota, cibeto, rosa, siendo estos sus principales componentes.

Parfum MD

Oponannax L	2.60
Ciclamen aldehído	0.40
Hidroxycitronellal	2.60
Salicilato de isobutilo	1.70
Costus oil	0.90
Aceite de bergamota	4.22
Cyclosia Base (firmencich)	2.00
Aceite de Pachuli	18.10
Vetiverol	4.82

Jazmín No. 1	4.23
Ylang-ylang oil	5.07
Muget No. 1	4.22
Paracetona (Givaudan)	4.22
Aceite de lavanda	1.70
Hyacinth absolute (Polak's furtal Works)	0.45
Gardamine (Synarome)	4.22
Gardenia No. 1	6.07
Galbanum oil (Robertet)	1.70
Oakmoss absolute superessence (Schmoller)	2.60
Base tuberose No. 1	0.85
Rose No. 2	0.45
Cardamon oil	1.70
Ambre 83 (de Laire) 10%	0.85
Grisambrol (Firmenich)	2.25
Etil vainillina	0.45
Musk cetona	4.22
Musk BRB (Rhone-Puoleng)	0.85
Cumarina	3.27
Ciclopentadecanolide	0.90
Civeyyona (Firmenich) 100%	0.90
Musk Ambette	4.22
Ambrophore (Firmenich)	2.87
Animalis (Synarome)	2.15

Aldehído C 11	1.70
Aldehído C 12	0.45
	<hr/>
	100.00

F) Perfumes florales

Parfum QH No. 1

Lilac No. 2	50.00
Hyacinth absolute (polak's frutal Works)	0.10
Aldehído C 12 (MNA) 10%	0.25
Aldehído C 12 (lauric) 10%	0.10
Salicilato de amilo	5.00
Aceite de sándalo	1.55
Beta-metil ionone	5.05
Acetato de bencilo	3.90
Rose No. 3	4.00
Jazmín absoluto	2.00
Cedral oil	7.00
Aceite de bergamota	5.00
Ylang-ylang oil	10.00
Musk ambrete	1.00
Musk cetona	1.00

Vainillina	2.00
Ambrophore (firmenich)	2.00
	<hr/>
	100.00

2) DESODORANTES PARA CUARTOS

Teniendo una presión de vapor de 10^{-5} - 10^{-2} mm Hg a 30° es usado el salicilato de bencilo como desodorante para la casa, automoviles, baños, etc.

El desodorante es activo para tiempo prolongado desde que su presión de vapor es baja.

30 ml. de la solución contienen:

70 partes de salicilato de bencilo
 25 partes de alcohol bencílico
 6 partes de Geraniol
 2 partes de limón terpeno.

Fueron absorvidas en una esponja y mantenidas en un cuarto de baño. El olor fue eliminado por 45 días (9).

BASES SOLIDAS TRANSPARENTES

Estas bases obtenidas con la siguiente formulación son adecuadas como base de material para acondicionadores de cabello, repelentes de insectos y desodorantes.

Dibenzal sorbitol	2-9	≥	1 Etanol
Isopropanol	5-20	≥	1 Alcohol bencílico
			salicilato de bencilo
			Alcohol fenil etílico
			Etilen glicolmonoalkil
			éter

Heliotropin demetil acetal 21-80 partes (7).

DISCUSIONES Y CONCLUSIONES

Se logró sintetizar el salicilato de bencilo por los dos métodos.

Los rendimientos del método 1, no fueron muy buenos, sin embargo fue posible su obtención detectándose el producto a las 4 horas, siguiéndose el calentamiento 1 hora más, - ya que se observó cantidad apreciable de reactivo sin reaccionar al término de las 4 horas.

El bajo rendimiento se debió probablemente a condiciones de reacción no reportadas, ya que solo se contó con el abstract. Además al intentar separar el compuesto por una destilación a vacío, una porción de mezcla se descompuso

por no ser suficiente el vacío utilizado, por lo que el rendimiento real debe ser mayor al reportado.

En el método 2, a pesar que no se realizó bajo las condiciones especificadas, por no contar con el aparato de presión, fue posible obtener el salicilato de bencilo, además se obtuvo buen rendimiento, siendo éste mejor que el del método 1. Al tiempo de 2 horas el producto ya se había formado, sin embargo se prefirió seguir el calentamiento, hasta 4 horas, para así poderlo comparar con el método anterior.

Los dos métodos se realizaron bajo condiciones similares, aparentemente el método 2 es mejor, ya que en tiempos semejantes se obtuvo mejor rendimiento.

Se intentaron varios métodos de separación, uno de los mejores métodos, es mediante una destilación fraccionada a vacío (ya descrita anteriormente) no pudiendo obtener buenos resultados en nuestro caso debido a que el trabajo fue en pequeña escala y la cantidad obtenida no fue suficiente para realizar una eficiente destilación fraccionada por requerirse mayor cantidad de muestra. Además no se contó con un buen sistema de vacío que evitara completamente la descomposición de la mezcla.

En vista de lo anterior se buscó otro método de separación encontrándose que por CCD, se lograba una buena separación de los componentes, utilizando hexano-benceno como eluente, por lo que se pensó, intentar una cromatografía en columna flash, observándose que las primeras fracciones contenían cloruro de bencilo, las siguientes una mezcla del éster y cloruro de bencilo, enseguida una pequeña fracción contenía solamente éster y en las siguientes una mezcla del éster con la amina.

Este método dio resultados, pero no muy buenos bajo estas condiciones. Es necesario probar diferentes condiciones para ver cual es la óptima. Se recomienda se realice la cromatografía en columna usando una columna más grande y bajo presión normal, para así lograr probablemente una mayor separación del componente puro.

Debido a los problemas que se tuvieron para la separación se buscó un método de cuanteo más directo para poder evaluar el rendimiento, por lo cual se efectuó una saponificación, sin embargo se observó que quedaba cloruro de bencilo sin reaccionar y éste podía reaccionar consumiendo KOH y formándose el alcohol bencílico, alterándose con esto los resultados. Por lo que era necesario evaluar la concentración de cloruros presentes en la mezcla. Con é

to se pudo determinar el rendimiento, sin la necesidad de la separación del compuesto. Siendo una ventaja, si se desea optimizar la reacción.

Para la complementación de este trabajo se recomienda la optimización del método 2, ya que dicho estudio no se realizó por no ser el objetivo.

Si se desea aislar el producto a nivel laboratorio es conveniente una cromatografía en columna. A nivel industrial es necesario una destilación a vacío.

Es de interés llevar a cabo una optimización, ya que se podrían obtener mejores rendimientos haciendo costeable su obtención a nivel industrial, a pesar de presentar dificultad en su preparación. Además se recomienda un estudio de sus posibles aplicaciones, una de las áreas sería repetir y mejorar las formulaciones teóricas reportadas o bien, buscar aplicaciones nuevas para dar mayor interés a su síntesis.

RESUMEN

Cumpliendo con el objetivo de este trabajo, se sintetizó el salicilato de bencilo. Se obtuvo mediante dos métodos diferentes, lográndose aislar y, evaluándose cuantitativamente su rendimiento, además se reportaron formulaciones de sus aplicaciones comerciales.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Billet, Marcel y F.V. Wells, Perfumery Technology,
1era edición.
U.S.A., Ellis Horwood Limited Publisher, 1975,
p.p. 131, 132, 204, 233.

- (2) Gunter, E., The Essential Oil, Vol. 2.
New York, Lipoon ducational Publishing, 1949,
p. 958.

- (3) Kirk, Raymond y Donald F., Othmer, Encyclopedia of

Chemical Technology, Vol. 20, 3era edición.
U.S.A., Willey interscience Publication, 1982,
p. 511.

(4) Furia, Thomas Nicolo, Bellanca, Handbook of Fla-
ver Ingredients, Vol. 2, 2da Edición.

U.S.A., Editorial Translated, 1975, p.53.

(5) Barnes y Noble, Chemical Technology.

U.S.A., Harper & Row Publishers, INC., 1972
p.501.

(6) Gomberg, M. y Buchler C.C., 'The Preparation of
benzyl esters and other benzyl derivatives -
from benzyl chloride'.

En J. Am. Chem. Soc., U.S.A., Vol. 42, 1920,
p. 2059.

(7) Kunimusa, Etsuo y Other, "Transparent solid oin
ment basas".

En Takasago Perfumery Co. Ltd; Japan Chemical
Co. Ltd. Japan 7448, 727 (1974).

(8) Chemical Abstract, Vol. 67, 1976, p.102719 s

- (9) Chemical Abstract, Vol. 84, 1976, p. 49857 h.
- (10) Volwiler, E. H. y E. B. Vilet, "Preparation and
Hydrolisis of benzyl esters".
En J. Am. Chem. Soc., U.S.A., Vol. 43, 1921
p. 1672.
- (11) Tsu-Sheng, Ma. Ven, Hoo, Peter, P. T., "Phenolic
Acids IV benzyl salicilate and its derivatives".
En Science Repts Natl. Tsinghua Univ., A2, 133-
6, (1933).
- (12) Cavallite, Chester, J. y Hohannes, S., "Synthesis
of Phenolic acid esters I. Depsides".
En J. Am. Chem. Soc., U.S.A., vol.:, 1983,
p. 2140-2.
- (13) Daniewski, Wlozimiers, "Esters of benzyl alcohol"
En Instytut Przemyslu Tleszczowege, Polonia,
Vol. 42, 1959, p. 548.
- (14) Hennis, Henry y Other, "Esters from the rection
of alhyl and Salts of carboxylic acids".
U.S.A.
En Ind. Eng. Chem. Prod. Res Dev., Vol. 6, 1976,
p.p. 193-5.

- (15) Tandara, M. "Syntesis of esters of monocarboxylic aliphatic and aromatic acids from alkyl or aryl halides and sodium salts of acids by catalytic action of dimetil sulfoxide".
En Kem. Ind., Yugoslavia, Vol. 19, 1970, p.p. 578-80.
- (16) Chemical Abstract, Vol. 78, 1973, p. P 29465 b.
- (17) Perring, Armarego, Purification of Laboratory Chemicals, 2da. edición.
New York, British Library Cataloguing in Publication data, 1980, p. 555.
- (18) Sierra, Peravides, Cristina, Guadalupe, Aplicación de la cromatografía flash al estudio químico de la Schaefferia Cuneifelia.
Monterrey N.L., México, UDEM, 1981, p.p. 17-22.
- (19) Gunter, Zweind y Hoseph, Sherma, Handbook of Chromatography, Vol. 2.
New York, Crc Press, Inc. 1976, p. 137.